

N, N, N', N' - 四丁基丙二酰胺萃取铀(VI)的机理

王友绍^{a,*} 包伯荣^b 谭旭芳^b 杨爱萍^a

(^a 莱阳农学院, 莱阳 262500)

(^b 上海大学, 上海 201800)

研究了 N, N, N', N' - 四丁基丙二酰胺 (TBMA) 以甲苯为稀释剂, 从硝酸介质中萃取硝酸和铀 (VI) 的机理。在该萃取体系中, TBMA 和 HNO₃ 形成 TBMA · HNO₃, 和 U(VI) 形成 UO₂(NO₃)₂ · 3TBMA。借助红外光谱分析, 确定了在萃合物中 NO₃⁻ 不参与 UO₂²⁺ 的直接配位, 并对萃合物中配体的配位方式进行了讨论。

关键词: N, N, N', N' - 四丁基丙二酰胺 (TBMA) 萃取铀 (VI) 配位方式
分类号: O614.62

四取代双酰胺类化合物对 U(VI)、Pu(IV) 和 Am(III) 等锕系和镧系元素具有较强的萃取能力。其主要优点是合成简便、产物完全燃烧而无固体产物且其降解产物 (二元酸和二级胺) 一般不影响萃取过程, 被认为可能代替 TBP 应用于核燃料后处理中是一类较为理想的新型高效萃取剂^[1,2]。本文以甲苯为稀释剂, 研究了 N, N, N', N' - 四丁基丙二酰胺从硝酸介质中萃取硝酸和铀 (VI), 并对其萃取机理及其萃合物中配体的配位方式作了简要的讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TBMA 按文献^[2]叙述合成。经元素分析、IR 和 ¹H NMR 分析纯度大于 98%; 甲苯 (上海化学试剂一厂产品, 化学纯); 其它试剂均为分析纯; UV-1601 紫外可见分光光度计 (日本岛津); 5DXC FT-IR 型红外分光光度计 (美国 Nicolet 公司); pH 计 (上海科学仪器厂); 康氏电动恒振荡器 (江苏盐城龙冈医疗器械厂, 经改装后温度控制可精确到 ±0.5℃)。

1.2 分配比的测定

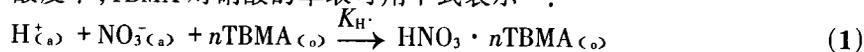
分别取等体积水相与有机相置于 10mL 萃取管中。振荡 10 分钟, 离心分相, 水相硝酸浓度由 pH 滴定法测定, 水相铀 (VI) 的浓度用偶氮胂 III 分光光度法测定。

除温度效应以外, 实验均在 25℃ ± 1℃ 进行。

2 结果与讨论

2.1 TBMA 对硝酸的萃取

在 1.0 mol · L⁻¹ 酸度下, TBMA 对硝酸的萃取可用下式表示^[3]:



收稿日期: 1999-06-17。收修稿日期: 1999-10-09。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29281001)。

* 通讯联系人。

第一作者: 王友绍, 男, 36 岁, 教授; 研究方向: 配位化学、溶剂萃取化学、固氮酶生物化学与化学模拟生物固氮研究。

现在中国农业大学生物学院从事博士后研究。

式中 K_{H^+} 为TBMA萃取硝酸的表观萃取平衡常数。

$$K_{H^+} = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot n\text{TBMA}]_{(o)}}{[\text{H}^+]_{(a)} [\text{NO}_3^-]_{(a)} [\text{TBMA}]_{(o)}} \quad (2)$$

在TBMA和 HNO_3 浓度均不超过 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,用摩尔浓度代替活性浓度,将(2)式整理得:

$$\lg[\text{H}^+]_{(o)} - 2\lg[\text{H}^+]_{(a)} = \lg K_{H^+} + n\lg[\text{TBMA}]_{(o)} \quad (3)$$

