

研究简报

N, N, N', N'-四丁基丙二酰胺从硝酸盐介质中萃取铈(Ⅲ)

崔玉^{1,2} 孙思修^{*,1} 徐荣琪² 张振伟² 张怀忠² 孙国新²⁽¹⁾ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)⁽²⁾ 济南大学化学与化工学院, 济南 250022)

关键词: N, N, N', N'-四丁基丙二酰胺 萃取 铈(Ⅲ)

分类号: O652.4

核燃料后处理的一个目标是利用中子放射将半衰期很长的锕系元素转变为半衰期短的同位素。由于锕系元素能有效地吸收中子, 从而阻止可嬗变的锕系元素捕获中子, 所以必须利用溶剂萃取的方法将高放废液中三价的锕系元素与三价的镧系元素分离开来。一种优选的方法是先将它们共萃取, 然后再分离^[1]。丙二酰胺不含磷、造成的二次污染少等优点, 在核燃料后处理中应用的可能性受到高度重视。其对铀、钍、镅、钚、镅、镎等的萃取已有报道^[2~5], 但关于 N, N, N', N'-四丁基丙二酰胺(TBMA)从硝酸盐介质中萃取稀土的系统研究报道较少。我们对 TBMA 萃取多种稀土元素的性能进行了详细考察, 本文报道铈(Ⅲ)的萃取研究结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

TBMA 为本实验室合成, 减压蒸馏提纯, 经红外光谱、元素分析、¹H NMR 等检测, 纯度大于 98%^[6]。其余试剂均为分析纯。752 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), FTS-165 红外光谱仪(美国 Bio-Rad 公司)。

1.2 实验步骤

分别取水相和有机相各 2mL 置于磨口离心试管中, 在 (25 ± 0.5)℃ 振荡至萃取平衡(约 40min), 萃取水相中的铈(Ⅲ)浓度用偶氮胂Ⅲ法测定, 有机相浓度由差减法计算。

0.50mol · dm⁻³ TBMA 溶液与 0.1mol · dm⁻³ 硝酸铈(Ⅲ)溶液等体积混合振荡, 取有机相涂于 KBr 窗片上, 待溶剂挥发后摄取红外光谱, 扫描次数为 16 次, 分辨率 2cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硝酸浓度对萃取分配比的影响

在硝酸锂存在下水相硝酸浓度对 Ce(Ⅲ)离子在 TBMA- 甲苯体系中萃取分配比的影响结果如图 1 所示。由图可知, 分配比 *D* 值在酸度为 0.50mol · dm⁻³ 左右出现最大值, 后随酸度的增大逐渐减小。

随着硝酸浓度的增加, 溶液中硝酸根浓度随之

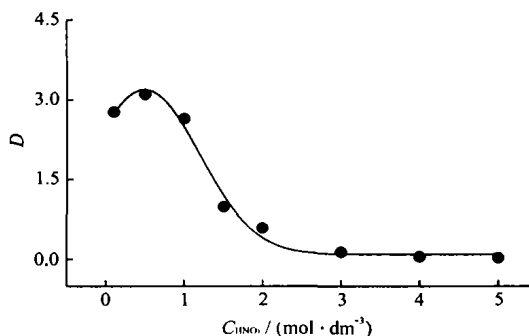


图 1 水相硝酸浓度对 Ce(Ⅲ)离子萃取分配比的影响

Fig. 1 Effect of aqueous nitric acid concentration on *D* of Ce(Ⅲ)

$$C_{Ce} = 5.00 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$$

$$C_{LiNO_3} = 5.0 mol \cdot dm^{-3}$$

$$C_{TBMA} = 0.50 mol \cdot dm^{-3}$$

收稿日期: 2003-02-26。收修改稿日期: 2003-04-08。

山东省学术骨干基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: ssx@sdu.edu.cn

第一作者: 崔玉, 女, 33 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 溶剂萃取化学。

增加,同离子效应的影响使萃取分配比增大。但是 TBMA 能萃取硝酸^[7],使硝酸、金属离子与 TBMA 竞争配位, TBMA 的有效浓度减少,降低了萃取效率。综合两方面因素,在酸效应中分配比 D 在硝酸浓度为 $0.50\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时出现峰值,其他稀土离子亦有类似现象。因此确定萃取体系中水相酸度控制在 $0.50\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2.2 水相硝酸锂浓度对 Ce(III) 分配比的影响

