

# PMCBP 与中性萃取剂对铈的协同萃取

周梅村 孙晓宇 毛家骏

(同济大学化学系, 上海 200092)

研究了 1-苯基-3-甲基-4-(2-氯苯甲酰基)吡唑酮-5 (PMCBP) 与三辛基氧化膦 (TOPO)、二正辛基亚砷 (DO SO)、二环己基亚砷 (DCyHSO) 和磷酸三丁酯 (TBP) 的二甲苯溶液从盐酸介质中对铈的协同萃取, 实验证实有明显的协萃效应。采用斜率法测定了 PMCBP 单独和协萃铈的配合物组成, 它们分别为  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}$  (B 为 TOPO、DO SO、DCyHSO、TBP)。计算了它们的萃取平衡常数, 讨论了协萃机理。

关键词 铈 PMCBP 中性萃取剂 协同萃取

在无机和放射化学分析和分离中,  $\beta$ 二酮类萃取剂仍是目前最常用的螯合萃取剂之一。1959 年 Jensen 制得 PMBP 后, 国内外很多学者致力于合成和研究各种 4-酰代吡唑酮萃取剂。1-苯基-3-甲基-4-(2-氯苯甲酰基)吡唑酮-5 (PMCBP) 的 4-位相连基团的苯环上有氯存在, 使其烯醇式具有较强酸性, 其萃取性能明显优于 PMBP。本文旨在 PMCBP 与中性和酸性萃取剂协萃铈 (VI)<sup>[1,2]</sup> 的基础上对中稀土铈 (III) 的萃取作进一步研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

PMCBP, 参照文献[3]方法合成, 经乙醇加水重结晶得无色晶体, 减压下干燥, 测得熔点为 149—150 ; TOPO 为德国 Emek 产品, 熔点为 54—55 ; DO SO 为天津化学试剂三厂分析纯产品, 熔点为 72—73 ; DCyHSO, 本实验室合成, 纯化后熔点为 85—86 ; TBP 为分析纯, 经进一步纯化后使用。EuCl<sub>3</sub> 溶液, 用光谱纯 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (上海跃龙有色金属公司产品) 溶于盐酸中制得。其他试剂均为分析纯。所有水溶液均用二次蒸馏水配制。

### 1.2 实验条件

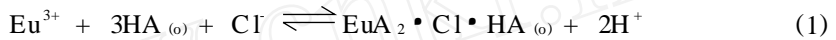
萃取平衡实验在带有磨口玻璃塞的平衡试管中进行, 相比为 1 : 1 (V/V), 在康氏振荡器上振荡 1 h, 离心分相。水相铈浓度用铈试剂 III 作显色剂, 在 722 型光栅分光光度计上进行比色测定。有机相铈浓度用差减法求得。使用 PHS-3C 型精密酸度计测定水相的 pH。实验温度为

( $25 \pm 1$ )。维持水相离子强度  $I = 0.10 \text{ mol/kg}$ 。水相初始铕浓度为  $0.103 \text{ mmol/L}$ 。所列数据为 2 次以上实验的平均值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 斜率法研究 PMCBP-二甲苯溶液从盐酸介质中对铕的萃取

固定离子强度  $I$ 、萃取温度  $t$ 、水相 pH, 改变萃取剂 PMCBP (HA) 浓度, 以  $\lg D_A$  ( $D_A$  为铕在 PMCBP 中的分配比) 对  $\lg c_{\text{HA}(\text{o})}$  作图 (图 1)。在 4 个固定的 pH 值下, 直线斜率均为 3.0, 相关系数  $r = 0.996$ 。固定  $t$ 、 $I$ 、 $c_{\text{HA}(\text{o})}$ , 改变 pH, 以  $\lg D_A$  对 pH 作图 (图 2), 在固定的 3 个  $c_{\text{HA}(\text{o})}$  值下, 均得斜率为 2.0 的直线。因而在盐酸介质中, 生成萃合物的组成应为  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$ 。这一结果与参考文献 [4, 5] 的实验结果是一致的。萃取平衡反应为:



$$K_A = \frac{c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}(\text{o})} \cdot c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Eu}^{3+}} \cdot c_{\text{HA}(\text{o})}^3 \cdot c_{\text{Cl}^-}} \quad (2)$$

