

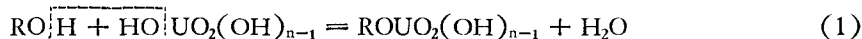
海水中铀(VI)和水合氧化钛作用机理的红外光谱研究*

张正斌

袁汉祥

(山东海洋学院海洋化学系) (青岛海水综合利用研究所)

关于海水中铀(VI)与水合氧化钛作用机理的研究,一般是根据一些实验现象作“间接”的推测,所以众说纷纭,例如有“络合-缩水”,阳离子交换和阴离子交换机理等等。因此,近年来人们都致力于较“直接”方法的探索。例如pH法^[1,2]即是其中之一,据此并结合化学动力学研究,我们推断:(1)海水中铀(VI)与水合氧化钛作用的整个过程是比较复杂的,在天然海水和一定程度加浓(铀)海水的条件下,过程的速率由液膜扩散所控制。(2)在复杂的作用过程中,其中化学反应一步在不同条件下亦各不相同,在我们进行的加浓海水条件下是阳离子交换^[3]。在天然海水条件下,或可能是 UO_2OH^+ 与 ROH 的 H^+ 进行阳离子交换,或可能进行“络合-缩水”反应^[4-6]:



另一方面,红外光谱在上述反应机理研究中已初露锋芒。据Keen等报道,用红外光谱证明水合氧化钛从三碳酸铀酰中交换 UO_2^{2+} ,并有“ $\text{Ti}-\text{O}-\text{U}$ ”键生成^[4-6],由此他们提出阳离子交换机理。又例如目前对未与海水接触的水合氧化钛的红外吸收光谱图进行过较多的研究^[7-9],一般认为,3500—3000 cm^{-1} 波数处的不对称宽谱带,相当于水合氧化钛上 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸展振动,自由水或氢键结合水的 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸展振动,是比较复杂的。在1630—1600 cm^{-1} 波数处的吸收带,相当于水的价键振动和变角振动,1420 cm^{-1} 波数附近出现的吸收带是 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键振动,1000—400 cm^{-1} 波数处存在的一个很宽的谱带是 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的特征。但其中对1420 cm^{-1} 波数吸收带的解释,目前有完全不同的看法,有报告认为^[9]这是在制备水合氧化钛过程中引入的其他离子例如 NH_4^+ 中 $\text{N}-\text{H}$ 键振动引起的,而不是 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键的振动所致。虽然这些研究对海水中铀和水合氧化钛作用机理的研究是有重要参考意义的,但无决定性的价值,因为这些水合氧化钛样品均未与海水接触过,当然无法对水合氧化钛与海水接触时跟铀的作用机理的研究提供直接的实验基础。因此,关键在于探索通水过程中,水合氧化钛红外光谱图变化规律的研究。但迄今尚无有关这一方面研究工作的报道。本文中我们设计了三方面的实验:(1)不同通水时间,对水合氧化钛交换铀量的影响,及其红外光谱图的变化规律;(2)在天然海水和加浓海水两种条件下,水合氧化钛的交换铀量有何不同,及其红外光谱图的变化;(3)在磁场作用下,

* 在本文的磁场效应研究中,承山东化工学院陈真宝同志提供大磁铁,在红外光谱测定中,承青岛市药品检验所费冬梅同志大力协助,特此致谢。

本刊编辑部收到稿件日期:1979年6月4日。

1) 邓华龙、乔美芳、唐国良、刘昶等,1978。水合二氧化钛红外吸收光谱的讨论。

水合氧化钛的交换铀量有显著提高,这时其红外光谱图随之亦有规律性的变化。对上述各条件在不同通水时间的情况,进行比较系统的综合研究后,我们对红外光谱图中 $3500-3000\text{ cm}^{-1}$, 1630 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , $1000-400\text{ cm}^{-1}$ 等波数的吸收带作了解释。并对海水中铀(VI)与水合氧化钛作用机理的研究提供了一个比较直接的实验基础。

一、实验内容

(一) 通水实验部分

1. 试剂

水合氧化钛:以 TiCl_4 盐酸溶液和氨水为原料,在搅拌装置下,控制温度为 50°C 用中和法制备,终点 $\text{pH} \approx 5.7$ 。在 50°C 的烘箱内恒温 24 小时以陈化,然后用 $\text{pH} = 2$ 的自来水洗涤三遍,抽滤,凉干,粉碎,取 60—80 目者备用。我们亦以硫酸钛为原料制备水合氧化钛,方法大同小异。