实验测定了水相硝酸锂浓度对萃取分配比的影响(图 2)。

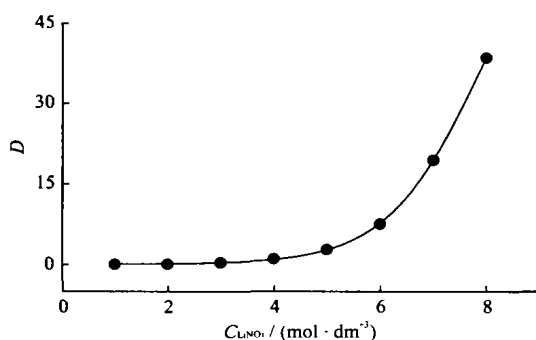


图 2 水相硝酸锂浓度对 Ce(III) 离子萃取分配比的影响

Fig. 2 Effect of aqueous lithium nitrate concentration on D of Ce(III)

$$\begin{aligned} C_{\text{Ce}} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{HNO}_3} &= 0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{TBMA}} &= 0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

较低浓度下硝酸锂的盐析效应不明显,当超过 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, D 值随硝酸锂浓度增大而有较大的增长。考虑到经济原则,实验中控制硝酸锂的浓度为 $5.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。实验同时考察了硝酸铵、硝酸钠等的影响,其盐析效应很小,无实用价值。

2.3 温度的影响

温度对萃取影响较大,随着温度的升高,萃取分配比下降,表明萃取为放热反应(图 3)。

根据热力学公式:

$$\left[\frac{\partial \log D}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \quad (1)$$

可得到总的萃取反应热焓为 $-31.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.4 萃取剂浓度的影响

稀土离子的萃取分配比随着萃取剂浓度的增加而增加(图 4)。

由图 4 可以看出,以 $\log D - \log C_{\text{TBMA}}$ 作图,得到

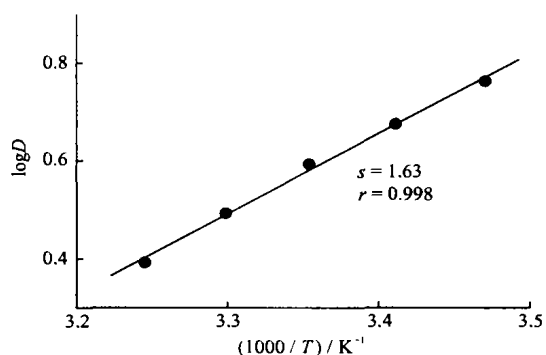


图 3 温度对萃取分配比的影响

Fig. 3 Influence of temperature on D of Ce(III)

$$\begin{aligned} C_{\text{Ce}} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{LiNO}_3} &= 5.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{HNO}_3} &= 0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{TBMA}} &= 0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

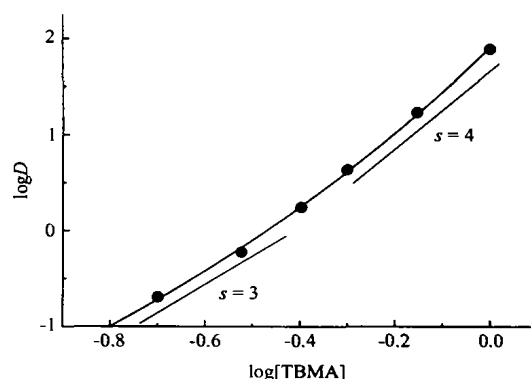
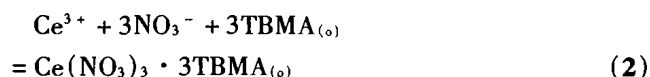


