

酰胺类萃取剂结构对 Gd(III)萃取性能的影响

杨金红 崔 玉* 夏光明 张艳菊 刘 敏 孙国新

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 本文合成了 4 种新型不对称酰胺类萃取剂: *N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯基-3-氧戊二酰胺(DMDPhDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二己基-3-氧戊二酰胺(DMDHDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二辛基-3-氧戊二酰胺(DMDODGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二癸基-3-氧戊二酰胺(DMDDDGA)。以氯仿为稀释剂, 研究了 *N,N,N',N'*-四丁基-3-氧戊二酰胺(TBDGA)及上述 4 种萃取剂从硝酸体系中萃取 Gd(III) 的反应机理, 得出萃取能力顺序为: DMDHDGA > DMDDDGA > DMDODGA > DMDPhDGA > TBDGA。考察了水相酸度和萃取剂浓度对萃取分配比的影响, 得出萃合物中有 3 个萃取剂分子同时参与配位; 并结合红外光谱解释了萃取剂结构与萃取性能的关系。

关键词: 酰胺类萃取剂; 萃取剂结构; Gd(III); 萃取性能

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1372-05

Effect of 3-Oxy-diglycolamides Structure on the Extraction Behavior of Gd(III)

YANG Jin-Hong CUI Yu* XIA Guang-Ming ZHANG Yan-Ju LIU Min SUN Guo-Xin

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

Abstract: Four asymmetric diglycolamides: *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-3-oxa-diglycolamide (DMDPhDGA), *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-didecyl-3-oxa-diglycolamide (DMDDDGA), *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dihexyl-3-oxa-diglycolamide (DMDHDGA), *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioctyl-3-oxa-diglycolamide (DMDODGA) were synthesized. The extraction of Gd(III) with *N,N,N',N'*-tetrabutyl-3-oxa-diglycolamide (TBDGA) and the above extractants from nitric acid using CHCl₃ as diluent was studied. The extraction capability decrease in the order: DMDHDGA > DMDDDGA > DMDODGA > DMDPhDGA > TBDGA. The effect of water phase acidity and concentration of extractant on the extraction distribution ratio has been measured. The extraction mechanism has been shown that three extractant molecules were coordinated to a metal ion. The structure-function relationship was explained by IR spectra.

Key words: 3-oxa-diglycolamide; structure; extractants; Gd(III); extraction behavior

核能作为一种新型环保型能源已经得到了广泛的应用。但是给人类带来物质利益的同时也产生了大量放射性废液, 高放废液的处理是实现核燃料的循环使用进而使核电事业迅速发展的关键环节, 溶剂萃取在核燃料后处理方面显示出很好的应用前景。酰胺类萃取剂因易合成、不易水解、耐辐射、完全燃烧而不产生二次污染、辐解产物不影响萃取过程等一系列优点而有望取代磷酸类萃取剂, 被认为是一种很有发展前途的萃取剂^[1-4]。取代酰胺类萃

取剂萃取铀(IV)、钍(IV)以及硝酸的研究已被广泛关注^[5-12]。高放废液中并存稀土元素的萃取研究也有报道^[13-17]。

萃取剂的结构对其萃取性能有不同程度的影响。Ye 等^[18]以 40% 辛醇-60% 煤油为稀释剂, 研究了 *N,N,N',N'*-四丁基-3-氧戊二酰胺(TBDGA)、*N,N,N',N'*-四异丁基-3-氧戊二酰胺(TiBDGA)、*N,N,N',N'*-四丁基-3,6-二氧-辛二酰胺(TBDOODA)从硝酸介质中萃取 Am(III)、Eu(III)等金属元素; JIN^[19]等以 *N,N,N',N'*-四

收稿日期: 2011-12-26。收修改稿日期: 2012-03-30。

国家自然科学基金(No.21077044, 21171069); 山东省自然科学基金(No.Y2008B41)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chm_cuiy@ujn.edu.cn

