

$U(OH)_c^{4-x} - H^+$ 的离子交换平衡*

陈景仁 邱 陵 陆显尧

(兰州大学原子核研究所) (北京铀矿冶研究所)

本文提出了一种离子交换体系的两相中有U(IV)存在时的酸度研究法。测定了与0.18—0.27NHCl平衡的磺酸型交换树脂中U(IV)的平均价 $\bar{n}_{U(IV)}$ 为2.8, H^+ 浓度 $RH_{U(IV)}$ 为0.15当量/升树脂床, U(IV)主要以 $U(OH)_c^{3+}$ 存在; 0.50NHCl时, $\bar{n}_{U(IV)}$ 为3.6, $RH_{U(IV)}$ 减为0.10当量/升树脂床, UCl_3^{3+} 仅占树脂中U(IV)总量的5%以下。讨论了不同U(IV)浓度时两相中的酸度关系, 得出了适当高的溶液酸度有利于 $RH_{U(IV)}$ 的减低的结论并给了解释。

关键词 U(IV)水解, $U(OH)_c^{4-x}$, 离子交换平衡, H^+ 浓度测定法。

一、引言

离子交换系统中的酸度与U(IV)的水解平衡问题对化学交换法浓缩铀同位素的意义是人所熟知的, 例如, 为加速U(IV)-U(VI)同位素交换速度, 掌握两相中的酸度关系及U(IV)的水解程度就十分必要^[1]; 又如, U(IV)-U(VI)阳离子交换系统的单级分离系数也和U(IV)的水解有关。如进而把视野扩大到高价阳离子- H^+ 的交换平衡等酸更为广泛的领域, 就不难看出, 问题都集中在交换体系中有高价阳离子存在时, 两相中的酸度测定的研究上。文献[2]中仅提出过pH指示剂法, 它只适用于碱性范围作粗略估计; 大井^[3]认为树脂相的pH为外界溶液pH的0.85倍, 但缺乏理论和实验根据而不可信。本文提出了一种方法, 它可以准确测定交换体系的两相中的酸度和U(IV)的平均价。用本法确定了与0.18—0.27NHCl平衡的磺酸型树脂中U(IV)主要以 $U(OH)_c^{3+}$ 存在, 平均价 $\bar{n}_{U(IV)}$ 为2.8; 0.50NHCl时, $\bar{n}_{U(IV)}$ 升到3.6, UCl_3^{3+} 仅占树脂中U(IV)总量的5%以下。根据结果, 讨论并明确了两相中的酸度关系。本方法适用于其他高价阳离子的场合。

二、方法原理

方法原理是基于阳离子交换排代达稳定时区段中的酸度必须服从依次递变的规律。

1. 求 $RH_{U(IV)}$ 在阳离子交换排代法中, 各阳离子 $M_i^{n+} - H^+$ 的交换等温线族和操作线

1984年11月21日收到。

*中国科学院科学基金资助的课题。

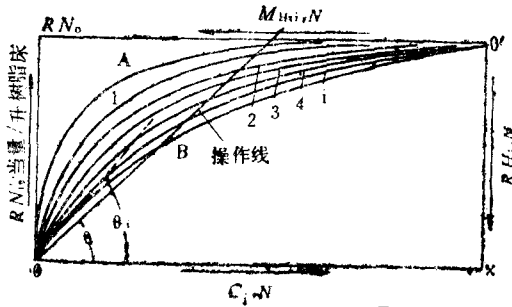


图1 非代色谱的交换等温线族和操作线

A——排代离子; B——阻滞离子;

$$\tan\theta = RN_A/C_A = K_d, K_i = \tan\theta_i.$$

相交, 如图1所示。

图中 C_i 和 $M_{H,i}$ 分别为液相中 i 离子和 H^+ 的当量浓度, C_i 等于交换价乘以摩尔浓度 M_i , 又

$$C_i + M_{H,i} = N_T \quad (1)$$

N_T 是定值, 等于溶液中的总当量浓度。 RN_i 的单位为当量/升树脂床, RN_0 为交换容量。等温线 i 在 $C_i \rightarrow 0$ 或 $M_{H,i} = N_T$ 处的 $\tan\theta_i = K_i$, 称 i 离子在酸度为 N_T 时的分配比。

