

高铈酸根与铀酰离子络合作用的研究

饶林峰

(中国原子能科学研究院, 北京)

G. R. CHOPPIN

(美国佛罗里达州立大学)

采用二壬基萘磺酸-正庚烷从不同浓度的高铈酸钠溶液中萃取铀酰离子, 测得高铈酸根与铀酰离子的络离子稳定常数为 $\beta_{\text{UO}_2\text{ReO}_4^-} = 0.41 \pm 0.07$ ($\mu = 1.0$, $T = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)。根据高铈酸根与高铈酸根在化学上的相似性, 本工作的结果可用来近似地估计高铈酸根与铀酰离子络合作用的强弱。

关键词 络离子稳定常数, 铀酰离子, 高铈酸根, 高铈酸根, 溶剂萃取。

一、引言

辐照后的铀燃料元件溶于硝酸后, 裂变产物⁹⁹Tc以高铈酸根阴离子 (TcO_4^-)形式存在于溶解液中^[1]。 TcO_4^- 的存在对于铀和钚等金属离子的萃取行为有何影响, 是进行后处理工艺研究时值得考虑的课题。尤其是当⁹⁹Tc具有高裂变产额时, TcO_4^- 与金属阳离子的相互作用是令人感兴趣的。文献[1,2]报告了可能存在于有机相的如 $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3)(\text{TBP})_2$ 和 $\text{MTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$ 形式的混合络合物种, 但未给出 TcO_4^- 与金属离子结合能力强弱的定量数据。文献中至今还没有报告过对于水溶液中 TcO_4^- 与金属离子相互作用的热力学研究工作, 可能是因为存在两方面的困难: 其一, 由于⁹⁹Tc的放射性, 不便于进行常量水平的研究; 其二, 预期这种络合作用是不强的, 从而对实验技术有较高要求。在本工作中, 采用 ReO_4^- 对于 TcO_4^- 进行化学模拟, 克服了上述第一方面的困难。在工作初期阶段, 曾尝试利用 AnO_2^{2+} 离子选择电极^[3], 采用电位法测定 $\text{UO}_2\text{ReO}_4^-$ 络离子稳定常数。实验表明, 由于电位测量系统所受外界干扰以及仪器本身的电位漂移, 该法不适用于研究这样的弱络合作用。后来, 改用二壬基萘磺酸-正庚烷/1 mol/l ($\text{NaClO}_4 + \text{NaReO}_4$) 体系分配系数法测定了 $\beta_{\text{UO}_2\text{ReO}_4^-}$, 从而为估计 TcO_4^- 与 UO_2^{2+} 等金属离子络合作用的强弱提供了参考数据。

二、实验部分

1. 试剂 二壬基萘磺酸 (HDNNS, 简称HD); 分子式为 $(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$, 试剂级, 美国 R. T. Vanderbilt 公司出品。将市售HD溶于试剂级的正庚烷配成有机相溶液, 按照文献[4]所述方法用标准KOH标定而得出其克式量浓度。²³³U示踪剂; 高纯度的²³³UO₂由美国

1985年11月27日收到。

橡树岭实验室提供。先将 UO_2 溶于浓硝酸,再用高氯酸蒸发数次赶走硝酸,最后用氢氧化钠和高氯酸调节所得 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 溶液的pH值,备用。高铼酸钠(NaReO_4): 99.95%, Alfa Products公司出品。高氯酸钠(NaClO_4): 试剂级, Aldrich公司出品。Handifluor液体闪烁溶液: Mallinckrodt公司出品。

2. 仪器 采用配有Au-Si面垒型半导体探测器的Canberra-80系列多道分析器鉴定 ^{233}U 的 α 放射性纯度。采用Packard 3320型液体闪烁谱仪测量 α 放射性强度。采用Corning组合pH电极在Corning 130型pH计上测量pH值。

3. 实验方法 用作萃取剂的HD-正庚烷溶液在使用前需与一定pH值的 1 mol/l NaClO_4 溶液振荡平衡数次,直至水相pH值不再改变为止。萃取过程在容积为 20 ml 的萃取瓶中进行,水相及有机相的体积均为 3.00 ml 。萃取瓶被封装在塑料袋中,置于恒温水浴($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)中振荡 12 h 。静置分相后分别取 0.500 ml 有机相和水相进行液体闪烁测量。

4. 数据处理 UO_2^{2+} 在两相中的分配系数 D 与一级络合离子 $\text{UO}_2\text{ReO}_4^-$ 稳定常数 β 之关系为

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta}{D_0} [\text{ReO}_4^-] \quad (1)$$

式中 D_0 为水相中不含有 ReO_4^- 时, UO_2^{2+} 在两相中的分配系数。对实验数据作最小二乘法分析即可得出 β 。本工作中的数据处理在Z-80微处理机上进行,所用程序由M. Cacceti博士提供。

