中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 6 月

稀土与酸性萃取剂形成的溶液聚集态结构*

周乃扶②** 吴瑾光①*** 俞致健②****
R.D.Neuman② 王笃金① 徐光宪①
(①北京大学化学与分子工程学院,稀土材料化学及应用国家重点实验室,北京 100871;
②Department of Chemical Engineering, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA)

摘要 用 Fourier 变换红外光谱(FT－IR)和光子相关光谱(PCS)研究了皂化的有机磷酸酯类萃取剂和环烷酸萃取剂在正庚烷或正庚烷与 2-辛醇的混合溶剂中所形成的聚集物,以及萃取稀土元素后有机相聚集物的变化. 结果表明,有机磷酸酯在正庚烷中皂化后形成反向胶团($\bar{r}_h$<5.0 nm),其平均流体力学半径与萃取剂分子的长度相当;2-辛醇的加入可增大反向胶团的粒径. 环烷酸皂化后能在混合溶剂中形成 W/O型微乳状液(5.0 nm<$\bar{r}_h$<100 nm). 皂化萃取剂萃取稀土元素后,有机相中形成不稳定的聚集物,继而产生聚凝. 讨论了聚凝过程的可能机理.

关键词 稀土 酸性萃取剂 萃合物 聚集体

溶剂萃取法用于分离稀土元素已有数十年的历史,但人们仍在不断探索新的萃取工艺. 近年来,国际上又发现稀土元素的溶剂萃取在核裂变废物的处理中有重要应用价值[1].

二(2-乙基已基)磷酸(简写为 HDEHP)是应用广泛的酸性萃取剂之一[2],它对稀土元素的萃取效率随着元素原子量的增加而增大[3]. 实际操作中,酸性萃取剂必须先经碱处理(称之为皂化),才能有效地萃取稀土金属离子. 但当有机相中金属离子的负荷(指与金属离子络合的萃取剂占有机相萃取剂总浓度的百分数)过高时,常有凝胶状态的新相生成,从而制约工艺的成功. 因此,研究聚集物的组成和生成条件是设计最佳生产工艺的重要依据.

环烷酸萃取剂在稀土元素的萃取分离中也有应用[4]. 其特点在于皂化后能大量增溶水,形成 W/O 型的微乳状液,表明其聚集物有别于有机磷酸酯类萃取剂皂化后的聚集特征.

我们曾指出[4~6]:在混合溶剂中,酸性萃取剂的皂化过程是 W/O 型微乳状液(或反向胶团)的生成过程;而稀土元素的萃取则是微乳状液(或反向胶团)的结构破环过程. 本工作的目的在于,在已有的工作基础上[7~9],进一步研究有关聚集物的微结构,生成条件,以及聚凝过程机理等.

1996-03-12 收稿,1996-06-10 收修改稿
* 国家自然科学基金、国家攀登计划、美国能源部(Grant No. DE-FG05-85ER13357)资助项目
** 现在地址:Geological Survey of Alabama, P.O. Box O, Tuscaloosa, AL 35486-9780, USA
*** 联系人
**** 现在地址:Nycomed Salutar, 428 Oakmead Parkway, Sunnyvale, CA 94086, USA

1 实验部分

本工作中应用两种有机磷酸酯萃取剂,即二(2-乙基己基)磷酸和2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(简称HEHEHP). 两者均按文献[10]的方法加以提纯. 环烷酸为Fluka产品,其平均分子量为265,直接应用. 正庚烷(HPLC规格)经2次重蒸馏. 2-辛醇为分析纯,未经处理,直接用于实验. 混合溶剂中正庚烷与2-辛醇的体积比为4,相对应的摩尔比为4.34.

样品的制备方法因不同的测定要求而异. 一般地,萃取剂在溶剂中先用10 mol/LNaOH溶液皂化,部分(或全部)被中和后,得到皂化样品. 然后与同体积的$LaCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$或$EuCl_3$水溶液混合,振荡于恒温水浴中,直至达到萃取平衡,即得萃取体系样品. 对以上所得有机相分别进行FT-IR及PCS的测定[11]. 所用仪器型号及规格均同于以前报道[12].

