

萃取流程中放射性铀的化学

(阶段工作报告)

复旦大学放射化学教研室

(一九六六年三月)

目 录

- (I) 硝酸体系中磷酸三丁酯萃取亚硝酸铀的机理
- (II) 在亚硝酸钠存在下磷酸三丁酯萃取亚硝酸铀的行为
- (III) 氨基磺酸亚铁预处理对磷酸三丁酯萃取亚硝酸铀的影响
- (IV) 影响磷酸三丁酯萃取亚硝酸铀的一些主要因素

萃取流程中放射性鈈的化学 (I)

硝酸体系中磷酸三丁酯萃取亚硝酸鈈的机理

复旦大学放射化学教研室

引 言

以溶剂萃取法从被辐照过的核燃料中提取鈈和钚的过程中，放射性裂变产物鈈 (Ru^{103} 和 Ru^{106}) 的分离去污是一个重要而又困难的问题。这是由于鈈在硝酸溶液中的化学状态极其复杂，而且它们的萃取行为又不很清楚的缘故。

弗列切尔 (Fletcher)、马丁 (F. S. Martin) 等 [1-5] 以及尼科利斯基 (Никольский) 和什米德特 (Шмидт) 等 [6-8] 都曾比较系统地研究过鈈的化学。他们指出，被辐照过的鈈的硝酸溶液中鈈主要以亚硝酸鈈 (RuNO) 的形式存在，而亚硝酸鈈又能与溶液中的 NO_3^- , NO_2^- , OH^- 和 H_2O 等配位体形成种类繁多的络合物。但是在各种不同的条件下，亚硝酸鈈的络合物有那些是稳定的，它们的性质如何，这些都还存在着不同意见的争论。多数学者认为，在不含 NO_2^- 的硝酸溶液中，亚硝酸鈈主要以 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ 及 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 存在。但是弗列切尔等 [3] 认为在硝酸浓度较高时，也可能有亚硝酸鈈的硝酸络合阴离子如 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ 和 $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4]^-$ 等的存在。

在硝酸体系中，有关用乙醚 [6]、二丁醚 [6]、磷酸三丁酯 [1,7-9] 和三辛胺 [11] 等萃取亚硝酸鈈的机理已有不少文献报导。一般认为亚硝酸鈈各种络合物的被萃取性质是不同的，其中最易被萃取的是 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 。但是该络合物在硝酸溶液中与其水

解产物之間能相互轉化，很慢才能达到平衡。因此，由实验测得的分配系数不仅取決於原始溶液中各种亚硝酸鈦絡合物的相对含量，而且与有机相和水相的体积比及萃取時間都有关系。为了克服这些困难，馬丁^[12]，尼科利斯基等^[6]以及罗特斯登 (Rud - stum)^[9]曾分別采用了不同的萃取方法来测定 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的分配系数，其中以馬丁技术比較簡單。

馬丁技术的基本原理是：在选取的萃取体系中，将水相与有机相剧烈振動，充分混合，則易被萃取的亚硝酸鈦的絡合物 (T) 在两液相之間能迅速地 (約几秒钟) 达到平衡，即使在 0°C 时也是如此。由于在此条件下，原始溶液中各种絡合物的相对含量将不会改变。因此，如果改变两相体积比 (通常是恒定水相体积而改变有机相体积)，則在萃取过程中水相中难于被萃取的絡合物 (D) 的濃度 (C_D) 将保持不变，而易被萃取絡合物的分配系数 (D_T) 为常数，即

$$D_T = \frac{C_{T(\text{有})}}{C_{T+D} - C_D} \quad (1)$$

或

$$C_{T(\text{有})} = D_T (C_{T+D} - C_D) \quad (2)$$

式中 C_{T+D} 是水相中鈦的总濃度； $C_{T(\text{有})}$ 是有机相中鈦的总濃度，它們都是由实验直接测定 (用放射性比度来表示) 的。将不同相体积比时测得的 $C_{T(\text{有})}$ 对 C_{T+D} 作图，按(2)式应得一直綫，其斜率为 D_T ，对横坐标截距为 C_D 。因此，該法可同时测得易被萃取的鈦的絡合物的分配系数，以及在水相中难于被萃取絡合物的相对含量。

本文拟用馬丁技术測量磷酸三丁酯从硝酸溶液中萃取 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 的分配系数，着重于研究萃取剂濃度对分配系数的影响，並討論其萃取的机理。

