

N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺萃取镧系元素的性能及机理

孙国新* 崔 玉 尹少宏 王全勇 徐荣琪

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 研究新型萃取剂从硝酸盐介质中萃取分离稀土元素对于后处理工艺具有重要意义。本文报道以甲苯为稀释剂, N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺(TBMA)从硝酸盐介质中萃取铈(III)、镨(III)、铈(III)、镆(III)、钐(III)、铽(III)、铈(III)的机理。考察了硝酸浓度、TBMA 浓度、盐析剂浓度以及温度对上述三价镧系离子分配比的影响。得出萃合物的组成主要是三配体配合物 $M(NO_3)_3 \cdot 3TBMA$; 计算出萃取反应的条件平衡常数、萃取平衡常数。温度效应研究表明萃取反应主要是焓驱动的。对萃取分离系数以及 TBMA 萃取三价镧系离子的规律进行了初步研究。

关键词: N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺; 萃取; 镧系元素

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0265-05

Extraction Mechanism and Capability of N,N,N',N' -tetrabutylmalonamide for Lanthanides

SUN Guo-Xin* CUI Yu YIN Shao-Hong WANG Quan-Yong XU Rong-Qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract: Extraction mechanism of Ce(III), Dy(III), Er(III), Pu(III), Sm(III), Tb(III), Tm(III) and Yb(III) from nitrate media with N,N,N',N' -tetrabutylmalonamide (TBMA) in toluene was investigated. The effects of the concentration of nitric acid, extractant and salting-out agent were considered. The stoichiometry of the extracted species is $M(NO_3)_3 \cdot 3TBMA$. The extraction conditional equilibrium constant and equilibrium constant were calculated. The thermodynamic parameters determined by the temperature coefficient method indicate that the extraction reactions are predominantly enthalpy stabilized. The extraction separation factor and the extraction rule of trivalent lanthanide ions with TBMA were discussed.

Key words: N,N,N',N' -tetrabutylmalonamide; extraction; trivalent lanthanide

随着能源的紧张, 我国核能利用进入快速发展时期, 新萃取剂的开发对于寻求更加优化的后处理工艺至关重要^[1,2]。丙二酰胺类萃取剂易合成、萃取能力强, 通过改变氮原子上和(或)与羰基相连亚甲基上取代基的结构和极性, 还可以控制和改变萃取性能, 引起了人们广泛的兴趣^[3-7]。但当前该领域的研究注重萃取剂结构与萃取能力的关系研究, 对萃取体系的热力学分析不够透彻, 对 N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺萃取镧系元素的规律还未见总结报道。本工作系统研究 N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺从硝酸介质中萃取镧系离子的机理与性能, 结合配位化学理

论讨论了萃取规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺(TBMA), 参照文献方法^[8]合成; 其余试剂均为分析纯。FTS-165 红外光谱仪(美国 Bio-Rad 公司); 752 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); pH-2C 精密数显酸度计(上海伟业仪器厂); 恒温康氏振荡器(实验室改装)。

1.2 萃取步骤

分别取三价镧系离子溶液和有机相各 2 mL 振

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2007-11-27。

国家自然科学基金(No.20301008); 山东省自然科学基金(No.Q2003B01); 山东省重点学科基金(No.XTD0704)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chm_sungx@ujn.edu.cn

第一作者: 孙国新, 男, 38 岁, 博士, 教授; 研究方向: 溶剂萃取化学。

荡至萃取平衡, 萃余水相中的三价镧系元素浓度用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定, 有机相浓度由差减法计算。

1.3 红外光谱摄取

0.50 mol·dm⁻³ TBMA 溶液与 0.10 mol·dm⁻³ 三价镧系离子溶液等体积混合振荡, 取有机相涂于 KBr 窗片上, 待溶剂挥发后摄取红外光谱, 扫描次数为 64 次, 分辨率 2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 萃取三价镧系离子

2.1.1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

硝酸锂存在下水相硝酸浓度对各种三价镧系离子在 TBMA-甲苯体系中萃取分配比的影响结果如图 1 所示。分配比 D 值在硝酸浓度为 0.50 mol·dm⁻³ 左右出现最大值, 后随酸度的增大逐渐减小。

