

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
Зав. кафедрой ХТРЭ
_____ А.Н. Дьяченко

ЭКСТРАКЦИЯ СМЕСЬЮ ДВУХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Описание лабораторной работы
для лабораторного практикума по основам ядерной физике,
радиохимии и дозиметрии для студентов
физико-технического института

Томск 2013

УДК 541.15

Карелин В.А. Экстракция смесью двух экстрагентов. – Томск, ТПУ, 2012. – 17 с.

В лабораторной работе описаны основы экстракционного метода разделения, очистки от примесей и концентрирования уранилнитрата в присутствии смеси двух экстрагентов – 30 %-ного ТБФ в бензине галоша и 30 %-ного триоктил амина в бензоле (толуоле).

Рассматриваемая работа предназначена для студентов специальности 240601 (250900) «Химическая технология материалов современной энергетики» при прохождении лабораторного практикума по курсу "Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии".

Составитель: д. т. н., проф. Карелин В.А.

Рецензент:

Подписано к печати

Формат бумаги 60×84/16

Тираж 45 экз.

Отпечатано

Заказ _____

Объем 0,48 п.л.

Содержание

1	Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов	4
2	Оборудование и реактивы	8
3	Ход выполнения работы	10
4	Безопасность труда	15
	Литература	16

1. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов

Синергетный эффект – это резкое увеличение коэффициента распределения одного из экстрагирующихся ионов, при этом для других ионов он не увеличивается или даже уменьшается.

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. Эти отклонения могут быть положительными (синергетный эффект) и отрицательными (антисинергетный эффект). Явление синергизма, открытое в 1957 г., нашло использование в технологии. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смешения экстрагентов (ЭС) равен:

$$ЭС = \alpha_{\text{эксп.}} / \alpha_{\text{расч.}}, \quad (1.1)$$

где $\alpha_{\text{эксп.}}$, $\alpha_{\text{расч.}}$ – найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициенты распределения.

Если $ЭС = 1$, синергетный (или антисинергетный) эффект отсутствует; при $ЭС > 1$ имеет место синергетный эффект, при $ЭС < 1$ – антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 расчет $\alpha_{\text{расч.}} \equiv \alpha_{\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2}$ можно проводить по формуле:

$$\alpha_{\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2} = \alpha_{\mathcal{E}_1} (1 - x_2)^{q_1} + \alpha_{\mathcal{E}_2} x_2^{q_2}, \quad (1.2)$$

где x_2 – мольная доля второго экстрагента; q_1 и q_2 – сольватные числа для экстрагентов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 .

Синергетные эффекты наблюдаются при следующих сочетаниях экстрагентов:

1) **солеобразующий** (органические кислоты, амины) и нейтральный (ТБФ, кетоны) экстрагенты;

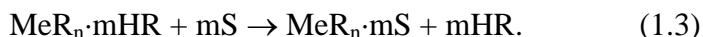
2) **смесь двух нейтральных экстрагентов;**

3) **смесь катионообменного и анионообменного экстрагентов;**

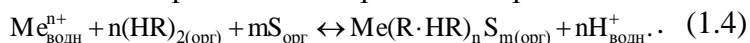
4) **смесь хелатного и нейтрального экстрагентов.**

Химическая природа явления синергизма еще не вполне ясна, и, в частности, неясна роль воды и вида разбавителя. Например, не всегда понятно, координируется нейтральный реагент непосредственно к атому металла или же присоединяется за счет образования водородной связи с кислым реагентом.

Рассмотрим в качестве примера лишь некоторые случаи синергизма. В системах катионообменный экстрагент (кислота HR) –нейтральный экстрагент (S) синергизм может быть обусловлен замещением сольватно связанных молекул HR молекулами S:



Выделение молекул свободного кислого экстрагента HR, который обычно экстрагирует лучше, чем нейтральный, вызывает дополнительную экстракцию металла, что приводит к возрастанию коэффициента распределения D . Кроме того, синергизм в системе органическая кислота – нейтральный экстрагент объясняется возможностью дополнительного присоединения нейтрального экстрагента по реакции:



В этом случае из-за повышения координационного числа и образования более крупной молекулы возрастает коэффициент распределения.

