

# 杯冠化合物在处理高放废液中的应用( )

## ——稀释剂对异丙氧基杯[4]冠-6 萃取性能的影响

朱晓文, 王建晨, 宋崇立

(清华大学 核能技术设计研究院, 北京 100084)

**摘要:** 选择了 15 种单一稀释剂和 4 种混合稀释剂, 分别研究它们对异丙氧基杯[4]冠-6 的溶解性能和在不同酸度下对异丙氧基杯[4]冠-6 萃取铯的影响。研究表明: 正辛醇、苯甲醇、环己酮、硝基苯基甲基醚做稀释剂时可较好萃取铯离子, 萃取体系对于模拟高放废液中其它离子的萃取率很低。

**关键词:** 杯冠化合物; 稀释剂; 萃取; 铯

**中图分类号:** TL241.14      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6931(2004)01-0021-04

# Novel Extractant Calixcrown Used in High-level Liquid Waste( )

## ——Extractive Capability of Bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6 in Different Solvents

ZHU Xiao-wen, WANG Jian-chen, SONG Chong-li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The distribution coefficient of cesium by bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6 in fifteen pure and four mixed diluents is studied. When bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6 is dissolved in octylalcohol, benzyl alcohol, cyclohexanone and 1-methoxy-2-nitrobenzene, respectively, the extractive performance is good.

**Key words:** calixcrown; diluents; extraction; cesium

杯冠化合物合成困难,为了减少用量,最初采用支撑液膜的方式研究它对金属离子的选择性能。用表面张力大、粘度高、不溶于水、高沸点的硝基苯基辛基醚作溶剂可提高液膜稳定性<sup>[1]</sup>。杯冠化合物易溶于二氯甲烷和氯仿,这两者已成为研究杯冠化合物对金属离子选择性的常用溶剂<sup>[2,3]</sup>。法国 Dozol 小组<sup>[4,5]</sup>研究了系列杯冠化合物在硝基苯基己基醚、TPH(四聚丙烯烃)中萃取铯离子的性能。美国橡树岭国

家实验室给出了 BOB Calix/ Isopar L/ Cs-3 体系从高放废液中去除铯离子的流程图<sup>[6]</sup>。到目前为止,尚未见文献详细报道稀释剂对杯冠化合物萃取铯离子的影响。

本工作从烷烃、氯代烃、醇类、酯类、酮类、醚类等溶剂中筛选 15 种单一稀释剂和 4 种混合稀释剂,分别研究它们对异丙氧基杯[4]冠-6(简称 iPr-C[4]C6)的溶解性能和不同酸度下对异丙氧基杯[4]冠-6 萃取铯的影响。

收稿日期:2002-08-12;修回日期:2002-10-10

作者简介:朱晓文(1974—),女,山东阳信人,博士研究生,应用化学专业

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

不同稀释剂的 0.01 mol/L iPr-C[4]C6 溶液,不同酸度的 5 mmol/L 铯离子水溶液,模拟高放废液,均用分析纯试剂配制。iPr-C[4]C6 自行制备,纯度大于 97%。

EKCON700A NaI(Tl)井型 计数器,IRIS Advantage ICP 分析仪。

### 1.2 试验方法

控制温度为(25 ±0.1) ;取 0.5 mL 相应酸度的铯离子水溶液,加入适量示踪剂<sup>137</sup>Cs,加入 0.5 mL 萃取剂溶液,室温下搅拌萃取 10 min;离心分相,分别取适量水相和有机相,用 EKCON700A NaI(Tl)井型 计数器测定铯离子含量;计算分配比  $D$ 。 $D = \text{有机相 计数值} / \text{水相 计数值}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EXCON700A NaI(Tl)井型 计数器测量<sup>137</sup>Cs 的参数条件

将 计数器设定为:高压 - 1 kV,道宽 0.5 V,微分下测量,下阈值由 0 按 0.5 V 递增至 10 V。在此条件下,分别测量本底、含<sup>137</sup>Cs 的水相和有机相的 1 min 计数。结果示于图 1。

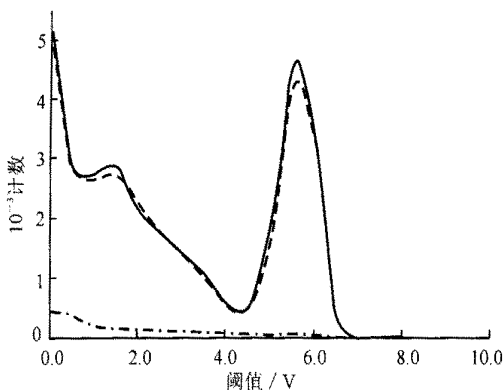


图 1 计数器测量<sup>137</sup>Cs 的参数条件选择

Fig. 1 Preferences of arithmometer for <sup>137</sup>Cs  
点划线——本底;虚线——水相;实线——有机相

由图 1 可看出,无论是水相还是有机相,<sup>137</sup>Cs 光电峰阈值均处于 4.5 ~ 7.0 V 范围内。所以,将 EKCON700A NaI(Tl)井型 计数器测量<sup>137</sup>Cs 的参数条件定为:高压 - 1 kV;下阈值 4.5 V;道宽 2.5 V;微分档测量。

