

HBM PPT-PSO 对铀(VI)、 钍(IV)的协同萃取及分离

余绍宁 何 颖 马 丽

(上海海军医学研究所, 上海 200433)

包伯荣

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

研究了以甲苯作溶剂, HBM PPT (4-苯甲酰基-2, 4 二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3)-PSO (石油亚砷) 在硝酸介质中对铀(VI)、钍(IV)的萃取行为以及萃取剂浓度、酸度等各种因素对萃取分配比的影响, 以确定 2 个萃取剂的协同萃取及分离效果。结果表明, HBM PPT 和 PSO 对铀(VI)有较好的协同萃取效果, 一定条件下, 该体系对铀(VI)、钍(IV)的分离系数可达 1000 左右。

关键词 铀(VI) 钍(IV) HBM PPT PSO 溶剂萃取

中图分类号 O · 614. 62 O · 614. 42

含软配位原子 S、N 的萃取剂已应用于超铀元素和镧系元素的分离^[1, 2]。HBM PPT (4-苯甲酰基-2, 4 二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3) 是一个含 S 萃取剂, 文献[3]报道了其对铀(VI)、钍(IV)的萃取。PSO (石油亚砷) 是一种具有来源广、价格便宜、耐辐射等优点的混合型萃取剂, 其对铀(VI)、钍(IV)的萃取行为在文献[4]中已作过报道。本文旨在研究 HBM PPT-PSO 对铀(VI)、钍(IV)的协同萃取行为。

1 实验部分

1.1 试剂

PSO 由湖北江汉油田提供, 硫的质量分数为 9.1%。HBM PPT 由本实验室合成。硝酸铀酰、硝酸钍、甲苯、硝酸等试剂均为分析纯。有机相溶剂为甲苯。水相酸度用低浓度的 NaOH 和 HNO₃ 调制。

1.2 仪器

722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; DJZ-2 型康氏振荡器(带有温控继电器的

收稿日期: 1998-05-11 收到修改稿日期: 1998-08-16

余绍宁: 男, 35 岁, 放射化学专业, 博士, 助理研究员

自制恒温箱), 上海奉贤轻工机械一厂; 211 型数字 pH 计, 美国 O rin 公司产品。

1.3 分配比的测定

铀(VI)、钍(IV)的萃取在 10 mL 带磨口的刻度离心试管中进行, 有机相和水相的体积比为 2 : 5, 康氏振荡器上振荡 20 min, 静止分层后分别以偶氮伸Ⅲ作显色剂, 用分光光度法测定铀(VI)和钍(IV)的浓度, 并计算其萃取分配比。振荡平衡后用复合 pH 电极测量平衡后的 pH 值, 文中所列 pH 值均为萃取平衡后的测定值。实验温度控制在 (25 ± 1) 。

2 结果和讨论

2.1 HBM PPT 和 PSO 对铀(VI)、钍(IV)的协萃条件

在 pH 2~3 条件下, PSO 对铀(VI)、钍(IV)不萃取^[4], HBM PPT 对铀(VI)、钍(IV)的萃取效率很低^[3], 但二者混合对铀(VI)的萃取有较强的协同效应, 对钍(IV)的萃取也有一定的协同效应。HBM PPT-PSO 对铀(VI)、钍(IV)的协萃图如图 1 所示。由图 1 可见, 当 $c(\text{HBM PPT})_{(0)} + c(\text{PSO})_{(0)} = 0.20 \text{ mol/L}$ ($c(\text{PSO})_{(0)} \approx 0.04 \text{ mol/L}$, $c(\text{HBM PPT})_{(0)} \approx 0.16 \text{ mol/L}$) 的条件下协萃效率最高。

2.2 酸度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

水相酸度对铀(VI)、钍(IV)萃取分配比的影响示于图 2。从图 2 看出, 铀(VI)、钍(IV)分配比随水相 pH 值升高而快速增大。lgD 和 pH 为线性关系, 铀(VI)、钍(IV)的斜率分别为 2.0 和 2.1, 相关系数分别为 0.998 和 0.992。实验还发现, 平衡 pH 值总略低于起始 pH 值。这是由于

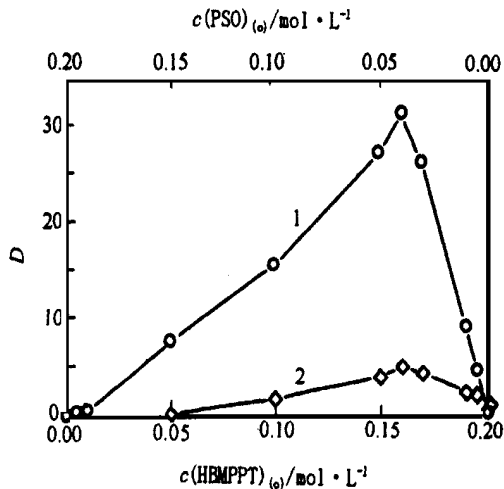


图 1 HBM PPT 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

Fig 1 Effect of the concentration of HBM PPT on the distribution ratio of U (VI) and Th (IV)

