

# 用开链冠醚萃取稀土<sup>①</sup>

李永绣

倪兆艾

(江西大学稀土化学研究所)

(杭州大学化学系)

## 摘 要

研究了开链冠醚1.11-二(8'-羟喹啉基)-3.6.9-三氧杂十一烷对稀土元素的萃取机理和萃取规律性,并讨论了对阴离子种类、酸度及开链醚的末端基对萃取的影响。

**关键词:** 开链冠醚, 萃取, 稀土

用大环冠醚萃取稀土的规律性与大多数其它常用萃取剂不同<sup>[1,2]</sup>, 萃取能力大小随原子序数的增加一般呈“倒序”和“部分倒序”。利用这种独特的规律可望在稀土的分离提纯上得到实际应用<sup>[3]</sup>。开链冠醚具有与环状冠醚类似的萃取和配位特性, 且克服了环状冠醚的毒性、价昂和合成困难等不足。因此, 研究开链冠醚对稀土元素的萃取性能和规律性具有较高的理论与实用价值。Vögtle等<sup>[4]</sup>在研究开链冠醚对金属的配位时提出的“末端基”概念认为开链冠醚的末端基对其配位性能有较大的影响。本文将三缩四乙二醇的两个端羟基用两个8-羟喹啉基取代, 合成了开链冠醚1.11-二(8'-羟喹啉基)-3.6.9-三氧杂十一烷(以下用L表示), 并研究了它对稀土的萃取性能和规律性。

## 1 实验

### 1.1 试剂及处理方法

三缩四乙二醇为C·P级试剂, 经5A分子筛脱水后减压蒸馏提纯。萃取剂L依文献[5]方法合成, 产物经<sup>1</sup>H NMR、IR及元素分析法鉴定证明与结构式相符。萃取是以氯仿(A.R)作稀释剂, 配成0.015 mol/dm<sup>3</sup>的有机

相溶液。稀土标准溶液皆由纯度>99.9%的稀土氧化物经酸溶后配制苦味酸(C·P)、水杨酸(A.R)和三氯醋酸均配成0.10 mol/dm<sup>3</sup>(pH 6.5~7.0)的水溶液使用。

### 1.2 实验及测试仪器

萃取方法同文献[6]。水相pH测定采用美国Orion Research产EA940离子计, 稀土分析采用铈试剂I比色法, 苦味酸浓度直接取样比色分析( $\lambda = 335$  nm)采用751G型分光光度计进行比色。

## 2 结果与讨论

### 2.1 L在不同介质中萃取稀土的能力比较

试验了开链冠醚的氯仿溶液(0.015 mol/dm<sup>3</sup>)分别在三氯醋酸、水杨酸及苦味酸介质中对稀土元素的萃取能力, 结果见表1, 由表可知, 稀土的萃取率与阴离子种类的pH相关。pH升高萃取率增大, 在相近pH条件下, 不同介质中的萃取能力依次为: 苦味酸, 水杨酸, 三氯醋酸, 与它们的分子体积大小次序相同。

### 2.2 酸度对萃取的影响

图1是开链冠醚L分别在水杨酸和苦味

<sup>①</sup>本文为江西省和浙江省自然科学基金资助项目; 于1991年12月5日收到。

酸介质中萃取稀土  $\text{Pr}^{3+}$  时的萃取率与萃取平衡 pH 值的关系。pH 升高萃取率增大，当  $\text{pH} > 4$  以后，萃取率的增大更为明显。同时还可看出，在苦味酸中的萃取率总是比水杨酸介质中的高，这与上面的结果是一致的。

| 表 1 L 在不同介质中对稀土萃取的能力比较 |             |             |
|------------------------|-------------|-------------|
| 阴离子种类                  | 萃取率 / pH    | 萃取率 / pH    |
| 三氯醋酸                   | 0 / 3.60    | 8 / 6.03    |
| 水杨酸                    | 0 / 4.48    | 14 / 5.36   |
| 苦味酸                    | 33.5 / 5.23 | 61.5 / 6.09 |

试验条件:  $\text{Pr}^{3+} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{dm}^3$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  
相比 1:1; 介质浓度  $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$

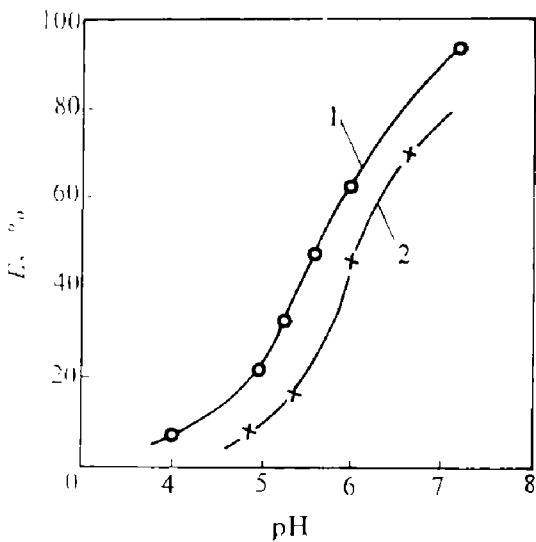


图 1 稀土萃取率(E)与酸度 pH 的关系

1— $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$  picrate; 2— $0.02 \text{ mol} / \text{dm}^3$  salicylate

