

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201306043

www.whxb.pku.edu.cn

CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质

吴京珂 沈兴海* 陈庆德

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 研究了辛基(苯基)-*N,N*-二异丁基胺甲酰基甲基氧化膦(CMPO)-离子液体(IL)从硝酸铀酰水溶液中萃取铀(VI)的电化学行为, 离子液体(IL)为 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐 ($C_4mimNTf_2$). 用等摩尔系列法测得萃取过程中 CMPO 与 U(VI) 形成摩尔比为 3:1 的配合物. 用循环伏安法研究了萃取液中 U(VI)-CMPO 配合物的电化学性质, 结果表明, 在 $C_4mimNTf_2$ 中 U(VI)-CMPO 配合物经过准可逆还原生成 U(V)-CMPO 配合物, U(VI)/U(V) 电对的表观氧化还原电势 (E^\ominus , vs Fc/Fc⁺) 为 (-0.885 ± 0.008) V. 对萃取液进行控制电位电解, 发现在铂片上有沉淀析出. X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果表明, 沉积物中只含有 U(VI)、U(IV) 和氧, 而 CMPO 和 $C_4mimNTf_2$ 没有被夹带析出.

关键词: 铀; 离子液体; 萃取; 循环伏安; 电沉积

中图分类号: O646

Electrochemical Behavior of the System of Uranium(VI) Extraction with CMPO-Ionic Liquid

WU Jing-Ke SHEN Xing-Hai* CHEN Qing-De

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The electrochemical behavior of U(VI) extracted from an aqueous solution of uranyl nitrate by octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) in an ionic liquid was investigated. The hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($C_4mimNTf_2$) was used in this study. Using an equimolar series method, we found that CMPO and U(VI) formed a 3:1 molar complex during the extraction process. Cyclic voltammetry was used to investigate the electrochemical behavior of the U(VI)-CMPO complex in $C_4mimNTf_2$. The U(VI)-CMPO complex was found to be quasi-reversibly reduced to a U(V)-CMPO complex. The formal redox potential (E^\ominus , vs Fc/Fc⁺) for the U(VI)/U(V) couple was determined to be (-0.885 ± 0.008) V. Controlled-potential electrolysis of the extract gave a deposit on the surface of a platinum plate. X-ray photoelectron spectroscopy showed that the deposit contained only U(VI), U(IV), and oxygen, and the CMPO extractant and the ionic liquid were not trapped in the deposit.

Key Words: Uranium; Ionic liquid; Extraction; Cyclic voltammetry; Electrodeposition

1 引言

离子液体(IL)是一类由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的, 在室温或室温附近呈液体状态的

有机盐类, 具有不挥发性、不可燃性、热及化学稳定性高、电化学窗口宽以及离子电导率高等诸多特性. 离子液体用于核燃料后处理过程, 可以解决使

Received: March 29, 2013; Revised: June 3, 2013; Published on Web: June 4, 2013.

*Corresponding author. Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91226112, 20871009).

国家自然科学基金(91226112, 20871009)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

用传统有机溶剂时存在的问题,即可燃性和一定的挥发性,在裂变元素浓度高时易达到临界等。¹目前,离子液体在萃取分离中的应用引起了人们的广泛关注。^{2,3}本课题组在这方面做了一定的研究,如冠醚-离子液体体系对铯离子的萃取,⁴杯芳冠醚-离子液体体系萃取分离铯离子的机理,辐照效应以及萃合物单晶的合成等。⁵⁻⁷

核燃料循环过程中,对乏燃料进行后处理,将乏燃料中的铀提取出来再利用,可以提高铀资源的利用率,对核能的可持续发展具有重要意义。Giridhar等⁸以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂,以离子液体为稀释剂,从不同浓度的HNO₃溶液中萃取UO₂²⁺。他们研究了硝酸浓度对UO₂²⁺分配比的影响和萃取UO₂²⁺的焓变等。Rogers与其合作者^{9,10}用含TBP和辛基(苯基)-N,N'-二异丁基胺甲酰基甲基氧化膦(CMPO)的有机相萃取不同浓度的HNO₃溶液中的UO₂²⁺,他们研究发现,用离子液体代替十二烷作为稀释剂时,UO₂²⁺在两相的分配比可以提高两个数量级,而且在低酸度下就有很好的萃取效果。他们还用X射线吸收精细结构谱(EXAFS)研究了萃合物的组成。本课题组以辐照后的1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐(C₄mimNTf₂)为稀释剂,TBP为萃取剂,研究了离子液体的辐解对UO₂²⁺萃取过程的影响。¹¹褚泰伟等¹²研究了咪唑类和季胺类离子液体中UO₂²⁺的萃取,并以碳酸胍为反萃剂,研究了离子液体萃取分离铀时的反萃问题。

电化学是离子液体最早应用的领域之一,随着离子液体种类的不断增多,有关离子液体在电化学领域的研究也在不断拓展,用离子液体作为电解液具有导电性好、不需要支持电解质和安全稳定等优点。^{13,14}Venkatesan等¹⁵对锕系元素和裂变产物在离子液体中的电化学性质做了综述。Giridhar等¹⁶将硝酸铀酰直接溶于1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(C₄mimCl),测试了U(VI)在C₄mimCl中的电化学性质,然后用控制电位电解法得到UO₂沉淀,但是电沉积过程中会夹带出5%的C₄mimCl。张秋月等¹⁷也测试了U(VI)在C₄mimCl中的电化学性质,并通过恒电流电解的方法得到了UO₂沉淀。Nagarajan等¹⁸研究了用功能性离子液体溶解铀的氧化物,并测试了溶有UO₃的离子液体的电化学性质,测试结果表明,在他们所研究的体系中,U(VI)经过单电子还原生成U(V),由于U(V)不稳定会进一步歧化生成U(VI)和U(IV)。