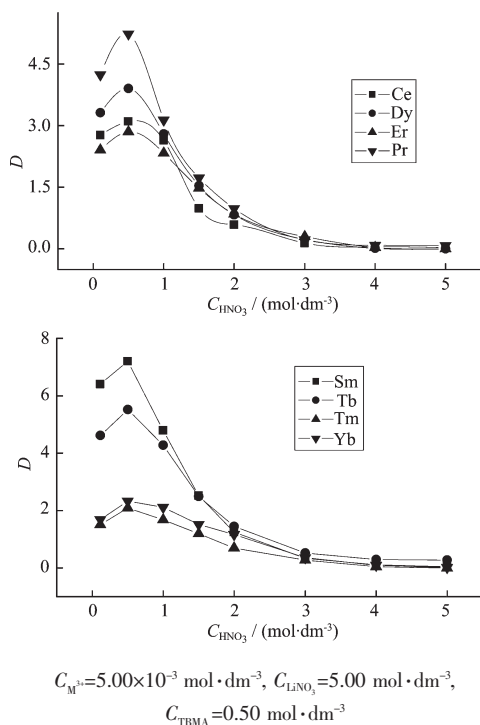


图 1 硝酸浓度对萃取镧系元素(Ⅲ)的影响

Fig.1 Effect of aqueous nitric acid concentration on the extraction of lanthanides(Ⅲ)

随着硝酸浓度增大, 溶液中硝酸根浓度随之增加, 同离子效应的影响使萃取分配比增大。但是 TBMA 能萃取硝酸, 使硝酸、金属离子与 TBMA 竞争配位, TBMA 的有效浓度减少, 降低了萃取效率。综合两方面原因, 在酸效应中分配比 D 出现峰值。因此确定萃取体系中水相酸度控制在 0.50 mol·dm⁻³。

当水相硝酸浓度为 0.50 mol·dm⁻³、硝酸锂浓度

为 5.00 mol·dm⁻³ 时, 随原子序数的变化, 萃取效果和相邻元素分离系数 β 如表 1 所示。值得注意的是, 该萃取剂以甲苯为稀释剂时对三价镧系离子的萃取大致规律为: 随原子序数的增加, 即随 4f 电子的增多, 萃取分配比先增大后减小。

表 1 镧系离子萃取分配比以及分离系数

Table 1 Extraction distribution of lanthanides and separation factor

Element	Ce	Pr	Sm	Tb	Dy	Er	Tm	Yb
D	3.10	5.24	7.20	5.51	3.91	2.85	2.09	2.33
β	1.69	1.37	1.31	1.41	1.37	1.36	1.11	

双酰胺以羰基氧配位属硬碱, 镧系离子为硬酸。按照一般的规律随原子序数的增加, 镧系离子的正电荷密度增加, 结合硬碱的能力增强, 分配比应单调增大。本体系并非如此, 其他的一些双齿配体研究也得到过类似规律^[9-11]。研究认为除了考虑静电作用外, 镧系离子的去水化和配体、硝酸根配位空间的减小是不可忽视的影响因素。可能是 3 个因素共同作用的结果导致出现上述现象。

