

(DOSO) in methylbenzene is studied and the stability of DOSO is determined. Results indicate that the distribution ratio of uranium (IV) increases with increasing hydrochloric acid concentration, and reaches a maximum in the range of 9—10 M HCl and then decreases. From the IR of DOSO, it can be seen that DOSO is unstable at high acidities, and begin to decompose at 8M HCl. The results confirm that the decrease of distribution ratio of uranium (IV) is due to the decomposition of DOSO by concentrated HCl rather than competition between the metal and the acid for the available extractant. The species extracted appears to be $UCl_4 \cdot 3DOSO \cdot HCl$.

Key words DOSO, UCl_4 , Stability.

PMBP-聚氨酯泡沫塑料对水溶液中钍的萃取研究

俞誉福 唐静娟 叶明吕

(复旦大学物理二系)

关键词 PMBP, 聚氨酯泡沫塑料, 钍, 萃取, 痕量分析, 预浓集。

聚氨酯甲酸酯泡沫塑料简称聚氨酯泡沫塑料, 由聚醚(或聚酯)树脂与多异氰酸酯反应发泡制得, 是常见的一种生活用品。软性泡沫塑料具有多孔网状结构、表面积大和弱硷性阴离子交换剂的性质, 对多种无机或有机物有吸着作用, 在气-固、气-液和液-固体系中可用作吸着剂或吸附剂; 同时, 泡沫塑料还能吸附一定量的各种有机萃取剂, 而且水力学性质很好, 所以非常适用于作萃取色层的支持材料^[1]。近年来, 聚氨酯泡沫塑料在分析化学、生物化学和环境科学中获得了广泛应用^[2,3]。

金属螯合物萃取具有萃取剂种类繁多和高度选择性的特点, 因此在痕量金属元素的预浓集过程中普遍使用, 尤其在大量干扰离子存在时, 其优越性更为显著^[4]。PMBP是一种很实用的螯合萃取剂, 由于螯合力强、制备方便、成本低廉, 在铜系、镧系及其他金属元素分析、分离中广为使用, 效果良好^[5-8]。

聚氨酯泡沫塑料作为吸着剂或支持材料在放射化学分离中已有一些应用^[9-11], 但对铜系元素分离研究尚未见报道。本文旨在用 PMBP 作固定相、聚氨酯泡沫塑料作支持体, 研究平衡时间、溶液的 pH 值、钍的浓度、外加阴离子浓度以及流速诸因素对涂有 PMBP 的聚氨酯泡沫塑料萃取钍的影响, 以检验支持材料的性能。基于研究结果, 发展了一种快速 PMBP-聚氨酯泡沫萃取色层浓集大体积水样中痕量钍的方法。

1982年6月22日收到。

实 验

试剂与仪器 钍的储备液由分析纯 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 制备, 其浓度用重量法标定。无载体 ^{234}Th 示踪剂由上海工业卫生研究所提供, 经多道 γ 谱仪鉴定属核纯。PMBP 系分析纯试剂, 使用前经正庚烷重结晶提纯。聚氨酯泡沫塑料为上海第六塑料制品厂产品。其他试剂都用分析级。溶液均由重蒸水配制。

^{234}Th 的 β 放射性用钟罩型 G-M 计数管测量。微量钍用铀试剂 III 分光光度法测定^[12]。

PMBP-泡沫材料的制备 研究用的聚氨酯泡沫塑料剪成棱长约为 5mm 的立方体或直径为 12mm、长 150mm 的圆柱体, 前者用于间断萃取, 后者作色层柱填料。泡沫塑料先用 1M HCl 浸泡约 20 分钟, 然后用水洗至洗涤液中无氯离子, 接着用丙酮洗涤两次, 最后于 80℃ 烘干。干燥后的泡沫塑料在适量的 0.15M PMBP-二甲苯中浸渍两小时。泡沫塑料中的过量有机溶液用粗滤纸吸干, 再于 80℃ 下烘干, 最终获得黄色的 PMBP-聚氨酯泡沫塑料, 其中 PMBP 含量为 7—9% (重量) 左右。

