

文章编号:0253-9950(2007)04-0204-06

二环己基-18-冠-6 对锶的萃取

杨永青, 万俊生, 马 燕, 潘孝兵, 唐秀欢, 肖 艳

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要: 为了解二环己基-18-冠-6(DCH18C6)在酸性介质中对锶的萃取行为, 考察了 DCH18C6 的浓度、不同酸介质、不同稀释剂、硝酸浓度对锶分配比的影响。结果表明, 该萃取体系在硝酸介质中能够有效的萃取锶, 当 DCH18C6 浓度为 0.1 mol/L 时, 萃取率高于 92%, 用去离子水反萃时, 反萃率可达 100%。采用双对数斜率法确定了 DCH18C6 萃取锶的萃合物组成, 当 $c(\text{DCH18C6}) < 8 \text{ mmol/L}$ 时, DCH18C6 同锶萃合物的组成为 1 : 2 应占主要份额。当 $c(\text{DCH18C6}) \geq 8 \text{ mmol/L}$ 时, 此时 DCH18C6 同锶萃合物的组成为 1 : 1 应占主要份额。

关键词: 二环己基-18-冠-6; 锶; 萃取

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

Extraction of Strontium With Dicyclohexyl-18-Crown-6

YANG Yong-qing, WAN Jun-sheng, MA Yan, PAN Xiao-bing, TANG Xiu-huan, XIAO Yan

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: The extraction of strontium with dicyclohexyl-18-crown-6 (DCH18C6) from acidic solution was studied. The influence of the concentration of DCH18C6, different acids, different diluents, and the concentration of nitric acid was examined. The results show that Sr^{2+} can be efficiently extracted by DCH18C6 dissolved in 1,1,2,2-tetrachloroethane from a nitric acid solution. The extraction percentage of Sr^{2+} by 0.1 mol/L DCH18C6 is found to be higher than 92%. The extracted Sr^{2+} can be easily stripped with deionized water. Nearly 100% recovery of Sr^{2+} is achieved by three times of such stripping. The stoichiometric ratio of Sr^{2+} to DCH18C6 in the extracted complexes was studied by plotting the logarithm of distribution ratio of Sr^{2+} against the logarithm of the concentration of DCH18C6 in organic phase. From the slopes of the obtained curve it can be deduced that the stoichiometric ratio of Sr^{2+} to DCH18C6 of the major extracted species is 2 : 1 when $c(\text{DCH18C6}) < 8 \text{ mmol/L}$, and 1 : 1 when $c(\text{DCH18C6}) \geq 8 \text{ mmol/L}$.

Key words: dicyclohexyl-18-crown-6; strontium; extraction

环境样品中的⁹⁰Sr 是环境监测、放射生态学等研究领域关注的热点之一。广泛使用的⁹⁰Sr 的分离方法如离子色谱法、萃取色层法等分离流程较为繁琐, 不适于大量环境样品的快速分离要求,

因此, 改进目前⁹⁰Sr 的分离流程具有重要的意义。冠醚二环己基-18-冠-6(DCH18C6)及其衍生物因其空穴尺寸和锶离子直径较为匹配而受到关注。Filippov^[1]首先研究了用 DCH18C6-二氯己烷从

硝酸介质中萃取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 国外还研究了在不同条件下 DCH18C6 萃取锶^[2-8], 何龙海等^[9-11] 采用辛醇^[2]和正辛醇作稀释剂, 系统研究了 DCH18C6 从高放废液中去除⁹⁰Sr, 同时考察了水相阳离子如 Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^+ 对锶的萃取影响, 并进行了萃取工艺流程的研究^[12]。杨群等^[13-14] 用同位素示踪法研究了硝酸介质中 DCH18C6 对锶的萃取。Yakshin 等^[15] 建立了二苯并-21-冠-7 和 DCH18C6 共萃取锶的方法。Tormos 等^[16] 将 DCH18C6 萃取⁹⁰Sr 应用于土壤和植物样品中实际分析。本工作拟研究 DCH18C6 萃取模拟环境样品酸浸取锶溶液的行为, 探讨各种条件对锶萃取分离的影响, 为建立环境样品中⁹⁰Sr 的放化分析方法提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 二环己基-18-冠-6 (DCH18C6) (cis-dicycloheyl-18-crown-6), 美国 ACROS 公司产品或清华大学核能技术设计研究院产品, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$; 氯化锶, 高氯酸, 1,1,2,2-四氯乙烷, 1,2-二氯乙烷, 三氯甲烷, 二氯甲烷, 四氯化碳, 辛醇, 丁醇, 硝基苯及实验中所用其它试剂均为市售分析纯; 水为去离子水。

