

4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5)对希土的萃取研究

杨裕生 刘德敏

(西北核技术研究所, 西安)

本文研究了4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5)(简称DBPMP)对十五个镧系元素和钇的萃取。实验以氯仿为稀释剂,水相为 $\mu=0.1$ 的 $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ 体系。得到萃合物组成为 $\text{MA}(\text{HA})$,并测定了萃取平衡常数、半萃取 pH 值($5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ DBPMP- CHCl_3)以及相邻元素之间的分离因数。结果表明, DBPMP对希土的萃取能力和分离能力大于PMBP,轻稀土之间的平均分离因数为3.84,尤其是镧与铈之间的分离因数高达 2.04×10^2 。本文还研究了DBPMP对铈、铈、铈、铈的萃取热力学性质。

关键词 双 β -二酮(DBPMP), 萃取, 希土。

一、引言

DBPMP是1983年董学畅等人^[1]首先合成的,它具有双 β -二酮结构,含有两倍于PMBP的螯合功能团,且碳链长应有较好的油性。对于铈酰离子^[2]和钇^[3]的萃取能力均大于PMBP。DBPMP对希土的萃取尚未见详细报道。本文希望这种新结构的萃取剂能够提高希土元素的萃取能力,并改善它们之间的分离。

二 实验部分

1. 试剂

表1 DBPMP的元素分析数据

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$	C, %	H, %	N, %
计算值	70.02	6.66	10.89
实测值	70.18	6.85	10.90
	69.99	6.65	10.76
文献值 ^[1]	70.36	6.54	10.48

(1) DBPMP 参考文献[1]进行合成,经重结晶得白色纤维状结晶,熔点 $135.6-135.7^\circ\text{C}$ 。元素成分由中国科学院化学研究所分析,结果列入表1。

(2) 放射性指示剂溶液 ^{141}Ce , ^{147}Nd 分别由稳定的 CeO_2 和 Nd_2O_3 在中国原子能科学研究院重水反应堆中照射而得;并从中分别经过Zerolit-225型阳离子交换分离,得到 ^{143}Pr 和 ^{147}Pm 指示剂。取上述溶液若干

1988年10月26日收到。

*本文为刘德敏硕士学位论文的一部分。

于容量瓶中,用 $\mu=0.1$ 的 $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ 溶液稀至刻度,摇匀。 ^{141}Ce 和 ^{147}Nd 的浓度小于 10^{-8}mol/l , ^{143}Pr 和 ^{147}Pm 几乎无载体。

(3) **稳定稀土氧化物溶液** 将称好的纯度为99.95%的单一稀土氧化物先溶于稀硝酸,再转化为高氯酸盐,用 $\mu=0.1$ 的 $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ 溶液转至容量瓶中,并稀至刻度,摇匀。

(4) **氟仿** 分析纯,以二次蒸馏水洗三次,无水二氯化钙干燥过夜。

(5) **高氯酸钠** 分析纯,重结晶三次。

(6) **偶氮胂III溶液** 将0.5000g分析纯偶氮胂III溶于二次水中,溶液滤入1000ml容量瓶中,反复洗涤滤纸,再用二次水稀至刻度,摇匀。其浓度为0.5%。

(7) **闪烁液配制** 二氧六圆500ml;1,4-双-[5-苯基噁唑基-2]-苯(POPOP)200mg;2,5-二苯基噁唑(PPO)2.5g;正三辛基氧化膦(TOPO)2g;萘50g。

其他试剂均为分析纯。

2. 仪器

pHS-2型酸度计,上海分析仪器一厂产品;7.6×7.6cm NaI(Tl) 阱式晶体探头,配以美国CANBERRA公司Series-30-1024道分析器;法国INTERTECHNIQUE公司SL-30型液体闪烁谱仪;英国SP-500型分光光度计;恒温振荡箱,本所研制;普通离心机。