其中 $[\text{H}^+]_{(a)} = [\text{NO}_3^-]_{(a)}$

$$[\text{H}^+]_{(o)} = [\text{HNO}_3 \cdot n\text{TBMA}]_{(o)}$$

$$[\text{TBMA}]_{(o)} = C_{\text{TBMA}(o)} - n[\text{HNO}_3 \cdot n\text{TBMA}]_{(o)}$$

以 $\lg[\text{H}^+]_{(o)} - 2\lg[\text{H}^+]_{(a)}$ 对 $\lg[\text{TBMA}]_{(o)}$ 作图,其直线斜率 n 为1.2,这表明TBMA和 HNO_3 形成 $\text{TBMA} \cdot \text{HNO}_3$ 。由直线截距可求得 $K_{H^+} = 0.374 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ 。

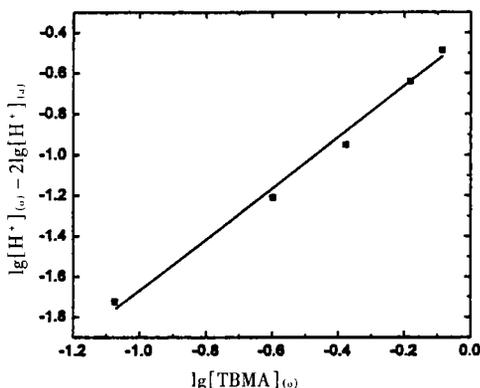


图1 TBMA对 HNO_3 萃取的影响

Fig. 1 Effect of extractant concentration on the extraction of HNO_3

HNO_3 : $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

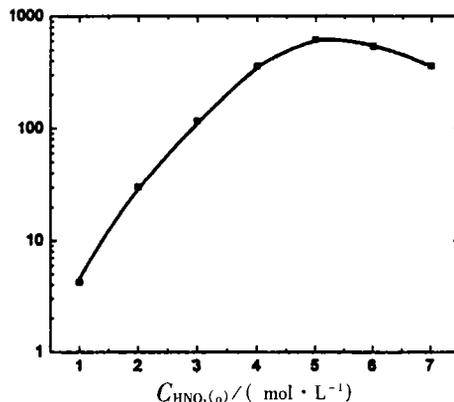


图2 HNO_3 浓度对分配比的影响

Fig. 2 Effect of HNO_3 concentration on the distribution ratio of uranyl(VI) ion

UO_2^{2+} : $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TBMA: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

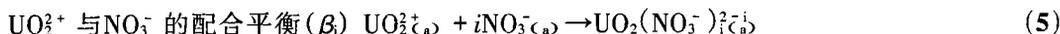
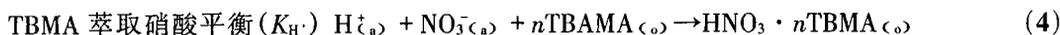
2.2 TBMA对 UO_2^{2+} 的萃取

2.2.1 HNO_3 浓度对 UO_2^{2+} 分配比的影响

HNO_3 浓度对 UO_2^{2+} 分配比的影响见图2。随着水相硝酸浓度的增加, UO_2^{2+} 的分配比也增加,这说明在一定的实验范围内硝酸浓度的提高对TBMA萃取 UO_2^{2+} 有利,但随着硝酸浓度的继续增加, UO_2^{2+} 的分配比又在下降,这主要是由于 HNO_3 和 UO_2^{2+} 与TBMA的竞争配位所致。

2.2.2 TBMA对 UO_2^{2+} 分配比的影响

TBMA从硝酸介质中萃取铀(VI)的体系中,主要包括以下三个反应:



TBMA萃取 UO_2^{2+} 的平衡(K_{ex})



由配位化学理论,水相游离 UO_2^{2+} 浓度为:

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} = \frac{C_U}{1 + \sum \beta_i [\text{NO}_3^-]_{(a)}^i} \quad (7)$$

式中 $\beta = 0.24$, 忽略与 UO_2^{2+} 结合的 TBMA, 则游离 TBMA 可通过下式求得

$$K_H \cdot C_{\text{HNO}_3(a)} - \frac{C_{\text{TBMA}(a)}}{[\text{TBMA}]_{(a)}} + 1 = 0 \quad (8)$$

