

isoBu-BTP/[C₂mim][NTf₂]萃取体系 对几种稀土元素的萃取

马声谷, 马国龙, 袁威津, 赵 龙*, 韦悦周

上海交通大学 核科学与工程学院, 核能化工实验室, 上海 200240

摘要: 本研究讨论了 2,6-bis(5,6-dibutyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (*isoBu*-BTP) 作为萃取剂在一种常见的疏水性咪唑类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([C₂mim][NTf₂]) 中对硝酸溶液中几种稀土元素(Y、Nd、Eu、Dy) 的萃取行为, 其中重点考察对 Dy 的萃取。研究结果表明: 与传统有机溶剂体系相比, 离子液体萃取体系在低酸度(0.01~0.1 mol/L) 下对稀土元素有良好萃取效果, 特别是对 Dy 显示了良好的选择性, 另一方面, 利用高酸(>3 mol/L) 可以进行反萃; 本研究以对 Dy 的萃取为例, 通过双对数法, 推算出 Dy³⁺ 与 *isoBu*-BTP 的化学当量比为 1:2.4。由此推测 Dy³⁺ 的萃取机理可能分为两方面, 一方面是多数 Dy³⁺ 与 *isoBu*-BTP 形成摩尔比为 1:3 的配合物, 另一方面是小部分 Dy³⁺ 与 [C₂mim]⁺ 进行阳离子交换被离子液体本身萃取, 从而证明了该体系中离子液体具有协同萃取的效应。

关键词: *isoBu*-BTP; 离子液体; 萃取; 稀土元素; 镅

中图分类号: O658.2; O641 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)04-0193-07

doi: 10.7538/hhx.YX.2014.2013074

Extraction of Several Rare-Earth Metal Ions Using *isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂] System

MA Sheng-gu, MA Guo-long, YUAN Wei-jin, ZHAO Long*, WEI Yue-zhou

Nuclear Chemical Engineering Laboratory, School of Nuclear Science and Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: Hydrophobic ionic liquids are promising extraction media in solvent extraction separation of metal ions. In current research, the extraction behavior of several rare-earth metals(Y, Nd, Eu, Dy) from nitric acid solution was studied using a novel extracting system based on hydrophobic ionic liquid. The novel extracting system is made up of 2,6-bis(5,6-dibutyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (*isoBu*-BTP), which acted as extractant, can separate lanthanides and minor actinides effectively in nitric acid solution. 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C₂mim][NTf₂]), which acted as extraction medium, shows a great solubility against *isoBu*-BTP. The influence of the concentration of nitric acid,

收稿日期: 2013-11-13; **修订日期:** 2013-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91126006); 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划资助项目

作者简介: 马声谷(1990—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 核科学与工程专业

* **通信联系人:** 赵 龙(1975—), 男, 陕西西安人, 副教授, 核化工方向, E-mail: ryyuouchou@sjtu.edu.cn

the concentration of extractant and the stripping condition was investigated in detail. It was found that the *isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂] extracting system is favorable to extract rare-earth metals at low acidity condition (< 0.1 mol/L), and back-extract at high acidity condition (> 3 mol/L). In addition, Dy was found to be selectively extracted in current extracting system. The extraction mechanism for the extraction of Dy³⁺ was also discussed. A lg-lg plot of the *D*(Dy) values versus *isoBu*-BTP concentration gave a straight line with a slope of 2.4. It is suggested that most Dy from aqueous phase was extracted by BTP, which can form a 3 : 1 molar complex with Dy³⁺; while a small quantity of Dy was extracted by ionic liquid itself. The cation exchange and co-extraction, which induced from ionic liquid, functioned to extraction and resulted into such stoichiometry mentioned above.

Key words: *isoBu*-BTP; ionic liquid; extraction; rare-earth metal; dysprosium

离子液体因其挥发性低,热稳定性高及其在萃取金属离子方面的优良表现被认为是乏燃料后处理中萃取分离放射性元素的新一代绿色溶剂,有着潜在的应用前景。利用离子液体作为溶剂载体的新型萃取分离体系可以克服传统有机溶剂萃取体系的诸多缺点^[1]。近年来,含氮配位子化合物 R-BTP(bis-triazine-pyrdine, R 为烃基)作为萃取剂开始应用在 An(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分离工艺中。这类化合物可以完全焚烧,不会产生二次固体废物,而且对 Am(Ⅲ)有很好的选择性,目前受到了国际上的广泛关注和评价^[2-3]。R-BTP 作为萃取剂的研究主要集中在 BTP-有机溶剂体系的针对各种金属元素的萃取行为上,也有一部分研究者将 R-BTP 灌入多孔质二氧化硅球内进行固相萃取分离研究。从目前的文献来看,尚无 R-BTP 类萃取剂在离子液体中进行萃取应用的报道^[2-4]。

