

文章编号: 0253-9950(2002)02-0112-05

UO₂C₂O₄·TRPO 配合物的制备与分析

郭一飞, 袁建华, 梁俊福, 焦荣洲, 刘秀琴

清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201

摘要: 制备了 UO₂C₂O₄ 与 TRPO 的配合物, 测得配合物的摩尔比为 $n(\text{U}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{P}) = 1.0 : 1.0 : 1.0$ 。其组分的元素分析结果理论值(实测值)为: U, 33.24% (33.10%); C₂O₄²⁻, 12.29% (12.34%); P, 4.33% (4.35%)。初步确定该配合物的组成形式为 UO₂C₂O₄·TRPO。

关键词: UO₂C₂O₄·TRPO; 配合物; 制备; 分析

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

文献[1]用 0.6 mol/L H₂C₂O₄ 溶液与含 UO₂²⁺ 的 30% TRPO/OK 溶液多次振荡混合, 在两相界面生成淡黄色的沉淀。由于 TRPO 与 TBPO 同属氧膦类化合物, 因此根据文献[2]推断, 该配合物的组成可能是 UO₂C₂O₄·TRPO。本文用文献[1]的方法制备上述配合物, 并对该配合物的组分进行定量分析。用激光荧光法^[3]和分光光度法^[4]测定配合物中的 U 含量; 尿素存在下, 用经典的 KMnO₄ 氧化法^[5]测定配合物中的 C₂O₄²⁻ 含量; 以 H₂SO₄-HNO₃-H₂O₂ 湿式灰化法^[6], 将有机磷氧化为磷酸盐, 用聚乙烯醇-乙基紫-磷钼杂多蓝法^[7]和聚乙烯醇-罗丹明 B-磷钼杂多蓝法^[8]测定配合物中的 P 含量。试图通过对组分的化学分析, 确定该配合物的组成。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂 30% TRPO/OK 溶液: 分别用 50 g/L Na₂CO₃ 和 1 mol/L HNO₃ 等体积洗涤 3 次, 然后用去离子水洗涤至中性; UO₂(NO₃)₂ 溶液:

用分析纯 U₃O₈ 配制, (U()) = 60 g/L, c(HNO₃) = 1 mol/L; 其余溶液均由分析纯试剂配制。

1.1.2 仪器 pHS-10A 型数字酸度计, 萧山市科学仪器厂产品; 78-1 型磁力搅拌器, 上海南汇电学器材厂产品; 80-1 型离心机, 最大转速为 4 000 r/min, 上海手术机械厂产品; 721 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂产品; LMA-3 型激光微量物质分析仪, 核工业北京地质研究院产品; DL-203B 型电热干燥箱, 天津试验仪器厂产品; GZ-1 型多用振荡器, 北京冰箱电机厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 配合物的制备 将 30% TRPO/OK 溶液与 1 mol/L HNO₃ 等体积混合, 平衡 1 h, 测得 TRPO 相中 c(HNO₃) = 0.5 mol/L; 移取 0.1 mL UO₂(NO₃)₂ 和 0.9 mL 1 mol/L HNO₃ 于 5 mL 萃取管中, 用 30% TRPO/OK 萃取。离心分相, 弃去水相, 用 0.01 mol/L HNO₃ 洗涤, 去除 TRPO 相中绝大部分 HNO₃。然后用 0.6 mol/L H₂C₂O₄ 连续多次平衡 TRPO 相, 置换出 HNO₃

收稿日期: 2000-11-22; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 郭一飞(1936—), 男, 上海人, 高级工程师, 分析化学专业。

以及 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中的 NO_3^- , 此时在两相界面上生成了淡黄色沉淀。弃去水相, 用 $\text{pH} = 7$ 的水洗涤有机相和沉淀 22 次, 以去除其中夹带的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。弃去有机相。用 OK 溶液洗涤沉淀 8 次, 去除残余的 TRPO 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。弃去 OK 有机相和水相。用丙酮洗涤沉淀 2 次后置于 90 的电热干燥箱中烘至恒重, 得到 18 mg 淡黄色的晶体, 保存于干燥器中。备用。萃取或洗涤时的相比均为 1, 每次振荡 10 min。