值得注意的是,目前有关锕系元素和裂变产物在离子液体中的电化学性质的研究,主要是集中在用室温离子液体代替高温熔融盐的干法后处理上。最近,Rao与其合作者^{19,20}研究了水溶液中U(VI)或Pd(II)的分离,提出了以离子液体作为稀释剂或溶剂萃取-电沉积(EXEL)分离金属离子的方法,为解决离子液体萃取分离中的反萃问题提供了一个新的思路。他们用含1.1 mol·L⁻¹ TBP的C₄mimNTf₂萃取水溶液中的U(VI),测试了含U(VI)的TBP/C₄mimNTf₂的电化学性质,最后电沉积得到UO₂,但是由于萃取液中铀的浓度仅为0.42 mmol·L⁻¹,他们在用于电沉积的萃取液中加入了一定量的含铀酰氯的TBP/C₄mimNTf₂。Chen和Hussey^{21,22}研究了用含有萃取剂的离子液体萃取¹³⁷Cs⁺和⁹⁰Sr²⁺,然后在汞膜电极上用电化学还原的方法回收萃取剂和离子液体。

离子液体具有良好的电化学性能,从电化学的角度对铀的萃取分离进行研究具有重要意义,但目前有关离子液体萃取分离铀的电化学报道还很少。以CMPO为萃取剂,离子液体为稀释剂,可以从含U(VI)的水溶液中高效地分离U(VI),¹⁰因此本文选用CMPO为萃取剂,疏水性离子液体C₄mimNTf₂为稀释剂萃取分离硝酸铀酰水溶液中的U(VI)。我们测试了萃取液中U(VI)配合物的电化学性质,然后用控制电位电解法,尝试从萃取液中将铀电沉积分离出来。实验过程中,用于电化学测试的含铀离子液体均由萃取实验直接制得。

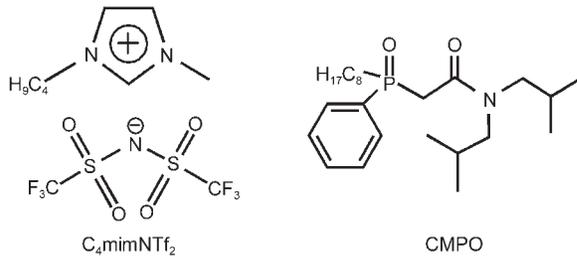
2 实验部分

2.1 试剂

C₄mimNTf₂由1-丁基-3-甲基咪唑溴盐(C₄mimBr)和双三氟甲基磺酰亚胺锂盐(LiNTf₂)通过复分解反应制得。²³C₄mimBr和LiNTf₂购于中国科学院兰州化学物理研究所,纯度高于99%。CMPO购于Strem化学试剂公司,纯度为97%。C₄mimNTf₂和CMPO的结构式如图1所示。二茂铁(Fc)购于百灵威科技有限公司,纯度为98%。硝酸铀酰(UO₂(NO₃)₂·6H₂O)购于Chemapol,纯度大于98.5%。氯化钾和铁氰化钾(K₃Fe(CN)₆)均为分析纯,分别购于北京化学试剂公司和国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水。

2.2 仪器

电化学测试在CHI 660D电化学工作站(上海

图1 C₄mimNTf₂和CMPO的结构Fig.1 Structures of C₄mimNTf₂ and CMPO

辰华仪器有限公司)上进行. 水溶液中铀酰离子浓度的测量在电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES) (Leeman, 美国)仪上进行. X射线光电子能谱用 Axis Ultra 多功能成像电子能谱仪(XPS, Kratos, 英国)测得, 所用激发源为 Al K_α线.

2.3 铀的萃取

以含一定浓度 CMPO 的 C₄mimNTf₂ 为有机相, 与一定浓度的硝酸铀酰水溶液按相比为 1:1 混合, 298 K 下振荡 10 h 后离心分离, 用 ICP-AES 测量水相中剩余的铀浓度 ([U]_{aq}) 和水相中铀的初始浓度 ([U]_{aq,0}), 有机相中铀的浓度 ([U]_{il}) 可以由式(1)计算得到:

$$[U]_{il} = \frac{[U]_{aq,0}V_{aq,0} - [U]_{aq}V_{aq}}{V_{il}} \quad (1)$$

其中, $V_{aq,0}$ 为水溶液的初始体积, V_{aq} 和 V_{il} 分别为达到萃取平衡后水溶液和有机相的体积. 本课题组⁷曾测试萃取后 IL 相中的水含量和水相中 IL 的含量, 发现萃取过程中水相和 IL 相的体积基本不变, 因此上式可以简化为:

$$[U]_{il} = [U]_{aq,0} - [U]_{aq} \quad (2)$$

2.4 循环伏安测试和电沉积实验

用于电化学测试的含铀离子液体均由萃取实验直接制得. 用于电化学测试的离子液体均于 343 K 真空干燥 24 h, 并在测试前通氩气 10 min 以上除氧. 循环伏安测试采用单室三电极体系, 工作电极为玻碳盘电极($d=3$ mm), 对电极为铂丝($d=0.5$ mm), 参比电极为银丝准参比电极, 即将银丝插入装有 C₄mimNTf₂ 的玻璃管中, 玻璃管前端为多孔玻璃. 根据 Randles-Sevcik 方程,²⁴ 用 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 水溶液中的单电子可逆反应的还原电流计算, 可以得到玻碳盘电极的有效工作面积为 0.066 cm^2 . 循环伏安测试时, 均未进行 iR 降补偿, 初始扫描方向为阴极. 为了增加数据的可比性, 在测完待测体系的循环伏安曲线后, 在溶液中加入适量的二茂铁, 再次进行循环伏安测试, 待测体系中

