

钍的萃取化学 (II)

磷酸三丁酯萃取硝酸钍时稀释剂的影响

朱耀华 陆 柱 苏元复

(华东化工学院)

本文研究以磷酸三丁酯来萃取硝酸钍时,不同稀释剂对钍的分配系数的影响。应用的稀释剂为:煤油、环己烷、正己烷、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、四氯化碳、氯仿、甲基异丁基酮、醋酸丁酯、醋酸异戊酯、正丁醚、三氯乙烯等十四种。钍的分配系数系根据不同浓度,分别采用放射性测量法和化学方法测定,前者在实验中采用 $UO_2(Th^{234})$ 为示踪剂。萃取后两相的平衡酸度和有机相的水含量亦同时加以测定。实验结果表明:随稀释剂的不同,钍的分配系数的变化似出现下列规律,饱和脂肪烃 > 芳香烃 > 醚、酯类。为了比较起见,作者还列入稀释剂的某些物理性质,分析所得结果可以证实,萃取剂的萃取性能与稀释剂分子极性有一定联系,就磷酸三丁酯萃取硝酸钍来说,存在这样一个趋势:钍的分配系数随着稀释剂的克分子极化度(P)的增加而减小。

在液-液萃取过程中,为了调节萃取剂的性质(如比重、粘度等)或降低萃取过程的成本,通常都需要用一定的有机溶剂来稀释萃取剂,而所用稀释剂的性质不同往往引起元素的分配系数的一些变化。由于稀释剂在萃取体系中占有较重要的地位,所以开展萃取过程中稀释剂的研究、积累稀释剂与分配关系的数据、探讨稀释剂对元素萃取影响的规律性,既可以指导人们选用合适的稀释剂,又有助于萃取机理的阐明,具有一定的实际意义和理论意义,因此是萃取机理和工艺研究中值得注意的问题。近年来已有不少学者进行了这方面的工作:勃鲁斯(Bruce)^[1]较早指出稀释剂是 TBP 萃取无机硝酸盐特别是裂变产物元素硝酸盐的一个重要因素。阿尔考克(Alcock)^[2]、斯卡其而(Scargill)^[3]和洛静(Розен)等^[4]也曾分别报导 TBP 萃取体系中稀释剂影响的问题。后来发表的还有采用不同稀释剂时过氯酸铀酰^[5]和硝酸^[6]在水溶液和 TBP 之间的分配,高勃尔(Goble)和麦多克(Maddock)^[7]关于钡化合物从水相萃取到有机介质时稀释剂的影响等。但以上工作往往还只是停留在发表一些使用不同稀释剂情况下的萃取数据,并没有进入稀释剂与萃取分配之间规律性的深入探讨。代兹德(Dizdar)^[8]首先观察到 TBP 从硝酸系统中萃取铀时,其分配系数是随着稀释剂的介电常数的增加而下降。接着谢夫钦科(Шевченко)^[9-11]也提出了萃取率与稀释剂物理化学性质之间的联系。托比(Taube)^[12,13]在这方面获得了一些重要进展,认为有稀释剂存在时的萃取,一方面依赖于络合物与稀释剂的偶极作用,另一方面依赖于有机相中形成空穴的能量。普什连柯夫(Пушленков)^[14,15]对红外光谱进行研究后指出:萃取过程中稀释剂的影响主要决定于稀释剂与萃取剂分子间相互作用的能量。最近,雪克尔斯基(Siekierski)^[16,17]认为各种不同稀释剂的分配系数与 TBP 的活度以及有机相络合物的活度系数有关。洛静^[18]则比较全面地从热力学角度考察了稀释剂对萃取的影响,考虑到稀释剂、络合物、萃取剂三者之间的相互作用。

根据以上发展概况可以看出,稀释剂的研究还是随着溶剂萃取技术的采用在最近几年才开展起来的,因此到目前为止还没有关于稀释剂对萃取影响的系统完整的资料,即使是对比较成熟的 TBP 萃取过程亦是如此,而且由于各个学者试验时所选用的稀释剂不同,或被萃取的元素不同以及观察问题的角度和数据处理的方法不完全一样,因此得出的有关结论有时也并

