

铀(VI)和铁(III)在盐酸-有机溶剂 混合介质和阴离子交换树脂间的交换 行为及其分离*

陈文浚 王云龙 傅仕碧

(四川大学化学系, 成都)

本文研究了5种有机溶剂对铀(VI)和铁(III)在盐酸溶液和201×7型阴离子交换树脂间分配行为的影响。结果表明, 不同有机溶剂对这两种离子的交换行为的影响有明显不同, 在盐酸溶液中加入适当的有机溶剂可使铀(VI)和铁(III)在阴离子交换柱上定量分离。

关键词 阴离子交换, 混合介质, 铀(VI), 铁(III)。

一、引言

金属离子在含有机溶剂混合介质中的离子交换行为与其在水中的往往不同, 这一现象的理论处理比较复杂^[1,2]。由于不同溶剂对不同金属离子的离子交换行为影响不同, 加入适当的有机溶剂可使一些在水溶液中难以分离的金属离子得到良好的分离, 因此这种方法在实际应用中仍受到重视。Szlaurova等^[3]利用含有机溶剂的混合介质为淋洗剂的阴离子交换法使15种放射性核素得到定量分离。

铀(VI)和铁(III)的阴、阳离子交换行为都很接近, 用一般的离子交换法很难使之分离。较为有效的常用方法是在盐酸介质中将铁(III)还原为铁(II), 然后使铁(II)和铀(VI)在阴离子交换柱上分离。此法要求选择合适的还原剂并严格控制酸度^[4], 使用比较麻烦。本文研究了5种有机溶剂对铀(VI)和铁(III)在201×7阴离子交换树脂和盐酸溶液中分配行为的影响。结果表明, 加入某些有机溶剂可大大提高铀(VI)和铁(III)的分离系数, 因此可用来使之定量分离。

二、实验部分

1. 仪器和试剂

磨口离心试管; 康氏振荡器; 721型分光光度计; 玻璃离子交换柱, $\phi 4 \times 400\text{mm}$; 分部

*国家自然科学基金资助项目。
1988年1月27日收到。

收集器 (BS100型)。

阴离子交换树脂, 201×7, 氯型; 盐酸, 优级纯; UO_2Cl_2 , FeCl_3 , LiCl 均为二级纯。

2. 实验方法

(1) **铀(VI)和铁(III)分配系数的测定** 准确称量100mg处理过并在80℃真空干燥后的201×7阴离子交换树脂(80—120目)置于磨口离心试管中, 再加入配制好的含铀(VI) $4.29 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 或含铁(III) $2.07 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, 一定浓度的盐酸、氯化锂和有机溶剂的溶液, 共4.0ml, 在康氏振荡器上振荡, 待达到平衡后离心, 取出一定体积的溶液, 分析其中铀(VI)或铁(III)含量, 按如下公式计算分配系数 K_d 。分配系数与振荡时间的关系如图1所示。

$$K_d = \frac{V}{W} \cdot \frac{C_0 - C}{C} \quad (1)$$

式中 V 为溶液体积, ml; W 为树脂重量, g; C_0 为溶液中铀(VI)或铁(III)的初始浓度, mol/l; C 为平衡后溶液中铀(VI)或铁(III)的浓度, mol/l。

(2) **铀(VI)和铁(III)的分析** 铀(VI)在 $\text{pH}=2.5 \pm 0.1$ 条件下, 氯乙酸-乙酸钠作缓冲溶液, 偶氮胂-III为显色剂, 用1cm比色池在721型分光光度计的648nm处, 以空白溶液作参比进行比色测定。铁(III)经盐酸羟胺还原后, 在 $\text{pH}=3-4$, 以1, 10-二氮杂菲为显色剂, 用1cm比色池在721型分光光度计的512nm处, 以空白溶液作参比进行比色测定。

盐酸用标准氢氧化钠标定, 氯化锂溶液用摩尔法测定氯离子浓度来确定。

(3) **阴离子交换色层分离铀(VI)和铁(III)** 在 $\phi 4 \times 400 \text{mm}$ 玻璃柱中, 装入处理过的201×7阴离子交换树脂(80—120目)至床层高300mm, 用去离子水洗涤并充分溶胀后, 以约3倍于床层体积的 $\sim 7 \text{mol/l}$ HCl 洗涤, 流速5—10滴/min。然后加入2.0ml含铀(VI)36.8mg, 含铁(III)404.5 μg 的 1.2mol/l HCl — 4.0mol/l LiCl 溶液使铀(VI)和铁(III)在柱顶吸附。经约4ml $6-7 \text{mol/l}$ HCl 洗柱 (~ 10 滴/min) 后, 先用含有机溶剂的盐酸溶液淋洗铁(III), 流速5—8滴/min, 用分部收集器每5min收集一试样。待铁(III)淋洗完后(用30% KSCN 溶液检查), 用 0.5mol/l HCl 淋洗铀(VI), 如前收集试样。淋洗完毕后, 量出每份试样的体积, 分别测定其中铁(III)或铀(VI)的含量。