的氧化还原峰电位均以相对于 Fc/Fc^+ 的电位值.²⁵

电沉积实验所用工作电极为铂片 ($2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$), 对电极为石墨棒, 参比电极为银丝准参比电极. 电解过程中, 一直通氩气搅动电解液. 电沉积实验结束后, 铂片上有沉淀生成. 取出铂片, 依次用丙酮和超纯水洗涤.

3 结果与讨论

3.1 等摩尔系列法确定萃合物的组成比

用等摩尔系列法来确定萃合物中 U(VI) 与 CMPO 的组成比. 在铀的萃取实验中, 保持水相中铀与有机相中 CMPO 的初始浓度之和为一定值, 即总浓度 $c = [U]_{aq,0} + [CMPO]_{il,0}$ 为定值, 改变 $[CMPO]_{il,0}/[U]_{aq,0}$ 值, 用萃入有机相的铀浓度 $[U]_{il}$ 对 x ($x = [CMPO]_{il,0}/c$) 作图, 如图 2 所示. 图中 A, B 和 C 为 c 取不同值时的实验结果, 当 $c = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰值为 0.73; 当 $c = 18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰值为 0.74; 当 $c = 16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰值为 0.75. 其中 ICP 测量误差引起的峰值偏差为 ± 0.03 . 在不同的等摩尔系列中峰的位置基本不变, 这表明在所研究的体系中 CMPO 与 U(VI) 形成单一二元萃合物.²⁶ 补充材料(Supporting Information, www.whxb.pku.edu.cn)中给出了等摩尔系列法确定萃合物组成比的推导过程. 在本文所研究的体系中, 因为 CMPO 难溶于水, CMPO 与铀酰离子的配合物基本上完全存在于 IL 相, C₄mimNTf₂ 和水的相互溶解度很小, 而且水在 IL 中的溶解使得 IL 相的体积增大, 而 IL 在水中的溶解使得 IL 相的体积减小, 本课题组⁷曾经测试离子液体体系萃取过程中 IL 相的水含量和水相中 IL 的含量, 经计算确认两相的体积变化小于 2%. 因此, 可以用等摩尔系列法

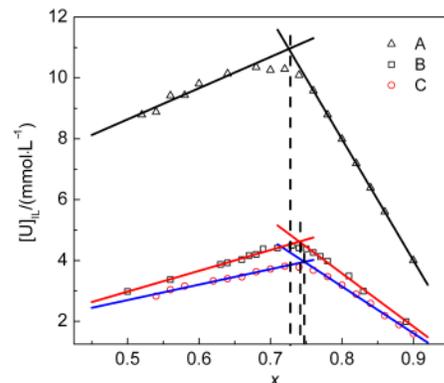


图2 不同总浓度(c)的等摩尔系列曲线
Fig.2 Equimolar series curves at different total concentrations (c)
 $c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$: (A) 40, (B) 18, (C) 16

确定 U(VI)-CMPO 萃合物的组成比。由峰位置可知, 用含 CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 萃取硝酸铀酰水溶液中的 U(VI) 时, CMPO 与 U(VI) 形成了摩尔比为 3:1 的萃合物。

由于 CMPO 与 UO_2^{2+} 的络合能力强, 而 NO_3^- 、 NTf_2^- 与 UO_2^{2+} 的络合能力较弱, 三个 CMPO 均与 UO_2^{2+} 双齿配位, 配位数为 6, 与理论值相符, UO_2^{2+} 与 CMPO 配合物的结构示意图如图 3 所示。此时 NTf_2^- 作为反离子与 $[UO_2(CMPO)_3]^{2+}$ 共存。

3.2 循环伏安测试

在 298 K, 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率 (v) 测试含有 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 的循环伏安曲线, 如图 4 所示。从图中可以看出, 只含有萃取剂 CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 在 $-2.334 - 1.386 \text{ V}$ 范围内没有氧化还原反应发生。

在 298 K 测试含有 $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ U(VI) 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 的循环伏安曲线, 扫

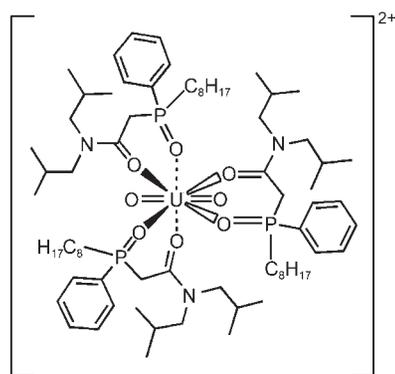


图3 铀酰离子与 CMPO 配合物的结构示意图

Fig.3 Scheme of structure for uranyl-CMPO complex

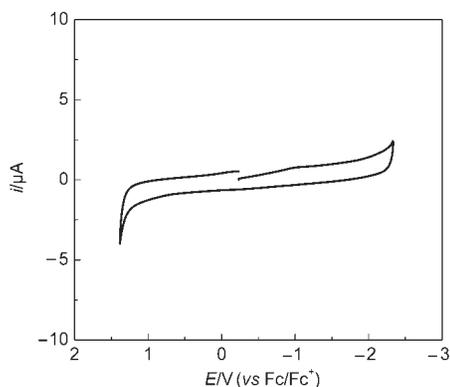


图4 含 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammogram curves of $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CMPO in $C_4mimNTf_2$