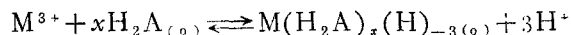
3. 实验方法

取等体积的水相($\mu=0.1\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$)和有机相(DBPMP-CHCl_3)置于具塞标准磨口离心管中,在 $25\pm0.5^\circ\text{C}$ 的恒温振荡箱内平衡2.5h,然后振荡20min,使其达萃取平衡。相分离后,对于放射性指示剂 ^{141}Ce 和 ^{147}Nd 各取等体积的水相和有机相,在NaI(Tl)探头上测其 γ 放射性; ^{143}Pr 和 ^{147}Pm 在液体闪烁谱仪上测其 β 放射性。由于水相与有机相探测效率不同,故只测水相计数率,有机相计数率用标准扣除法得到。每次测量,放射性计数不低于 1×10^4 。对于稳定稀土元素,先测定平衡水相的pH值,再用偶氮胂III比色法测定水相金属离子的含量,有机相中金属离子的含量采用标准扣除法得到(为了准确起见,每个元素都有各自的工作曲线)。

三、结果与讨论

1. 萃取机理的研究

DBPMP是二元弱酸,可以写成 H_2A 的形式。它对金属离子的萃取,是属于酸性螯合萃取体系。萃取平衡可用下式表示:



当 $x=1$, $\text{M}(\text{H}_2\text{A})_x(\text{H})_{-3}$ 为 $\text{MA}(\text{OH})$ 和 $\text{M}(\text{HA})(\text{OH})_2$,因都含有亲水基团,故很难被萃取。当 $x=2$, $\text{M}(\text{H}_2\text{A})_2(\text{H})_{-3}$ 为 $\text{MA}(\text{HA})$,可能被萃取。当 $x=3$, $\text{M}(\text{H}_2\text{A})_3(\text{H})_{-3}$ 有两种可能: $\text{MA}(\text{HA})(\text{H}_2\text{A})$ 及 $\text{M}(\text{HA})_3$,都有可能被萃取。

有机相中金属离子的总浓度:

$$C_{\text{M}(\text{o})} = \sum_{x=2}^m [\text{M}(\text{H}_2\text{A})_x(\text{H})_{-3}]_{(\text{o})} = \sum_{x=2}^m [\text{M}] \lambda_{x3} K_{x3} [\text{H}_2\text{A}]^x \cdot [\text{H}]^{-3}$$

水相中金属离子的总浓度:

$$\begin{aligned}
 C_M &= \sum_j \sum_x [M(H_2A)_x(H)_{-j}] \\
 &= [M] \{ 1 + [H]^{-1} \sum_j K_{j,1} [H_2A]^* + [H]^{-2} \sum_j K_{j,2} [H_2A]^* \\
 &\quad + [H]^{-3} \sum_j K_{j,3} [H_2A]^* + \dots \}
 \end{aligned}$$

其中, $K_{j,i} (i=1,2,3,\dots)$ 代表水相中金属络离子 ($i=3$, 是金属萃合物) 的形成常数, $\lambda_{j,3}$ 代表萃合物在两相间的分配常数。并用 K_d 代表萃取剂在两相间的分配常数。

根据分配比 $D = C_{M(o)}/C_M$, 并考虑到相比等于 1, 金属离子为示踪量, 可以近似导出下式:

$$\frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2} = \frac{\lambda_{2,3} K_{2,3} + \frac{\lambda_{3,3} K_{3,3}}{K_d} \cdot C_{H_2A(o)} + \frac{\lambda_{4,3} K_{4,3}}{K_d^2} \cdot C_{H_2A(o)}^2 + \dots}{K_d^2 \cdot \Phi} \quad (1)$$

其中, $\Phi = 1 + [H]^{-1} \sum_j K_{j,1} [H_2A]^* + [H]^{-2} \sum_j K_{j,2} [H_2A]^* + [H]^{-3} \sum_j K_{j,3} [H_2A]^* + \dots$

分别固定水相 pH 为 3.00 和 4.00, 以不同浓度的 $H_2A-CHCl_3$ 溶液萃取 Ce(III), 所得结果以 $\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2}$ 对 $\lg C_{H_2A(o)}$ 作图 1。

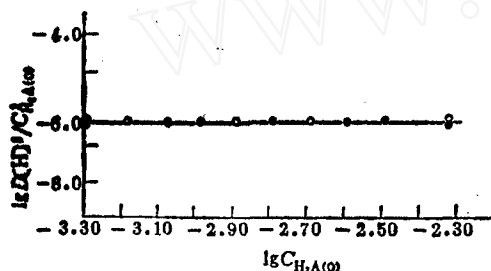


图 1 萃取 Ce(III) 时 $\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2}$ 与 $\lg C_{H_2A(o)}$ 的关系

○——pH=3.00; ●——pH=4.00.