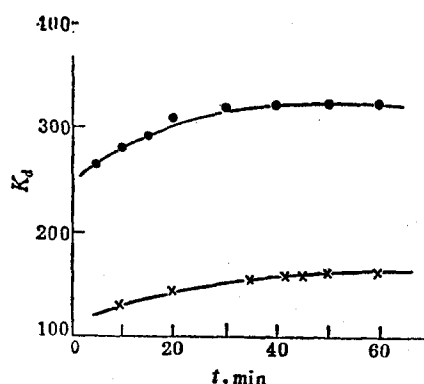


图1 铀(VI)和铁(III)的分配系数与振荡时间的关系
●——铀(VI); ×——铁(III)。

三、结果和讨论

1. 有机溶剂对铀(VI)和铁(III)的阴离子交换行为的影响

(1) **对铀(VI)分配系数的影响** 在水相中, 盐酸浓度 $C_{\text{HCl}}=1.56 \text{mol/l}$, 氯化锂浓

度 $C_{\text{LiCl}}=1.62\text{mol/l}$, 铀(VI)的初始浓度 $C_0^0=4.29\times 10^{-4}\text{mol/l}$ 时, 甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)和1,4-二氧六圆浓度 C_s 对铀(VI)在201×7树脂上吸附的分配系数 $K_{d(\text{U})}$ 的影响如图2所示。

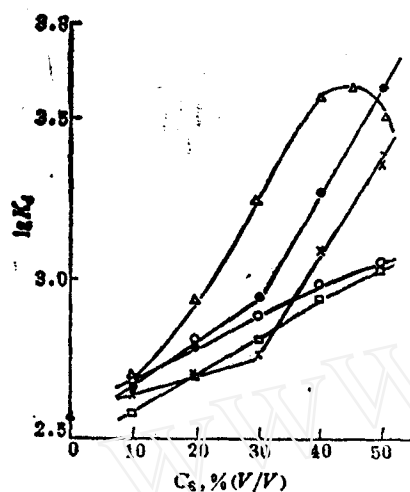
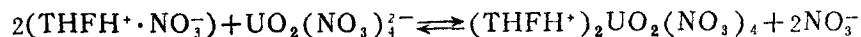
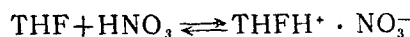


图2 有机溶剂浓度对铀(VI)分配系数的影响

×—— CH_3OH ; ●—— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; △—— $(\text{CH}_3)_2\text{O}$; ○——THF; □—— $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; ▲——无有机溶剂。

不同有机溶剂对金属离子的离子交换行为的影响比较复杂, 理论处理相当困难。考虑到HCl-水-有机溶剂中金属离子的各种主要相互作用, 对上述现象仅可作出一些定性的解释。由于季铵阴离子交换树脂上的固定离子有强烈的亲水性, 它们被水-有机溶剂混合液溶胀后主要以水化形式存在^[1], 因此金属离子的分配行为主要取决于它们在溶液中的行为。当有机溶剂加到HCl- H_2O 溶液中后, 其主要作用可概括为: ①改变了液相的介电常数, 影响金属离子和 Cl^- 离子生成络合物的能力和稳定性; ②有机溶剂加入后, 破坏水分子的结构, 使离子周围的水化层“松弛”, 从而改变了离子从溶液相转移到树脂相的自由能的变化; ③许多有机溶剂在含 H^+ 的溶液中可以生成铵盐而和金属络阴离子发生液相离子交换作用, 从而与树脂的吸附作用相竞争。Korkisch^[5]研究了THF对 UO_2^{2+} 在Dowex 50和 HNO_3 溶液间分配的影响并提出所谓离子交换-溶剂萃取联合作用(CIESE), 认为在溶液中发生了如下反应:



随着液相中THF含量的增加, 液相离子交换作用增强, 致使 UO_2^{2+} 离子在Dowex 50上吸附的分配系数下降。对于不同的金属离子, 上述三种作用对其性质的影响程度亦不同。

由图2可以看出, 铀(VI)的分配系数 $K_{d(\text{U})}$ 在 $C_s \leq 50\%(\text{V/V})$ 时随水相有机溶剂含量增加而增加。不同溶剂对 $K_{d(\text{U})}$ 的影响, 其次序是: 丙酮>乙醇>甲醇>四氢呋喃>1,4-二氧六圆。