实 驗 部 分

試剂

磷酸三丁酯 (TBP) 将国产化学純 TBP 用 1% 氫氧化鈉溶液洗滌后用蒸餾水洗至呈中性，然后減压蒸餾收集 $160-162^\circ\text{C}/15$ 毫米汞柱的餾份。經溴酚鉴定呈紫色，証明其中不含有他的酸性磷酸酯。該产品的 $n_D^{25} = 1.4223$ ， $d_4^{25} = 0.9730$ 。

煤油 市售煤油經濃硫酸洗滌后，用水洗二、三次，再用 50% 氫氧化鈉水溶液洗滌，然后再用蒸餾水洗至中性。經蒸餾純化，收集 $170-220^\circ\text{C}$ 餾份备用。

氯化鈳 系英国約翰遜 (Johnson) 試剂厂出品的 A·R·級試剂。 Ru^{106} (Rh^{106}) 放射性指示剂 系由苏联进口的 $\text{Ru}^{106} \text{Cl}_3$ 溶液。

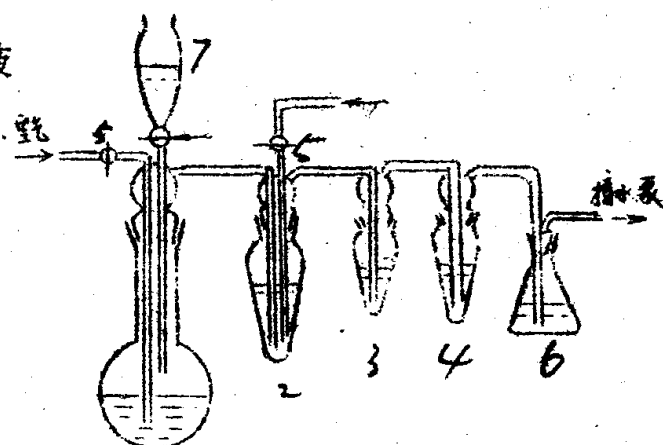
其他試剂均系国产分析純試剂。

Ru^{106} 示踪的亚硝酸鈳硝酸溶液的制备及载体濃度的分析

制备亚硝酸鈳硝酸溶液的装置如图 1 所示。在蒸餾瓶(1)中預

图 1 制备亚硝酸鈳硝酸溶液的装置示意图

- 1—蒸餾瓶；2, 3, 4—冷阱；5—活塞；6—吸收器；7—漏斗。



先盛放鉍酸鈣，然后从漏斗(7)中緩慢加入 Ru^{106} 示踪的氯化鈳与 6N 硫酸的混合物。加热蒸餾，产生的四氧化鈳用置放在冷阱(2)，(3)，(4)中的已知濃度的硝酸溶液吸收，同时由活塞(5)通入一氧化氮。冷阱用冰浴冷却。由此制得的亚硝酸鈳的硝酸溶液經加热除去其中的氧化氮，即得 Ru^{106} 示踪的亚硝酸鈳的硝酸溶液（以下简称示踪液）。上述蒸餾装置放在 β 放射性工作箱內操作。

上法制得的亚硝酸鈳的硝酸溶液，用国产 7-1 型分光光度計在 420—580 毫微米間測得的吸收光譜与文献〔3〕的結果相近，表明其中很少含有 NO_2^- 的亚硝酸鈳絡合物。

鈳的載体濃度按文献〔13〕的方法分析。把上述的亚硝酸鈳的硝酸溶液加等体积的濃盐酸，加热片刻，待溶液冷却后滴入过量的 16N 氫氧化鈉溶液中和，再以飽和的过碘酸鉀与次氯酸鈉溶液使其轉化成鈳酸盐和过鈳酸盐。然后用乙醇把它还原成低价的黑色氧化物沉淀，离心分离，将沉淀用的 6 N 盐酸加热溶解，最后用鎂还原成金属鈳。过量鎂粉用盐酸溶液。沉淀經燒結玻璃漏斗过滤，在 70°C 下烘干，冷却后称量。按此法标定得上述示踪液中載体度为 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

萃取方法

为了防止萃取过程中各种亚硝酸鈳的硝酸盐之間发生相互轉化，把已經預平衡的有机相和水相預先冷却到 0°C ，然后以不同的相体积比（水相体积固定为 1 毫升，改变有机相体积）将溶液移入浸在水浴中的帶磨口塞的离心試管里，再加入已知放射性比度的 Ru^{106} 示踪液 0.05 毫升。迅速在机械振盪器上劇烈振盪 30 秒鐘¹⁾，立即离心分离 2—3 分钟，分层后移等体积的有机相与