2 结果与讨论

2.1 皂化的HDEHP及其稀土络合物在正庚烷中的聚集

为了用FT-IR和PCS方法对正庚烷中聚集物进行表征,我们首先选25%皂化的HDEHP,样品的组成可表示为NaR(0.25 mol·L^{-1})·HR(0.75 mol·L^{-1})/正庚烷(R表示萃取剂阴离子),其FT-IR图谱示于图1. 萃取稀土离子后(负荷为12.5%)样品的FT-IR图谱示于图2. 各样品的特征吸收频率列于表1.

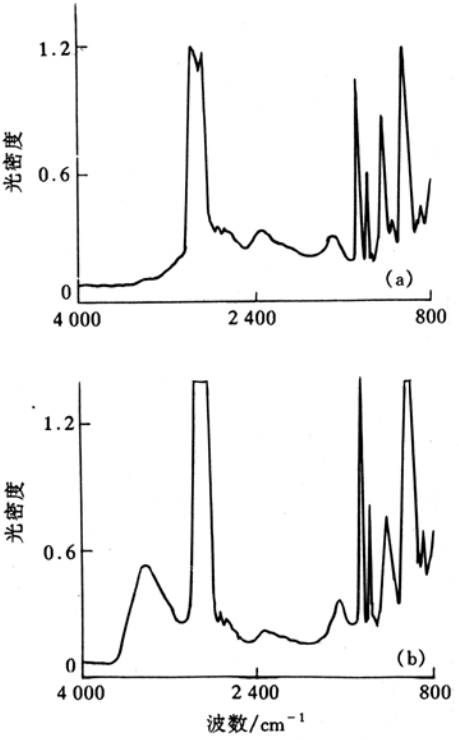

图1 萃取剂在皂化前后的FT-IR谱图
(a)HDEHP(1 mol·L^{-1})/正庚烷;(b)25%皂化的(a)体系NaR(0.25 mol·L^{-1})·HR(0.75 mol·L^{-1})/正庚烷, W_O=1.6

表1 含不同稀土离子的HDEHP萃取体系中P═O及POO^-的吸收谱带和$I_{3\,400}/I_{1\,456}$值

样品	红外吸收频率/cm^{-1} υ P═O	$\upsilon_{O\cdots P\cdots O^-,as}$	$I_{3\,400}/I_{1\,456}$	W_O
HR(1 mol·L^{-1})/正庚烷	1 232	—	—	—
NaR (0.25 mol·L^{-1})·HR (0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/水		1 226	0.344	1.6[a)]
NaR (0.25 mol·L^{-1})·HR (0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/La^{3+}		1 215	0.138	0.64
NaR (0.25 mol·L^{-1})·HR (0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/Pr^{3+}		1 208	0.188	0.87
NaR (0.25 mol·L^{-1})·HR (0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/Nd^{3+}		1 206	0.186	0.87
NaR (0.25 mol·L^{-1})·HR (0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/Eu^{3+}		1 205	0.156	0.73

a)此值是由定量加入的水和皂化产生的水浓度之和与萃取剂浓度相比而得

HDEHP分子中P与4个O原子构成四面体结构,但皂化后P—O基的成键电子变为非定域的,形成O┅P┅O^-,导致P═O键的削弱. 表1中P═O基

的伸缩振动频率为 1 232 cm^{-1}，而 25% 皂化后体系显示出 1 226 cm^{-1} 的吸收频率，此频率被指认为 O═P═O⁻ 基的非对称伸缩振动频率，而位于 1 120～1 050 cm^{-1} 范围的相应的对称伸缩振动吸收[13]则被 P—O—C 中 O—C 键的强吸收所掩盖．尽管如此，非对称吸收频率的出现和其相对于 P═O 基吸收强度的降低仍能说明 O═P═O⁻ 中键的削弱．当萃取稀土离子后，此频率进一步减小，与已发表过的煤油-2-辛醇混合溶剂中稀土离子与 HDEHP 所形成的络合物的红外光谱结果[7]基本相同．这一伸缩振动频率降低的事实可能意味着稀土离子与萃取剂之间并非以螯合形式络合．因为螯合配位所形成的四元环将会影响 O═P═O⁻ 的伸缩振动，使频率增大．下节中有关环烷酸的结果即属此种情况．

