

α -异丙基- β -异丁基丙烯酸 对稀土元素的萃取性能研究

杨燕生 丁建平* 李沅英
(化学系)

摘 要

系统研究了 α -异丙基- β -异丁基丙烯酸(α, β 丙烯酸)对稀土元素的萃取性能, 包括萃取分配比、半萃pH值以及萃取分离系数。研究了 α, β -丙烯酸与La, Nd, Eu, Er, Y的萃取平衡, 萃取物的组成和萃取物的表现稳定常数。结果表明, α, β -丙烯酸对稀土元素的萃取能力强于环烷酸、叔碳酸9和叔碳酸13, 对重稀土元素的分离效果不显著, 但对于轻、中稀土元素具有较好的分离效果, 特别是对钇的纯化是一种性能良好的萃取剂。

α 位取代的支链化一元饱和羧酸和不饱和羧酸, 由于空间效应的影响, 对稀土元素的萃取分离的性能优于简单脂肪酸, 而且支链羧酸的稀土盐在有机溶剂中的溶解度比同碳数的直链脂肪酸盐为大, 水溶性小, 化学稳定性好, 萃取容量大, 易于反萃。因此近年来国内外对饱和支链羧酸的物理化学性质以及用于稀土元素的萃取分离进行了许多工作^[1-5]。苏联学者初步研究了 α -异丙基- β -异丁基丙烯酸和一些仲碳羧酸对稀土元素的萃取作用, 并对各类羧酸对稀土元素的萃取性能作了简单比较^[6-8]。本文系统研究了 α -异丙基- β -异丁基丙烯酸(α, β -丙烯酸)对稀土元素的萃取性能, 测定了 α, β -丙烯酸对十五个稀土元素(除钷以外)的萃取分配比, 半萃pH值($\text{pH}_{1/2}$), 对元素铈的萃取容量, 以及十六对相邻稀土元素的萃取分离系数, 研究了 α, β -丙烯酸与镧, 铈, 镨, 钕和钇的萃取平衡。确定了萃取化合物的组成及表现萃取常数。

一、实 验 部 分

1. 试剂

稀土氧化物: 珠江冶炼厂和上海跃龙化工厂产品, 纯度大于99.9%。

本文1986年2月收到

* 化学系80级学生潘青雄参加部分工作。

本文为科学院自然科学基金资助课题的部分工作。

α -异丙基- β -异丁基丙烯酸 (HA): 自己合成, 合成方法另文报道。沸点, 130—132°C/6—7mmHg, 折光率, 1.4581。

正己烷: 日本进口分装试剂。

其它试剂为国产分析纯或优级纯。

2. 仪器及分析条件

(1) 萃取体系中稀土元素总量的分光光度分析 日本QR-50型分光光度计。样品用偶氮胂Ⅲ显色后分析, 分析波长为660nm。

(2) 萃取体系中稀土元素含量的X-射线荧光分析 东德Ziess VRA-20型X-射线荧光光谱仪。钨靶, LiF(200)分光晶体, 分析线为镧系元素的相应L系谱线。

(3) 萃取体系的酸度测定 国产雷磁25型酸度计。

3. 实验方法

(1) 氯化稀土溶液 稀土氧化物以6N HCl溶解后, 配制所需浓度的水溶液。溶液pH为4~5, 离子强度以NaCl恒定为 $\mu = 1.0$ 。

(2) α, β -丙烯酸-正己烷溶液 一定量的 α, β -丙烯酸以正己烷稀释而成。

(3) 萃取平衡 取上述水相和有机相溶液各10ml, 以NaOH调节平衡水相pH。在恒温条件下振荡平衡, 测定平衡水相中稀土离子浓度和pH值, 由差减法求得有机相中稀土离子的浓度, 计算稀土离子的分配比 D 值和 $\log D$ 值。

(4) 稀土离子浓度的测定 两种稀土混合的原始水相和平衡水相以偶氮胂Ⅲ显色后, 用分光光度法测定稀土离子的总量, 然后以X-射线荧光光谱法测定各稀土元素的相对含量, 由此求得单一稀土元素的含量和浓度。在单一稀土萃取实验中, 稀土离子浓度均以EDTA测定。

二、实验结果和讨论

1. α, β -丙烯酸对稀土元素的萃取性能

(1) 单一稀土元素分配比的测定

在室温21~22°C下, 稀土离子总浓度为0.02M, α, β -丙烯酸总浓度为0.5M。测定 α, β -丙烯酸萃取十五种单一稀土离子的分配比 D 值, 用回归方法处理实验数据, 求出各元素的 $\log D$ -pH曲线的斜率 n , 并根据关系曲线推出它们的 $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ 值和 $\text{pH} = 4.35$ 时的 $\log D$ 值, 由此计算相邻元素对的分离系数 $\beta^{\text{计算}}$ 值。结果列于表1。为了比较, 表1还列出了环烷酸, 叔碳酸9和叔碳酸13萃取单一稀土元素的 $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ 值。