$c(\text{HBM PPT})_{(0)} + c(\text{PSO})_{(0)} = 0.20 \text{ mol/L}$,

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,

$c(\text{Th}^{4+}) = 5.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

1——U, pH= 2.10; 2——Th, pH= 3.08

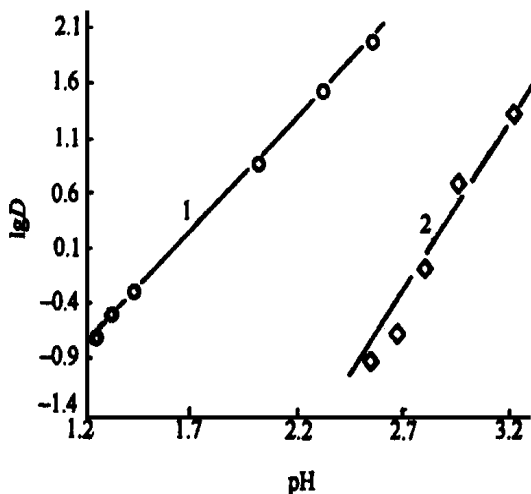


图 2 酸度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

Fig 2 Effect of acidity on the distribution ratio of U (VI) and Th (IV)

$c(\text{HBM PPT})_{(0)} = 0.10 \text{ mol/L}$, $c(\text{PSO})_{(0)} = 0.03 \text{ mol/L}$,

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,

$c(\text{Th}^{4+}) = 5.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

1——lgD (U); 2——lgD (Th)

萃取过程中, HBM PPT 上的氢离子被铀(VI)、钍(IV)取代而使 pH 发生变化, 可见萃取过程为阳离子交换反应。图中 pH 值均为萃取平衡后所测得的 pH 值。在 $c(\text{HBM PPT})_{(0)} = 0.10 \text{ mol/L}$, $c(\text{PSO})_{(0)} = 0.03 \text{ mol/L}$ 时, HBM PPT-PSO 协同萃取铀(VI)、钍(IV)的半萃取 pH 值 ($\text{pH}_{1/2}$) 分别为 1.5 和 2.8。

2.3 HBM PPT 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

在 PSO 浓度为 0.03 mol/L 条件下, HBM PPT 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响示于图 3。从图 3 可以看出, HBM PPT 浓度升高, 分配比迅速上升。对 $\lg D - \lg c(\text{HBM PPT})_{(0)}$ 进行线性回归, 铀(VI)、钍(IV)的直线斜率分别为 2.05 和 2.10, 相关系数分别为 0.997 和 0.995。

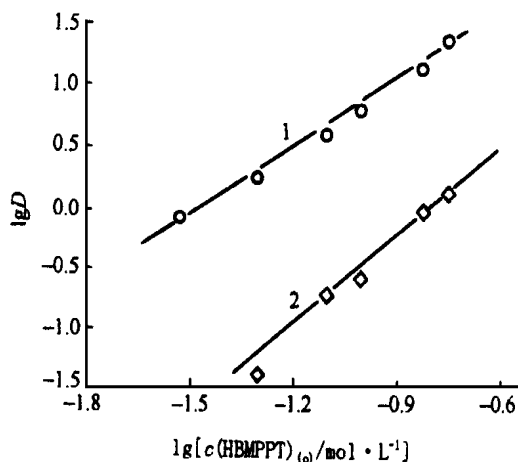


图 3 HBM PPT 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

Fig 3 Effect of the concentration of HBM PPT on the distribution ratio of U (VI) and Th (IV)

$c(\text{PSO})_{(0)} = 0.03 \text{ mol/L}$, $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{Th}^{4+}) = 5.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

1—— $\lg D$ (U); 2—— $\lg D$ (Th)