298 K, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, initial potential (E_i): -0.234 V , potential range: $-2.334 - 1.386 \text{ V}$

描速率的变化范围为 $10 - 110 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 测试结果如图 5 和表 1 所示。循环伏安曲线中出现了一个强的还原峰 (P_c) 和两个弱的氧化峰 (P_{a1} 和 P_{a2})。由图 4 可知, 只含有 CMPO 的 $C_4mimNTf_2$ 在该电位扫描范围内没有氧化还原反应发生, 因此这三个氧化还原峰对应于 U(VI) 配合物中 U(VI) 的氧化还原反应。

还原峰 P_c 和氧化峰 P_{a1} 之间的峰电位差值 ΔE 随着扫描速率的增加而变大, 如从 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 0.115 V 变为 $110 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 0.138 V , 而且还原峰 P_c 和氧化峰 P_{a1} 的峰电流比值小于 1。而 298 K 时, 可逆单电子转移反应的 ΔE 应为一定值, 即 0.059 V , 还原峰和氧化峰的峰电流比值应为 1, 这表明图 5 中还原峰 P_c 和氧化峰 P_{a1} 对应的反应不是一个可逆反应。此外, 该体系中 E^\ominus 为 $(-0.885 \pm 0.008) \text{ V}$, 与扫描速率无关, 且还原峰电流 i_{pc} 正比于 $v^{1/2}$ (如图 6 所示)。这表明还原峰 P_c 和氧化峰 P_{a1} 对应的反应是受扩散控制的。这些现象与 Kim 等²⁷ 报道的 $UO_2(acac)_2 \cdot DMF$ ($acac$ 为乙酰丙酮) 在 DMF 中的测试结果类似。 $UO_2(acac)_2 \cdot DMF$ 在 DMF 中的循环伏安曲线中也出现了一个强的还原峰 (P_{ac}) 和两个弱的氧化峰 (P_{aa1} 和 P_{aa2})。他们认

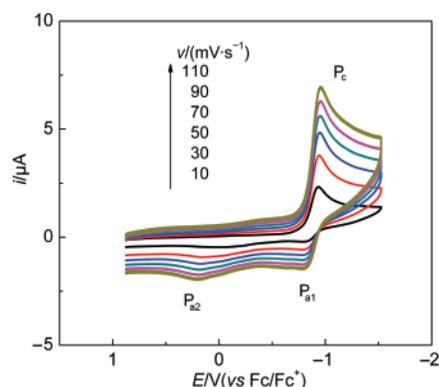


图5 含 U(VI) 配合物的 $C_4mimNTf_2$ 的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammogram curves of the U(VI) complex in $C_4mimNTf_2$

298 K, $E_i = 0.876 \text{ V}$, potential range: $-1.524 - 0.876 \text{ V}$;

P_c : strong reduction peak; P_{a1} and P_{a2} : weak oxidation peaks

表1 含 U(VI) 配合物的 $C_4mimNTf_2$ 的循环伏安测试数据
Table 1 Cyclic voltammetric results of U(VI) complex in $C_4mimNTf_2$

$v/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	E_c/V^a	E_{a1}/V^a	E_{a2}/V^a	$E_{c1/2}/V^b$	$i_{pc}/\mu\text{A}^c$	$\Delta E/V^d$	E^\ominus/V^e
10	-0.934	-0.819	-0.055	-0.861	1.67	0.115	-0.877
30	-0.941	-0.820	0.137	-0.867	2.91	0.121	-0.881
50	-0.948	-0.821	0.154	-0.871	3.63	0.127	-0.885
70	-0.950	-0.823	0.177	-0.873	4.26	0.127	-0.887
90	-0.958	-0.824	0.182	-0.875	4.72	0.134	-0.891
110	-0.962	-0.824	0.208	-0.877	5.09	0.138	-0.893

^aThe potentials of peaks P_c , P_{a1} , and P_{a2} ; ^bThe potentials at $i = i_{pc}/2$;

^cThe cathodic peak currents; ^d $\Delta E = |E_c - E_{a1}|$; ^e $E^\ominus = (E_c + E_{a1})/2$

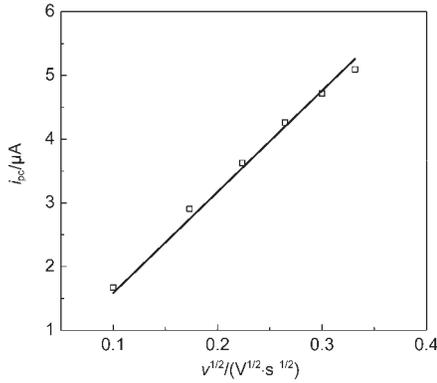
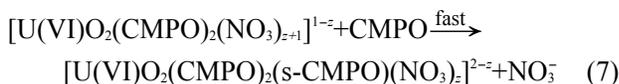
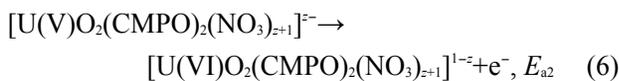
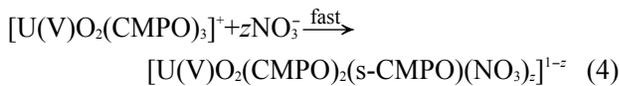
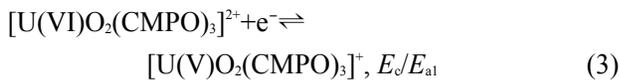


