

在 HCl 介质中 DCH(二环己基)系列 的五种冠醚对 U(VI) 的萃取

续双城 张文青 顾振芳

(中国原子能科学研究院, 北京)

本工作主要研究了 26 种不同结构的冠醚对 UO_2Cl_2 的萃取, 重点研究了 DCH-18-C-6, DCH-21-C-7, DCH-24-C-8, DCH-27-C-9 及 DCH-30-C-10 的二氯乙烷溶液在 HCl 体系中萃取 UO_2Cl_2 的条件。实验结果表明, 几种 DCH 系列冠醚萃取 U(VI) 的 D (分配比) 均随着 HCl 浓度的增加而增加, 当 HCl 浓度为 7.0 N 时, 呈现最大值。再继续增加时又显著下降。该体系中 U(VI) 与五种冠醚的络合物组成均为 1:2。在其它条件相同时, 萃取 U(VI) 用 HCl 体系比用 HNO_3 体系的 D 大约大二个数量级。用稀酸或水反萃一次即完全。

关键词 冠醚络合物, 萃取, UO_2Cl_2 。

一、前言

近年来报导了不同结构的冠醚与铀酰氯化物和硝酸盐^[1-6]以及钍盐^[5,6]的络合物形成作用。文献[3]中表明, 硝酸铀酰与冠醚是通过 H_2O 分子结合的, UO_2^{2+} 不在冠醚环的孔穴内。

金属离子与冠醚的络合物是极性的, 易溶于极性的有机溶剂中, 这为研究各种不同的提取、浓缩和分离的萃取方法提供方便条件。冠醚萃取 U 的工作, 近年来国内外都有报导。国内四川大学曾用 B-15-C-5 对 UCl_4 和 UO_2Cl_2 萃取进行了研究^[7,8], 提出了采用高介电常数的溶剂、高浓度的盐析剂是对 U 萃取的有效条件。苏联 В. В. Якишии 等^[9]研究了六种冠醚对 U(VI), Np(VI), Np(V), Np(VI), Pu(VI) 和 Pu(IV) 硝酸盐的萃取。其结果表明, 六种冠醚对 U(VI) 萃取能力都很低, 只有 DCH-18-C-6, DCH-24-C-8 对 Np(IV)、Pu(IV) 的萃取能力高。我们也先后进行了不同结构冠醚对 Np(IV)^[10] 及 U(VI)^[11] HNO_3 体系的萃取工作。

本工作研究了 HCl 体系中各种不同结构冠醚对 UO_2Cl_2 的萃取, 着重研究了 DCH 系列五种冠醚的二氯乙烷溶液在 HCl 体系中萃取 UO_2Cl_2 的萃取酸度、冠醚浓度、U 浓度、萃合物组成比及反萃条件等。同时也对比了 DCH 系列中几种冠醚环大小不同的冠醚对 U(IV) 的萃取性能, 并进行了 DCH-18-C-6 与 UO_2Cl_2 萃合物的红外光谱特征及键合情况的研究。

二、实验部份

1. 试剂与设备

冠醚试剂: 美国 Aldrich 公司、Parich 公司及瑞士 Huka 公司产品 and 国内上海试剂

厂,北京试剂厂,四川大学,北京铀矿冶研究所试制品。用时经红外光谱鉴定其纯度。

^{233}U 原始溶液:用国产强碱型阴离子交换树脂(201×7)柱纯化,上柱溶液为 8 N HCl,吸附,淋洗,去掉 ^{229}Th 、 ^{232}U 、 ^{224}Ra 、 ^{216}Po 等强放射子体后、用 0.1 N HCl 洗脱,配成一定浓度的溶液备用。

^{233}U 的 7 N HCl 溶液:取适量的 ^{233}U 溶液配成 ^{233}U 7.0 N HCl 溶液,该溶液 0.2 ml 的放射性约相当于 1150 cpm。