天然海水:青岛小麦岛。

其他化学试剂均在化学纯以上。

2. 通水装置

(1) 1 克型逆水式通水柱。

(2) 在储水池和通水柱之间,置一高位槽,不同铀浓度的加浓海水即在其中配置(天然海水实验则不通过此槽)。然后使海水通过二个恒温槽,再进入通水柱,在流出口测量温度,并经常调节控制点使温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 左右。通水时间随浓度而异。

加浓海水的铀浓度(用硝酸铀酰称重配制)分别为: 13, 33, 103, 303, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 ($\mu\text{gU/l}$)。

3. 磁效应实验

(1) 通水条件分:磁 1#(提取剂和海水均受磁场作用的影响),磁 2#(仅海水受磁场作用)和“正常”(提取剂和海水均不受磁场作用)三种条件。

(2) 磁 1# 中的通水柱,置于约 35×25 厘米的两块大磁铁中间、两磁铁间距为 2 厘米,其中磁场强度为 2000—2500 高斯。实验过程中,不断调节温度流速等,以使交换柱除通水时间外,其他条件尽量相同。

(3) 磁 2# 实验中,两磁铁间距为 1.5 厘米,磁场强度为 1700—2000 高斯,乳胶管绕在大磁铁上,海水在乳胶管中流动。

(4) 磁场强度采用 CT-3 型交直流霍尔效应高斯计(上海第四电表厂)测量。

(5) 通水时间分为: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 (天)。通水完后测定提取剂上的交换铀量。

4. 分析方法

采用铀试剂 III 的比色法,用国产 72 型或 721 型分光光度计(上海分析仪器厂)测定。具体操作步骤此处不再赘述。

本实验主要测定在不同条件下,不同通水时间对水合氧化钛上交换铀量的影响以探讨过程的机理(即测定“离子交换曲线”),并研究无机离子交换过程的各个阶段上红外光

谱图的变化。

(二) 红外光谱部分

1. 仪器

本实验在英国 Unicam SP1100 红外分光光度计测定范围在波段 $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 之间作谱图。

2. 方法

实验采用 KBr 粉末压片法。每一个均由 4.5 mg KBr 组成。在 $50-60^\circ\text{C}$ 条件下烘干后压片制样。

二、实验结果和讨论

(一) 无机离子交换曲线

在天然海水、加浓海水 ($13, 33, 103, 303\text{ }\mu\text{gU/l}$ 余略)和在磁场作用条件下,水合氧化钛的交换铀量与通水时间 (t) 的关系图,分别为图 1—6 所示。

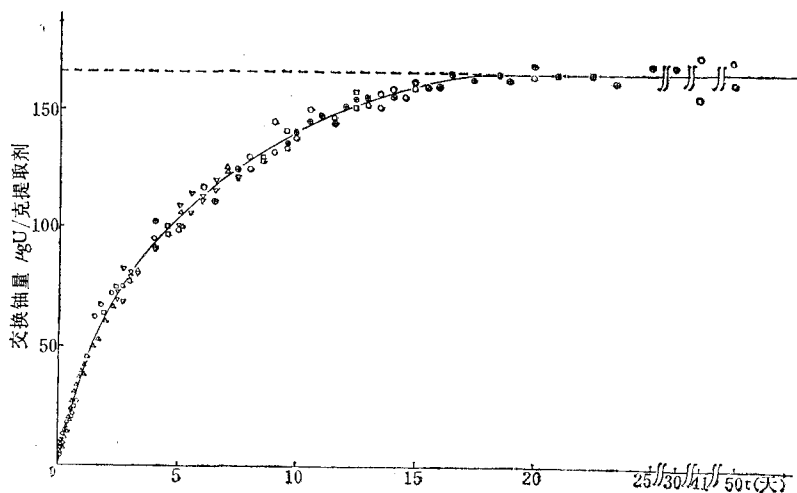


图 1 天然海水和无磁场作用条件下铀(VI)-水合氧化钛体系的交换铀量与通水时间的关系

Fig. 1 Amount of uranium got by exchange versus time graph of uraniumhydrous titanium oxide system under conditions of natural sea-water and without the effect of magnetic field.

