

含磷硫双功能团萃取剂的合成 及其萃取性能的研究

陈文浚 祝霖 杨远友 唐仕祥 张光煜

(四川大学化学系,成都 610064)

合成了9种烷硫基烷撑二烷基磷酸酯 $(R'O)_2P(O)(CH_2)_nSR''$,研究了它们从盐酸和硝酸溶液中对几种软、硬酸金属离子的萃取及取代基对萃取性能的影响。结果表明,这类萃取剂对软酸和硬酸金属离子如Pd(Ⅱ)和U(VI)均有良好的萃取能力,而对交界酸金属离子如Rh(Ⅲ)、Cd(Ⅱ)等几乎不萃取。萃取剂分子中,烷撑基 $((CH_2)_n)$ 中的碳原子数 n 是影响其萃取能力的主要因素,而取代基 R' 和 R'' 的大小,对其萃取能力的影响较小。

关键词 含磷硫双功能团萃取剂 萃取 软硬酸金属离子

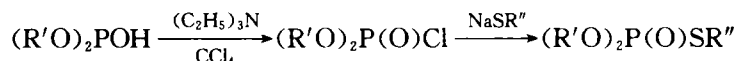
60年代以来,双功能团萃取剂的优良萃取性能引起了人们很大兴趣。含两个硬碱性功能团的萃取剂,如酰胺甲基二磷酸酯(CMP)、酰胺甲基氧化膦(CMPO)、烷基双磷酸酯(DP)、烷基双氧化膦(DPO)等的萃取性能,特别是对铜系和镧系元素的萃取,已被广泛研究^[1],并应用于核燃料后处理废液中萃取铜系和镧系元素的Purex流程^[2]。

本文旨在合成9种烷硫基烷撑二烷基磷酸酯 $(R'O)_2P(O)(CH_2)_nSR''$,简称SMP,当 R' 为 $n-C_6H_{13}$, $n=1$, R'' 为 $n-C_4H_9$ 时,记作SMP614,并研究这类化合物在盐酸和硝酸溶液中对U(VI)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)等11种不同软硬酸金属离子的萃取以及萃取剂结构对其萃取性能的影响。

1 实验部分

1.1 萃取剂的合成

$n=1$ 的萃取剂合成方法参见文献^[3]。 $n=0$ 的合成方法如下:

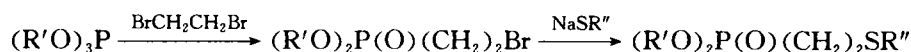


在与 $(C_2H_5)_3N$ 等摩尔存在下, $(R'O)_2POH$ 与过量 CCl_4 在室温反应3h,加 H_2O 溶解 $(C_2H_5)_3NHCl$ 后,蒸发除去过量 CCl_4 和反应生成的 $CHCl_3$ 。得到的 $(R'O)_2P(O)Cl$ 在 $<30^\circ C$ 下

收稿日期:1994-11-14 收到修改稿日期:1995-03-07

滴加到含等摩尔 NaSR'' 的 1,4-二氧六环溶液中,反应 3 至 4h。加过量水,用乙醚萃取 2 至 3 次。有机相用无水 Na_2SO_4 干燥后蒸去乙醚,剩余物减压蒸馏,得到淡黄色液体。

$n = 2$ 的合成方法为:



$(\text{R}'\text{O})_3\text{P}$ 与过量的 1,2-二溴乙烷在 160°C 回流 3h 后,蒸发除去反应产生的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 残余物减压蒸馏,中间产物 $(\text{R}'\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ 在 $<25^\circ\text{C}$ 下滴加到含等摩尔 NaSR'' 的 1,4-二氧六环溶液中,反应 3h 后,余下操作同前。

以上合成方法得到的 9 种产物 (SMP502、504、512、514、524、602、604、612、614), 经 IR、MS、 ^1H NMR、 ^{31}P NMR 和元素分析鉴定表明,纯度均在 98% 以上,可直接用于萃取性能研究。