2.3 对酸的萃取及末端基的影响

由于羟唑啉基的存在开链冠醚 L 具有碱性，唑啉氮可与质子结合，对酸具有较强的萃取能力。图 2 中比较了 L 和三缩四乙二醇 (EO4) 在不同起始酸度下对苦味酸的萃取，证明前者对酸的萃取能力比后者强。尤其是在酸度较强时，差别更大。pH 值超过 5 后，随着 pH 值的升高，对酸的萃取率降低且趋向于平缓，而对稀土的萃取增强(如图 1 和图 3)。与三缩四乙二醇萃取相比，L 中由于末端基 8-羟唑啉基的引入，致使它在酸性条件下由于对酸的萃取加强而降低了对稀土的萃取；而在中性或弱碱性条件下，由于唑啉氮对稀土的附加配位而提高了对稀土的萃取能力。

2.4 浓度对 L 萃取稀土的影响

根据以上结果，我们选择  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  (轻稀土)  $\text{Yb}^{3+}$  (重稀土) 为代表，在  $\text{pH} = 6$  时分别考查了开链冠醚 L 和苦味酸根的浓度变化对稀土萃取的影响。分别以  $\lg D$  对浓度的对数值  $\lg [L]$  或  $\lg [\text{Pic}]$  作用于图 4 和图 5。得到一组线性曲线。 $\lg D - \lg [\text{Pic}]$  关系曲线的斜率值为 2.6 ( $\text{Y}^{3+}$ ) 和 2.0 ( $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ )； $\lg D \sim \lg [L]$  关系曲线的斜率为 1.8 ( $\text{Y}^{3+}$ ) 和 1.5 ( $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ )。根据斜率法确定萃合物组成的方法原理<sup>[7]</sup>，可推测萃合物的组成分别为  $[\text{Y}(\text{Pic})_3 \cdot \text{L}]$  和  $[\text{Ln}_2(\text{Pic})_4\text{L}_3(\text{OH})_2]$  ( $\text{Ln}$  为  $\text{Pr}$ 、 $\text{Yb}$  等镧系元素)。由于萃取在 pH6 时进行，稀土可以

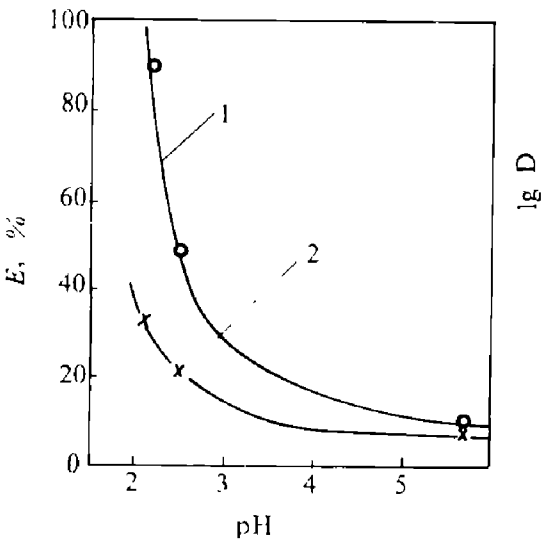


图 2 开链冠醚萃取苦味酸

1—L; 2—EO4

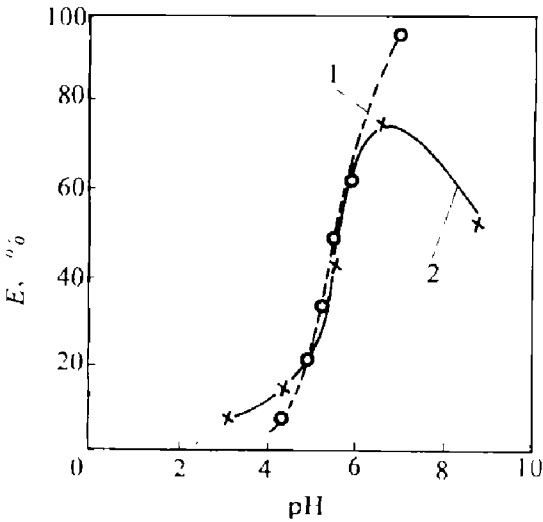
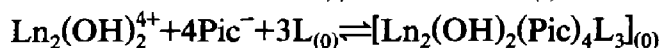
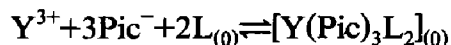


图 3 开链冠醚萃取 pH 稀土( $\text{Pr}^{3+}$ )