由图 1—6 可进而获得如下结果:

1. 天然海水条件下,所用的水合氧化钛分别由硫酸钛和氯化钛为原料制备时,可得相同结果(见图 1)即:海水中铀(VI)在水合氧化钛上的交换铀量与时间呈曲线关系。并不像一些文献上报道的因其理论处理的需要而假定的是“直线关系”。

由图 1,用液膜递进模型理论和 B. A. M 理论^[2]进行数据处理后证明,海水中铀与水合氧化钛作用的速率由液膜扩散所控制。

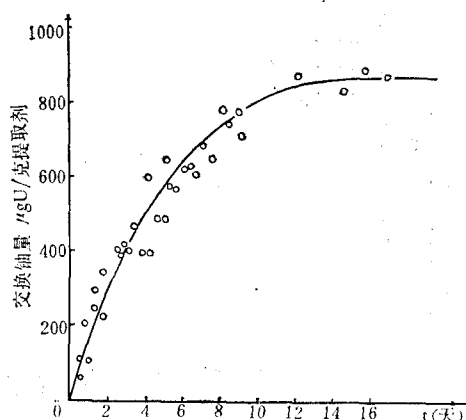


图2 加浓海水 ($13\mu\text{gU/l}$) 条件下铀(VI)-水合氧化钛体系的交换铀量与时间的关系

Fig. 2 Amount of uranium got by exchange versus time graph of uranium hydrous titanium oxide system under conditions of concentrated sea-water ($13\mu\text{gU/l}$).

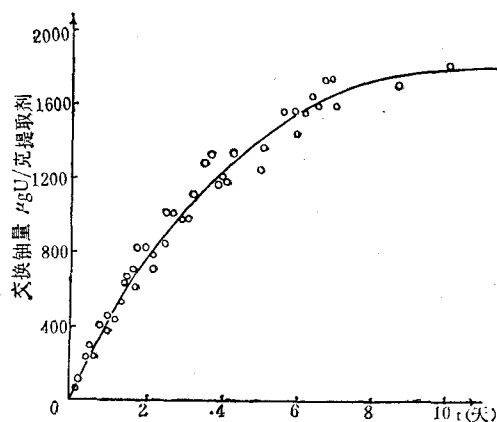


图3 图2体系在 $33\mu\text{gU/l}$ 条件下的交换铀量与时间的关系

Fig. 3 Amount of uranium got by exchange versus time graph of Fig. 2 system under condition of $33\mu\text{gU/l}$.

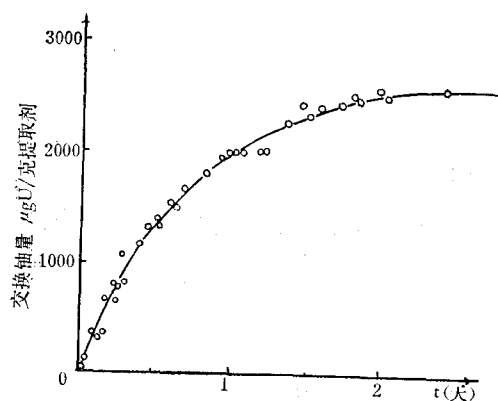


图4 图2体系在 $103\mu\text{gU/l}$ 条件下交换铀量与时间的关系

Fig. 4 Amount of uranium got by exchange versus time graph of Fig. 2 system under condition of $103\mu\text{gU/l}$.

2. 在加浓海水条件下的图2—5表示,在不同加浓条件的离子交换量与时间的关系线亦均为曲线,随着海水中铀浓度的增加而最大交换量亦随之增加(表1)。

表 1

不同加浓的海水	达最大交换时间	最大交换量
$13\mu\text{gU/l}$	13 天	875 ($\mu\text{gU/g}$ 提取剂)
$33\mu\text{gU/l}$	9.5 天	1870 ($\mu\text{g/g}$ 提取剂)
$103\mu\text{gU/l}$	2 天	2600 ($\mu\text{g/g}$ 提取剂)
$303\mu\text{gU/l}$	16 小时	3300 ($\mu\text{g/g}$ 提取剂)