由图 1 可知: (1) 不同 pH 下的两条 $\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2} \sim \lg C_{H_2A(o)}$ 直线重合, 说明

$\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2}$ 与 pH 无关。(1) 式中, 只有 Φ

与 pH 有关, 所以此时 Φ 应等于 1。表明水相中金属离子仅以 $[M]$ 形式存在。(2)

$\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2}$ 对 $\lg C_{H_2A(o)}$ 作图, 是一条平

行于横轴的直线, 表明 $\lg \frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2}$ 与

$C_{H_2A(o)}$ 也无关。因此 (1) 式右端含有 $C_{H_2A(o)}$ 的项均不存在, 故 (1) 式化为

$$\frac{D[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2} = \frac{\lambda_{2,3} K_{2,3}}{K_d^2} \quad (2)$$

(2) 式表明, 萃合物不存在 $x \geq 3$ 的情况, 即只有 $x=2$ 。萃取平衡为:



萃取平衡常数 K_{ex} 为:

$$K_{ex} = \frac{[MA(HA)]_{(o)} [H]^3}{[M] [H_2A]_{(o)}^2} = D \times \frac{[H]^3}{C_{H_2A(o)}^2} \quad (3)$$

所以,

$$\lg D = \lg K_{ex} + 2 \lg C_{H_2A(o)} + 3 \text{pH} \quad (4)$$

综上所述,通过固定pH,以 $\lg D$ 对 $\lg C_{H_2A(a)}$ 作图,以及固定萃取剂浓度, $\lg D$ 对pH作图,可以进一步验证上面的推导是否正确,从而确定全部希土萃合物的组成。

2. 萃合物组成的确定

对于放射性指示剂Ce, Nd, Pr和Pm, 其萃取结果示于图2和图3。

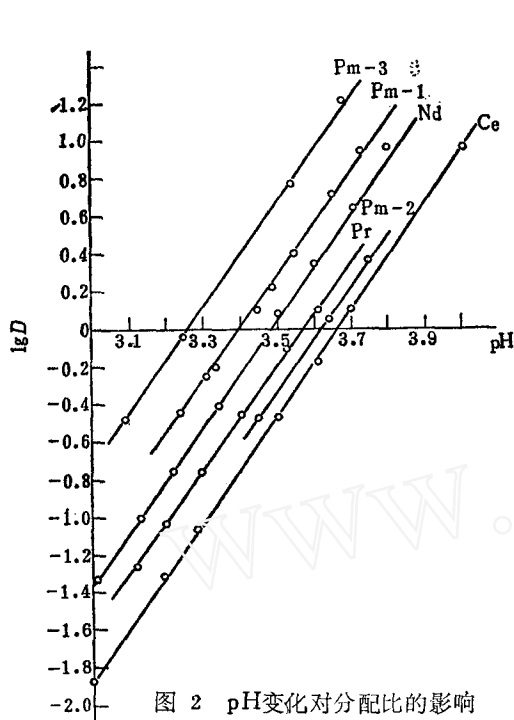


图2 pH变化对分配比的影响

Pm-2, Pm-3萃取剂浓度分别为 2.5×10^{-3} mol/l和 8.0×10^{-3} mol/l; 其余萃取剂浓度均为 5.0×10^{-3} mol/l。