离子液体萃取体系针对稀土金属离子的萃取分离前人也做了很多研究^[5]。Visser 等^[6]将氨基甲酰基甲基氧膦(CMPO)和磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂溶解于[C₄mim][PF₆]中,相较于传统有机溶剂(正十二烷),离子液体体系在 HNO₃ 环境下对金属离子(Am³⁺、Pu⁴⁺、Th⁴⁺、UO₂²⁺)显示了很高的分配比(比正十二烷高出一个数量级)和选择性,同时其分配比随着 HNO₃ 浓度的增加而增大。文章同时指出[PF₆]⁻在酸性条件下不稳定以及 CMPO 在[C₄mim][PF₆]中溶解度较低(0.1 mol/L)。Kojiro 等^[7]将 N,N,N',N'-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)分别溶于[C₄mim][PF₆]和异辛醇中,发现离子液体体系对镧系元素的萃取率要远大于异辛醇体系。文章同时指出离子液体体系对 Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺ 具有良

好的萃取选择性,而异辛醇体系则对 Ho³⁺、Er³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺ 具有良好的萃取选择性。有学者对离子液体体系的萃取机理进行了研究,黄磊等^[8]研究了 CMPO 溶于离子液体[Bmim][NTf₂]和[Bmim][PF₆]中的萃取行为,研究发现硝酸浓度的增大会导致萃取率下降,同时发现盐析剂对 Ce³⁺ 的萃取几乎没有影响,最后推测其萃取机理为 Ce³⁺ 与 CMPO 形成三配位的配合物,其结构为 Ce³⁺ · 3CMPO。还有一些学者探究了离子液体体系的反萃行为,例如 Jensen^[9]探讨了将 0.01~0.1 mol/L HNTf₂ 作为反萃剂对萃取后的离子液体中的 Eu³⁺、Nd³⁺ 等镧系元素进行反萃,发现镧系元素可以被[NTf₂]⁻重新交换出来。针对离子液体体系中酸度越高萃取率越低的现象,有些学者进行了研究。徐超等^[10]研究了冠醚(DCH18C6)/离子液体体系对 Sr²⁺ 的萃取,通过酸度实验发现,随着酸度的增加,Sr²⁺ 的萃取率反而下降,推测其原因是 H⁺ 与金属离子争夺与冠醚的配位导致整体上对 Sr²⁺ 的萃取率下降。

综上所述,离子液体作为新一代绿色溶剂,能够有效地促进几种常见萃取剂对稀土元素和乏燃料中的镧/锕系裂变元素的萃取,并显示了不同于传统有机溶剂体系的萃取机理。三价镧系/镧系元素间的分离是“分离-嬗变”战略中的重要一步,是目前分离化学领域的一项研究热点。含 N 原子软配体萃取剂是目前较有应用前景的一类萃取剂,而离子液体是一类新兴的溶剂,本工作将二者结合用于稀土元素的萃取,拓宽了该领域的研究范围,具有较强的应用价值。本研究以[C₂mim][NTf₂]离子液体为溶剂,*isoBu*-BTP 为萃取剂,考察其在 HNO₃ 环境下对稀土金属离子的萃取,并研究 Dy³⁺ 的萃取机理和反萃。研究目的是探

讨 R-BTP/离子液体体系对几种稀土元素(Y、Nd、Eu、Dy)的萃取,其中以 Dy 和 Eu 元素分别模拟乏燃料中的锕系和镧系元素,通过液液萃取模拟该萃取体系在硝酸介质中镧锕分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

isoBu-BTP (2,6-bis(5,6-dibutyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, 纯度 98%),由实验室参照文献[11]合成;离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([C₂mim][NTf₂], 纯度 99%),河南林州市科能材料科技有限公司;Y(NO₃)₃·6H₂O、Nd(NO₃)₃·6H₂O、Eu(NO₃)₃·6H₂O、Dy(NO₃)₃·5H₂O 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。其他试剂均为分析纯。*isoBu*-BTP 和离子液体[C₂mim][NTf₂]的分子式示于图 1。

