

文章编号: 0253-9950(2001)02-0087-05

酰胺化合物对 U() , Eu() , Sr() 和 Fe() 的萃取

张荣锁, 陈文浚, 黄忠良, 吴 斌, 黄福云

(四川大学 化学学院, 四川 成都 610064)

摘要:研究了酰胺类(PA)和二(1-甲基庚基)乙酰胺(N-503)在硝酸溶液中对 U() , Eu() , Sr() 和 Fe() 的萃取。结果表明, PA 对 U() , Eu() , Sr() 均有良好的萃取性能, N-503 只萃取 U() , 两种萃取剂对 Fe() 均不萃取。

关键词: 酰胺化合物; 萃取; U() ; Eu() ; Sr() ; Fe()

中图分类号: O623.738 **文献标识码:** A

酰胺类化合物的最终分解产物均为气体, 是所谓“可完全燃烧”萃取剂, 在核工业后处理和
高放废液的分离-嬗变工艺中均有良好的应用前景^[1]。单酰胺化合物对 An() 的良好萃
取性能已有报道^[2,3], 酰胺类不仅对 An() , 而且对 Ln() 都有良好的萃取性能^[4,5]。这
些性质在核燃料化学、化工中可以应用。本文研究 PA (酰胺类) 和 N-503 (二(1-甲基庚
基)乙酰胺) 对 U() , Eu() , Sr() 和 Fe() 的萃取, 以了解这二种萃取剂对这四个元素的
萃取性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 酰胺类(PA) , 自制, 经 IR, MS, ¹H NMR 鉴定, 纯度大于 98 % ; 二(1-甲基庚
基)乙酰胺(N503) , 上海有机所化工厂生产; ^{85,89}Sr, 中国核动力研究院提供; ^{152,154}Eu, 中国工
程物理研究院二所提供, 放射化学纯度大于 99.5 % ; 其余试剂均为二级试剂。

1.1.2 仪器 FT 603 型 NaI(Tl) 阱型探头, 北京核仪器厂生产; FH 408 型定标器, 北京核仪
器厂生产; 72 型分光光度计, 上海分析仪器厂生产。

1.2 实验方法

收稿日期: 2000-10-08; 修订日期: 2001-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29971021)

作者简介: 张荣锁(1968 -) , 男, 四川成都人, 硕士研究生, 放射化学专业

在磨口离心试管中加入等体积有机相和已知金属离子初始浓度的水相,室温(20~25℃)下振荡 20 min,离心 5 min 后取样分析。Sr(II)和 Eu(III)的分配比由平衡后取等体积的有机相和水相,用 NaI(Tl)阱型探头测量放射性计数,由其净计数之比计算。U(IV)用偶氮胂显色。Fe(II)用盐酸羟氨还原,邻二氮杂菲显色。用分光光度计测定平衡后水相中 U(IV), Fe(II)的浓度,由差减法计算分配比。

2 结果和讨论

2.1 稀释剂对萃取的影响

在正辛醇/煤油溶液稀释剂中正辛醇的体积分数(%)对 PA 萃取 Sr(II)和 N-503 萃取 U(IV)的影响示于图 1。由图 1 可以看出,随稀释剂中正辛醇的体积分数(%)增加, Sr(II)和 U(IV)的分配比均下降;正辛醇含量对 $D(U(IV))$ 的影响比对 $D(Sr(II))$ 的明显。当正辛醇的体积分数分别大于 50%和 25%以后, $D(Sr(II))$ 和 $D(U(IV))$ 基本上维持不变。这可能是因为在酰胺中的羰基与羟基缔合导致有效萃取剂浓度下降所致。当正辛醇含量增加一定程度后,羰基和羟基的缔合达到饱和,分配比不再下降。