1—L; 2—EO4

部分水解形式存在, 据此, 可将萃取反应表示为



## 2.5 开链冠醚 L 萃取稀土的规律性

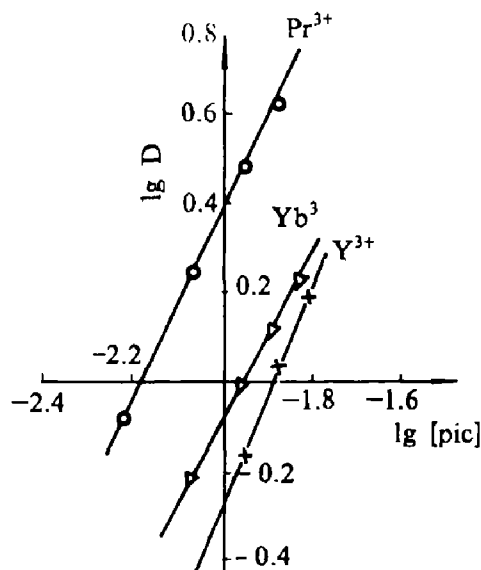


图4  $\lg D - \lg [Pic]$  关系曲线

$[Re^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[L] = 0.015 \text{ mol/dm}^3$ ;

$T = 25^\circ\text{C}$ ;  $pH = 6.0$

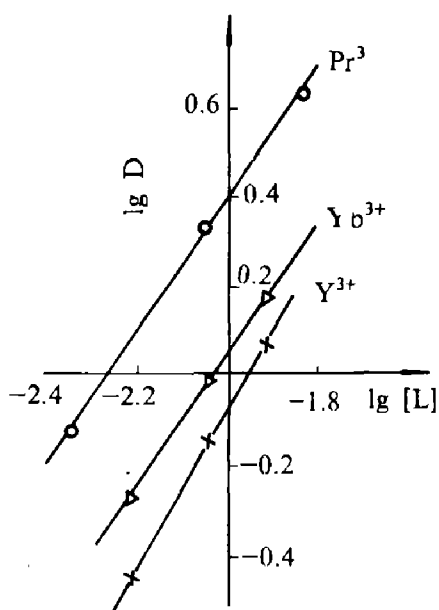


图5  $\lg D - \lg [L]$  关系曲线

$[Re^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[Pic^-] = 0.019 \text{ mol/dm}^3$  (Y, Yb)

$[Pic^-] = 0.016 \text{ mol/dm}^3$  (Pr);  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $pH = 6.0$

在  $25^\circ\text{C}$ , 测定了 L 在  $pH 6.0$  的苦味酸介质中对十五种稀土元素的萃取分配比, 现以  $\lg D$  对稀土原子序数  $z$  作图 (图 6) 可见,  $\lg D$  随  $z$  的变化是由  $La \rightarrow Sm$  先增大, 而后又逐渐降低, 在  $Sm$  处呈最大值, 为部分“倒序”, 没有明显的四分组现象。与高原<sup>[2]</sup>等研究的 B15C5、B18C6 对稀土的萃取相类似。结合上述结果可以认为开链冠醚 L 在  $pH$  值为 6 的苦味酸介质中对稀土的萃取主要是醚链氧对稀土的配位所致, 喹啉氮的配位不够明显, 因而呈现出与环状冠醚类似的配位规律。末端基的作用主要表现在酸性条件下对酸的萃取能力的增强和在中性和弱碱性条件下对稀土产生附加配位。

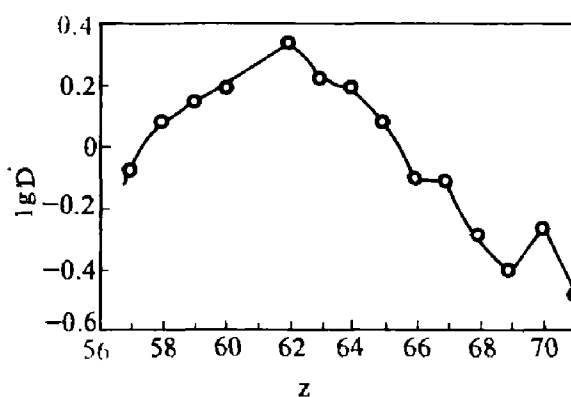


图6 萃取稀土的  $\lg D - z$  曲线

## 参考文献

- 1 Buenzli J-C G, Wessner D. Coord. Chem. Rev., 1984, 60: 191~253
- 2 高原, 倪嘉缙. 核化学与放射化学, 1983; 5(2): 146
- 3 杨裕生等. 核化学与放射化学, 1982; 4(1): 21
- 4 Vögtle *et al.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1977; 16: 396; 1979, 18: 753
- 5 Tümmeler FK *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1977, 99: 4683; 1979, 101: 3588
- 6 倪兆艾, 李永绣, 稀土, 1991; 12(1): 52
- 7 徐光宪等(编著), 萃取化学原理, 上海: 上海科学技术出版社, 1984