В других случаях синергизм в рассматриваемой системе объясняется вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:



что приводит к образованию лучше экстрагируемого комплекса.

Менее выражен **синергизм при экстракции смесями анионообменного** (соли четвертичных аммониевых

оснований, аминов) и **нейтрального** (ТБФ или др.) **экстрагентов**. Синергизм в такой системе вызван частичным замещением сольватной воды в соли амина молекулами нейтрального экстрагента в соответствии с уравнением (5).

Установлено, что **синергетный эффект при экстракции урана (6+)** из солянокислых растворов смесью три-н-октиламина (ТОА) и ТБФ объясняется включением молекулы ТБФ в анионный комплекс молибдена. Экстракция протекает по уравнению:



Синергизм экстракции смесью анионообменного и катионообменного экстрагентов можно объяснить замещением в комплексе неорганического аниона органическим, что приводит к образованию лучше экстрагируемого соединения:



где HR – органическая кислота; HY – минеральная кислота; $[\text{AmH}^+]$ – органический катион (алкиламмоний).

В табл. 1 приведены примеры нескольких синергетных комбинаций нейтрального и некоторых кислых экстрагентов.

Из таблицы видно, что порядок синергетного увеличения экстракции урана совпадает с порядком роста экстракционной способности в ряду нейтральных экстрагентов. С ростом их концентрации коэффициенты распределения урана (6+) растут до максимального значения, а затем уменьшаются. Это уменьшение α и обусловлено взаимодействием между кислым и нейтральным экстрагентами посредством водородных связей. Величина коэффициентов распределения зависит от концентрации нейтрального экстрагента и не зависит от pH водного раствора.

Таблица 1

Синергетный эффект экстракции урана (6+)*

Нейтральный реагент	Концентрация кислого экстрагента, М	α	
		При экстракции нейтральным реагентом	Синергетная комбинация с 0,1 М Д2ЭГФК
Три-н-бутилфосфат $\begin{array}{c} \text{RO} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{RO} / \quad \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	470
Ди-н-бутил-н-бутилфосфонат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{RO} / \quad \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	1700
н-Бутил-ди-н-бутилфосфинат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{R} / \quad \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	3500
Три-н-бутилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{R} / \quad \text{R} \end{array}$	0,15	0,0025	7000

* Водная фаза: 0,004 М U^{6+} ; 0,5 М SO_4^{2-} , pH = 1.

Органическая фаза: растворы в керосине; отношение объемов фаз 1:1; температура 25 °С.

Комбинация ТБФ или других нейтральных фосфорорганических соединений с кислым экстрагентом Д2ЭГФК, резко увеличивая коэффициент распределения урана (6+), не оказывает большого влияния на экстрагируемость Al, V, Mo и, напротив, уменьшает экстракцию Fe, Ti, Th (**антисинергетный эффект**). Таким образом, применение синергетных комбинаций значительно увеличивает селективность экстракции урана и может существенно изменять коэффициенты разделения различных пар элементов. Наиболее сильный эффект наблюдается для U^{6+} при экстракции смесями ТБФ с диалкилфосфорными кислотами.

Очень сильный синергетный эффект наблюдается для комбинаций фосфорорганических экстрагентов с рассмотренным выше кислым экстрагентом теноилтрифторацетоном (НТТА). Величина константы экстракции урана (6+) парой ТТА–ТБФ в 10^4 раз больше, чем для пары Д2ЭГФК–ТБФ в одном и том же разбавителе. Этот эффект обусловлен координационной ненасыщенностью урана в его комплексе с НТТА, две молекулы которого бидентатно связаны с атомом урана, что позволяет дополнить координационную сферу молекулами ТБФ. Кроме того, НТТА и нейтральный экстрагент меньше взаимодействуют друг с другом, чем нейтральный экстрагент с фосфорорганическими кислотами. В системах с НТТА синергетный эффект наблюдается и при экстракции щелочноземельных элементов, трехвалентных лантаноидов и трех- и четырехвалентных актиноидов.

2. Оборудование и реактивы

Посуда:

1. Воронка делительная на 100 мл – 1 шт.
2. стакан на 800 мл – 1 шт. (для хранения воронки делительной).