水相于有机玻璃测量皿中。为了使 Rh^{106} 与子体 Rh^{106} 平衡，需将样品放置半小时左右再测量它们的放射性比度（即相当于钚在两液相中的浓度）。由此可按马丁技术中处理数据的方法，求出易被萃取的钚的络合物的分配系数。

放射性测量所用的钟罩形 β 计数管与 64 进位定标器都系复旦大学自制的。

测定 TBP-煤油溶液萃取硝酸的分配系数是在分液漏斗中进行的。将等体积的水相和有机相的溶液经半小时振摇后，用已知浓度的氢氧化钠溶液分别滴定其中硝酸的浓度。

结果与讨论

一、磷酸三丁酯的煤油溶液对硝酸的萃取

在研究 TBP 萃取各种金属离子的机理时，必须测定 TBP 对硝酸的萃取分配。因为这将直接影响有机相中自由 TBP 的浓度。在前人文献中对 TBP 萃取硝酸的工作发表的很多，但是缺乏以煤油为稀释剂的数据。为此，我们首先测定了在不同水相硝酸浓度时，30%(v/v) 的 TBP-煤油溶液萃取硝酸的分配曲线。由图 2 所示的结果表明，有机相中的硝酸浓度随着水相浓度的增加而增加。水相硝酸浓度低于 5 N 时，有机相中的硝酸浓度始终不超过 TBP 的原始浓度。因此，可以假设有机相中只有 $TBP \cdot HNO_3$ 生成，其生成反应可写成



其中 $TBP \cdot HNO_3$ 的生成常数

$$K_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3]}{[\text{TBP}]_{\text{有}} [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-]} \quad (4)$$