操作线斜率为

$$K_d = \tan\theta = RN_A/C_A = RN_i/C_i \quad (2)$$

从图1可以肯定各区段中的 $M_{H,i}$ 或 RH_i 是依次递变的。等温线 i 和操作线交点在纵轴上的投影为 RN_i , 它是 i 离子在其区段内树脂相中的当量浓度, RN_i 和 K_i 的函数关系虽然复杂, 但由图可以肯定, RN_i 必随 K_i 的增加而单调地上升, 或者是, 树脂相酸度 RH_i 必随 K_i 的增加或 $1/K_i$ 的减少而单调地下降。

本文以 HCl 溶液中的 $U(IV)$ 为排代离子, Cd^{2+} 为阻滞离子以分离 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} , 达稳定态后

$$\bar{M}_i = K_d M_i \quad (3)$$

$$RH_i = RN_0 - 2\bar{M}_i \quad (4)$$

由 M_i 的测量值, 按 (3) 和 (4) 可算出 \bar{M}_i 和 RH_i 。

K_i 可用浓度为 N_T 的 HCl 流洗 i 离子后根据峰位求得^[4]。把 $1/K_i - RH_i$ 作图, 得到图2, 3这样的曲线。因 Ba^{2+} 的 $K_i > 100$, 把上述曲线稍加顺延, 和横轴交点读数即是 $RH_{U(IV)}$, 因为 $K_{U(IV)} > 10^4$, $1/K_{U(IV)} \approx 0$ 。

2. 求 $\bar{n}_{U(IV)}$ $U(IV)$ 在 $pH \leq 2$ 的条件下, 仅以单核的 $U(OH)_4^{4-}$ 存在^[6], 故可按下式:

$$\bar{n}_{U(IV)} = (RN_0 - RH_{U(IV)}) / \bar{M}_{U(IV)} \quad (5)$$

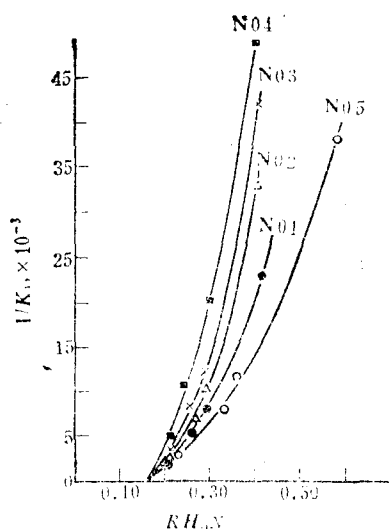
算出 $\bar{n}_{U(IV)}$, $\bar{M}_{U(IV)}$ 是树脂相中 $U(IV)$ 的摩尔浓度 (摩尔/升树脂床)。

3. 求 $M_{H,U(IV)}$ 按全回流解析法^[6] 得出, i 区段的液相内作全回流的 H^+ 浓度为 $M_{H,i}$, $-M_{H,U(IV)}$, 树脂相内为 $RH_i - RH_{U(IV)}$; 又稳定区段分配比就是固、液相中回流浓度之比, 得:

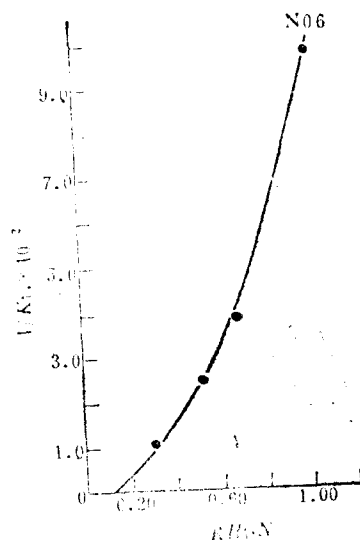
$$K_d = \bar{M}_{U(IV)} / M_{U(IV)} = (RH_i - RH_{U(IV)}) / (M_{H,i} - M_{H,U(IV)}) \quad (6)$$

$$\text{或 } RH_i = K_d M_{H,i} + (RH_{U(IV)} - K_d M_{H,U(IV)}) \quad (7)$$

$RH_i - M_{H,i}$ 的直线就是图1中的操作线, 在 $O'X$ 轴上的截矩 L 等于 $RH_{U(IV)} - K_d M_{H,U(IV)}$, L 为负值。

图 2 $1/K_1-RH_1$ 的关系曲线

HCl 浓度: N01—0.320N;
 N02—0.354N; N03—0.438N;
 N04—0.496N; N05—0.410N.