图 4 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

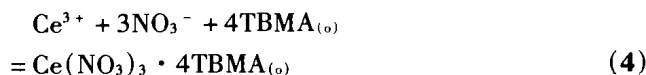
Fig. 4 Influence of TBMA concentration on D of Ce(III)

$$\begin{aligned} C_{\text{Ce}} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{LiNO}_3} &= 5.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ C_{\text{HNO}_3} &= 0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

的是一条曲线,切线的斜率介于 3~4 之间。取代双酰胺可与三价 f 区元素形成稳定的三配体配合物, Chan^[11] 和 Musikas^[81] 的研究表明也可形成四配体萃取合物。因此认为本文研究条件下形成两种萃取合物,萃取机理为:



$$\begin{aligned} K_{\text{ex1}} &= \frac{a_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}_{(\text{o})}}}{a_{\text{Ce}^{3+}} \cdot a_{\text{NO}_3^-}^3 \cdot a_{\text{TBMA}_{(\text{o})}}^3} \\ &= \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}]_{(\text{o})}}{[\text{Ce}^{3+}] [\text{NO}_3^-]^3 [\text{TBMA}]_{(\text{o})}^3 \gamma_{\text{Ce}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \end{aligned} \quad (3)$$



$$\begin{aligned} K_{\text{ex}2} &= \frac{a_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TBMA}_{(\text{o})}}}{a_{\text{Ce}^{3+}} a_{\text{NO}_3^-}^3 a_{\text{TBMA}_{(\text{o})}}^4} \\ &= \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TBMA}]_{(\text{o})}}{[\text{Ce}^{3+}] [\text{NO}_3^-]^3 [\text{TBMA}]_{(\text{o})}^4 \gamma_{\text{Ce}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} \end{aligned} \quad (5)$$

其中下标 o 表示有机相, 有机相中物种的活度可认为等于其浓度, 则分配比

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{\text{Ce}(\text{o})}}{C_{\text{Ce}}} \\ &= \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}]_{(\text{o})} + [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TBMA}]_{(\text{o})}}{[\text{Ce}^{3+}] (1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2)} \\ &= \frac{[\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{Ce}^{3+}} (K_{\text{ex}1} [\text{TBMA}]_{(\text{o})} + K_{\text{ex}2} [\text{TBMA}]_{(\text{o})}^4)}{1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2} \\ &= K (K_{\text{ex}1} [\text{TBMA}]_{(\text{o})} + K_{\text{ex}2} [\text{TBMA}]_{(\text{o})}^4) \end{aligned} \quad (6)$$

其中 β 为水相中 Ce^{3+} 与 NO_3^- 的缔合常数,

$$K = \frac{[\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\text{NO}_3^-}^3 \gamma_{\text{Ce}^{3+}}}{1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2} \quad (7)$$

式(6)两边取对数得到:

$$\begin{aligned} \log D &= \log K + \log (K_{\text{ex}1} [\text{TBMA}]_{(\text{o})} \\ &+ K_{\text{ex}2} [\text{TBMA}]_{(\text{o})}^4) \end{aligned} \quad (8)$$

根据修正的 Debye-Hückel 公式^[9] 计算得 $\gamma_{\text{NO}_3^-} = 0.3618$, $\gamma_{\text{Ce}^{3+}} = 1.3586$ 。由文献^[9], Ce^{3+} 与 NO_3^- 的缔合常数为 $\log \beta_1 = 1.04$, $\log \beta_2 = 2.55$, 则计算得到体系的 K 值为 9.903×10^{-4} 。由于萃取剂浓度远远大于金属离子浓度, 因此认为萃取剂的平衡浓度可用起始浓度代替。利用 Origin 5.0 的多元曲线拟合, 取两参数初值分别为 $K_{\text{ex}1} = 1000$, $K_{\text{ex}2} = 1000$, 经迭代得到: $\log K_{\text{ex}1} = 3.97$, $\log K_{\text{ex}2} = 4.75$ 。