1.1.2 仪器 VISTA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), 美国 Varian 公司产品。

1.2 实验方法

实验在梨形分液漏斗中进行。萃取过程中相比(O/A)为 1:5, 振荡时间为 5 min, 实验温度保持在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 待分相后, 水相锶浓度用 ICP-AES 测量, 有机相中锶浓度用差减法求得, 并计算分配比 $D(\text{Sr})$ 。有机相经去离子水反萃 3 次, 反萃过程中相比(O/A)为 1:1, 振荡时间为 5 min, 反萃液锶浓度用 ICP-AES 测量。

2 结果和讨论

2.1 DCH18C6 浓度对锶萃取的影响及萃合物组成的测定

考察了水相为 1.0 mol/L 硝酸介质、锶的质量浓度为 0.035 6 g/L 时, 1,1,2,2-四氯乙烷稀释剂中 DCH18C6 浓度对锶萃取率的影响。结果示于图 1。

从图 1 可以看出, $D(\text{Sr})$ 随着 DCH18C6 浓度

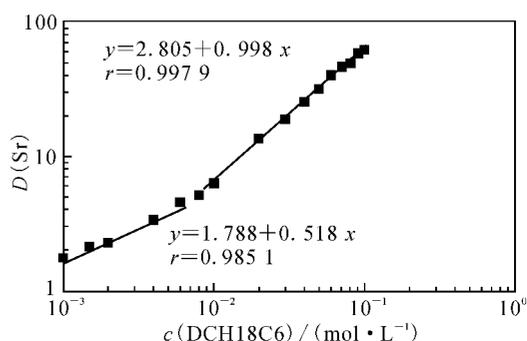


图 1 DCH18C6 浓度对锶分配比的影响
Fig. 1 Dependence of distribution ratios of strontium on the concentration of DCH18C6 有机相(Organic phase), DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane); 水相(Aqueous phase), $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{Sr}^{2+}) = 0.0356 \text{ g/L}$

的增大而增大, 因此可以确定, 当溶液中锶质量浓度小于 0.035 6 g/L 时, 比较合适的 DCH18C6 萃取浓度应在 0.1 mol/L 以上, 一次萃取率高于 92% (由 $D(\text{Sr})$ 计算得出)。本研究结果与文献^[10, 14] 的结果符合。当 $c(\text{DCH18C6}) < 8 \text{ mmol/L}$ 时, $\lg D(\text{Sr}) - \lg c(\text{DCH18C6})$ 作图得一直线, $r = 0.9851$, 斜率等于 0.518, DCH18C6 同锶萃合物的组成为 1:2 应占主要份额, 即 $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 为主要成分。当 $c(\text{DCH18C6}) \geq 8 \text{ mmol/L}$ 时, $\ln D(\text{Sr}) - \ln c(\text{DCH18C6})$ 作图得一直线, $r = 0.9979$, 斜率等于 0.998, 此时 DCH18C6 同锶萃合物的组成为 1:1 应占主要份额, 即 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 为主要成分。

本实验结果同文献^[9, 13] 中的报道不同, 文献^[9] 在辛醇^[2] 体系中维持硝酸浓度为 1.0 mol/L, 以 DCH18C6 萃取锶得到萃合物的组成为 1:2; 而文献^[13] 固定水相酸度 2.2 mol/L, 水相锶浓度 0.5 mmol/L 时, 以 DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷萃取锶得到萃合物的组成为 1:1, 不同的原因可能在于这些文献中选取的实验条件不同。

2.2 酸介质对锶萃取的影响

当 DCH18C6 浓度为 0.1 mol/L、锶的质量浓度为 0.035 6 g/L 时, 研究了不同的酸介质对 DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷体系萃取锶的影响, 结果列入表 1。