天然海水的对比最大交换量为 215 ($\mu\text{gU/g}$ 提取剂)

在上述加浓海水条件下,过程速率仍为液膜扩散所控制。但随铀浓度的加浓则渐渐

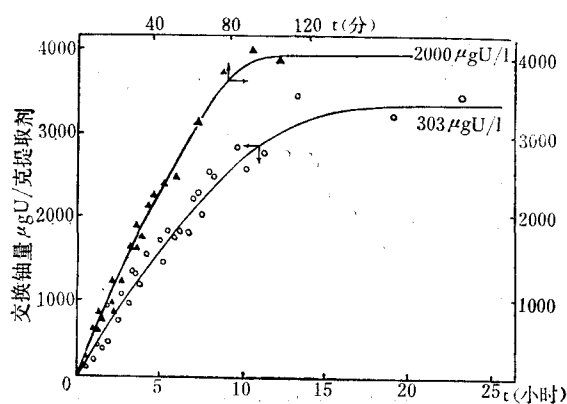


图5 图2体系在 $303\mu\text{gU/l}$ 和 $2000\mu\text{gU/l}$ 两种条件下交换铀量与通水时间的关系

Fig. 5 Amount of uranium got by exchange versus time graph of Fig. 2 system under conditions of $303\mu\text{gU/l}$ and $2000\mu\text{gU/l}$.

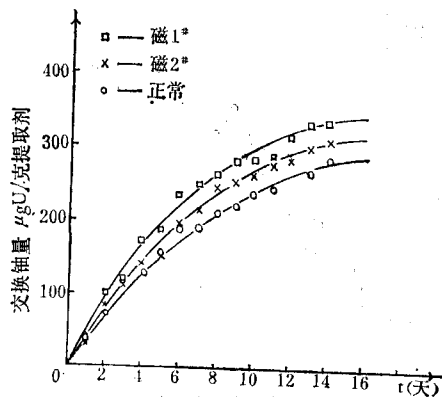


图6 海水中铀(VI)与水合氧化钛作用的磁场效应

Fig. 6 Effect of magnetic field on the reaction of uranium (VI) with hydrous titanium oxide in sea-water.

向粒子扩散过渡,当加浓到每升溶液含铀量达数千乃至上万倍后,最后变成粒子扩散控制。

3. 在磁场作用下,水合氧化钛对铀(VI)的交换率有不同程度的提高,在磁1#条件下,可提高15%左右。在磁场作用下,天然海水中铀(VI)与水合氧化钛作用过程的速率仍为液膜扩散控制。

在磁场作用下,对离子水化和提取剂表面化都有一定的影响,也就影响了液膜厚度,实验证明,在磁1#情况下液膜变薄25%左右,并也可影响 Ti-O-H 中的 O-H 键的强度。结果使交换铀量增加。如下所述这与红外光谱的结果是一致的。

(二) 海水中铀(VI)和水合氧化钛作用过程的红外光谱的变化规律

本实验对天然海水、加浓海水和磁场作用三种场合下的红外光谱图,与不同通水时间所得的不同谱图作了综合比较。所得的红外光谱图如图7—9所示。

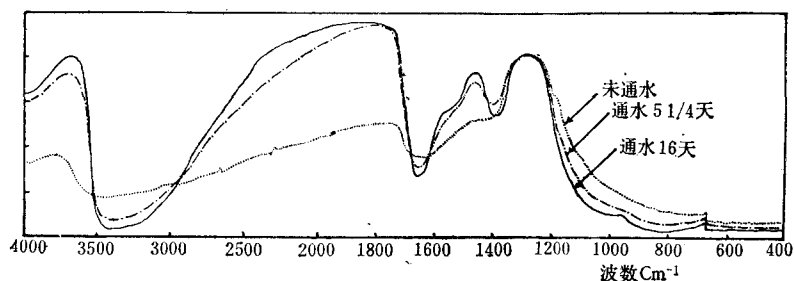


图7 天然海水和无磁场作用条件下,不同通水时间对水合氧化钛红外光谱的影响

Fig. 7 Effect of various of time of water flow on infrared spectrograms of hydrous titanium oxide under conditions of natural sea-water and without the effect of magnetic field.

