异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛酯与HPMBP协同萃取稀土元素(Ⅲ)

孙 静 郑 重 李德谦*
(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)
叶伟贞
(中国科学院上海有机化学研究所 上海)

关键词 异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛酯,苯基甲基苯甲酰基吡唑酮,稀土元素,协同萃取

异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛酯(PT-2,HL)是结构类似于2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(HEH/EHP)的烷基膦酸单烷基酯,它对稀土元素的萃取已有研究[1]. 由于PT-2含有一个酯烷基,其萃取能力应与HEH/EHP相当,但因其酯烷基的空间位阻较大,导致pK_a升高,萃取能力下降. 在前文[2,3]基础上,本文研究了PT-2与1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(HPMBP,HA)对稀土元素(Ⅲ)的协同萃取,以La(Ⅲ)为例,确定了协萃机理和配合物组成.

HPMBP(分析纯,北京化工厂),经1∶3氯仿-石油醚纯化得浅黄色晶体. PT-2由上海有机化学研究所提供,纯度99%. 稀土溶液由纯度大于99.9%的单一稀土氧化物制得. 其它试剂均为分析纯. 萃取平衡实验温度一般在25±1℃,用KNO_3维持水相离子强度$\mu=0.20$ mol/L. 两相体积为1∶1,恒温30min,振荡90min. 离心分相后,水相稀土浓度用EDTA容量法测定,有机相稀土浓度由差减法求得. 在乙醇介质中,用标准NaOH溶液滴定PT-2. HPMBP浓度由称量法求得. 平衡水相酸度用PHS-3C型酸度计测得.

结果与讨论

PT-2与HPMBP对稀土元素(Ⅲ)的协萃图 固定PT-2和HPMBP的总浓度(C_0)为0.046mol/L,X_{HA}为HPMBP的摩尔分数,用恒摩尔法测定了该体系在不同矿物酸(H_2SO_4,HCl,HNO_3)介质中对Gd^{3+}、Yb^{3+}的萃取分配比D(图1),并按文献[4]计算出相应的协萃系数R值. 由图1可见,在3种矿物酸介质中,Gd^{3+}均有协同效应(曲线1,2,6),且H_2SO_4介质中最为明显. 对Yb^{3+}来说,仅H_2SO_4介质中略有协萃效应(曲线3),在HCl,HNO_3介质中,$R<1$,为反协同效应(曲线4,5). 图2为PT-2-HPMBP-苯在HNO_3介质中对La^{3+}、Nd^{3+}、Gd^{3+}、Y^{3+}、Yb^{3+}的协同萃取. 结果表明,轻稀土具有显著的正协同效应,中稀土基本上不具协同效应,重稀土则为反协同效应. 协萃系数R值随镧系元素原子序数增加而下降(表1).

协萃配合物的组成和协萃平衡常数 以La^{3+}为例,恒定有机相中两种萃取剂浓度,用KNO_3维持水相离子强度($\mu=0.20$mol/L),改变水相中氢离子浓度,以$\log D_{12}$对平衡水相pH作图,得到斜率为3的直线. 表明该协萃体系对La^{3+}的萃取过程中放出3个氢离子.

表1 R值与原子序数Z的关系

元素	La^{3+}	Nd^{3+}	Gd^{3+}	Y^{3+}	Yb^{3+}
Z	57	60	64	39	70
R	9.05	2.70	1.12	0.96	0.82

1994-11-30收稿,1995-01-12修回
国家科委攀登项目资助

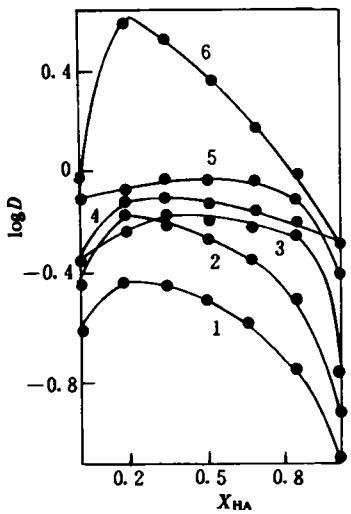

图 1　PT-2-HPMBP-苯在不同矿物酸中对稀土元素(Ⅱ)的协萃图

1. $Gd(NO_3)_3$(0.012mol/L)；2. $GdCl_3$(0.012mol/L)；3. $Yb_2(SO_4)_3$(0.004mol/L)；4. $YbCl_3$(0.011mol/L)；5. $Yb(NO_3)_3$(0.010mol/L)；6. $Gd_2(SO_4)_3$(0.006mol/L)

