

PMTFP与中性磷萃取剂对 钇(Ⅲ)的协同萃取

章惠农 乐嘉薇 张华麟

(复旦大学化学系)

本文用萃取法测定了(I)Y(Ⅲ)/0.5MNaClO₄/PMTFP—C₆H₆和(Ⅱ)Y(Ⅲ)/0.5MNaClO₄/PMTFP—TBP—C₆H₆及(Ⅲ)Y(Ⅲ)/0.5MNaClO₄/PMTFP—TOPO—C₆H₆体系的萃取平衡常数和协萃平衡常数,结果如下:

体系(I)的lgK₃₀ = -3.36; 体系(Ⅱ)的lgK₃₂ = 4.47;

体系(Ⅲ)的lgK₃₁ = 6.65、lgK₃₂ = 9.08。

关键词: 钇1—苯基—3—甲基—4—三氟乙酰基吡唑酮—(5)

1—苯基—3—甲基—4—三氟乙酰基吡唑酮—(5)(简称PMTFP,在反应式中用HA代表),系4—酰基吡唑酮—(5)类螯合萃取剂,自从Jensen^[1]引用为螯合萃取剂后,由于它们在各方面表现的优良性能,迄今已用于50多种元素的萃取分离分析中^[2-7],其中以1—苯基—3—甲基—4—苯甲酰吡唑酮—(5)(简称PMBP)研究得最多,而PMTFP则较少^[8-9],PMTFP加中性磷萃取剂的协萃体系的工作则报导更少。本文研究了PMTFP与中性磷萃取剂磷酸三丁酯(TBP)、三辛基氧化膦(TOPO)的苯溶液从高氯酸介质中对钇(Ⅲ)的萃取,发现均具有协同效应,并测得了萃合物组成为YA₃,协萃配合物组成为YA₃·S和YA₃·2S(S为TBP或TOPO),还分别计算了它们的萃取平衡常数和协萃平衡常数。

一、实 验

1. 试剂

1—苯基—3—甲基—4—三氟乙酰基吡唑酮—(5)(PMTFP)按文献[1]合成,熔点144°C。磷酸三丁酯(TBP),分析纯TBP用2%NaOH溶液洗2次,再用水洗至中性,然后取一定体积用苯稀释至所需浓度。氧化钇(Y₂O₃)纯度大于99.99%。三辛基氧化膦(TOPO)及偶氮胂Ⅲ等均为分析试剂。

2. 实验方法

萃取试验在30°±0.1°C下进行,有机相与水相体积各为10毫升,水相中Y³⁺的原始浓度为1.0×10⁻⁴M,并以高氯酸钠维持离子强度为0.5M,有机相中PMTFP浓度为0.06—0.009M,平衡时间30分钟(经试验15分钟分配比已达定值),平衡后两相