1.2 萃取实验

1.2.1 试剂 萃取剂自制。磺化煤油,用工业煤油经浓硫酸磺化后,依次用 5% Na_2CO_3 、0.1 mol/l HCl 洗涤,用水洗至 $\text{pH} \sim 7$,无水 CaCl_2 干燥。其余试剂均为分析纯。

1.2.2 仪器 752 型分光光度计, WYX-402 型原子吸收分光光度计。

1.2.3 萃取方法 在磨口离心试管中加入水相和有机相各 2.0 ml, 振荡一定时间后离心分相,测定水相中金属离子浓度,用差减法计算其分配比。以偶氮胂 III 作显色剂,用分光光度法测定 UO_2^{2+} 、 Eu^{3+} 和 La^{3+} 的浓度。以 1.57 mol/l HCl 为参比,用 1 cm 石英比色皿在 315 nm 直接分光光度测定盐酸溶液中的 Au^{3+} 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Rh}(\text{III})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的浓度均用原子吸收分光光度法测定。

2 结果和讨论

2.1 从盐酸溶液中萃取

2.1.1 振荡时间对萃取的影响 SMP514 从盐酸溶液中萃取 $\text{U}(\text{VI})$ 和 $\text{Pd}(\text{II})$ 时,振荡时间对其分配比 D_{U} 和 D_{Pd} 的影响示于图 1。由图 1 可见,振荡 10 min 后,分配比不再发生变化。为确保萃取达到平衡,振荡时间均选择 20 min。

2.1.2 稀释剂的影响 附表列出稀释剂对 $\text{U}(\text{VI})$ 和 $\text{Pd}(\text{II})$ 分配比的影响。由附表可见, D_{U} 和 D_{Pd} 均随稀释剂的极性增加而减小。这一结果与中性配位萃取的规律是一致的。

附表 稀释剂对分配比的影响

稀释剂	介电常数 ϵ^{20}	D_{U}^1	D_{Pd}^2
1,2-二氯乙烷	10.36	6.53×10^{-2}	87
二甲苯	2.5	0.22	156
环己烷	2.02	0.67	372
正庚烷	1.92	0.82	379
煤油	2.1	0.81	372

注:1)水相: 1.24×10^{-3} mol/l UO_2Cl_2 -4 mol/l HCl, 有机相: 0.15 mol/l SMP514;

2)水相: 1.13×10^{-3} mol/l PdCl_2 -4 mol/l HCl, 有机相: 0.15 mol/l SMP514。

2.1.3 盐酸浓度的影响 水相中盐酸的初始浓度 c_{HCl} 对 UO_2^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Au^{3+} 和 Hg^{2+} 萃取分配比 D_{M} 的影响示于图 2-4。由图 2 可见,铀的分配比 D_{U} 随 c_{HCl} 增加而增加。不同结构的 SMP, 其萃取能力的次序为: $524 > 612 > 614 > 512 > 514 > 604 > 602 > 504 > 502$ 。 $n = 1$ 和 $n = 2$ 的

种 SMP 萃取 Pd(Ⅰ)的分配比的影响。由图 3 可见, D_{Pd} 随盐酸初始浓度增加而下降。其中 SMP524 和 SMP514 的下降趋势较明显, 但 $n = 0$ 的 SMP604 和 SMP502 在 $c_{HCl} \geq 3 \text{ mol/l}$ 以后, D_{Pd} 趋于一恒定值。上述 SMP 萃取能力的次序是: SMP524 > 514 >> 604 > 502。图 4 是 c_{HCl} 对 SMP514 萃取 Au(Ⅲ)和 Hg(Ⅰ)的分配比的影响。从图 4 可见, 随 c_{HCl} 增加, D_{Au} 在 $\sim 1 \text{ mol/l}$ 处有一不大的极大值, 然后缓慢下降; 而 D_{Hg} 则随 c_{HCl} 增加而急剧下降, 只有在 $c_{HCl} < 1 \text{ mol/l}$ 时,

