

# 协同萃取体系的研究

## II. DMHMP和HEHEHP协同萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的机理

钱和生\* 包伯荣

(中国科学院上海原子核研究所)

本文研究了甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)和2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(HEHEHP)协同萃取硝酸铀酰。用斜率法测得协萃络合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HA}_2) \cdot \text{DMHMP}$ 。在 $20^\circ\text{C}$ 时(离子强度为0.5)协萃反应平衡常数 $\lg\beta_{12}=4.95$ 。并求得了热力学函数 $\Delta H$ 、 $\Delta Z$ 和 $\Delta S$ 分别为 $-2.50 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-2.75 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $8.61 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。依据锥角堆积模型讨论了协萃反应机理。

**关键词** DMHMP, HEHEHP,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 协同萃取, 平衡常数。

### 引言

2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(HEHEHP)系酸性磷类萃取剂。它可在较低酸度下萃取铀系元素,反萃液的酸度也较低,显示出很大的优点。Peppard等<sup>[1-2]</sup>曾报道在无机酸介质中用HEHEHP萃取铀和钍。文献中有关酸性磷类萃取剂的协同效应大多数集中于磷酸二(2-乙基己基)酯(HDEHP)。而HEHEHP与中性磷类萃取剂在硝酸介质中对铀酰的协同效应尚未见报道。本文在研究甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)与HEHEHP协同萃取硝酸铀<sup>[3]</sup>的基础上,观察了该协萃体系对硝酸铀酰的协萃效应。

### 实验部分

#### 1. 试剂

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ : 分析纯。配制成的溶液用重铬酸钾容量法标定。使用时稀释至铀浓度为 $7.76 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、硝酸浓度为 $0.50 \text{mol/l}$ 。

HEHEHP: 化学纯,上海试剂四厂产品,用铜盐结晶法纯化。

DMHMP: 上海有机化学研究所实验工厂产品。经减压蒸馏提纯。折光率1.4380,红外吸收光谱 $\nu_{\text{P-O}}$ 为 $1250 \text{cm}^{-1}$ 。

铀试剂III: 上海试剂三厂产品。配制成0.05%溶液。其余试剂均为分析纯。

\* 现在中国纺织大学测试中心工作。

1985年12月10日收到。

## 2. 仪 器

SHZ-82型水浴恒温振荡器, 江苏省太仓县医疗器械厂产品。UV-240型自动记录分光光度计。

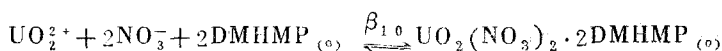
## 3. 实验操作

在磨口萃取平衡管内加入2.00ml水相和2.00ml有机相, 于恒温振荡器上振荡1h(平衡实验表明10min即达平衡), 离心分相。除温度实验外, 实验温度均为 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。水相中铀浓度用铀试剂III比色测定, 有机相中铀浓度用差减法求得。

## 实验结果和数据处理

### 1. DMHMP萃取U(VI)

DMHMP- $\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液从硝酸介质中萃取U(VI)的反应已证实为<sup>[4]</sup>



该萃取反应平衡常数

$$\beta_{10} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMHMP}]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{DMHMP}]_{(o)}^2} = \frac{D_1 Y}{[\text{NO}_3^-]^2[\text{DMHMP}]_{(o)}^2}$$

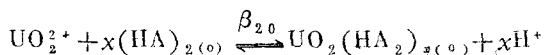
式中

$$D_1 = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMHMP}]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

Y表示水相中 $\text{UO}_2^{2+}$ 与 $\text{NO}_3^-$ 的络合度。 $Y = 1 + \beta_1[\text{NO}_3^-]$ , 其中 $\beta_1 = 0.3^{[5]}$ 。在本文实验条件下Y为1.15。实验中恒定温度( $20^\circ\text{C}$ )和水相离子强度( $\mu = 0.5$ ), 改变萃取剂DMHMP浓度, 测得一系列 $D_1$ 值。并由此计算出 $\lg \beta_{10} = 3.64$ 。