式中, 下标“(o)”表示有机相(下同),  $K_A$  为铕的表观萃取平衡常数, 由实验数据可求得  $\lg K_A = -0.129$ 。

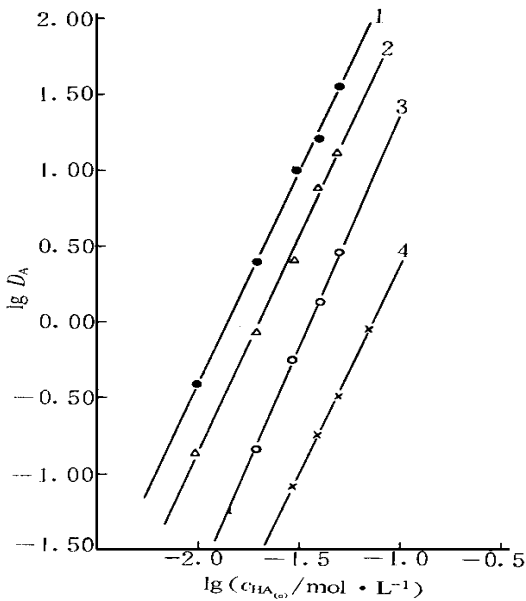


图 1  $\lg D_A$  与  $\lg c_{\text{HA}(\text{o})}$  关系图

$I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ; pH: 1—3.00,  
2—2.80, 3—2.37, 4—1.95

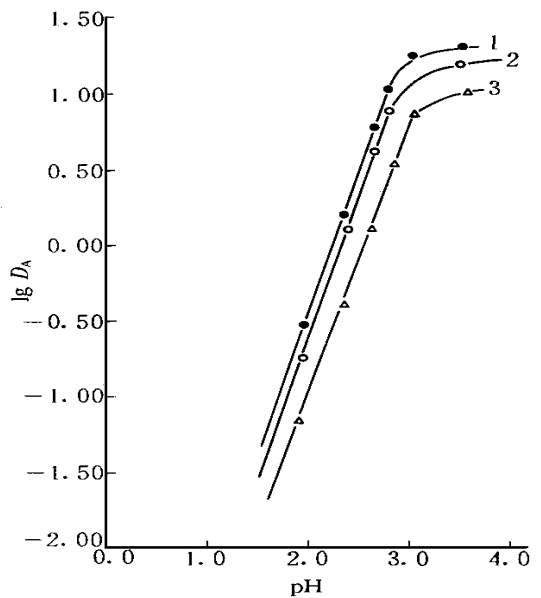


图 2  $\lg D_A$  与 pH 关系图

$I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $c_{\text{HA}(\text{o})} / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  
1—5.00, 2—4.00, 3—3.00

### 2.2 PMCBP 与中性萃取剂对 Eu(III) 的协同萃取

二元协萃体系中总分配比  $D = D_A + D_B + D_{AB}$ , 其中  $D_B$  为铕在中性萃取剂中的分配比,  $D_{AB}$  为铕在协同萃取时的分配比。在本实验所选定的实验条件下,  $D_B = 0$ , 则  $D_{AB} = D - D_A$ 。