ICPS-7510 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪,日本 SHIMADZU 公司;SA-2100E 纯水机,电导率为 0.2~1 μs/cm,日本 EYELA 公司;NTS-4000C 往复式水浴恒温振荡器,日本 EYELA 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取实验 在萃取实验之前,先对[C₂mim][NTf₂]离子液体进行纯化。首先按照相比 1:1 在离子液体中加入纯水,漩涡震荡 1 min,10 000 r/min 离心 2 min 后去除上层水,重复 8 次,然后在 50 °C 真空干燥 24 h 后得到纯化的[C₂mim][NTf₂]离子液体。随后进行萃取实验,取溶有 *isoBu*-BTP 的[C₂mim][NTf₂]为有机相与溶有金属离子和硝酸的水溶液按照相比 1:1 混合,在水浴摇床内振荡(120 r/min, 25 °C)48 h (通过萃取平衡实验确定)后离心分离,取一定量的水相稀释后利用 ICPS-7510 分析萃取前水相中的金属离子初始浓度(*c*_{aq,0}(M))和萃取后水相中金属离子的浓度(*c*_{aq}(M))。由于本课题检测过反

应前后有机相与水相的体积变化,发现有机相体积的变化在 2% 以内,这也与文献[12]相吻合,因此可以认为本实验中反应前后有机相与水相的体积基本没有变化。所以萃取后有机相中的金属离子浓度(*c*_{org}(M))可由式(1)求得:

$$c_{org}(M) = c_{aq,0}(M) - c_{aq}(M) \quad (1)$$

通过反应前后的金属离子的浓度,由式(2—4)可求得分配比 *D*、萃取效率 *E* 和分离因数 *SF*。

$$D = \frac{c_{org}(M)V_{IL}}{c_{aq}(M)V_{aq}} = \frac{c_{org}(M)}{c_{aq}(M)} \quad (2)$$

$$E = \frac{c_{org}(M)}{c_{aq,0}(M)} \times 100\% \quad (3)$$

$$SF\left(\frac{Dy^{3+}}{M^{3+}}\right) = \frac{D(Dy^{3+})}{D(M^{3+})} \quad (4)$$

式中:*V*_{IL}代表离子液体体积,mL;*V*_{aq}代表水相体积,mL;*D*(Dy³⁺)代表 Dy 的分配比,*D*(M³⁺)代表除了 Dy 以外其他的稀土元素的分配比。

1.2.2 反萃实验 萃取实验如上所述,待萃取完成后离心分离出水相和有机相,然后各取 1 mL 萃后有机相分别与 1 mL 的 H₂O、1 mol/L HNO₃、3 mol/L HNO₃、5 mol/L HNO₃、0.01 mol/L DTPA (diethylenetriaminepentacetate acid)、0.5 mol/L 硫脲(thiourea)接触振荡 48 h 后,离心分离出水相,分别测量萃取前 Dy³⁺ 离子浓度 *c*₀(Dy³⁺)、萃取后水相 Dy³⁺ 离子浓度 *c*_{aq,1}(Dy³⁺)以及反萃后的水相 Dy³⁺ 离子浓度 *c*_{aq,2}(Dy³⁺)。又因为反应前后有机相的体积基本没有变化,那么萃取后的有机相中的 Dy³⁺ 的浓度 *c*_{org,1}(Dy³⁺)可由式(5)求得:

$$c_{org,1}(Dy^{3+}) = c_0(Dy^{3+}) - c_{aq,1}(Dy^{3+}) \quad (5)$$

由于反萃试验是从萃取后的有机相中反萃金属离子至水相,又因为有机相和水相的相比是 1:1,那么反萃后的有机相 Dy³⁺ 离子浓度 *c*_{org,2}(Dy³⁺)可由式(6)求得:

$$c_{org,2}(Dy^{3+}) = c_{org,1}(Dy^{3+}) - c_{aq,2}(Dy^{3+}) \quad (6)$$

由于本实验中反应前后有机相与水相的体积基本没有变化,因此反萃率(*E*^{*})可由式(7)求得:

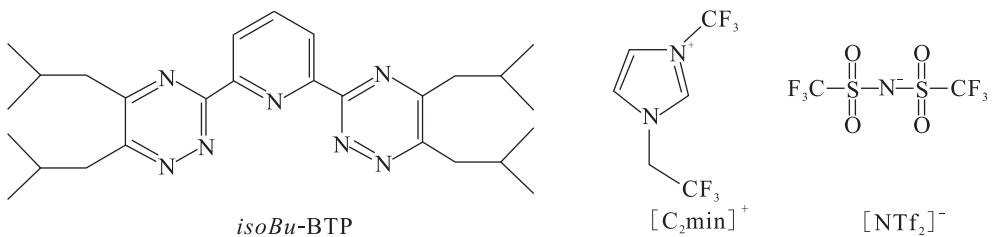


图 1 *isoBu*-BTP 及离子液体[C₂mim][NTf₂]分子结构图
Fig. 1 Molecular structure of *isoBu*-BTP and [C₂mim][NTf₂]

$$E^* = \frac{c_{\text{aq},2}(\text{Dy}^{3+})}{c_{\text{org},1}(\text{Dy}^{3+})} \times 100\% \quad (7)$$

2 结果及讨论

2.1 酸度对稀土元素萃取的影响

首先探讨了酸度对稀土元素萃取的影响,当水相 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 初始浓度为 2 mmol/L,有机相 *isoBu*-BTP 浓度为 22 mmol/L,温度 25 °C,振荡频率 120 r/min,相比(O/A)为 1:1,酸度分别为 0、0.01、0.1、0.5、1、3 mol/L 时,*isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂]萃取体系对 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 的萃取结果示于图 2。图 2 表明了 *isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂]萃取体系对稀土元素的萃取率 E 随着酸度增加急剧下降,这与传统的中性配位萃取原理(随着酸度增加萃取率增加)具有截然不同的实验结果。这一现象与徐超^[10]和 Sang^[13]得出的结果一致,推测其原因有三:一是离子液体体系的阳离子交换与中性配位不同,高酸度(>1 mol/L)下 H^+ 和稀土金属离子争夺与 BTP 的配位^[14];二是 NO_3^- 基本没有盐析作用(之后会通过盐析实验证实), H^+ 对萃取的影响占据主导地位;三是有文献^[2,15]表明,当硝酸浓度为 1 mol/L 时,nPr-BTP/(TPH-正辛醇)体系经 2 d 水解后,其对 Am 的分配比下降 80%,因此高酸度下 *isoBu*-BTP 的不稳定性也是其萃取能力降低的原因。

图 2 同时表明了,在酸度为 0.01~0.5 mol/L 时稀土金属离子的萃取效果很好,此时对 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 基本可以达到完全萃取。特别是在 0.01 mol/L 酸度下, Dy^{3+} 针对其他稀土元素的分离因数分别为 $\text{SF}(\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}) = 60$, $\text{SF}(\text{Dy}^{3+}/\text{Y}^{3+}) = 11$,

$\text{SF}(\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}) = 2$,上述数据很好地说明了在此酸度下 *isoBu*-BTP 对 Dy^{3+} 具有良好的选择性,从而可以实现 Dy^{3+} 与 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 的有效分离。本实验还对 *isoBu*-BTP 在离子液体中的溶解度进行了考察,结果表明,室温下 100 g [C₂mim][NTf₂]可以溶解 93.3 g *isoBu*-BTP,而本工作中 BTP 浓度远小于溶解度,粘度不大,易于离心分离。

由于 *isoBu*-BTP 对 Dy^{3+} 在低酸度(0.01~0.5 mol/L)下萃取效率达到 90% 以上,同时对 Dy^{3+} 也显示了很好的萃取选择性,又因为 Dy^{3+} 可以在冷态实验中模拟高放废液(HLLW)中的 Am^{3+} ^[16],所以以下研究均围绕 Dy 展开,重点研究 *isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂]体系对 Dy 的萃取机理。

2.2 不同萃取体系下对 Dy^{3+} 萃取的影响

选择 4 种常见的 BTP 有机溶剂:辛醇、正十二烷、环己烷、正己醇,分别考察 *isoBu*-BTP 溶于上述有机溶剂后对 Dy^{3+} 的萃取效果。考虑到离子液体本身也具有萃取效果,因此考察了纯离子液体对 Dy^{3+} 的萃取效果。在 Dy^{3+} 初始浓度为 2 mmol/L、BTP 浓度 22.09 mmol/L、温度 25 °C、振荡频率 120 r/min、硝酸酸度为 0.01 mol/L 的条件下,将上述各种萃取体系就 Dy^{3+} 的萃取效果与 *isoBu*-BTP/离子液体体系进行比较,实验结果列于表 1。从表 1 结果可以看出,在相同的实验条件下,*isoBu*-BTP/离子液体体系的萃取率高达 99.03%,而 *isoBu*-BTP/传统有机溶剂体系的萃取率为 0,上述结果也与 Kojiro 等^[7]研究的将 TODGA 作为萃取剂在不同体系下的实验结果相类似。推测其原因是在离子液体的极性环境下,*isoBu*-BTP 和 Dy^{3+} 更易于形成配合物。从表 1 还可以看出,单独离子液体对 Dy^{3+} 也有 4.1% 的萃取率,推断离子液体在萃取过程中具有双重作用^[10]:一方面离子液体是 *isoBu*-BTP 的稀释剂,另一方面离子液体对 *isoBu*-BTP 具有协同萃取的作用。