此外，在阐明聚集物与水的作用方面，谱图中的 3 400 cm^{-1} 及 1 456 cm^{-1} 处的吸收峰能提供有意义的信息．我们这里采用二吸收峰强度的比值代表有机相中水与萃取剂的摩尔比[9,11]，即：$KW_O = I_{3\,400}/I_{1\,456}$，其中 K 为比例常数．对于皂化体系 NaR(0.25 mol·L^{-1})·HR(0.75 mol·L^{-1})/正庚烷/水，其 W_O 值是由定量加入的水和皂化反应产生的水浓度之和与萃取剂总浓度相比而得．以此值为基准可得 K 值，进而从图谱上的 I_{3400}/I_{1456} 值求得相应的 W_O 值，结果见表 1．可以明显地看出，萃取稀土离子后有机相的含水量均降低 50% 左右．

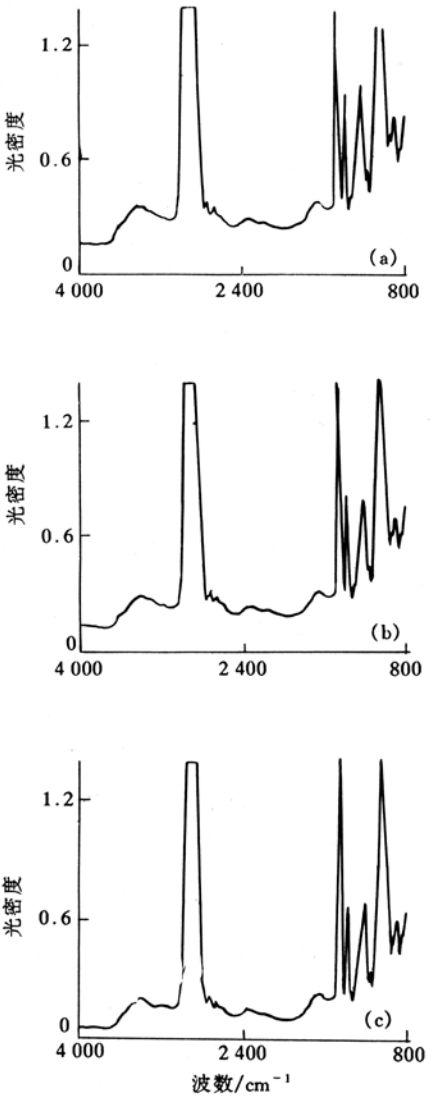

图 2　用 25% 皂化的 HDEHP/正庚烷萃取稀土离子(稀土负荷 12.5%)后有机相的 FT-IR 图谱
(a)La^{3+}, (b)Nd^{3+}, (c)Eu^{3+}

对上述样品进行 PCS 测定，所得结果显示 25% 皂化的 HDEHP 于正庚烷中所形成的聚集物的平均流体力学半径 $\bar{r}_h$ 约为 1.0 nm，与萃取剂分子的尺寸相当．这意味着聚集物为球状的反向胶团．但是纯 NaR 在正庚烷中却呈现出极特殊的聚集行为[14]．若不考虑未皂化的萃取剂部分，与本文皂化程度相对应的体系本应形成棒状聚集物．但是由于过量 HR 的存在使得体系中的聚集物半径只相当于萃取剂分子的尺寸．换言之，HR 的存在消除了 NaR 棒状聚集的条件．这可能是熵效应在阻碍聚集物生长中起到相当的作用．

实验发现萃取稀土离子后的有机相不能用 PCS 测定，这是因为体系中生成巨型颗粒，在激光束照射下用肉眼即可观察到不连续的散射光束，以致无法与尘埃区分．显然，这种巨型颗粒的出现说明反向胶团已遭破坏．