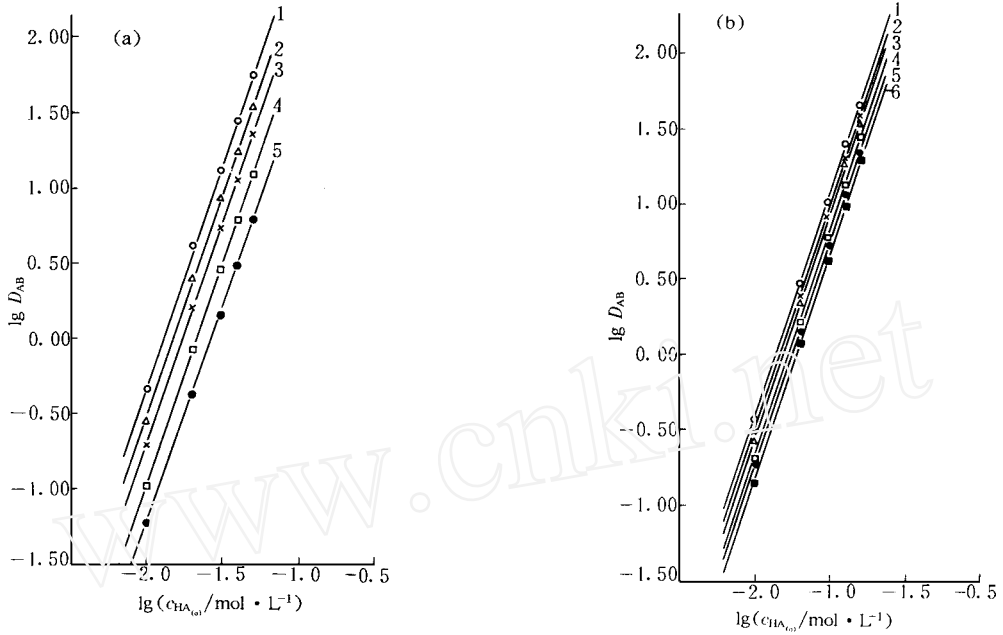


图 3 lg D<sub>AB</sub> 与 lg c<sub>CHA(0)</sub> 关系图

(a):  $I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $c_{\text{CHCl}_3} = 0.20 \text{ mol/L}$ ;  
 $c_{\text{TOPO}(0)} / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1—5.00, 2—3.00,  
 3—2.00, 4—1.00, 5—0.500

(b):  $I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $\text{pH} = 1.53$ ;  
 $c_{\text{B}(0)} / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1—DO SO: 5.00,  
 2—DCyHSO: 5.00, 3—TBP: 5.00, 4—DO SO: 3.00,  
 5—DCyHSO: 3.00, 6—TBP: 3.00

固定  $k, I, c_{\text{B}(0)}, \text{pH}$ ,  
 改变  $c_{\text{CHA}(0)}$ , 以  $\lg D_{\text{AB}}$  对  
 $\lg c_{\text{CHA}(0)}$  作图(图 3)。4 个  
 协萃体系均得斜率为  
 2.0—2.3 直线, 线性相  
 关系数  $r = 0.998$ 。固定  
 $k, I, c_{\text{CHA}(0)}, c_{\text{B}(0)}$ , 改变  
 $\text{pH}$ , 以  $\lg D_{\text{AB}}$  对  $\text{pH}$  作图  
 (图 4)。三个协萃体系均  
 得到斜率为 2.0 的直  
 线。这说明在协萃配  
 合物分子中有二个 HA  
 分子参与。固定  $k, I, c_{\text{CHA}(0)},$   
 $\text{pH}$ , 改变  $c_{\text{B}(0)}$ , 以  $\lg D_{\text{AB}}$   
 对  $\lg c_{\text{B}(0)}$  作图(图 5a,  
 5b)。4 个协萃体系均  
 得到斜率为 1.0—1.2 的  
 直线, 相关系数  $r$

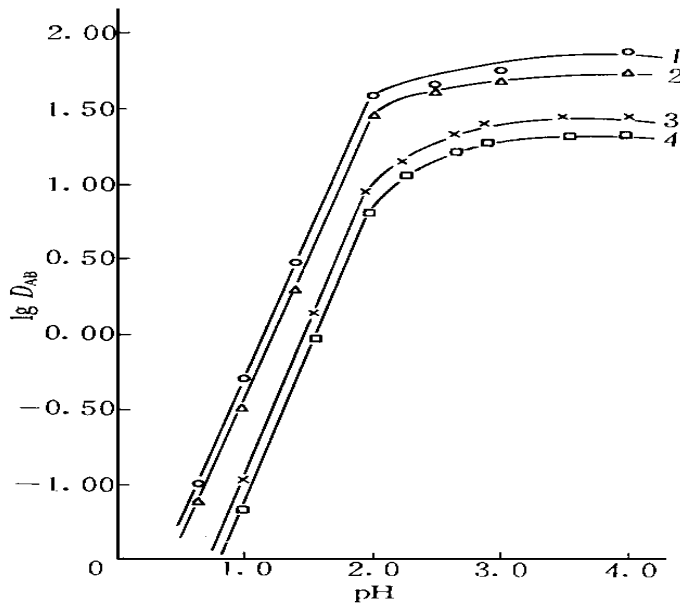


图 4 lg D<sub>AB</sub> 与 pH 关系图

$I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $(c_{\text{HA}}^0 + c_{\text{B}}^0) / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1—1.50+ 0.500, 2—1.20+ 0.400,  
 3—2.50+ 2.50, 4—2.50+ 2.50; 1, 2—TO PO, 3—DO SO, 4—TBP