2.2 硝酸浓度对萃取影响

水相硝酸初始浓度 $c(HNO_3)_{(0)}$ 对 PA 萃取 U(IV), Eu(III), Sr(II)和 Fe(II)的影响示于图 2(a)。由图 2(a)可见, PA 对 Eu(III)有很好的萃取能力, $D(Eu(III))$ 随 $c(H^+)_{(0)}$ 增加而增加,在 $c(HNO_3)_{(0)} = 3 \text{ mol/L}$ 后缓慢下降; $D(U(IV))$ 随 $c(H^+)_{(0)}$ 增加一直增加,在本文研究的范围内未出现下降趋势;而 $D(Sr(II))$ 在 $c(HNO_3)_{(0)} = 2 \text{ mol/L}$ 时有一明显的极大值。在 $c(H^+)_{(0)} < 3 \text{ mol/L}$ 时, $D(U(IV))$ 和 $D(Sr(II))$ 接近,在此条件下,分离 U(IV)和 Sr(II)比较困难。由于 N503 对 U(IV)^[3], PA 对 An(III)和 Ln(III)^[4,5]有良好的萃取能力,因此本文研究了 PA-N503 萃取体系对上述元素的萃取性能,结果示于图 2(b)。由图 2(b)可见,采用这一混合萃取体系可有效地将 U(IV)和 Eu(III)萃入有机相,从而与 Sr(II), Fe(II)分离。两种萃取体系对 Fe(II)的萃取能力均很小, $D(Fe(II))$ 均在 10^{-2} 数量级,与 U(IV), Eu(III), Sr(II)有良好的分离效果。

2.3 萃取剂浓度的影响

萃取剂 PA 浓度对 U(IV), Sr(II)和 Fe(II)分配比的影响示于图 3。由图 3 可见, $\lg c(PA)$ 对 $\lg D$ 为一直线,其斜率 S 和相关系数 r 分别为 $S(Sr(II)) = 2.73$, $r(Sr(II)) = 0.9988$; $S(U(IV)) = 1.77$, $r(U(IV)) = 0.9983$; $S(Fe(II)) = 0.49$, $r(Fe(II)) = 0.9865$ 。可能 PA 与 U(IV), Sr(II)分别生成 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2PA$ 和 $Sr(NO_3)_2 \cdot 3PA$ 的萃合物。PA 对 Fe(II)的萃取能力很小,是否生成了 2:1 的萃合物,尚有待进一步研究。PA 和

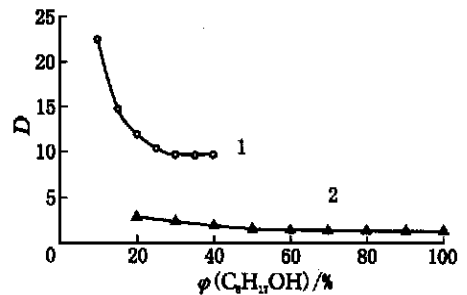


图 1 稀释剂中正辛醇体积分数对酰胺化合物萃取 Sr(II)和 U(IV)的影响

Fig. 1 Effect of *n*-octanol concentration in diluent on the extraction of Sr(II) and U(IV) with amide compounds

水相(aqueous phase):

1—5 mmol/L $UO_2(NO_3)_2$, 2 mol/L HNO_3 ,

2—5 mmol/L $Sr(NO_3)_2$, 2 mol/L HNO_3 ;

有机相(organic phase):

1—0.5 ml/L N-503-正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene),

2—0.2 ml/L PA-正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene)

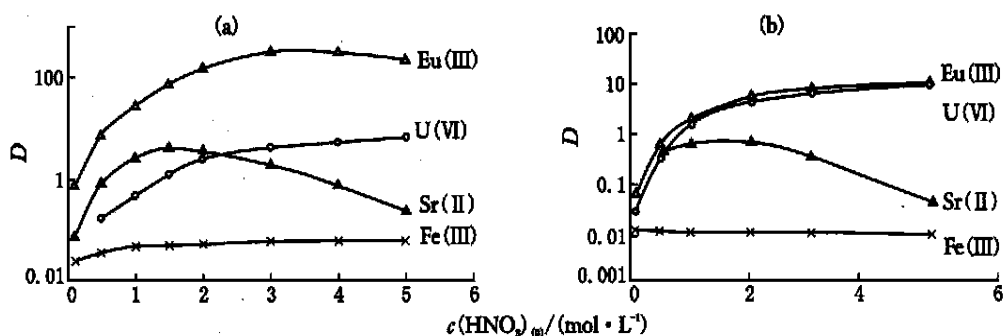


图2 硝酸浓度对 U(), Eu(), Sr() 和 Fe() 分配比的影响

Fig. 2 Effect of concentration of nitric acid in aqueous solutions on the distribution ratios of U(), Eu(), Sr() and Fe()

