

# HBTMPTP 与 HPMBP 协同 萃取稀土元素\*

孔 薇 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)

张秀英 王朝敏

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

研究了二(2, 4, 4-三甲基戊基)单硫代膦酸(HB TM PTP, HL)和 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(HPMBP, HA)的苯溶液在  $\text{HNO}_3$  介质中对三价稀土元素的萃取性能。结果表明, 在  $\text{HNO}_3$  介质中存在协同效应, 并且对三价重稀土元素存在反协同效应。以 La(III) 为例, 用斜率法确定了它在  $\text{HNO}_3$  介质中所生成的协萃配合物的组成为  $\text{LaNO}_3 \cdot \text{HL}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HA}$ , 计算了协萃反应的平衡常数, 并观测了饱和协萃配合物的 IR 谱。

关键词 HB TM PTP HPMBP 协同萃取 稀土

由  $\beta$ -二酮和中性萃取剂组成的二元体系对金属离子的协同萃取报道较多, 但对  $\beta$ -二酮的 AA 类协萃体系研究较少<sup>[1, 2]</sup>。Cyanex 302(HB TM PTP 的商品代号)是一种新型烷基膦酸的单硫代衍生物, 对三价稀土元素的分离具有很好的选择性<sup>[3]</sup>。因此研究 Cyanex 302 与  $\beta$ -二酮的 AA 类协同效应不仅对研究含硫的多元配合物具有学术意义, 而且对开拓 Cyanex 302 在三价稀土元素分离和湿法冶金方面的应用也将具有实际意义。本文旨在研究 HPMBP 和 HB TM PTP 在硝酸介质中对三价稀土元素的协同萃取, 并对 Cyanex 系列萃取剂(HB TM PP、HB TM PTP 和 HB TM PDTP)和 HPMBP 组成的二元体系对三价稀土元素的萃取性能进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

Cyanex 272、Cyanex 302、Cyanex 301(HB TM PDTP)由加拿大 Cyanamid 公司提供; HB TM PP、HB TM PTP 分别是 Cyanex 272、Cyanex 302 经铜盐<sup>[4]</sup>、钴盐<sup>[5]</sup>纯化后的产物;

\* 国家攀登计划(稀土科学基础研究)资助项目

收稿日期: 1996-01-29 收到修改稿日期: 1996-06-17

HPMBP 由北京化工厂生产, 分析纯, 使用时用 1:3 氯仿-石油醚纯化; 稀土溶液是由纯度大于 99.9% 的单一稀土氧化物溶于相应的无机酸中, 去酸后制得; 其它试剂均为分析纯。

## 1.2 实验方法及仪器

取等体积水相与有机相于萃取管中, 恒温 30 min, 振荡 1 h, 离心分相后, 取水相测定酸度和稀土浓度, 用差减法求出有机相中稀土浓度。除温度实验外, 所有实验均在  $(25 \pm 1)$  下进行。

在无水乙醇介质中, 以酚酞为指示剂, 用标准 NaOH 溶液标定 HBTPPTP 的浓度; HPMBP 的浓度直接由称量法得到; 稀土浓度是以偶氮胂 III 为显色剂, 用 72 G 分光光度计测定; 用上海分析仪器厂生产的 PHS-3 C 型酸度计测定水相 pH 值; R 谱在 B10-RAD-7 型 R 谱仪上测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HBTPPTP 与 HPMBP 对三价稀土元素的协萃图

固定混合萃取剂 (HBTPPTP-HPMBP) 的总浓度为  $0.114 \text{ mol/L}$ , 用恒摩尔法测定混合萃取剂在硝酸、盐酸介质中对 La(III) 的萃取。实验结果表明, 该体系在硝酸介质中对 La(III) 的萃取均存在正协同效应, 根据文献[6]的协萃系数公式, 在硝酸、盐酸介质中的协萃系数 ( $R$ )

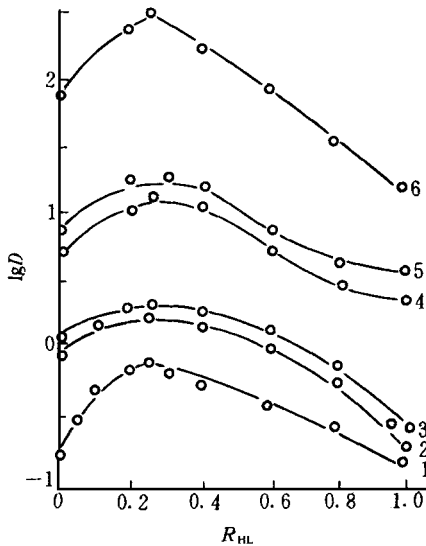


图 1 HBTPPTP-HPMBP-苯溶液在硝酸介质中对三价稀土元素的协萃

$$c_0 = c_{\text{HA}} + c_{\text{HL}} = 0.114 \text{ mol/L}$$

1— $c_{\text{La}} = 0.979 \text{ mmol/L}$ ; 2— $c_{\text{Pr}} = 1.85 \text{ mmol/L}$ ;