丁基-3-氧戊二酰胺 (TBDGA)、*N,N,N',N'*-四环己基-3-氧戊二酰胺 (TCHDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二丁基-3-氧戊二酰胺(DMDBDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二己基-3-氧戊二酰胺(DMDHDGA)为萃取剂,研究了酰胺类结构对 U(IV)萃取行为的影响。结果表明:酰胺两端氮原子上的取代基结构对萃取剂的萃取能力有较大影响;相同条件下,不对称酰胺较对称酰胺的萃取能力强。

本文在前人研究的基础上,以氯仿为稀释剂,深入研究了 TBDGA 及 DMDPhDGA、DMDHDGA、DMDHDGA、DMDDDGA 4 种不对称酰胺类萃取剂从硝酸介质中萃取 Gd(III)的性能及反应机理,分析了萃取剂结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

萃取剂由实验室合成^[20-21],提纯后,经红外光谱、元素分析、¹H NMR、HPLC 等检测,纯度大于 98%,可用于萃取实验;氯仿,化学纯;其余试剂均为分析纯。

722s 可见分光光度计 (上海棱光技术有限公司);低温恒温水浴振荡器(上海梅香仪器有限公司);SPECTRUM ONE 红外光谱仪 (美国 PE 公司);BrukerDPX-400 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司);PE2400C 型元素分析仪(美国);Agilent 1100 型液相色谱仪(美国 Agilent 公司)。

1.2 萃取实验

1.2.1 Gd(III)溶液的配制

准确称取 1.812 5 g Gd₂O₃,用适量浓硝酸溶解,加热缓慢蒸干,冷却后加少量二次蒸馏水溶解再加入 0.71 mL 14.22 mol·dm⁻³ 硝酸,准确定容至 100

mL,则 Gd(III)离子浓度为 5.00×10⁻² mol·dm⁻³,硝酸浓度为 0.10 mol·dm⁻³。萃取水相由此稀释配制而成。

1.2.2 萃取剂的配制

按比例准确称取不同质量的萃取剂于 25 mL 容量瓶中,用氯仿将其稀释至刻度,得到不同浓度的萃取剂溶液。

1.2.3 萃取步骤

分别量取等体积的水相和有机相置于磨口离心试管中,在低温恒温水浴振荡器中振荡 30 min 至萃取平衡,离心分离,用偶氮胂(III)分光光度法测定萃余水相 Gd(III)浓度,由差减法计算有机相 Gd(III)浓度。除温度效应外,实验均在(25±0.5) °C下完成。

1.2.4 红外光谱表征

所有固体产品和原料红外谱图都采用固体 KBr 压片法,液体产品采用 KBr 片涂层法,在 4 000 ~400 cm⁻¹ 范围内收集样品的红外光谱,扫描次数为 16 次,分辨率为 2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

由图 1(a)(b)可知,在所研究的酸度范围内,萃取分配比均随硝酸浓度的增加而增大,且不对称酰胺萃取能力较对称酰胺类好。分析原因为:随着硝酸浓度的增加,溶液中硝酸根浓度增大,在萃取过程中产生同离子效应,有利于萃取。对比图 1(a)(b)发现,相同条件下不同萃取剂对 Gd(III)的萃取有以下规律:DMDHDGA>DMDDDGA>DMDODGA>DMDPhDGA,这与后面的红外光谱数据是一致的。

2.2 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

萃取剂对 Gd(III)的萃取可用下列反应表示(以下表示均以 DMDHDGA 为例):

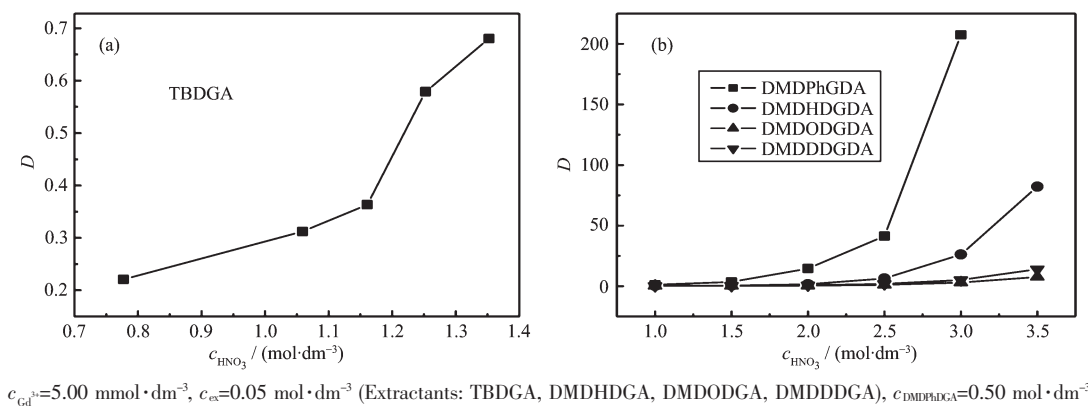
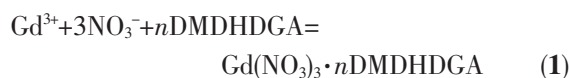