UO_2Cl_2 溶液:金属 U 于 HCl 中加少许 H_2O_2 , 缓慢加热溶解,配成一定酸度的原始 U 溶液,其浓度用容量法进行标定。

HCl: AR 级,经标准碱标定其浓度。

稀释剂和其它盐类均为 AR 级试剂。

分光光度计: UV-360 型,日本岛津。

红外光谱仪: PE-580 B 型,美国。

自动定标器: FH 408 型。

2. 实验方法

取一定酸度的 U(VI) 溶液,与等体积一定浓度的冠醚二氯乙烷溶液于萃取管中,在室温下于振荡器上萃取 5 min,然后离心分相。分别取一定量的水相和有机相样品于玻璃测量小盘中,加 1—2 滴稀氨水后,于红外灯下烘干,并灼烧成均匀的薄源,测量其 α -放射性计数。

水相中的 U(VI) 浓度测定,也可用偶氮氯膦-III^[13],在 2.5 N HCl 中,加定量的异丙醇于波长 670 nm 下,用 1.0 cm 比色杯进行分光光度测定。最后用差减法求出有机相 U(VI) 浓度,并计算其分配比 $D = [\text{U}]_{\text{有}}/[\text{U}]_{\text{水}}$ 。实验数据皆为二次以上的平均值。

三、实验结果和讨论

1. 各种冠醚萃取 U(VI)

我们用了 26 种不同结构的大环聚醚化合物,以 1,2-二氯乙烷为稀释剂,在 HCl 介质中对 U(VI) 进行萃取。实验结果列于表 1。

从实验结果可看出, DCH 系列的冠醚在该条件下萃取所得的 D 较大。二苯并系列冠醚由于分子中两个苯环的吸电效应,使氧原子的配位能力大大减弱,因而就较难形成稳定的络合物。蟹状化合物的分配比在此条件下都较小,故对 U(VI) 的萃取能力很低。

2. 不同稀释剂对萃取 U(VI) 的影响

用十几种不同的稀释剂,以 DCH-18-C-6 为例,进行了对 U(VI) 在 HCl 介质中的萃取实验,结果表明,溶剂的介电常数较大的对 U(VI) 的分配比大,有利萃取。

3. HCl 浓度对萃取 U 的影响

按实验方法,进行了水相 HCl 浓度不同时 DCH-18-C-6 对 U(VI) 的萃取,所得结果

表 1 不同结构冠醚对 U(VI) 的萃取

水相: $[U(VI)]=2.5 \times 10^{-5} M$; $[HCl]=7.0 N$; 有机相: $[冠醚]=1.0 \times 10^{-2} M$ /二氯乙烷溶液;相比: 1:1; 平衡时间: 5 min; 温度: $25^{\circ}C$ 。

序号	冠醚名称	孔径直径(Å)	D (分配比)
1	苯并-12-冠-4	1.2-1.5	2.43×10^{-3}
2	15-冠-5	1.7-2.2	2.52×10^{-3}
3	苯并-15-冠-5	1.7-2.2	2.32×10^{-3}
4	4-甲基-苯并-15-冠-5	1.7-2.2	1.24×10^{-3}
5	4-叔丁基-苯并-15-冠-5	1.7-2.2	1.72×10^{-3}
6	环己基-15-冠-5	1.7-2.2	7.61×10^{-2}
7	18-冠-6	2.6-3.2	0.45
8	苯并-18-冠-6	2.6-3.2	0.37
9	4-叔丁基-苯并-18-冠-6	2.6-3.2	0.30
10	二苯并-18-冠-6	2.6-3.2	2.25×10^{-3}
11	4,4'(5')-二乙酰基苯并-18-冠-6	2.6-3.2	1.52×10^{-3}
12	二苯并-21-冠-7	3.4-4.3	2.3×10^{-3}
13	二苯并-24-冠-8	4.5-5.0	6.7×10^{-2}
14	二苯并-27-冠-9		6.4×10^{-3}
15	二苯并-30-冠-10	> 6	0.46
16	4,4'(5')-二甲基-二苯并-30-冠-10	> 6	2.75
17	18-蟹-5		0.18
18	18-蟹-5		0.34
19	19-蟹-6		0.38
20	八甲基四氢呋喃四聚体	~0.7	1.01×10^{-3}
21	二环己基-18-冠-6	3.4~4.3	77.97
22	二环己基-21-冠-7	3.4~4.3	30.17
23	二环己基-24-冠-8	4.5~5.0	86.57
24	二环己基-27-冠-9		87.78
25	二环己基-30-冠-10	> 6	25.43
26	4,4'(5')-二叔丁基二环己基-24-冠-8	4.5~5.0	23.82