不一致。总之, 不仅从稀释剂在萃取中的地位和作用来看, 而且从稀释剂研究的现状来看, 加强这方面的研究工作都是十分必要的。

由于文献上对关于稀释剂对鈷的萃取影响的报导很少, 在我们这一工作中, 着重测定了硝酸鈷在 TBP-稀释剂中的分配系数, 并就稀释剂的性质对萃取影响的规律性作一些初步探讨。

实 验 部 分

1. 试剂及其纯化

硝酸鈷 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 分析纯(上海永联化工厂出品), 为除去少量杂质, 预先进行萃取提纯^[19]。

磷酸三丁酯 (TBP) 西德 W. Visserfeld 出品(上海化学试剂公司工厂分装), 经一般化学处理及减压蒸馏纯化后使用^[19]。

稀释剂 (1)煤油: 市售商品煤油, 经一般酸碱洗涤和蒸馏^[19], 取 170—240℃ 馏份。(2)环己烷: 化学纯(上海化学试剂公司工厂), 先后用浓硫酸、氢氧化钠和水洗涤, 再以无水硫酸镁干燥并蒸馏一次, 沸点 79℃。(3)正己烷: 瑞士 Fluka 出品(上海化学试剂公司工厂分装), 处理方法与环己烷相同, 沸程 67—68℃。(4)四氯化碳: 分析纯(上海新中化工厂), 重新蒸馏, 取 76—77.5℃ 馏份。(5)苯: 分析纯(上海化学试剂公司工厂), 先后以浓硫酸和水洗涤, 无水氯化钙干燥后蒸馏, 沸点 79℃。(6)甲苯: 规格和处理方法与苯相同, 沸程 109—110℃。(7)邻二甲苯: 瑞士 Fluka 出品(上海化学试剂公司工厂分装), 处理方法和苯相同, 沸程为 144—147℃。(8)间二甲苯: 化学纯(上海化学试剂公司工厂), 处理方法和苯相同, 沸程 138—139℃。(9)甲基异丁基酮 (MIBK): 先后以稀碳酸氢钠、稀过氯酸和水洗涤, 干燥后再进行蒸馏, 沸程 114—116℃。(10)正丁醚: 实验试剂(南亚化工厂), 重新蒸馏, 取 140—143℃ 馏份。(11)醋酸丁酯: 化学纯(上海化学试剂公司工厂), 重新蒸馏, 沸程为 124—126℃。(12)醋酸异戊酯: 规格和处理方法与醋酸丁酯相同, 沸程 139.5—140.5℃。(13)三氯乙烯: 实验试剂(上海化学试剂公司工厂), 重新蒸馏, 截取 85.5—88℃ 馏份。(14)氯仿: 分析纯(上海化学试剂公司工厂), 以水洗去其中所含的醇, 干燥后使用。

所用各种溶剂经纯化后测得的折光率及有关物理常数见表 1。

2. 实验条件和操作

试验采用的 TBP 浓度为 5% 和 20% (V/V), 水相平衡酸度 ~5M, 原始水相鈷浓度为 $4.3 \times 10^{-3}\text{M}$ 以及 $2.1 \times 10^{-4}\text{M}$ 两种, 萃取时相比 1:1, 全部实验在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的情况下进行。首先吸取 5 毫升水相料液, 再吸取 5 毫升预先用 5M 硝酸饱和的 TBP-稀释剂溶液, 两者混和, 在恒温室内机械振荡 15 分钟, 静置分层, 吸取平衡有机相与水相, 再经离心分离后取样进行分析。

3. 分析方法

鈷的分析 系按不同浓度分别采用鈷试剂比色法^[20]和放射性测量法测定。低浓度时的放射性测量是以 $\text{UX}_1(\text{Th}^{234})$ 为示踪剂, 从硝酸鈷酰中以 TBP-苯溶液萃取法制得^[21], 测量系采用捷克 Tesla 千进位定标器与德意志民主共和国 Zählrohr 钟罩型计数管。比色法则采用国产 72 型分光光度计。鈷的分配系数按如下计算:

$$D_{\text{Th}} = \frac{\text{平衡有机相放射性强度}}{\text{平衡水相放射性强度}} \text{ 或 } D_{\text{Th}} = \frac{\text{平衡有机相鈷浓度}}{\text{平衡水相鈷浓度}}$$

