

双取代长链烷基酰胺的结构与萃取性能的研究

I. N,N-二烷基十二酰胺从硝酸介质中萃取铀

孙国新 李玉兰 包伯荣

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

崔 玉

(山东建材学院应用化学系, 济南 250022)

合成了 3 种长直链烷基酰胺: N,N-二乙基十二酰胺, N,N-二丁基十二酰胺, N,N-二辛基十二酰胺。以煤油为稀释剂, 研究了这 3 种酰胺从硝酸介质中萃取铀时, 硝酸浓度、萃取剂浓度、水相盐析剂浓度以及温度对萃取分配比的影响。结合红外光谱, 确定了萃合物的组成和结构, 求得了反应的热力学焓变; 并讨论了酰胺结构与萃取性能的关系。实验发现这 3 种酰胺具有较高的铀-钍分离系数。

关键词 N,N-二烷基十二酰胺 U(VI) 煤油 萃取

中图分类号 O 614 62

TBP 在核燃料后处理中有着广泛的应用, 但分离铀与钍的能力很低^[1], 并且其辐解产生的废物难以燃尽, 易造成二次污染^[2], 因此人们一直致力于开发新型萃取剂^[3]。早在 1960 年, N,N-二烷基羧酸酰胺就被认为是一种能取代 TBP 应用于核燃料后处理的萃取剂^[4]。这类萃取剂能完全燃尽, 减少了放射性废物, 且其降解产物易除去, 不影响分离效率。近些年来许多人从事 N,N-二烷基酰胺分离锕系元素的研究^[5]。酰胺类萃取剂在萃取过程中易出现三相, 而长直链烷基酰胺 N,N-二丁基十二酰胺^[2]萃取体系不易出现三相, 但对其合成以及萃取铀的详细信息研究还未见报道。本文合成 3 种 N,N-二烷基十二酰胺, 选择磺化煤油为稀释剂, 详细研究各种因素对萃取分配比的影响, 讨论酰胺结构与萃取性能的关系。

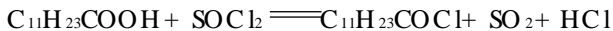
1 实验部分

1.1 萃取剂的合成

十二酰氯根据下式合成:

收稿日期: 1997-01-20 收到修改稿日期: 1997-06-16

孙国新: 男, 28 岁, 无机化学专业, 博士



产物经减压蒸馏得无色透明油状液体。

酰胺的合成方法为:



式中, R 为- C₂H₅ 或- C₄H₉ 或- C₈H₁₇。产物经碱洗、酸洗、水洗、减压蒸馏纯化, 纯度大于 99%; N,N-二辛基十二酰胺由于沸点太高未经减压蒸馏。

N,N-二乙基十二酰胺 (DEDA), 产率 58%, 浅黄色油状液体, 沸点 186—190 (1.06 kPa), $\alpha_{=o}$ (涂膜法) = 1648.4 cm⁻¹; δ_H (89.55 MHz; CDCl₃): 0.79 (3H), 1.15 (24 H), 2.2 (2H), 3.2 (4H)。

N,N-二丁基十二酰胺 (DBDA), 产率 62%, 浅黄色油状液体, 沸点 212—214 (2.13—2.39 kPa), $\alpha_{=o}$ (涂膜法) = 1650.2 cm⁻¹; δ_H (89.55 MHz; CDCl₃): 0.84 (9H), 1.20 (26 H), 2.2 (2H), 3.2 (4H)。

N,N-二辛基十二酰胺 (DODA), 产率 63%, 黄色油状液体, 粘稠, $\alpha_{=o}$ (涂膜法) = 1648.4 cm⁻¹; δ_H (89.55 MHz; CDCl₃): 0.85 (9H), 1.2 (42H), 2.2 (2H), 3.2 (4H)。

1.2 试剂

煤油为磺化煤油, 其余试剂均为分析纯。硝酸铀酰溶液: $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 1.00 \text{ mmol/L}$; 硝酸钍溶液: $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Th}) = 1.00 \text{ mol/L}$ 。