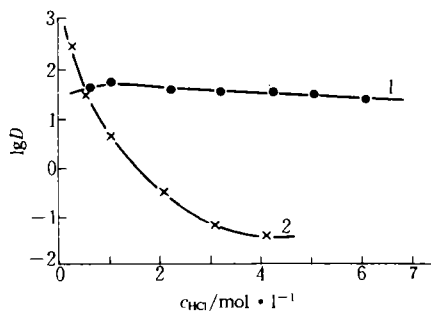


图 4 盐酸浓度对 Au(Ⅲ)和 Hg(Ⅰ)分配比的影响
水相: $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l AuCl}_3$ 或 $5.89 \times 10^{-4} \text{ mol/l HgCl}_2$;
有机相: $0.15 \text{ mol/l SMP514-1, 2-二氯乙烷}$ 。
1——Au(Ⅲ), 2——Hg(Ⅰ)。

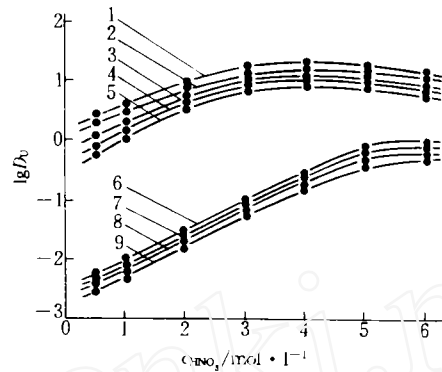


图 5 硝酸浓度对 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 分配比的影响
水相: $1.24 \times 10^{-3} \text{ mol/l UO}_2(\text{NO}_3)_2$;
有机相: $0.15 \text{ mol/l SMP-煤油}$ 。
1——SMP524, 2——SMP612, 3——SMP614,
4——SMP512, 5——SMP514, 6——SMP604,
7——SMP602, 8——SMP504, 9——SMP502。

SMP514 才能有效地萃取 Hg(Ⅰ)。

Pd(Ⅰ)、Au(Ⅲ)和 Hg(Ⅰ)的分配比随盐酸浓度增加而下降, 这是由于这类软金属离子易与 Cl^- 生成稳定的配阴离子 $\text{MCl}_4^{(4-n)-}$ 的缘故。其配合物稳定常数 β_4 分别为: 15.5、21.30、15.07。水相盐酸浓度增加, 形成配阴离子的趋势增加, 导致金属离子被 SMP 萃取的分配比下降。这一结果与 DHDECMP 从盐酸溶液中以离子缔合机理萃取 Pd(Ⅰ)时, D_{Pd} 随 c_{HCl} 增加而增加^[4] 的行为正好相反, 表明这两种萃取剂对 Pd(Ⅰ)的萃取机理是不同的。当 $n = 0$ 时, 盐酸浓度对 SMP 萃取 Pd(Ⅰ)的影响, 与二辛基硫醚萃取 Pd(Ⅰ)的影响相似。由此看来, 这种情况下 SMP 与 Pd(Ⅰ)形成单配位萃合物。

SMP 类萃取剂在 $c_{HCl} < 8 \text{ mol/l}$ 时, 对 Pt(Ⅳ)和交界金属离子如 Rh(Ⅲ)、Cu(Ⅰ)、Zn(Ⅰ)和 Cd(Ⅰ)的萃取分配比均在 10^{-2} 数量级, 表明这类萃取剂对交界金属离子的萃取能力很小。