(2)对铁(III)分配系数的影响 在水相中盐酸浓度 $C_{\text{HCl}}=1.56\text{mol/l}$, 氯化锂浓度 $C_{\text{LiCl}}=1.62\text{mol/l}$ 和初始铁(III)浓度 $C_0^0=2.07\times 10^{-3}\text{mol/l}$ 时, 上述5种溶剂对铁(III)在201×7树脂上吸附的分配系数的影响如图3所示。由图3可以看出, 不同溶剂对铁(III)分配系数的影响比对铀(VI)的影响更为复杂。

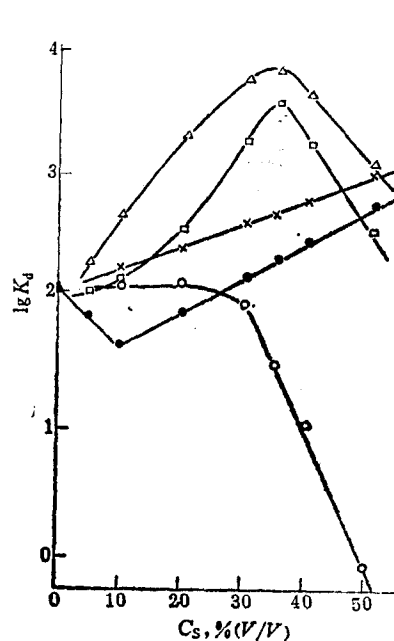


图3 有机溶剂浓度对铁(III)分配系数的影响

×—— CH_3OH ; ●—— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; △—— $(\text{CH}_3)_2\text{O}$; ○——THF; □—— $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; ▲——无有机溶剂。

在本文所研究的5种有机溶剂的浓度范围内,以苯胺为指示剂,在0.1mol/l HCl-H₂O-有机溶剂中的Hammet酸度函数 H_0 表示的溶剂Lewis酸性次序^[6]及其介电常数^[7]如下:

H_0 : 甲醇>乙醇>丙酮>二氧六圆>THF; ϵ (25℃): 32.16(甲醇), 24.3(乙醇), 20.7(丙酮), 2.2(二氧六圆), 7.6(THF)。一般来说, H_0 愈小, Lewis碱性愈强, 生成铈盐的能力愈强, 液相离子交换的能力也愈强。甲醇和乙醇的 H_0 值较大, 难以生成铈盐, 因此它们对铈(VI)和铁(III)分配系数的影响主要是①和②两种作用的结果。丙酮和1,4-二氧六圆都有中等程度的生成铈盐的能力, 随着溶液中丙酮含量的增加, $K_{d(U)}$ 和 $K_{d(Fe)}$ 分别在35% (V/V)和40% (V/V)有一极大值。这表明当丙酮含量较小时, ①, ②两种作用占优势, K_d 值增加。随着溶液中丙酮含量增加, 液相离子交换作用增大, K_d 值下降。1,4-二氧六圆的Lewis碱性比丙酮的略大, 其介电常数比丙酮小得多, 它对 $K_{d(Fe)}$ 的影响与丙酮相似, 但对液相离子交换的影响比丙酮显著, 故尽管它的 ϵ 值小得多, 对 $K_{d(Fe)}$ 的影响程度却比丙酮小。 $K_{d(U)}$ 随溶液中1,4-二氧六圆含量的变化表明: 由于介电常数仅2.2, 在本实验范围内, 上述三种作用相互抵消的结果, 使得 $K_{d(U)}$ 随溶液中1,4-二氧六圆含量的增加而略有增加, THF有较强的Lewis碱性, 介电常数为7.6。当溶液中 C_{THF} 小于25% (V/V)时, 上述三种作用对 $K_{d(Fe)}$ 的影响基本上相互抵消, $K_{d(Fe)}$ 不变; 当 C_{THF} 大于25% (V/V), 液相离子交换作用的影响增加, 使 $K_{d(Fe)}$ 迅速下降。当 C_{THF} 大于50% (V/V)时, $K_{d(Fe)} < 1$ 。对于铈(VI), 溶液中THF含量对其分配系数的影响与1,4-二氧六圆相似, 即各种作用相互抵消的结果, 使 $K_{d(U)}$ 缓慢增加。