图 3 $1/K_1-RH_1$ 的关系曲线

HCl 浓度: N06—0.688N.

$$M_{H,U(IV)} = |L| + RH_{U(IV)}/K_d \quad (8)$$

4. 求 $n_{U(IV)}$ 因各区段中液相总当量浓度必须相等, 所以

$$N_T = M_{H,i} + 2M_i = M_{H,U(IV)} + n_{U(IV)} \times M_{U(IV)} \quad (9)$$

$$\therefore n_{U(IV)} = N_T - M_{H,U(IV)} / M_{U(IV)} \quad (10)$$

5. 结果的验证 对结果可检验如下: (1) $M_{U(IV)} - M_{U(IV)}$ 必须落在操作线上; (2) $RH_{U(IV)} - M_{H,U(IV)}$ 亦必须落在操作线上; (3) 求得的 $\bar{n}_{U(IV)}$ 都是 U(IV) 的平均交换价, 必须相等。以此确定本方法的可靠性。

三、实验

1. U(IV) 溶液的制备 U(IV) 用电解还原制得, 电解液为含 UO_2^{2+} 的 4NHCl, 电压 15V, 电流 0.5A, 电解 3 小时后, 99% 以上的 U(VI) 还原成 U(IV), 酸度为 $\sim 0.1N$, 配制成如表 1 中所列出的组成, 作为排代剂。

2. 排代 带恒温水 ($25 \pm 1^\circ C$) 夹套的 $\phi 6 \times 700mm$ 树脂床装以 QS-0925 树脂, 把 $CdCl_2$ 溶液充分通过树脂床, 以 Cd^{2+} 为阻滞离子, 再通过含碱土离子的氯化物溶液, 形成总长度约 250mm 的混合区段, 然后用排代剂排代, 取各碱土坪区液作为分析样品。微量的 UO_2^{2+} 分布在碱土各区段中, 它不影响分析结果。

3. 流洗 柱尺寸为 $\phi 4.3 \times 43mm$, $25 \pm 1^\circ C$ 时常规操作。

4. 分析 用钒酸铵容量法^[7] 分析 U(IV), 用 DTPA 络合滴定^[8] 分析碱土离子。

四、结果

用 U(IV) 排代碱土金属离子的实验条件及结果列入表1。 K_i 值列入表2。把 $1/K_i - RH_i$ 作图, 得图2,3, 从延线求得 $RH_{U(IV)}$, 再按式(5)求得 $\bar{n}_{U(IV)}$ 。再作 $RH_i - M_{H,i}$ 图, 得图4,5, 从截距按式(8)求得 $n_{U(IV)}$, 上述结果一并列入表3。

表1 用 U(IV) 排代碱土金属离子的实验条件及结果

树脂: 340-360 目大孔磺酸型 QS-0925; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$; 阻滞离子为 Cd^{2+} 。

实验号		1	2	3	4	5	6		
排代剂 U(IV)-HCl	$M_{U(IV)} \times 10^2, M$	4.79	6.37	8.13	9.29	4.83	4.31		
	pH	0.85	0.85	0.85	0.85				
液相组成	镁	$M_{Mg} \times 10^2, M$	5.32	7.20	9.12	10.5	4.85	2.87	
		$M_{H, Mg}, N$	0.213	0.240	0.255	0.285	0.312	0.625	
	钙	$M_{Ca} \times 10^2, M$	5.94	7.98	10.15	11.5	6.01	5.31	
		$M_{H, Ca}, N$	0.201	0.223	0.235	0.265	0.291	0.583	
	锶	$M_{Sr} \times 10^2, M$	6.10	8.14	10.43	12.1	6.14	5.96	
		$M_{H, Sr}, N$	0.198	0.220	0.231	0.255	0.286	0.570	
	钡	$M_{Ba} \times 10^2, M$	6.36	8.47	10.83	12.4	6.73	7.33	
		$M_{H, Ba}, N$	0.194	0.215	0.226	0.250	0.275	0.544	
	树脂相组成	镁	\bar{M}_{Mg}, M	0.532	0.538	0.535	0.539	0.453	0.232
			RH_{Mg}, N	0.416	0.404	0.410	0.402	0.574	1.02
		钙	\bar{M}_{Ca}, M	0.594	0.596	0.595	0.590	0.561	0.429
			RH_{Ca}, N	0.292	0.288	0.290	0.300	0.358	0.622
锶		\bar{M}_{Sr}, M	0.610	0.608	0.612	0.621	0.573	0.481	
		RH_{Sr}, N	0.260	0.264	0.256	0.238	0.334	0.518	
钡		\bar{M}_{Ba}, M	0.636	0.633	0.636	0.636	0.628	0.592	
		RH_{Ba}, N	0.218	0.214	0.218	0.218	0.224	0.291	
$\bar{M}_{U(IV)}, M$		0.478	0.476	0.477	0.477	0.451	0.388		
$K_d = \bar{M}_{U(IV)} / M_{U(IV)}$		10.0	7.47	5.87	5.13	9.33	8.07		
$N_T = N_{H,i} + 2M_i, N$		0.320	0.384	0.438	0.496	0.410	0.688		