3. Стакан термостойкий на 100 мл – 4 шт. (для ТБФ, бензина галоша, ТОА и бензола или толуола).
4. Стакан термостойкий на 200 мл – 1 шт. (для смеси экстрагентов).
5. Цилиндр мерный на 10 мл – 2 шт. (для ТБФ и ТОА).
6. Цилиндр мерный на 50 мл – 2 шт. (для БГ и бензола или толуола).
7. Цилиндр мерный на 50 мл – 1 шт. (для органической фазы).
8. Цилиндр мерный на 50 мл – 1 шт. (для 20 %-ного раствора UO_2SO_4).
9. Стакан мерный на 100 мл – 1 шт. (для слива водной фазы после экстракции).
10. Стакан мерный на 100 мл – 1 шт. (для слива органической фазы после экстракции).
11. Стакан мерный с делениями на 100 мл – 1 шт. (для 10 %-ного раствора Na_2CO_3).
12. Стакан мерный на 250 мл – 1 шт. (для сбора водной фазы после реэкстракции).
13. Стакан мерный на 250 мл – 1 шт. (для сбора органической фазы после реэкстракции).

Для проведения анализа ферро-фосфатно ванадатным методом:

14. Колба коническая на 250 мл – 2 шт. (для приготовления исходных проб).
15. Цилиндр на 25 мл – 1 шт. (для отмеривания ортофосфорной кислоты).
16. Плитка электрическая.
17. Щипцы.
18. Цилиндр на 25 мл – 1 шт. (для отмеривания воды).
19. Цилиндр на 10 мл – 1 шт. (для отмеривания раствора соли Мора).

20. Цилиндр на 10 мл – 1 шт. (для отмеривания 5 %-го раствора нитрита натрия – NaNO_2).

21. Цилиндр на 50 мл – 1 шт. (для отмеривания 10 %-го раствора мочевины).

22. стакан мерный с делениями на 100 мл – 1 шт. (для отмеривания раствора ванадата аммония).

Реактивы:

1. 20 %-ный раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 20 мл.

3. H_2SO_4 концентрированная – 100 мл.

4. Экстрагент – триоктиламин (ТОА) – 30 мл.

5. Разбавитель – смесь ароматических углеводородов (Амско-95) или толуол (бензол).

6. Карбонат натрия Na_2CO_3 – 200 мл.

Для проведения анализа ферро-фосфатно ванадатным методом:

1. Кислота ортофосфорная концентрированная – 30 мл.

2. 10 %-ный раствор соли Мора в 0,5 н. серной кислоте – 10 мл.

3. 5 %-ный раствор нитрита натрия (NaNO_2) – 10 мл.

4. 10 %-ный раствор мочевины – 100 мл.

5. 0,5 %-ный раствор индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

6. 0,042 н. раствор ванадата аммония – 200 мл.

3 Ход выполнения работы

3.1. Приготовить 30 мл органической фазы (ОФ), состоящей из 2-х компонентов:

– 30 %-ного раствора ТБФ в разбавителе – бензине галоша (БГ). Для этого взять 9 мл ТБФ и 21 мл разбавителя.

– 30 %-ного раствора ТОА в разбавителе – смеси ароматических углеводородов (Амско-95) или толуола (бензола). Для этого взять 9 мл ТОА и 21 мл разбавителя.

Полученные компоненты перелить стакан и перемешать.

3.2. Берут 20 мл ОВ, полученной в п. 3.1, и 20 мл 20 %-ного раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке в течение 2-3 мин. Отстаивают, поставив делительную воронку в стакан на 800 мл, и разделяют водную и органическую фазы.

Водную фазу переливают в стакан. Полученный водный раствор используют для повторного проведения процесса экстракции.

Органическую фазу собирают в отдельный стакан.

3.3. Процесс экстракции проводят еще 2 раза. Для этого используют водную фазу, полученную в п.3.2. Органическую фазу для каждой экстракции берут свежую.

Органическую фазу после всех экстракций собирают в общий стакан.

3.4. Проводят реэкстракцию урана из полученной органической фазы (~60 мл) 10 %-ным раствором Na_2CO_3 . Для этого ОФ и воду контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке в течение 2-х минут. Затем водную и органическую фазы отстаивают и разделяют. При этом уран в виде UO_2SO_4 переходит в водный раствор.