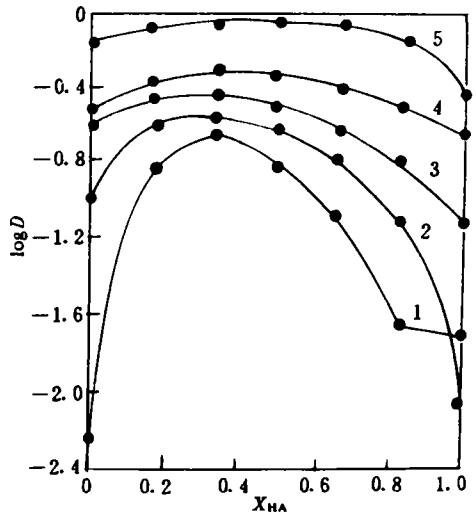

图 2　PT-2-HPMBP 在 HNO_3 介质中对稀土元素(Ⅱ)的协萃图(C_o=0.046mol/L)

1. La^{3+}(6.57×10⁻³mol/L)；2. Nd^{3+}(8.95×10⁻³mol/L)；3. Gd^{3+}(1.2×10⁻²mol/L)；4. Y^{3+}(7.3×10⁻³mol/L)；5. Yb^{3+}(1.0×10⁻²mol/L)

用斜率法研究了 PT-2-HPMBP 在 HNO_3 介质中对 La^{3+} 的协同萃取机理. 实验中固定水相组成及 HPMBP 的浓度，改变 PT-2 浓度([HL]₂ 表示 HL 二聚体的平衡浓度[1])，得到一系列 D 值；同样，固定水相组成及 PT-2 浓度，改变 HPMBP 的浓度，又得到一系列 D 值，计算相对应的协萃分配比 D_{12} 值($D_{12}=D-D_1-D_2$，D_1，D_2 分别为 PT-2，HPMBP 单独萃取 La^{3+} 的分配比). 分别以 $\log D_{12}-3pH$ 对 $\log[(HL)_2]_{(o)}$ 及 $\log[HA]_{(o)}$ 作图(图 3)，得到斜率分别为近似 1 和 3 的直线. 综上所述，PT-2-HPMBP 协同萃取 La^{3+} 的反应可表示为：

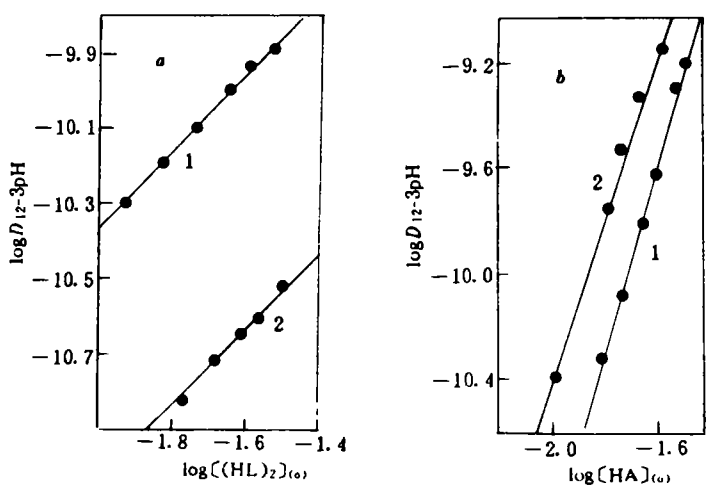

图 3　萃取剂浓度与 $\log D_{12}-3pH$ 的关系

a. HPMBP 浓度(mol/L)：1. 0.011；2. 0.017；*b*. PT-2 浓度(mol/L)：1. 0.011；2. 0.017

$$La^{3+}+(HL)_{2(o)}+3HA_{(o)}\overset{K_{12}}{\rightleftharpoons}La(HL_2)\cdot A_2\cdot HA_{(o)}+3H^+$$