2.2 助表面活性剂(2-辛醇)对有机相聚集状态的影响

萃取剂的聚集行为不但决定于其自身的分子结构,而且与溶剂的性质有关. 借助添加物的作用,可改变溶剂的极性. 若添加物为表面活性物质,除可改变溶剂的极性外,还有可能参加聚集物的形成. 我们采用摩尔比为 4.34 的正庚烷与 2-辛醇的混合溶剂,配制 HDEHP 和 HEHEHP 的溶液(均为 0.2 mol·L^{-1}),然后分别用 10 mol/LNaOH 溶液进行等当量皂化,结果均产生均匀的有机相. 于皂化样品中再加入定量的水,即得不同含水量的样品,其所含水中包括中和水,皂化时 NaOH 水溶液带入的水,与最后定量加入的水三部分. 对上述样品做 PCS 测定,其光散射强度对温度的关系曲线见图 3. 聚集物的尺寸可自 Stokes-Einstein 公式求算:

$$\bar{r}_h = kT/(6\pi\eta D),$$

式中 $\bar{r}_h$ 为颗粒的平均表观流体力学半径(以下简称半径). k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, η 为溶剂的粘度, D 为与扩散光程有关的质点平均扩散系数. 在估算聚集物的半径时,必须用混合溶剂的真实粘度,但由于 2-辛醇部分地参与聚集物的生成,致使混合溶剂的真实粘度难以估计. 我们分别以正庚烷的粘度和混合溶剂的粘度估算颗粒大小,结果相差 30%. 实际上,并非全部 2-辛醇均进入聚集物,故偏差应远小于 30%. 应用混合溶剂的粘度所得的颗粒半径对 HDEHP 和 HEHEHP 完全皂化后的体系(NaR(0.20 mol·L^{-1})/混合溶剂)分别为 1.4 和1.7 nm. 就前者而言,此 1.4 nm 明显地大于 NaR(0.20 mol·L^{-1})在正庚烷中形成的反向胶团的尺寸($\bar{r}_h$=1.0 nm);增溶水的能力也显著增大,可达 W_O=9.

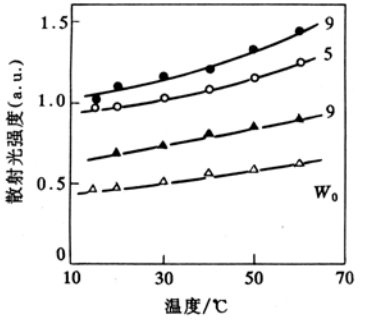

图 3 混合溶剂中完全皂化的有机磷酸酯萃取剂的光散射强度随温度的变化

△,▲表示皂化的 HDEHP(0.20 mol·L^{-1})/混合溶剂;

●,○表示皂化的 HEHEHP(0.20 mol·L^{-1})/混合溶剂

图 3 的结果指出反向胶团的尺寸不因加热而有明显的变化,而且降回到加热前的温度时,光散射强度也恢复到原来的数值. 这些结果有力地说明:混合溶剂中两种萃取剂皂化后形成的反向胶团均为热力学稳定体系. 但是当此稳定的反向胶团体系与 $LaCl_3$ 水溶液混合,达到萃取平衡时,即遭破坏. 由此可见,加入 2-辛醇能够增大反向胶团的尺寸,并增加增溶水的能力,却不能改变 La^{3+} 与萃取剂所生成的聚集物的不稳定性. 我们在 1980 年的报道中[7]对此已有明确结论,本工作则借助于动态光散射(即 PCS)的测定,提供了直接的证据.