2.1.2 水相硝酸锂浓度对萃取分配比的影响

在萃取剂浓度和硝酸浓度一定的情况下, 实验测定了水相硝酸锂浓度对三价镧系离子萃取分配比的影响(图 2)。随 LiNO₃ 浓度增加 D 值大幅度增大,

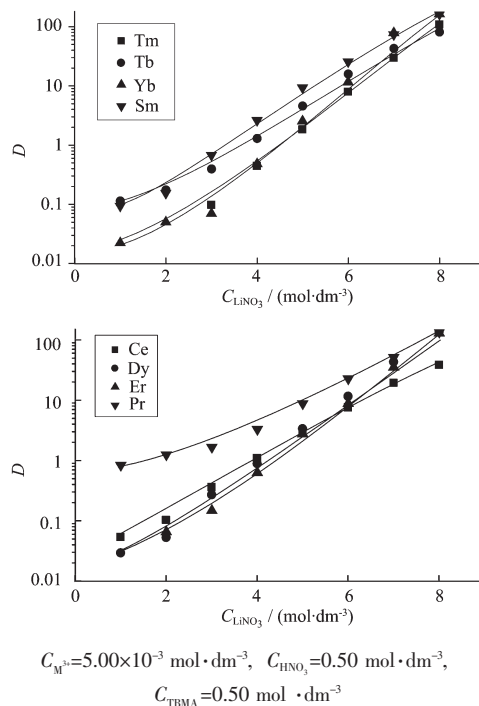


图 2 硝酸锂浓度对萃取镧系(Ⅲ)的影响

Fig.2 Effect of LiNO₃ concentration on the extraction of lanthanides(Ⅲ)

且比在同浓度 HNO_3 体系下分配比高得多。这主要是由于 LiNO_3 既能产生同离子效应又具有盐析效应,使三价镧系离子的水合作用减弱,从而使其分配比增大。

实验同时考察了硝酸钠和硝酸铵浓度对 TBMA 萃取 Tb(III) 的影响,如图 3 所示。由图可知,硝酸钠和硝酸铵的盐析效应远低于硝酸锂。

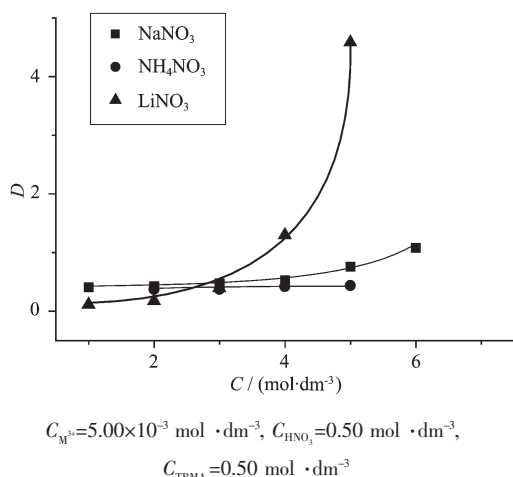


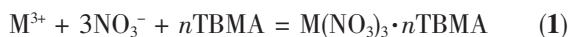
图3 硝酸盐对萃取铽的影响

Fig.3 Effect of nitrates concentration on the extraction of Tb(III)

2.1.3 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

从图 4 可以看出,当水相硝酸浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 LiNO_3 浓度为 $5.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,三价镧系离子的萃取分配比在甲苯体系中都随着 TBMA 浓度的增加而增加。

TBMA 对三价镧系离子的萃取可以用下列反应表示



萃取平衡常数:

$$K_{\text{ex}} = \frac{a_{\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{TBMA}}}{a_{\text{M}^{3+}}^3 a_{\text{NO}_3^-}^3 a_{\text{TBMA}}^n} = \frac{C_{\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{TBMA}_{(o)}}}{C_{\text{M}^{3+}}^3 C_{\text{NO}_3^-}^3 C_{\text{TBMA}_{(o)}}^n \gamma_{\text{M}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \quad (2)$$

水相中三价镧系离子 M^{3+} 的总浓度为

$$C_{\text{M}} = C_{\text{M}^{3+}} (1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-}) \quad (3)$$

其中 β_1 为 NO_3^- 与三价镧系离子的一级稳定常数^[12-15]。

分配比为:

$$D = \frac{C_{\text{M}_{(o)}}}{C_{\text{M}}} = \frac{C_{\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{TBMA}_{(o)}}}{C_{\text{M}^{3+}} (1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-})} \quad (4)$$