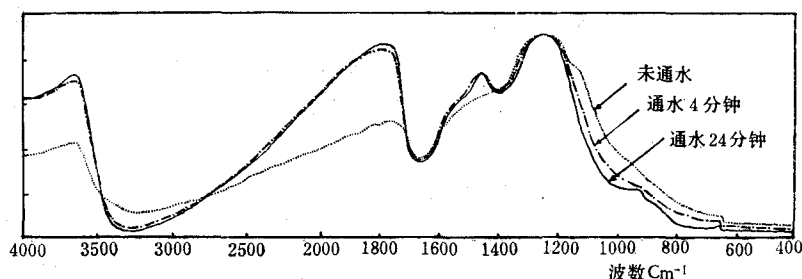


图 8 加浓海水 2000 $\mu\text{gU/l}$ 条件下,不同通水时间对水合氧化钛红外光谱图的影响

Fig. 8 Effect of various of time of water flow on infrared spectrograms of hydrous titanium oxide under condition of concentrated sea-water (2000 $\mu\text{gU/l}$).

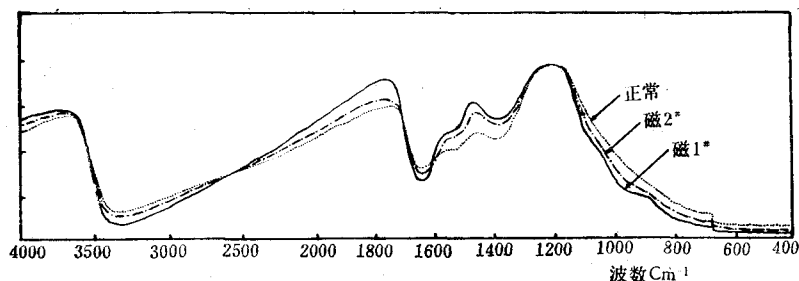


图 9 海水中铀(VI)与水合氧钛作用的红外光谱图的磁场效应

Fig. 9 Effect of Magnetic field on the infrared spectrogram of the reaction of uranium (VI) with hydrous titanium.

1. 天然海水和无磁场作用的条件下,未通水和通水 $5\frac{1}{4}$ 天以及通水 16 天三种样品的红外光谱图如图 7 所示。由图 7 可见:

(1) 随着未通水、通水 $5\frac{1}{4}$ 天与通水 16 天的顺序,即随着通水时间的增加,交换铀量亦增加,400—1000 cm^{-1} 波数的吸收带基本上保持原样不变,但表征 UO_2^{2+} 特征的 850—1050 cm^{-1} 波数的吸收带则依次加强,这与交换铀量的依次增强是相一致的。

(2) 随通水时间的增加,交换铀量增加,1400 cm^{-1} 波数的吸收带也依次显著地增强。

(3) 随着通水时间的增加,交换铀量亦随之增加,1680—1600 cm^{-1} 波数处的吸收带显著地依次加强。

(4) 3500—3000 cm^{-1} 波数处的吸收带,亦随通水时间的增加而依次增强。

2. 在加浓海水条件下,随着通水时间的增加,红外光谱图的变化规律与天然海水大同小异,即在 1050—850 cm^{-1} 和 3500—3000 cm^{-1} 波数处的吸收都依次加强。但是在 1400 cm^{-1} 、1680—1600 cm^{-1} 波数处,虽亦有依次加强和加宽之势,但远不如天然海水条件下那样非常显著地加强,这是两者小异之处。两者的这种小异可能是反应机理不同之故。

3. 在磁场作用下,均通水 14 天,“正常”,磁 2* 和磁 1* 的红外光谱图的规律是在 3500—3000 cm^{-1} 波数,1680—1600 cm^{-1} 波数,1400 cm^{-1} 附近和 850—1050 cm^{-1} 波数的吸收带依次加强,与交换铀量的增长趋势一致。