综上所述, 不同有机溶剂对铈(VI)和铁(III)在201×7树脂上吸附分配系数的影响不同, 利用这一性质可分离铈(VI)和铁(III)。表1给出了当水相 $C_{HCl}=1.56\text{mol/l}$, $C_{LiCl}=1.62\text{mol/l}$ 时, 铈(VI)和铁(III)在201×7树脂上的分离系数 $\alpha=K_{d(U)}/K_{d(Fe)}$ 的值。由表1数据可看出, 分离铈(VI)和铁(III)最有利的条件是THF含量 $\geq 40\%$ (V/V)的溶液。在此条

表1 有机溶剂对铈(VI)和铁(III)分离系数的影响

溶剂, % (V/V)	0	10	20	30	40	50
CH ₃ OH	1.81	2.18	1.80	1.32	1.81	2.01
C ₂ H ₅ OH	1.81	9.85	7.05	5.10	6.23	6.91
(CH ₃) ₂ O	1.81	0.94	0.40	0.30	0.79	2.51
O(CH ₂ CH ₂) ₂ O	1.81	2.50	1.32	0.33	0.45	2.83
THF	1.81	3.15	4.22	7.30	81.34	1.34×10^3

件下不仅有很大的分离系数 α , 而且 $K_{d(Fe)}$ 值较小, 因此铁(III)可以很快地被淋洗下来。另一种可供选择的体系是含10% (V/V)乙醇的溶液, 在此条件下有足够大的分离系数 ($\alpha=9.85$), 但 $K_{d(Fe)} \sim 46$, 因此要完全淋洗掉铁(III)并与铈(VI)定量分离, 则需要较长的淋洗时间和柱长。

(3) 四氢呋喃浓度为40% (V/V)时盐酸或氯化锂浓度对铈(VI)和铁(III)分配系数的影响 当水相含有40% (V/V)四氢呋喃时, 盐酸或氯化锂对铈(VI)或铁(III)在201×7树脂上吸附分配系数的影响如图4所示。图4曲线1和曲线4为 $C_{HCl}=1.56\text{mol/l}$ 时, C_{LiCl} 对铈(VI)和铁(III)分配系数的影响, 曲线2和曲线3为 $C_{LiCl}=0$ 时 C_{HCl} 对铈(VI)和铁(III)分配系数的影响。由图4可以看出, 当水相中有THF存在时, 铈(VI)的分配系数

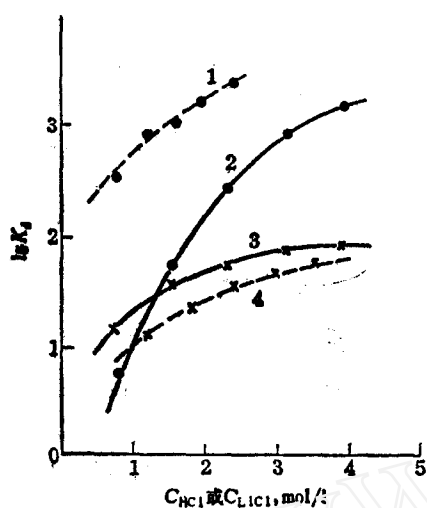


图4 THF存在下盐酸和氯化锂浓度对铀(VI)和铁(III)分配系数的影响
1,2——铀(VI)的分配系数; 3,4——铁(III)的分配系数; 2,3为盐酸的影响; 1,4为氯化锂的影响。

收率99.0%。由图5可以看出,铁(III)和铀(VI)的淋洗峰都很集中,因此该方法可以满足地用于定量分离回收铀(VI)和铁(III)。

此法用于从 FeCl_3 - TiCl_3 柱上氧化还原分离铀同位素的淋洗液中分离回收铀(VI),得到了满意的结果。在这种淋洗液中,通常含有 UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 TiO^{2+} 等金属离子。将试样约2ml调到约1mol/l HCl-1.5mol/l LiCl,通过一根 $\phi 4 \times (100-150)$ mm的201×7阴离子交换柱(100—120目),此时 UO_2^{2+} 和 Fe^{3+} 吸附于柱上,而 Fe^{2+} 和 TiO^{2+} 不吸附。用约2ml 5—6mol/l HCl洗涤残留的 Fe^{2+} 和 TiO^{2+} 后,用50% (V/V) THF-1.5mol/l HCl-1.5mol/l LiCl溶液淋洗铁(III),如前以30% KSCN检查,待铁(III)淋洗完后,用1—2ml 0.1—0.5mol/l HCl淋洗铀(VI),所得铀(VI)淋洗液可直接用于铀的浓度分析和质谱分析试样的制备。