### 2.2 稀释剂选择

1) 不同稀释剂对二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 的溶解性能

二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 分子量较大,含有醚键和 4 个苯环,从结构上分析,它应易溶于含有苯环和醚键的溶剂。从烷烃、氯代烃、醇类、酯类、酮类、醚类等溶剂中筛选的 15 种单一稀释剂和 4 种混合稀释剂对二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 的溶解性能(溶液为 0.01 mol/L)如下:甲苯、二氯甲烷、氯仿、苯甲醇、环己酮、MIB K、乙酸丁酯、苯甲醚,迅速全溶;异戊醇、正辛醇、TBP、硝基苯甲醚,加热后迅速全溶;己烷、煤油、N<sub>235</sub>,加热后缓慢溶解;20%乙二醇/正辛醇、30% TBP/正辛醇、30% TBP/煤油,加热后溶解;30% TRPO/煤油,加热后浑浊。

可见:不含苯环的烷烃的溶解性能较差;含苯环的溶剂以及氯代烃和酮类的溶解性能较好;在加热条件下,醇类和酯类相对容易溶解。

2) 不同稀释剂对二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 萃取 Cs<sup>+</sup> 的影响

经 TRPO 流程处理过的高放废液中的 Cs<sup>+</sup> 浓度约为 5 mmol/L。据此,将水相定为不同酸度的 5 mmol/L Cs<sup>+</sup> 水溶液,有机相为 0.01 mol/L 的 iPr-C[4]C6 溶液。实验室中的萃取结果列于表 1。

表 1 所列结果表明:以烷烃类为稀释剂时,因己烷和煤油对二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 的溶解性能差,在较高酸度下,酸的竞争溶解导致萃取剂的析出,使得对铯离子基本丧失萃取能力;甲苯含有苯环, $c_0(\text{H}^+) > 2.0 \text{ mol/L}$  时,甲苯被硝化,导致萃取性能不佳。

就氯代烷烃类而言,以二氯甲烷作稀释剂时,铯离子的分配比随酸度升高而升高,初始酸度  $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$  下的铯离子萃取率为 50%;用氯仿作稀释剂时,即使  $c_0(\text{H}^+)$  升至 4.0 mol/L,铯离子的萃取率仍然不高。此外,这两种稀释剂的挥发性强,不适宜实际应用。

醇类用作稀释剂时的铯离子萃取性能较好;苯甲醇作稀释剂时, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$  条件下的铯离子萃取率大于 97%,在  $c_0(\text{H}^+) = 0.1 \sim 4.0 \text{ mol/L}$  范围内,苯甲醇未显现出硝化现象;异戊醇和正辛醇作为稀释剂时的分相较好。

表1 不同稀释剂对二(2-丙氧基)杯[4]冠-6萃取Cs<sup>+</sup>的影响  
Table 1 Distribution coefficient of cesium with iPr-C[4]C6 in different solvents

稀释剂	不同初始酸度 $c_0(\text{H}^+)$ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) 下对 Cs <sup>+</sup> 的分配比					备注
	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	
己烷	$2.4 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$	$c_0(\text{H}^+) = 4.0 \text{ mol/L}$ 萃取剂析出
煤油	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$c_0(\text{H}^+) = 4.0 \text{ mol/L}$ 萃取剂析出
甲苯	0.073	0.20	0.27	0.92	0.93	$c_0(\text{H}^+) > 2.0 \text{ mol/L}$ 被硝化
二氯甲烷	0.43	0.52	1.2	3.1	3.9	挥发性过大
氯仿	0.073	0.16	0.25	0.46	0.90	挥发性大
异戊醇	1.9	3.2	4.5	5.6	6.3	分相好
正辛醇	0.55	1.0	1.8	3.3	4.0	分相好
苯甲醇		19.9	34.9	11.2	5.4	密度和水相相近
环己酮	1.3	2.7	5.2	9.4	10.1	$c_0(\text{H}^+) = 4.0 \text{ mol/L}$ 水溶性大
MIBK	0.14	0.46	1.0	4.1	5.8	分相好
乙酸丁酯	$6.5 \times 10^{-3}$	0.028	0.099	0.45	2.4	
TBP	0.072	0.11	0.38	0.75	2.3	
N <sub>235</sub>	$4.6 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	0.080	0.18	1.6	$c_0(\text{H}^+) = 4.0 \text{ mol/L}$ 被硝化
苯甲醚	0.089	0.28	0.44	1.5	2.4	$c_0(\text{H}^+) > 2.0 \text{ mol/L}$ 被硝化
硝基苯甲醚	13.1	32.3	35.3	22.0	5.1	$c_0(\text{H}^+) > 1.0 \text{ mol/L}$ 被硝化
20%乙二醇/正辛醇	0.66	1.8	2.9	4.3	6.1	分相好
30%TBP/正辛醇	0.24	0.55	0.96	1.8	3.3	
30%TBP/煤油	$8.8 \times 10^{-4}$	0.014	0.32	0.12	0.55	
30%TRPO/煤油	$1.3 \times 10^{-3}$	0.013	0.043	1.18	1.0	