2.2 从硝酸溶液中萃取

SMP 从硝酸溶液中萃取 UO_2^{2+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Pd^{2+} 时, 水相中硝酸初始浓度 c_{HNO_3} 对分配比 D_M 的影响示于图 5-7。由图 5 可以看出, 当 $n = 1$ 和 2 时, 铀的分配比 D_U 随 c_{HNO_3} 增加而增加, 在 $c_{\text{HNO}_3} > 4 \text{ mol/l}$ 时, D_U 略有下降, 其萃取能力比 TBP 大, 比 DHDECMP 稍小。当 $n = 0$ 时, D_U 随 c_{HNO_3} 增加而迅速增加, 在 $c_{\text{HNO}_3} > 5 \text{ mol/l}$ 时, D_U 的增加减缓, 其萃取能力小于 TBP。不同结构 SMP 的萃取能力的次序是: SMP524 > 612 > 614 > 512 > 514 >> 604 > 602 > 504 > 502。这一顺序与盐酸溶液中的顺序相同。比较图 2 和图 5 可以看出, 从盐酸溶液中萃取 U(Ⅵ)时, $n = 1$ 和 2 的 SMP 的分配比与 $n = 0$ 的 SMP 的分配比之间的差值, 随水相 c_{HCl} 增加而增大, 而

在硝酸溶液中这一差值随 c_{HNO_3} 增加而减小。

图 6 是 SMP612 和 SMP512 萃取 La(Ⅲ) 和 Eu(Ⅲ) 时, D_{La} 和 D_{Eu} 随水相硝酸浓度的变化。由图 6 可以看出:(1)随硝酸浓度增加,在 $c_{\text{HNO}_3} \sim 5\text{mol/l}$ 处, D_{La} 和 D_{Eu} 有一极大值;(2) D_{La} 比 D_{Eu} 高约一个数量级;(3)SMP612 的萃取能力略大于 SMP512;(4)SMP612 和 SMP512 对 La(Ⅲ) 和 Eu(Ⅲ) 的萃取能力均比 TBP 高约 2 个数量级。

图 7 是水相硝酸浓度对 SMP 萃取 Pd(Ⅱ) 的影响。由图 7 可以看出,随水相硝酸浓度 c_{HNO_3} 增加,在 $c_{\text{HNO}_3} \sim 4\text{mol/l}$ 处, Pd(Ⅱ) 的分配比 D_{Pd} 有一极大值。不同 SMP 萃取能力的次序是: $\text{SMP524} > \text{514} > \text{614} \gg \text{604}$ 。值得注意的是 SMP604 在 $c_{\text{HNO}_3} = 1-6\text{mol/l}$ 范围,对 Pd(Ⅱ) 也有相当强的萃取能力($D_{\text{Pd}} > 20$),而在此范围 U(VI) 的分配比 $D_{\text{U}} < 1$ 。如 $c_{\text{HNO}_3} = 3\text{mol/l}$ 时, $D_{\text{U}} \approx 0.1$, 而 $D_{\text{Pd}} \approx 50$ 。SMP604 的这一性质可望在高燃耗动力堆燃料后处理中分离铈和钷及钷的回收中得到应用。

从硝酸溶液萃取 Pd(Ⅱ) 时, SMP 类萃取剂的行为与 DHDECMP^[5] 的有显著不同:(1)前者的萃取能力比后者高得多;(2)CMP 类萃取剂萃取 Pd(Ⅱ) 时, D_{Pd} 随 c_{HNO_3} 增加而下降,而 SMP 类萃取剂萃取 Pd(Ⅱ) 时, D_{Pd} 在 $\sim 4\text{mol/l}$ 有一极大值。与软碱性萃取剂二辛基硫醚(DOS)相比, $n = 1$ 和 2 的 SMP 对 Pd(Ⅱ) 的萃取能力与 DOS 差不多,但萃取动力学性能却好得多。因此在贵金属的湿法冶金中, SMP 类萃取剂可望有良好的应用前景。