### 2. HEHEHP萃取U(VI)

HEHEHP在有机相中以二聚形式存在<sup>[6]</sup>。在硝酸介质中它对硝酸铀酰的萃取以下式表示



$$\beta_{20} = \frac{[\text{UO}_2(\text{HA}_2)_x]_{(o)}[\text{H}^+]^x}{[\text{UO}_2^{2+}][(\text{HA})_2]_{(o)}^x} = \frac{D_2 Y [\text{H}^+]^x}{[(\text{HA})_2]_{(o)}^x}$$

式中

$$D_2 = \frac{[\text{UO}_2(\text{HA}_2)_x]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

$(\text{HA})_2$ 表示酸性萃取剂HEHEHP的二聚物。 $\lg D_2$ 随 $\lg [(\text{HA})_2]_{(o)}$ 的变化关系示于图1, 所得直线斜率为1.9。萃取反应的平衡常数 $\lg \beta_{20} = 3.62$ 。

实验中还恒定有机相中HEHEHP浓度, 改变水相氢离子浓度(改变水相 $\text{NaNO}_3$ 浓度, 以维持离子强度恒定)。以 $\lg D_2$ 对 $\lg [\text{H}^+]$ 作图(图2), 得直线斜率为1.85。证实有机相中萃

合物为  $\text{UO}_2(\text{HA}_2)_2$ 。

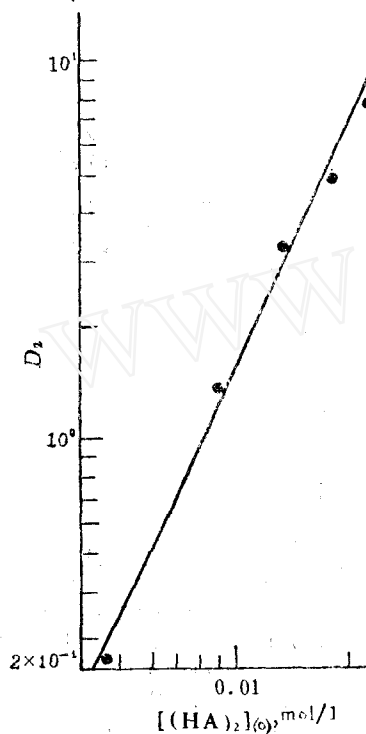


图1 HEHEHP- $\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液萃取  
U(VI)时  $\lg[(\text{HA})_2]_o \sim \lg D_1$  的关系

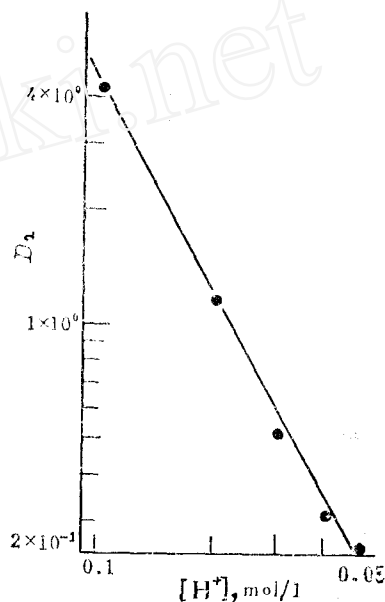


图2 HEHEHP- $\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液萃取  
U(VI)时  $\lg[\text{H}^+] \sim \lg D_1$  的关系

### 3. DMHMP-HEHEHP- $\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液协同萃取U(VI)

在硝酸体系中, DMHMP-HEHEHP- $\text{C}_6\text{H}_6$  对  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的协同萃取依据电中性原理可用下式表示

$$\begin{aligned} & \text{UO}_2^{2+} + (2-y)\text{NO}_3^- + x\text{DMHMP}_{(o)} + y(\text{HA})_{2(o)} \\ & \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2-y}(\text{HA}_2)_y \cdot x\text{DMHMP}_{(o)} + y\text{H}^+ \\ & \beta_{12} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2-y}(\text{HA}_2)_y \cdot x\text{DMHMP}]_{(o)} [\text{H}^+]^y}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{NO}_3^-]^{2-y} [\text{DMHMP}]_{(o)}^x [(\text{HA})_2]_{(o)}^y} \\ & = \frac{D_{12} Y [\text{H}^+]^y}{[\text{NO}_3^-]^{2-y} [\text{DMHMP}]_{(o)}^x [(\text{HA})_2]_{(o)}^y} \end{aligned}$$