三、实验结果和讨论

1. 萃取机理的探讨

将水相pH值维持在 2.00 ,测定 UO_2^{2+} 在不同浓度的HD-正庚烷和水相(1 mol/l NaClO_4)之间的分配系数,结果示于图1。维持有机相中 $[\text{HD}] = 6 \times 10^{-3}\text{ F}$ (克式量浓度)测定 UO_2^{2+} 在有机相和具有不同pH值的水相之间的分配系数,结果示于图2。

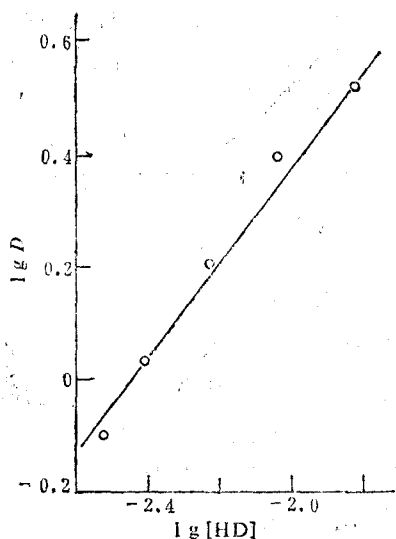


图1 $\lg D - \lg [\text{HD}]$
水相pH=2.00。

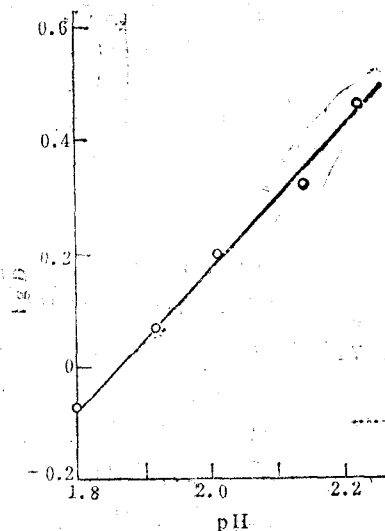


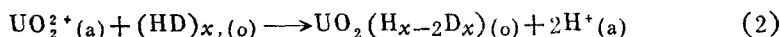
图2 $\lg D - \text{pH}$
有机相 $[(\text{HD})_x] = 6 \times 10^{-3}\text{ F}$ 。

经最小二乘法分析得出如下关系式:

$$\lg D = 2.21 + (0.91 \pm 0.07) \lg [HD]$$

$$\lg D = -2.31 + (1.24 \pm 0.08) \text{pH}$$

由此可对HD-正庚烷萃取 UO_2^{2+} 的机理作以下讨论。在此体系中, HD作为一种液体阳离子交换剂。在含有水份的有机溶剂如正庚烷和苯中, HD会形成胶态分子团^[6]。当此萃取剂完全是氢型时, 萃取方程式可写为



按照这一萃取方程式, 应有

$$\lg D = \lg K + \lg [(\text{HD})_{\text{x}}] + 2\text{pH} \quad (3)$$

式(3)中 D 为 UO_2^{2+} 的分配系数, K 为萃取反应(2)的平衡常数。按照式(3), $\lg D - \lg [(\text{HD})_{\text{x}}]$ 直线的斜率应为1, 而图1所示的实验结果为 0.91 ± 0.07 , 符合此机理, 按照式(3), $\lg D - \text{pH}$ 直线的斜率应为2。但图2所示的实验测得斜率为 1.24 ± 0.08 。对此偏差可作如下解释: 有证据表明, 在萃取前使HD-正庚烷与 1 mol/l NaClO_4 溶液预平衡时, 一部分HD已由 H^+ 型转化为 Na^+ 型^[6]。转化的程度由溶液的pH值决定。在萃取过程中, UO_2^{2+} 从有机相中取代出来的并不完全是 H^+ , 而有一部分是 Na^+ 。这样, 每个 UO_2^{2+} 离子取代出来的 H^+ 离子数将小于式(2)中所给出的数值, 从而使 $\lg D - \text{pH}$ 直线的斜率小于2。

2. 分配系数 D 与水相 ReO_4^- 浓度的关系

实验结果示于图3。图中每个实验点均为2—3份平行样品的平均值,

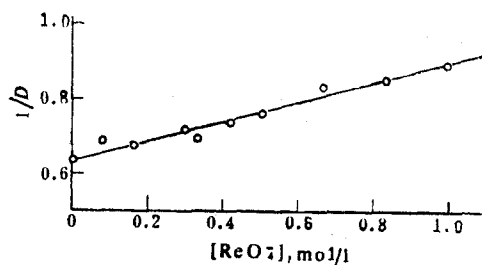


图3 $\frac{1}{D} - [\text{ReO}_4^-]$

$[(\text{HD})_{\text{x}}] = 6 \times 10^{-3} F, \text{pH} = 2.00$ 。

平衡常数可写为

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{H}_{\text{x}-2}\text{D}_{\text{x}})]_{\text{o}} \cdot \gamma_1 \cdot a_{\text{H}^+}^2}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{a}} \cdot \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot [(\text{HD})_{\text{x}}]_{\text{o}} \cdot \gamma_2} = D \cdot \frac{\gamma_1 \cdot a_{\text{H}^+}^2}{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot [(\text{HD})_{\text{x}}]_{\text{o}} \cdot \gamma_2}$$