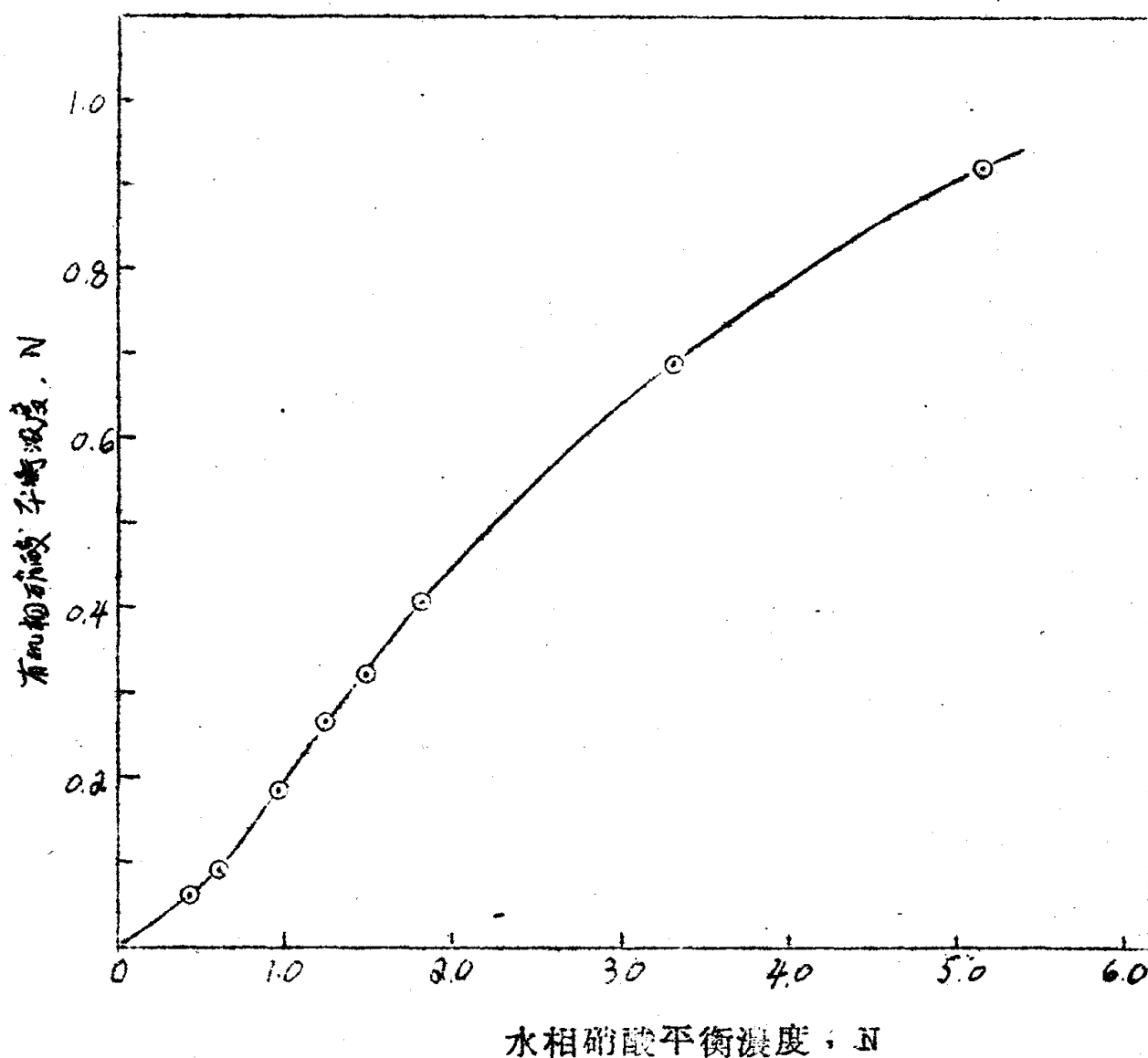


图 2. 30% TBP-煤油溶液萃取硝酸的分配曲线。

将图 2 中的实验数据用上式计算得 $K_{\text{HNO}_3} = 0.21 \pm 0.02$, 恰好与弗明等^[14]以苯为稀释剂时测得的数值 (0.22 ± 0.02) 相吻合。这也表明在文献(7)中假设以苯或煤油作稀释剂时, TBP 萃取硝酸的生成常数相等是合理的。

二、 Ru^{106} 示踪液进入待萃取的水相中, 放置时间对萃取百分率的影响 把原始硝酸浓度为 11.5N 、载体浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的

Ru^{106} 示踪液 0.05 毫升移入經水浴冷却的 30 毫升的 3 N 硝酸溶液中，然后每隔一定的时间吸取一定体积的此溶液，用等体积的 30%TBP-煤油溶液进入萃取，所得的结果如图 3 所示。由图

可見，放置时间愈长，易被萃取的亚硝酸鈳的絡合物的濃度減少得愈多。这可能由于原始示踪液的硝酸酸度 (11.5N) 比平衡水相中的酸度 (3N) 高，当示踪液

加入水相后酸度降低，其中易被萃取的 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 就

逐漸轉化为較难被萃取的

$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ 等絡

合物所致。因此，有机相中放射

性比度在最初是随放置时间而下降，至 42 小时以后，易被萃取的鈳的絡合物与难于被萃取的絡合物之間的平衡已达到，因而有机相的放射性比度也就几乎不变了。

三、萃取平衡时间的测定 在萃取的两相組成和(1)相同的情况

下，我們用馬丁技术，改变两相的体积比 ($n = \frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}}$)，使

$n = 1, 2, 3, 4, 6$ 时测定萃取达到平衡所需的时间。表 1 列出了

經不同时间振盪后测得的易被萃取的絡合物的分配系数 (D_T) 均

为 1.0。这就說明振盪时间 30 秒已使萃取达到平衡。显然振盪

时间过长，則难于被萃取的絡合物占鈳的总含量 (C_{Ru}) 的分数

$(\frac{C_D}{C_{\text{Ru}}})$ 将有所增加。

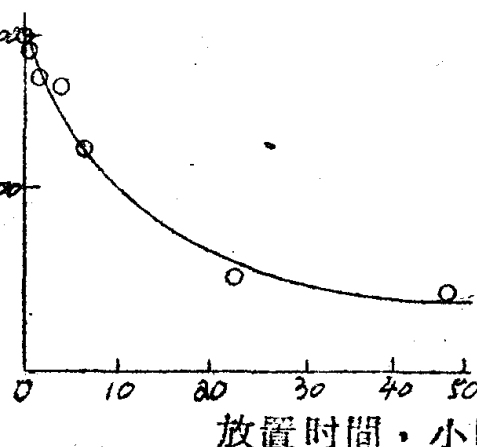


图 3 放置时间对有机相萃取的影响

示踪液原始酸度为 11.5N；
萃取平衡水相酸度为 3N；
放置温度約 0°C；振盪时间
30 秒。

四、在不同硝酸濃度的原始溶液中 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的相對含量 將示踪液用蒸餾水稀釋到不同的硝酸濃度後，放置二天，待其平衡後用馬丁技術測定其中亞硝酸鈾的易被萃取絡合物 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的相對含量。三種不同酸度的原始液的測量結果示於圖 4。