所以

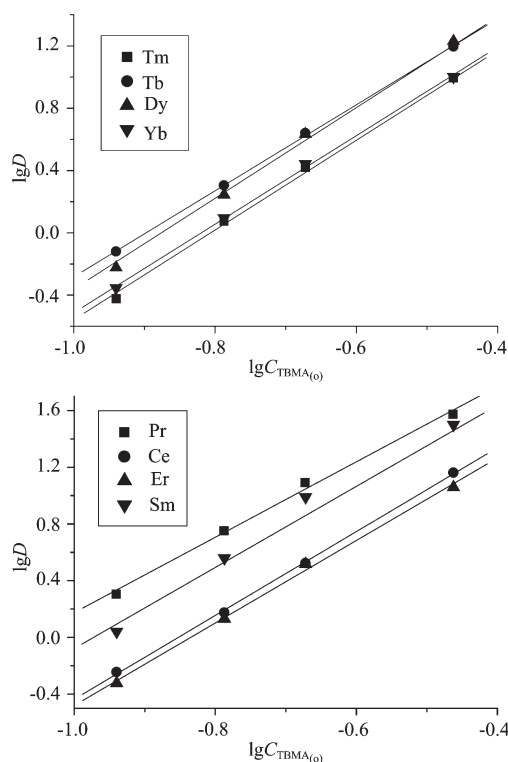


图4 TBMA 浓度对萃取镧系(III)的影响

Fig.4 Effect of TBMA concentration on the extraction of lanthanides(III)

$$K_{\text{ex}} = \frac{D(1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-})}{C_{\text{NO}_3^-}^3 C_{\text{TBMA}_{(o)}}^n \gamma_{\text{M}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} = K \frac{(1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-})}{\gamma_{\text{M}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \quad (5)$$

上式中条件平衡常数

$$K = \frac{D}{C_{\text{NO}_3^-}^3 C_{\text{TBMA}_{(o)}}^n} \quad (6)$$

令

$$Y_{\text{M}} = \frac{1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{M}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3}$$

所以

$$K_{\text{ex}} = \frac{Y_{\text{M}} D}{C_{\text{TBMA}_{(o)}}^n} \quad (7)$$

两边各取对数

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n \lg C_{\text{TBMA}_{(o)}} - \lg Y_{\text{M}} \quad (8)$$

式中

$$C_{\text{TBMA}_{(o)}} = C_{\text{TBMA}_{(o)}} - C_{\text{TBMA} \cdot \text{HNO}_{3(o)}}$$

$C_{\text{TBMA} \cdot \text{HNO}_{3(o)}}$ 的数值根据萃酸平衡常数计算得到^[8]。

以 $\lg D - \lg C_{\text{TBMA}}$ 作图得到 8 条直线, 直线的斜率均约等于 3, 表明不同萃合物分子中三价镧系离子与 3 个 TBMA 同时配位, 因此萃合物的组成主要为 $M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}$ 。根据修正的 Debye-Hückel 公式^[16], 可求得 $\gamma_{\text{M}^{3+}}=0.3618$, $\gamma_{\text{NO}_3^-}=1.3586$; 根据皮泽方程^[17]计算得到 $\gamma_{\text{NO}_3^-}=0.343$, 计算时取其平均值 0.352 4。萃取反应的 K 值及 $\lg K_{\text{ex}}$ 值列入表 2 (Dy^{3+} 的 β_1 未见报道)。

表 2 甲苯中 TBMA 萃取镧系离子的 K 和 K_{ex}
Table 2 Values of K and K_{ex} of the extraction of lanthanides(III) with TBMA in toluene

M^{3+}	K	$\lg K_{\text{ex}}$
Ce^{3+}	1.65 ± 0.10	2.43 ± 0.02
Pr^{3+}	2.80 ± 0.22	2.67 ± 0.08
Sm^{3+}	3.85 ± 0.45	2.50 ± 0.06
Tb^{3+}	2.94 ± 0.33	2.53 ± 0.05
Dy^{3+}	2.09 ± 0.15	—
Er^{3+}	1.52 ± 0.17	1.99 ± 0.04
Tm^{3+}	1.12 ± 0.11	1.94 ± 0.06
Yb^{3+}	1.25 ± 0.15	1.94 ± 0.10

2.1.4 温度对萃取分配比的影响

在甲苯体系中, 温度对萃取分配比的影响如图 5 所示。在甲苯体系中, 随着温度的增加, TBMA 萃取三价镧系离子的分配比在逐渐减小, 这表明 TBMA 萃取三价镧系离子是放热反应, 升高温度将对萃取不利。

根据热力学公式

$$\left[\frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \quad (9)$$

又因为

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D + \lg Y_m - n \lg C_{\text{TBMA}}$$