图6 含U(VI)配合物的C₄mimNTf₂的循环伏安曲线中*i_p*与*v^{1/2}*的线性关系曲线

Fig.6 Linear relationship between *i_p* and *v^{1/2}* in the cyclic voltammogram curves of the U(VI) complex in C₄mimNTf₂

为还原峰 P_{ac} 和氧化峰 P_{aa1} 对应于 U(VI)O₂(acac)₂-DMF 与 [U(V)O₂(acac)₂DMF]⁻ 的单电子准可逆氧化还原反应, 随后 [U(V)O₂(acac)₂DMF]⁻ 发生反应生成 U(V)O₂(acac)DMF_{y+2}, 其中 *y* 为与铀配位的 DMF 分子数; 氧化峰 P_{aa2} 对应于 U(V)O₂(acac)DMF_{y+2} 的氧化, 随后发生配位和螯合反应生成 U(VI)O₂(acac)₂-DMF. 根据他们所提出的反应机理, 对于本文所研究的体系, 可以推出如下类似的反应机理:



其中, s-CMPO 为 CMPO 单齿配位, *z* 为与铀配位的 NO₃⁻ 离子数. 还原峰 P_c 和氧化峰 P_{a1} 对应的反应为反应(3), 氧化峰 P_{a2} 对应的反应为反应(6). 反应(4), (5), (7)和(8)为伴随在电子转移反应后的化学反应.

Giridhar 等¹⁶研究了 U(VI) 在 C₄mimCl 中的电化学性质. Nagarajan 等¹⁸研究了 U(VI) 在功能性离子液体中的电化学性质. 对于非可逆的反应, 还原峰电流 *i_p* 与 *v^{1/2}* 满足式(9),

$$i_p = 0.496nFCAD^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad (9)$$

其中, *i_p* 为还原峰电流; *n* 为电极反应的得失电子数; α 为转移系数; *n_a* 为决速步中转移的电子数. *F* 为法拉第常数; *R* 为气体常数; *T* 为温度; *A* 为工作电极的有效面积; *D* 为反应物的扩散系数; *v* 为扫描速率; *C* 为反应物的初始浓度. 根据式(10)计算得到 αn_a ,

$$|E_c - E_{c1/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F} \quad (10)$$

其中, *E_c* 为峰电位, *E_{c1/2}* 为半峰电位. 此体系中 $|E_c - E_{c1/2}| = (0.078 \pm 0.007)$ V, 因此, αn_a 为 0.61. 由 *n*=1, *C*=6.5×10⁻⁶ mol·cm⁻³ 和 *A*=0.066 cm² 可知, U(VI) 配合物在 C₄mimNTf₂ 中的扩散系数为 *D*=2.5×10⁻⁸ cm²·s⁻¹.

当氧化物的扩散系数(*D_o*)与还原物的扩散系数(*D_R*)相等, 即 *D_o*=*D_R*=*D*=2.5×10⁻⁸ cm²·s⁻¹ 时, 可以根据式(11)计算得到该反应的标准速率常数 *k_s*.²⁸

$$\psi = k_s \left(\frac{RT}{\pi D n v F} \right)^{1/2} \quad (11)$$

其中, ψ 是 Nicholson 定义的动力学参数. 根据文献²⁹ 可知, $\Delta E=0.138$ V 时, ψ 为 0.26. 则 298 K 时, 该反应的标准速率常数(*k_s*)为 1.5×10⁻⁴ cm·s⁻¹.

依据可逆性参数(*A*),²⁸ 可以对反应(3)进行分区判断:

$$A = k_s \left(\frac{RT}{D n F v} \right)^{1/2} \quad (12)$$

可逆体系: *A*>15

准可逆体系: 15>*A*>10^{-2(1+ α)}

不可逆体系: *A*<10^{-2(1+ α)}

298 K 时, *D*=2.5×10⁻⁸ cm²·s⁻¹, $\alpha=0.61$, 则 *A*=1.0×10³*k_s*/*v^{1/2}*, 因此当扫描速率 *v*=10–110 mV·s⁻¹ 时, 准可逆体系中 (1.5×10⁻³–5.0×10⁻³)>*k_s*>(0.60×10⁻⁷–2.0×10⁻⁷), 而计算得到反应(3)的标准速率常数 *k_s*=1.5×10⁻⁴ cm·s⁻¹, 因此, 反应(3)为准可逆反应.

