

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP)

萃取铀的研究

施 霏 王文清 徐光宪

(北 京 大 学)

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(简写 PMBP, 在反应式中则以 HA 表示)对金属离子的萃取研究始于 E. S. Jensen^[1], 他报导过 PMBP 对 Th^{4+} , UO_2^{2+} , La^{3+} , Pb^{2+} 等七种元素的萃取率和水相 pH 的关系。国内也研究过 PMBP 对 Ge(III)^[2], Th(IV)^[3] 的萃取以及对某些裂变产物的分离^[4,5]。徐光宪等^[6]发表了用两相滴定法测定的 PMBP 的电离常数及其在十六种溶剂中的两相电离常数和两相分配常数。本文对 PMBP 萃取铀作了初步研究, 测定了其对硝酸溶液中 Pu(IV) 的分配比, 研究了改变酸度和萃取剂浓度对分配比的影响, 并讨论了 PMBP 萃取 Pu(IV) 的机理。值得注意的是 PMBP 对 Pu(IV) 的萃取能力远比 TTA 为高。

实 验

1. 试剂 PMBP 为北京化工厂出品, 经重结晶纯化后使用。纯化的 PMBP(烯醇式)是浅黄色颗粒状结晶, 熔点 $91.0-91.8^\circ\text{C}$ 。

硝酸为北京化工厂一级品。二甲苯、过氧化氢和硝酸铀酰均为北京化工厂二级品。TTA 为西德 Emerck 产品。阴离子交换树脂为英国 Zerolit FF 型强碱性树脂。

Pu(IV)硝酸溶液: 将铀的硝酸溶液加入数滴 10% 过氧化氢, 加热蒸发至近干, 用数毫升 8M 硝酸溶解。所得硝酸铀溶液通过阴离子交换树脂, 则 Pu(IV) 与 NO_3^- 的络阴离子吸附在树脂上, 用 2 至 3 倍柱体积的 8 M 硝酸淋洗柱, 然后用 0.4 M 硝酸解吸。解吸液搜集到盛有一定浓度硝酸的容量瓶中, 即得规定浓度的 Pu(IV) 硝酸溶液。其价态纯度用 TTA 萃取法鉴定。

2. 萃取平衡实验 萃取平衡在室温 $25-28^\circ\text{C}$ 进行, 相体积为 1:1 (毫升), 平衡时间半小时。平衡前后相体积变化可忽略。两相经离心分离后, 除去有机相。用微量移液管吸取一定量的水相置于涂有憎水圈的玻璃片上, 在红外灯下烘干, 测量放射性。按原始及平衡后水相的放射性强度计算分配比。

实验结果和讨论

1. PMBP 浓度与 Pu(IV) 分配比的关系 以二甲苯为溶剂, 在 $C_{\text{HNO}_3}=1, 2, 3 \text{ M}$ 三种酸度做 PMBP 浓度 C_{HA} 与 Pu(IV) 分配比的关系实验, 结果见表 1。

2. 水相硝酸浓度与 Pu(IV) 萃取率的关系 以 0.01 M PMBP-二甲苯溶液在不同硝酸浓度下测定 Pu(IV) 分配比, 并与 0.5 M TTA-二甲苯溶液在同样硝酸浓度下测得的数据作比较(见图 1), 结果表明 PMBP 浓度比 TTA 小 50 倍而萃取率仍略高于 TTA。