表 2 DCH-18-C-6 对 U(VI) 的反萃性能

反萃剂	反萃量, %	
	第一次	第二次
H ₂ O	99.8	0.2
0.05 N HCl	~100	~0
0.02 N HCl	99.9	0.1

表 3 U(VI) 浓度对 DCH-18-C-6 萃取 UO₂Cl₂ 的 D 的影响

U(VI) 浓度, M	D	U(VI) 浓度, M	D
2.50×10^{-5}	77.89	2.83×10^{-5}	36.26
5.65×10^{-5}	84.35	5.68×10^{-5}	2.70
1.13×10^{-4}	81.77	1.13×10^{-2}	0.62
5.65×10^{-4}	79.73	5.65×10^{-2}	0.14
1.13×10^{-3}	79.29		

示于图 1。

4. DCH 系列冠醚浓度对 U(VI) 萃取 D 的影响

不同浓度的 DCH-18-C-6, DCH-21-C-7, DCH-24-C-8, DCH-27-C-9 及 DCH-30-C-10 的二氯乙烷溶液, 在水相 HCl 浓度为 7.0 N 条件下, 对 U(VI) 进

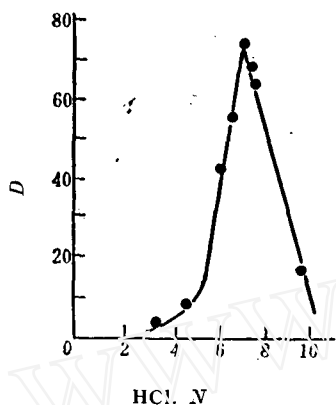


图 1 水相 HCl 浓度对萃取 U(VI) 的影响

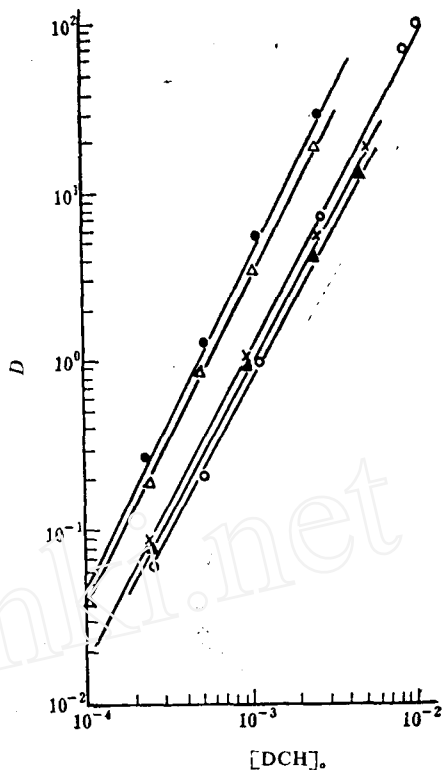


图 2 DCH 系列冠醚浓度对 U(VI) 的 D 的影响

○—DCH-18-C-6; ×—DCH-21-C-7;
△—DCH-24-C-8; ●—DCH-27-C-9;
▲—DCH-30-C-10.

行萃取。从实验结果看, 随萃取剂浓度增加, U(VI) 的 D 显著增大, 以 U(VI) 的 D 的对数对有机相中冠醚浓度 $[DCH]_o$ 的对数作图, 得到斜率分别为 2.05, 1.91, 2.0, 2.0 和 1.84 的直线(图 2)。故可认为 UO_2Cl_2 与五种冠醚所形成萃合物组成为 1:2。

5. U(VI) 的反萃性能

以 DCH-18-C-6 萃取 U(VI) 所得的有机相分别用 H_2O 、0.05 N 和 0.02 N HCl 进行反萃实验, 一次反萃即可达 ~100%。结果列于表 2。

6. U 浓度对 DCH 系列冠醚萃取 UO_2Cl_2 时 D 的影响

以不同浓度的 U(VI) 溶液, 用 DCH-18-C-6 进行萃取, 结果表明, U(VI) 浓度在 2.5×10^{-5} 至 $1.13 \times 10^{-3} M$ 之间时, 其 D 基本一致, 结果列于表 3。