四、结 论

本文研究的5种有机溶剂,在有机溶剂浓度小于50% (V/V)范围内,尽管甲醇、乙醇、

随盐酸或氯化锂浓度的增加而增加,且氯化锂的加入对铀(VI)的吸附有正的盐析效应,而铁(III)的分配系数随盐酸或氯化锂浓度的增加而缓慢增加,且氯化锂对铁(III)的吸附显示负的盐析效应。对于铀(VI)和铁(III)的分离,使用THF-HCl-LiCl- H_2O 溶液比THF-HCl- H_2O 溶液好,用THF-HCl-LiCl- H_2O 为淋洗剂时,虽然铀(VI)和铁(III)的分离系数 α 随淋洗液中LiCl浓度的增加而增加,但LiCl浓度增加时 $K_{d(\text{Fe})}$ 也增加,因此溶液中以含1—2mol/l HCl和1—2mol/l LiCl为宜。

2. 阴离子交换柱色层分离铀(VI)和铁(III)

根据实验结果,用含铀(VI) 36.8mg,铁(III) 404.5 μg 的模拟试样在201×7阴离子交换色层柱上进行了分离实验。实验方法如前所述。铁(III)用40% (V/V) THF-1.56mol/l HCl-1.62mol/l LiCl溶液淋洗完后,用0.5mol/l HCl淋洗铀(VI),淋洗曲线如图5所示。铁(III)的回收率100.2%,铀(VI)的回

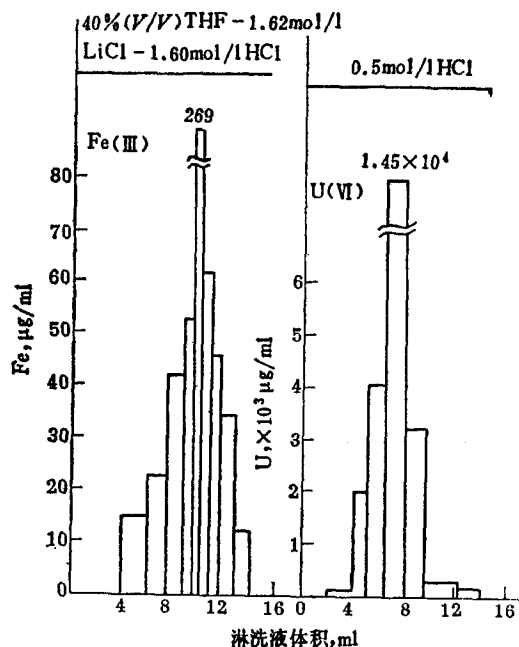


图5 阴离子交换色层分离铀(VI)和铁(III)的淋洗曲线

丙酮和1,4-二氧六圆对铀(VI)和铁(III)的阴离子交换分配系数的影响不同,但对其分离系数的影响都不大。溶液中四氢呋喃含量的增加使铀(VI)的分配系数增加,而铁(III)的分配系数减小,因而铀(VI)和铁(III)的分离系数随THF含量的增加而迅速增加。THF是用于铀(VI)和铁(III)分离的较理想的有机溶剂。

当溶液中含有一定浓度的THF时,氯化锂的加入使铀(VI)的分配系数增加,铁(III)的分配系数下降,因此加入适当浓度的氯化锂将有利于铀(VI)和铁(III)的分离。

参 考 文 献

- [1] Strelew, F.W., Ion Exchange and Solvent Extraction, Vol.5, 1975, pp.145-180.
- [2] Marcus, Y., *ibid*, Vol.4, 1973, pp.90-94.
- [3] Szlaurova et al., *J.Radioanal.Chem.*, 21, 211 (1974).
- [4] Marthol, M., Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Academia, Prague, 1982, pp.293-294.
- [5] Korkisch, J. and Ahluwalia, S.S., *Anal.Chem.*, 38, 497 (1966).
- [6] Coitsee, J.F. and Richie, C.D., Solute-Solvent Interactions, Marcel Dekker, Inc. New York, 1969, p.163.
- [7] Weast, Robert C. et al., CRC Press Handbook of Chemistry and Physics, 63rd, Inc. CRC Press, 1982-1983, C-65-576.

THE ANION EXCHANGE OF URANIUM(VI) AND IRON(III) AND THEIR SEPARATION FROM EACH OTHER IN HCl-ORGANIC MEDIA

CHEN WENJUN WANG YUNLONG FU SHIBI

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT

The effects of five kinds of organic solvents on the distributions of uranium (VI) and iron (III) between anion exchange resin-201×7 and hydrochloric acid solutions are investigated. The results show that the effects of different organic solvents on the ion exchange behavior of the two ions vary significantly. So uranium (VI) and iron(III) can be separated conveniently and quantitatively on anion exchange column by adding a proper amount of organic solvents in the hydrochloric acid solution.

Key words Anion exchange, Mixed media, Uranium (VI), Iron (III).