当用环己酮和 MIBK 作为稀释剂时,  $c_0(\text{H}^+) = 1.0$  和  $2.0 \text{ mol/L}$  条件下的铯离子萃取率在 80% 以上; MIBK 的闪点为 24, 从安全性考虑, MIBK 不适宜应用于高放废液处理。

酯类、胺类作稀释剂对铯的萃取效果均不理想。

苯甲醚作稀释剂的萃取效果不佳。硝基苯甲醚作稀释剂时,  $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$  条件下的铯离子萃取效率在 97% 以上。但以硝基苯甲醚作稀释剂时, 在  $1.0 \text{ mol/L}$  酸度下, 硝基苯甲醚已被硝化, 并出现乳化现象。

总体看来, 当  $\text{HNO}_3$  浓度不高时,  $\text{NO}_3^-$  的同离子效应起主导作用, 因而, 酸度升高, 铯离子分配比随之增大; 在高酸度下, 对某些稀释剂, 如苯甲醇和硝基苯甲醚,  $\text{HNO}_3$  的竞争萃取起主导作用, 从而导致铯离子的分配比降低。

### 3) 二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 对模拟高放废

液中各种离子的萃取

分别选择正辛醇、苯甲醇、环己酮和硝基苯甲醚作为稀释剂, 配制  $0.05 \text{ mol/L}$  二(2-丙氧基)杯[4]冠-6 溶液, 研究  $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$  下模拟高放废液中各种离子的萃取。以 ICP-AES 法测定萃取前后水相中 Cs<sup>+</sup> 的浓度, 结果列于表 2。

研究表明, 无论是哪种稀释剂, 萃取体系对 K<sup>+</sup> 离子均有一定的萃取。以正辛醇作为稀释剂的分相效果很好, 水相和有机相萃取前后的颜色无变化, 对高放废液中的其他离子萃取率很低。以苯甲醇作稀释剂的情况与正辛醇的相似。环己酮作稀释剂时出现第三相。以硝基苯甲醚作为稀释剂, 萃取后的水相和有机相均变为棕黄色, 萃取分相后有机相混浊, 可能是稀释剂被硝化的缘故。

表2 二(2-丙氧基)杯[4]冠-6对模拟高放废液中各种离子的萃取

Table 2 Distribution coefficient of various ions in simulated HLLW with iPr-C[4]C6