2.3 环烷酸钠在混合溶剂中所形成的 W/O 型微乳状液的 PCS 结果

环烷酸钠在混合溶剂中的相图见图 4. 制备此相图的实验过程是:在一定温度下,于环烷酸完

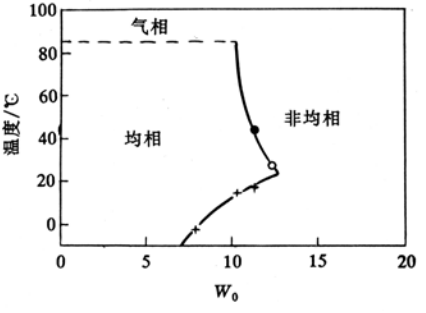

图 4 环烷酸钠/水体系在混合溶剂中的相图

全皂化后的体系(NaR(0.2 mol·L^{-1})/混合溶剂)中定量地加入不同含量的水,使之增溶,继续滴加,直到呈现两相为止. 相图表示出 W_O 与温度的关系. 均匀相区代表反向胶团(W_O 较小)或 W/O 型微乳状液(W_O 较大)的组成范围. 可看出,25℃时聚集物的含水量可达最大值,高于或低于此温度体系增溶水的能力均降低.

我们对 3 个代表性样品作了 PCS 测定,其相对光散射强度随温度的变化示于图 5. 20℃的 $\bar{r}_h$ 值标于图中. 从图中可看出,W/O 型微乳液滴或反向胶团的尺寸是含水量和温度的函数:含水量越高,颗粒越大;温度越高,颗粒越大. 只是对于较小颗粒(反向胶团),温度影响不显著. 需要强调指出的是,图 5 中所研究的样品均为平衡状态. 这个结论是由样品经反复升温、降温处理,或于某一较高温度时进行老化后,PCS 的测定结果重复性好所证实. 因此,所研究的几种样品均为热力学稳定的微乳状液或反向胶团.

有关环烷酸皂(碱金属或铵盐)在混合溶剂中所形成的微乳状液的模型,我们已作过详尽报道[4]. 本文只需指出,2-辛醇(或其它助表面活性剂)的存在是环烷酸钠形成 W/O 型微乳状液的必要条件,这是由于环烷酸的特殊结构[4]所致. 环烷酸碳氢链的顶端的环烷基上连接的烃基使整个顶端体积过大,以致无法适应界面能最低时的表面曲率的要求,因而需要助表面活性剂. 此助表面活性剂要求有适当的碳氢链长度和极性基团,以便与环烷酸钠形成混合吸附膜,籍以调整表面曲率和降低界面能,以适合 W/O 型微乳状液颗粒的形成.

2.4　皂化环烷酸体系萃取稀土离子后有机相中 W/O 型微乳状液聚凝的模型

用上述混合溶剂中的环烷酸钠对稀土离子进行萃取,则观察到 W/O 型微乳状液的破坏. 这一过程随实验条件而异. 如果控制金属离子负荷低于 10%,则聚凝过程极为缓慢,可达数日之久. 图 6 代表的体系 $W_O=3.2$, La^{3+} 的负荷为 7.8%. PCS 结果说明于 20℃时,La^{3+} 与环烷酸所形成的聚集物的尺寸由 $\bar{r}_h=5.0$ nm 增加到 45.8 nm. 虽然样品仍显示为透明液体,但温度对颗粒尺寸的效应则是不可逆的,而且随老化时间而增长. 图 6 折线代表加热-冷却-老化所产生的不可逆的聚凝路程. 于 20℃时放置 10 d 后,观察到沉淀物从有机相中析出,由图中垂直箭头所代表.