表 1 酸介质对 DCH18C6 萃取锶分配比的影响

Table 1 Dependence of distribution ratios of strontium on different acids

酸(Acids)	$D(\text{Sr})$
1.0 mol/L HNO_3	85.3
1.0 mol/L HCl	1.7
1.0 mol/L H_2SO_4	3.5
1.0 mol/L HClO_4	1.2
1.0 mol/L HNO_3 + 1.0 mol/L HCl ($V(\text{HNO}_3) : V(\text{HCl}) = 1 : 3$)	45.0

注(Note):有机相(Organic phase), 0.1 mol/L DCH18C6-1, 1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane); 水相(Aqueous phase), $\rho(\text{Sr}^{2+}) = 0.0356 \text{ g/L}$

从表 1 可知,水相溶液为硝酸介质时,锶的分配比最高,其次为硝酸与盐酸的混合酸介质。同时可以看出,因为盐酸介质本身锶的分配比很低,硝酸与盐酸的混合酸介质具有较高分配比也主要是因为硝酸存在。所以,硝酸是 DCH18C6 萃取锶最适合的酸介质。

2.3 硝酸浓度对锶萃取的影响

固定 DCH18C6 浓度,硝酸浓度对萃取锶的影响结果示于图 2。从图 2 可见,硝酸浓度对 $D(\text{Sr})$ 的影响是一条带有峰值的线,当 $c(\text{HNO}_3) < 1.0 \text{ mol/L}$ 时,DCH18C6 萃取锶的分配比随着硝酸浓度的增加而增大;当 $c(\text{HNO}_3)$ 介于 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 时, $D(\text{Sr})$ 处于峰值;当 $c(\text{HNO}_3) > 2.0 \text{ mol/L}$ 时,分配比随着硝酸浓度的增加而逐渐减小。该现象与文献[13-14]研究结果一致,文献[13]认为分配比极大值应出现在硝酸浓度为 1.4 mol/L 时。

硝酸浓度影响锶分配比和萃取率的主要原因可能有 2 个方面:盐析作用和排挤作用。当 HNO_3 浓度较低时($< 2.0 \text{ mol/L}$), HNO_3 可以提供 NO_3^- 阴离子,产生同离子效应,促进锶的萃取。一般采用的盐析剂是不被萃取的,但 HNO_3 不同,当 HNO_3 浓度较高时($> 2.0 \text{ mol/L}$),它本身可以被 DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷体系萃取,这样可能由于 HNO_3 和 DCH18C6 络合,进一步减少了自由 DCH18C6 分子数,而产生了对于锶萃取的竞争或排挤作用,因此锶的分配比随 HNO_3 浓度升高而下降。

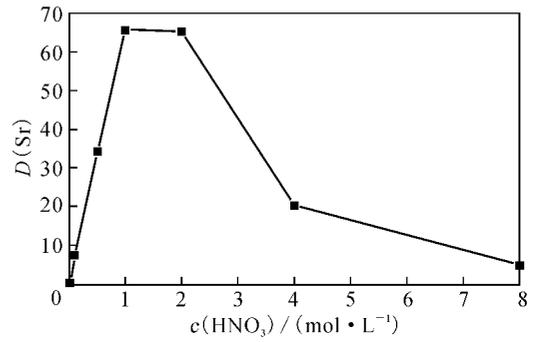


图 2 硝酸浓度对 DCH18C6 萃取锶分配比的影响

Fig. 2 Dependence of distribution ratios of strontium on the concentration of HNO_3

有机相(Organic phase), 0.1 mol/L DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane); 水相(Aqueous phase), $\rho(\text{Sr}^{2+}) = 0.0356 \text{ g/L}$