硫醚在一定条件下可被氧化为亚砷,后者又歧化为砷和硫醚^[6]。为了考察 SMP 的化学稳定性,以纯的 SMP512 与 5mol/l HNO_3 在室温振荡 24h 后,测得其红外吸收谱与未与 HNO_3 平衡过的 SMP512 的一致,亚砷在 $1060-1040\text{cm}^{-1}$ 和砷在 $1350-1330\text{cm}^{-1}$ 及 $1160-1120\text{cm}^{-1}$ 的强特征吸收峰均未出现,表明在上述实验条件下 SMP 是稳定的。

3 结 论

(1)SMP 类萃取剂分子中含一个软碱性功能团—S—和一个硬碱性功能团P=O,它对软酸金属离

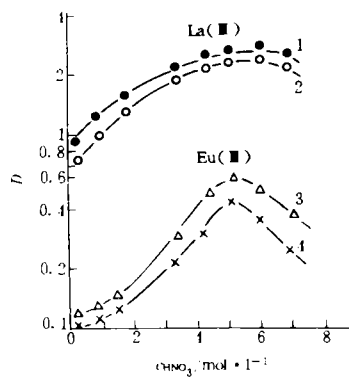


图 6 硝酸浓度对 D_{La} 和 D_{Eu} 的影响
水相: $3.25 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 或 $2.50 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$;
有机相: 0.15mol/l SMP-煤油,
1,3 --- SMP612; 2,4 --- SMP512.

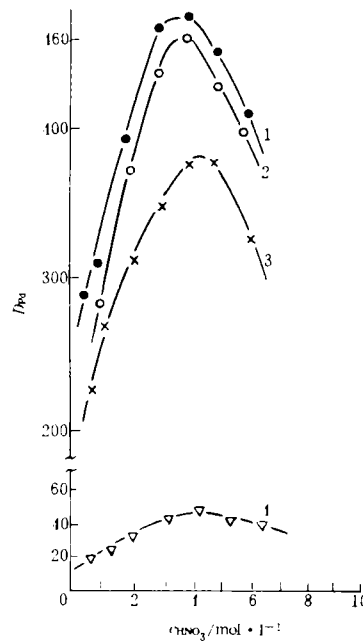


图 7 硝酸浓度对 Pd(Ⅱ) 萃取的影响
水相: $1.13 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$;
有机相: 0.15mol/l SMP-煤油;
1 --- SMP524, 2 --- SMP514,
3 --- SMP614, 4 --- SMP604

子如 Pd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)等有良好的萃取能力,对硬酸金属离子如 U(VI)、La(Ⅲ)等也有一定萃取能力,对交界酸金属离子 Rh(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)等则几乎不萃取。

(2)SMP 分子结构中,影响其萃取能力的主要因素是桥撑链的碳原子数 n ,本文研究的结果表明,萃取能力大小的次序是: $n = 2 > n = 1 \gg n = 0$;取代基 R'和 R''对 SMP 的萃取能力影响较小。

(3)萃取剂分子中同时引入硫醚和磷酰基后,保持了硫醚对软酸金属离子的优良萃取能力,并大大改善了其萃取动力学性能;另一方面, $-(CH_2)_n-SR''$ 取代 $(RO)_3PO$ 中的一个 RO 基后,加强了 P=O 的配位能力,使其对硬酸金属离子的萃取能力比相应的三烷基磷酸酯高。

(4)SMP 类萃取剂有良好的热稳定性和化学稳定性,可望在贵金属湿法冶金、动力堆燃料后处理中铀和钚的分离、后处理废液中钚的回收等领域得到应用,也可根据其对软、硬金属离子萃取能力的特点,在其它领域开发利用。