0.995。实验结果表明:上述协萃体系较为复杂,由于 PMCBP 在盐酸介质中单独萃取  $\text{Eu}^{3+}$  的萃合物组成为  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$ , 因而可假设上述体系中,中性萃取剂 B 的加入,可能生成两种协萃配合物:  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{B}$  或  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}$ 。前者为加成反应,后者为取代反应。

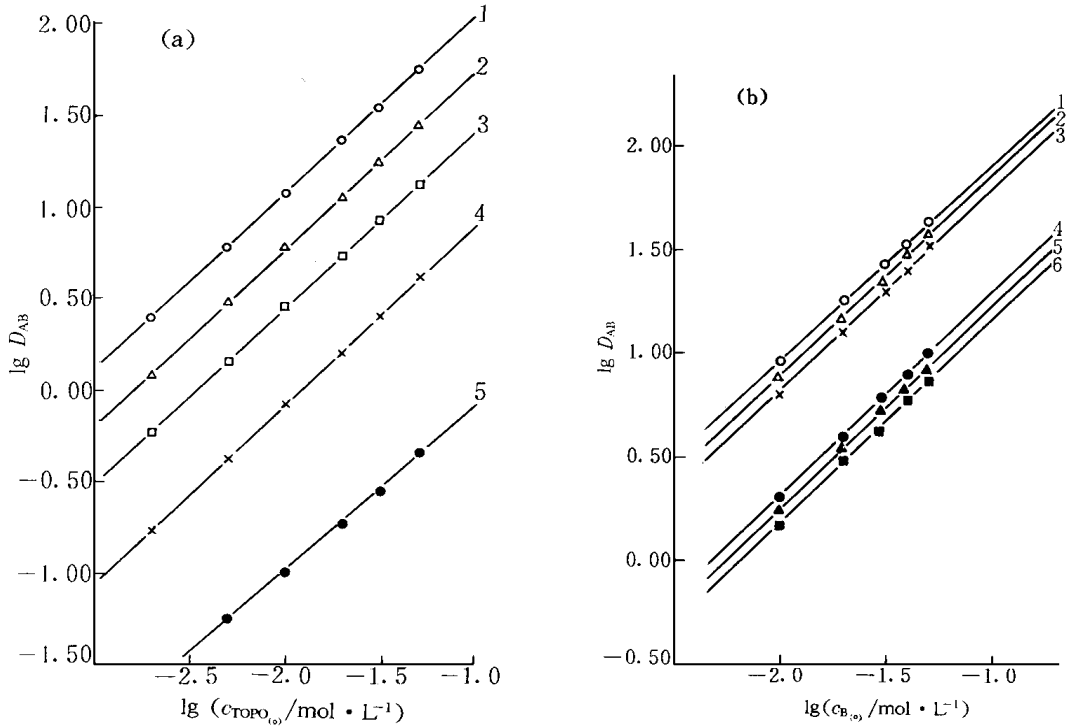


图 5  $\lg D_{AB}$  与  $\lg c_{B(o)}$  关系图

(a):  $I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $c_{\text{HCl}}^0 = 0.20 \text{ mol/L}$ ;

(b):  $I = 0.10 \text{ mol/kg}$ ;  $\text{pH} = 1.53$ ;

$c_{\text{HA}(o)}^0 / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1—5.00,

$c_{\text{HA}(o)}^0 / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1, 2, 3—5.00, 4, 5, 6—3.00,

2—4.00, 3—3.00, 4—2.00,

1, 4—DO SO, 2, 5—DCyHSO, 3, 6—TBP

5—1.00

若假定铈以  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}$  的混合物被共萃取,则铈的总分配比  $D$  为:

$$D = \frac{c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}(o)} + c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}(o)}}{c_{\text{Eu}^{3+}}} \quad (3)$$