图 1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

Fig.1 Effect of HNO₃ concentration on the extraction distribution of Gd(III)



萃取平衡常数:

$$K_{\text{ex}} = \frac{a_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{DMDHDGA}}}{a_{\text{Gd}^{3+}} a_{\text{NO}_3^-}^3 a_{\text{DMDHDGA}}^n} = \frac{\frac{c_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{DMDHDGA}}}{c_{\text{Gd}^{3+}}^3 c_{\text{NO}_3^-}^3 c_{\text{DMDHDGA}}^n}}{\gamma_{\text{Gd}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{DMDHDGA}}^n} \quad (2)$$

水相中三价镧系元素 M^{3+} 的总浓度为:

$$c_{\text{Gd}^{3+}(\text{A})} = c_{\text{Gd}^{3+}} (1 + \beta_1 c_{\text{NO}_3^-}) \quad (3)$$

其中 β_1 为 NO_3^- 与三价镧系离子的一级稳定常数。分配比为:

$$D = \frac{c_{\text{Gd}^{3+}(\text{O})}}{c_{\text{Gd}^{3+}(\text{A})}} = \frac{c_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{DMDHDGA}}}{c_{\text{Gd}^{3+}} (1 + \beta_1 c_{\text{NO}_3^-})} \quad (4)$$

所以

$$K_{\text{ex}} = \frac{D(1 + \beta_1 c_{\text{NO}_3^-})}{\frac{c_{\text{NO}_3^-}^3 c_{\text{DMDHDGA}}^n}{\gamma_{\text{Gd}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{DMDHDGA}}^n}} = K \frac{(1 + \beta_1 c_{\text{NO}_3^-})}{\gamma_{\text{Gd}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \quad (5)$$

上式中条件平衡常数

$$K = \frac{D}{\frac{c_{\text{NO}_3^-}^3 c_{\text{DMDHDGA}}^n}{\gamma_{\text{Gd}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{DMDHDGA}}^n}} \quad (6)$$

令

$$Y_{\text{M}} = \frac{(1 + \beta_1 c_{\text{NO}_3^-})}{c_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{Gd}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \quad (7)$$

所以

$$K_{\text{ex}} = \frac{Y_{\text{M}} D}{c_{\text{DMDHDGA}}^n} \quad (8)$$

两边各取对数

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n \lg c_{\text{DMDHDGA}} - \lg Y_{\text{M}} \quad (9)$$

萃取剂浓度对萃取 $\text{Gd}(\text{III})$ 的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出: 当水相硝酸浓度一定时, $\text{Gd}(\text{III})$ 的萃取分配比随萃取剂浓度的增大而增大。以 $\lg D$ 对 $\lg c_{\text{ex}}$ 作图, 线性拟合得到直线斜率均约为 3, 表明萃合物分子中 $\text{Gd}(\text{III})$ 离子与 3 个萃取剂分子同时配位, 因此萃合物的组成为 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMDHDGA}$ 。