3.3 电沉积

为了确定电沉积分离萃取液中 U(VI) 的可行性, 以铂片为工作电极, 以含 10 mmol·L⁻¹ U(VI) 和 30 mmol·L⁻¹ CMPO 的 C₄mimNTf₂ 为电解液, 控制温度为 343 K, 控制电位为 -1.3 V (vs Fc/Fc⁺), 电沉积约 50 h, 铂片表面有沉淀析出. 图 7(a) 是沉积物的 XPS 全谱, 从图中可以看出沉积物中只含有铀和氧, 其中, 污染 C 1s 峰(284.8 eV) 为内标, 所有谱峰均以该峰作为参考进行校正, 以消除荷电效应的影响. 由此可知, 直接用电沉积的方法从含 U(VI)-

CMPO的 $C_4mimNTf_2$ 中分离铀时,萃取剂和离子液体不会被夹带析出。

图7(b)是沉积物的U 4f峰窄能量扫描能谱图。由于自旋-轨道分裂, U 4f峰呈现为双峰,即U 4f_{7/2}和U 4f_{5/2}峰。铀的氧化态越高,其结合能越大。对于不同氧化态的铀,在U 4f主峰的高结合能端会出现相应的特征卫星峰。对U 4f峰进行分峰拟合, U 4f峰可以由两组峰较好的拟合。因为U 4f_{7/2}的特征卫星峰与U 4f_{5/2}的主峰存在部分重叠,所以主要分析U 4f_{5/2}的特征卫星峰。Allen和Holmes³⁰测试了U₃O₈的XPS,其中U(VI)的特征卫星峰有两个,这两个卫星峰与相应的主峰的结合能差值(ΔE_{sp})分别为3.8和9.4 eV; U(IV)的特征卫星峰只有一个, ΔE_{sp} 为8.2 eV。图7(b)中出现了U(VI)的两个特征卫星峰, ΔE_{sp} 分别为4.0和9.8 eV; U(IV)的一个卫星峰, ΔE_{sp} 为

8.0 eV。由主峰和卫星峰的结合能可知,沉积物中存在U(VI)和U(IV)。结合循环伏安测试的结果可知, U(VI)-CMPO在 $C_4mimNTf_2$ 中经过一步单电子还原反应生成U(V)-CMPO,尽管由于CMPO的强配位作用, U(V)-CMPO配合物在 $C_4mimNTf_2$ 中具有一定的稳定性,但在控制电位电解时, U(V)仍能发生歧化反应,生成U(VI)和U(IV),从而生成沉淀析出。

电沉积析出的铀占电解前溶液中铀的比例,即铀的电沉积率仅为1.7%,电流效率小于5%。Rao及其合作者^{16,20}报道的电沉积结果中,电解液为含U(VI)的TBP/ $C_4mimNTf_2$ 时,电流效率为20%–30%。值得注意的是,该电解液是由萃取液加入一定量的含铀酰氯的TBP/ $C_4mimNTf_2$ 组成;电解液为直接溶有U(VI)的 C_4mimCl 时,电流效率为80%–85%。对比可知,当溶液中含有Cl⁻时,电流效率较大,这是由于U(VI)在阴极发生还原反应时,阳极对应的是Cl⁻的氧化反应,该反应容易进行,而当阴离子为[NTf₂]⁻时,氧化反应不易进行,从而导致 $C_4mimNTf_2$ 中的电流效率较低。由此可知,溶液中的阴离子对电流效率有较大的影响。

4 结论

用含CMPO的 $C_4mimNTf_2$ 萃取硝酸铀酰水溶液中的U(VI)时,CMPO与U(VI)形成了摩尔比为3:1的萃合物。U(VI)-CMPO配合物在 $C_4mimNTf_2$ 中经过准可逆还原生成U(V)-CMPO配合物。U(VI)/U(V)电对的表观氧化还原电势为(-0.885±0.008) V (vs Fc/Fc⁺)。U(VI)-CMPO配合物在 $C_4mimNTf_2$ 中的扩散系数为2.5×10⁻⁸ cm²·s⁻¹。

对萃取液进行控制电位电解,发现在铂片上有沉淀析出。XPS测试结果表明,电沉积产物中包含U(VI)、U(IV)和氧,而CMPO和 $C_4mimNTf_2$ 没有被夹带析出,这表明用电沉积的方法实现铀的反萃是可行的,但是电沉积过程中电沉积率仅为1.7%,电流效率小于5%,这主要是因为电沉积铀时需要提供相应的阳极反应,而该体系中的阴离子比较稳定,不利于电解反应的发生,因此需要进一步优化电沉积条件来提高铀的电沉积率。

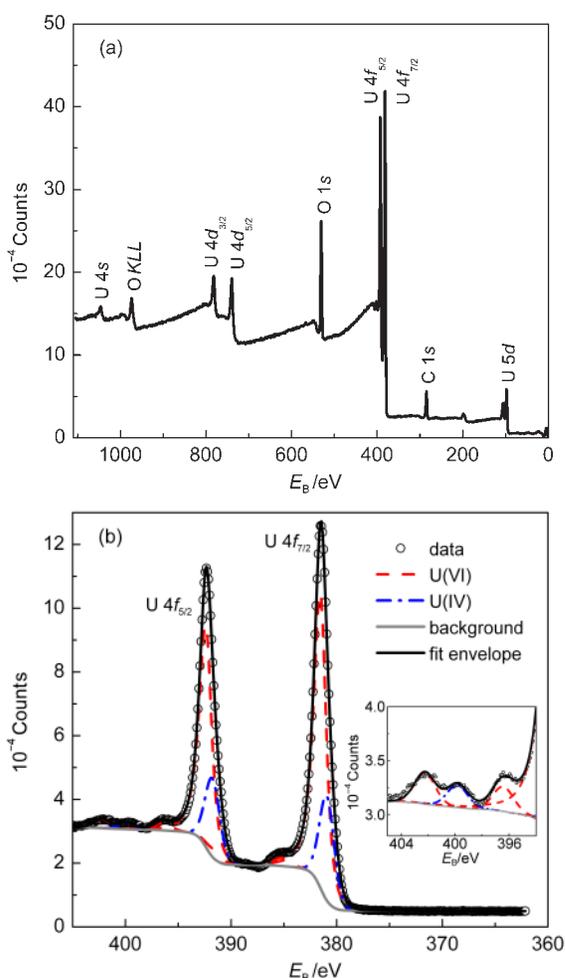


图7 沉积物的(a) XPS全谱图和(b) U 4f峰窄能量扫描能谱图

Fig.7 (a) XPS survey spectra and (b) U 4f region of XPS spectra of the deposit

The inset in (b) shows the three satellites of U 4f_{5/2} peak.