水相(aqueous phase): —5.03 mmol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, —1.75 mmol/L $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
 ×—1.73 mmol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, —3.92 mmol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$,
 有机相(organic phase): (a) —0.2 mol/L PA -40 %正辛醇/煤油(*n*-octanol/ kerosene),
 (b) —0.1 mol/L PA -0.5 mol/L N503-40 %正辛醇/煤油(*n*-octanol/ kerosene)

PA -N503两种萃取体系对 Eu() 的萃取结果示于图 4。由图 4 可以看出, $\lg c(\text{PA})$ 对 $\lg D(\text{Eu})$ 为两条平行直线, 其斜率和相关系数分别为: $S(\text{Eu}) = 2.33$, $r(\text{Eu}) = 0.9991$ 。由于单酰胺对 An() /Ln() 的萃取能力很小^[6], 故在此情况下主要是 PA 和 Eu() 配合, 生成的萃合物可能是: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{PA}$ 。PA -N503 体系的分配比 $D(\text{Eu})$ 比 PA 体系的略高。这是由于有机相中的 0.5 mol/L N503 与大部分正辛醇缔合, 降低了正辛醇对 PA 的影响所致。

当以 PA -N503 为萃取剂时, PA 浓度 $c(\text{PA})$ 和 N503 浓度 $c(\text{N503})$ 对 U(), Sr() 和 Fe() 分配比的影响分别示于图 5, 6 中。金属离子分配比的对数 $\lg D$ 对 $\lg c(\text{PA})$ 或 $\lg c(\text{N503})$ 的图形也是直线。其斜率和相关系数分别为: 对 PA, $S(\text{Sr}) = 2.85$, $r(\text{Sr}) = 0.9991$; $S(\text{U}) = 1.12$, $r(\text{U}) = 0.9992$; $S(\text{Fe}) = 0.49$, $r(\text{Fe}) = 0.9807$; 对 N503, $S(\text{Sr}) = 0.0012$, $r(\text{Sr}) = 0.9959$; $S(\text{U}) = 0.92$, $r(\text{U}) = 0.9985$; $S(\text{Fe}) = -0.0026$, $r(\text{Fe}) = 0.9957$ 。可以认为, 在此体系中 PA 对 U(), Eu() 和 Sr() 均有良好的萃取能力, 金属离子与 PA 的配位比分别为: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 1:1$ (纯 PA 体系为 1:2); $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3, 1:2$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, 1:3$ 。Fe() 是否生成 2:1 萃合物有待进一步研究。N503 仅对 U() 有良好的萃取能力, 其配位比为 1:1; 对 Sr(), Fe() 和 Eu() 几乎不萃取。

由于 N503 和 PA 对 U() 均有良好的萃取能力, 为了确定在此体系中 U() 的萃合物组成, 进行了等摩尔系列萃取实验, 结果示于图 7。由图 7 可以看出, 在 $c(\text{N503}) = 0.32$ mol/L 处有一极小值 $D_{\text{协}} = 7.2$ 。协萃配合物中, N503 和 PA 的摩尔比为 0.32:0.08 = 4:1。配合物组成可能是 $4(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N503}) \cdot (\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PA})$ 。详细情况有待进一步研究证实。体系的协萃系数 $R = D_{\text{协}} / D_{\text{加}} = 7.2 / (22.31 \times 0.32 + 8.69 \times (1 - 0.32)) = 0.4 < 1$ 。由此看来, N503-PA 体系呈负协萃效应。其原因可能是两种酰胺化合物之间发生了缔合, 导致有效萃

取剂浓度下降。

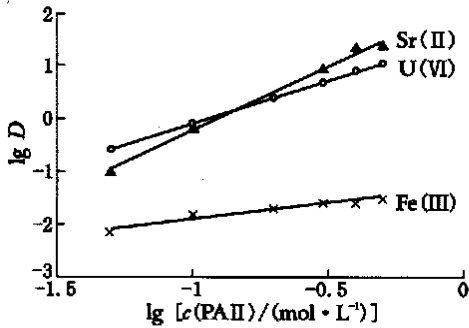


图 3 PA II 浓度对 Sr(II), U(VI), Fe(III) 分配比的影响

Fig. 3 Effect of PA II concentration in organic phase on the distribution ratios of Sr(II), U(VI), Fe(III) 水相(aqueous phase): $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$.