2.3 红外光谱解析

据报道同系列不同结构配体基团的分子特征吸收光谱与配位强度存在线性关系^[22]。比较萃取剂与萃合物的红外光谱发现, 萃取后自由酰胺的羰基吸收峰消失并出现新峰。如表 1 所示, 萃合物中羰基吸收峰较萃取剂中有不同程度的红移, 表明萃取剂通过羰基与 $\text{Gd}(\text{III})$ 配位。同时, 酰胺羰基吸收峰随氮原子上取代基的不同发生不同程度的蓝移: $\nu_{\text{C=O}}(\text{DMDODGA}) < \nu_{\text{C=O}}(\text{DMDDGGA}) < \nu_{\text{C=O}}(\text{DMDHDGA})$, C=O 的双键性增强, 键力常数增大, 与金属配位能力增强, 萃取能力增大。本文所得不同萃取剂萃取能力顺序为: $\text{DMDHDGA} > \text{DMDDGGA} > \text{DMDODGA}$,

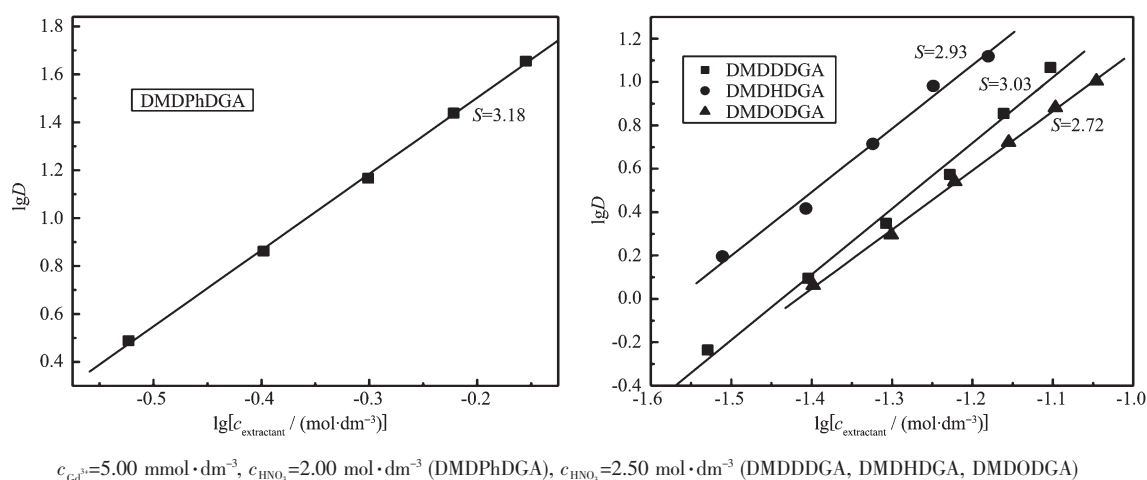


图 2 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

Fig.2 Effect of extractant concentrations on the extraction distribution of $\text{Gd}(\text{II})$

表 1 萃取剂与萃合物羰基吸收峰

Table 1 C=O stretching vibration of extractants and extracted species

Extractants	TBDGA	DMDPhDGA	DMDHDGA	DMDODGA	DMDDGGA
Vibration of extractant / cm^{-1}	1 652	1 666	1 659	1 652	1 657
Vibration of extracted species / cm^{-1}	1 615	1 627	1 626	1 625	1 622

理论与实验结果相符。

2.4 萃取剂结构与萃取性能的关系

Benjamin 等^[23]提出丙二酰胺存在两种结构,其中能量较低的结构稳定,此结构中 2 个羰基氧朝相反方向,2 个氧原子很难同时与金属离子参与配位,需要 C-C 键的转动使其采用一个高能的结构来实现螯合配位。由此,我们推测酰胺类萃取剂在配位过程中也存在类似的情况。萃取剂的优化结构如图 3(a~e)所示,2 个羰基氧不在同一平面上,配位过程中通过 C-C 键转动使羰基氧及醚氧共面,同时伴随着自由能的增大,得到一个允许螯合配位的高能结构。

结构空间效应也是影响萃取剂性能的主要因

素之一。*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯基-3-氧戊二酰胺 (DMDPhDGA) 因苯环具有稳定的刚性结构,可维持稳定的空间构型,从而使 C-C 键的转动不容易进行,从而导致配位能力降低,萃取能力减小。