因而萃取反应的表现平衡常数 K_{ex} 可表示为:

$$K_{ex} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{TBMA}]_{(a)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} \gamma_U [\text{NO}_3^-]_{(a)}^2 [\text{TBMA}]_{(a)}^x} \quad (9)$$

其中 γ_U 为 UO_2^{2+} 的活度系数^[4], 由于在萃取过程中离子强度变化不大, 可认为 γ_U 为常数归入 K_{ex} . 进一步整理得:

$$\lg \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{TBMA}]_{(a)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} [\text{NO}_3^-]_{(a)}^2} = \lg K_{ex} + x \lg [\text{TBMA}]_{(a)} \quad (10)$$

将(7)式代入(10)式并命:

$$Y = \lg \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{TBMA}]_{(a)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} [\text{NO}_3^-]_{(a)}^2} \quad (11)$$

以 Y 对 $\lg[\text{TBMA}]_{(a)}$ 作图(图 3), 直线斜率为 2.94, 说明配合物中有三个 TBMA 参与了配位; 由直线的截距可得萃取反应的表现平衡常数 (K_{ex}) 为 $86.5 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{L}^5$.

2.2.3 等摩尔系列法和 IR 光谱对 UO_2^{2+} 配位情况的进一步分析

图 4 为等摩尔系列法测定甲苯中 TMBA 和 UO_2^{2+} 在萃合物中的组成^[5], 当 TMBA: UO_2^{2+} 为 3 时, 有机相铀(VI)的浓度最大, 这表明萃取时有机相萃合物中 UO_2^{2+} 和 TBMA 为 1:3 配合, 这与用斜率法测得的结果相一致, 萃合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{TBMA}$. 根据作者、王汉章等^[2,6]对四取代双酰胺含铀(VI)配合物的 IR 光谱研究, 与 UO_2^{2+} 配位的 NO_3^- 有六个特征吸收峰, 其中在 746 cm^{-1} 、 1031 cm^{-1} 和 1267 cm^{-1} 处的三个特征吸收峰最为明显; 而在 TBMA- 甲苯萃取体系的饱和萃合物的红外光谱研究中, 并未观察到在 746 cm^{-1} 、 1031 cm^{-1} 和 1267 cm^{-1} 处有 NO_3^- 与 UO_2^{2+} 的特征配位吸收峰, 这说明 NO_3^- 在甲苯萃取体系中不参与 UO_2^{2+} 的直接配位; 饱和萃合物的羰基吸收峰出现在 1574 cm^{-1} , 同时自由羰基 (1640 cm^{-1}) 的吸收峰消失, 说明在萃合物中 TBMA 为双齿配体。

因此, 依据以上试验结论, 在萃合物中 TBMA 与 UO_2^{2+} 可能的配位方式为:

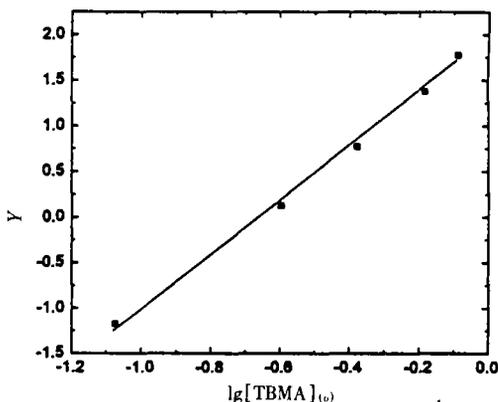
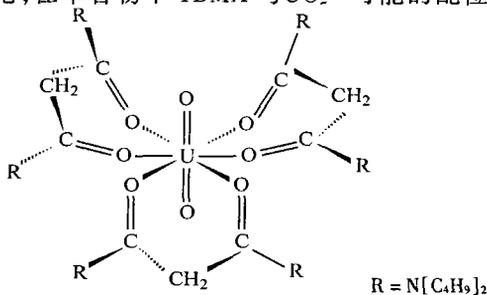