- ▲—5.03 mmol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- 1.75 mmol/L $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
- ×—1.73 mmol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;

有机相(organic phase):

PA II -40 % 正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene)

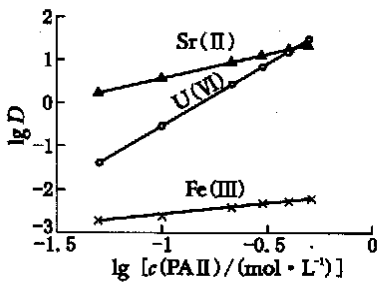


图 5 PA II-N503 体系中 PA II 浓度对 Sr(II), U(VI) 和 Fe(III) 分配比的影响

Fig. 5 Effect of PA II concentration in PA II-N503 system on the distribution ratios of Sr(II), U(VI) and Fe(III) 水相(aqueous phase): $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$,

- ▲—5.03 mmol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- 1.75 mmol/L $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
- ×—1.73 mmol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;

有机相(organic phase): 0.5 mol/L N503-PA II -40 % 正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene)

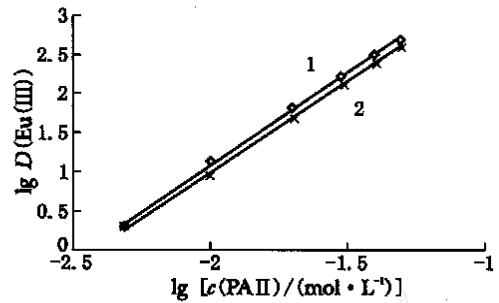


图 4 PA II 浓度对 Eu(III) 分配比的影响

Fig. 4 Effect of PA II concentration in organic phase on the distribution ratio of Eu(III)

水相(aqueous phase):

3.92 mmol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -2.0 mol/L HNO_3 ;

有机相(organic phase):

1—0.5 mol/L N503-PA II -40 % 正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene),

2—PA II -40 % 正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene)

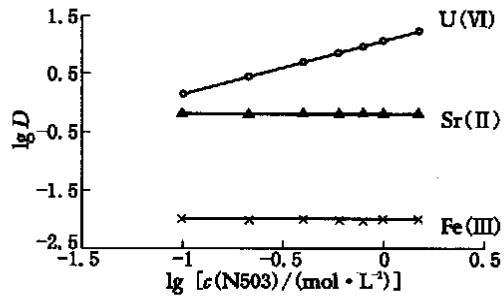


图 6 PA II-N503 体系中 N503 浓度对 Sr(II), U(VI) 和 Fe(III) 分配比的影响

Fig. 6 Effect of N503 concentration in PA II-N503 system on the distribution ratios of Sr(II), U(VI) and Fe(III)

水相(aqueous phase): $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$,

- ▲—5.03 mmol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- 1.75 mmol/L $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
- ×—1.73 mmol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;

有机相(organic phase): 0.1 mol/L PA II-N503-40 % 正辛醇/煤油(*n*-octanol/kerosene)

3 结论

(1) 以 0.2 mol/L PA -40 %正辛醇/煤油为萃取剂时,水相硝酸浓度增加,U()和 Eu()的分配比随之增加,未见极大值出现; Sr()的分配比约在 2 mol/L HNO₃ 处有一极大值。PA 与 U(),Eu()和 Sr()的配位比分别为 1 2,1 2 和 1 3。在 $c(\text{HNO}_3) < 3 \text{ mol/L}$ 情况下,U()和 Sr()的分配比差别不大。在 $c(\text{HNO}_3) > 4 \text{ mol/L}$ 条件下反萃 Sr(),可将二者分离。

(2) 以 N503-PA 为萃取剂时,分配比随水相硝酸浓度变化的规律与上述萃取剂类似。N503 和 N503-PA 的混合体系均可以萃取 U(),且 U()与 N503 和 PA 的配位比均为 1 1。采用 0.1 mol/L PA -0.5 mol/L N503 作萃取剂时,可有效地萃取 U()和 Eu(),从而与 Sr()等分离;