本文于1985年6月5日收到。

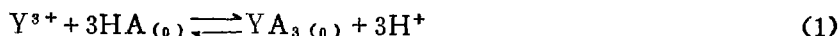
中国科学院科学基金资助项目。

中 Y^{3+} 浓度 (有机相中 Y^{3+} 浓度用 2N 硝酸溶液反萃取) 用偶氮胂Ⅲ分光光度法进行测定。

二、结 果 与 讨 论

1. 配合物组成的确定及萃取平衡常数的计算

当有机相只存在一种形式的配合物, 并且水相中金属离子不发生其他配合反应及水解反应时, PMTFP 以苯为溶剂对钇的萃取平衡方程式可假设为



由于水溶液以 $NaClO_4$ 维持离子强度为 0.5M, 水相中各种离子的活度系数维持恒定, 萃取平衡方程式表示为

$$K_{30} = \frac{[YA_3]_{(o)} a_H^{3+}}{[Y^{3+}][HA]_{(o)}^3} \quad (2)$$

按分配比定义, 上式取对数后可得

$$\lg D = \lg K_{30} + 3 \lg [HA]_{(o)} + 3pH \quad (3)$$

$$\lg K_{30} = \lg D - 3pH - 3 \lg [HA]_{(o)} \quad (4)$$

根据式 (3), 恒定溶液 pH 以 $\lg D$ 对 $\lg [HA]_{(o)}$ 作图, 或恒定萃取剂 $[HA]_{(o)}$ 浓度以 $\lg D$ 对 pH 作图, 均应为直线, 其斜率都应等于 3, 实验结果如表 1、图 1 所示。从表和图中可以看出实验结果与假设的一致, $\lg D \sim \lg [HA]_{(o)}$ 和 $\lg D \sim pH$ 均为直线关系, 斜率都等于 3, 因此配合物的组成应是 YA_3 。根据式 (4) 把已知数值代入可求得 $\lg K_{30} = -3.36$ 。

表 1 PMTFP 萃取钇的结果
Table 1 Extraction of Yttrium with PMTFP

pH	2.43				2.35	2.23	2.13	2.05
$\lg [HA]_{(o)}$	-1.22	-1.30	-1.40	-1.52	-1.22	-1.22	-1.22	-1.22
D	1.77	1.09	0.49	0.16	1.23	0.55	0.25	0.16
$\lg D$	0.25	0.04	-0.31	-0.79	0.09	-0.26	-0.60	-0.80
$\lg K_{30}$	-3.33	-3.35	-3.40	-3.52	-3.30	-3.29	-3.33	-3.34

2. 协萃配合物组成的测定及协萃常数的计算

由于协萃时的分配比, 远比单独 PMTFP 及单独 TBP (或 TOPO) 大, 因此在研究协萃反应时, 测定的总分配比等于协萃合物的分配比。

(1) PMTFP 与中性磷萃取剂 TBP 对 Y(Ⅲ) 的协同萃取

①固定 TBP 浓度, 保持 pH 为 1.13, 以 $\lg D$ 对 $\lg [PMTFP]_{(o)}$ 作图, 所得四条直线其斜率均为 3, 见表 2 及图 2(a)。

②为了更好地验证 PMTFP 进入协萃配合物中的分子数目, 配制了 PMTFP 浓度等于 0.03M、TBP 浓度等于 0.02M 的混合溶液, 调节水相不同氢离子浓度, 此时对钇的萃取情况见图 2 (c), 直线斜率亦等于 3。

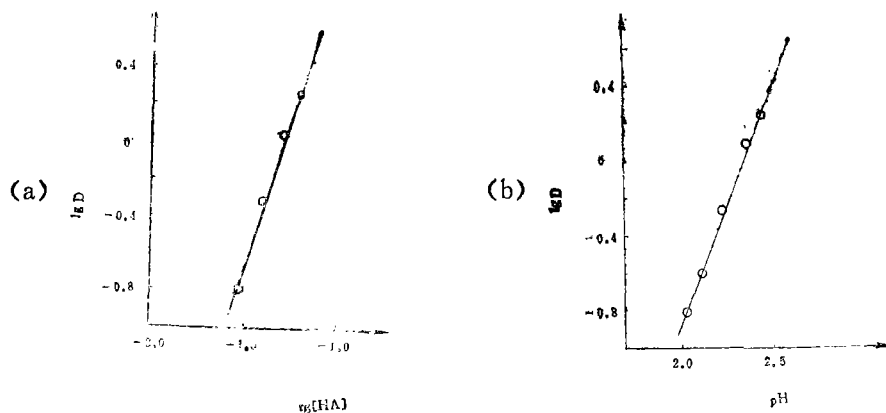


图 1 PMTFP萃取钇的结果

(a) $\lg D$ 对 $\lg[HA]_{(o)}$ 的关系 (b) $\lg D$ 对 pH 的关系

Fig1 Extraction of Yttrium with PMTFP

(a) Effect of $\lg[HA]_{(o)}$ on $\lg D$ $pH=2.43$ (b) Effect of pH on $\lg D$ $[HA]_{(o)}=0.08M$