4. 实验测定范围在波数 $4000—400\text{ cm}^{-1}$ 之间。在 $3500—3000\text{ cm}^{-1}$ 波数处有不对称宽强谱带, 相当于 O—H 键的伸展振动, 它可能包括提取剂的 O—H 键, 氢键结合水的 O—H 键的振动^[7-9]。 $1680—1600\text{ cm}^{-1}$ (1640 cm^{-1} 附近) 处的较狭, 中强吸收带, 是水的弯曲振动^[7-9] 和被交换在水合氧化钛上 $\text{UO}_2(\text{OH})_n$ 中水合 H_2O 中 O—H 键的振动的特征。 1400 cm^{-1} 波数处可能是 O—H 的吸收带^[10,11], 亦可能是 CO_3^{2-} 离子所引起的(因为 Na_2CO_3 的红外光谱在 1400 cm^{-1} 附近有较强的吸收带, 而水合氧化钛可以吸着 CO_3^{2-} 或与 UO_2CO_3 离子交换)。虽然 NH_4^+ 中 N—H 键振动也可能引起 1400 cm^{-1} 附近吸收带的出现, 但因在图 7 和图 8 中, 随样品通水时间增加而吸收依次显著, 看来不会是制备水合氧化钛时引进 NH_4^+ 离子所致。 $1000—400\text{ cm}^{-1}$ 的强宽谱带是 Ti—O—Ti 键的特征, 说明水合氧化钛具

有链状结构的无机高分子聚合物, 主键可能是 Ti—O—Ti 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ti} \quad \text{Ti} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 等等。在 $850—1050$ 处的强吸收带是 UO_2^{2+} 离子的特征。这是未通水的水合氧化钛的红外光谱图上所没有的。这一吸收带的强度随通水时间增加而增加, 并依次向高频方向加宽, 这是 Ti—O 键与 O—U 键振动重叠所致。

(三) 海水中铀(VI)与水合氧化钛作用机理的红外光谱研究

上述红外光谱研究, 对海水中铀(VI)和水合氧化钛作用机理研究具有较大参考价值的结果主要有:

1. 在天然海水条件下, 随着通水时间增加, 交换铀量依次增加。在红外光谱图上, 表征 UO_2^{2+} 特征的 $1050—850\text{ cm}^{-1}$ 波数的吸收带, 与 $1000—400\text{ cm}^{-1}$ 的 Ti—O 键吸收带相重叠使这一吸收带依次加宽和加强。

2. 与上述结果对应的, 表征 O—H 特征的波段(例如 $3500—3000\text{ cm}^{-1}$ 波数和 1400 波数附近等)的吸收带也依次增强。

以上两点说明作为海水中铀主要存在形式^[1]的 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 和其他羟基络合物 $\text{UO}_2(\text{OH})_n$ ($n = 1, 2, 3$) 以式(1)方式参与了这一无机离子交换反应。

3. 在加浓海水情况下的红外光谱图可见 $1680—1600\text{ cm}^{-1}$ 波数吸收带虽随通水时间不同而变化, 但远比天然海水下的要小。这与该作用机理的 pH 研究认为加浓海水条件下与天然海水条件下的反应机理可能不同^[1-3]相一致。在加浓海水条件下, 我们加入了浓度较大的 UO_2^{2+} 离子, 主要是海水中 UO_2^{2+} 与水合氧化钛上的 H^+ 进行阳离子交换, 故表征 O—H 键特征的 $3600—3000\text{ cm}^{-1}$ 和 1400 cm^{-1} 波数及与此相关联的 $1680—1640\text{ cm}^{-1}$ 波数的吸收带随交换铀量增加变化不大, 但在 $1050—850\text{ cm}^{-1}$ 处吸收带有明显增强。在天然海水条件下, 如进行公式(1)所示的“络合-缩水”反应, 则显然会使上述波数吸收随通水时间增加而依次加强, 并与 $1050—850\text{ cm}^{-1}$ 波数吸收带的增强相对应。

4. 在磁场作用下, $3600—3000\text{ cm}^{-1}$ 和 1400 cm^{-1} 波数附近的吸收带按“正常” $<$ 磁 $2^\#$ $<$ 磁 $1^\#$ 的顺序增强, 这说明在磁场作用下, 使 O—H 键振动加强, 有利于公式(1)的“络合-缩水”反应抑或阳离子交换反应的进行, 因而在 $1050—850\text{ cm}^{-1}$ 波数处吸收带亦按同样顺序加强。