硝酸分析 平衡有机相和平衡水相酸度均采用草酸钾络合鈷后, 用标准碱直接滴定, 以溴百里酚蓝为指示剂。

有机相水份分析 有机相的水含量用 Karl·Fischer 试剂滴定, 以死停终点法检验终点。

表1 有机溶剂的有关物理常数*

溶 剂	折 光 率 n_D^{20}		介 电 常 数 ϵ	克分子极化度 P
	文 献 值	测 定 值**		
煤 油	—	1.4382	—	—
环己烷	1.4266	1.4271	2.02	27.5
正己烷	1.3754	1.3847	1.89	29.9
四氯化碳	1.4630	1.4610	2.238	27.4
苯	1.5017	1.5009	2.284	26.3
甲 苯	1.4955	1.4963	2.379	33.1
邻-二甲苯	1.4955	1.5058	2.568	41.4
间-二甲苯	1.5050	1.4962	2.374	33.6
甲基异丁基酮	1.3959	1.3969	13.1	100.5
醋酸丁酯	1.3951	1.3954	5.0	75.4
醋酸异戊酯	1.4014	1.4017	4.8	83.5
正丁醚	1.3992	1.4000	3.1	69.6
三氯乙烯	1.4777	1.4780	3.42	40.1
氯 仿	1.4457	1.4468	4.806	44.6
磷酸三丁酯	1.4245	1.4245	8.05	192

* 介电常数系由手册查得,克分子极化由下式计算而得:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

** n_D^{20} 系用上海光学仪器厂 WZS-1 型阿贝折光仪测得。

结果与讨论

首先对纯稀释剂的萃取性能作了鉴定,在使用的十四种稀释剂中,除了甲基异丁基酮对钍具有一定的萃取作用外,其余的稀释剂基本上不萃取钍或萃取能力极微,因此在我们的体系中可以作为惰性稀释剂来讨论。然后,使用两种不同浓度的 TBP-稀释剂溶液进行萃取试验,分别测定钍和硝酸的分配系数并分析了平衡有机相中的水份,结果列于表 2 及表 3。

表 2 5% TBP(V/V) 萃取时钍的分配系数

原始水相: $[Th] = 4.3 \times 10^{-8} M$

稀 释 剂	D_{Th}	D_{HNO_3}	平衡有机相含水量,毫克/毫升
煤 油	0.115	0.0362	0.47
环己烷	0.088	0.0301	0.47
正己烷	0.083	0.0341	0.44
四氯化碳	0.049	0.0301	0.57
苯	0.042	0.0301	1.50
甲 苯	0.041	0.0291	0.77
邻-二甲苯	0.036	0.0462	1.0
间-二甲苯	0.035	0.0462	0.57
甲基异丁基酮	0.158	0.147	67
醋酸丁酯	0.024	0.0502	51
醋酸异戊酯	0.019	0.0401	52
正丁醚	0.021	0.0542	15
三氯乙烯	0.028	0.00141	1.5
氯 仿	0.011	0.0401	2.1

表 3 20% TBP(V/V) 萃取时钍的分配系数

原始水相: $[Th] = 4.3 \times 10^{-8} M$

稀 释 剂	D_{Th}	D_{HNO_3}	平衡有机相含水量,毫克/毫升
煤 油	2.07	0.147	2.29
环己烷	1.67	0.128	3.21
正己烷	1.56	0.144	2.84
四氯化碳	1.34	0.138	3.24
苯	1.51	0.128	3.18
甲 苯	1.04	0.156	3.21
邻-二甲苯	1.07	0.153	2.88
间-二甲苯	0.960	0.148	2.94
甲基异丁基酮	0.750	0.274	53.9
醋酸丁酯	0.392	0.194	69.4
醋酸异戊酯	0.342	0.170	46.7
正丁醚	0.392	—	9.30
三氯乙烯	0.575	0.118	4.61
氯 仿	0.470	0.0897	5.44

由表 2 及表 3 的数据可以看出, 在我们所研究的条件下, 由于各种稀释剂的性质不同, 钍的分配系数有较明显的差异, 且其数值大小按下列次序递变:

饱和脂肪烃 > 芳香烃 > 醚、酯类。

表中甲基异丁基酮和氯仿较为特殊, 前者对钍具有较大的分配系数, 在 TBP 浓度为 5% 时, 比煤油等脂肪烃作稀释剂还要大, 据我们估计, 由于甲基异丁基酮本身就是良好的萃取剂, 它既作为 TBP 的稀释剂又起着萃取剂的作用, 并可能产生一种协同效应, 以致使钍的分配系数显著增加。氯仿则刚好相反, 由于它和 TBP 之间能形成较强的氢键, 这样就降低了 TBP 在有机相中的活度, 而 TBP 的活度与分配系数之间存在这样的关系:

对于 TBP 萃取硝酸盐一般可用下式表示, 即



这一反应的平衡常数为:

$$K = \frac{a_{\text{Me}(\text{NO}_3)_Z \cdot n\text{TBP}}}{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{NO}_3}^Z \cdot a_{\text{TBP}}^n} \quad (1)$$

分配系数为:

$$D = K \cdot \frac{\gamma_{\pm}^{Z+1} \cdot C_{\text{NO}_3}^Z \cdot a_{\text{TBP}}^n}{\gamma_{\text{Me}(\text{NO}_3)_Z \cdot n\text{TBP}}} \quad (2)$$

在水相组成恒定的条件下, 则

$$D = A \cdot \frac{a_{\text{TBP}}^n}{\gamma_{\text{Me}(\text{NO}_3)_Z \cdot n\text{TBP}}} \quad (3)$$

上述各式中: a ——活度, c ——水相中的浓度, γ_{\pm} ——盐在水相中的平均克分子活度系数, $\gamma_{\text{Me}(\text{NO}_3)_Z \cdot n\text{TBP}}$ ——有机相中络合物的克分子活度系数。

由等式(3)可知, 分配系数是与 a_{TBP} 的 n 次方成正比的, 在氯仿的系统中, 由于 a_{TBP} 的下降因而钍的分配系数出现显著偏低的现象是可以解释的。

谢夫钦科曾指出萃取硝酸铊时的分配系数与稀释剂的极化度有关^[10,11], 在我们所研究的情况下, 以钍的分配系数对稀释剂的克分子极化度 (P) 作图, 则可以说明钍的分配系数也随着 P 的增加而下降, 并且发现对各种不同稀释剂来说, 分配系数的对数值与克分子极化度之间似存在近似的直线关系。如图 1 和图 2 所示。

由图 1 和图 2 中看出, 稀释剂分子的极化率显然是影响萃取的重要因素之一, 对这样一个近似规律的解释是: 根据溶解的概念, 要发生萃取过程那末萃取剂与金属元素所生成的溶剂络合物必须很好地溶解到稀释剂中去, 也就是要求稀释剂内部首先形成可以容纳络合物分子的空穴, 而空穴生成所需的能量是与单位体积的稀释剂分子的聚合能成比例的, 对于非极性稀释剂而言, 也就是与 $\frac{\alpha^2}{v_3}$ 成比例(这里 α 是极化率, $P = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha$)。所以随着稀释剂极化率的增加, 络合物的溶解度会降低因而分配系数也随着降低。此外萃取过程中高极性的分子如

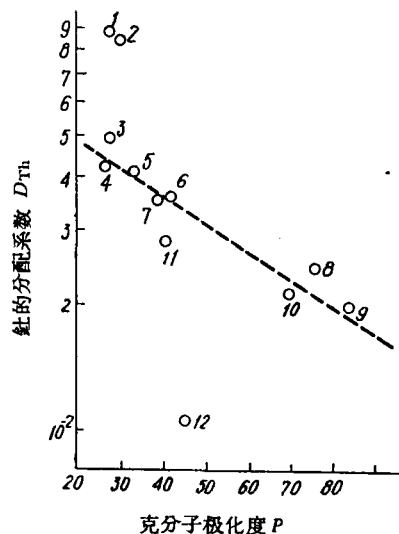


图 1 钍的分配系数与稀释剂的克分子极化度的关系 (5% TBP)