1.3 实验方法

取相比为 1:1 的水相和有机相于磨口离心试管中, 恒温振荡 15 min, 离心分离。取水相, 用偶氮胂 III 作显色剂, 分光光度法分析铀浓度, 有机相中铀浓度由差减法求出。钍的浓度用偶氮氯膦₃MA 分光光度法分析。除观测温度影响外, 其余实验温度均控制在 (298 ± 1) K。

红外光谱由 Bio-Rad FTS 光谱仪摄取, 扫描次数为 16, 分辨率为 8 cm⁻¹。为避免溶剂峰的干扰, 在测量萃合物的光谱之前, 将溶剂挥发除去。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂浓度对萃取铀(VI)分配比的影响

固定水相组成条件下, 改变萃取剂的种类及浓度, 得到一系列分配比 D , 结果列入表 1。表中为 2 次实验平均值。以 $\lg D$ 对 $\lg c_{\text{ex}}$ 作图并示于图 1。

3 种酰胺的 $\lg D - \lg c_{\text{ex}}$ 均为斜率近似于 2 的直线, 表明萃合物中一个金属离子与两个萃取剂分子配位。以萃取剂 DODA 为例, 萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DODA})_2$, 萃取反应式为:

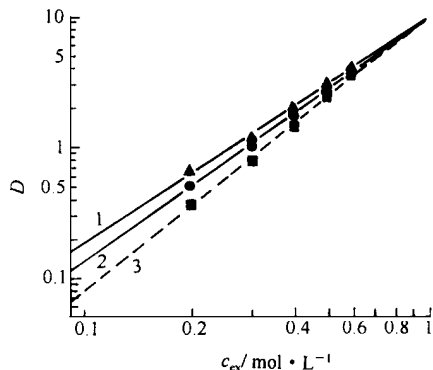
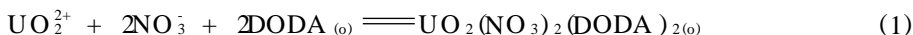


图 1 萃取剂浓度对铀(VI)分配比的影响

Fig. 1 Effect of the extractant concentrations on the distribution ratio of U(VI)

$c(\text{UO}_2^{2+}) = 1.00 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $t = 298 \text{ K}$, 1—DODA, 2—DBDA, 3—DEDA

表 1 N, N-二烷基酰胺萃取 U(VI) 的分配比 D 及平衡常数 K_{ex}

Table 1 The distribution ratios and equilibrium constants of N, N-dialkyldodecanamide-U(VI) complexes

萃取剂	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	D	$\lg D$	K_{ex}	$\bar{K}_{ex} \pm s$
DEDA-煤油	0.6	3.53	0.547	2.11	1.99 ± 0.10
	0.5	2.40	0.380	2.07	
	0.4	1.43	0.155	1.92	
	0.3	0.78	- 0.110	1.86	
	0.2	0.37	- 0.434	1.98	
DBDA-煤油	0.6	3.52	0.547	2.11	2.31 ± 0.19
	0.5	2.53	0.403	2.18	
	0.4	1.68	0.225	2.26	
	0.3	1.00	- 0.001	2.39	
	0.2	0.48	- 0.319	2.59	
DODA-煤油	0.6	4.04	0.606	2.42	2.52 ± 0.17
	0.5	2.92	0.467	2.51	
	0.4	1.77	0.247	2.38	
	0.3	1.16	0.063	2.77	

萃取平衡常数表达式为:

$$K_{ex} = \frac{c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DODA})_2)_{(o)}}{c(\text{UO}_2^{2+})c^2(\text{NO}_3^-)c^2(\text{DODA})_{(o)}} = \frac{DY}{c^2(\text{NO}_3^-)c^2(\text{DODA})_{(o)}} \quad (2)$$

式中, 络合度 Y 为:

$$Y = 1 + \beta_1 c(\text{NO}_3^-)_{(o)} = 1 + 0.24 \times 2.782 = 1.668 \quad (3)$$

$$D = \frac{c(\text{U})_{(o)}}{c(\text{U})_{(a)}} \quad (4)$$

$$c(\text{U})_{(a)} = Yc(\text{UO}_2^{2+}) \quad (5)$$

式中, $\beta_1 = 0.24$ ($I = 2.0 \text{ mol/kg}$)^[8], $c(\text{U})$ 为水相铀(VI)的分析浓度, 不含外加 NO_3^- 的 3 mol/L HNO_3 溶液中 NO_3^- 浓度为 2.782 mol/L ^[7]。不同酰胺萃取 U(VI) 的 K_{ex} 值列入表 1。