高负荷的稀土萃取体系,对于 $LaCl_3$, $NdCl_3$ 及 $EuCl_3$,均观察到萃取有机相立即变浊. 为

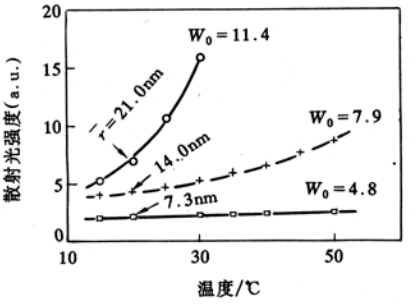

图 5　环烷酸钠/水/混合溶剂体系中的光散射强度和水含量的关系

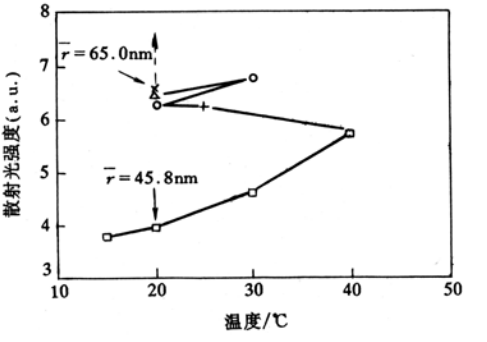

图 6　环烷酸钠/水/混合溶剂体系萃取 La^{3+} 后(负荷 7.8%)有机相光散射强度随温度及老化时间的变化

探明聚凝过程与其络合结构的关系，我们选择 $LaCl_3$ 的萃取体系，对环烷酸，环烷酸钠(含水)/混合溶剂，以及萃取 La^{3+} 的有机相分别进行了 FT-IR 吸收光谱的测定(图 7).

图 7 的图谱与前所发表的结果相符[15]. 环烷酸中 COOH 的 C═O 伸缩振动频率为 1 697～1 703 cm^{-1}. 皂化后形成钠盐，C═O 的伸缩振动由对称伸缩的 1 404 cm^{-1}及非对称的 1 536 cm^{-1}的强吸收所取代. 应当指出，环烷酸的 1 408 cm^{-1}吸收频率与皂化后样品的 1 404 cm^{-1}吸收频率不易区分，因为羧酸的二聚体于 1 395～1 440 cm^{-1}的弱吸收谱带应为 C-O 伸缩振动与 O-H 变形振动的组合，且羧酸并不显示 COO^-基的非对称或对称伸缩振动频率. 只有对于羧酸盐，O 〓C 〓O^-中的非定域电子使得二个 C 〓O 键均匀化后，才显示出对称与非对称的伸缩振动，其频率分别位于 1 335～1 420 cm^{-1}(中等强度，较宽)和 1 550～1 610 cm^{-1}(强)[13]. 因此，环烷酸所显示的 1 480 cm^{-1}处弱吸收峰是 C-O 伸缩与 O-H 变形振动的组合；而 1 404 cm^{-1}及 1 536 cm^{-1}的吸收峰则代表环烷酸钠 O 〓C 〓O^-的对称及非对称伸缩振动.

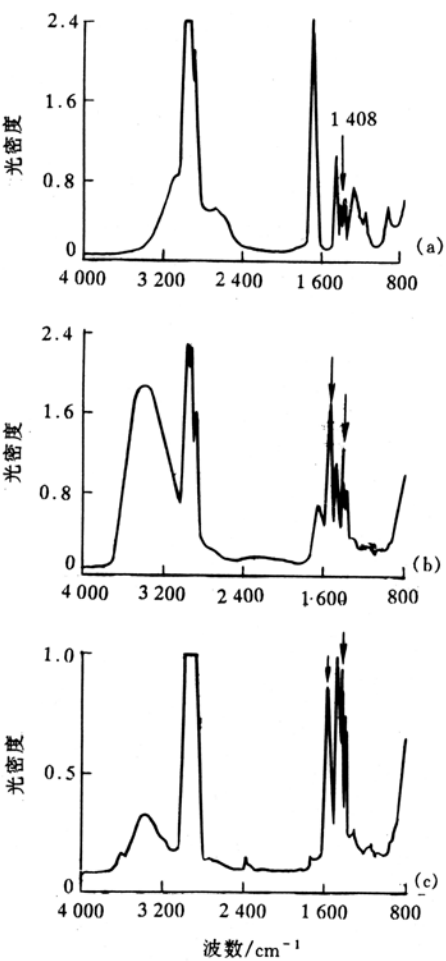

图 7 La-环烷酸萃取体系的 FT-IR 图谱
(a)环烷酸，(b)环烷酸钠/水/混合溶剂，(c)萃取 La^{3+}后的体系(b)(负荷 67%)

更为有趣的是：对于含稀土的萃取体系(稀土负荷为 67%)，测出位于 1 416 cm^{-1}及 1 542 cm^{-1}处的吸收峰. 环烷酸与稀土金属离子比与 Na^+有更强的结合键，故预计其对称及非对称伸缩振动频率应低于环烷酸钠，但是稀土离子与环烷酸根所形成的络合物具有螯合配位结构，形成八面体，我们曾建议过其结构为环状[4,5]. 这种环状结构导致 O 〓C 〓O^-的伸缩振动频率的升高. 因此，考虑到螯合成环作用，1 416 cm^{-1}及 1 542 cm^{-1}的吸收峰仍能合理地被指认为环烷酸与稀土形成的络合物中 O 〓C 〓O 的对称及非对称伸缩振动吸收频率.