2.3 盐析剂浓度对 Dy^{3+} 萃取的影响

考虑到高放废液中除了含有少量未被萃取的铀(U)、钚(Pu)和次锕系元素(MAs)以外,还会存在很多的 Na^+ 及其他干扰离子,所以本工作研究了不同盐析剂对 Dy^{3+} 萃取的影响。同时此实验还可以探讨 NO_3^- 对 Dy^{3+} 是否有明显的盐析效应,为此选用 NaNO_3 、 KNO_3 两种无机盐,研究其对 Dy^{3+} 萃取率的影响。

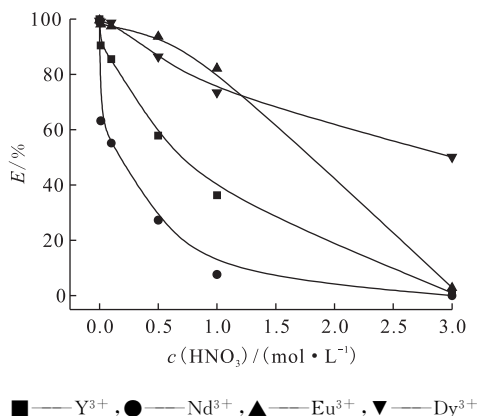


图 2 硝酸酸度对稀土元素萃取的影响

Fig. 2 Effect of concentration of HNO_3

on extraction efficiency of Y^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+}

表 1 不同萃取体系下 Dy³⁺ 的萃取性能

Table 1 Extraction effect of Dy³⁺ in different extracting systems

萃取体系(Extracting systems)	<i>D</i>	<i>E</i> /%	萃取体系(Extracting systems)	<i>D</i>	<i>E</i> /%
<i>isoBu</i> -BTP/正辛醇(1-octanol)	0	0	<i>isoBu</i> -BTP/正己醇(Hexyl alcohol)	0	0
<i>isoBu</i> -BTP/正十二烷(n-dodecane)	0	0	[C ₂ mim][NTf ₂]	0.043	4.1
<i>isoBu</i> -BTP/环己烷(Cyclohexane)	0	0	<i>isoBu</i> -BTP/[C ₂ mim][NTf ₂]	102.3	99.03

已知在 0.01 mol/L 酸度下 *isoBu*-BTP 对 Dy³⁺ 萃取效果最好,因此当 $c(\text{HNO}_3)=0.01\text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Dy}^{3+})=10\text{ mmol/L}$ 、 $c(\textit{isoBu}\text{-BTP})=20\text{ mmol/L}$ 、相比(O/A)为 1 : 1、温度为 25 ℃、振荡频率为 120 r/min 时,经过 24 h 后,测试 NaNO₃、KNO₃ 两种盐析剂浓度变化对 Dy³⁺ 萃取的影响,实验结果示于图 3。图 3 结果表明在 0.01 mol/L 酸度下,当盐析剂浓度为 0.1~1 mol/L 时,NO₃⁻ 浓度的增加基本对 Dy³⁺ 的萃取率没有影响,因此可以推断在低酸度下 NO₃⁻ 基本没有盐析效应。此结论也很好验证了本工作之前就酸度影响实验的推断,在该萃取体系下,H⁺ 对萃取的影响占据主导地位。考虑到高酸度(0.5~3 mol/L)下 Dy³⁺ 的萃取率很低,出于经济和实用的角度,对高酸度下的盐析效应不予以讨论。

