

文章编号:0253-9950(2008)03-0152-04

N-吡咯烷基-2-吡啶甲酰胺与 1, 10-菲啰啉 对 U(VI) 的协同萃取

程 倩¹, 李 玉², 包伯荣³, 曹卫国³, 刘志明¹

1. 东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 东北林业大学 理学院, 哈尔滨 150040;
3. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200444

摘要:研究了 *N*-吡咯烷基-2-吡啶甲酰胺(NPPFA)与 1, 10-菲啰啉(1, 10-phenanthroline, phen)在硝酸介质中对 U(VI)的协同萃取行为。以二氯乙烷为稀释剂,考察了 NPPFA 的摩尔分数、水相 pH 值、盐析剂浓度及温度对萃取分配比的影响。结果表明,NPPFA 与 phen 有显著的协萃作用;当 pH 大于 2.2 时,萃取体系易发生乳化现象;盐析剂的加入可以大大提高萃取效率。并用斜率法确定了萃合物的组成为 $UO_2(NO_3)_2 \cdot NPPFA \cdot phen$ 。

关键词:NPPFA; 1, 10-菲啰啉; 协同萃取; U(VI)

中图分类号:O614.62 **文献标志码:**A

Synergistic Extraction of U (VI) With NPPFA and Phen

CHENG Qian¹, LI Yu², BAO Bo-rong³, CAO Wei-guo³, LIU Zhi-ming¹

1. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;
2. Science College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;
3. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract: The synergistic extraction of U(VI) from nitric acid solution into mixture of 1-(2-pyridyl)-1-pyrrolidyl-1-methanone (NPPFA) and 1, 10-phenanthroline (phen) in dichloride ethane was studied. The influences of mole fraction of NPPFA, value of pH, the concentration of salting-out agent and temperature on the distribution ratio were discussed. The results show that NPPFA and phen give strong synergism and the distribution ratio of U(VI) is high by introducing salting-out agent. The formula of synergistic extraction compounds determined by slope analysis method is $UO_2(NO_3)_2 \cdot NPPFA \cdot phen$.

Key words: NPPFA; phen; synergistic extraction; U(VI)

Musikas 等^[1]早在 20 世纪 80 年代就提出含 N 软配位原子的萃取剂能有效地分离镧系和锆系元素。Bethon^[2]曾在 1996 年合成了几种含 N 软配体的吡啶酰胺类萃取剂,并且发现此类萃取

剂对锆系、镧系有较好的分离效果。然而由于合成的此类萃取剂在萃取过程中易出现三相,在应用时受到了限制,为解决此问题,文献[3]合成了 *N*-吡咯烷基-2-吡啶甲酰胺(NPPFA)萃取剂,并

报道了其对于 U(VI) 的萃取行为。1, 10-菲啰啉 (1, 10-phenanthroline, phen) 也是含“N”软配位的中性萃取剂, 它与中性或酸性螯合萃取剂有良好的协同萃取效应^[4-8], 但是研究 NPPFA 和 phen 的协同萃取还未见有报道。本工作拟以 1, 10-菲啰啉为协萃剂, 系统研究 NPPFA-1, 10-菲啰啉/二氯乙烷体系在硝酸介质中对 U(VI) 的萃取行为, 并对萃合物的化学组成进行测定和讨论。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N-吡咯烷基-2-吡啶甲酰胺(NPPFA)按照文献^[3]合成, 其纯度高于 98%, 能直接用于萃取实验; 硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 纯度高于 99%; 1, 10-菲啰啉、1, 2-二氯乙烷、偶氮胂(III)、2, 4-二硝基苯酚、硝酸等, 均为分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司。

DJZ-2 型康氏恒温振荡器, 江苏盐城市龙岗医疗器械厂; 722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; PHS-2C 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂; 800 型离心分离器, 上海第三分析仪器厂; TG328B 型半自动电光分析天平, 感量 0.1 mg, 上海第三分析仪器厂。

1.2 实验方法

先配制一定浓度的 NPPFA-1, 10-菲啰啉的二氯乙烷溶液, 在萃取水相金属离子之前, 先与相同酸度的水相(不含金属离子)振荡 10 min, 使之预平衡, 配制的水相酸度在萃取前用复合 pH 电极测量其酸度。

在 10 mL 磨口离心试管中萃取 U(VI)。有机相和水相的体积比为 1:1。在康氏振荡器上振荡 30 min 达平衡后离心分离, 用偶氮胂(III)^[9]分析水相 U(VI) 的浓度。有机相中 U(VI) 的浓度用差减法求得, 计算出 U(VI) 的分配比。除温度效应外, 其它实验均在 (298 ± 1) K 下进行。