当 C_{TBMA} 、 Y_m 恒定时, 两边对 $1/T$ 求偏微熵得

$$\left[\frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \left[\frac{\partial \lg D}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p + 0 \quad (10)$$

所以

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \quad (11)$$

以 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图, 由直线的斜率可以求出萃取反应的热焓。结果列入表 3。

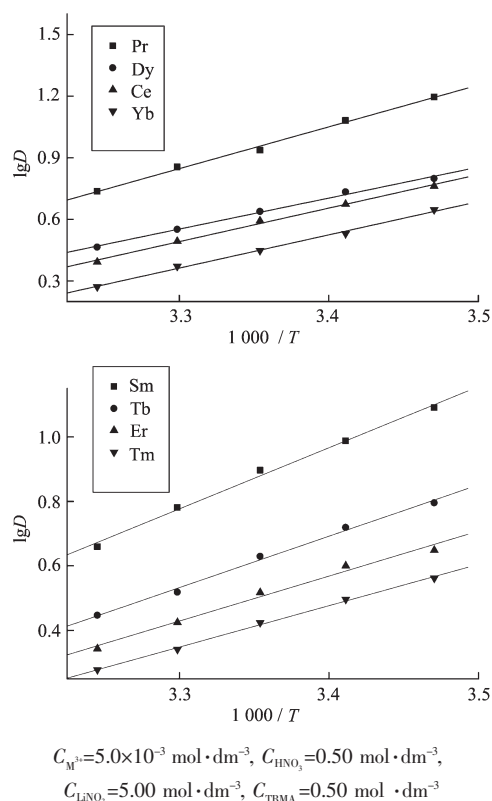


图5 温度对萃取的影响

Fig.5 Influence of temperature on the extraction of lanthanides(III)

表 3 TBMA 萃取镧系离子的热力学数据
Table 3 Thermodynamic data of the extraction of lanthanides(III) with TBMA

M^{3+}	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Ce^{3+}	$-31.25 \pm 1.15 (n=5)$	$-14.26 \pm 0.11 (n=5)$	-57.01
Pr^{3+}	$-38.98 \pm 1.53 (n=5)$	$-46.16 \pm 0.46 (n=5)$	24.09
Sm^{3+}	$-36.31 \pm 1.53 (n=5)$	$-31.95 \pm 0.34 (n=5)$	-14.63
Tb^{3+}	$-33.26 \pm 1.28 (n=5)$	$-17.17 \pm 0.29 (n=5)$	-53.99
Dy^{3+}	$-28.90 \pm 1.15 (n=5)$	—	—
Er^{3+}	$-26.71 \pm 1.80 (n=5)$	$-12.15 \pm 0.23 (n=5)$	-48.86
Tm^{3+}	$-27.61 \pm 0.69 (n=5)$	$-9.93 \pm 0.34 (n=5)$	-59.3
Yb^{3+}	$-29.46 \pm 1.20 (n=5)$	$-10.61 \pm 0.57 (n=5)$	-63.26

2.2 负载镧系离子有机相红外光谱

比较萃取剂与负载镧系离子有机相的红外谱图发现游离萃取剂的羰基吸收峰(1641 cm^{-1})减小, 1610 cm^{-1} 附近出现一较宽新峰, 可能为配位 $\text{C}=\text{O}$ 峰与游离萃取剂 $\text{C}=\text{O}$ 峰的叠加, 以配位峰为主, 这说明萃取剂通过羰基与三价镧系离子配位。

萃合物中硝酸根的吸收峰比较复杂, 一般认为配位硝酸根的特征吸收峰在 1300 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处有一对峰^[18], 在本图中难以辨认。另外, 对应于 N -