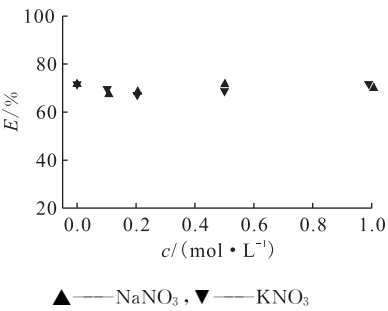


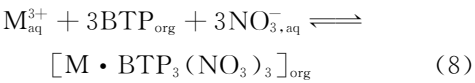
图 3 盐析剂浓度对 Dy³⁺ 萃取的影响

Fig. 3 Effect of salt-out agents on the extraction efficiency of Dy³⁺

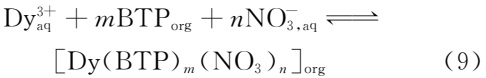
2.4 *isoBu*-BTP 浓度对 Dy³⁺ 萃取的影响

本工作重点对 Dy³⁺ 的萃取进行研究,已知在 0.01 mol/L 酸度下萃取效率最高,为了探讨低酸度下 Dy³⁺ 与 *isoBu*-BTP 的配位关系,进行了不同 *isoBu*-BTP 浓度对 Dy³⁺ 的萃取影响实验。

参考文献[2, 14]可知,低酸度下铜系和镧系元素 M³⁺ 会与 BTP、NO₃⁻ 形成配位,其反应式如下:



由此假设 *isoBu*-BTP 对 Dy³⁺ 的萃取反应式可以表达为:



该反应的平衡常数可以表达为:

$$K = \frac{c(\text{Dy}(\text{BTP})_m(\text{NO}_3)_n)}{c(\text{Dy}^{3+})c^m(\text{BTP})c^n(\text{NO}_3^-)} \quad (10)$$

该反应的分配比表达为:

$$D = \frac{c(\text{Dy}(\text{BTP})_m(\text{NO}_3)_n)}{c(\text{Dy}^{3+})} \quad (11)$$

由(10)、(11)式可以推出:

$$\lg D = \lg K + m\lg c(\text{BTP}) + n\lg c(\text{NO}_3^-) \quad (12)$$

通过(12)式可以看出,以 $\lg c(\textit{isoBu}\text{-BTP})$ 为 x 轴, $\lg D$ 为 y 轴,拟合出来的直线的斜率就是所求的 m 值。当 $c(\text{HNO}_3)=0.01\text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Dy}^{3+})=20\text{ mmol/L}$ 、温度 25 ℃、相比(O/A)为 1 : 1、振荡频率 120 r/min、时间 24 h、BTP 浓度为 20~50 mmol/L 时,对 Dy³⁺ 进行萃取实验,实验结果示于图 4。在图 4 中,拟合出来的直线斜率为 2.4,根据斜率分析法可以得出 Dy³⁺ 与 *isoBu*-BTP 的化学当量比(Dy³⁺/*isoBu*-BTP)为 1 : 2.4。由此推测 *isoBu*-BTP 参与的阳离子交换萃取了大部分 Dy³⁺,其阳离子交换反应式为式(13)。

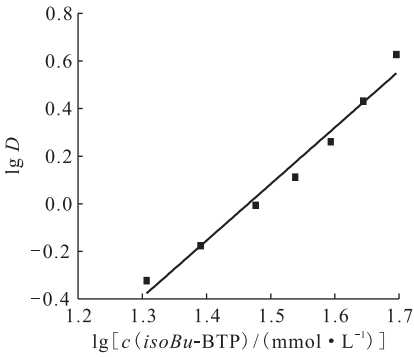
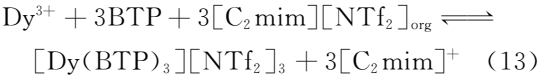
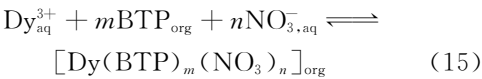
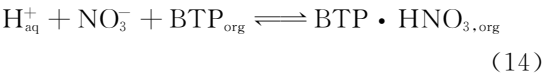


图 4 *isoBu*-BTP 浓度对 Dy³⁺ 萃取的影响

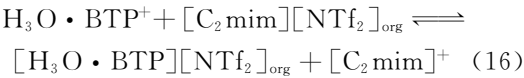
Fig. 4 Effect of concentration of *isoBu*-BTP on extraction efficiency of Dy³⁺