2 结果和讨论

2.1 NPPFA 和 phen 对 U(VI) 的协萃

phen 对 U(VI) 的萃取易形成三相。NPPFA 对 U(VI) 的萃取效率较低^[3], 但二者混合后对 U(VI) 的萃取明显提高。实验中固定水相 UO_2^{2+} 的浓度为 5×10^{-4} mol/L, pH=2.04, 同时改变 NPPFA 和 phen 的浓度, 但两者总浓度保持在

0.25 mol/L, 二元协萃体系的协萃图示于图 1。由图 1 可知, 在本实验条件下, NPPFA 和 phen 对 U(VI) 有明显的协同效应。当 NPPFA 的摩尔分数($x(\text{NPPFA})$)为 0.5 时, 对 U(VI) 的萃取分配比最大; 当 $x(\text{NPPFA}) < 0.5$ 时, 随着 NPPFA 浓度的增加, 萃取分配比增加, 这主要是因为二者对 U(VI) 的萃取有协同作用; 当 $x(\text{NPPFA}) > 0.5$ 时, 分配比开始随着 NPPFA 浓度的增加而快速下降, 这是因为虽然 NPPFA 的浓度增加, 而 phen 的浓度太小, 协萃作用明显减弱。

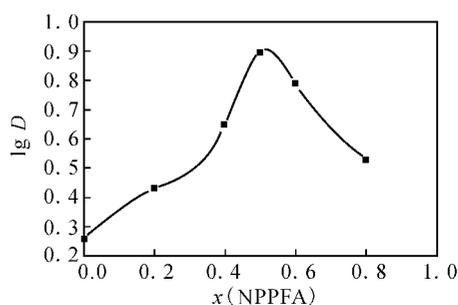


图 1 NPPFA 和 phen 对 U(VI) 的协同萃取

Fig. 1 Synergistic extraction U(VI) with NPPFA and phen

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4}$ mol/L, pH=2.04,
 $c(\text{NPPFA})_{(0)} + c(\text{phen})_{(0)} = 0.25$ mol/L, 30 min,
 (298 ± 1) K, 稀释剂(Diluent): 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$

2.2 水相 pH 值对 U(VI) 萃取分配比的影响

恒定其他条件, 考察了水相酸度对 U(VI) 萃取分配比的影响, 结果示于图 2。由图 2 可看出, 在硝酸浓度为 1 mol/L 时, NPPFA-phen/二氯乙烷体系对 U(VI) 的萃取分配比几乎为零, 这可能是由于吡啶环上 N 原子的亲质子性, 在高酸度下增加了吡啶酰胺的水溶性。由图 2 可看出, U(VI) 的萃取分配比随水相 pH 增加而增加, 这主要可能是因为酸度降低, 增加了萃取剂在有机相中的溶解度。且当 $\text{pH} > 2.2$ 时, NPPFA-phen/二氯乙烷体系萃取 U(VI) 时易发生乳化现象。

2.3 温度对 U(VI) 萃取分配比的影响

恒定萃取剂浓度(0.15 mol/L)、phen 浓度(0.1 mol/L)、U(VI) 浓度(5×10^{-4} mol/L)、水相 pH 值(2.04)等实验条件, 温度对协萃体系 U(VI) 的萃取分配比影响示于图 3。由图 3 可以看出, 萃取 U(VI) 时, D 随温度的升高而减小, 且 $\lg D - \lg 1/T$ 之间呈现良好的线性关系, 经最小二乘法拟合后得到相关系数为 0.995, 根据 Van't Hoff

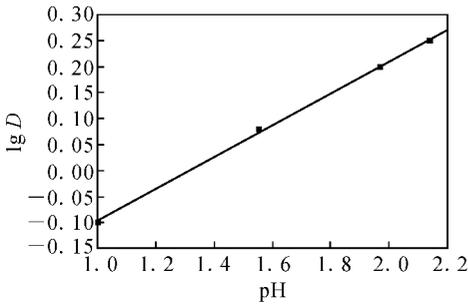


图 2 pH 值对 U(VI) 的萃取分配比的影响

Fig. 2 Effect of pH on the synergistic distribution ratio of U(VI)

$c(\text{NPPFA})_{(o)} = 0.15 \text{ mol/L}$, $c(\text{phen})_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$,
30 min, $(298 \pm 1) \text{ K}$, $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
稀释剂(Diluent): 1, 2-C₂H₅Cl₂

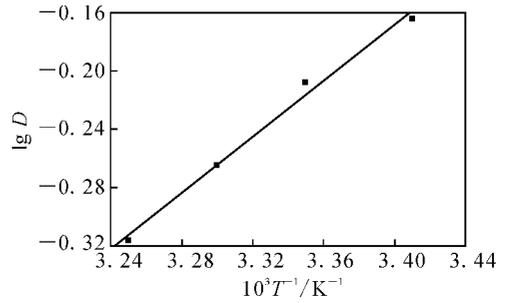


图 3 温度对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the synergistic distribution ratio of U(VI)