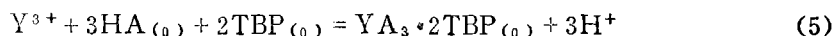
③保持 PMTFP 浓度一定, 並固定 pH 为 1.13, 以 $\lg D$ 对 $\lg[TBP]_{(o)}$ 作图, 所得五条直线其斜率均等于 2, 见表 2 及图 2 (b)。

表 2 PMTFP 和 TBP 协同萃取钇的结果

Table 2 Synergistic Extraction of Yttrium with PMTFP and TBP

[TBP] _(o) = 0.01M; lg(TBP) _(o) = -2.0							[TBP] _(o) = 0.02M; lg(TBP) _(o) = -1.70						
[PMTFP] _(o) (M)	0.048	0.042	0.036	0.030	0.024		[PMTFP] _(o) (M)	0.048	0.042	0.036	0.030	0.024	0.018
lg(PMTFP) _(o)	-1.32	-1.33	-1.44	-1.52	-1.62		lg(PMTFP) _(o)	-1.32	-1.38	-1.44	-1.52	-1.62	-1.74
D	0.85	0.57	0.40	0.20	0.09		D	3.41	2.25	1.39	0.88	0.39	0.17
lgD	-0.07	-0.25	-0.40	-0.70	-1.05		lgD	0.53	0.35	0.14	-0.06	-0.41	-0.77
lgK ₃₂	4.50	4.50	4.53	4.46	4.41		lgK ₃₂	4.50	4.50	4.47	4.51	4.46	4.46
[TBP] _(o) = 0.03M; lg(TBP) _(o) = -1.52							[TBP] _(o) = 0.04M; lg(TBP) _(o) = -1.40						
[PMTFP] _(o) (M)	0.048	0.042	0.036	0.030	0.024	0.018	[PMTFP] _(o) (M)	0.048	0.042	0.036	0.030	0.024	0.018
lg(PMTFP) _(o)	-1.32	-1.33	-1.44	-1.52	-1.62	-1.74	lg(PMTFP) _(o)	-1.32	-1.38	-1.44	-1.52	-1.62	-1.74
D	6.95	4.70	3.12	1.73	0.36	0.35	D	11.99	8.39	5.25	3.11	1.40	0.61
lgD	0.84	0.67	0.49	0.24	-0.07	-0.46	lgD	1.08	0.92	0.72	0.49	0.15	-0.22
lgK ₃₂	4.45	4.46	4.46	4.45	4.44	4.41	lgK ₃₂	4.45	4.47	4.45	4.46	4.42	4.41

从上述所得到的结果, 可以确定协萃配合物的组成为 $Y(PMTFP)_3 \cdot 2TBP$, 因此 PMTFP—TBP— C_6H_6 对钇的协同萃取可以用下列反应式来表示