Sascha 等^[14]研究了 CA-BTP 和镧系元素的配位比,通过双对数法发现 $\lg D/\lg c(\text{BTP})$ 的斜率为 2.5,对此 Sascha 给出了两种解释:一种是 CA-BTP 与镧系元素形成 3 : 1 配合物,另一种是除了 3 : 1 配合物之外还存在 2 : 1 或者是 1 : 1 的配合物,然而有研究^[17-19]表明,通过质谱(MS)和时间分辨激光荧光光谱法(TRLFS)检测发现 2 : 1 和 1 : 1 的聚合物仅占全部聚合物中很少的一部分($<1\text{ mmol/L}$)。因此认为,在两相交界处,水相中的 Dy^{3+} 和 *isoBu*-BTP 主要形成了 1 : 3 的配合物,该配合物进入有机相,同时有机相中的 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ 进入水相,从而完成一次阳离子交换。根据文献[20]可知,在 BTP-辛醇/煤油的萃取体系下, Dy^{3+} 与 BTP 的配位应该是 1 : 3,而本工作的实验结果为 1 : 2.4,推测其原因是在离子液体的极性体系里,离子液体本身也萃取了一部分的 Dy^{3+} (纯离子液体在 0.01 mol/L 酸度下对 Dy^{3+} 有 4% 的萃取率)。

除了上述的反应,在本体系中还存在其他的反应,有学者对此进行了相关的研究。Sascha 等^[14]在研究 CA-BTP/辛醇体系对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取时发现, H^+ 会争夺与 BTP 的配位,具体反应式见式(14)。Mark 等^[21]将冠醚(DCH18C6)溶于 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中对 Na^+ 进行萃取,研究结果发现, H_3O^+ 参与阳离子交换,具体反应式见式(15)。



结合以上两式,推测在 *isoBu*-BTP/离子液体体系中, H_3O^+ 也参与了阳离子交换,并且和 Dy^{3+} 竞争与 BTP 的配位,具体反应式见式(16)。



式(13)与式(16)是竞争关系,因此 H_3O^+ 的存在影响了 Dy^{3+} 与 *isoBu*-BTP 的配位,此推论很好地对应了硝酸浓度的增加萃取率降低的实验结果。再结合盐析实验的结果(NO_3^- 对萃取的影响很小),可以得出以下结论:硝酸浓度增加不会带来明显的盐析效应,但 H_3O^+ 和 Dy^{3+} 对 *isoBu*-BTP 的竞争配位关系会导致整体上 *isoBu*-BTP 对 Dy^{3+} 萃取率的降低。

2.5 反萃实验

根据硝酸酸度对 BTP 萃取稀土金属离子影响的实验可知:在高酸下($>1\text{ mol/L}$)BTP 对稀土金属基本不萃取,所以可以利用高浓度硝酸反萃 Dy^{3+} 。本实验选用了几种常见的络合剂,包括 0.01 mol/L DTPA、0.5 mol/L 硫脲,此外还考察了纯水的反萃效果,结果列于表 2。从表 2 可以看出,用 3~5 mol/L HNO_3 一次即能将 Dy^{3+} 完全反萃出来,其他的反萃剂基本没有反萃效果。推测其原因是在高酸环境下,离子液体中 Dy^{3+} 和 *isoBu*-BTP 形成的配合物的结构遭到破坏,因此 Dy^{3+} 得以进入水相从而完成反萃。

表 2 几种反萃剂对 Dy^{3+} 的反萃效果

Table 2 Stripping efficiency of Dy^{3+} from ILs using various stripping solution

反萃剂 (Stripping solution)	反萃率 (Stripping efficiency) / %	反萃剂 (Stripping solution)	反萃率 (Stripping efficiency) / %
H_2O	0.43	5 mol/L HNO_3	100
1 mol/L HNO_3	0.69	0.01 mol/L DTPA	0.35
3 mol/L HNO_3	100	0.5 mol/L 硫脲 (Thiourea)	0.39

3 结 论

(1) *isoBu*-BTP/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系在 0.01~0.5 mol/L 酸度下对 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 具有很好的萃取效率,同时对 Dy^{3+} 显示了良好的萃取选择性。在本体系中,硝酸浓度的增加不会带来明显的盐析效应,这说明提高硝酸浓度后萃取率的降低是由于 H_3O^+ 与 Dy^{3+} 对 *isoBu*-BTP 的竞争配位导致。又因为在高酸度下 *isoBu*-BTP 不稳定,这也会导致酸度增加其萃取效率的

下降。考虑到 *isoBu*-BTP 在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 离子液体中具有很大的溶解度,若继续增大 BTP 在离子液体中的浓度,其金属离子的分配比 D 还有进一步提升的空间。