3— $c_{\text{Nd}} = 1.79 \text{ mmol/L}$ ; 4— $c_{\text{Tb}} = 0.875 \text{ mmol/L}$ ;

5— $c_{\text{Dy}} = 2.03 \text{ mmol/L}$ ; 6— $c_{\text{Gd}} = 4.44 \text{ mmol/L}$ ;

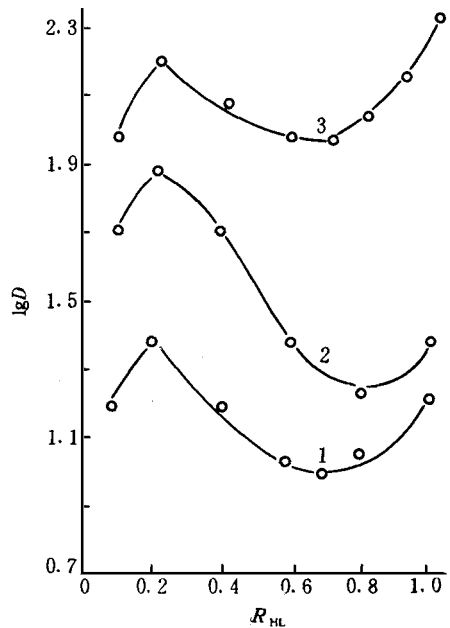


图 2 HBTPPTP-HPMBP-苯溶液在硝酸介质中对重稀土元素的协萃

$$c_0 = c_{\text{HA}} + c_{\text{HL}} = 0.114 \text{ mol/L}$$

1— $c_{\text{Y}} = 0.590 \text{ mmol/L}$ ;

2— $c_{\text{Ho}} = 0.667 \text{ mmol/L}$ ;

3— $c_{\text{Yb}} = 0.963 \text{ mmol/L}$ ;

分别为 3.57, 3.69。

图 1 给出了硝酸介质中轻、中三价稀土元素(La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy)的协萃图。从图 1 可以看出, HBTP-PTP-HPMBP-苯溶液在硝酸介质中对轻、中稀土元素的萃取存在协同效应。表 1 列出了 HBTP-PTP 和 HPMBP 对上述三价稀土的协萃系数( $R$ )值。从表 1 可以看出, 轻、中稀土离子的  $R$  值分别随原子序数的增加而下降, 这可能是由于镧系收缩而造成 RE(III) 水化作用及配位能力增强的结果。La(III) 和 Gd(III) 的  $R$  值均高于相邻元素, 这可能是由于它们稳定的电子层结构所致。

表 1 HBTP-PTP-HPMBP 的苯溶液在硝酸介质中协同萃取 RE(III) 的  $R$  值

RE(III)	La	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy
$R$	3.60	2.49	2.49	3.72	2.88	2.29

图 2 给出了该体系在硝酸介质中对重稀土元素的萃取性能。从图 2 可以看出, 随着 HBTP-PTP 成分的增多, 对三价重稀土的萃取由正协同效应变为反协同效应, 文献[2]未出现反协同效应, 这与硫代后萃取剂的性质有关。图 2 的  $\lg D$  的极小值约在  $c_{HL}/c_{HA} = 2$  处, 这表明反协同效应可能是由于 HA 与 HL 通过氢键形成  $HA \cdot 2HL$  的缔合物, 导致萃取剂的有效浓度降低。

2.2 HBTP-PTP 与 HPMBP 对 La(III) 的协萃反应机理

RE(III) 在两相间的分配比  $D_{总}$  等于在相同条件下 HBTP-PTP、HPMBP 单独萃取 RE(III) 的分配比  $D_1$ 、 $D_2$  以及协同萃取分配比  $D_{1,2}$  之和, 亦即  $D_{总} = D_1 + D_2 + D_{1,2}$ , 则  $D_{1,2} = D_{总} - D_1 - D_2$ 。