表 1 PMBP 浓度与 Pu(IV)分配比关系

C_{HNO_3}, M	C_{HA}, M	分配比 D	萃取百分率 $E, \%$
1.00	5.00×10^{-4}	0.11	9.9
	1.00×10^{-3}	1.87	65.2
	1.50×10^{-3}	10.2	91.1
	2.00×10^{-3}	30.2	98.8
	5.00×10^{-3}	214	98.5
	1.00×10^{-2}	353	99.7
	2.00×10^{-2}	463	99.3
	5.00×10^{-2}	571	99.8
2.00	1.50×10^{-3}	0.23	18.7
	2.00×10^{-3}	3.76	43.2
	3.50×10^{-3}	5.75	85.2
	5.00×10^{-3}	27.1	96.4
	1.00×10^{-2}	56.5	98.3
	2.00×10^{-2}	265	99.6
	5.00×10^{-2}	467	99.8
3.00	3.50×10^{-3}	0.57	36.3
	5.00×10^{-3}	2.17	68.5
	7.00×10^{-3}	6.81	87.2
	1.00×10^{-2}	9.68	90.6
	2.00×10^{-2}	100	99.0
	5.00×10^{-2}	376	99.7

3. PMBP 萃取 Pu(IV) 的机理 HA 的两相电离常数为:

$$K_{aE} = \frac{[H](A)}{(HA) + (HA)_o} = \frac{K_a}{1 + K_d} \quad (1)$$

式中 $[]$ 表示水相活度, $()$ 表示水相浓度, $()_o$ 表示有机相浓度, K_a 为 HA 的电离常数, $K_d = (HA)_o / (HA)$ 是两相分配常数。

$$C_{HA} = (HA)_o + (HA) + (A) \approx (HA)_o + (HA) \quad (2)$$

(1) 式取负对数, 并由 (2) 式得

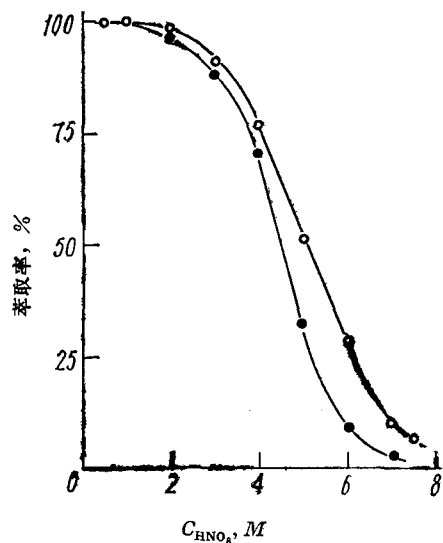


图 1 PMBP, TTA 对 Pu(IV) 萃取率与水相 HNO_3 浓度的关系
 ○ — 0.01 M PMBP-二甲苯;
 ● — 0.5 M TTA-二甲苯。

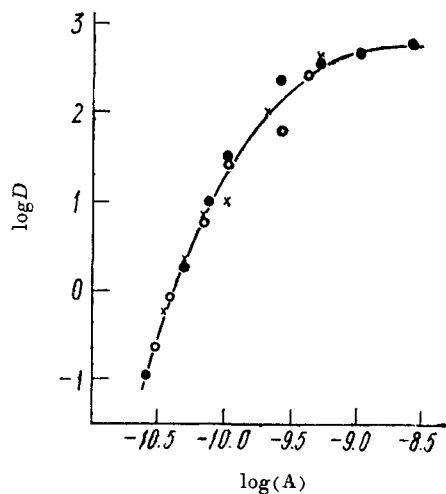
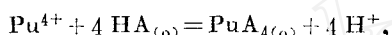