协萃平衡常数

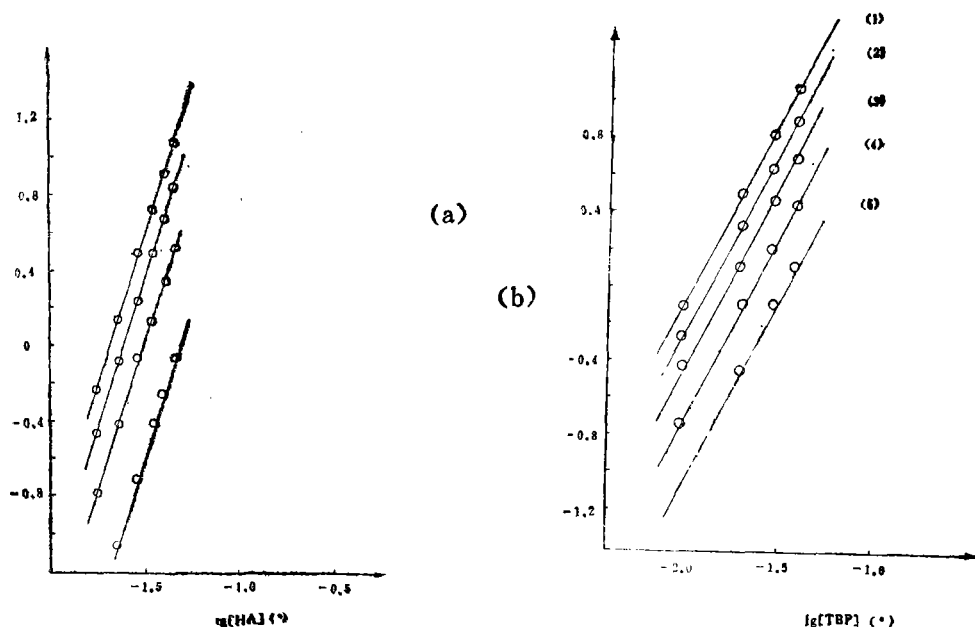


图2 PMTFP和TBP协同萃取钇的结果

Fig2 Synergistic extractino of yttrium with PMTFP and TBP

 (a) $\lg D \sim \lg [HA]_{(0)}$ 的关系

 (1) $[TBP]_{(0)} = 0.04M$; (2) $[TBP]_{(0)} = 0.03M$

 (3) $[TBP]_{(0)} = 0.02M$; (4) $[TBP]_{(0)} = 0.01M$

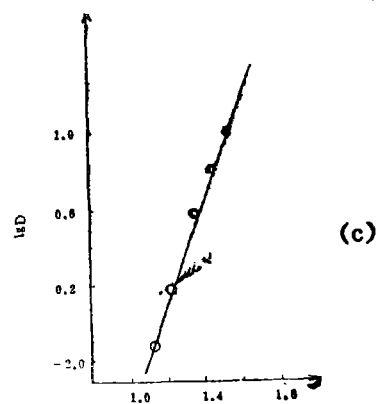
 (b) $\lg D \sim \lg [TBP]_{(0)}$ 的关系

 (1) $[PMTFP]_{(0)} = 0.048M$; (2) $[PMTFP]_{(0)} = 0.042M$

 (3) $[PMTFP]_{(0)} = 0.036M$; (4) $[PMTFP]_{(0)} = 0.030M$

 (5) $[PMTFP]_{(0)} = 0.024M$
 $\lg D \sim pH$ 的关系

 (a) Effect of $\lg HA$ on $\lg D$, (b) Effect of $\lg TBP$ on $\lg D$,

 (c) Effect of pH on $\lg D$


$$K_{32} = \frac{[YA_3 \cdot 2TBP]_{(0)} a_H^{3+}}{[Y^{3+}][HA]_{(0)}^3 [TBP]_{(0)}^2} = \frac{D \cdot a_H^{3+}}{[HA]_{(0)}^3 [TBP]_{(0)}^2} \quad (6)$$

$$\lg K_{32} = \lg D + 3 \lg a_H^{3+} - 3 \lg [HA]_{(0)} - 2 \lg [TBP]_{(0)} \quad (7)$$

$$\text{即} \quad \lg K_{32} = \lg D - 3pH - 3 \lg [HA]_{(0)} - 2 \lg [TBP]_{(0)} \quad (8)$$

根据式 (8) 把已知数值代入计算得

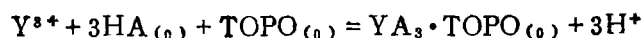
$$\lg K_{32} = 4.47$$

(2) PMTFP 与中性磷萃取剂 TOPO 对 Y(Ⅲ) 的协同萃取

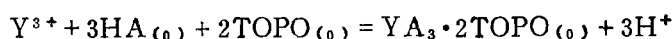
 ①固定 TOPO 浓度, 保持 pH 为 0.43, PMTFP 浓度在 0.009—0.018M 范围内变化, 以 $\lg D$ 对 $\lg [PMTFP]_{(0)}$ 作图, 所得四条直线其斜率均等于 3, 见图 3(a)。

②同理为了验证 PMTFP (在以 TOPO 为协萃剂时) 进入协萃配合物中的分子数目, 配制了 PMTFP 浓度等于 0.012M, TOPO 浓度等于 0.005M 的混合液, 调节水相不同氢离子浓度, 此时对 Y(Ⅲ) 的萃取情况见图 3(b), 直线斜率亦等于 3。