2.4 不同稀释剂对锶萃取的影响

以 1,1,2,2-四氯乙烷体系为参照,比较 DCH18C6 在不同稀释剂中对锶萃取的影响,结果列于表 2。

从表 2 可见,在极性适当的卤代烃稀释剂中,1,1,2,2-四氯乙烷作稀释剂时,其萃取效果最好;而在非极性溶剂四氯化碳中,DCH18C6 对锶几乎没有萃取。DCH18C6 在其他非卤代烃极性稀释剂中也可以萃取锶,但是分配比与萃取率均较低。DCH18C6 在各稀释剂中分配比大小顺序为:1,1,2,2-四氯乙烷 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷 > 1,2-二氯乙烷 > 硝基苯 > 丁醇 > 辛醇。冠醚萃合物属于离子缔合型萃合物,具有一定的极性,在极性相似溶剂中的溶解性比非极性溶剂中要好,因此,DCH18C6 在极性适当的卤代烃稀释剂中对锶的萃取效果较好。

2.5 反萃剂对锶的反萃

选取去离子水和不同浓度的硝酸溶液作反萃剂,比较其反萃率 E' 。实验的萃取条件为:0.1 mol/L DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷体系,水相为 1.0 mol/L 硝酸,相比(O/A)为 1:5;反萃条件相比(O/A)为 1:1。实验结果列于表 3。

从表 3 可见,采用去离子水经过 3 次反萃,可以 100%反萃出有机相中的锶。随着反萃剂中硝酸浓度的增加,反萃率逐渐降低,不能完全反萃出有机相中的锶。去离子水具有最佳的反萃效果。

为了进一步了解 DCH18C6 浓度对反萃性能

的影响,实验选取去离子水为反萃剂,相比(O/A)为 1:1。实验结果示于图 3。从图 3 可知,第 1 次反萃率(1st)随着 DCH18C6 浓度的增加而迅速增大,当 DCH18C6 浓度达到 0.02 mol/L 后,反萃率随 DCH18C6 浓度的增加而减小。而第 2 次(2nd)、第 3 次(3rd)的反萃率都是随冠醚浓度的增加而增大。第 1 次反萃率如此变化的原

因是随 DCH18C6 浓度增加,有机相萃取了水相中一定的硝酸,在反萃时,反萃液首先将有机相中的硝酸反萃出,当反萃液中酸度增加到一定程度后,逐渐抑制了反萃液的反萃性能。通过测定第 1 次反萃后水相的 pH 值(结果列于表 4),验证了上述推测。

表 2 不同稀释剂对于 DCH18C6 萃取锶分配比的影响

Table 2 Dependence of distribution ratios of strontium on different extractants

稀释剂 (Diluent)	偶极矩 (Dipole) $\mu/(C \cdot m)$	$\rho/(kg \cdot L^{-1})$	$c(DCH18C6)/$ $(mol \cdot L^{-1})$	$D(Sr)$	$E(Sr)/\%$
1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-tetrachloroethane)	1.32	1.60	0.1	83.9	94.4
二氯甲烷(Dichloromethane)	1.60	1.33	0.1	17.8	78.0
三氯甲烷(Trichloromethane)	1.04	1.50	0.1	14.6	74.4
1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)	1.48	1.26	0.1	9.7	66.0
硝基苯(Nitrobenzene)	4.22	1.2	0.1	3.9	44.1
丁醇(Butyl alcohol)	1.60	0.827	0.1	2.9	37.0
80% 丁醇-20% 1-辛醇(80% butyl alcohol-20% 1-octanol)	-	0.824	0.1	1.9	27.1
1-辛醇(1-octanol)	1.72	0.81	0.1	0.08	1.5
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	0.00	1.60	0.1	0	0.0

注(Notes):有机相(Organic phase),0.1 mol/L DCH18C6;水相(Aqueous phase), $c(HNO_3)=1.0$ mol/L, $\rho(Sr^{2+})=0.0356$ g/L

表 3 DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷体系锶的反萃性能

Table 3 The reextraction of DCH18C6-1,1,2,2-tetrachloroethane system

反萃剂 (Stripping)	$E'(Sr) / \%$		
	1st	2nd	3rd
去离子水(Deionized water)	39.3	99.7	100.0
0.01 mol/L HNO_3	16.5	68.3	89.9
0.05 mol/L HNO_3	10.2	30.9	48.4
0.10 mol/L HNO_3	6.9	16.9	26.7
0.20 mol/L HNO_3	4.1	8.6	13.1
0.30 mol/L HNO_3	2.4	5.7	8.8
0.40 mol/L HNO_3	2.2	4.3	6.4
0.50 mol/L HNO_3	2.2	3.9	6.4