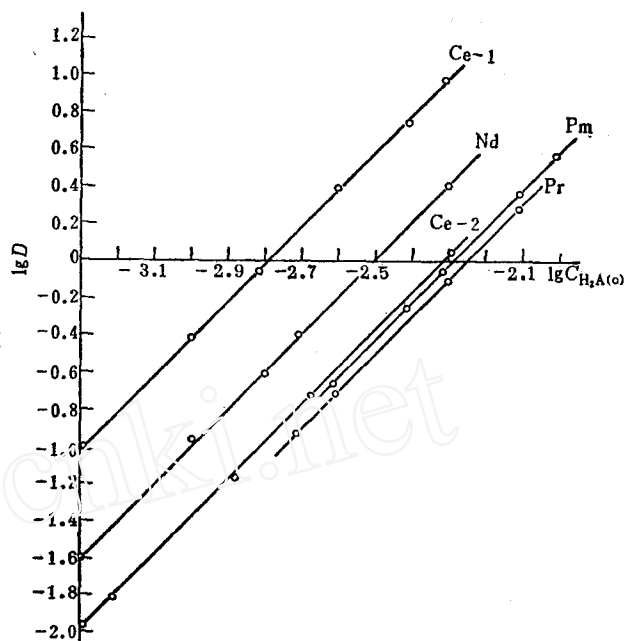


图3 萃取剂浓度变化对分配比的影响

Ce-1, pH=4.00; Ce-2, pH=3.00; Nd, pH=3.62; Pr, pH=3.52; Pm, pH=3.40。

图2中直线斜率为3,说明 D 与氢离子浓度的三次方成反比。图3中直线斜率为2,表明 D 与萃取剂浓度的平方成正比,从而证明这几个元素的萃合物组成均为 $MA(HA)$ 。

对于稳定希土元素,由于金属离子浓度较大,引起水相萃取平衡前、后的pH值不等,故在研究pH对分配比的影响时,需测定水相的平衡pH值。萃取剂浓度对分配比的影响,采用“对应溶液法”进行研究。

以铈为例,共做了四种萃取剂浓度下的 $\lg D \sim pH$ (平衡后) 直线 (见图4), 得4条斜率为3的平行直线。由图4可以查得在pH=3.10时各浓度对应的 $\lg D$ 值,再以 $\lg D$ 对 $\lg C_{H_2A(a)}$ 作图,得斜率为2的一条直线 (见图5)。对于其他稳定希土,作了类似于铈的研究,其最终结果一并示于图5。

以上结果表明:所有希土的分配比均正比于萃取剂浓度的二次方,反比于氢离子浓度的三次方,由此认为全希土的萃取机理得到了验证。

在本文的实验条件下,萃取剂与金属离子的浓度比对于稳定希土是50—100,对于几个放射性核素则在5000以上。在这么宽的范围内得到萃合物组成均为 $MA(HA)$ 而不发生变化,这不能不认为是由于DBPMP分子中含有两个酰基吡唑酮,共可提供8个配合氧原子,满足了希土

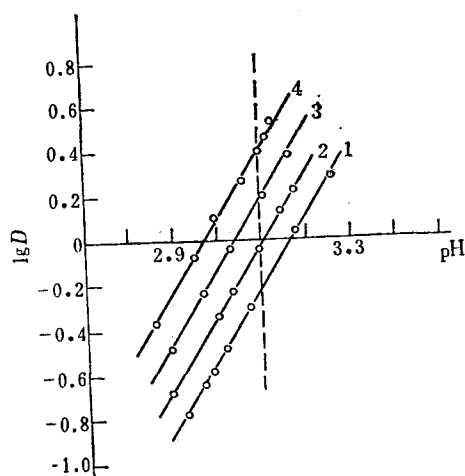


图4 pH变化对分配比的影响

$C_M^0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 萃取剂浓度: 1— $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 2— $6.31 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 3— $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 4— $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