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{NPPFA})_{(o)} = 0.15 \text{ mol/L}$, $c(\text{phen})_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$,
30 min, pH=2.04, 稀释剂(Diluent): 1, 2-C₂H₅Cl₂

方程 $\partial(\lg K_{s,e})/\partial(1/T) = -\Delta H^\circ/2.303R$, 因为在整个萃取过程中, NPPFA 和 phen 浓度远大于 U(VI) 浓度且维持 NO_3^- 及 H^+ 浓度不变, 所以可从 $\lg D-1/T$ 关系求得 $\Delta H^\circ = -2.97 \text{ kJ/mol}$ 。说明此协萃体系对 U(VI) 的萃取反应为放热反应, 降低温度有利于萃取反应的进行。

2.4 盐析剂浓度对 U(VI) 萃取分配比的影响

在恒定 NPPFA 浓度为 0.15 mol/L, phen 浓度为 0.1 mol/L, U(VI) 浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 水相 pH 值为 2.04 等实验条件下, 考察了盐析剂 LiNO_3 的浓度对协萃体系萃取 U(VI) 分配比的影响, 结果示于图 4。由图 4 可知, 盐析剂 LiNO_3 在该体系中有明显的盐析效应。这主要是因为 在 LiNO_3 中 Li^+ 在水溶液中发生强烈的水合作用, 吸收了一部分水分子, 使得水溶液中自由水分子的量减少, 因而被萃物在水中的浓度相应增加, 有利于萃取。此外, LiNO_3 的加入增加了 NO_3^- 的浓度, 具有同离子效应, 使得 U(VI) 的萃取分配比增加。

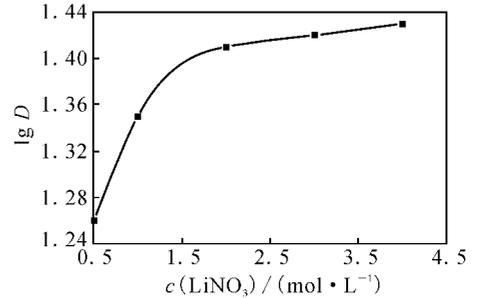
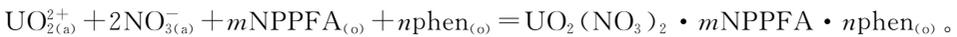
图 4 LiNO_3 浓度对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 4 Effect of salting-out agent concentration on distribution ratio of U(VI)

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{NPPFA})_{(o)} = 0.15 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{phen})_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$, 30 min, pH=2.04,
 $(298 \pm 1) \text{ K}$, 稀释剂(Diluent): 1, 2-C₂H₅Cl₂

2.5 萃合物组成的确定

假设 NPPFA 和 phen 对 U(VI) 的协萃反应为:



其表观平衡常数 $K_{s,e}$ 为:

$$K_{s,e} = \frac{c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{NPPFA} \cdot n\text{phen})_{(o)}}{c(\text{UO}_2^{2+})_{(a)} \cdot c^2(\text{NO}_3^-)_{(a)} \cdot c^m(\text{NPPFA})_{(o)} \cdot c^n(\text{phen})_{(o)}} \\ = \frac{D}{c^2(\text{NO}_3^-)_{(a)} \cdot c^m(\text{NPPFA})_{(o)} \cdot c^n(\text{phen})_{(o)}} \quad (1)$$

公式(1)未考虑 pH 值的影响。

对上式进一步整理得到:

$$\lg D = \lg K_{s,e} + 2\lg c(\text{NO}_3^-)_{(a)} + m\lg c(\text{NPPFA})_{(o)} + n\lg c(\text{phen})_{(o)} \quad (2)$$

据(2)式, 实验中, 若维持水相组成和有机相 phen 浓度不变, 单独改变有机相 NPPFA 的浓度, 研究 NPPFA 的浓度变化对 U(VI) 萃取平衡的影响, 结果示于图 5。由图 5 可知, $\lg D$ 与 $\lg c(\text{NPPFA})_{(o)}$ 之间呈现良好的线性关系, 拟合直线斜率为 0.86, 即 $m \approx 1$ 。同理, 维持有机相 NPPFA 浓度和水相组成不变, 单独改变有机相 phen 浓度, 研究 phen 的浓度变化对 U(VI) 萃取平衡的影响, 结果示于图 6, 由图 6 可知, $\lg D$ 与 $\lg c(\text{phen})_{(o)}$ 同样呈现良好的线性关系且斜率为 1.04, 即 $n \approx 1$, 故萃合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NPPFA} \cdot \text{phen}$ 。因此萃取反应为:

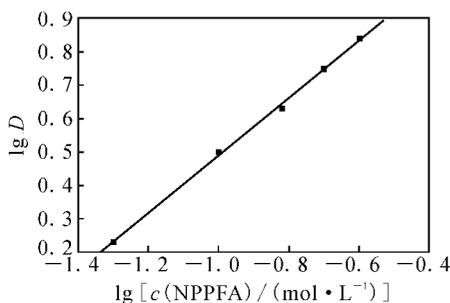
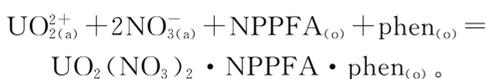


图 5 NPPFA 的浓度对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of NPPFA on the synergistic distribution ratio of U(VI)

$$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L,}$$

$$c(\text{phen})_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L, 30 min,}$$

(298±1) K, pH=2.04, 稀释剂 (Diluent): 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$

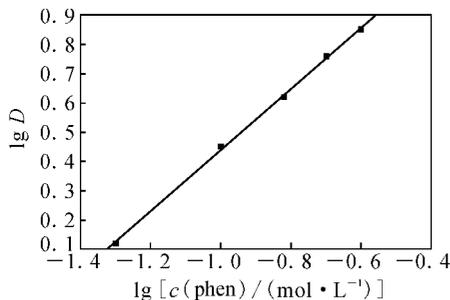


图 6 phen 浓度对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of phen on the synergistic distribution ratio of U(VI)

$$c(\text{UO}_2^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L,}$$

$$c(\text{NPPFA})_{(o)} = 0.15 \text{ mol/L, 30 min,}$$

(298±1) K, pH=2.04, 稀释剂 (Diluent): 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$

3 结 论

(1) 含 N 软配位萃取剂 NPPFA 和螯合类萃取剂 1, 10-菲啰啉在二氯乙烷体系中协同萃取 U(VI) 时有明显的协萃效应。

(2) 通过考察温度对协萃 U(VI) 萃取分配比的影响, 证明该协萃反应是一个放热反应, 降低温度有利于对 U(VI) 的萃取。

(3) 盐析剂的加入可明显提高对 U(VI) 的萃取效率。

(4) 在本实验条件下, 测得 $\lg D$ 与 $\lg c(\text{NPPFA})_{(o)}$ 及 $\lg D$ 与 $\lg c(\text{phen})_{(o)}$ 呈现良好的线性关系, 且直线的斜率都接近于 1, 因此初步确定该协同体系萃合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NPPFA} \cdot \text{phen}$ 。

参考文献:

- [1] Musikas C. Actinide-Lanthanide Group Separation Using Sulfur and Nitrogen Donor Extractant; Actinide-Lanthanide Separation Proceeding of an International Symposium, Honolulu, 16-22, December, 1984 [C]. Singapore: World Scientific Publish, 1984; 19-30.
- [2] Berthon L, Cordier P Y, Bonvous F, et al. Recent Advances in the Actinides (III) / Lanthanides (III) Separation by the Use of Picolinamide Extractants [C] // Anon ISEC, Melbourne Australia, 1996.
- [3] 程 倩, 包伯荣, 曹卫国, 等. 新型吡啶酰胺的合成及萃取 U(VI) 的性能研究 [J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(2): 171-174.
- [4] 丁中涛, 赵 焱, 刘松愈. 1-苯基-3-甲基-4-(α 呋喃甲酰基)-5-吡啶酮与含 N 中性萃取剂对镧 (III) 的协同萃取 [J]. 化工冶金, 1998, 19(2): 122-127.
- [5] 陈蔚燕, 包伯荣, 曹卫国, 等. HCBMPPT/1, 10-Phen/氯仿协同萃取 Eu^{3+} 的研究 [J]. 铀矿冶, 2007, 26(2): 101-104.
- [6] Imura H, Ebisawa M, Kato M, et al. Novel Synergism by Complex Ligands in Solvent Extraction of Rare Earth Metals (III) With β -Diketones [J]. J Alloys Compd, 2006, 408-402: 952-957.
- [7] Atanassova M, Dukov Ivan L. Synergistic Solvent Extraction and Separation of Trivalent Lanthanide Metals With Mixtures of 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-2-Pyrazolin-5-One and Aliquat336 [J]. Sep Purif Technol, 2004, 40: 171-176.
- [8] 刘德敏, 刘翔峰, 杨裕生. 5, 7-二溴-8-羟基喹啉与含 N 协配体对镧和铈的萃取研究 [J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(3): 13-19.
- [9] 董灵英. 铀的分析化学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 65.