(2) 在 0.01 mol/L 酸度下,*isoBu*-BTP/离子液体体系对 Dy^{3+} 的萃取效率远大于 *isoBu*-BTP/常规有机溶剂体系,另外利用 3~5 mol/L HNO_3 就能一次性从离子液体中反萃出 Dy^{3+} ,因此 *isoBu*-BTP/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系具有很好的研究和工艺前景。

(3) 通过双对数法, 初步推测 *isoBu*-BTP/[C₂mim][NTf₂]体系对 Dy³⁺ 的萃取机理分为两方面, 一方面是多数 Dy³⁺ 与 *isoBu*-BTP 形成摩尔比为 1 : 3 配合物, 另一方面是小部分 Dy³⁺ 与 [C₂mim]⁺ 进行阳离子交换被离子液体本身萃取, 从而证明了该体系中离子液体具有协同萃取的效应。

参考文献:

- [1] Bell T J, Ikeda Y. The application of novel hydrophobic ionic liquids to the extraction of uranium(VI) from nitric acid medium and a determination of the uranyl complexes formed[J]. Dalton Trans, 2011, 40: 10125.
- [2] Panak P J, Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands[J]. Chem Rev, 2013, 113: 1199.
- [3] 薛文静, 张安运, 柴之芳. 用于次锕系元素萃取分离的萃取剂研究进展[J]. 中国科技论文, 2012, 7(9): 657-665.
- [4] Hoshi H, Wei Y Z, Kumagai M, et al. Separation of trivalent actinides from lanthanides by using R-BTP resins and stability of R-BTP resin[J]. J Alloys Compd, 2005, 10.1016/j.
- [5] 沈兴海, 徐超, 刘新起, 等. 离子液体在金属离子萃取分离中的应用[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(3): 129-138.
- [6] Visser A E, Rogers R D. Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry[J]. J Solid State Chem, 2003, 171: 1-2.
- [7] Kojiro S, Kensuke K, Hirochika N. Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids[J]. Dalton Trans, 2008, 10.1039/b810277p.
- [8] 黄磊, 黄卫, 付海英, 等. CMPO-离子液体体系对 Ce³⁺ 的萃取[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 669-673.
- [9] Jensen M P, Neufeind J, Beitz J V. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: the role of anion exchange[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(50): 15466-15473.
- [10] 徐超, 沈兴海, 陈庆德, 等. 冠醚-离子液体体系对水中铈离子的萃取研究[J]. 中国科学, 2009, 39(11): 1402-1408.
- [11] Rawat N, Bhattacharyya A, Ghosh S K, et al. Thermodynamics of complexation of lanthanides with 2, 6-bis(5, 6-diethyl-1, 2, 4-triazin-3-yl) pyridine[J]. Radiochim Acta, 2011, 99: 705-712.
- [12] 吴京柯, 沈兴海, 陈庆德. CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8): 1705-1711.
- [13] Sang J Y, Jae G L, Hideo T, et al. Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids[J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16: 350-354.
- [14] Sascha T, Andreas G, Petra J P, et al. An improved hydrolytically-stable bis-triazinyl-pyridine (BTP) for selective actinide extraction[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2011, 29: 213-229.
- [15] Hill C, Guillauneux D, Berthon L, et al. Sanex-BTP process development studies[J]. Nucl Sci Technol, 2002(Suppl 3): 309.
- [16] Shigekazu U, Yuezhou W, Yuanlai X, et al. Development of a simplified separation process of trivalent minor actinides from fission products using novel R-BTP/SiO₂-P adsorbents[J]. J Nucl Sci Technol, 2012, 49(3): 334-342.
- [17] Colette S, Amekraz B, Madic C, et al. Use of electrospray mass spectrometry (ESIMS) for the study of europium(III) complexation with bis(dialkyltriazinyl)pyridines and its implications in the design of new extracting agents[J]. Inorg Chem, 2002, 41: 7031-7041.
- [18] Denecke M A, Panak P J, Burdet F, et al. A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands[J]. C R Chimie, 2007, 10: 872-882.
- [19] Steppert M, Walther C, Geist A, et al. Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol[J]. New J Chem, 2009, 33: 2437-2442.
- [20] Kolarik Z, Mullich U, Gassner F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2-6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1999, 17: 1155-1170.
- [21] Mark L D, Dominique C S. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents[J]. Green Chem, 2005, 10.1039/b508604c.