式中角标(o)代表有机相，无角标者为水相.

$$K_{12}=\frac{[La(HL_2)\cdot A_2\cdot HA_{(o)}][H^+]^3}{[La^{3-}][(HL)_2]_{(o)}[HA]^3_{(o)}}=\frac{D_{12}\cdot Y\cdot[H^+]^3}{[(HL)_2]_{(o)}[HA]^3_{(o)}}$$

$$\log K_{12}=\log D_{12}+\log Y-3\mathrm{pH}-\log[(\mathrm{HL})_2]_{(o)}-3\log[\mathrm{HA}]_{(o)}$$

配合度 $Y=1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[NO_3^-]^i$，实验中固定 $\mu=0.20\mathrm{mol/L}$，Y 为常数，La^{3+} 与 NO_3^- 的各级配合物稳定常数 β_i 值取自文献[5]. 将相应的 D_{12}、$[(HL)_2]_{(o)}$、$[HA]_{(o)}$ 代入上式，求得协萃反应的平衡常数平均值 $\log K_{12}=-3.38\pm0.02$.

酸性磷型萃取剂结构与 HPMBP 协同萃取稀土元素(Ⅲ)的性能 HDEHP(二-2-乙基已基磷酸)、HEH/EHP、HBTMPP(二-2,4,4-三甲基戊基膦酸)、PT-2 4种一盐基磷(膦)酸萃取剂的 pK_a 值依次升高，其萃取能力下降[1,2,6]. 由于不同结构及空间位阻的差异，它们与 HPMBP 组成协萃体系时表现的协萃性能也不同. HDEHP 萃取稀土能力最强，但 HDEHP-HPMBP 体系对 La^{3+}、Nd^{3+}、Yb^{3+} 等均无协萃作用[6]. HEH/EHP-HPMBP 对所有稀土(Ⅲ)均有显著协萃效应[2]，对轻稀土尤为明显. HBTMPP 与 HPMBP 的协萃效应弱于 HEH/EHP[3]，其原因可能是 HBTMPP 空间位阻较大，协萃配合物稳定性下降. 对空间位阻更大，萃取能力更弱的 PT-2，它与 HPMBP 组成的体系仅对轻稀土(Ⅲ)有协萃效应，对重稀土(Ⅲ)出现了反协同作用.

参 考 文 献

1 赵云岑. [硕士学位论文]. 长春：中国科学院长春应用化学研究所，1989

2 李德谦，牛伟. 核化学与放射化学，1990；12(2)：92

3 孙静，李德谦. 应用化学，1994；11(3)：49

4 徐光宪. 原子能科学技术，1963；7：487

5 中山大学金属系. 稀土物理化学常数. 北京：冶金工业出版社，1978：381

6 孙静. [硕士学位论文]. 长春：中国科学院长春应用化学研究所，1994

Synergistic Extraction of Rare Earth(Ⅲ) by PT-2 and HPMBP

Sun Jing, Zheng Zhong, Li Deqian*

(*Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022)

Ye Weizhen

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai*)

Abstract The synergistic extraction of rare earth(Ⅲ) including La, Nd, Y, Gd, Yb from aqueous mineral acid solution (H_2SO_4, HCl, HNO_3) by isopropyl phosphonic acid mono(1-hexyl-4-ethyl) octyl ester (PT-2, HL) with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (HPMBP, HA) in benzene has been investigated. The compositions of the synergistic extracted complexes and the equilibrium constants were determined and calculated respectively. The relationship between structures of the extractants and synergistic effects has been discussed. The mechanism of the synergistic extraction has been discussed also.

Keywords isopropyl phosphonic acid mono(hexyl-ethyl)octyl ester, phenyl methyl benzoyl pyrazolone, rare earth(Ⅲ), synergistic extraction