图 2 $\log D \sim \log(A)$ 图
 C_{HNO_3} : ● — 1.00 M;
 ○ — 2.00 M;
 × — 3.00 M,

$$pK_{aE} = pH + pA + \log C_{HA} \quad (3)$$

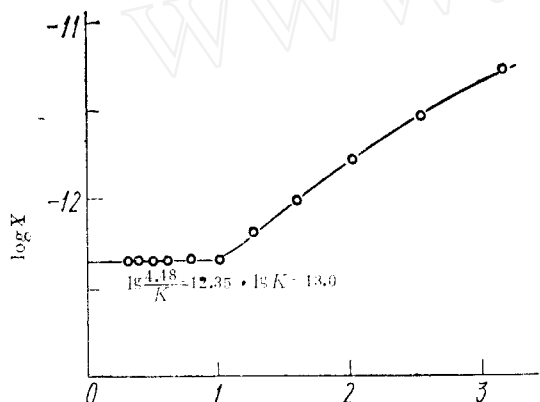
按文献[6]中 PMBP-二甲苯体系 25°C 的 pK_{aE} 值, 在离子强度 $\mu=2, 3$ 时, 用内插法求得 $pK_{aE}=7.4$ 及 7.5。根据 (3) 式可计算在已知 pH 和起始 PMBP 浓度 C_{HA} 条件下水相 PMBP 离子的平衡浓度(A)。以 $\log D$ 对 $\log(A)$ 作图(见图 2)。由图可见不同 C_{HNO_3} 、不同 C_{HA} 的曲线重合, 故认为有机相萃合物不含 PMBP。

根据电中性原理, 假定有机相仅有萃合物 PuA_4 , 于是萃合反应为



萃合常数

$$K = \frac{(PuA_4)_o (H)^4}{(Pu)(HA)_w^4} \quad (4)$$



(A), $\times 10^{10}$

图 3 $\log X$ 与(A)的函数关系

$\log \frac{4.48}{K} = -12.35, \log K = 13.0.$

当水相硝酸浓度等于或大于 1 M 时, Pu(IV) 在水相无聚合, 假定也不生成混合型络合物, 则水相 Pu(IV) 总浓度为

$$C_{Pu} = (Pu) + \sum_{i=1} (Pu(NO_3)_i) +$$

$$\sum_{j=1} (PuA_j) = (Pu) Y, \quad (5)$$

$$\text{式中 } Y = 1 + \sum_{i=1} \beta_i (NO_3)^i + \sum_{j=1} \beta_j (A)^j \quad (6)$$

J. G. Hindman^[7] 根据 Pu(IV) 在不同浓度硝酸溶液中的吸收光谱, 认为硝酸浓度小于 4.6 M 时, 溶液中 Pu(IV) 以 $Pu(NO_3)^{3+}$ 形式存在。S. W. Rabideau 等^[8] 测得 $\mu=1$ 时, $\beta_1=3.48$ 。取 Rabideau 的数值, 则 (6) 式

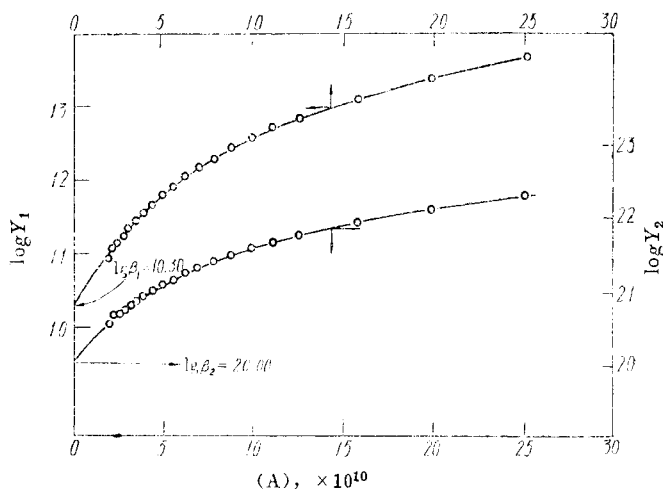


图 4 $\log Y_1$ 与 $\log Y_2$ 对(A)的关系曲线

$$Y = 1 + 3.48 + \sum_{j=1} \beta_j (A)^j = 4.48 + \sum_{j=1} \beta_j (A)^j \quad (7)$$

由于假定有机相仅存在萃合物 PuA_4 , 故 Pu(IV) 在两相的分配比为

$$D = \frac{(\text{PuA}_4)_0}{C_{\text{Pu}}} = \frac{K}{Y} (\text{HA})_0^4 (\text{H})^{-4} = \frac{K}{Y} \frac{1}{K_{\text{aE}}^4} (\text{A})^4. \quad (8)$$