其中 γ_1 和 γ_2 分别为有机相中的物种 $\text{UO}_2(\text{H}_{\text{x}-2}\text{D}_{\text{x}})$ 和 $(\text{HD})_{\text{x}}$ 的活度系数, 可以认为它们不受水相介质组成变化的影响。由于 $[(\text{HD})_{\text{x}}] \gg [\text{UO}_2^{2+}]$, 可以认为 $[(\text{HD})_{\text{x}}]$ 在萃取过程中保持不变。基于以上考虑, 可以推得当水相中不存在络合作用时, 铀酰在两相中的分配系数与 $\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2$ 成正比。考虑到 $(\text{HD})_{\text{x}}$ 中有一部分 H^+ 已被 Na^+ 取代, 每一个 UO_2^{2+} 从有机相中交换出来的 H^+ 和 Na^+ 离子数分别为1.24和0.76, 更合理的关系式应为:

$$D \propto \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} / (a_{\text{H}^+}^{1.24} \cdot a_{\text{Na}^+}^{0.76})$$

从直线的斜率和截距, 按照式(1)可计算出络离子稳定常数 $\beta_{\text{UO}_2\text{ReO}_4^-} = 0.41 \pm 0.07$ 。

在本工作中, 虽然水相的离子强度保持恒定($\mu = 1.0 \text{ mol/l}$), 但是水相介质的组成发生了变化(从 $1.0 \text{ mol/l NaClO}_4$ 改变为 $1.0 \text{ mol/l NaReO}_4$)。因此, 在解释实验结果时有必要考虑“介质效应”^[7]。按照Harned规则, 在混合强电解质体系中物种的平均活度系数之对数为介质组成变化的线性函数。在本工作所采用的体系中, 萃取反应(2)的活度平衡

由于在实验过程中所有水相的pH值相同, 所以 a_{H^+} 维持恒定。而 $a_{Na^+} = [Na^+] \cdot \gamma_{Na^+}$, $[Na^+]$ 也是恒定值 (1.0 mol/l)。所以 $D \propto \gamma_{UO_2^{2+}} / \gamma_{Na^+}^{0.76}$ 。

如果能够运用Harned规则计算出 UO_2^{2+} 和 Na^+ 在此混合电解质体系中的活度系数之变化, 就可以判断介质效应对分配系数的影响。遗憾的是文献中缺乏 $NaClO_4/NaReO_4$ 体系的数据, 因而目前还不可能作这种计算。文献[8]报道了测定三价镧系离子与 NO_3^- 和 Cl^- 的络合稳定常数的工作, 并讨论了1 mol/l $HClO_4/HCl$ 和1 mol/l $HClO_4/HNO_3$ 体系中的介质效应。在所讨论的几种情况中, 介质效应所引起的物种活度系数的变化都很微小, 不足以对分配系数产生明显的影响。当然, 这样的讨论是否适用于本工作中采用的混合电解质体系, 还有待进一步的实验来检验。

本工作在美国佛罗里达州立大学化学系G.R.Choppin教授的实验室完成。

参 考 文 献

- [1] Lieser, K.H.et al., *Radiochim. Acta*, **28**, 97(1981).
- [2] Pruett, D.J.et al., *Radiochim. Acta*, **34**, 203(1983).
- [3] Bertrand, P.A.et al., *Anal. Chem.*, **55**, 364(1983).
- [4] White, J.M.et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 255(1960).
- [5] Kaufman, S.et al., *J. Colloid Sci.*, **10**, 139(1955).
- [6] Wang, S.M.et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2093(1965).
- [7] Harned, H.S.et al., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Corp., New York, N.Y., 3rd ed., 1958, Chap.14.
- [8] Choppin, G.R.et al., *Inorg. Chem.*, **4**, 1250(1965).

THE STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN PERRHENATE AND URANYL IONS

RAO LINFENG

(*Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275, Beijing*)

G.R. CHOPPIN

(*Florida State University, USA*)

ABSTRACT

The stability constant of the complex $UO_2ReO_4^+$ is measured to be 0.41 ± 0.07 ($\mu = 1.0 \text{ mol/l}$) with solvent extraction of uranyl ion by HDNNS (dinonyl naphthalene sulfonic acid) -heptane from an aqueous solution of perrhenate in different concentrations. The result of this work can be used for the estimation of the strength in the complexation between pertechnetate and uranyl ions, since pertechnetate and perrhenate are chemical analogs.

Key words Complexation stability constant, Uranyl ion, Perrhenate, Pertechnetate, Solvent extraction.