1.2.2 样品预处理 在热水浴上, 用 8 mol/L HNO_3 溶解上述淡黄色晶体, 加入 OK 溶液, 配合物溶解时置换出来的 TRPO 混于 OK 有机相中, 将溶解液与含 TRPO 的 OK 有机相分离, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用水和 OK 溶液定容。供分析 U, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 P 含量用。用湿式灰化法^[5]将有机磷转化为 PO_4^{3-} , 实验测得有机磷转化为无机磷的平均转化率为 99.8% ~ 101.1%。

1.2.3 分析方法 用激光荧光法和分光光度法

测定 U; 用 KMnO_4 氧化法测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 用乙基紫-磷钼杂多蓝法和罗丹明 B-磷钼杂多蓝法测定 P; 用定 pH 滴定法^[8]和亚铁法^[9]测定 NO_3^- 。

2 结果和讨论

2.1 HNO_3 对 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 测定的影响

在 30 mL 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 加入已知浓度的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和不同体积的 8 mol/L HNO_3 及 20% 尿素, 于 70 ~ 80 水浴上, 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准试剂标定过的 0.01 mol/L KMnO_4 标准溶液滴定到溶液呈粉红色, 即为滴定终点。测定结果列入表 1。由表 1 可见, 在滴定溶液中, 加入体积小于 10 mL 8 mol/L HNO_3 时, 对 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定结果无影响; 加入 15 ~ 20 mL 8 mol/L HNO_3 时, 对测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的结果影响不大, 但滴定终点变得十分缓慢和不够明显, 此时再加入 1 ~ 2 mL 20% 尿素溶液, 则与 HNO_3 生成配合物^[3], 不再影响 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定。

表 1 8 mol/L HNO_3 对 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 测定的影响

Table 1 Effect of 8 mol/L HNO_3 on determination of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{add}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V(\text{HNO}_3) / \text{mL}$	$V(20\% \text{尿素}) / \text{mL}$	$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{mea}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y / \%$	终点变化 (End point change)
0.05	-	-	0.050	100	明显 (Obvious)
	5	-	0.050	100	明显 (Obvious)
	10	-	0.050	100	明显 (Obvious)
	15	-	0.049	98	不明显 (Ambiguous)
	20	-	0.051	102	不明显 (Ambiguous)
	15	1	0.050	100	明显 (Obvious)
	20	2	0.050	100	明显 (Obvious)

2.2 PO_4^{3-} 对制备 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 的影响

在 1 mol/L HNO_3 中, 用 30% TRPO/OK 溶液萃取 KH_2PO_4 标准溶液和含 PO_4^{3-} 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 分别测定水相和有机相(用 50 g/L Na_2CO_3 反萃 3 次, 合并反萃液)中的 PO_4^{3-} 含量, 得到的结果列入表 2。由表 2 可见, 在

1 mol/L HNO_3 介质中, $D(\text{PO}_4^{3-}) < 1 \times 10^{-3}$, PO_4^{3-} 近乎完全保留在水相中; 根据文献[1], 当 $D(\text{UO}_2^{2+}) > 3 \times 10^3$ 时, UO_2^{2+} 则全部被萃取到 TRPO 相中。因此, 可以实现 UO_2^{2+} 与 PO_4^{3-} 定量分离。若使用含 PO_4^{3-} 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液也不会影响“1.2.1”中配合物的合成。

表 2 30% TRPO/OK 对 PO_4^{3-} 的萃取分配比

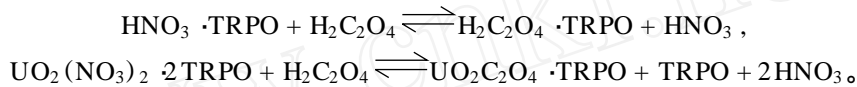
Table 2 The distribution ratios of PO_4^{3-} by 30% TRPO/OK solution