References

- (1) Bell, T. J.; Ikeda, Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10125. doi: 10.1039/c1dt10755k
- (2) Sun, X. Q.; Luo, H. M.; Dai, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2100.

- doi: 10.1021/cr200193x
- (3) Shen, X. H.; Xu, C.; Liu, X. Q.; Chu, T. W. *J. Nucl. Radiochem.* **2006**, *28*, 129. [沈兴海, 徐超, 刘新起, 褚泰伟. 核化学与放射化学, **2006**, *28*, 129.]
- (4) Xu, C.; Shen, X. H.; Chen, Q. D.; Gao, H. C. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, *52*, 1858. doi: 10.1007/s11426-009-0268-8
- (5) Xu, C.; Yuan, L. Y.; Shen, X. H.; Zhai, M. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3897. doi: 10.1039/b925594j
- (6) Sun, T. X.; Wang, Z. M.; Shen, X. H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 8. doi: 10.1016/j.ica.2012.04.005
- (7) Sun, T. X.; Shen, X. H.; Chen, Q. D. *Sci. China-Chem.* **2013**, *56*, 782. doi: 10.1007/s11426-013-4859-z
- (8) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 31. doi: 10.1007/s10967-005-0785-7
- (9) Visser, A. E.; Jensen, M. P.; Laszak, I.; Nash, K. L.; Choppin, G. R.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2197. doi: 10.1021/ic026302e
- (10) Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 109. doi: 10.1016/S0022-4596(02)00193-7
- (11) Sun, T. X.; Shen, X. H.; Chen, Q. D.; Ma, J. Y.; Zhang, S.; Huang, Y. Y. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *83*, 74. doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.10.004
- (12) Chu, T. W.; Qin, L.; Liu, X. Q.; Wang, X. Y. *J. Nucl. Radiochem.* **2007**, *29*, 146. [褚泰伟, 秦丽, 刘新起, 王祥云. 核化学与放射化学, **2007**, *29*, 146.]
- (13) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621. doi: 10.1038/nmat2448
- (14) Hapiot, P.; Lagrost, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238. doi: 10.1021/cr0680686
- (15) Venkatesan, K. A.; Rao, C. J.; Nagarajan, K.; Rao, P. R. V. *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 841456.
- (16) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3006. doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.038
- (17) Zhang, Q. Y.; Huang, X. H.; Tang, H. B.; He, H. *J. Nucl. Radiochem.* **2011**, *33*, 101. [张秋月, 黄小红, 唐洪彬, 何辉. 核化学与放射化学, **2011**, *33*, 101.]
- (18) Rao, C. J.; Venkatesan, K. A.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 403. doi: 10.1524/ract.2008.1508
- (19) Rao, P. R. V.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G. *Prog. Nucl. Energ.* **2008**, *50*, 449. doi: 10.1016/j.pnucene.2007.11.079
- (20) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *448*, 104. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.115
- (21) Chen, P. Y.; Hussey, C. L. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5125. doi: 10.1016/j.electacta.2004.06.025
- (22) Chen, P. Y.; Hussey, C. L. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2533. doi: 10.1016/j.electacta.2004.10.082
- (23) Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168. doi: 10.1021/ic951325x
- (24) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001; pp 226–247.
- (25) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854. doi: 10.1021/ic50211a080
- (26) Ci, Y. X.; Zhou, T. Z. *Coordination Chemistry in Analytical Chemistry*; Peking University Press: Beijing, 1986; pp 410–433. [慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位化学. 北京: 北京大学出版社, 1986: 410–433.]
- (27) Kim, S. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39*, 160. doi: 10.1080/18811248.2002.9715170
- (28) Ogura, T.; Sasaki, K.; Takao, K.; Arai, T.; Ikeda, Y. *Sci. China-Chem.* **2012**, *55*, 1699. doi: 10.1007/s11426-012-4693-8
- (29) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351. doi: 10.1021/ac60230a016
- (30) Allen, G. C.; Holmes, N. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, No. 12, 3009.

CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质

吴京珂 沈兴海* 陈庆德*

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

Electrochemical Behavior of the System of Uranium(VI) Extraction with CMPO-Ionic Liquid

WU Jing-Ke SHEN Xing-Hai* CHEN Qing-De

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

*Corresponding author. Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

等摩尔系列法确定萃合物组成比的推导过程

等摩尔系列法通常用于均相体系中络合物组成比的测定,但是本文将该方法用于两相萃取时萃取液中萃合物组成比的测定,下面我们对两相体系中等摩尔系列法的适用性进行简单的论证.确定萃取液中萃合物的组成比,就是求出萃合物中金属离子与配体的化合比.在本文所讨论的二元萃合物中,可分为单一萃合物和逐级萃合物共存两种情况.