总之,本文对红外光谱的研究,首次对不同通水时间,不同通水条件下的红外光谱进行了综合性的对比和分析,并对红外光谱图作了解释。并由此而对海水中铀(VI)和水合氧化钛作用机理提供了比较直接的实验根据,其结果与 pH 研究^[4]相一致,即(1)在加浓海水条件下,是海水中 UO_2^{2+} 与水合氧化钛表面 O—H 基上的 H^+ 进行阳离子交换;(2)在天然海水条件下(包括有、无磁场作用两种情况),可能按公式(1)的“络合-缩水”反应,抑或按阳离子交换反应的机理作用。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1977. 海水中的若干化学问题. 科学通报 **22** (4—5): 164—181.
- [2] 张正斌、刘莲生, 1974. 海水中无机离子交换的分级平衡理论研究. 中国科学 **3**: 270—282.
- [3] 张正斌、李子江, 1979. 海水中微量元素无机离子交换动力学研究——液膜递进模型理论. 海洋学报 **1** (1): 77—89.
- [4] 尾方昇、井上信子, 1971. チタン酸の一般的性質. 日本海水学会志 **24** (4): 149—153.
- [5] Davies, R. V. et al., 1964. The Extraction of Uranium from Sea-water: *Nature* **203** (4950): 1110—1118.
- [6] Henry Brusset, Mendelbaum, H. G. and C. Flicoteaux, 1973. Textural properties of Titania gels. *Bull. Soc. Chim. France* **12**: 3307—3315.
- [7] Keen, N. J., 1968. A Study of Extraction of Uranium from Sea-water. *J. British Nucl. Energy Soc.* **7**: 178—183.
- [8] ———, 1967. *Proceedings of the Conf. on the Tech. of the Sea and the Sea bed.* **2**: 387—395.
- [9] Бирюк, Л. И. и др., 1971, У. К. Р. Хим. ж., **37**: 1063—1065.
- [10] Кобанов, В. Я. и В. И. Спицын, 1963. Исследование Механизма Образования Водных Высокомолекулярных Вольфраматов Методом инфракрасной Спектроскопии. Дан СССР. **148** (1): 109—112.
- [11] Юхневич Т. В., 1963. Успехи В примении ик-спектроскопии для. Характеристики он-связей. Успехи, Хим. **32** (11): 1397—1423.

AN INFRARED SPECTROMETRIC STUDY OF THE REACTION MECHANISM OF URANIUM (VI) WITH THE HYDROUS TITANIUM OXIDE IN SEA-WATER

Zhang Zhengbin (Chang Chen-ping)

(Department of Oceanological Chemistry, Shandong College of Oceanology)

Yuan Hanxiang

(Research Institute of Sea-water Utilization, Qingdao)

Abstract

In the present article an infrared spectrometric study of the reaction mechanism of uranium (VI) with hydrous titanium oxide in sea-water has been made, with results as follows:

1. Our study of the reaction mechanism of uranium with hydrous titanium oxide in sea-water was made under the following three different conditions:

(1) Under conditions of natural sea-water; the relationship between the amount of uranium exchanged by hydrous titanium oxide and the duration of water flow has been studied, the results obtained being shown in figure 1.

(2) Under conditions of a set different concentrations of sea-water; the results obtained being shown in figures 2 to 5.

(3) The influence of magnetic field on the reaction of uranium with results as shown in figure 6.

2. The changes undergone by infrared spectrograms under the above three sets of conditions have been studied and a comparison of these spectrograms made, conducing to the exploration of the regularity of infrared spectrographic changes during the process of reaction between uranium (VI) with hydrous titanium oxide. The regularity of infrared spectrographic changes and the quantity of uranium exchanged by hydrous titanium oxide correspond with each other.

On the basis of experiments made in this article explanations have been given for the absorption bands of infrared spectrograms.

3. A direct experimental basis is offered to the study of the reaction mechanism of uranium (VI) with hydrous titanium oxide by the regularity of changes of infrared spectrograms. The results are in agreement with that obtained by using pH method^[1], viz. (1) Under conditions of concentrated sea-water, UO_2^{2+} and the H^+ of OH base on the surface of hydrous titanium oxide undergo cation ion exchange; (2) Under conditions of natural sea-water (including conditions with and without the effect of magnetic field respectively); the study by means of "complexation-dewater" reaction or by cation ion exchange reaction mechanism may be possible.