式中

$$D_{12} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2-y}(\text{HA}_2)_y \cdot x\text{DMHMP}]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

协萃体系中  $\text{UO}_2^{2+}$  在两相中总分配比  $D_{\text{总}}$  等于 DMHMP, HEHEHP 单独萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的分配比  $D_1$ ,  $D_2$  及协同萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的分配比  $D_{12}$  之和, 即

$$D_{\text{总}} = D_1 + D_2 + D_{12}$$

实验中, 恒定温度 ( $20^\circ\text{C}$ ) 和离子强度 (0.5), 改变有机相中萃取剂 DMHMP 或 HEHEHP

的浓度,测得一系列 $D_{12}$ 总值,再计算出相对应的 $D_{12}$ 值,以 $\lg D_{12}$ 分别对 $\lg[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 及 $\lg[(\text{HA})_2]_{(o)}$ 作图,得图3和图4。由图求得直线斜率 $x$ 和 $y$ 均接近于1。

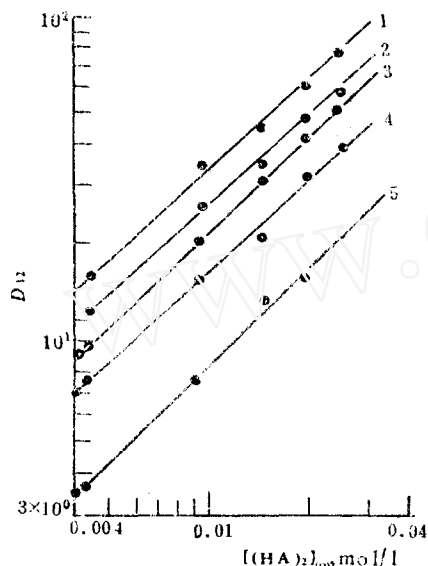


图3 DMHMP-HEHEHP协萃U(VI)时的 $\lg D_{12} \sim \lg[(\text{HA})_2]_{(o)}$ 的关系  
直线1,2,3,4,5的 $[(\text{HA})_2]_{(o)}$ 分别为:  
 $2.50 \times 10^{-2}, 2.00 \times 10^{-2}, 1.50 \times 10^{-2}, 1.00 \times 10^{-2}, 0.500 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,斜率分别为0.91,0.99,0.90,0.92,0.90。

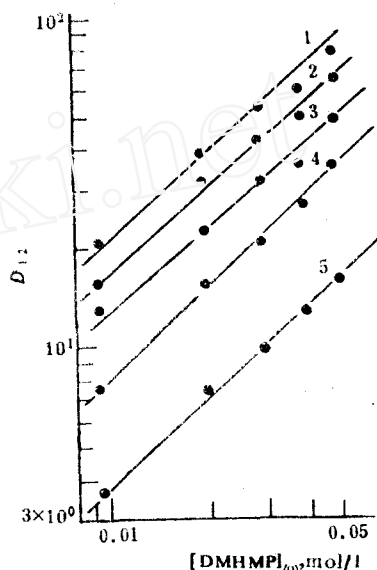
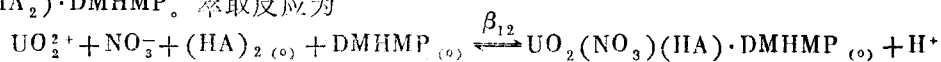


图4 DMHMP-HEHEHP协萃U(VI)时的 $\lg D_{12} \sim \lg[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 的关系  
直线1,2,3,4,5的 $[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 分别为:  
 $5.00 \times 10^{-2}, 4.00 \times 10^{-2}, 3.00 \times 10^{-2}, 2.00 \times 10^{-2}, 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,斜率分别为0.96,0.96,0.99,0.95,1.00。