一、单一二元萃合物

用等摩尔系列法确定单一二元萃合物的组成比的具体内容如下:等体积的水溶液和含萃取剂 R 的离子液体 (IL) 用于萃取实验时,将所研究的金属离子 M 与萃取剂 R 配制成一系列浓度比 ($c_{M,0}/c_{R,0}$) 连续变化的,而其总浓度不变的溶液,当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度达到最大值时, $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值即为 a/b. 下面尝试给出一种较简便的证法.

假设金属离子 M 与萃取剂 R 有如下反应:



令 $c_{M,0}$ 为水溶液中金属离子 M 的初始浓度, $c_{R,0}$ 为 IL 中萃取剂 R 的初始浓度, $V_{aq,0}$ 为水溶液的初始体积, $V_{IL,0}$ 为 IL 的初始体积,其中 $V_{aq,0} = V_{IL,0}$. 在维持 $c_{M,0} + c_{R,0} = C$ (常数) 的前提下,改变 $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值,则当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度达到最大值时,对应的 $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值即为 a/b.

证明: 设

$$x = \frac{c_{R,0}}{c_{M,0} + c_{R,0}} \quad (2)$$

则

$$c_{M,0} = (1 - x)C \quad (3)$$

$$c_{R,0} = xC \quad (4)$$

设达到萃取平衡时,水溶液中金属离子的浓度为 c_M , IL 中自由的萃取剂浓度为 c_R ,水相的体积为 V_{aq} , IL 相的体积为 V_{IL} , IL 中萃合物 M_aR_b 的浓度为 c_1 , 则

$$c_M V_{aq} = c_{M,0} V_{aq,0} - ac_1 V_{IL} \quad (5)$$

$$c_R V_{IL} = c_{R,o} V_{IL,o} - bc_1 V_{IL} \quad (6)$$

由于萃取过程中, 水相和 IL 相的体积变化不大, 即 $V_{aq} \approx V_{aq,o}$, $V_{IL} \approx V_{IL,o}$, 因此, 式(5)和(6)可以简化为

$$c_M = (1-x)C - ac_1 \quad (7)$$

$$c_R = xC - bc_1 \quad (8)$$

设 K 为所研究萃取反应的平衡常数的倒数, 则

$$c_M^a c_R^b = Kc_1 \quad (9)$$

将式(7), (8)和(9)微分可得

$$\frac{dc_M}{dx} = -C - a \frac{dc_1}{dx} \quad (10)$$

$$\frac{dc_R}{dx} = C - b \frac{dc_1}{dx} \quad (11)$$

$$ac_M^{a-1} c_R^b \frac{dc_M}{dx} + bc_M^a c_R^{b-1} \frac{dc_R}{dx} = K \frac{dc_1}{dx} \quad (12)$$

当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度 c_1 为最大值时,

$$\frac{dc_1}{dx} = 0 \quad (13)$$

由式(10)和(11)可知,

$$\frac{dc_M}{dx} = -C \quad (14)$$

$$\frac{dc_R}{dx} = C \quad (15)$$

将式(14)和(15)代入式(12)可得

$$(bc_M - ac_R)c_M^{a-1} c_R^{b-1} C = 0 \quad (16)$$

因此,

$$bc_M - ac_R = 0 \quad (17)$$

将式(17)代入式(7)和(8), 整理可得

$$\frac{c_{M,o}}{c_{R,o}} = \frac{1-x}{x} = \frac{c_M}{c_R} = \frac{a}{b} \quad (18)$$

下面, 我们从 IL 中萃合物解离度的角度, 讨论为何可以由曲线外推的两条直线的交点得到 a/b 值. 设萃合物 M_aR_b 的解离度为 β , 则

1、当 $c_{M,o}/c_{R,o} > a/b$, 即金属离子过量时, 达到萃取平衡时, IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度为:

$$c_1 = (1-\beta) \frac{c_{R,o} V_{IL,o}}{b V_{IL}} \approx (1-\beta) \frac{c_{R,o}}{b} = \frac{1-\beta}{b} Cx \quad (19)$$

2、当 $c_{M,o}/c_{R,o} < a/b$, 即萃取剂过量时, 达到萃取平衡时, IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度为:

$$c_1 = (1-\beta) \frac{c_{M,o} V_{aq,o}}{a V_{IL}} \approx (1-\beta) \frac{c_{M,o}}{a} = \frac{1-\beta}{a} (1-x)C \quad (20)$$

当金属离子 M (或萃取剂 R) 过量较多时, 同离子效应强, 萃合物解离度 β 趋于零, 则式(19)和(20)可以简化为

$$c_1 = \frac{c_{R,o}}{b} = \frac{C}{b} x \quad (21)$$

$$c_1 = \frac{c_{M,o}}{a} = \frac{C}{a} - \frac{C}{a} x \quad (22)$$

式(21)和(22)对应的直线相交时, $c_{M,o}/c_{R,o} = a/b$, 由此可知, 可以由曲线外推的两条直线的交点得到 a/b 值.

式(19)和(20)代表的曲线在化学计量点前后明显弯曲, 是由于化学计量点附近的金属离子 M (或萃取剂 R) 较少, 同离子效应弱, 萃合物解离度较大. 而远离化学计量点的两边, 同离子效应强, 解离度很小, 因而金属离子 M (或萃取剂 R) 过量较多时, 直线基本无偏离.

二、分级萃合物共存

二元萃合物中还存在分级萃合物的情况, 这时若改变 C 值, 在不同的摩尔系列下进行测试, 等摩尔系列法的峰值将发生变化. (慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位化学. 北京: 北京大学出版社, 1986: 410-433.)