表 1 不同萃取振盪時間的分配系數

振盪時間，分	0.5	1	2	6	30	60
D_T	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C_D/C_{Ru}	0.19	0.21	0.23	0.24	0.24	0.26

由直線對橫座標的截距求出 C_D 。表 2 中列出了由計算得到的易被萃取和難於被萃取的絡合物的相對含量，與文獻 (1) 報導的結果相近。隨原始液中硝酸濃度增加， $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的相對含量也將增加。

表 2 不同濃度的原始硝酸溶液中易被萃取和難於被萃取絡合物的相對含量

原始硝酸濃度, N	4.0	4.6*	6.3*	6.7	11.5	12.4*
C_T/C_{Ru}	0.22	0.24	0.39	0.36	0.73	0.76
C_D/C_{Ru}	0.78	0.76	0.61	0.64	0.27	0.24

* 表示文獻 (1) 的數據。

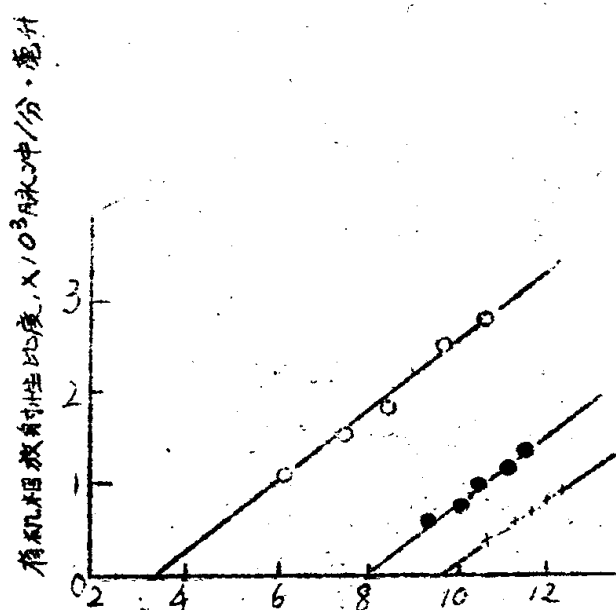


图4 不同原始硝酸浓度时，水相放射性比度与有机相放射性比度之间的关系
 $[TBP]=30\%$ (体积比)；
 $[HNO_3]=4.0N$ (萃取平衡的酸度)；
 温度为 $0^\circ C$ 。
 O— $11.5N HNO_3$ ；
 ●— $6.7N HNO_3$ ；
 x— $4.0N HNO_3$ 。

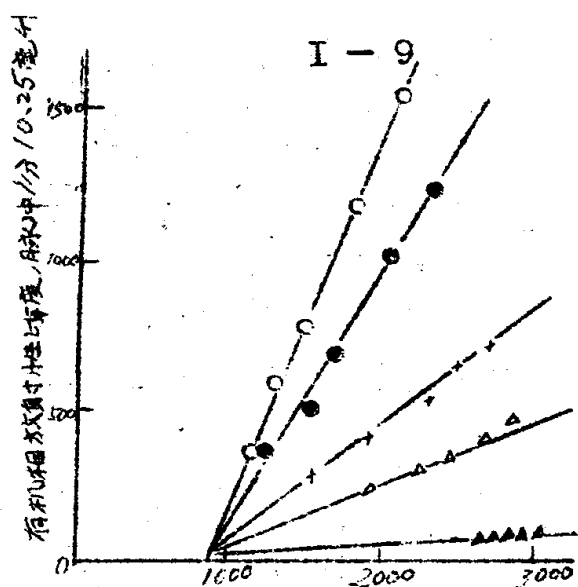
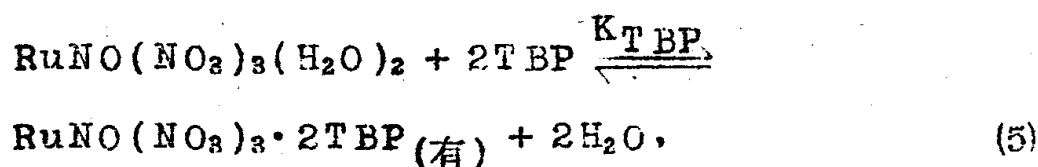