1——环己烷; 2——正己烷; 3——四氯化碳; 4——苯; 5——甲苯; 6——邻二甲苯; 7——间二甲苯; 8——醋酸丁酯; 9——醋酸异戊酯; 10——正丁醇; 11——三氯乙烯; 12——氯仿。
 $[\text{Th}] = 4.3 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{I}] = 25^\circ \text{C}$ 。

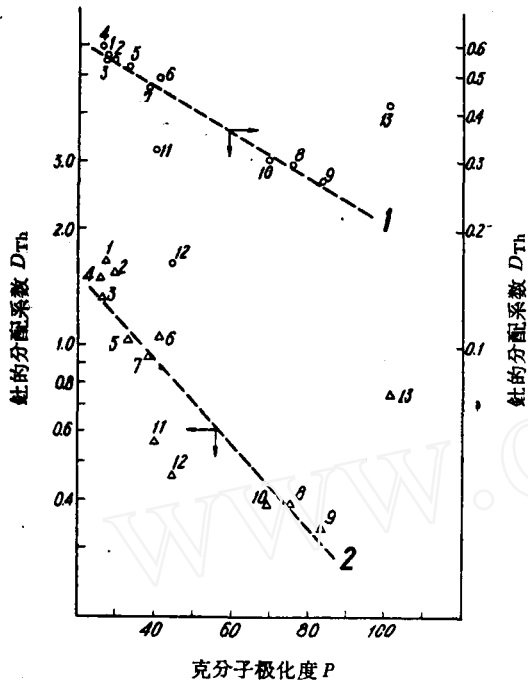


图2 钍的分配系数与稀释剂的克分子极化度的关系 (20% TBP)

1—环己烷; 2—正己烷; 3—四氯化碳; 4—苯;
5—甲苯; 6—邻二甲苯; 7—间二甲苯; 8—醋酸
丁酯; 9—醋酸异戊酯; 10—正丁醚; 11—三氯乙
烯; 12—氯仿; 13—甲基异丁基酮。
曲线 1: $[Th] = 2.1 \times 10^{-4}M$, $t = 25^\circ C$ 。
曲线 2: $[Th] = 4.3 \times 10^{-8}M$, $t = 25^\circ C$ 。

H_2O, HNO_3 等进入有机相也往往会增加有机相的极性, 这样破坏它的聚合, 使形成空穴的能量大些, 以致使分配系数减小。在表 2 及表 3 所列的数据中也似乎证实, 对大部分稀释剂而言, 存在着这样一个趋势: 钍的分配系数随着有机相中水含量的增加而降低。

表 4 20% TBP(V/V) 萃取时钍的分配系数
原始水相: $[Th] = 2.1 \times 10^{-4}M$

稀 释 剂	D_{Th}
煤 油	0.667
环 己 烷	0.563
正 己 烷	0.552
四氯化碳	0.556
苯	0.600
甲 苯	0.531
邻-二甲苯	0.500
间-二甲苯	0.467
甲基异丁基酮	0.428
醋酸丁酯	0.294
醋酸异戊酯	0.268
正 丁 醚	0.301
三氯乙烯	0.323
氯 仿	0.163

当钍的浓度增高后, 采用各种不同稀释剂时分配系数的变化见表 4。

比较表 3 与表 4 可以看出, 钍浓度较高时稀释剂的影响规律和钍浓度较低时是相仿的, 而分配系数之间的差异也趋向接近。

最后需要指出: 稀释剂对萃取过程的影响是多方面的, 这是一个比较复杂的问题, 涉及的有关因素也很多, 而克分子极化度 P 或介电常数 ϵ 、溶解度参数 δ 等也往往只是考虑稀释剂本身性质的一个方面, 事实上稀释剂对萃取的影响与稀释剂、萃取剂、络合物这三者之间的相互作用都有关, 因此如何从三者相互作用来探讨稀释剂影响的规律性, 还有待于进一步从不同的角度开展深入的研究。

结 论

1. 测定了以 TBP-各种稀释剂萃取硝酸钍时的分配系数。
2. 在我们的实验条件下初步证实: TBP 萃取硝酸钍时的分配系数随着稀释剂克分子极化度的增加而下降。