铈在协萃时的平衡常数为:

$$K_{AB} = \frac{c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}(o)} \cdot c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Eu}^{3+}} \cdot c_{\text{HA}(o)}^2 \cdot c_{\text{B}(o)} \cdot c_{\text{Cl}^-}} \quad (4)$$

将式(2)、(4)代入式(3),经归一化处理,得直线方程  $y = ax + b$ ,即

$$D \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{HA}(o)}^3 \cdot c_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_{AB} \cdot c_{\text{B}(o)}}{c_{\text{HA}(o)}} + K_A \quad (5)$$

将 B 为 TOPO 的实验数据以

$\lg D \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{HA}(\text{o})}^3 \cdot c_{\text{Cl}^-}}$  对  $\lg \frac{c_{\text{B}(\text{o})}}{c_{\text{HA}(\text{o})}}$  作图(图 6a), 从图 6a 中可看出所有实验点均聚集在一条直线上。这一结果支持了协萃物是以  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}$  的混合物被共萃取的论点。从图中渐近线与纵坐标轴的交点, 近似得到  $\lg K_A = -0.130$ , 这与 PMCBP 单独萃取铈所得的数  $\lg K_A = -0.129$  相符。渐近线的横切线与归一化直线的交点为  $\lg K_A - \lg K_{AB} = -4.42$ , 则  $\lg K_{AB} = 4.29$ , 这与由实验结果直接计算的  $\lg K_{AB} = 4.20$  数值相近。

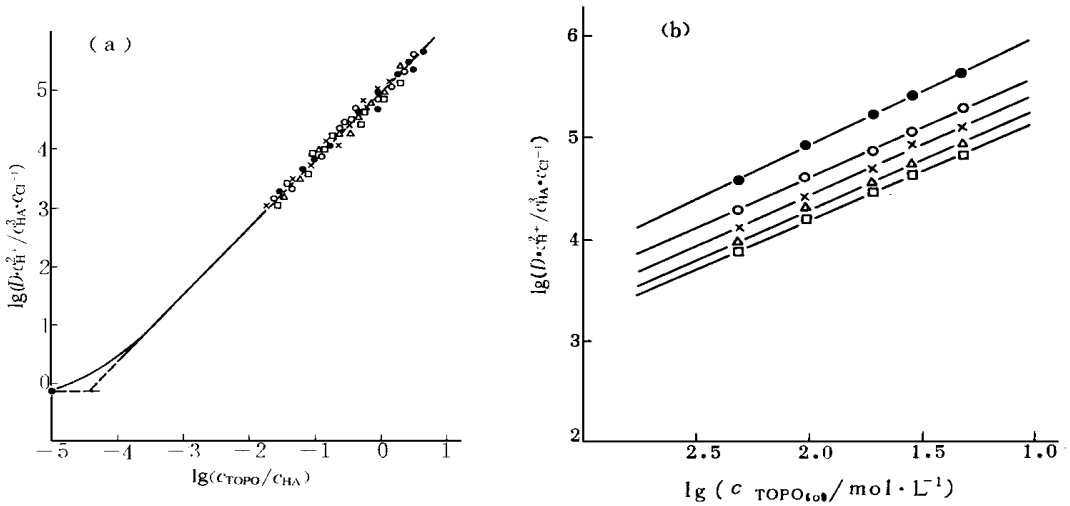
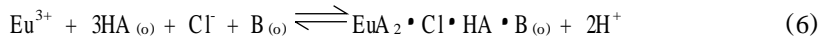


图 6 混合物共萃取的处理结果

(a)  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{TOPO}$  混合物; (b)  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{TOPO}$  混合物;  
 $c_{\text{HA}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : —0.01, —0.02, x—0.03, —0.04, —0.05

在本实验条件下, 铈的协萃物有否可能以  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}$  和  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{B}$  混合物被共萃取? 可进行同样的数学处理, 假定存在以下形式的协萃反应:



铈的分配比  $D$  为:

$$D = \frac{c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA}(\text{o})} + c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{B}(\text{o})}}{c_{\text{Eu}^{3+}}} \quad (7)$$