图5 TBP 浓度不同时的 D_T 值
 示踪液酸度为 $11.5N$ ；萃取平衡酸度为 $4.0N$ ；振荡时间为 30 秒；温度为 $0^\circ C$ 。
 O—50% TBP, $D_T=1.2$ ；
 ●—40% TBP, $D_T=0.80$ ；
 x—30% TBP, $D_T=0.40$ ；
 ▲—20% TBP, $D_T=0.22$ ；
 △—10% TBP, $D_T=0.04$ 。

五、TBP 浓度对分配系数 (D_T) 的影响 在示踪液的原始酸度为 $11.5N$ ，平衡水相的硝酸浓度为 $4N$ 时，用马丁技术测定了萃取剂 (TBP) 浓度不同时的 D_T 值 (见图 5)。以 $\lg D_T \sim \lg [TBP]$ 作图得一直线关系 (见图 6)。其斜率近于 2，与尼科拉耶夫 (А. В. Николаев)^[6] 用不同方法求得的结果相符。

假设进入有机相的被萃取络合物为 $RuNO(NO_3)_3 \cdot 2TBP$ ，萃取反应为



其中 K_{TBP} 为该络合物的生成常数。此数值在文献中未见报导过。按上述萃取反应可写出

$$K_{TBP} = \frac{[RuNO(NO_3)_3 \cdot 2TBP]_{(有)}}{[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2][TBP]^2_{(有)}} \quad (6)$$

分配系数

$$\begin{aligned} D_T &= \frac{[RuNO(NO_3)_3 \cdot 2TBP]_{(有)}}{[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]} \\ &= K_{TBP} [TBP]^2_{(有)}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $[TBP]_{(有)}$ 为萃取平衡后有机相中的自由 TBP 浓度。由于 TBP 本身对硝酸的萃取，而使 TBP 的浓度减少。按上述测得的 $TBP \cdot HNO_3$ 生成常数

$$K_{HNO_3} = \frac{[TBP \cdot HNO_3]_{(有)}}{[TBP]_{(有)}[H^+][NO_3^-]} = 0.2 \pm 0.02 \quad (8)$$

如果不计 $RuNO$ 的被萃取络合物中的 TBP 量，则

$$[TBP \cdot HNO_3]_{(有)} = [TBP]^0_{(有)} - [TBP]_{(有)}. \quad (9)$$

式中 $[TBP]^0_{(有)}$ 为 TBP 的原始浓度。在水相硝酸浓度恒定时， $[H^+] = [NO_3^-]$ ，则由上述公式得

$$K_{TBP} = \frac{D_T (1 + 0.22[H^+]^2)^2}{[TBP]^0_{(有)}} \quad (10)$$

按上式计算了水相酸度为 4·ON 及 3·ON，TBP-煤油的浓度为 20%，30%，40%，50% 时的 K_{TBP} 平均值为 6.5 ± 0.2 (见表 3)。

表3 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$ 的生成常数
(温度 $\sim 0^\circ\text{C}$, $K_{\text{HNO}_3} = 0.22$)

$[\text{H}^+], \text{M}$	$[\text{TBP}] (\text{有}), \text{M}$	D_{T}	K_{TBP}
4.0	0.73	0.22	6.7
4.0	1.10	0.40	5.9
4.0	1.46	0.80	6.7
4.0	1.82	1.20	6.4
3.0	1.10	1.00	6.6