③保持 PMTFP 浓度为 0.018M, 0.015M、0.012M、0.09M, pH 为 0.43, 改变 TOPO 浓度, 以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{TOPO}]_{(0)}$ 作图, 见图 3 (C), 所得曲线中各点的斜率在 1.5 上下, 可以认为被萃特组成为 $\text{YA}_3 \cdot \text{TOPO}$ 及 $\text{YA}_3 \cdot 2\text{TOPO}$, 因此在溶液中存在两个平衡:



$$K'_{31} = \frac{[\text{YA}_3 \cdot \text{TOPO}]_{(0)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Y}^{3+}] [\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}}$$



$$K'_{32} = \frac{[\text{YA}_3 \cdot 2\text{TOPO}]_{(0)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Y}^{3+}] [\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}^2}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{[\text{YA}_3 \cdot \text{TOPO}]_{(0)} + [\text{YA}_3 \cdot 2\text{TOPO}]_{(0)}}{[\text{Y}^{3+}]} \\ &= K'_{31} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}}{[\text{H}^+]^3} + K'_{32} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}^2}{[\text{H}^+]^3} \\ &= K_{31} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}}{a_{\text{H}^+}^3} + K_{32} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3 [\text{TOPO}]_{(0)}^2}{a_{\text{H}^+}^3} \quad (9) \end{aligned}$$

若把 (9) 式化成

$$\frac{D}{[\text{TOPO}]_{(0)}} = K'_{31} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3}{[\text{H}^+]^3} + K'_{32} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3}{[\text{H}^+]^3} [\text{TOPO}]_{(0)} \quad (10)$$

以 $\frac{D}{[\text{TOPO}]_{(0)}} \sim [\text{TOPO}]_{(0)}$ 作图应为直线, 其斜率为 $K'_{32} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3}{[\text{H}^+]^3}$, 截距为 $K'_{31} \frac{[\text{HA}]_{(0)}^3}{[\text{H}^+]^3}$, 结果由图 3(d) 所示。从图及线性回归分析求得 $\lg K_{31} = 6.65$, $\lg K_{32} = 9.08$ 。

根据 Y^{3+} 与 TTA 的 $\lg K_{30} = -7.39^{(8)}$, Y^{3+} 与 PMBP 的 $\lg K_{30} = -4.8^{(10)}$ Y^{3+} 与 PMTFP 的 $\lg K_{30} = -3.36$, 说明对 Y^{3+} 萃取能力的次序是 $\text{PMTFP} > \text{PMBP} > \text{TTA}$, 说明 4-酰基吡唑酮-(5)类萃取剂的萃取能力较一般 β -二酮类萃取剂强, 而 PMTFP 的萃取能力又比 PMBP 大。

萃 取 常 数 extraction constant (PMTFP)	协 萃 常 数 synergistic extraction constant (PMTFP, TBP)	协 萃 常 数 synergistic extraction constant (PMTFP, TOPO)
$\lg K_{30} = -3.36$	$\lg K_{32} = 4.47$	$\lg K_{31} = 6.65$ $\lg K_{32} = 9.08$

3. 结论

(1) 三价镧系元素常见配位数可达到 8, 单独吡唑酮类萃取剂与稀土元素配合时, 萃取剂并不能全部占据配位位置, 例如 La-PMBP 可形成 $\text{LaA}_3 \cdot \text{HA}$ 配合物⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, 萃取剂占 37 个配位位置, 而 La-PMTFP 则形成 LaA_3 配合物, Y-PMTFP 亦形成 YA_3 配合物, PMTFP 只占据了 6 个配位位置, 此时可能有 2 个水分子进入内界, 以满足八配位, 中性磷萃取剂的加入, 取代 1 个或 2 个水分子, 大大增加了 MA_3 的疏水性, 引起分配比有显著提高,