Реэкстракцию проводят 2 раза каждый раз используя новую порцию 10 %-ного раствора Na_2CO_3 . Весь реэкстракт собирают в отдельный стакан.

3.5. Водную фазу после 3-х экстракций (рафинат) (см. п. 3.3) и реэкстракт (см. п. 3.4) анализируют по отдельности на содержание UO_2SO_4 **ферро-фосфатно-ванадатным методом** [3].

Этот метод основан на титровании U^{6+} ванадатом аммония NH_4VO_3 в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

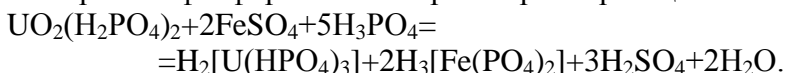
Пробу анализируемого раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ сначала обрабатывают избытком ортофосфорной кислоты при

кипячении для удаления азотной кислоты и перевода всего U^{6+} в кислый фосфат по реакции:



Присутствие в растворе азотной кислоты приведет в дальнейшем на операции восстановления урана к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого U^{6+} восстанавливают до U^{4+} железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции:



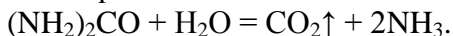
Избыток Fe^{2+} и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоду азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции:



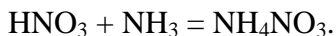
U^{4+} в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15-20 °C не окисляется.

Далее избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.

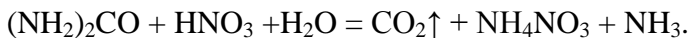
Вначале мочевина подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции:



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции:



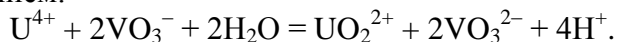
Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией:



При неполном удалении азотной кислоты из раствора определения концентраций урана в анализируемом растворе будет заниженным. Признаком полного удаления HNO_3 является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.

Далее раствор U^{4+} титруют раствором ванадата аммония. Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами

ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением:



Последовательность операций при проведении анализа:

3.6. Анализируют на содержание урана 2 раствора:

– водную фазу после 3-х экстракций (рафинат);

– реэкстракт после 3-х реэкстракций.

Для этого по 2 мл каждого из анализируемых растворов, содержащих от 25 до 100 мг U^{6+} помещают в конические колбы на 250 мл и в каждую колбу добавляют по **15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты**.

3.7. Раствор нагревают до кипения и кипятят 4-6 мин (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне колбы.

3.8. Далее раствор охлаждают до 80-90 °С, разбавляют водой до 25 мл и тщательно перемешивают.

Затем добавляют 5 мл **10 % раствора соли Мора в 0,5 н. серной кислоте** и снова тщательно перемешивают.

3.9. Полученный раствор нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15-20 °С.

3.10. В вытяжном шкафу к раствору приливают из мерного цилиндра 5 мл **5 %-го раствора нитрита натрия – $NaNO_2$** . Раствор тщательно перемешивают до полного исчезновения коричневой окраски и продолжают взбалтывать еще 5-10 с.

Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

3.11. После этого к раствору сразу же добавляют при тщательном перемешивании 15-20 мл **10 % раствора мочевины**, 2-3 капли **0,5 % раствора дифениламиносульфоната натрия** и титруют **0,042 н. раствором ванадата аммония** до появления устойчивой фиолетовой окраски.

3.12. При расчете количества U^{6+} в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где V_1 – объем исходного урансодержащего раствора, мл;

V_2 – объем 0,042 н. раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование, мл.

3.13. Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах исходную концентрацию урана, равновесную концентрацию в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с высаливателем и без него.

По закону эквивалентов для UO_2SO_4 :

$$V_{(в)} \cdot N_{(в)} = V_{(о)} \cdot N_{(о)}, \quad (3.1)$$

где $V_{(в)}$ и $V_{(о)}$ – объемы водной и органической фаз уранил-сульфата, мл;

$N_{(в)}$ и $N_{(о)}$ – концентрации уранил-сульфата в водной и органической фазах, мг-экв/мл.

