

- [4] 苏树新等, 稀有金属, 6, 39 (1980).
[5] J. A. Partridge et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587 (1967).
[6] J. Kitil et al., *Z. Anal. Chem.*, 235(2), 401 (1968).
[7] 徐辉远编评, 金属螯合物的溶剂萃取, 中国工业出版社, 1972年, 243页。

(编辑部收到日期: 1980年3月24日)

用铜盐沉淀法纯化二-(2-乙基己基)磷酸

居克飞 隗秀芳 刘玉兰

一、引言

二-(2-乙基己基)磷酸(即 HDEHP 或称为 D_2EHPA)是一个有广泛用途的有机磷萃取剂。它在铀的水冶处理, 稀土与超铀元素的分离及环境中超微量放射性元素的分离分析等各方面都有极重要的用途。

市场上出售的 HDEHP 通常是不纯的, 其含量为~95%。可能存在的杂质有一烷基磷酸盐(H_2RPO_4), 三烷基磷酸盐(R_3PO_4), 醇类(如 2-乙基己醇), 焦磷酸酯, 多磷化合物及金属离子(主要为 Fe^{3+} 离子)等^[1]。因此, 对市售试剂一定要纯化后方可使用。

由于 HDEHP 用途不断扩大, 发展了多种纯化方法, 归纳有四种: 碱溶液洗涤纯化法^[2]; 液-液萃取分配纯化法^[1,3]; 阴离子交换纯化法^[4]和铜盐沉淀纯化法^[5-7]。比较上述各种纯化法, 铜盐沉淀法具有操作简单, 产品纯度高这一优点, 最适宜于在实验室中采用。此法在文献^[7]中虽有报道, 但纯化步骤不具体。本工作提出了具体的纯化步骤, 并测定了纯化产额及纯度。

二、纯化步骤

铜盐沉淀法纯化原理较简单, 即利用 HDEHP 的铜盐能溶于有机溶剂, 而一些杂质没有这一特性, 被留于水相弃去。在向含有 HDEHP 的铜盐的有机溶剂中缓慢滴加丙酮并剧烈搅拌便能析出 $Cu(DEHP)_2$ 盐的结晶, 而一些杂质仍留于有机相不生成沉淀而被分离。将 $Cu(DEHP)_2$ 盐进行抽滤、洗涤、干燥, 最后用盐酸溶液酸化, 水洗至中性, 便得到合格产品。

纯化的具体步骤如下:

1. 在一个 1 升的烧杯中加入待纯化的 HDEHP 270 毫升, 加入 270 毫升乙醚, 搅拌溶解。
2. 称重 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 135 克, 加入 300 毫升水, 加热搅拌溶解, 再冷却至室温。饱和 NaOH 溶液用水稀释(1:10)作为沉淀剂, 加入到上述 $CuSO_4$ 溶液中, 边加边搅拌使终点 $pH=6$ (用精密 pH 试纸), 制得新鲜的 $Cu(OH)_2$ 浆液。
3. 将 HDEHP 的乙醚溶液和新鲜的 $Cu(OH)_2$ 浆液一起倒入 3 升分液漏斗中, 摇动 30 分钟。有机相逐渐变兰(开始摇时要把乙醚蒸气放掉)。
4. 分液漏斗静置 15 分钟, 弃去水相。夹带着过量的 $Cu(OH)_2$ 沉淀也一起弃去。
5. 有机相转入 1 升烧杯中, 加入 320 毫升丙酮。一定要边缓慢滴加边剧烈搅拌, 就会

产生大量 $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ 盐沉淀, 放置片刻进行抽滤, 滤饼用丙酮洗涤, 每次 60 毫升, 洗 4~5 次(每次都要把沉淀打碎), 最后彻底抽干。

过滤后的母液及洗涤液合并在一起, 放置过夜又会产生一些沉淀。几批纯化操作均会有此类沉淀, 将沉淀合并一起, 用盐酸溶液溶解, 水洗至接近中性, 可作为 HDEHP 原料进行处理。

6. $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ 盐在搪瓷盘中铺开, 上面复盖一干净滤纸, 防止灰尘散落。放置数天, 彻底干燥。

7. 烧杯中称取 200 克 $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$, 加入 200 毫升 6 N HCl 溶液, 酸化, 搅拌溶解, 转入分液漏斗, 再摇动, 静置片刻, 弃去水相。再用 200 毫升 6 N HCl 酸化一次。最后用 200 毫升 2 N HCl 酸化一次, 同样弃去水相。酸化过程如仍有少量固体未溶解, 可在分液漏斗中放置 2~3 小时便能溶解。

8. 在分液漏斗中用与有机相等体积的水洗涤 10~12 次, 用 AgNO_3 溶液检查洗液, 洗涤至不产生白色沉淀为止。

洗涤液中夹带了少许有机相, 把洗涤液收集在一起, 放置过夜, 用吸管把上层有机相吸入小分液漏斗中, 用适量水洗至中性, 此有机相也为产品。

9. 如水洗后有机相不透明, 并有少量固体灰尘, 可在水浴上搅拌蒸煮片刻, 使之澄清。弃去底部的少量水及灰尘。

此时, HDEHP 产品含 1~2% 水(在使用时, 加入稀释剂煤油会有混浊现象, 可用滤纸过滤)。HDEHP 产品加热到 70°C 真空脱水 7 小时。再用煤油稀释即不会有混浊现象。