2.5 红外光谱解析

图 5 为萃取后红外光谱图, 1613.78cm^{-1} 峰较宽, 可能为配位 C=O 峰与自由萃取剂 C=O 峰

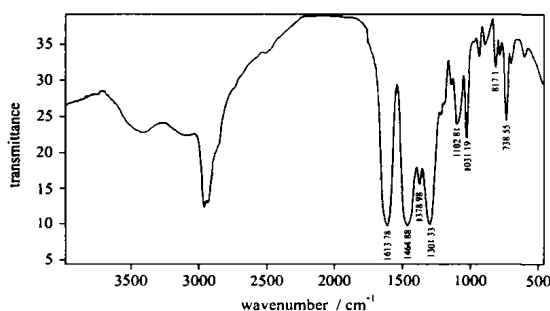


图 5 红外光谱

Fig. 5 IR spectra

(1641.12cm^{-1}) 的叠加, 以配位峰为主。对应于 N-O 伸缩振动 $\nu_2(\text{A}_1)$ 的吸收峰出现在 1031.19cm^{-1} , 说明配合物中有配位硝酸根离子, 1378.96cm^{-1} 峰可指认为游离的硝酸根 NO_2 对称伸缩振动 $\nu_3(\text{E}')$ ^[11]。由此可以看出, 萃合物中既有配位硝酸根离子又有游离硝酸根离子。

3 结 论

TBMA 能从低酸度硝酸锂溶液中萃取 Ce(Ⅲ), 当萃取剂浓度在 $0.2 \sim 1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内时, 形成两种配合物: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBMA}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TBMA}$, 萃取反应的平衡常数分别为: $\log K_{\text{ex}1} = 3.97$, $\log K_{\text{ex}2} = 4.75$ 。萃取过程为放热反应, 热焓为 $-31.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Chan G. Y. S., Drew M. G. B., Hudson M. J. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 649.
- [2] Condamines N., Musikas C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1992**, **10**(1), 69.
- [3] Mowafy E. A., Aly H. F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2002**, **20**(2), 177.
- [4] Bao M., Sun G. X. *J. Radioanal. and Nucl. Chem. (Letters)*, **1998**, **231**(1~2), 203.
- [5] CHEN Wen-Jun (陈文浚), ZHU Lin (祝霖), DING Song-Dong (丁颂东), LIU Zhong-Qun (刘忠群), CHEN Shao-Jin (陈绍金), JIN Yong-Dong (金永东) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1998**, **19**(11), 1724.
- [6] SUN G. X., CUI Yu, JIANG Run-Tian, XU Rong-Qi, SUN Si-Xiu *J. Serb. Chem. Soc.*, **2002**, **67**(10), 653.
- [7] Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C. *Solvent Extr. Ion. Exch.*, **1994**, **12**(2), 297.
- [8] Musikas C., Hubert H. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1987**, **5**(5), 877.
- [9] John A. D. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Edition, McGraw-Hill Book Company: New York, 1978, p5-3; p5-52.
- [10] WU Jin-Guang (吴瑾光) *Later-day Techniques and Applications of FT-IR, Vol. 2* (近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 (下卷)), Beijing: Science and Techniques Reference Press, **1994**, p262.

Extraction of Ce(III) with N, N, N', N'-tetrabutylmalonamide from Nitrate Media

CUI Yu^{1,2} SUN Si-Xiu^{*1} XU Rong-Qi² ZHANG Zhen-Wei² ZHANG Huai-Zhong² SUN Guo-Xin²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(² Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022)

Study on the extraction and separation of rare earth with new extractants is important in the rare earth chemistry and nuclear reprocessing. In this work, the extraction of Ce(III) with N, N, N', N'-tetrabutylmalonamide (TBMA) in toluene from nitrate media has been investigated. The effect of the concentration of nitric acid, TBMA and salt-ing-out agent (LiNO₃) and also the temperature on the distribution ratios was examined. The stoichiometries of the extracted complexes were determined to be Ce(NO₃)₃ · 3TBMA and Ce(NO₃)₃ · 4TBMA, respectively. The apparent extraction constants and the enthalpy of the extraction were calculated based on the extraction data, which are $\log K_{ex1} = 3.97$, $\log K_{ex2} = 4.75$ and $\Delta_r H_m^\ominus = -31.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The IR spectra of the loaded organic phase supported the suggested extraction mechanism.

Keywords: N, N, N', N'-tetrabutylmalonamide extraction cerium(III)