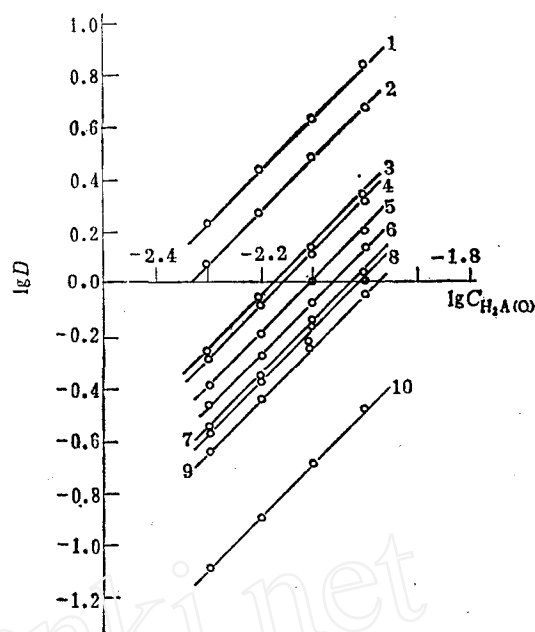


图5 萃取剂浓度变化对分配比的影响

$C_M^0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 1—Y(pH=3.10); 2—Gd(pH=3.10); 3—Eu(pH=3.10); 4—Yb(pH=2.70); 5—Lu(pH=2.70); 6—Dy(pH=2.70); 7—Sm(pH=3.10); 8—Tb, Ho, Tm(pH=2.70); 9—Er(pH=2.70); 10—La(pH=4.10).

的8配位,而且DBPMP又有长碳链结构,已将金属离子完全遮盖,所以即使有5000倍以上过量的萃取剂,也不能像PMBP^[4,5]那样进一步增加配合。

3. 萃取平衡常数及半萃取pH值

根据上述萃取机理,由实验数据求得各元素的萃取平衡常数、 $C_{H_2A(O)} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时的 $\text{pH}_{1/2}$ 值,一并列入表2。表中还引用了文献[6]的PMBP萃取稀土的平衡常数及 $\text{pH}_{1/2}$,以作比较。

表2 DBPMP, PMBP萃取稀土的 $\lg K_{ex}$ 及 $\text{pH}_{1/2}$

元 素		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
lgK _{ex}	DBPMP	-8.70	-6.39	-6.08	-5.84	-5.63	-5.27	-4.94	-4.62	-4.02	-3.94	-4.00	-4.06	-4.00	-3.80	-3.90	-4.52
	PMBP	-7.28	-6.71	-6.17	-6.13		-5.62	-5.33	-5.24	-4.82	-4.81	-4.71	-4.64	-4.50	-4.24	-4.33	-5.16
pH _{1/2}	DBPMP	4.43	3.66	3.56	3.48	3.41	3.29	3.18	3.07	2.87	2.85	2.87	2.89	2.88	2.80	2.83	3.04
	PMBP	4.73	4.53	4.36	4.34		4.17	4.07	4.05	3.91	3.90	3.87	3.84	3.80	3.71	3.74	4.02

注: $\text{pH}_{1/2} = -\frac{1}{3} \lg K_{ex} - \frac{2}{3} \lg C_{H_2A(O)}$ 。

以原子序数为横坐标,作出 $\lg K_{ex}$ 随原子序数的变化关系如图6所示。可以看出,两线的变化趋势基本一致,总的趋势是随着原子序数的递增, $\lg K_{ex}$ 也增加,呈现出明显的“四分

组效应”。但DBPMP曲线在镨与铈、铈与铈及铈与镨之间产生了轻微的倒序。由 $\text{pH}_{1/2}$ 值的比较可以看出, DBPMP对应值约低于PMBP对应值1个pH单位,即使考虑到DBPMP含有两倍于PMBP的螯合功能团,其 $\text{pH}_{1/2}$ 应有所下降,但下降如此之大,不能不认为 DBPMP 是比 PMBP 萃取能力更强的萃取剂。