(3) 由等摩尔系列实验得到,N503-PA 体系对 U()的萃取显示负协萃效应,萃合物中 N503 和 PA 的摩尔比为 4 1。原因有待进一步研究。

参考文献:

- [1] CUILLERDIER C,MUSIKAS C,HOEL P,et al. Malonamides as New Extractants for Nuclearwaste Solutions[J]. Sepr Sci Technol,1991,26(9):1 229.
- [2] CHARBONNEL M C,MUSIKAS C. The Extraction by N,N-Tetrabutylglutaramides . Extraction of U(),Pu() and Somefission Products[J]. Solvent Extn Ion Exch,1989,7(6):1 007.
- [3] 金永东,伍维蓉,陈文浚. N503 对铀(),钍()萃取性能的研究 [J]. 核化学与放射化学,2001,23(1):13~17.
- [4] 陈文浚,祝霖,丁颂东,等. 二酰胺结构对其萃取 Am()和 Eu()性能的影响[J]. 高等学校化学学报,1998,19(11):1 724.
- [5] 叶国安,何建玉,姜永青. 酰胺类萃取 Am()和 Eu()研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(2):125.
- [6] THIOLLET G,MUSIKAS C. Synthesis and Uses of the Amides Extractants[J]. Solvent Extn Ion Exch,1989,7(5):813.

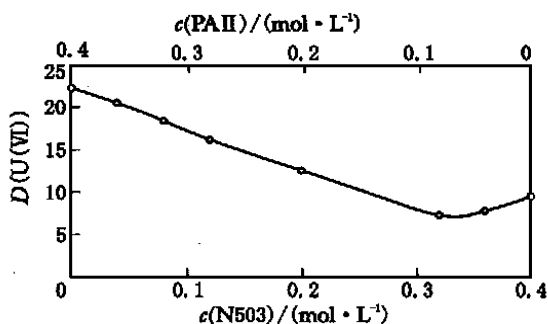


图7 PA 和 N503 体系对 U() 的等摩尔萃取

Fig. 7 Isomolecule extraction of U()

with PA -N503 as extractant

水相(aqueous phase): 1.75 mmol/L $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

-2.0 mol/L HNO_3 ;

有机相(organic phase): 0.4 mol/L (PA -N503)

-40 %正辛醇/煤油(*n*-octanol/ kerosene)

(下转第 113 页,continued on page 113)

- [8] NATIV M, GOLDSTEIN S, SCHMUCKLER G. Kinetics of Ion Exchange Processes Accompanied by Chemical Reactions[J]. J Inorg Nucl Chem, 1975, 37(9): 1951.
- [9] EDWARD F, LEE T, MICHAEL Streat. Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1983, 33A: 87~96.

ION EXCHANGE KINETICS OF THE POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE

XU Shi-ping, JIAN G Chang-yin, SONG G Chong-li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The specific surface, porosity and the pore size distribution of potassium titanium hexacyanoferrate are determined. The distribution ratio in the CsNO₃ acidic solution is investigated. The mathematical model for ion exchange kinetics in the solution of finite volume has been established. The calculated results show that ion exchange reaction mainly occurs in the outer film of KTiFC. The ion exchange process is regarded as a shell progress reaction. The experimental results are in good agreement with the calculated values.

Key words: cesium; KTiFC; ion exchange; kinetics

(上接第 91 页, continued from page 91)

EXTRACTION OF U(), Eu(), Sr() AND Fe() WITH AMIDE COMPOUNDS

ZHANG Rong-suo, CHEN Wei-jun, HUANG Zhong-liang, WU Bin, HUANG Fu-yun

(The Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064, China)

Abstract: The extraction of U(), Eu(), Sr() and Fe() with PA (amide podand) and N503 (bis(1-methylheptyl) acetoamide) as extractants from nitric acid solutions has been studied. The results show that U(), Eu() and Sr() can be extracted with PA, but N503 can only extract U(). Either PA or N503 can not extract Fe() from nitric acid solution.

Key words: amide compounds; extraction; U(); Eu(); Sr(); Fe()