以 La(III) 为例, 恒定有机相中 HBTP-PTP 和 HPMBP 的浓度, 用  $NaNO_3$  维持水相离子强度为 0.2 mol/kg, 改变水相中氢离子浓度, 以  $\lg D_{1,2}$  对 pH 作图, 得到图 3。由图 3 可知, 该二元协萃体系在对 La(III) 的萃取过程中, 每萃取 1 个 La(III), 放出 2 个氢离子, IR 光谱证实  $NO_3^-$  参与协萃反应。

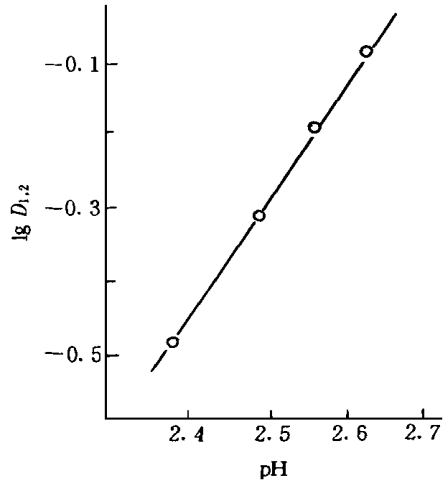


图 3 平衡水相酸度对协萃反应的影响

$c_{La} = 1.03 \text{ mmol/L};$   
 $c_{HA} = 68.4 \text{ mmol/L}; c_{HL} = 45.6 \text{ mmol/L}$

进一步用单浓度递变斜率法研究了 HBTP-PTP-HPMBP-苯溶液在硝酸介质中对 La(III) 的协同萃取机理。固定水相组成及 HPMBP 浓度, 改变 HBTP-PTP 浓度, 得到一系列  $D_{总}$  值, 同理固定水相组成及 HBTP-PTP 浓度, 改变 HPMBP 的浓度, 又得到一系列  $D_{总}$  值, 然后计算出相应的  $D_{1,2}$  值, 分别以  $\lg D_{1,2} - 2pH$  对  $\lg c_{(HL)_2(a)}$  及  $\lg c_{HA(a)}$  作图, 得到图 4、图 5。图 4 中直线的斜率为 1, 图 5 中直线的斜率为 3, 故该体系对 La(III) 的协萃反应可以表示为:

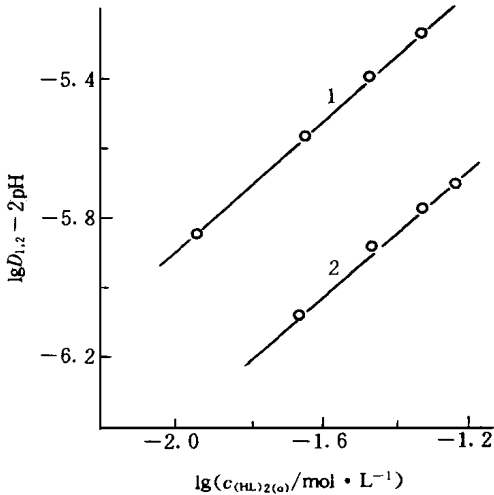


图 4 HBTPPTP 浓度变化对协萃反应的影响

$\alpha_{La} = 1.03 \text{ mmol/L}$ ; 1— $c_{HA} = 68.4 \text{ mmol/L}$ ;

2— $c_{HA} = 45.6 \text{ mmol/L}$

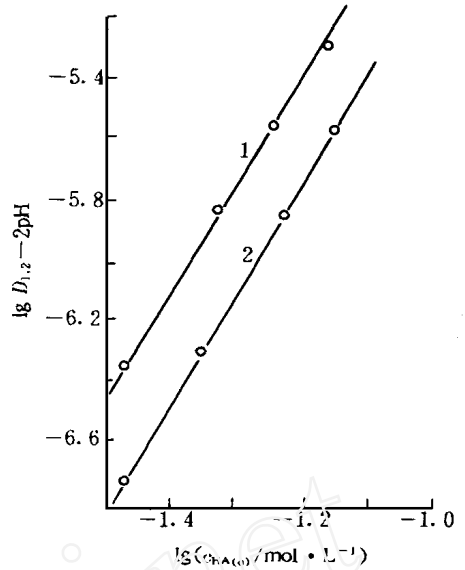


图 5 HPMBP 浓度变化对协萃反应的影响

$\alpha_{La} = 1.03 \text{ mmol/L}$ ; 1— $c_{(HL)_2} = 45.8 \text{ mmol/L}$ ;