三、结果和讨论

用文献中提供的分析方法^[1], 以标准碱溶液进行 pH 滴定。对比了未纯化的 HDEHP 和纯化后的 HDEHP, 见图 1 和图 2。图 1 表明, 原料中 HDEHP 含量为 91.9%; H_2MEHP [单-(2-乙基己基)磷酸]含量为 2.8%; 中性杂质含量为 5.3%。图 2 纯化后的 HDEHP 的滴定曲线为只有一个拐点的光滑曲线, 表明不存在 H_2MEHP 。分析计算得产品 HDEHP

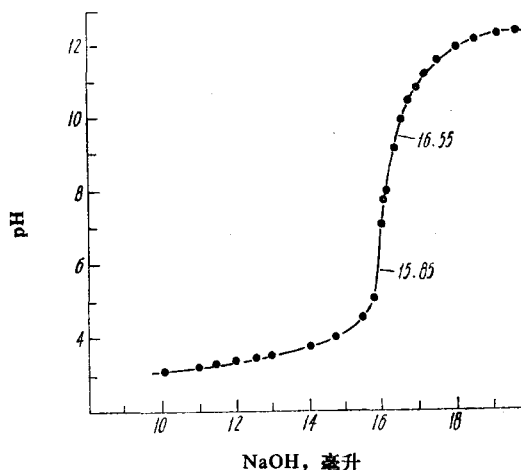


图 1 未纯化 HDEHP 的滴定曲线
HDEHP 样品重 0.5473 克, 溶于 20 毫升, 75% 乙醇; 滴定碱浓度 0.1027 N。

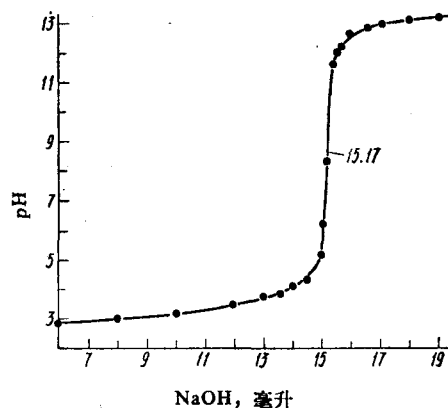


图 2 纯化后 HDEHP 的滴定曲线
HDEHP 样品重 1.0001 克, 溶于 30 毫升, 75% 乙醇; 滴定碱浓度 0.2037 N。

含量为 99.62%。测得 HDEHP 产品的折射率为 1.4470(25°C, 真空脱水前)。文献值为 1.4469 和 1.4418(25°C)^[7]。

几批处理后, 产品收率达到 80—90%(以原料中含有 HDEHP 91.9% 计算)。

纯化后的 HDEHP 产品经实验室单级、串级萃取实验使用, 均没有发生乳化、混浊、相分离困难等现象。

碱洗纯化 HDEHP 在工业上有应用价值, 但此法很难把化学性质与 HDEHP 相似的 H₂MEHP 除尽。

参 考 文 献

- [1] J. M. Schmitt, C. A. Blake, ORNL-3548(1964).
- [2] W. J. McDowell et al., *Talanta*, **21**, 1231 (1974).
- [3] R. E. Mchenry, ORNL-TM-184 (1962).
- [4] C. B. Honaker, W. W. Schulz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1703 (1977).
- [5] W. J. McDowell et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2127 (1976).
- [6] 龙海燕等, 原子能科学技术, **6**, 742 (1964).
- [7] J. A. Partridge, R. C. Jensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2587 (1969).

(编辑部收到日期: 1980 年 7 月 17 日)

用双硫脲从硝酸钍中萃取分离无载体铅-212

張德貞 龔競瑩 鍾廣濤

(中山大学化学系)

本文工作目的是要制备铅-212(ThB)“乳牛”, 以便长期分离无载体 ²¹²Pb 指示剂。要求体系稳定, 钍含量高、分离方法简便、有效。

通常靠收集钍射气的种种办法^[1-7]或电解^[8]、汞齐离子交换^[9]等方法来分离 ²¹²Pb, 但 these 方法只适宜于分离少量的 ²¹²Pb。而且往往效率较低(约 20%), 花费时间较长(约 8~10 小时); 或者因操作中要加入稳定性的铅, 不能得到无载体 ²¹²Pb 指示剂。

²¹²Pb 指示剂, 主要是用离子交换法^[10-13]和液-液萃取法^[14, 15]从硝酸钍中分离而制备。可是, 合用的离子交换体系不易选得, 且涉及大量淋洗液的浓缩。液-液萃取法比较简单、有效, 但已报道的萃取体系, 或难以得到放化纯的 ²¹²Pb^[10], 或程序复杂, 操作时间长^[14], 或未见作“乳牛”的数据报道^[15, 16]。本文提出用过量的碳酸铵、少量柠檬酸铵与硝酸钍按一定的重量比例, 配成钍母液。用双硫脲/氯仿萃取分离 ²¹²Pb。达到了预期的目的与要求。

一、试剂与操作

1. 试剂 除碳酸铵为三级试剂外, 硝酸钍[Th(NO₃)₄·4 H₂O]、柠檬酸铵、双硫脲、氯仿、硝酸等均为二级试剂。

双硫脲/氯仿溶液按 A. K. 巴布科、A. T. 彼列平科^[17]的方法配制和保存。双硫脲