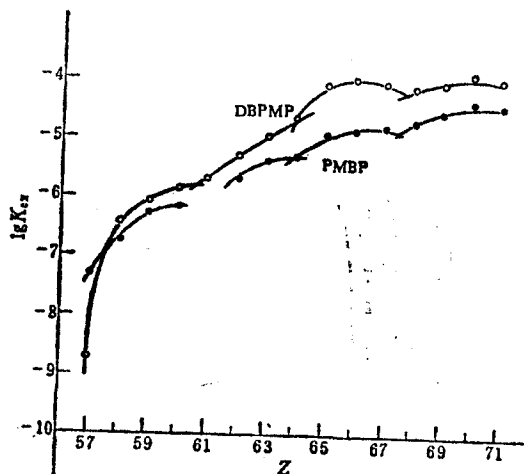


图 6 萃取平衡常数与原子序数的关系
 $t=25^{\circ}\text{C}$, $\mu=0.1(\text{NaClO}_4\cdot\text{HClO}_4)$, 热仿稀溶剂。

4. 相邻稀土元素之间的分离因数

$$\text{分离因数 } S_{21} = \left[\frac{D_2}{D_1} \right]_{\text{pH}, \text{CH}_2\text{A}(\text{o})}$$

$$= \frac{K_{\text{ex}2}}{K_{\text{ex}1}} = 10^{3(\text{pH}_{1/21} - \text{pH}_{1/22})}$$

据此求得相邻元素间的分离因数列入表 3。

由表3可以看出, DBPMP对轻稀土各元素对之间的分离因数,都大于 PMBP,尤其是镧和铈之间的分离因数高达 2.04×10^2 ,有可能用于高纯镧的制备及其杂质分析的预浓缩,值得注意。DBPMP对于轻稀土(La—Tb)

的平均分离因数高达3.84,远大于PMBP的对应值2.03。这表明无论是萃取能力还是分离能力, DBPMP都优于PMBP。

表3 相邻元素之间的分离因数

元素 S_{21}	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DBPMP	2.40×10^2	2.00	1.74	1.62	2.29	2.13	2.09	3.98	1.20	0.87	0.87	1.15	1.58	0.79	
PMBP	3.98	3.24	1.15			2.00	1.15	2.63	1.07	1.23	1.23	1.32	1.86	1.23	

5. 钇在镧系序列中的位置

由表2可见, 钇的 $\lg K_{\text{ex}}$ 值和 $\text{pH}_{1/2}$ 值位于铈和铈之间, 这与PMBP萃取稀土时, 钇的位置相同, 反映了DBPMP与PMBP的相似性。但钇的位置, 并不反映其离子半径在镧系序列中应处的位置。

6. 几种元素的萃取热力学性质

实验测定了温度变化对铈、铈、铈、铈的分配比的影响, 以 $\lg K_{\text{ex}}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图7, 由线性回归得四直线斜率分别为: Ce, -8.89×10^2 ; Tm, -1.4×10^3 ; Lu, -1.71×10^3 ; Pm, 8.41×10^2 。根据下式:

$$\lg K_{\text{ex}} = -\frac{\Delta H_{\text{ex}}^{\circ}}{2.303RT} + I(\text{常数})$$

可以求出它们的萃取热焓分别为Ce, 17.01 kJ/mol; Pm, -16.09 kJ/mol; Tm, 26.79 kJ/mol;

Lu, 32.72 kJ/mol。这表明Pm的萃取过程放热, 其余几个元素则吸热。

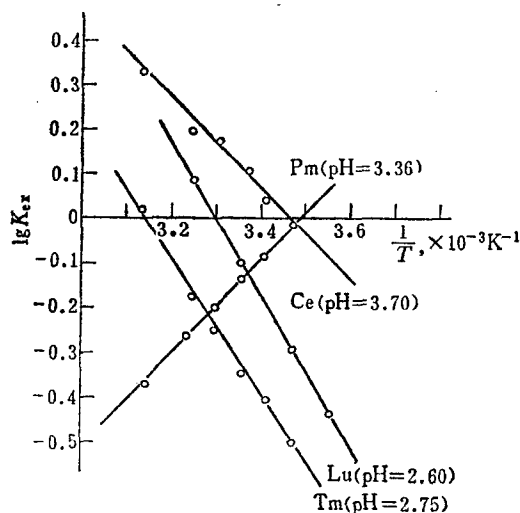


图7 $\lg K_{ex}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的变化关系

Ce, Pm, Tm的 $C_{H_2A^{(+)}} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; Lu,
 $C_{H_2A^{(+)}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。