为了验证萃取反应的 $y$ 值,恒定有机相中DMHMP浓度(0.01 mol/l)和HEHEHP浓度(0.01 mol/l),改变水相中氢离子浓度(离子强度恒定)。以 $\lg D_{12}$ 对 $\lg[\text{H}^+]$ 作图,直线斜率为0.92(图5)。与前述的方法所测得的 $y$ 值相吻合。由此,协萃体系所生成的萃合物为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_2 \cdot \text{DMHMP}$ 。萃取反应为



平衡常数 $\lg \beta_{12}$ 平均值为4.95。

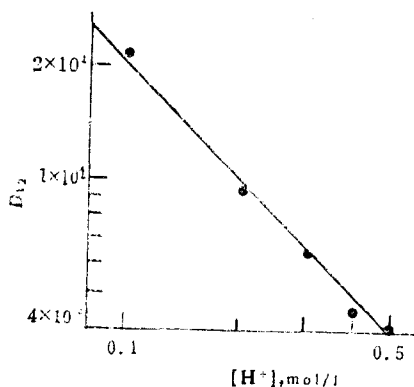


图5 DMHMP-HEHEHP-C6H6协萃U(VI)时 $\lg D_{12} \sim \lg[\text{H}^+]_{(o)}$ 的关系

SAS为0.80的 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 萃合物,由于它的立体角系数和处于稳定区与非稳定区的分界线,

李醒夫等<sup>[7-8]</sup>曾经以配位数立体角系数和稳定规律解释萃合物结构。萃合物 $\text{MA}_n\text{B}_m\text{C}_p$ 的立体角系数和SAS表征金属离子M周围配位体的堆积程度。SAS值呈现一稳定区间。包括两个氧原子在内的铀酰离子所形成的萃合物的SAS稳定值范围为 $0.90 \pm 0.10$ 。其它配位体可占据的SAS仅为0.50。以双齿成键方式的配位原子 $\text{NO}_3^-$ 的 $\text{SAF}=0.155$ ,配位体 $\text{>P=O}$ 第一级 $\text{SAF}=0.10$ 。因此,本体体系所研究的萃合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMHMP}$ 、 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_2 \cdot \text{DMHMP}$ 的SAS计算值分别为0.91,0.80和0.855。

因而该萃合物中可能包含水分子。当有协同萃取剂存在时,水分子可能被萃取剂所取代。

#### 4. DMHMP、HEHEHP及DMHMP-HEHEHP萃取体系的热力学函数 $\Delta H$ , $\Delta Z$ 和 $\Delta S$ 的测定

实验测定了0.05mol/l DMHMP,0.015mol/l HEHEHP和0.02mol/l DMHMP-0.015mol/l HEHEHP- $C_6H_6$ 溶液体系在各种温度下萃取U(VI)的分配比,由此计算了上述体系不同温度时的平衡常数。以 $\lg\beta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(图6和7),求得直线斜率。依据Van't Hoff方程求出各个萃取体系的反应焓变值 $\Delta H$ ,由萃取平衡常数 $\lg\beta$ 求得自由能 $\Delta Z$ 和焓变值 $\Delta S$ 。其值列于表1。

表1 DMHMP, HEHEHP 和 DMHMP-HEHEHP 萃取体系的热力学函数

函 数	0.05mol/l DMHMP	0.015mol/l HEHEHP	0.02mol/l DMHMP 0.015mol/l HEHEHP
$\Delta H, J \cdot mol^{-1}$	$-2.22 \times 10^4$	$-0.604 \times 10^4$	$-2.50 \times 10^4$
$\Delta E, J \cdot mol^{-1}$	$-2.02 \times 10^4$	$-2.02 \times 10^4$	$-2.75 \times 10^4$
$\Delta S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	-6.62	+48.4	+8.61