结果表明, 萃取反应过程, 一摩尔 RE^{3+} 进入有机相, 与三摩尔 α, β -丙烯酸发生反应, 置换出三摩尔 H^+ 进入水相。从表1还可以看出, α, β -丙烯酸萃取稀土元素的 $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ 值明显低于环烷酸, 叔碳酸9和叔碳酸13, 也就是说, α, β -丙烯酸在相同pH条件下的萃取能力要强于其它三种饱和羧酸萃取剂。

表1 α, β -丙烯酸萃取稀土元素的萃取参数

RE	Z	n	log D (pH=4.35)	β_{z+1}^z	β_z^{z+1}	pH _{1/2}	pH _{1/2}		
							环烷酸 ^[10]	叔-9 ^[11]	叔-13 ^[12]
La	57	2.86	-0.54	—	2.82	4.54	4.59	5.10	4.96
Ce	58	2.92	-0.09	0.36	2.04	4.38	4.46	—	4.64
Pr	59	2.96	0.22	0.49	0.95	4.27	4.39	4.65	4.57
Nd	60	2.86	0.20	1.05	0.98	4.28	4.36	4.67	4.60
Sm	62	2.82	0.19	1.02	1.55	4.28	4.20	4.60	4.54
Eu	63	2.76	0.38	0.65	0.68	4.21	4.49	4.49	4.52
Gd	64	2.78	0.21	1.48	1.45	4.27	4.55	4.51	4.60
Tb	65	2.76	0.37	0.69	0.54	4.21	4.41	4.35	4.50
Dy	66	2.67	0.10	1.86	0.71	4.31	4.55	4.39	4.39
Ho	67	2.73	-0.05	1.41	0.98	4.37	4.37	4.51	4.44
Er	68	2.91	-0.06	1.02	2.29	4.37	4.51	4.58	4.49
Tm	69	2.88	0.30	0.44	0.87	4.25	4.44	4.44	4.47
Yb	70	2.78	0.24	1.15	0.72	4.26	4.41	4.31	4.48
Lu	71	2.86	0.10	1.38	0.41	4.32	—	4.30	4.49
Y	39	2.67	-0.29	2.45	—	4.46	4.44	4.56	4.70

(2) α, β -丙烯酸对Nd³⁺的萃取容量测定

α, β -丙烯酸对Nd³⁺的萃取容量的测定结果列于表2。

表2 不同pH时 α, β -丙烯酸对钕的饱和容量(HA=1M)

pH	3.4~3.6	3.7~4.0	4.2~4.4	5
HA:Nd(M)	29.5:1	12:1	6.2:1	4.5:1

结果表明,随着平衡水相pH值的增大,萃取容量也逐渐增大,pH为4.2~4.4时HA:Nd³⁺的摩尔比接近理论值6:1(REA₃·3HA),当酸度进一步降低时(pH=4.5~5.0),萃取容量可达4.5~1。由此可见, α, β -丙烯酸对稀土离子的萃取具有较大的饱和容量。

(3) 相邻稀土元素对萃取分离系数的测定

萃取体系原始浓度 $[RE_1^{3+}] = [RE_2^{3+}] = 0.02M$, $[H_2A_2] = 0.5M$ 。在恒温 $25 \pm 0.5^\circ C$ 条件下,测定十六对相邻稀土元素萃取分离系数。结果列于表3。 α, β -丙烯酸与其它饱和支链羧酸对稀土元素萃取性能的比较见表4。

实验结果表明,当平衡水相的pH值改变时,虽然各组分元素的分配比变化较大,但相邻元素对的分离系数变化很小。对照表1中从logD-pH关系曲线推算出的 β_{z+1}^z 值,

表 3 α, β -丙烯酸萃取相邻稀土元素的萃取分离系数

RE_1 RE_2	No.	pH	$\beta \frac{RE_1}{RE_2}$	$\frac{RE_1}{\beta RE_2}$	No.	pH	$\beta \frac{RE_1}{RE_2}$	$\frac{RE_1}{\beta RE_2}$	No.	pH	$\beta \frac{RE_1}{RE_2}$	$\frac{RE_1}{\beta RE_2}$	No.	pH	$\beta \frac{RE_1}{RE_2}$	$\frac{RE_1}{\beta RE_2}$
Y La	1	4.74	4.59	0.22	1	4.73	0.40	2.50	1	4.47	0.61	1.65	1	4.32	0.81	1.24
	2	4.57	3.29	0.30	2	4.38	0.38	2.61	2	4.36	0.62	1.62	2	4.27	0.82	1.23
	3	4.50	3.43	0.29	3	4.33	0.35	2.87	3	4.31	0.61	1.65	3	4.15	0.78	1.28
	4	4.44	3.46	0.29	4	4.27	0.39	2.58	4	4.14	0.63	1.59	4			
Nd Sm	1	4.36	0.61	1.63	1	4.48	1.05	0.95	1	4.29	1.48	0.67	1	4.42	1.04	0.96
	2	4.23	0.60	1.66	2	4.24	1.05	0.95	2	4.26	1.49	0.67	2	4.32	1.01	0.99
	3	4.07	0.59	1.69	3	4.18	1.03	0.97	3	4.18	1.45	0.69	3	4.14	1.00	1.00
Tb Dy	1	4.26	1.09	0.92	1	4.86	1.18	0.85	1	4.52	1.09	0.92	1	4.38	1.00	1.00
	2	4.25	1.10	0.91	2	4.35	1.24	0.81	2	4.31	1.05	0.95	2	4.27	0.98	1.02
	3	4.13	1.06	0.94	3	4.19	1.25	0.80	3	4.26	1.06	0.94	3	4.08	1.00	1.00
Tm Yb	1	4.38	0.85	1.17	1	4.36	1.03	0.98	1	4.46	2.72	0.37	1	4.86	0.78	1.29
	2	4.26	0.87	1.15	2	4.31	1.03	0.98	2	4.35	2.68	0.37	2	4.35	0.81	1.24
	3	4.06	0.86	1.16	3	4.10	1.03	0.98	3	4.26	2.63	0.38	3	4.22	0.83	1.21