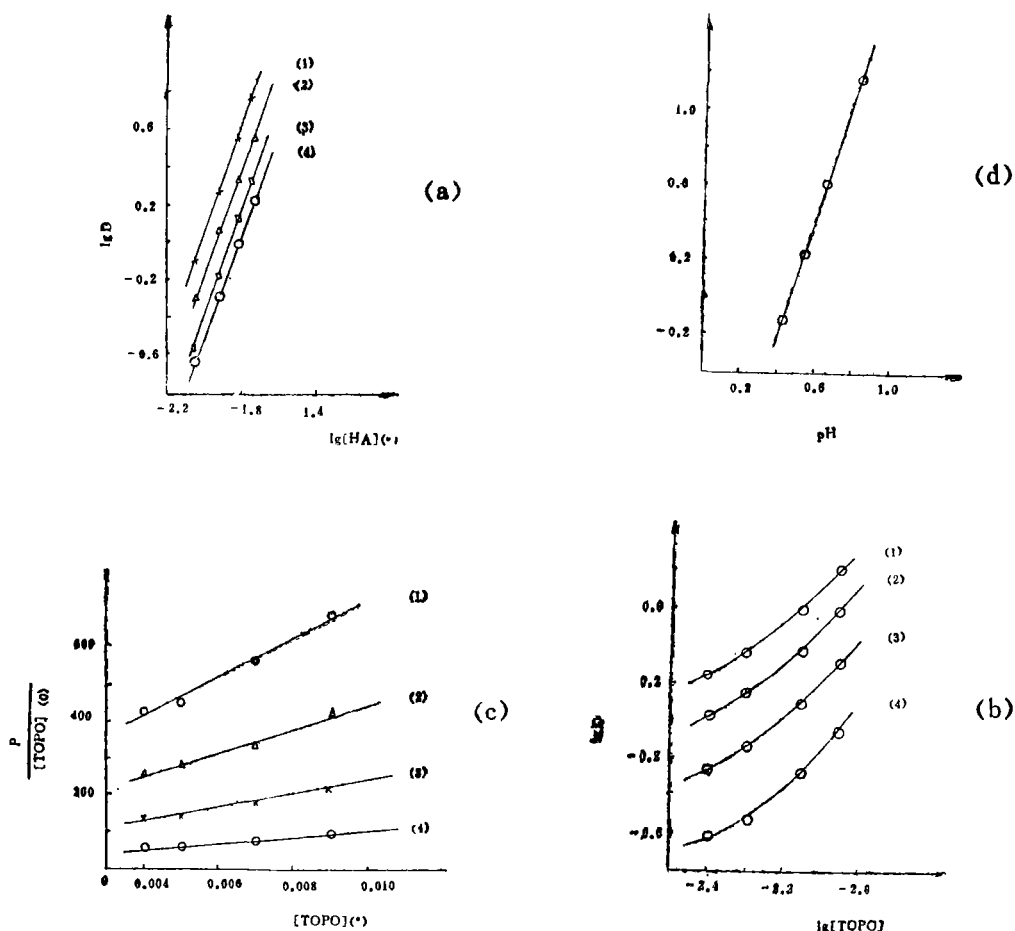


图 3 PMTFP和TOPO 协同萃取钇的结果

(a) $\lg D \sim \lg [HA]_{(0)}$ 的关系(1) $[TOPO]_{(0)} = 0.009M$;(2) $[TOPO]_{(0)} = 0.007M$;(3) $[TOPO]_{(0)} = 0.005M$;(4) $[TOPO]_{(0)} = 0.004M$; $pH = 0.43$ (b) $\lg D \sim pH$ 的关系 $[PMTFP]_{(0)} = 0.012M$; $[TOPO]_{(0)} = 0.005M$ (c) $\lg D \sim \lg [TOPO]_{(0)}$ 的关系(1) $[PMTFP]_{(0)} = 0.018M$;(2) $[PMTFP]_{(0)} = 0.015M$;(3) $[PMTFP]_{(0)} = 0.012M$;(4) $[PMTFP]_{(0)} = 0.009M$; $pH = 0.43$ (d) $\frac{D}{[TOPO]} \sim [TOPO]_{(0)}$ 的关系(1) $[PMTFP]_{(0)} = 0.018M$;(2) $[PMTFP]_{(0)} = 0.015M$;(3) $[PMTFP]_{(0)} = 0.012M$;(4) $[PMTFP]_{(0)} = 0.009M$; $pH = 0.43$