2.2 水相硝酸浓度对分配比的影响

以煤油为稀释剂, 水相硝酸浓度对分配比的影响示于图 2。由图 2 看出, 随着硝酸浓度的增加, 铀的分配比增加; 当酸度高于 6 mol/L 时出现转折, 这是由硝酸的竞争萃取及水相中 UO_2^{2+} 与 NO_3^- 的配位^[6] 以及硝酸解离度降低^[7] 等因素引起的。DEDA 体系分相后界面有少量三相形成使分配比偏大。

2.3 水相盐浓度的影响

以 LiNO_3 为盐析剂, 0.20 mol/L 酰胺的煤油溶液从 0.01 mol/L HNO_3 中萃取 U(VI) 的实验结果示于图 3。从图 3 看出, 随着盐析剂浓度的增加, 分配比急剧上升, 这是因为盐析效应增大了铀的活度, 大量

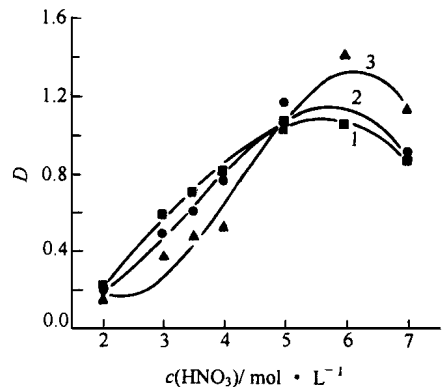


图 2 硝酸浓度对萃取分配比的影响

Fig 2 Effect of the HNO_3 concentrations on the distribution ratio of U(VI)

$c_{ex} = 0.20 \text{ mol/L}$, 其它实验条件同图 1;
1—DODA, 2—DBDA, 3—DEDA

硝酸根离子的存在也促进了 U (VI) 的萃取。

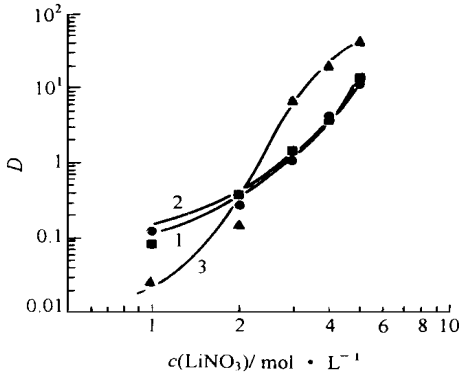


图 3 盐析剂 LiNO_3 浓度对分配比的影响

Fig. 3 Effect of the LiNO_3 concentrations on the distribution ratio of U (VI)

$c(\text{HNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c_{\text{ex}} = 0.20 \text{ mol/L}$,
其它实验条件同图 1;
1—DODA, 2—DBDA, 3—DEDA

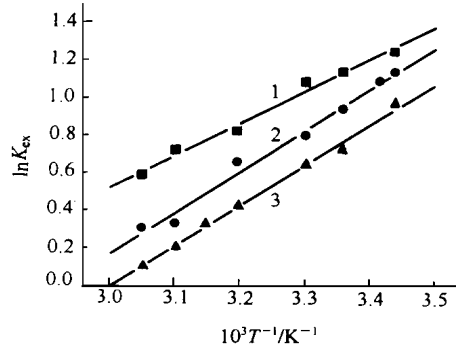


图 4 温度对萃取平衡常数的影响

Fig. 4 Effect of the temperature on the extraction equilibrium constants

实验条件同图 1

1—DODA, 2—DBDA, 3—DEDA

在 DEDA 体系中, 当盐析剂浓度大于 2 mol/L 时, 界面出现固体结晶, 表明其萃合物在煤油中溶解度不大; DODA 和 DBDA 体系分相良好。

2.4 温度对萃取平衡的影响

以煤油为稀释剂, 温度对萃取平衡的影响示于图 4。萃取平衡常数由式 (2) 计算得到。由图 4 可知, 随着温度增加, 萃取平衡常数减小, 说明该萃取反应为放热反应。低温有利于萃取。由 (6) 式