7. DCH-18-C-6 和 UO_2Cl_2 络合物的红外光谱

在红外光谱中, DCH-18-C-6 的二氯乙烷溶液, 在 1104 cm^{-1} 处有一强的吸收谱带, 属于冠醚中醚键 $C_{18}-O-C_{18}$ 的振动。当 DCH-18-C-6 与 UO_2Cl_2 络合后, 在 1090 cm^{-1} 附近出现了新的吸收带。这可解释为形成配位络合物后, 使 $C_{18}-O-C_{18}$ 键变形, 波数位移从而引起新的吸收带。 $UO_2(NO_3)_2$ 与 DCH-18-C-6 络合物的红外光谱图中出现 H_2O 分子的

特征吸收^[11]，而在三氯乙烷中 DCH-18-C-6 与 UO_2Cl_2 络合物的红外光谱图中没有看到 H_2O 分子的特征吸收谱带，表明 UO_2Cl_2 与 DCH-18-C-6 的络合可能是直接键合的。

四、结 论

1. 研究了 26 种不同结构的冠醚在 HCl 介质中对 U(VI) 的萃取，其中以 DCH 系列的冠醚络合萃取 U(VI) 的性能为最好。
2. 对比了 14 种稀释剂对 U(VI) 的萃取，选取了 1,2-二氯乙烷为适合的稀释剂。
3. 水相 HCl 浓度的增加，U(VI) D 增加；当 HCl 浓度为 7.0 M 时， D 达到最大。而后随着 HCl 浓度继续增加， D 急剧下降。
4. 在 HCl 介质中，冠醚萃取 U(VI) 的平衡时间非常迅速，瞬时即达平衡。在 HCl 或 H_2O 中其萃合物很容易解络。
5. 工作中观察了 UO_2Cl_2 和 DCH-18-C-6 所形成络合物的红外光谱特征。
6. 实验证明，在相同的条件下，以 DCH 冠醚萃取 U(VI) 时，用 HCl 体系比用 HNO_3 体系的 D 大二个数量级。

参 考 文 献

- [1] Küochel, A. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11,787(1975).
- [2] Costes, R. M. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11,469(1975).
- [3] Eller, P. G. et al., *Inorg. Chem.*, 15,2439(1976).
- [4] Tomaja, D. C., *Inorg. Chim. Acta.*, 21,231(1977).
- [5] Costes, R. M. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12,13(1976).
- [6] Хосу, М., *РЖХ*, 1В, 111(1978).
- [7] 祝霖等, 四川大学学报 (自然科学), 1,13(1980).
- [8] 陈文浚等, 四川大学学报 (自然科学), 1,25(1978).
- [9] Якиши, В. В. и др., *ДАН СССР*, 241,(1),159(1978).
- [10] 姜延林等, 核化学与放射化学, 2,81(1981).
- [11] 张文育等, 原子能科学技术, (4),433(1982).
- [12] 曹文琪, 冠醚萃取 UO_2Cl_2 的研究, 原子能院研究生毕业论文, 1982 年。
- [13] 熊孝先等, 分析化学, 2(3),171(1974).

(编辑部收稿日期: 1984 年 4 月 17 日)

EXTRACTION OF URANIUM (VI) WITH A SERIES OF FIVE DCH(DICYCLOHEXYL) CROWN ETHERS IN HCl MEDIUM

XU SHUANGCHENG ZHANG WENQING GU ZHENFANG

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

ABSTRACT

This paper reports the extraction of UO_2Cl_2 by 26 crown ethers of different structure from HCl solution, with the emphasis on the following five crown ethers: DCH-28-C-6, DCH-21-C-7, DCH-24-C-8, DCH-27-C-9 and DCH-30-C-10 in the 1,2-dichloroethane solution. Experimental results show that distribution coefficients (D) of U(VI) increase with the increase of HCl concentration, approach a maximum in 7 N HCl, and then sharply decrease. The stoichiometric ratio of U(VI) to crown ethers in the complexes is 1:2. When other conditions are the same, the distribution coefficients in HCl medium are two orders of magnitude higher than those in HNO_3 medium. Extracted U(VI) can be completely stripped from the organic phase by a single bed-extraction process with dilute acids or water.

Key words Complexes, Crown ethers, Extraction, UO_2Cl_2 .