2— $c_{(HL)_2} = 22.8 \text{ mmol/L}$



硝酸根离子参加了配位,这可能是由于 $NO_3^-$ 与 $La(III)$ 具有较强的配位能力,文献[7]也曾报道协萃剂中弱的金属硫键导致溶液中含氧酸根离子的共萃。从(1)式可以得到:

$$K_{1,2} = \frac{c_{LaNO_3 \cdot HL_2 \cdot A \cdot 2HA_{(a)}} \cdot c_{H^+}^2}{c_{La} \cdot c_{NO_3^-} \cdot c_{(HL)_{2(a)}} \cdot c_{HA_{(a)}}^3} = \frac{D_{1,2} \cdot Y \cdot c_{H^+}^2}{c_{(HL)_{2(a)}} \cdot c_{HA_{(a)}}^3} \quad (2)$$

式中, $D_{1,2} = c_{LaNO_3 \cdot HL_2 \cdot A \cdot 2HA_{(a)}} / \alpha_{La}$ ,络合度  $Y = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i c_{NO_3^-} / \beta_1 c_{NO_3^-}$ ,  $\beta_i$  值取自文献[8]。实验中固定离子强度为  $0.2 \text{ mol/kg}$ ,  $Y$  是常数,将(2)式两边同时取对数,得到(3)式:

$$\lg K_{1,2} = \lg D_{1,2} + \lg Y + 2 \lg c_{H^+} - \lg c_{(HL)_{2(a)}} - 3 \lg c_{HA_{(a)}} \quad (3)$$

将各值代入(3)式,计算出协萃反应的平衡常数  $\lg K_{1,2} = -0.42$ 。

### 2.3 温度对协萃反应的影响

在固定水相酸度、稀土离子浓度、萃取剂浓度的条件下,研究了温度对协萃反应的影响。结果表明,在  $293\text{--}308 \text{ K}$  的温度范围内, $D_{1,2}$  值基本不变,说明该体系受温度影响不明显。

### 2.4 饱和协萃配合物的 IR 谱

图 6 为 HBTPPTP-HPMBP 协同萃取  $La(III)$  的 IR 谱。由图 6 可知,配体 HBTPPTP 的 P=S 伸缩振动出现在  $608.8 \text{ cm}^{-1}$ ,在混合配体中移至  $603.9 \text{ cm}^{-1}$  处,最后移至协萃配合物中的  $612.3 \text{ cm}^{-1}$  处,配体 HPMBP 的 C=O 伸缩振动峰  $1602.7 \text{ cm}^{-1}$  移至混合配体的  $1600.7 \text{ cm}^{-1}$ ,最后移至协萃配合物中的  $1611.9 \text{ cm}^{-1}$ ,这是 HBTPPTP 和 HPMBP 与  $La(III)$  作用的

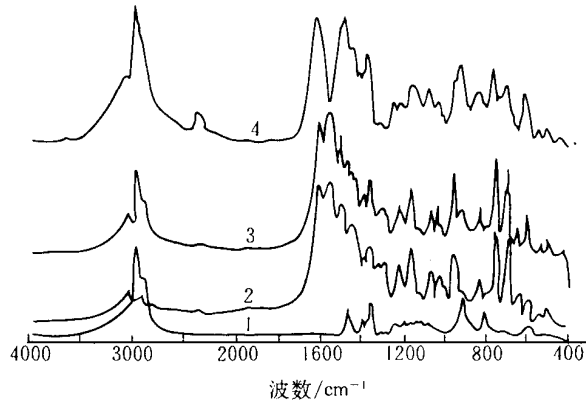


图 6 饱和协萃配合物的 IR 谱

1—HBTP PTP; 2—HPMBP;

3—HBTP PTP-HPMBP; 4—La-HBTP PTP-HPMBP

结果, 而且在协萃配合物的 IR 谱中, 出现配位硝酸根离子的 NO 伸缩振动  $\sigma$  ( $1237.4 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\delta$  ( $1475.0 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及  $\delta-\sigma$  ( $437.4 \text{ cm}^{-1}$ ), 再次证明  $\text{NO}_3^-$  与 La (III) 发生了配位。基于上述实验结果,  $\text{LaNO}_3 \cdot \text{HL}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HA}$  协萃配合物的可能构型如图 7 所示。