表谢意。

四、结 论

1. DBPMP与全部稀土元素形成的萃合物组成均为MA(HA)。M_{DBPMP}/M_{RE}由50到5000以上, 萃合物组成不变。

2. DBPMP与轻稀土的络合能力, 随原子序数的增加而增大, 与重稀土的络合能力, 则变化较小。可以观察到“四分组效应”。

3. DBPMP对稀土的萃取能力和分离能力大于PMBP。铈和铈之间的分离因数高达 2.04×10^2 , 轻稀土(La—Tb)的平均分离因数高达3.84。

丁玉珍副研究员、王福根助理研究员分别在萃取实验和有机合成方面给予协助, 谨

参 考 文 献

- [1] 董学畅等, 化学学报, 4(9), 848 (1983)。
- [2] 杜家声等, 核化学与放射化学, 7(3), 182 (1985)。
- [3] 刘松愈等, 核化学与放射化学, 9(1), 49 (1987)。
- [4] 陈金榜等, 高等学校化学学报, 4(3), 277 (1983)。
- [6] 刘建民等, 高等学校化学学报, 1(2), 23 (1980)。
- [6] Ajoy Roy et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 40(2), 331 (1978)。

THE EXTRACTION OF RARE EARTH(III) WITH 4,4'-DECANEDIOYL-BIS-(1-PHENYL-3-METHYL-5-PYRAZOLONE)

YANG YUSHENG LIU DEMIN

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian)

ABSTRACT

In this paper, the extraction of lanthanides and yttrium with $CHCl_3$ solution of 4,4'-decanedioyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) (DBPMP) is

(下转封三, Continued on inside back cover)

(上接第135页, Continued from p.135)

studied. The ionic strength of the aqueous solution is controlled at 0.1 with sodium perchlorate. All the rare earth elements are extracted as MA(HA). The equilibrium constants, $\text{pH}_{1/2}$ ($5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l DBPMP-CHCl}_3$) and the separation factors for each pair of the rare earth elements are calculated and compared with those of PMBP. The results show that DBPMP possesses much higher extracting and separating capability than PMBP. Especially, the separation factor for La-Ce is as high as 2.04×10^2 and the average separation factor from La to Tb is 3.84. Results of the thermodynamic studies of extraction about Ce, Pm, Tm and Lu are also reported.

Key words DBPMP, Extraction, Rare earth.

~~~~~  
(上接第192页, Continued from p.192)

## A STUDY ON THE SORPTION BEHAVIOR OF Zr IN CONCRETE AND CLAY

JIANG LINGEN TIAN JIBING LIU YUANFANG

(Department of Technical Physics, Peking University)

### ABSTRACT

In this work, the sorption behavior of Zr by concrete and clay in simulated groundwater is studied.

The experimental results show that the dominating forms of zirconium are anion complex and colloid in the weak base medium ( $\text{pH}=7-9$ ), and both of concrete and clay have good sorption capacity for Zr.

**Key words** Nuclide migration, Zirconium, Concrete, Clay, Sorption percentage.

~~~~~  
《岩矿测试》1990年征订启事

《岩矿测试》是中国地质学会岩矿测试专业委员会及岩矿测试研究所主办的全国性的测试技术的综合性学术刊物。

《岩矿测试》自1982年创刊以来,以介绍岩矿测试新技术、新方法、新理论、新设备等研究成果为主,及时地反映了全国岩矿分析测试的最新科技成果,传播和交流了学术思想和实践经验。得到地质、冶金、环保、石油化工、煤炭等部门的广大岩矿分析科技工作者及有关大专院校师生的热情支持和好评。

《岩矿测试》由中国国际图书贸易总公司对外发行,国内为邮局公开发行刊物。1990年的征订工作即将开始,请各订户在本地邮局办理订阅手续。本刊为季刊,每期80页,单价1.80元,全年7.20元。本刊国内统一刊号CN11-2131。邮发代号2-313。

《岩矿测试》编辑部

一九八九年八月