试验过程中曾得到张全福同志的协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] F. R. Bruce, Solvent Extraction Chemistry of the Fission Products, PUA, 1955, Vol. 7, 100.
- [2] K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy and H. A. C. McKay, The Extraction of Nitrates by

- Tri-*n*-Butyl Phosphate (TBP) Part 1—The System TBP+Diluent+H₂O+HNO₃, *Trans. Far. Soc.*, **52**, 39 (1956).
- [3] D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford and H. A. C. McKay, "Tri-*n*-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates-II Yttrium and the lower lanthanide Nitrates, *JINC*, **4**, 304 (1957).
- [4] А. М. Розен, Л. П. Хорхорина, К термодинамика экстракции три-бутилфосфатом, *ЖНХ*, **2**, 1956 (1957).
- [5] В. Б. Шевченко, И. В. Шилин, А. С. Соловкин, Экстракция хлорной кислоты и перхлората уранила трибутилфосфатом, *ЖНХ*, **3**, 225 (1958).
- [6] В. Б. Шевченко, Н. С. Повицкий, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, К. П. Луничкина, З. Н. Цветкова, Экстракция азотной кислоты в трибутилфосфат, *ЖНХ*, **3**, 2109 (1958).
- [7] A. G. Goble and A. G. Maddock, Protactinium-III, Solvent Extraction from Halide Solutions, *JINC*, **7**, 94 (1958).
- [8] Z. J. Dizdar, *Bull. Inst. Nucl. Sci. (Boris Kidrich)*, **8**, 59 (1958).
- [9] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, Л. М. Кирилов, А. В. Родионов и В. В. Баландина, О влиянии природы разбавителя на экстракцию нитрата уранила трибутилфосфатом, *Радиохимия*, **1**, 257 (1959).
- [10] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, Л. М. Кирилов, А. В. Родионов и В. В. Баландина, О влиянии углеводородов жирного и ароматического ряда на экстракцию U (VI), Pu (IV), Zr (IV) и Ce (III) Три-*n*-бутилфосфатом из азотнокислых растворов, *Радиохимия*, **2**, 281 (1960).
- [11] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, Л. М. Кирилов и А. И. Иванцов, О влиянии предельных одноатомных спиртов и простых эфиров на экстракцию U (VI), Pu (IV), Zr (IV), Ce (III) и Nb (V) Три-*n*-бутилфосфатом из азотнокислых растворов, *Радиохимия*, **3**, 503 (1961).
- [12] M. Taube, The Influence of Diluent Polarity on Extraction of Plutonium Complexes to Organic Media, *JINC*, **12**, 174 (1959).
- [13] M. Taube, The Influence of Diluent polarity on the Extraction of Neptunium and Uranium Compounds to Organic Media, *JINC*, **15**, 171 (1960).
- [14] М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров и О. Н. Шувалов, Влияние природы разбавителей на экстракцию нитрата уранила Три-*n*-бутилфосфатом, *Радиохимия*, **2**, 537 (1960).
- [15] М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров и О. Н. Шувалов, К вопросу о влиянии природы разбавителей на экстракцию уранилнитрата трибутилфосфатом, *Радиохимия*, **4**, 543 (1962).
- [16] S. Siekierski, The Influence of Diluent on Extraction of Europium and Thorium Nitrates by Tri-*n*-butyl Phosphate, *JINC*, **24**, 205 (1962).
- [17] W. Smulek and S. Siekierski, The Influence of Diluent on the Extraction of Iron (III) from Hydrochloric Acid Solutions by Tertiary Amines, *JINC*, **24**, 1651 (1962).
- [18] А. М. Розен, Физическая химия экстракционных равновесий, *Экстракция*, **1**, 6 (1962).
- [19] 陆 桂, 游锦鲜, 苏元复, 钍的萃取化学 (I) Th(NO₃)₄-HNO₃-H₂O-TBP-煤油系统第三相的形成, 见本期 656 页.
- [20] P. F. Thomason, M. A. Perry and W. M. Byerly, Determination of Microgram Amounts of Thorium, *Anal. Chem.*, **21**, 1239 (1949).
- [21] Ю. А. Афанасев и А. И. Рябинин, Получение UX₂(Th²³⁴) без носителя методом экстракции, *Радиохимия*, **5**, 520 (1963).