样品 (Samples)	$m(\text{PO}_4^{3-})_{\text{add}} / \mu\text{g}$	$m(\text{PO}_4^{3-})_{\text{mea}} / \mu\text{g}$		D
		水相 (Aqueous phase)	有机相 (Organic phase)	
PO_4^{3-} 标准溶液 (PO_4^{3-} standard solution)	153	155	< 0.5	< 3×10^{-3}
含 PO_4^{3-} 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ solution containing PO_4^{3-})	521	521	< 0.5	< 1×10^{-3}

注 (Note): $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

2.3 有机相与配合物中其它形式的 HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 TRPO 的去除

2.3.1 TRPO 相中的 HNO_3 去除 为了减少 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 对 TRPO 的平衡次数,需要去除 TRPO 相中大部分 HNO_3 。用定 pH 滴定法测定“1.2.1”中用 0.01 mol/L HNO_3 溶液洗涤后的洗涤液中 HNO_3 浓度,计算出 TRPO 相中的 HNO_3 浓度,结



用亚铁法测定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 洗涤液中 NO_3^- 浓度,计算出 TRPO 相中 NO_3^- 浓度;用 KMnO_4 氧化法测定有机相(5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃 3 次,合并反萃液)中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度。结果示于图 2。由图 2 可见,0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与含 U() 的 TRPO 相平衡 3 次以上时,TRPO 相中结合的 HNO_3 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的 NO_3^- 均被完全置换出来,此时,TRPO 相中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.4 \text{ mol/L}$;当含 U() 的 TRPO 相中 $R(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3) > 3$ 时,两相界面上便会生成淡黄色的沉淀^[1]。本实验在 TRPO 相中含 HNO_3 极少情况下,用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与含 U() 的 TRPO 相平衡 3 次,在置换出 TRPO 相(含 U)中 HNO_3 和 NO_3^- 的同时,两相界面上产生了淡黄色的沉淀。

用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与含 U() 的 TRPO

果示于图 1。由图 1 可见,用 0.01 mol/L HNO_3 对 TRPO 相洗涤 8 次以上时,TRPO 相中绝大部分 HNO_3 被除去。

用 0.01 mol/L HNO_3 将含 UO_2^{2+} 的 TRPO 相洗涤 10 次,再用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 平衡 TRPO 相 4 次,可以置换出与 TRPO 结合的 HNO_3 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TRPO}$ 中的 NO_3^- 。它们的反应式:

相平衡 4 次后,用 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃 TRPO 相中的 NO_3^- ,同时将配合物沉淀溶解,用亚铁法测得它们的 NO_3^- 含量。结果表明,TRPO 相和配合物沉淀中均不含 NO_3^- 。

2.3.2 TRPO 相与配合物沉淀夹带的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 去除 用 pH=7 的水洗涤去除 TRPO 相与配合物沉淀夹带的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,用 KMnO_4 氧化法测定洗涤液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度,计算出 TRPO 相中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度,洗涤结果示于图 3。由图 3 可见,用 pH=7 的水洗涤 TRPO 相和配合物沉淀 22 次,才能将绝大部分 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 从 TRPO 相和沉淀夹带中除去。

2.3.3 OK 溶液捕收残余有机相中的 TRPO 按“2.3.2”操作后,弃去 TRPO 相,为使残余有机相中的 TRPO 与沉淀分离干净,用 OK 溶液多次洗涤沉淀,捕收残余 TRPO。

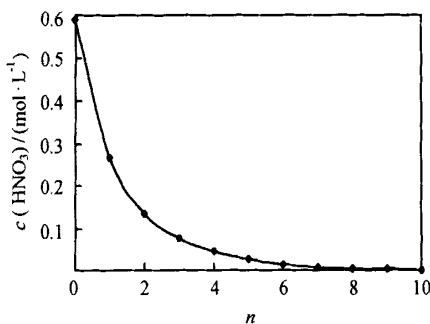


图 1 洗涤次数对去除 TRPO 相中的 HNO_3 的影响

Fig. 1 Removal of HNO_3 in TRPO phase with 0.01 mol/L HNO_3 washing

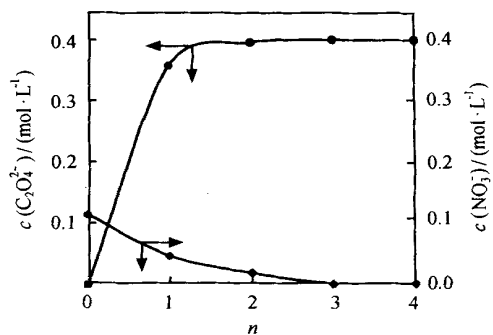


图 2 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 TRPO 相(含 U)的平衡

Fig. 2 Extraction equilibrium of 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ with TRPO (containing U) solution