平均值 6.5 ± 0.2

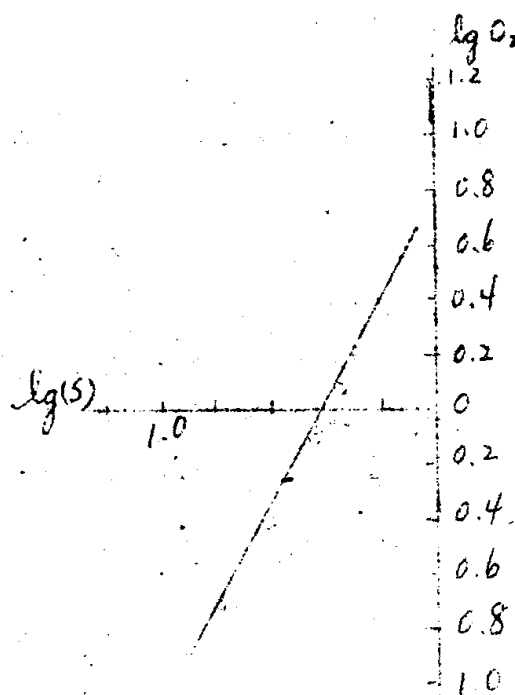


图6 萃取剂浓度(s)与 D_{T} 的关系
曲线

O— 在 4.0NHNO_3 时用 TBP
萃取

小 結

1. 测定了 30% TBP-煤油萃取硝酸的分配曲线, 並由此計算得 TBP-HNO₃ 絡合物生成常数为 0.21 ± 0.02 , 与以苯为稀釋剂时所得的結果一致。

2. 测定了 Ru¹⁰⁰ 示踪液加入待萃取水相后的放置时间, 示踪液的原始酸度和有机相中 TBP 濃度对亚硝酸鈾的分配系数的影响。

3. 利用馬丁技术测定了亚硝酸鈾的三硝酸基絡合物 [RuNO(NO₃)₃·(H₂O)₂] 的分配系数与萃取剂濃度的关系, 並計算得 RuNO(NO₃)₃·2TBP 的生成常数为 6.5 ± 0.2 。

文 献

- [1] J. M. Fletcher et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 378 (1955).
- [2] J. M. Fletcher, F. S. Martin, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 7, p. 141, P/437.
- [3] J. M. Fletcher et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 154 (1959).
- [4] J. M. Fletcher, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 277 (1958).
- [5] P. G. M. Brown, et al., Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 17, p. 118.
- [6] В. Д. Никольский и др., Жур. Неорг. Хим., 2, 2746 (1957).
- [7] В. Д. Никольский и др., Жур. Неорг. Хим., 3, 2476 (1958).
- [8] 茲維雅金切夫等, 第二届和平利用原子能国际会议文献, 原子能基本化学与辐射化学, 第 1 册, 第 83 頁, 科学出版社, 1960 年。
- [9] G. Rudstam, Acta Chem. Scand., 13, 1481 (1959).
- [10] А. В. Николаев и др., Изотопы и излучения в химии, стр. 271, 1958.
- [11] В. Б. Шевченко и др., Радиохимия, 3, 121 (1961).
- [12] F. S. Martin, AFRE-C/R-816 (1951).
- [13] R. R. Rickard et al., Anal. Chem., 31, 50 (1959).
- [14] В. В. Солин и др., Жур. Неорг. Хим., 1, 1703 (1956).

萃取流程中放射性鈾的化学(II)

在亚硝酸鈉存在下磷酸三丁酯萃取亚硝酸鈾的行为

复旦大学放射化学教研室

引言

鈾在硝酸溶液中化学状态复杂，它在热铀处理过程中乃属困难的元素之一。特别是在提鈾过程中调节鈾的价态，引入了亚硝酸鈉，使得溶液中硝酸鈾的络合物更加繁多，而它们之间又会发生转化。这确实为研究鈾在萃取过程中的行为带来了较大的困难。但是，另一方面，正因为它的萃取行为复杂，变化多端，这样就有可能通过控制一些影响因素和外界条件的改变来提高鈾的去污系数。基于这一点，我们进行了本文的工作。在探讨亚硝酸鈉存在下磷酸三丁酯对亚硝酸鈾的萃取之前，我们先研究了 $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_2$ 混合体系中磷酸三丁酯萃取酸的行为。为了阐明亚硝酸鈉影响亚硝酸鈾萃取的机理，本文还采用了马丁 (Martin) 方法^[1]，得出了一定的结果。

实 验 部 分

试剂：磷酸三丁酯 (TBP) 上海试剂厂出品，酸度 $7.38 \times 10^{-3} \text{N}$ ，比重 $d^{20}_4 = 0.978$ ，折光率 $n^{20}_D = 1.4196$ 。