表2 碱土和U(IV)在不同HCl浓度下的分配比

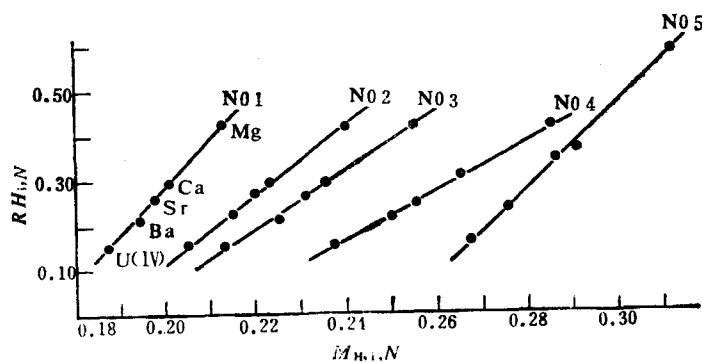
树脂: 大孔磺酸型QS-0925; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

HCl浓度, N		0.320	0.384	0.438	0.496	0.410	0.688
分配比	K_{Mg}	44.7	31	24	20.6	26.8	10.4
	K_{Ca}	130	100	82	49.5	88.6	26.8
	K_{Sr}	202	146	120	94.8	132	40.2
	K_{Ba}	536	405	315	212	392	103
	$K_{U(IV)}$	1.6×10^4					1.2×10^4

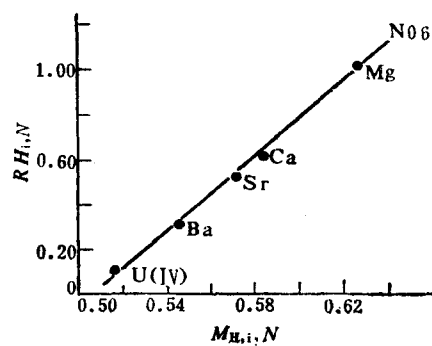
表3 树脂内及外界溶液中的酸度和U(IV)的平均价的测定

树脂: 大孔磺酸型QS-0925; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

$M_{U(IV)}, M$	4.79×10^{-2}	6.37×10^{-2}	8.13×10^{-2}	9.29×10^{-2}	1.22×10^{-1}	4.81×10^{-2}
$M_{H, U(IV)}, N$	0.187	0.205	0.213	0.237	0.267	0.516
$\bar{M}_{U(IV)}, M$	0.478	0.476	0.477	0.417	0.451	0.388
$RH_{U(IV)}, N$	0.15 ± 0.01	0.155 ± 0.015	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.145 ± 0.015	0.10 ± 0.01
$\bar{n}_{U(IV)}$	2.78 ± 0.02	2.79 ± 0.02	2.79 ± 0.02	2.79 ± 0.02	2.95 ± 0.03	3.56 ± 0.03
$n_{U(IV)}$	2.78 ± 0.02	2.80 ± 0.02	2.78 ± 0.02	2.79 ± 0.03	2.96 ± 0.03	3.58 ± 0.03

图4 $RH_i-M_{H,i}$ 的操作线(N01—N05)。

N02—N05的U(IV), Ba, Sr, Ca, Mg次序排列同N01。

图5 $RH_i-M_{H,i}$ 的操作线(N06)

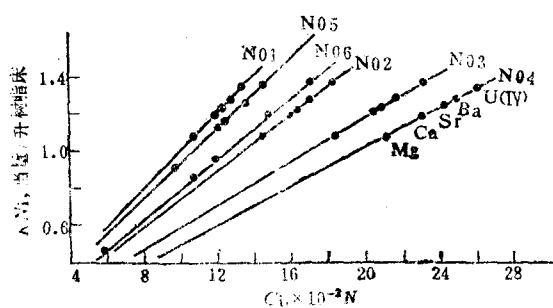


图6 处在操作线上的六对

$$\bar{n}_{U(IV)} \bar{M}_{U(IV)} - n_{U(IV)} M_{U(IV)}$$

N01, N02, N03, N05, N06的U(IV), Ba, Sr, Ca, Mg次序排列同N04.