注(Notes):有机相(Organic phase),0.1 mol/L DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane);水相(Aqueous phase), $c(HNO_3)=1.0$ mol/L, $\rho(Sr^{2+})=0.0356$ g/L

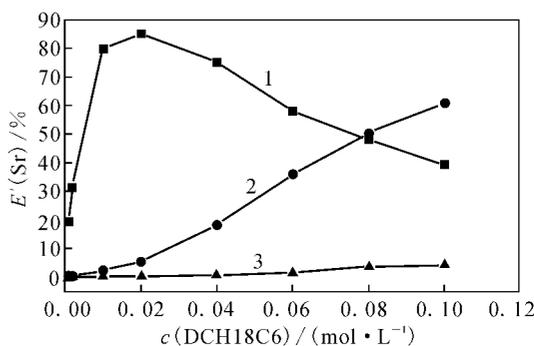


图 3 DCH18C6 浓度对反萃率 E' 的影响

Fig. 3 Dependence of chemical recovery of strontium on the concentration of DCH18C6

萃取(Extraction):有机相(Organic phase), 0.1 mol/L DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane);水相(Aqueous phase), $c(HNO_3)=1.0$ mol/L, $\rho(Sr^{2+})=0.0356$ g/L; 反萃(Stripping):去离子水(Deionized water)

1——1 st, 2——2 nd, 3——3 rd

从表 4 可见,随着 DCH18C6 浓度的增加,第 1 次反萃后水相的 pH 值从大变小,进而影响了反萃性能。当第 2 次、第 3 次反萃时,由于第 1 次去离子水的反萃,有机相中基本没有反萃后残余的硝酸,所以第 2、3 次反萃液没有因反萃到硝酸而改变酸度,因此对反萃性能影响不大。

进一步研究了在稀释剂 1,1,2,2-四氯乙烷中 DCH18C6 对硝酸萃取的影响。结果示于图 4。

从图 4 可看出, $D(H^+)$ 随着 DCH18C6 浓度的增加而逐渐增加,且呈现较好的线性关系($r=0.9983$),因此,在 1,1,2,2-四氯乙烷体系中,当 DCH18C6 浓度足够高时,其对硝酸具有一定的萃取能力。

表 4 第 1 次反萃后水相中的 pH 值
Table 4 pH value of aqueous phases
after the first reextraction

$c(\text{DCH18C6})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	$c(\text{DCH18C6})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
0.001	2.60 ± 0.02	0.04	1.75 ± 0.04
0.002	2.66 ± 0.14	0.06	1.57 ± 0.01
0.01	2.28 ± 0.02	0.08	1.42 ± 0.01
0.02	2.14 ± 0.09	0.1	1.34 ± 0.01

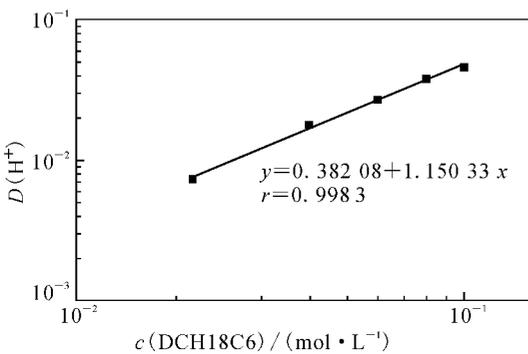


图 4 DCH18C6 浓度与硝酸分配比的关系

Fig. 4 Relation between $D(H^+)$
and the concentration of DCH18C6

有机相(Organic phase), 0.1 mol/L

DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷(Tetrachloroethane);

水相(Aqueous phase), $c(\text{HNO}_3)=1.0 \text{ mol/L}$,

$\rho(\text{Sr}^{2+})=0.0356 \text{ g/L}$

3 结 论

(1) 在 DCH18C6-1,1,2,2-四氯乙烷萃取体系中, $D(\text{Sr})$ 随着 DCH18C6 浓度的增加而增大,比较合适的 DCH18C6 萃取浓度应在 0.1 mol/L 以上,一次萃取率高于 92%。