煤油，将市售的煤油用工业纯的浓硫酸洗涤两次，随后用水洗至中性，再加无水氯化钙干燥，蒸馏收集 $180^\circ - 240^\circ$ 之间的馏分。

用锦州 200 号合成煤油进行萃取实验所得结果与上述经纯化的煤油相同。

氯化鈇 系英国約翰遜 (Johnson) 試剂厂出品的 A·R 級試剂。

Ru^{106} (Rh^{107}) 放射性指示剂 系苏联进口的硝酸溶液。其他化学試剂均为国产分析級試剂。

Ru^{106} 示踪的亚硝酸鈇硝酸溶液的制备及载体濃度的分析：亚硝酸鈇硝酸溶液制备与载体濃度的分析方法同文献〔2〕。只是作为鈇的氧化剂改用过碘酸。这样不仅蒸餾的残余物易於处理，而且蒸餾速度快而完全，通常在半小时内蒸餾即可完成，蒸餾的終点也較易分辨。

酸的分配：用 1.73M 的 NaNO_2 和 5.168 N 的 HNO_3 配成含有 0.5 N HNO_3 及各种不同濃度亚硝酸鈇的溶液。为了防止亚硝酸的分解而引起的它在溶液中濃度的改变，溶液的配制和存放都在 0°C 左右。取待分配的水相和有机相各 10 毫升於一干燥的 60 毫升的分液漏斗中，振盪二十分钟，靜置分层，然后以酚酞作指示剂用氫氧化鈉滴定水相总酸度。水相亚硝酸根濃度的測定，是先在样品中加入过量的硫酸鈇标准溶液。再以邻啡囉林亚鉄溶液作指示剂，用标准的硫酸亚鉄溶液回滴。因为平衡前后相体积变化不大，我們用差減法求得有机相酸度和亚硝酸濃度。初試实验証明，差減法求得的濃度和直接滴定有机相得到的結果相近。

鈇的分配：先将不同濃度的硝酸（或含亚硝酸鈇）溶液和 30% TBP-火油溶液各移取 1 毫升於 5 毫升帶塞磨口离心試管里，經振盪，离心后吸去水相，再在各試管中加入相应組分的水相 1 毫升，且各加二滴用 Ru^{106} 示踪的亚硝酸鈇溶液，振盪一分

钟，离心半分钟，分层后移取 0.25 毫升的有机相和水相於不銹鋼測量盤中烘干、測量。为了使 Ru^{106} 与子体 Rh^{106} 平衡，需将样品放置半小时左右再測量它們的放射性此度。

放射性測量所用的钟型 β 計数管与 64 进位定标器都系复旦大学自制的。

結 果 与 討 論

(一) 磷酸三丁酯对 $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_2$ 混合体系中酸的萃取

亚硝酸是一弱酸，且在高酸度时极不稳定。为此，我們选择硝酸濃度为 0.5M，变更亚硝酸鈉的濃度，用 30%(v/v) 的 TBP 火油溶液进行萃取实验，結果列於表 1。

表 1 30%(v/v) TBP- 火油溶液萃取亚硝酸的分配系数

$[\text{HNO}_3]_0, \text{M}$	$[\text{NaNO}_2]_0, \text{M}$	$[\text{NO}_2^-]_{\text{水}}, \text{M}$	$[\text{H}^+]_{\text{水}}, \text{M}$	$[\text{HNO}_2]_{\text{水}}, \text{M}$	$[\text{HNO}_3]_{\text{有}}, \text{M}$	$[\text{HNO}_2]_{\text{有}}, \text{M}$	D_{HNO_2}
0.5071	0.0218	0.4497	0.4279	0.0116	0.0574	0.0102	0.9
0.5026	0.0348	0.4522	0.4175	0.0115	0.0504	0.0233	2.1
0.5030	0.0513	0.4686	0.4174	0.0114	0.0344	0.0400	3.5
0.5006	0.0807	0.4790	0.3983	0.0118	0.0216	0.0689	5.8
0.5000	0.0950	0.4910	0.3961	0.0114	0.0090	0.0836	7.3
0.5032	0.1448	0.5032	0.3869	0.0133	0.0000	0.1315	9.9

在亚硝酸鈉的存在下，硝酸的分配系数是下降的，而亚硝酸在有机相中的濃度及其分配系数却随水相亚硝酸鈉初始濃度增加而增加（见图 1）。这就表明，亚硝酸进入有机相对硝酸的萃取有排挤作用。在水相亚硝酸鈉濃度大到一定程度后，有机相中硝酸的萃取几近於零。鉴于磷酸三丁酯对作为弱酸的亚硝酸的萃取