结果的检验 (1)把 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的 $RH_i = 2\bar{M}_i$ 对 $C_i = 2M_i$ 作图, 得到操作线如图6, 求得的六对 $\bar{n}_{U(IV)} \bar{M}_{U(IV)} - n_{U(IV)} M_{U(IV)}$ 正好落在六条操作线上; (2)六对 $RH_{U(IV)} - M_{H, U(IV)}$ 落在六条 $RH_i - M_{H, i}$ 的操作线上(见图4, 5); (3) $\bar{n}_{U(IV)}$ 和 $n_{U(IV)}$ 值在误差范围内相等。以上三方面充分证明本方法有足够高的准确度。

五、树脂相中的 UCl_x^{4-x}

树脂相中除 $U(OH)_4^{4-}$ 外, 还可能有 UCl_x^{4-x} 。它可能以交换的方式自溶液进入树脂官能团附近而被键合住, 也可能由于中性电解质(HCl)的吸入树脂相, U(IV)与它络合的结果。对第一种过程, 吸入的 Cl^- 和 H^+ 的量是应严格相等, 而第二种过程则否。

为测定树脂中 UCl_x^{4-x} 的含量, 将 $0.50N HCl$, $M_{U(IV)} = 4.80 \times 10^{-2} M$ 的溶液50ml通过1.2ml树脂床, 抽吸后用无水乙醇5ml冲洗两次, 洗净树脂表面。再用50ml无水乙醇慢速通过树脂床, 直到流出的乙醇呈中性。测定流出液中的 H^+ 和 Cl^- , 它们等于0.018摩尔/升树脂床, 这就是非交换吸入的HCl浓度。然后, 将床上的U(IV)用 $5N HNO_3$ 洗净, 测得因交换而进入树脂相的 Cl^- 浓度为0.013摩尔/升树脂床。由此可知 UCl_x^{4-x} 是按第一种过程进入树脂的, 对 $0.5 N$ 的HCl, 其量不超过树脂中U(IV)总量的5%, U(IV)主要以 $U(OH)_4^{4-}$ 存在。

六、讨论

1. 对应于 $0.18-0.27N$ 的HCl溶液, $\bar{n}_{U(IV)} = 2.8$, 由于U(IV)的水解是逐级进行的, 故U(IV)在树脂中的主要形式应当是 $U(OH)^{3+}$ 。

2. $RH_{U(IV)} - M_{H, U(IV)}$ 的一般关系是我们感兴趣的。用当量分数表示的U(IV)- H^+ 交换等温线(见图7), $\bar{X}_{U(IV)}$, \bar{X}_H 为U(IV)和 H^+ 在固相中的当量分数, $X_{U(IV)}$, X_H 为U(IV)和 H^+ 在液相中的当量分数, 结合实验结果可作出如下推论:

按电选择定则, $M^{n+} - H^+$ 交换等温线应如图7中I-a, n 值越高, 等温线负曲率越大。但U(IV)易于水解, $n_{U(IV)}$ 值因而U(IV)对树脂亲和力随 $X_{U(IV)}$ 的增加而降低, 使得等温线变成有坪的图7中I-b [虚线部分为U(IV)由于 $\bar{X}_{U(IV)}$ 值增高, 发生水解聚合, 等温线不明确的区域], N01—5的实验点落在I-b的坪上。当酸度升到 $0.50N$ 时, H^+ 进入树

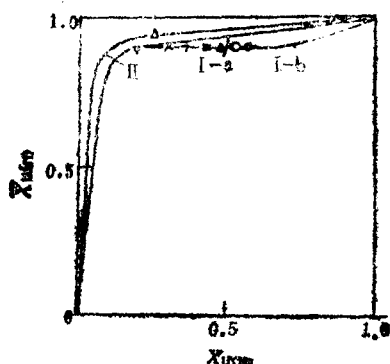


图7 当量分数表示的U(IV)-H⁺交换等温线
 ■—No1; ▲—No2; ○—No3; ●—No4;
 +—No5; △—No6; ▽, X—由 $\bar{M}_{U(IV)}$, $M_{U(IV)}$
 实验值, 再根据 $n_{U(IV)}=2.79$ 算得。