### 2.5 HBTP PP、HBTP PTP、HBTP PDTP (Cyanex 301) 与 HPMBP 组成的二元体系对三价稀土元素萃取性能比较

HBTP PP、HBTP PTP、HBTP PDTP 单独萃取稀土 (III) 的萃取能力是  $\text{HBTP PP} > \text{HBTP PTP} > \text{HBTP PDTP}$ , 符合软、硬酸碱原则。但是它们分别与 HPMBP 组成的二元体系只有 HBTP PP 和 HBTP PTP 具有协同效应, 并且单硫代后的 HBTP PTP 对三价重稀土存在反协同效应, 溶液中的硝酸根离子参与了配位, 双硫代的 HBTP PDTP 由于其极弱的萃取能力, 不具有协同效应。

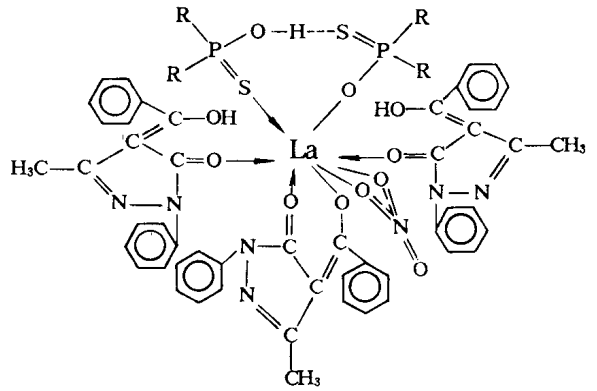
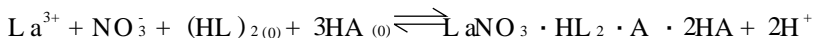


图 7  $\text{LaNO}_3 \cdot \text{HL}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HA}$  的可能构型

## 3 结 论

(1) 研究了 HBTP PTP (HL)-HPMBP (HA) 的苯溶液从硝酸介质中对三价稀土元素的协同萃取。结果表明, 对三价轻、中稀土具有协同效应, 而对三价重稀土则有反协同效应。

(2) 以 La (III) 为例, 确定了协萃配合物的组成为  $\text{LaNO}_3 \cdot \text{HL}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HA}$ 。协萃反应如下:



(3) 计算了协萃反应的平衡常数  $K_{1,2}$ , 并观测了饱和协萃配合物的 IR 谱。

## 参 考 文 献

- 1 李德谦, 牛 伟. HEHEHP 与 HPMBP 协同萃取稀土元素(III)的机理研究. 核化学与放射化学, 1990, 12(2): 92
- 2 孙 静, 李德谦. BTMPPA 与 HPMBP 协同萃取稀土元素(III)的研究. 应用化学, 1994, 11(4): 49
- 3 Yuan Meng, Luo Aiqing, Wang Chun, et al. Solvent Extraction of Lanthanides in Aqueous Nitrite Media by Cyanex 302. Acta Metall Sin, 1995, 8(1): 10
- 4 Komatsu Y, Freiser H. Extraction Separation of Tervalent Lanthanide Metals With Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)Phosphinic Acid. Anal Chim Acta, 1989, 227(2): 397
- 5 Bart HJ, Reidetschlagel JH. Purification of Bis(2-ethylhexyl)monothio phosphoric Acid. Hydrometallurgy, 1991, 26(3): 389
- 6 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 等. 核燃料萃取化学( I ). 螯合与中性络合协同萃取. 原子能科学技术, 1963, 7: 487
- 7 Rosalind MW, Gregory RC. Synergistic Solvent Extraction of Am(III) and Eu(III) With the Soft Donor Triisobutylphosphine Sulfide and Thenoyltrifluoroacetone. Solvent Extr Ion Exch, 1990, 8(4&5): 615
- 8 Erik H. Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part A. Oxford: Pergamon Press, 1982 121

## STUDY ON SYNERGISTIC EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS WITH HBTPP AND HPMBP

Kong Wei    Li Deqian

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

Zhang Xiuying    Wang Chaomin

*Department of Chemistry, He'nan Normal  
University, Xinxiang 453002*

### ABSTRACT

The synergistic extraction of rare earth elements from aqueous nitric acid with benzene solutions of bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)monothio phosphinic acid (HBTPP, HL) and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (HPMBP, HA) has been studied. The composition of the extracted complex of La(III) has been determined to be  $\text{LaNO}_3 \cdot \text{HL}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HA}$  by slope analysis and IR spectrophotometer analysis. The equilibrium constants have also been calculated.

**Key words**    Synergistic extraction    Rare earths    HBTPP    HPMBP