PMBP-泡沫塑料萃取色层柱的制备 将圆柱形 PMBP-泡沫塑料用水湿润, 驱尽其中的空气, 然后用玻璃棒轻轻压入一根直径 12mm、长 150mm 的玻璃柱中。泡沫塑料填入后, 继续用玻璃棒小心地除去残存的气泡。柱上装有一只大的分液漏斗作贮液器, 以存放大体积水样之用。

分配比的测定 PMBP-泡沫塑料萃取钍的实验在室温下用间断方法进行。在一组 10ml 带塞的离心试管中, 先放入 0.05g PMBP-泡沫塑料, 再加 5ml 含 ^{234}Th 的硝酸钍溶液, 振荡 1.5h, 平衡后, 移取 1.0ml 水相测量放射性。用差减法求得泡沫上的含钍量。钍的分配比从下式得到

$$D = \frac{\text{泡沫上金属离子含量}}{\text{溶液中金属离子含量}} \cdot \frac{\text{溶液体积(ml)}}{\text{干泡沫重量(g)}}$$

PMBP-泡沫塑料色层柱浓集钍的过程 取一定量的自来水 (<4 l), 加入适量钍标准溶液 (<20 $\mu\text{g Th}$), 保持 pH=5—6。让水样通过 12×150mm PMBP-泡沫塑料色层柱, 控制一定的流速。样品过柱后, 用 100ml 水洗涤色层柱, 然后用 150ml 4M HCl 溶液洗脱钍, 洗脱流速 2—3ml/min。浓缩洗脱液至约 50ml, 用分光光度法测定钍浓度, 计算化学回收率。

结 果 与 讨 论

1. 平衡时间对 PMBP-泡沫塑料萃取钍的影响 为了观察 PMBP-泡沫塑料萃取钍的速率, 测定了平衡时间对钍萃取百分率的影响。结果示于图 1。曲线表明, 钍的萃取率随平衡时间增加而缓慢上升, 通常 80 分钟才可获得定量回收。显然, PMBP-泡沫塑料萃取钍的速率比液-液萃取慢得多^[13]。

上述实验结果可解释如下: 在液-液萃取中, 萃取速率主要决定于化学反应速率与两相传质速率, 螯合物生成速率则是螯合萃取速率的控制性一步^[14]。但在 PMBP-泡沫塑料萃取中, 还需要考虑金属离子在 PMBP 与泡沫生成的凝胶相中的扩散问题, 而扩散速度取决于泡沫塑料的结构, 渗透性越好, 传质就快, 萃取速率也就快, 反之亦然。由于钍在凝胶相中

扩散速率显著慢于两个液相之间的传质速率,因此 PMBP-泡沫萃取钍的速度就要比液-液萃取慢。据报道,应用某些塑化试剂,可显著改善 PMBP-泡沫塑料萃取金属离子的速度^[15]。