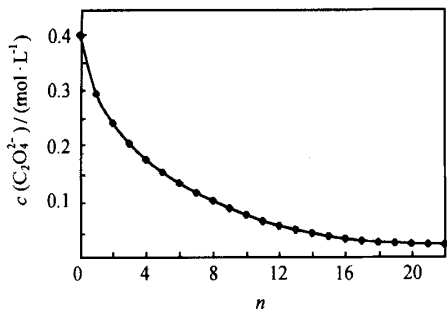


图 3 pH = 7 的水洗涤次数对去除 TRPO 相中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的影响

Fig. 3 Removal of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ in TRPO phase by water (pH = 7) washing

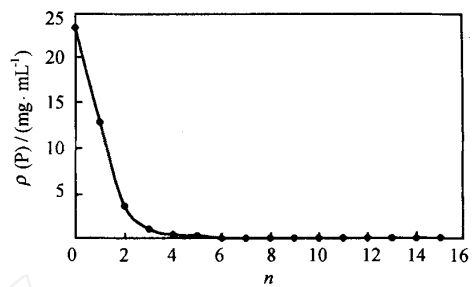


图 4 OK 溶液捕收次数对残余有机相中 TRPO 的影响

Fig. 4 Trap of residual TRPO in organic phase with OK solution

捕收后的 OK 有机相中的有机磷的测定:用湿式灰化法^[5]将 OK 有机相中 TRPO 的有机磷转化为磷酸后,再用聚乙烯醇-乙基紫-磷钼杂多蓝法或聚乙烯醇-罗丹明 B-磷钼杂多蓝法测定磷,结果示于图 4。由图 4 可见,用 OK 溶液捕收 8 次以上,完全去除了残余的 TRPO。同时测定了捕收后的 OK 有机相中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量,经 OK 溶液捕收 8 次,完全去除了残余的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

2.4 配合物组分中元素的摩尔浓度、百分浓度及其摩尔比

按“1.2.1”中步骤,合成三批配合物。将第三

批配合物(3-1 与 3-2)置于 90 °C 干燥箱中烘干至恒重,得到淡黄色晶体样品。对不同样品,用不同的溶液溶解。用化学分析方法测得配合物组分中的 U、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 P 含量并计算出配合物组分的摩尔浓度,结果列入表 3。3-1、3-2 样品的平均值计算得到的配合物组分的质量分数列入表 4。由表 4 可见,配合物组分的实测值与理论值符合良好;计算得到配合物组分的摩尔比为 $n(\text{U}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{P}) = 1.0 : 1.0 : 1.0$;初步确定该配合物的组成形式为 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 。

表 3 配合物中元素的摩尔浓度

Table 3 Determination of molar concentration of U, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, P in complexes

样品(Samples)	$c(\text{U}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{P}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	样品溶解方式(Samples solution)
1-1	0.021 35	0.022 0	-	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
2-1	0.021 34	-	0.021 29	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
2-2	0.024 20	-	0.024 06	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
2-3	0.027 10	0.027 65	-	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
2-4	-	0.021 85	0.021 75	$\text{HNO}_3 ; \text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
2-5	0.023 15	-	0.022 71	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
2-6	-	0.024 53	0.024 52	$\text{HNO}_3 ; \text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
3-1 *	0.024 47	0.024 53	0.025 26	$\text{HNO}_3 ; \text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
3-2 *	0.025 59	0.025 94	0.025 29	$\text{HNO}_3 ; \text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$

注(Note): “*”表示得到 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 淡黄色晶体(Represented crystal light yellow $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$)