Из уравнения (8) выразим $N_{(о)}$:

$$N_{(о)} = \frac{V_{(в)} \cdot N_{(в)}}{V_{(о)}}. \quad (3.2)$$

Величины $V_{(в)}$, $V_{(о)}$ и $N_{(в)}$ из условий эксперимента известны.

В результате получают две величины концентрации $UO_2(NO_3)_2$ – при проведении экстракции с высаливателем и без него $N'_{(о)}$ и $N''_{(о)}$.

3.14. Вычисляют коэффициенты распределения D' и D'' делением равновесной концентрации урана в органической

фазе $N'_{(0)}$ и $N''_{(0)}$ на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции с высаливателем и без него:

$$D' = \frac{N'_{(o)}}{N_{(в)}}, \quad (3.3)$$

$$D'' = \frac{N''_{(o)}}{N_{(в)}}. \quad (3.4)$$

6.16. Для того, чтобы установить влияние высаливателя на экстракционное извлечение урана трибутилфосфатом необходимо сравнить коэффициенты распределения D' и D'' с высаливателем и без него.

4 Безопасность труда

4.1. При работе с радиоактивными веществами необходимо надеть халат и резиновые перчатки.

4.2 Используемая в работе азотная кислота является сильным окислителем, при непосредственном контакте с кожей вызывает ожог. При ожогах кожи азотной кислотой необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем промыть 2-3 % раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 .

4.3 Избегайте попадания растворов уранилнитрата, уранилсульфата и ТОА и разбавителя на кожу так как соли урана особенно токсичны как легко растворимые и хорошо усваиваемые организмом соединения.

4.4 Не проводите работу возле электронагревательных приборов, так как органический разбавитель имеет очень низкую температуру вспышки – 36 °С.

4.5 Все отходы радиоактивных веществ собирают в бутылку, имеющую надпись "Отходы", а отходы, содержащие органические вещества в бутылку с надписью "Органические вещества".

4.6 По окончании работы уберите рабочее место, вымойте руки с мылом, а затем приступайте к оформлению отчета.

Литература

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана.
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 196 с.
3. Бекман И.Н. Радиохимия. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. М.: 2006. – 568 с.
4. Аменицкая Р.В., Глазов В.М., Коршунов И.А. и др. Сборник задач по радиохимии. М.: Высшая школа, 1969. – 152 с.
5. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1987. – 272 с.
6. Афанасов М.И., Абрамов А.А., Бердоносков С.С. Основы радиохимии и радиоэкологии. Сборник задач. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 116 с.
7. Афанасов М.И. Основы радиохимии и радиоэкологии. Практикум. 2-е изд., перераб. и доп. – М: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 97 с.
8. Абрамов А.А., Бадун Г.А. Методическое руководство к курсу Основы радиохимии и радиоэкологии. Баку: Филиал Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 2011. – 140 с.
9. Кабакчи С.А., Булгакова Г.П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. Лекции, М.: РХТУ, 1997. – 96 с.
10. Бекман И.Н. Ядерная физика. Лекции. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. М.: 2010. – 511 с.
11. Прояев В.В. Приготовление и измерение радиоактивных препаратов. Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. – 37 с.

12. Прояев В.В., Акатов А.А. Отделение стронция-90 от дочернего иттрия-90 осаждением сульфата стронция. Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2013. – 31 с.
13. Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность. Учебное пособие. Изд-во: Лань – 2013.
14. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
15. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. – 380 с.
16. Сборник методик по радиохимическому анализу и радиометрическим измерениям. М.: Военное издательство, 1985. – 181 с.
17. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гостехиздат – 1957.
18. Гайсинский М.И. Ядерная химия и ее приложения. М.: ИЛ. – 1961.
19. Заборенко К.Б. и др. Метод радиоактивных индикаторов в химии. М.: Высшая школа. – 1964.
20. Использование радиоактивности при химических исследованиях Сб. статей под ред. Валь А. и Боннер Н. М.: ИЛ. – 1954.
21. Радиохимия и химия ядерных процессов. / Под ред. А.Н. Мурина. М–Л.: Госхимиздат, 1960.
22. Старик И.Е. Основы радиохимии. М–Л.: Изд-во АН СССР – 1959.