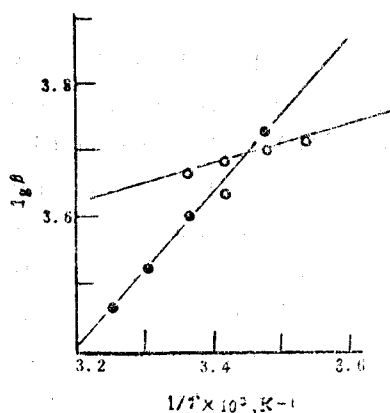


图6  $\lg\beta_{10}$ 和 $\lg\beta_{20} \sim \frac{1}{T}$ 的关系

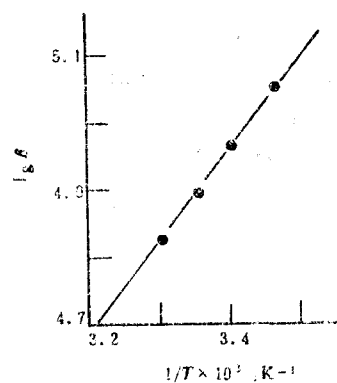


图7  $\lg\beta_{12} \sim \frac{1}{T}$ 的关系

#### 参 考 文 献

- [1] Peppard, D.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1387 (1962).
- [2] Peppard, D.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 979 (1962).
- [3] 钱和生等, *核化学与放射化学*, 8, 153 (1986).
- [4] 夏源贤等, *核化学与放射化学*, 7, 147 (1985).
- [5] 高宏成等, *北京大学学报(自然科学版)*, 4, 20 (1979).
- [6] Peppard, D.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231 (1958).
- [7] 李醒夫等, 堆积饱和原理——铜系元素的萃取化学规律研究, 放射化学分离会议论文集, 河北承德, 1984年。
- [8] 丁郁文等, U, Th, Lu-PMBP-TOPO体系协萃机理——量热法、萃取法、Karl Fisher法与锥角模型对协萃规律的探讨, 放射化学分离会议论文集, 河北承德, 1984年。

# INVESTIGATION OF SYNERGISTIC EXTRACTION SYSTEM

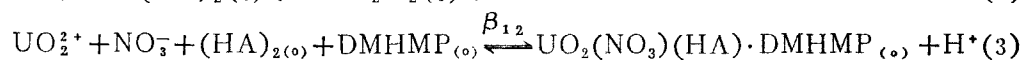
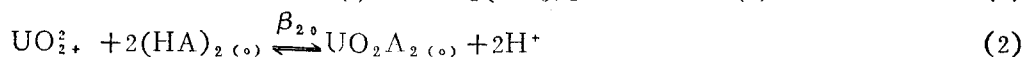
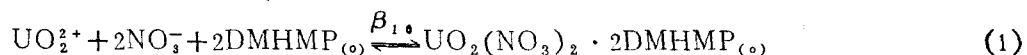
## II. SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANIUM NITRATE BY DMHMP AND HEHEHP

QIAN HESHENG    BAO BORONG

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

### ABSTRACT

In the synergistic extraction of uranium nitrate with binary system of di-(1-methyl heptyl) methyl phosphate(DMHMP) and 2-ethyl hexyl 2-ethyl hexyl phosphonic acid(HEHEHP), there are three kinds of equilibria:



The equilibrium constants of DMHMP, HEHEHP and binary synergistic extraction are determined to be  $\lg\beta_{10}=3.64$ (DMHMP),  $\lg\beta_{20}=3.62$ (HEHEHP),  $\lg\beta_{12}=4.95$ (DMHMP-HEHEHP). By determining the effect of temperature on the distribution ratio,  $\Delta H$ ,  $\Delta Z$ , and  $\Delta S$  of synergistic extraction are evaluated to be  $-2.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-2.75 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $8.61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . The extraction mechanism of uranium nitrate are discussed. A possible structure of the synergistic extracting complex is proposed based on a cone-angle model.

**Key words** DMHMP, HEHEHP,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , Synergistic extraction equilibrium constants.