协萃平衡常数

$$K_{AB} = \frac{c_{\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{B}(\text{o})} \cdot c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Eu}^{3+}} \cdot c_{\text{HA}(\text{o})}^3 \cdot c_{\text{B}(\text{o})} \cdot c_{\text{Cl}^-}} \quad (8)$$

将式(2)、式(8)代入式(7), 经归一化处理, 得直线方程  $y = ax + b$ , 即

$$D \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{HA}(\text{o})}^3 \cdot c_{\text{Cl}^-}} = K_{AB} \cdot c_{\text{B}(\text{o})} + K_A \quad (9)$$

将实验所得数据以  $\lg D \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{HA}(\text{o})}^3 \cdot c_{\text{Cl}^-}}$  对  $\lg c_{\text{B}(\text{o})}$  作图(图 6 b)。从图 6 b 中看到不同  $c_{\text{HA}}$  下的实验点均相互平行, 这一结果否定了上述反应式(6)的成立。因此可得出结论: 在本实验条件下生成加成物  $\text{EuA}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HA} \cdot \text{B}$  是不可能的。

同样处理了协萃剂 DO SO、DCyHSO、TBP 的数据, 所得结果与 TO PO 一致。平衡常数均与计算结果相近, 它们分别为:  $\lg K_{\text{HA}+\text{DO SO}} = 2.52$ ,  $\lg K_{\text{HA}+\text{DCyHSO}} = 2.42$ ,  $\lg K_{\text{HA}+\text{TBP}} = 2.34$ 。4 个中性协萃剂的协萃能力依次为: TO PO > DO SO > DCyHSO > TBP。可以认为上述各类协萃体系中, 协萃反应均为取代机制而不是加成机制。这一结果与文献[4, 5]所报道的酰代吡唑酮与有机亚砷协萃铈(III)的实验结果相吻合。

### 参 考 文 献

- 1 Mao Jiajun, Wang Lijuan, Chen Yude Synergistic Extraction of Uranium (VI) With 1-Phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-pyrazolone-5 and Acidic Organophosphorus Reagents J Radioanal Nucl Chem, 1988, 120(2): 393—400
- 2 Mao Jiajun, Jia Weijie, Shao Xingzhi, et al Synergistic Extraction of Uranium (VI) With 1-Phenyl-3-methyl-4-acylpyrazolone-5 and Neutral Extractants J Radioanal Nucl Chem, 1991, 147(2): 287—295
- 3 Umetani S, Matsui M, Toei J, et al The Solvent Extraction of Europium and Barium With 1-Aryl-3-methyl-4-aryl-5-ayrazolones Anal Chem Acta, 1980, 113(2): 315—320
- 4 顾翼东, 宋 沅. 不同基团取代的吡唑酮对铈(III)的萃取及其与二辛基亚砷的协同萃取作用. 高等学校化学学报, 1981, 2(2): 139
- 5 顾翼东, 宋 沅. 酰代吡唑酮作为金属元素萃取剂的研究(III)——HA PZ-8113F 与一系列有机亚砷对于铈(III)的协同萃取及固体络合物的制备. 高等学校化学学报, 1982, 3(专刊): 14

## A STUDY ON THE SYNERGISTIC EXTRACTION OF EUROPIUM WITH PMCBP AND NEUTRAL EXTRACTANTS

Zhou Meicun Sun Xiaoyu Mao Jiajun

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, 200092)

### ABSTRACT

A study on the synergistic extraction of europium (III) from hydrochloric acid solution with chelating agents, 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-pyrazolone-5 (PMCBP), plus the neutral extractants, trioctylphosphine oxide (TOPO), dioctyl sulfoxide (DO SO), dicyclohexyl sulfoxide (DCyHSO) and tributylphosphate (TBP), in xylene has been described. Some synergistic effects have been observed. The experimental results suggest that the composition of synergistic complex species is  $\text{Eu}(\text{PMCBP})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{B}$ , (where B = neutral extractants). Synergistic extraction power of the neutral extractants increases in the order of TOPO > DO SO > DCyHSO > TBP. The equilibrium constants for these synergistic extraction have been calculated and the mechanism of the synergistic extraction is discussed as well.

**Key words** Europium PMCBP Neutral extractant Synergistic extraction