推测的配合物阳离子结构如图 3(f)所示(以 TBDGA 为例)。3 个 TBDGA 分子皆与中心 Gd(III)以三齿形式配位,TBDGA 分子中的配位基团为两个羰基氧和一个醚氧键中的氧,使中心金属离子形成 9 配位稳定结构。

酰胺类萃取剂中链长效应显示出较短的链有较好的萃取能力,长链烷基的存在会降低其金属萃取物的极性而增加在非极性溶剂中的溶解度及稳定性,两种作用的结果导致不同萃取剂萃取能力的差异^[9]。

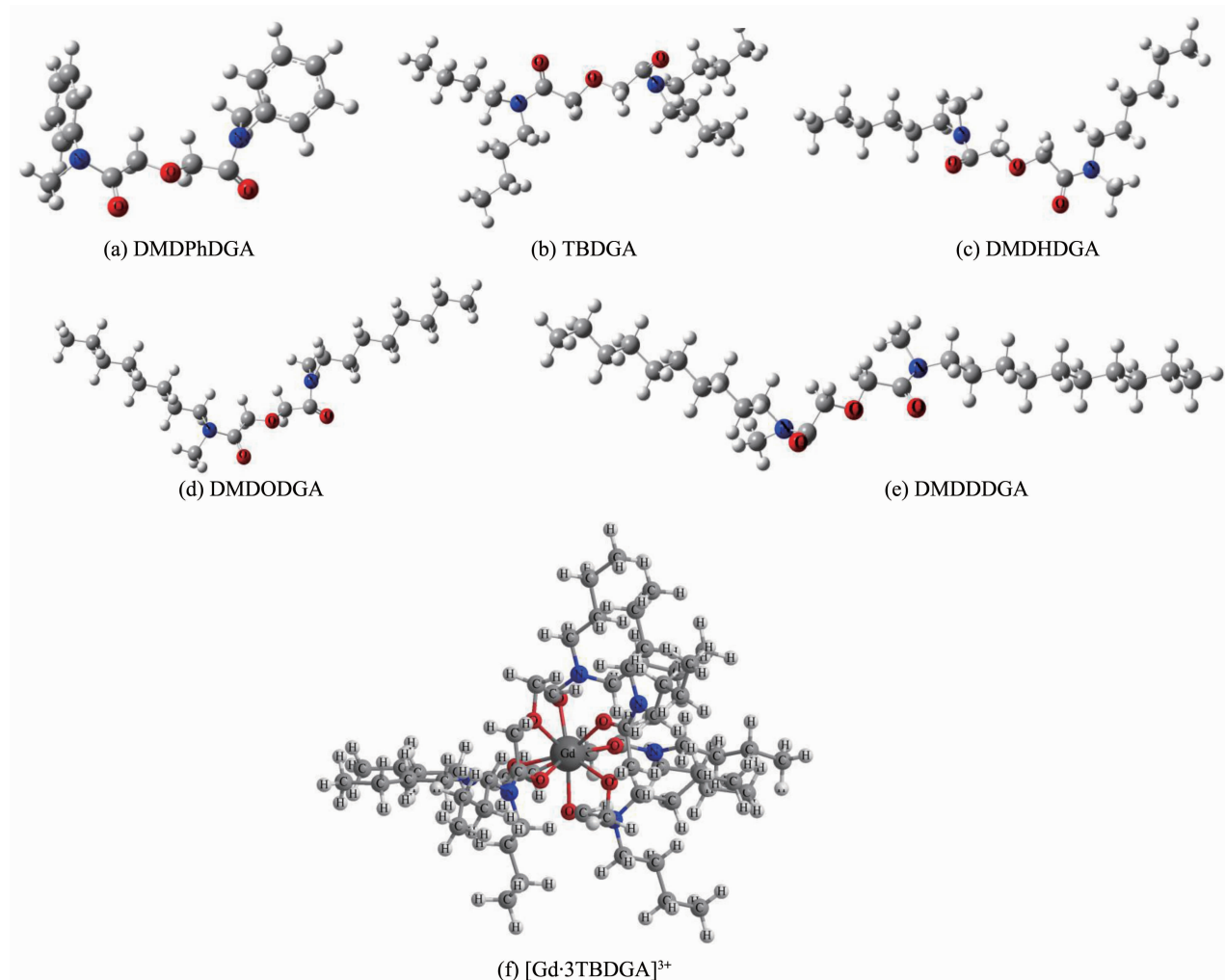


图 3 萃取剂及推测的萃合物阳离子结构图

Fig.3 Suggested structure of extractants and cation of extracted species

3 结 论

本文以氯仿为稀释剂,研究了 *N,N,N',N'*-四丁

基-3-氧戊二酰胺 (TBDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯基-3-氧戊二酰胺 (DMDPhDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二己基-3-氧戊二酰胺(DMDHDGA)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二辛基-3-氧戊二酰胺(DMDODGA)和

N' -二辛基-3-氧戊二酰胺 (DMDODGA)、 N,N' -二甲基- N,N' -二癸基-3-氧戊二酰胺(DMDDDGA)从硝酸介质中萃取 Gd(III)离子的反应机理,得出以下结论:不对称酰胺类萃取剂的萃取能力较对称酰胺类萃取剂高;酰胺类萃取剂两端酰胺氮原子上连接的烷基对其萃取能力有明显影响;同系列不同结构的配体配位基团的分子特征吸收光谱与萃取性能存在线性关系。实验结果表明:在所研究的酸度范围内,萃取分配比随着硝酸浓度的增大而增大;萃取剂浓度增大有利于萃取,萃合物中有 3 个萃取剂分子与 Gd(III)同时配位。

参考文献:

- [1] CHEN Wen-Jun(陈文浚), FAN Qin(樊勤). *J. Nucl. Radiochem. (He Huaxue Yu Fangshe Huaxue)*, **1999**, **21**(3):136-139
- [2] Ansari S A, Mohapatra P K, Prabhu D R, et al. *J. Membrane Sci.*, **2006**, **282**(12):133-141
- [3] YAN Chun-Hua(严纯华), WU Sheng(吴声), LIAO Chun-Sheng(廖春生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(8):1200-1205
- [4] Ansari S A, Pathak P N, Manchanda V K, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2005**, **23**(4):463-479
- [5] Kannan S A, Moody M A, Barnes C L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**(11):4691-4695
- [6] Magnusson D, Christiansen B, Glatz J P, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2009**, **27**(1):26-35
- [7] Modolo G, Asp H, Vijgen H, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2008**, **19**(1):62-76