图 3 TBMA 浓度对 UO_2^{2+} 分配比的影响

Fig. 3 Effect of TBMA concentration on the distribution ratio of uranyl(VI) ion

$\text{UO}_2^{2+} : 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{HNO}_3 : 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

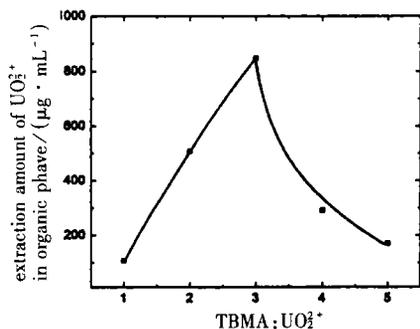


图4 TBMA:UO₂²⁺对UO₂²⁺分配比的影响
Fig. 4 Effect of TBMA:UO₂²⁺ on the distribution ratio of uranyl(VI) ion
UO₂²⁺ + TBMA: 0.057 mol · L⁻¹

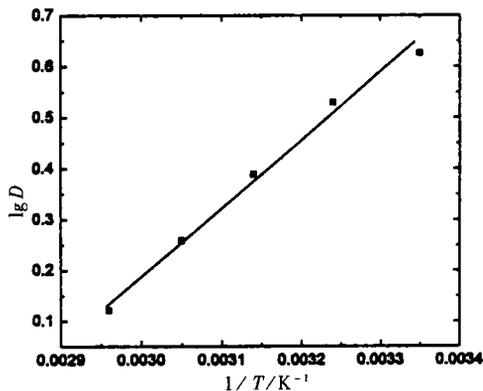


图5 温度对UO₂²⁺分配比的影响
Fig. 5 Effect of temperature on the distribution ratio of uranyl(VI) ion

2.2.4 温度对UO₂²⁺分配比的影响

在忽略温度对离子强度的影响情况下,根据热力学公式:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} \right]_p = \frac{\Delta H}{2.303R}$$

以lgD对1/T作图,由直线的斜率可求得萃取反应热ΔH(见图5)为-25.13 kJ · mol⁻¹,TBMA萃取UO₂²⁺的反应为一放热,反应低温有利萃取。

致谢:感谢复旦大学的毛家骏教授、周祖铭教授给予的指导和有益的讨论。

参 考 文 献

[1] Musikas C. *Sep. Sci. Technol.*, **1988**, **23**(12&13), 1211.
 [2] WANG You-Shao(王友绍) *Ph. D. Thesis Paper* (博士学位论文), Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, **1997**.
 [3] Nair G. M., Prabhu D. R., Mahajan G. R. et al *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1993**, **1**(5), 813.
 [4] Jr Davis W., Lawson P. S., De Bruin H. J. et al *J. Phys. Chem.*, **1965**, **69**(6), 1094.
 [5] XUGuang-Xian(徐光宪), WANG Wen-Qing(王文清), WU Jin-Guang(吴瑾光) et al *Extraction Chemistry Principle*(萃取化学原理), Shanghai: Shanghai Science Technology Publisher, **1984**, p134.
 [6] WANG Han-Zhang(王汉章), CUI Li(崔丽), DAI Jie(戴洁) et al *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1995**, **11**(2), 120.

Extraction Mechanism of Uranium(VI) with N, N, N', N'-Tetrabutylmalonamide

WANG You-Shao^{a*} BAO Bo-Rong^b TAN Xu-Fang^a YANG Ai-Ping^a

(^a Agricultural college, Laiyang 265200)

(^b Shanghai University, Shanghai 201800)

The extraction mechanism of HNO_3 and UO_2^{2+} with TBMA in toluene from the nitric acid medium has been studied. At the experimental condition, HNO_3 and TBMA can form $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBMA}$, and the composition of extracted species is $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{TBMA}$. It was testified that the in the xtraction species $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{TBMA}$, NO_3^- did not directly participate in coordination of uranyl (VI) ion by IR, and the coordination mode of the complex was also discussed.

Keywords: N, N, N', N' - tetrabutylmalonamide (TBMA) extraction uranium (VI)
coordination model