表 4 配合物中元素含量

Table 4 Percentage content of elements in complex

	$w(\text{U})$	$w(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	$w(\text{P})$
理论值(Theoretic value)	33.24	12.29	4.33
实测值(Determined value)	33.10	12.34	4.35

注(Note): 样品(3-1 和 3-2 的平均质量分数)(w is the average mass fraction of the samples 3-1 and 3-2)

3 结 论

(1) 用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与含 UO_2^{2+} 的 30% TRPO/OK 溶液(含极少量 HNO_3) 进行萃取,两相界面上会生成淡黄色的沉淀。分别用 0.01 mol/L HNO_3 , pH = 7 的水和 OK 溶液洗涤和捕收去除有机相和沉淀夹带的 NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 TRPO,用丙酮洗涤沉淀,并在 90 °C 下将沉淀烘干至恒重,得到了淡黄色的晶体。用化学分析方法测得该配合物组分的摩尔比为 $n(\text{U}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{P}) = 1.0 : 1.0 : 1.0$ 。配合物组分中各元素的质量分数的实测值与理论值符合良好。初步确定该配合物组成为 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 。

(2) 尚需对配合物进行差热、热重、红外光谱、紫外光谱及摩尔电导等分析,最后才能确定该配合物的组成形式。

参考文献:

- [1] 郭一飞,焦荣洲,梁俊福,等. TRPO 流程中 U 的反萃 I. 反萃剂的选择[J]. 核化学与放射化学,1999,21(1): 21~27.
- [2] 郭一飞,梁俊福,焦荣洲,等. TRPO 流程中 U 的反萃 II. 反萃剂的选择[J]. 核化学与放射化学,1999,21(2): 28~32.
- [3] 郭一飞,梁俊福,焦荣洲. 激光荧光法测定高放废液处理工艺中铀[J]. 原子能科学技术,1997,31(4): 321~327.
- [4] 郭一飞,梁俊福,焦荣洲,等. 分光光度测定高放废液处理工艺中的 U[J]. 原子能科学技术,2000,34(3): 252~257.
- [5] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等. 核燃料后处理学[M]. 北京:原子能出版社,1995. 446~447.
- [6] 周同惠,汪尔康,陆婉珍,等. 测定有机化合物中磷的化学方法. 分析化学手册(第二版)—化学分析[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 647~648.
- [7] 郭一飞,袁建华,梁俊福,等. $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 配合物中有机磷的测定[J]. 核化学与放射化学,2001,23(4): 217~223.
- [8] 奚干卿,唐金端. 磷钼蓝-罗丹明 B 比色测定磷[J]. 分析化学,1980,8(2): 119~122.
- [9] 李集福,段世蓉,吴西,等. 定 pH 法测定高放废液 1AW 中的游离酸[J]. 原子能科学技术,1991,25(1): 68~71.
- [10] 郭一飞,焦荣洲,梁俊福,等. 亚铁法测定 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合液中的 NO_3^- [J]. 核化学与放射化学,2000,22(2): 123~128.
- [11] 焦荣洲,王守忠,樊诗国,等. 用三烷基($\text{C}_6 \sim \text{C}_8$) 膦(TRPO)从强放废液中萃取铜系、镧系元素的研究[J]. 核化学与放射化学,1985,7(2): 65~71.

PREPARATION AND ANALYSIS OF $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ COMPLEX

GUO Yi-fei, YUAN Jian-hua, LIANG Jun-fu, JIAO Rong-zhou, LIU Xi-qin

Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China

Abstract: $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ complex is prepared and analyzed. The molar ratio of complex composition is $n(\text{U}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$. Theoretic values of U, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and P in complex are: $w(\text{U}) = 33.24\%$, $w(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 12.29\%$, $w(\text{P}) = 4.33\%$, and the determined values are: $w(\text{U}) = 33.10\%$, $w(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 12.34\%$, $w(\text{P}) = 4.35\%$. Theoretic values are in good agreement with the determined ones. The complex formula is considered as $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$.

Key words: $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$; complex; preparation; analysis