四川大学分析测试中心刘华骥、邓万卉、祝小红等同志,在萃取剂的核磁共振、质谱、红外等波谱分析中给予大力帮助,谨此表示诚挚谢意。

参 考 文 献

- 1 Schulz WW, Nevratil JD. Bifunctional Organophosphorus Liquid-Liquid Extraction Reagents: Development and Applications. *Sep Sci Technol*, 1984-1985, 19(11&12):927.
- 2 Horwitz EP, Kalina DG, Vandegrift GF, et al. A Process for the Extraction of Transuranic Elements From Nitric Acid Wastes Utilizing Purex Solvent. *Solvent Extr Ion Exch*, 1985, 3(1):75.
- 3 Петров КА, ПЧаязов ВА, Пастухова ИВ. Простой Метод Синтеза О-(Диалкоксифосфинилметил) Фенилсулфонатов. *Жох*, 1975, 46(6):1413.
- 4 Chen WJ, Wang YL, Li JZ. Extraction of Palladium (Ⅱ) With DHDECMP. In: Zheng YL Xu JZ, ed. *Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88)*. Beijing: International Academic Publishers, 1988. 208-212.
- 5 McIsaac LD. The Extraction of TcO_4^- and Pd(Ⅱ) by Dihexyl-N,N-Diethylcarbamoylmethylphosphonate From Nitric Acid. *Sep Sci Technol*, 1982, 17(2):387-405.
- 6 Paine RT, Conary GS, Russell AA, et al. Synthesis of Polyfunctional Organophosphonate Ligands. *Solvent Extr Ion Exch*, 1989, 7(5):767.

SYNTHESIS OF BIFUNCTIONAL EXTRACTANTS CONTAINING PHOSPHORUS AND SULFUR AND STUDIES ON EXTRACTING PROPERTIES

CHEN WENJUN ZHU LIN YANG YUANYOU

TANG SHIXIANG ZHANG GUANGYU

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

ABSTRACT

The nine products of dialkyl-N,N-alkylsulfidoalkyl phosphonates, $(R'O)_2P(O)(CH_2)_nSR''$, have been synthesized and investigated on extractability for various hard and soft metal ions from HCl and HNO_3 acid. The effect of substituting groups of extractant molecules are all studied. The results show that some soft and hard metal ions, e. g. Pd (I) and U (VI), could be extracted effectively, but for borderline metal ions, e. g. Rh (III), couldn't be extracted. The primary factor determining the extractability of these extractants is the number of carbon ions in alkyl group $-(CH_2)_n-$, the substitution of R' and R'' is only a less important factor.

Key words Bifunctional extractant Extraction Hard and soft metal ions

学术会议消息

全国核化工青年学术交流会在北戴河召开

中国核学会核化工分会于1995年8月8日-12日在中国原子能科学研究院北戴河休养所召开了“全国核化工中青年学术交流会”。这是全国核化工中青年科技工作者的一次聚会,也是他们展示聪明才智的机会。来自全国12个单位共46名代表参加了大会。核化工分会理事长何建玉研究员致开幕词,核化工老前辈傅依备研究员和中科院院士王方定研究员应邀出席并作了既热情洋溢又语重心长的讲话。中国核学会居克飞研究员宣读了中国核学会理事长钱皋韵研究员的贺信,中核总科技局郑华铃处长作了“核化工的发展和任务”的报告。这些核化工的老前辈们从科学救国到科教兴国,从两弹过关期间核化工领域作出的重大贡献到目前面临的任务等不同角度,真诚地希望核化工领域中的青年科技工作者发扬传统、继往开来、迎接挑战、克服困难,努力完成肩负的历史重任。

会议收到论文39篇,内容涉及乏燃料后处理17篇,核废物处理处置8篇,核燃料转化7篇,其他(包括民用技术)等7篇。会议中交流29篇。报告重点突出、层次分明,会议气氛热烈,本次会议共评出四篇优秀论文,另有四篇论文受到大会表扬。

交流会于8月12日上午闭幕。中科院院士核化工分会顾问王方定研究员致闭幕词,并为优秀论文报告者颁发了荣誉证书。中青年代表李朝端、朱志瑄、王建晨等在闭幕式上发了言,他们感谢老一辈科学家的辛勤培养和学会给他们的这次机会,表示要再接再厉,奋发上进,学习前辈的奉献精神,努力做好各项工作。

中国原子能科学研究院
章泽甫 供稿