脂的竞争力虽有增加, 但U(IV)由于 $n_{U(IV)}$ 由2.8升到了3.6, 它对树脂的亲合力增加更快, 净效果是U(IV)进入树脂的竞争力提高了, 使等温线的负曲率提高, 如图7中II所示。

从I-b和II得出如下推论:

1. 外界溶液酸度对 $RH_{U(IV)}$ 的作用是微弱的, 降低 $M_{H,U(IV)}$ 并不能得到低的 $RH_{U(IV)}$ 值。
2. 相反, 适当高的酸度, 如0.50NHCl, 可得到较低的 $RH_{U(IV)}$ 。
3. 较高的 $RH_{U(IV)}$ 只有当 $X_{U(IV)}$ 很低时才有可能。

参考文献

- [1] Shimokawa, I. et al., *J. Nucl. Sci. Technology*, 1, 51(1964), JAERI-memo 396, 1970.
- [2] Kakihana, H. et al., *Bull. of the Chem. Soc. of Japan*, 50(1), 158(1977).
- [3] 大井隆夫, 《交换吸附与分离同位体分离法研究》, 博士论文(1978).
- [4] 邱陵, 高压离子交换色谱分离, 原子能出版社, 1983年, 第222页。
- [5] Kraus, K. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1391(1950).
- [6] 邱陵等, 核化学与放射化学, 6(3), 131(1984).
- [7] 岩石矿物分析编写组, 岩石矿物分析, 地质出版社, 1974年, 第598页。
- [8] Olsson, D. et al., *Anal. Chemistry*, 38(1), 152(1966).

ION EXCHANGE EQUILIBRIUM OF U(OH)₄²⁺-H⁺ SYSTEM

CHEN JINGREN QIU LING

(Nucleus Institute of Lanzhou University)

LU XIANYAO

(The Beijing Institute Research of Uranium Mineral Processing)

ABSTRACT

A method for the investigation of the concentration of H⁺, coexisting with U(IV) in two phases of ion exchange equilibrium system is suggested. The average valance of U(IV), $\bar{n}_{U(IV)}$ and the H⁺ concentration $RH_{U(IV)}$ in sulfate-type ion exchange resin equilibrated with 0.18-0.27N HCl are determined to be 2.8 and 0.15N/l-bed, respectively. U(IV) exists mainly

in the form of $U(OH)^{3+}$ when 0.50N HCl is used, $\bar{n}_{U(IV)}$ reaches 3.6 and $RH_{U(IV)}$ is reduced to 0.10N/l-bed. UCl_6^{3+} is less than 5% of the total amount of U(IV) in the resin phase. The dependence of acid concentration in one phase on another under different U(IV) concentrations is discussed, and it is concluded that moderate acid concentration is suitable for the reduction of $RH_{U(IV)}$. An explanation is given.

Key words Hydrolysis of U(IV), $U(OH)_x^{4-x}$, Ion exchange equilibrium, H^+ concentration determination method.

上接第210页 (continued from p.210)

STUDIES ON THE STATE AND THE SOLVENT EXTRACTION PROPERTY OF Ru(IV) IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION

JIANG LINGEN LIU SHIYAN PENG GANG

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

In this paper both the stability of $RuCl_6^{2-}$ ion in HCl media and the solvent extraction mechanism of $RuCl_6^{2-}$ extracted with >5% trinonylamine (TNA)-kerosine from an aqueous phase of $[HCl] > 3M$ are studied. It is found that the composition of the extracted adduct is $[(R_3NH)_2RuCl_6]$ by the usual slope method.

The synergistic extraction effects of $RuCl_6^{2-}$ are observed in these systems, with (TNA+N₁₉₂₃), (TNA+DNA), (TNA+ALQ) and (TNA+MIBK). The composition of the adduct from synergistic extraction of (TNA+DNA) in 3M HCl is postulated as $[(R_3NH)(R_2NH_2)_2Ru_2Cl_{12}]$ by the method of isomolar series. The synergistic extraction coefficient of the synergistic reaction is found to be $S=1.4$.

Key words $RuCl_6^{2-}$ ion, Extraction of TNA, Synergistic extraction of (TNA+DNA), Extracted adduct.