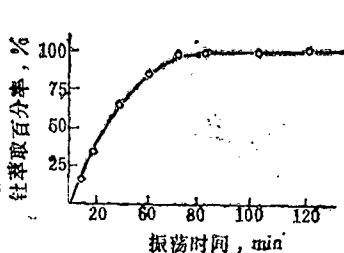


图1 平衡时间对PMBP-泡沫塑料萃取钍的影响

水相 pH=3.0; 5ml 水溶液中含 Th 4.45 μg。

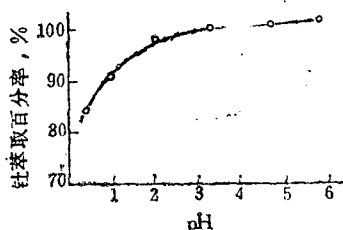


图2 pH对PMBP-泡沫塑料萃取钍的影响

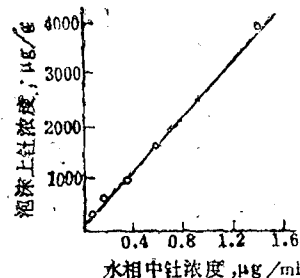


图3 PMBP-泡沫塑料吸附 Th(NO₃)₄ 的等温线

2. pH 对 PMBP-泡沫塑料萃取钍的影响 在一组 10ml 离心试管中,分别加入 0.05g PMBP-泡沫塑料和 4.45 μg Th 的 ²³⁴Th 溶液,用 HNO₃ 或 NaOH 溶液调节需要的 pH 值,水相体积控制为 5.0ml。平衡 1.5h 后,移取 1.0ml 水相测量放射性,据此计算钍的分配比和萃取百分率。结果示于图 2。

如图所示,钍的萃取率随水相 pH 值的增加而增加,在 pH 3—6 范围内,钍可被定量萃取,这与 PMBP 的液-液萃取是一致的^[13]。

3. 钍浓度对萃取钍的影响 实验方法如上所述,水相的 pH=2,钍的浓度为 1.8—40.0 μg/ml。研究结果列于表 1。事实表明,在上述的钍浓度范围内,钍的萃取百分率几乎接近定量。它的吸附等温线(图 3)指出,吸附于泡沫上钍的浓度与平衡水溶液中钍浓度之间,在相当宽的浓度范围内,有较好的线性关系,此时萃取不受钍浓度的影响,当钍浓度大于 50 μg/ml 时,钍的萃取率明显下降。

表 1 钍浓度对 PMBP-泡沫塑料萃取钍的影响

钍浓度, μg/ml	1.8	3.6	7.2	10.8	18.0	40.0
萃取百分率, %	99.3	98.3	97.8	97.0	96.8	96.6

4. 各种外加阴离子对萃取的影响 水相中钍浓度为 4 μg/ml,外加阴离子的量为钍的 50 倍。实验结果列于表 2。数据表明,除氟离子外,其余阴离子对钍的萃取均无明显干扰。各种阳离子的干扰情况预期与前文的结果相似^[13]。

表 2 外加阴离子对钍萃取的影响 (pH=3)

外加离子	无	F ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	SCN ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
钍的萃取百分率, %	99.5	86.1	97.6	98.2	98.6	99.1	99.4

5. 用 PMBP-泡沫塑料色层柱浓集痕量钍 通常,天然水样中钍含量很低,因此需采用大体积水样分析。此时,发展一种快速的预浓集过程是十分重要的。本文重点观察了用 PMBP-泡沫萃取色层技术浓集大体积水样痕量钍的效果,研究了流速对钍回收率的影响。结果列于表 3。显然,用多孔软性泡沫塑料作支持体,大大加快萃取色层柱的流速,钍的回收率也是满意的。采用常见的色层柱,在流速 < 35ml/min 时,大体积水样 (< 4 l) 中微量钍

(<20 μg)的回收率大于93%,结果良好。由此可见,应用泡沫塑料作支持体,只靠溶液本身的重力作用就可达到快的流速,从而使色层柱技术可实用于大体积水样的浓集过程。

本法的一个不足之处是,色层柱难以再生。此外,泡沫塑料耐浓酸、浓碱的能力差,所以应用范围受到了一定的限制。

表3 流速对PMBP-泡沫塑料萃取色层柱浓集微量钍效率的影响* (pH=5)

水样体积, l	钍浓度, $\mu\text{g/l}$	流速, ml/min	回收率, %	标准偏差, %
2	8.90	15	99.1	± 0.4
3	5.93	25	96.2	± 0.5
4	4.45	35	93.5	± 0.9