令

$$X = \frac{(\text{A})^4}{K_{\text{aE}}^4 \cdot D} = \frac{Y}{K} = \frac{1}{K} (4.48$$

$$+ \beta_1(\text{A}) + \beta_2(\text{A})^2 +$$

$$\dots), \quad (9)$$

$$Y_1 = \frac{Y - 4.48}{(\text{A})} = \beta_1 + \beta_2$$

$$(\text{A}) + \dots, \quad (10)$$

$$Y_2 = \frac{Y_1 - \beta_1}{(\text{A})} = \beta_2 + \beta_3(\text{A})$$

$$+ \dots, \quad (11)$$

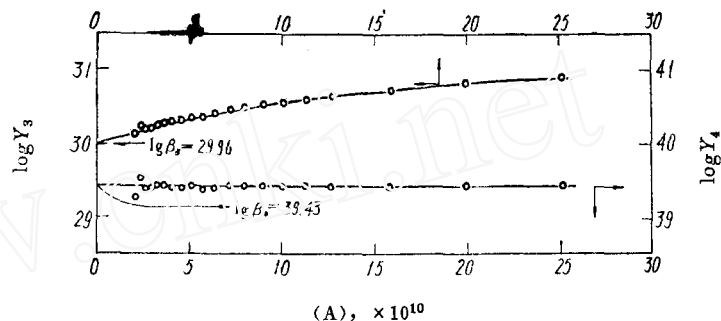


图 5 $\log Y_3$ 与 $\log Y_4$ 对 (A) 的关系曲线

$$Y_3 = \frac{Y_2 - \beta_2}{(\text{A})} = \beta_3 + \beta_4(\text{A}) + \dots, \quad (12)$$

$$Y_4 = \frac{Y_3 - \beta_3}{(\text{A})} = \beta_4 + \dots. \quad (13)$$

作 $\log X$ 及 $\log Y_j$ 对 (A) 图(见图 3, 4 和 5), 由曲线外推所得截距即可得到萃合常数 K 及水相中 PMBP 与 Pu(IV) 形成的各级络合物的稳定常数 β_j 。在 1 M 硝酸溶液中, 得 $K = 1.0 \times 10^{13}$, $\beta_1 = 2.0 \times 10^{10}$, $\beta_2 = 1.0 \times 10^{20}$, $\beta_3 = 9.1 \times 10^{29}$, $\beta_4 = 2.7 \times 10^{39}$ 。

参 考 文 献

[1] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1347, 1668, 1890 (1959).
 [2] 顾翼东, 原子能科学技术, **6**, 599 (1964).
 [3] 毛家骏等, 原子能科学技术, **6**, 724 (1965).
 [4] 孙亦梁等, 原子能科学技术, **9**, 811 (1965).
 [5] 毕木天等, 原子能科学技术, **9**, 832 (1965).
 [6] 黎乐民, 徐光宪, 化学学报, **36**, 239 (1978).
 [7] J. C. Hindman, *Natl. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14 B**, The Transuranium Elements, Part I, 388(1949).
 [8] S. W. Rabideau & J. F. Lemons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2895 (1951).

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP)

对 钇 的 萃 取

陈金榜 張茂良 胡昌荣

(北 京 大 学)

自 B. S. Jensen^[1]发现 PMBP 对许多金属离子的萃取力很强以后, 国内外在这方面进行了大量的研究工作^[2-13]。现在 PMBP 已被广泛应用于各种金属离子的萃取分离、浓缩及分析上。

本文研究 $\text{Y}^{3+} (< 10^{-5} \text{M}) / \text{HClO}_4, \text{NaClO}_4 (\mu = 0.1) / \text{PMBP} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 萃取体系, 旨在测