$$\ln$$

求得 DEDA、DBDA、DODA 萃取铀的

2.5 萃取剂及萃合物的红外光谱

表 2 列出了萃取剂和铀萃合物的特征红外吸收频率并进行了指认。从表 2 可以看出, 萃合物中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动由约 1650 cm^{-1} 移到 1573 cm^{-1} 左右, 这表明 3 种配体均通过 $\text{C}=\text{O}$ 与 UO_2^{2+} 直接配位。 NO_3^- 的红外吸收为肩 C_{2v} 对称的双配位硝酸根的特征吸收^[9]。这表明在萃合物中 NO_3^- 与 UO_2^{2+} 成双齿配位。酰胺-硝酸铀酰萃合物的结构示于图 5。

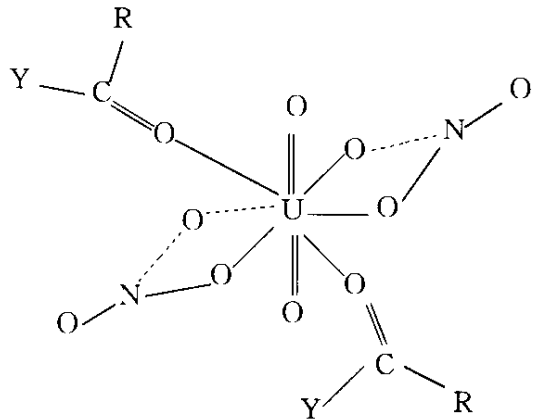


图 5 酰胺-硝酸铀酰萃合物结构图

Fig. 5 Structure pattern of the extracted species of U (VI) with long chain alkyl amides
Y = - $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, R = - C_2H_5 或 - C_4H_9 或 - C_8H_{17}

表 2 萃取剂和铀萃合物红外吸收频率

Table 2 IR absorption frequency of U(VI) with N-dialkyldodecanamide-U(IV) complex cm^{-1}								
振动模式	DEDA 萃合物	DBDA 萃合物	DODA 萃合物	DEDA	DBDA	DODA		
C=O 伸缩振动	1573.5	1572.5	1572.3	1648.4	1650.2	1650.5		
$\nu_{\text{N-O}}$ 伸缩振动	1029.5	1029	1028.5					
ν_{b} 非平面摇摆	810.5	811.6	811.2					
$\nu_{\text{a}}\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动	1495.7	1496.6	1496.6					
$\nu_{\text{a}}\text{NO}_2$ 对称伸缩振动	1522	1521.9	1522.9					
$\nu_{\text{a}}\text{NO}_2$ 对称弯曲振动	1278.6	1278.4	1275.2					
	746.4	746.2	745.6					
UO_2 反对称伸缩振动	935.4	935.5	934.7					

2.6 铀和钍的分离

用溶于煤油的 0.2 mol/L 酰胺从 3 mol/L HNO_3 中萃取钍, 在本实验条件下这 3 种酰胺均不能有效地萃取钍(分配比小于 0.005)。Preston^[5] 等以 TPH (一种含 12 个碳原子的饱和碳氢混合物) 为溶剂时, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 萃取分离铀和钍的分离系数 $\lg\beta(\text{U}/\text{Th})$ 分别为 2.71 和 2.87。由以上结果看出, 单酰胺能很好地分离铀和钍, 是铀-钍核燃料循环中有前景的一类萃取剂。

2.7 萃取剂的结构与性能

由表 1 可以看出, 在相同条件下, 萃取分配比随着 N 原子上烷基链长的增加而增加。萃取剂红外光谱 C=O 吸收峰位置随着烷基链长的增加而向高波数方向移动, 表明 N 原子上推电子烷基的诱导效应随烷基链长增加而增大, 即随烷基链长增加羰基配位氧原子上电子云密度增加, 取代酰胺的配位能力增强; 同时随着碳原子数的增加, 萃合物在有机相中溶解度增大, 这些因素都导致萃取分配比增加。