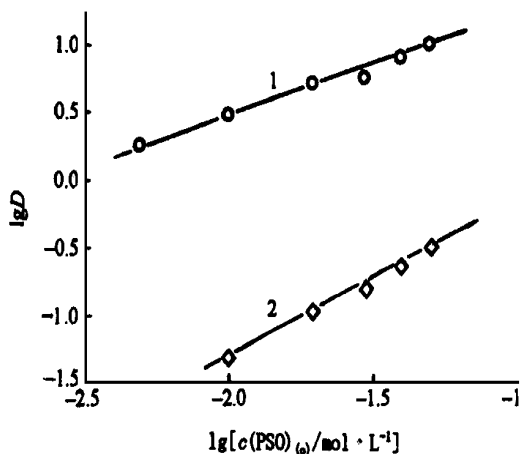


图 4 PSO 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

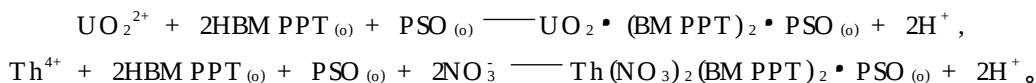
Fig 4 Effect of the concentration of PSO on the distribution ratio of U (VI) and Th (IV)

$c(\text{HBM PPT})_{(0)} = 0.10 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{Th}^{4+}) = 5.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

1—— $\lg D$ (U); 2—— $\lg D$ (Th)

2.4 PSO 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

在恒定有机相 HBM PPT 浓度为 0.10 mol/L 条件下, PSO 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响示于图 4。从图 4 看出, PSO 浓度越高, 铀(VI)、钍(IV)分配比越高, $\lg D - \lg c(\text{PSO})_{(0)}$ 为一直线关系, 铀(VI)、钍(IV)斜率分别为 0.91 和 0.94, 相关系数分别为 0.994 和 0.995。由此可见, 在铀(VI)、钍(IV)的协同萃取反应中, 二者均有可能结合 1 个 PSO 分子。由上述实验结果推测, 萃合物的化学组成可能为: $\text{UO}_2(\text{BM PPT})_2 \cdot \text{PSO}$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2(\text{BM PPT})_2 \cdot \text{PSO}$ 。协萃反应可表示为:



2.5 HBM PPT-PSO 协同萃取对铀(VI)、钍(IV)的分离

HBM PPT-PSO 协同萃取对铀(VI)、钍(IV)的分离性能列于表 1。在 $c(\text{HBM PPT})_{(0)} = 0.10 \text{ mol/L}$, $c(\text{PSO})_{(0)} = 0.03 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.56$ 条件下, 分离因数达 1000 左右。

表 1 HBM PPT-PSO 的协同萃取对铀(VI)、钍(IV)的分离因数
Table 1 The separation coefficient of U(VI)
and Th(IV) with HBM PPT-PSO synergistic extraction

pH	$D(\text{U})$	$D(\text{Th})$	$\beta_{\text{Th}}^{\text{U}}$
2.56	≈ 126	0.126	≈ 1000

注 (notes): $c(\text{HBM PPT})_{(0)} = 0.10 \text{ mol/L}$, $c(\text{PSO})_{(0)} = 0.03 \text{ mol/L}$, $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{Th}^{4+}) = 5.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$

3 结 论

HBM PPT-PSO 对铀(VI)的萃取有较强的协同效应, 对钍(IV)有一定的协同效应。在本实验条件下, 该体系协同萃取铀(VI)、钍(IV)的 $1gD-1gc(\text{HBM PPT})_{(0)}$ 直线斜率分别为 2.0 和 2.1; $1gD-1gc(\text{PSO})_{(0)}$ 斜率分别为 0.91 和 0.94; 萃合物的化学组成可能为: $\text{UO}_2(\text{BM PPT})_2 \cdot \text{PSO}$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2(\text{BM PPT})_2 \cdot \text{PSO}$ 。在本实验条件下, 铀(VI)与钍(IV)的分离系数($\beta_{\text{Th}}^{\text{U}}$)可达 1000 左右。

参 考 文 献

1 Musikas C. Actinide-Lanthanide Group Separation Using Sulfur and Nitrogen Donor Extractants In: Actinide/Lanthanide Separation Proceedings Honolulu, Hawaii 16~ 22 December, 1984 Singapore: World Scientific Publishing 1985 19

2 El-Reofy SA, Dessouky NA, Aly HF. Extraction of Am (III) and Eu (III) From Nitrate Medium by Thenoyltrifluoroacetone Mixed With Some Soft Donor Ligands Solvent Extr Ion Exch, 1993, 11(1): 19 ~ 32

3 Yu Shaoning, Bao Borong, Ma Li, et al The Solvent Extraction of Th (IV) From Nitric Acid With 4-Benzoyl-2, 4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione in Toluene Nucl Sci Tech, 1998, 9(2): 118~ 120

4 Yu Shaoning, Fan Zhengping, Bao Borong, et al Studies on the Solvent Extraction of U (VI) and Th(IV) with Petroleum Sulfoxide J Radioanal Chem, 1998, 232: 249~ 251