- [8] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. *Anal. Chim. Acta.*, **2005**, **543**(12):31-37
- [9] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2007**, **25**(2): 205-224
- [10] Deepika P, Sabharwal K N, Srinivasan T G, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2010**, **28**(2):184-201
- [11] Gujar R B, Ansari S A, Murali M S, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2010**, **284**(2):377-385
- [12] Sasaki Y, Choppin G R. *Anal. Sciences*, **1996**, **12**(2):225-230
- [13] Tachimori S, Suzuki S, Sasaki Y, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2003**, **21**(5):707-715
- [14] Arisaka M, Kimura T. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2011**, **29**(1): 72-85
- [15] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2002**, **20**(2): 177-194
- [16] Spjuth L, Liljenzin J O, Skalberg M, et al. *Radiochim. Acta*, **1997**, **78**:39-46
- [17] ZHANG Yan-Ju(张艳菊), CUI Yu(崔玉), HU Yu-Fen(胡玉芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(4):663-667
- [18] YE Guo-An(叶国安), HE Jian-Yu(何建玉), LUO Fang-Xiang(罗方祥). *J. Nucl. Radiochem. (He Huaxue Yu Fangshe Huaxue)*, **2000**, **22**(3):136-143
- [19] JIN Yong-Dong(金永东), Feng Li(冯立), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2002**, **14**(2):174-177
- [20] ZHANG Yan-Ju(张艳菊). *Thesis for the Master of University of Jinan*(济南大学硕士论文). **2010**.
- [21] Sun G X, Liu M, Cui Y, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2010**, **28**(4):482-494
- [22] ZHANG Yan-Ju(张艳菊), Cui Yu(崔玉), LIU Min(刘敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(12):2047-2050
- [23] Gregg J L, Brian M R, Priscilla A G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:5644-5645