FT-IR 和 PCS 的测定结果，可建议 W/O 型微乳状液的聚凝模型如下：首先，由于形成稀土元素与环烷酸的络合物，环烷酸被从微乳状液中夺走，直接起到破坏的作用，其后果是导致微乳颗粒变小. 因稀土与环烷酸的络合物是螯合结构，无法存在于微乳颗粒之中. 然而 PCS 测定结果指出，有机相中的聚集物尺寸在萃取稀土后逐渐长大(图 6). 这个结果意味着存在另一种方式的聚凝，即稀土络合物中的环烷基上的 R 基有可能伸入微乳颗粒的吸附层中，将数个微乳颗粒拉在一起，变大而聚沉. 换言之，稀土络合物起着桥梁作用，故称之为“桥式聚沉”模型. 在低稀土负荷条件下，聚沉极为缓慢，前一模型较合理；但在高稀土负荷时，后一“桥式聚沉”模型更为合理. 因为实验观察到稀土络合物浓度较高时，萃取

有机相立即产生沉淀.

参　考　文　献

1 Denesi P R. Solvent extraction chemistry: a few thoughts about its interdisciplinary nature, hallenges and opportunities. Solvent Extr Ion Exch, 1990, 8(6): 741

2 Peppard D F, Mason G W, Maier J L, et al. Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. J Inorg Nucl Chem, 1957, 4: 334～343

3 Owens T C, Smutz M. Extraction of some heavier lanthanides in acidic chloride solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30(6): 1 617～1 633

4 Wu J, Gao H, Chen D, et al. Microemulsion formation in some extractants and its effects on extraction mechanism. Scientia Sinica, 1980, 23(12): 1 533～1 544

5 Wu C, Kao H, Chen T, et al. Microemulsion fromation in the organic phase of some important extractants and its effects on the extraction mechanism. Proc Intern Solvent Extraction Conference Belgium, 1980. 23～80

6 Wu J, Li L, Gao H, et al. NMR studies on the hydration of ions in microemulsion. Scientia Sinica Series B, 1982, 25(11): 1 159～1 164

7 吴瑾光, 陈　滇, 高宏成, 等. 酸性萃取剂在皂化过程中的结构变化与萃合物的组成. 高等学校化学学报, 1980, 1(2): 14～22

8 Wu J, Gao H, Jin T, et al. FT-IR study of rare earth naphthenater in the extracted phase. International Conference on Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy SPIE, 1985. 553, 435

9 Wu J, Liu F, Yu Z J, et al. W/O miroemulsion formed by acidic extractants and lanthanidse. Proc Intern Solvent Extraction Conference Kyoto, 1990, 1992. 195～200

10 Gaonkar A G, Neuman R D. Purity considerations and interfacial behavior of solvent extraction systems. Sep Purif Methods. 1984, 13(2): 141～152

11 Neuman R D, Zhou N F, Wu J, et al. General model for aggregation of metal-extractant complexes in acidic organophosphorus solvent extraction systems. Sep Sci Techn, 1990, 25(13～15): 1 655～1 674

12 Neuman R D, Jones M A, Zhou N F. Photo correlation spectroscopy applied to hydrometallurgical solvent extraction systems. Colloids and Surfaces, 1990, 46: 45～61

13 Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1980. 66

14 Yu Z J, Neuman R D. Giant rodlike reversed micelles formed by sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate in n-heptane. Langmuir, 1994, 10: 2 553～2 558

15 吴瑾光, 高宏成, 金天柱, 等. 萃取有机相的 FT-IR 研究——环烷酸皂萃取稀土体系. 北京大学学报, 1985, (4): 1～7