Fig. 3. Synergistic extraction of Yttrium with PMTFP and TOPO

(a) Effect of $\lg [HA]_{(0)}$ on $\lg D$; (b) Effect of pH on $\lg D$;(c) Effect of $\lg [TOPO]_{(0)}$ on $\lg D$; (d) Effect of $[TOPO]_{(0)}$ on $\frac{D}{[TOPO]_{(0)}}$

(2) 当以 PMTFP 为萃取剂时,求得萃取平衡常数的对数 $\lg K_{30} = -3.36$,当加入中性磷萃取剂 TBP 后, $\lg K_{32} = 4.47$,常数从 -3.36 增加到正的 4.47 ,增大了近 8 个数量

级, 常数增加多说明协萃效应明显。

(3) 当加入的中性磷萃取剂不是 TBP 而是 TOPO 时, 协萃平衡常数 $\lg K_{s1} = 6.65$, $\lg K_{s2} = 9.08$, 说明 TOPO 配位能力比 TBP 强, 所以它的常数增加更大, 由 -3.36 增加到 9.08 , 增大了 12 个多数量级。

(4) 第一个 TOPO 容易配位上去, 所以常数增加比较大 (由 -3.36 增加到 6.65 , 增加了 10 个数量级), 而第二个上去时常数增加比较小, 又增加了 2 个多数量级 (从 10.01 到 12.44), 说明第二个 TOPO 配位上去时有一定的空间位阻, 所以同时生成 $YA_3 \cdot TOPO$ 和 $YA_3 \cdot 2TOPO$ 二种混配配合物。

参 考 文 献

- [1] Jensen, B. S., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668; 1890 (1959).
- [2] 顾翼东、宋沅、酃珏能, 复旦大学学报 (自然科学), **9**, 375 (1964).
- [3] 毛家骏、钱尧欣, 科技, 724 (1964).
- [4] Зодотов, Ю.А., Ламьрев, В. Г., Цмугово, М. К., Сизоненко, Н. Т., ДАН СССР, **165**, 117 (1965).
- [5] 彭春霖, 分析化学, **3**, 240 (1975).
- [6] Roy, A., Nag, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 331 (1978).
- [7] Roy, A., Nag, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 1525 (1978).
- [8] [捷]斯塔里, J. [美]弗赖塞, H. 等编, 毛家骏、陈与德译, 液-液分配反应的平衡常数, 北京原子能出版社 (1981).
- [9] 毛家骏、宋爱宝、殷龙彪, 化学学报, **39**, 37 (1981).
- [10] Navratil Oldrich and Malach Antonin, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **43**, 2890 (1978).
- [11] 黎乐民、徐光宪, 自然杂志, **2**, 600 (1979).
- [12] 章惠浓、张华麟, 复旦学报 (自然科学版), **20**, 455 (1981).

SYNERGISTIC EXTRACTION OF YTTRIUM(Ⅲ) WITH 1—PHENYL —3—METHYL—4—TRIFLUOROACETYL—PYRAZOL—ONE —5 AND NEUTRAL ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS

Zhang Huinong Le Jiawei Zhang Hualin

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai*)

The extraction of yttrium(Ⅲ) from perchloric acid solutions into mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazol-one-5 (PMTFP) and neutral organophosphorus extractants, e. g. tri-n-butylphosphate (TBP) or tri-n-octylphosphinoxide(TOPO), in benzene has been studied.

The formula of the extracted species have been shown to be $YA_3 \cdot S$ and $YA_3 \cdot 2S$ (where $HA = PMTFP$, $S = TBP$, $TOPO$), and their equilibrium constants have been calculated. It is found to be greater for such mixtures than the either component alone.

Keywords yttrium 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazol-one-5