N 原子上烷基链长的增加没有使萃取分配比降低, 表明 N 原子上烷基链的空间位阻效应不大, 这与萃合物结构的分析是一致的。萃取剂利用 C=O 基配位, 离 N 原子上烷基链较远, 烷基链的增加对萃合物分子的密堆积影响不大, 而羰基链结构的改变特别是 α 碳上的支链化对萃取剂的萃取能力产生较大的空间位阻效应^[4]。

实验发现, 以甲苯为稀释剂, 水相硝酸浓度 3 mol/L 时, 随着 UO_2^{2+} 浓度增大, 即使达 0.5 mol/L 时亦未有三相情况, 而以煤油为溶剂时, 只有 DBDA 较为理想, 其详细的结果将另文报道。

3 结 论

3 种酰胺都能有效地从硝酸介质中萃取 U(IV), 萃合物组成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{amide})_2$ 。其萃取能力较 TBP 稍弱, 但铀和钍的分离系数大。盐析效应大大提高了铀的萃取。

随着 N 原子上烷基链长的增加, 萃取分配比增加, 这是烷基供电子能力增加使 C=O 配位能力增强以及萃合物的亲油性增加所致; N 原子上烷基链的空间位阻效应不大。

羰基链结构的改变对萃取性能的影响有待进一步研究。

参 考 文 献

1 Sato T. Extraction of Uranium (VI) and Thorium (IV) From Nitric Acid Solutions by Tri-n-Butyl Phos-

- phate J Appl Chem, 1965, 15(11): 489
- 2 Musicus C. Potentiality of Nonorganophosphorus Extractants in Chemical Separations of Actinides Sep Sci Technol, 1988, 23(12&13): 1211
 - 3 沈朝洪, 包伯荣. 用于铜系元素萃取分离的新萃取剂研究. 核化学与放射化学, 1993, 15(4): 243
 - 4 Siddall III TH. Effects of Structure of N,N-Di-substituted Amides on Their Extraction of Actinide and Zirconium Nitrates and of Nitric Acid J Phys Chem, 1960, 64: 1863
 - 5 Preston JS, Preez AC du. Solvent Extraction of Uranium (VI) and Thorium (IV) From Nitrate Media by Carboxylic Acid Amides Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(3): 391
 - 6 陈与德, 王文基, 王志麟, 等编. 核燃料化学. 北京: 原子能出版社, 1985. 60
 - 7 刘本耀, 钱和生, 李燕飞. 甲基膦酸二-(1-甲庚酯)萃取硝酸铈的机理. 核化学与放射化学, 1983, 5(3): 193
 - 8 Day RA Jr, Powers RM. Extraction of Uanyl Ion From Some Aqueous Salt Solutions With 2-Thenoyltrifluoroacetone J Am Chem Soc, 1954, 76(15): 3895
 - 9 吴谨光. 近代付立叶变换红外光谱技术及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1994

STUDY ON THE STRUCTURE OF LONG CHAIN N,N-DIALKYL ALKYL AMIDES AND THEIR EXTRACTION PERFORMANCE I. EXTRACTION OF URANIUM (VI) FROM NITRIC ACID MEDIA WITH N,N-DIALKYLDODECANAMIDE

Sun Guoxin Li Yulan Bao Borong

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Cui Yu

(Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials, Jinan 250022)

ABSTRACT

Three long chain alkyl amides, N,N-diethyldodecanamide, N,N-dibutyldodecanamide and N,N-dioctyldodecanamide, are synthesized. The extraction of U(VI) from nitric acid media with all three amides diluted with kerosene is investigated respectively. The study of the dependence of extraction on the nitric acid and extractant concentrations, salt concentration in aqueous phase and the temperature are conducted. Making use of the IR spectra, the structure of the extracted species is determined. The enthalpy, ΔH , of extraction reaction is obtained and the structural effect of the amides on the extraction behavior is discussed by means of the suggested molecular modeling of the extracted species. High U(VI)-Th(IV) separation factor is found with these monoamides.

Key words N,N-dialkyldodecanamide U(VI) Kerosene Extraction