(2) 对分配比的测量表明,当 $c(\text{DCH18C6}) < 8 \text{ mmol/L}$ 时,DCH18C6 同锶萃取物的组成为 1:2 应占主要份额。当 $c(\text{DCH18C6}) \geq 8 \text{ mmol/L}$ 时,此时 DCH18C6 同锶萃取物的组成为 1:1 应占主要份额。

(3) 最适合 DCH18C6 萃取的酸介质为硝酸,水相最适合的硝酸浓度为 1~2 mol/L。

(4) 在极性卤代烃稀释剂中,DCH18C6 较易萃取锶,以 1,1,2,2-四氯乙烷萃取效果最佳。

(5) 采用去离子水具有很好的反萃效果,经过 3 次反萃,总反萃率可达 100%。

(6) 在 1,1,2,2-四氯乙烷体系中,当 DCH18C6 浓度足够高时,其对硝酸具有一定的萃取能力。

参考文献:

- [1] Filippov E A, Yashkin V V, Aboshkin V M. Extraction of Alkaline-Earth Metal From Nitric Solutions With Crown-Ether Dicyclohexy-18-Crown-6 [J]. Radiokhimiya, 1982, 24: 214-216.
- [2] Blasius E, Klein W, Schon U. Separation of Strontium From Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction With Crown Ethers[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1985, 89(2): 389-398.
- [3] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D D. Correlation of the Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether With the Water Content of the Organic Phase [J]. Solv Extr Ion Exch, 1990, 8(1): 199-208.
- [4] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D D. Extraction of Strontium From Nitric Acid Solutions Using Dicyclohexano-18-Crown-6 and Its Derivatives[J]. Solv Extr Ion Exch, 1990, 8: 557.
- [5] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D D. A New Process for the Extraction and Recovery of Strontium From Acidic Nuclear Waste Streams[J]. Solv Extr Ion Exch, 1991, 9(1): 1-25.

- [6] Horwitz E P, Dietz M L, Rajkovich S B, et al. The Application of Novel Extraction Chromatographic Materials to the Reduction and Removal of Radionuclides From Waste Solutions[J]. Radioact Radiochem, 1991, 2: 12.
- [7] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D D. Separation and Preconcentration of Strontium From Biological Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether[J]. Anal Chem, 1991, 63: 522.
- [8] Amar K, Mohapatra P K, Pathak P N, et al. Dicyclohexano-18-Crown-6 in Butanol-Octanol Mixture: A Promising Extractant of Sr(II) From Nitric Acid Medium[J]. Talanta, 1997, 45: 387-395.
- [9] 何龙海,翁锡璜,杨大住. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯:中国核科技报告,CNIC-00744[R]. 北京:原子能出版社,1993.
- [10] 何龙海,翁锡璜,杨大住,等. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯,冠醚萃取铯的化学研究[J]. 核科学与工程,1994, 14(4): 350-356.
- [11] 何龙海,翁锡璜,杨大住,等. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯Ⅲ,二环己基 18 冠醚 6-辛醇-[2]对铯的萃取[J]. 核化学与放射化学,1994, 16(1): 18-22.
- [12] 何龙海,翁锡璜,杨大住,等. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯,工艺流程研究[J]. 核科学与工程, 1995, 15(3): 259.
- [13] 杨群,韩延德,刘大鸣. 硝酸介质中冠醚萃取 Sr^{2+} 的研究[J]. 环境科学与技术,1996, 1: 7-9.
- [14] 杨群,韩延德,刘大鸣. 冠醚萃取模拟高放废液中 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 的研究[J]. 核化学与放射化学,1990, 18(1): 61-64.
- [15] Yakshin V V, Vilkova O M, Laskorin B N. Extractive Separation of Radionuclides of Cesium and Strontium With Crown Ethers [J]. Dokl Akad Nauk, 1992, 325: 967.
- [16] Tormos J, Jouve A, Revy D, et al. A Rapid Method for Determining Strontium-90 in Contaminated Samples of Soil and Plant[J]. J Environ Radioactivity, 1995, 27(3): 193-206.