* 均为3次实验结果的平均值。

本文证明,软性多孔聚氨酯塑料可有效地用作萃取色层柱的支持材料。应用此种支持体的PMBP萃取色层柱技术,浓集大体积水样中的微量钍,流速快,回收率高,操作简便。鉴于聚氨酯泡沫塑料是一种非常便宜的常见塑料制品,本法可望实际应用于大体积水样中微量钍的预浓集过程。

匈牙利L.Eötvös大学布朗博士(T. Braun)对本文的支持与关心,作者谨表衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] T. Braun, A. B. Farag, in T. Braun and G. Ghersini (Eds), *Extraction Chromatography*, Elsevier, Amsterdam and Akademiai Kiado, Budapest, p. 344, 1975.
- [2] T. Braun, A. B. Farag, *Anal. Chim. Acta*, **99**, 1, (1978).
- [3] G. I. Moody, J. D. R. Thomas, *Analyst*, **104**, 1, (1979).
- [4] Yu. A. Zolotov, I. M. Kuzmin, *Ekstraktsionnoe Kontsentrirovanie*, Izd. Khimia, Moscow, 1971.
- [5] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668, 1890 (1959).
- [6] O. Navratil, *Radiokhimiya*, **19**, 626, (1977).
- [7] Yu. A. Zolotov, *Extraction of Chelate Compounds*, Ann Arbor-Humphrey, Ann Arbor, p. 227, 1970.
- [8] 彭春霖, *分析化学*, **3**, 240 (1975).
- [9] S. Palagyi, T. Braun, *Analyst*, **106**, 1326, (1981).
- [10] T. Braun et al., *J. Radioanal. Chem.*, **67**, 359 (1981).
- [11] T. Braun et al., *Anal. Chim. Acta*, **131**, 311 (1981).
- [12] S. B. Savvin, *Talanta*, **8** (1961) 673.
- [13] 俞誉福等, *核化学与放射化学*, **4**, 228 (1982).
- [14] B. Yu. Spivakov, Yu. A. Zolotov, *Zh. Anal. Khim.*, **24**, 1773 (1969).
- [15] T. Braun, A. B. Farag, *Anal Chim. Acta*, **69**, 85 (1974).

A STUDY ON EXTRACTION OF THORIUM WITH PMBP-LOADED POLYURETHANE

YU YUFU TANG JINGJUAN YE MINGLU

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

PMBP-loaded polyurethane foam as a extractant for thorium nitrate from aqueous solution is investigated. Open-cell polyurethane foam is proved to be effective as supporting material for chelating extraction agent. Thorium nitrate can be quantitatively extracted by PMBP-loaded polyurethane foam over a wide pH range. The effect of equilibrium time, pH of the solution, thorium concentration, various anions and flow rate on the extraction efficiency of thorium is examined. A technique of extraction chromatography column with PMBP-loaded foam cylinder is developed for trace thorium analysis from bulky water samples.

Key words PMBP, polyurethane foam, thorium, extraction, trace analysis, preconcentration.

《核化学与放射化学》1983年(第5卷)总目录

题 目	作 者	期	页
Ge(Li) 探测器测定14MeV中子引起 ²³⁸ U裂变 中稀土核素的裂变产额	李文新 孙彤玉 郑蔓芹 童天荣 孙秀华	2	176
冠醚介质中长链卤代烷烃与 ¹²⁵ I、 ⁸² Br的交换反 应	国毓智 刘伯里	1	1
碘的选择性吸附方法及其应用 I. 铜基铂对碘 的吸附和解吸性能	徐 新 罗学忠 肖 伦	1	9
铀的离子交换反应 I. 硫酸和盐酸介质中铀(VI) 在阳离子交换树脂上的化学状态	陶祖贻 赵爱民 佟文功	1	18
用HDEHP萃淋树脂分离铟和铊	范明娥 卢百铿	1	50
高分子冠状聚合物对痕量铀(VI)的选择性吸附 及其在分离中的应用	沈定米	1	53