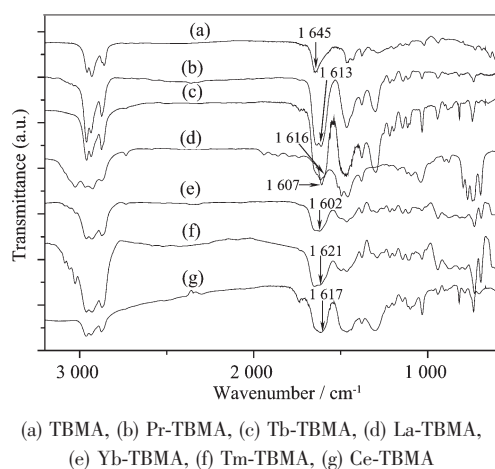


图6 负载镧系离子有机相的红外光谱

Fig.6 IR Spectra of Organic Phase loaded Ln(III) ions

O 伸缩振动的吸收峰出现在 1030 cm^{-1} 附近, 说明配合物中有配位硝酸根离子。图中 1380 cm^{-1} 左右吸收峰应为游离硝酸根的振动吸收峰, 说明萃合物中既有配位硝酸根离子又有游离的硝酸根离子。

2.3 摩尔电导率分析

摩尔电导测试结果如下表:

表4 配合物的摩尔电导

Table 4 Molar conductivities of complexes

Complex	Ce(III)	Pr(III)	Tb(III)
Mole conductivity / ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	135.59	138.01	142.06

实验测定各配合物的摩尔电导率均大于 $130\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明萃合物中的3个硝酸根分配关系为1:2^[19], 即一个硝酸根参与配位, 另外两个硝酸根是游离的。

3 结论

在甲苯体系中, TBMA 对三价镧系离子的萃取分配比随硝酸浓度的增加先增加后减小; 随硝酸锂浓度的增大明显增加; 随萃取剂浓度增加而增大。该萃取过程为放热反应, 升高温度对萃取不利。萃取三价镧系离子的机理为: $\text{M}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 3\text{TBMA} = \text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}$ 。萃取剂通过羰基与三价镧系离子配位, 萃合物中既有配位硝酸根离子又有游离的硝酸根离子。萃取剂对三价镧系离子的萃取规律为: 随原子序数的增加, 即随 $4f$ 电子的增多, 萃取分配比先增大后减小。

参考文献:

- [1] Chan G Y S, Drew M G B, Hudson M J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, (4): 649~660
- [2] HAN Yang (韩 阳), CAO Wei-Guo (曹卫国), CHEN Jie (陈 杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(7): 1335~1339
- [3] Hirokazu N, Tsuyoshi Y, Shoichi T. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2004**, **22**(2): 135~145
- [4] ZHANG Zhen-Wei (张振伟), CUI Yu (崔 玉), SUN Guo-Xin (孙国新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10): 1867~1870
- [5] Michael W, Andreas G, Klaus G, et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, **19**(2): 215~229
- [6] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2006**, **24**(5): 677~692
- [7] Facchini A, Amato L, Modolo G, et al. *Sep. Sci. Technol.*, **2000**, **35**: 1055~1068
- [8] CUI Yu (崔 玉). *Thesis for the Doctorate of Shandong University* (山东大学博士学位论文), **2004**
- [9] Horwitz E P, Muscatello A C, Kalina D G, et al. *Sep. Sci. Technol.*, **1981**, **16**: 417~437
- [10] Horwitz E P, Martin K A, Diamond H, et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1986**, (4): 449~494
- [11] Yaita T, Tachimori S. *Radiochimica Acta*, **1996**, **73**: 27~33
- [12] Peppard D F, Mason G W, Hucher I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, **24**: 881~888
- [13] Ergory R C, William F S. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**(9): 1250~1254
- [14] Amblyn W H, Kochi J K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, **41**: 1383~1385
- [15] Anagnostopoulos A, Sakellariadis P O. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**: 1740~1742
- [16] John A Dean. *Langes Handbook of Chemistry. 12th Edition*. New York: McGraw-hill Book Company, **1978**, 5~6
- [17] YANG Xian-Wan (杨显万), QIU Ding-Fan (邱定蕃). *Hydro-metallurgy (湿法冶金)*. Beijing: Metallurgy Industry Press, **1998**, 39, 67
- [18] WU Jin-Guang (吴谨光). *Modern FTIR Spectra Technology and Application* (近代傅立叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Science and Technology Reference Press, **1994**.
- [19] Geary W J. *Coordination Chemistry Reviews*, **1971**, **7**: 81~122