离子	离子浓度/ (g L <sup>-1</sup> )	离子在不同体系下的分配比 <i>D</i> 及与铯离子的分离系数							
		正辛醇/iPr-C[4]C6		苯甲醇/iPr-C[4]C6		环己酮/iPr-C[4]C6		硝基苯甲醚/iPr-C[4]C6	
		<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>D</i>
Al <sup>3+</sup>	7.44	8.9 × 10 <sup>-4</sup>	7.4 × 10 <sup>3</sup>	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	2.0 × 10 <sup>4</sup>	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>4</sup>	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	9.9 × 10 <sup>4</sup>
Cr <sup>3+</sup>	0.88	1.4 × 10 <sup>-3</sup>	4.8 × 10 <sup>3</sup>	6.4 × 10 <sup>-4</sup>	3.4 × 10 <sup>4</sup>	2.1 × 10 <sup>-4</sup>	6.9 × 10 <sup>4</sup>	2.1 × 10 <sup>-4</sup>	1.4 × 10 <sup>5</sup>
Fe <sup>3+</sup>	8.66	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	3.6 × 10 <sup>3</sup>	9.5 × 10 <sup>-4</sup>	2.3 × 10 <sup>4</sup>	7.9 × 10 <sup>-4</sup>	1.8 × 10 <sup>4</sup>	3.2 × 10 <sup>-4</sup>	9.2 × 10 <sup>4</sup>
K <sup>+</sup>	0.35	0.15	43.6	0.34	64.6	0.69	21.37	0.19	1.5 × 10 <sup>2</sup>
La <sup>3+</sup>	0.26	2.9 × 10 <sup>-4</sup>	2.3 × 10 <sup>4</sup>	< 1 × 10 <sup>-5</sup>	> 1 × 10 <sup>6</sup>	< 1 × 10 <sup>-5</sup>	> 1 × 10 <sup>6</sup>	< 1 × 10 <sup>-5</sup>	> 1 × 10 <sup>6</sup>
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.46	0.13	48.76	0.041	5.3 × 10 <sup>2</sup>	5.7 × 10 <sup>-5</sup>	2.6 × 10 <sup>3</sup>	5.6 × 10 <sup>-5</sup>	5.3 × 10 <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup>	17.5	0.010	6.3 × 10 <sup>2</sup>	0.013	1.7 × 10 <sup>3</sup>	0.029	4.9 × 10 <sup>2</sup>	4.6 × 10 <sup>-3</sup>	6.4 × 10 <sup>3</sup>
Nd <sup>3+</sup>	1.39	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	5.0 × 10 <sup>3</sup>	2.4 × 10 <sup>-3</sup>	9.1 × 10 <sup>3</sup>	4.9 × 10 <sup>-3</sup>	3.0 × 10 <sup>3</sup>	8.6 × 10 <sup>-4</sup>	3.4 × 10 <sup>4</sup>
Ni <sup>2+</sup>	2.96	2.4 × 10 <sup>-3</sup>	2.8 × 10 <sup>3</sup>	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	7.8 × 10 <sup>3</sup>	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	5.3 × 10 <sup>3</sup>	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>5</sup>
Pr <sup>3+</sup>	0.20	< 1 × 10 <sup>-5</sup>	> 1 × 10 <sup>6</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>4</sup>	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	5.9 × 10 <sup>3</sup>	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	2.6 × 10 <sup>4</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0.31	2.9 × 10 <sup>-4</sup>	2.2 × 10 <sup>4</sup>	4.6 × 10 <sup>-4</sup>	4.8 × 10 <sup>4</sup>	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	5.9 × 10 <sup>4</sup>	2.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.1 × 10 <sup>5</sup>
Cs <sup>+</sup>	1.24	6.56		22.18		14.69		29.62	

### 3 小结

作为溶剂萃取用的稀释剂,一般从以下3个方面考察:一是水力学性能应适合液液萃取,并需考察密度、粘度、乳化性和分相难易程度;二是合适的萃取率和反萃率,对其他共存离子的选择性,是否生成第三相;三是安全性,考察溶剂的闪点、毒性等。本工作所筛选的15种单一稀释剂和4种混合稀释剂对异丙氧基杯[4]冠-6的溶解性能和不同酸度下体系对铯的萃取能力的研究表明:正辛醇、苯甲醇、环己酮、硝基苯甲醚做为稀释剂时均可较好萃取铯;应用于模拟高放废液时,以正辛醇和苯甲醇为最好。

### 参考文献:

- [1] Hill C, Dozol JF, Lamare V, et al. Nuclear Waste Treatment by Means of Supported Liquid Membranes Containing Calixcrown Compounds[J]. J Inclu Phen Mole Recog Chem, 1994, 19(1~4): 399~408.
- [2] Casnati A, Pochini A, Ungaro R, et al. Synthesis, Complexation, and Membrane Transport Studies of

1,3-alternate Calix[4]arene-crown-6 Conformers: A New Class of Cesium Selective Ionophores[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 2767~2777.

- [3] Kim JS, Lee KW, Sim W, et al. Calix[4]arenes Bridged With Two Different Crown Ether Loops: Influence of Crown Size on Metal Ion Recognition [J]. J Inclu Pheno Macro Chem, 2000, 37: 359~370.
- [4] Dozol JF, Schwing-Weill MJ, Arnaud-Neu F, et al. Extraction and Selective Separation of Long Lived Nuclides by Functionalized Macrocyclic [A]. European Commission Nuclear Science and Technology (1994~1998), EUR 19605 EN[C]. [s.l.]: European Atomic Energy Community, 1998. 17~27.
- [5] Simon N, Eymard S, Tokurnois B, et al. Caesium Extraction From Acidic High-level Liquid Waste With Functionalized Calixarenes [M/CD]. Avignon, France: [s. n.], 2000-02-06.
- [6] Bruce AM, Peter VB, Latitia HD, et al. Solvent Extraction of Tc and Cs From Alkaline Nitrate Wastes [A]. ISEC '99 [C]. Barcelona, Spain: ISEC, 1999. 1365~1370.