(温度25±0.5℃)

表 4 不同羧酸对轻稀土元素萃取分离系数比较

羧酸	α, β -丙烯酸	叔C ₇₋₉ ^[13]	叔911 ^[5]	叔13 ^[5]	环烷酸 ^[5]
β_{La}^{Ce}	2.87	0.84	2.00	1.71	1.45
β_{Ce}^{Pr}	1.65	1.20	1.30	1.24	1.19
β_{Pr}^{Nd}	1.23	1.23			
β_{Nd}^{Sm}	1.69	1.25			

其变化规律基本一致。 α, β -丙烯酸对轻稀土元素的萃取能力差别明显, 分离系数较大, 而对重稀土元素的萃取能力改变不大, 分离系数较小。钇与轻、重稀土元素间都具有较大的分离系数($\alpha_{La}^f = 3.46, \beta_1^{Lu} = 2.72$), 选择适当的萃取条件, α, β -丙烯酸可用于钇与轻、重稀土元素的萃取分离。

(4) α, β -丙烯酸萃取稀土元素的萃取规律

α, β -丙烯酸萃取稀土元素的 $pH_{1/2}$ 值和 $\log D$ 值 ($pH = 4.35$) 对原子序数 Z 作图(图1), 关系曲线呈现明显的四分组效应, 与 Peppard^[14], 沈春雷^[11], 梁远明^[12] 等报道的结果相似。另外, 在整个稀土元素系列中, 镧和钇具有最大的 $pH_{1/2}$ 值和最小的 $\log D$ 值, 也就是说它们最难被萃取。这可能是由于它们没有 f 电子参予萃合物的配位键, 萃合物的稳定性相应地比其它价层有 f 电子的稀土元素为低。

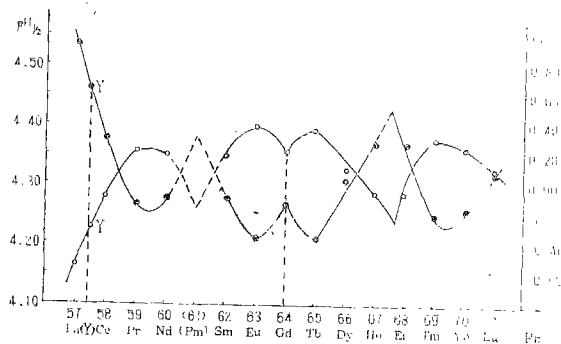
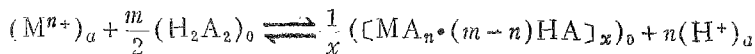


图 1 α, β -丙烯酸萃取单一稀土元素时 $pH_{1/2}$ 和 $\log D$ 值与 Z 关系曲线
 • $pH_{1/2}-Z$ ◦ $\log D-Z$

2. α, β -丙烯酸对镧、铈、镨、铈和钇的萃取机理

羧酸在惰性有机溶剂中以二聚体 H_2A_2 的形式存在^[2,5]。如果忽略有机相对水的萃取作用, 而仅考虑有机相中萃合物的聚合作用时, 羧酸对金属离子的萃取反应可用下式表示:



式中 $a, 0$ 分别表示水相和有机相, n 表示金属离子价数, m 表示参加萃取反应的羧酸分子数, x 表示有机相中萃合物的聚合度。

在 30 ± 0.5°C 条件下, 我们研究了 α, β -丙烯酸与 La, Nd, Eu, Er, Y 的萃取平

衡,应用Fletcher提出的斜率法^[15],确定了萃合物的组成,计算了萃取反应的表观平衡常数.

(1) $\log D$ 和 $\text{pH}_{1/2}$ 值与HA浓度的关系

在原始水相中稀土离子浓度为0.005M,原始有机相中 H_2A_2 的浓度分别为1.0,0.5,0.3,0.1M的各种条件下进行萃取平衡实验. $\log D$ - pH 关系以La为例示于图2,由图2求出各 $\log D$ - pH 直线的斜率和 $\text{pH}_{1/2}$ 值,结果列于表5.由不同羧酸浓度萃取稀土离子时的 $\text{pH}_{1/2}$ 值对 $\log[\text{H}_2\text{A}_2]_0$ 作图得图3直线a,斜率为 t_a ,求得相应的 m_a 值.HA浓度经校正,以 $\text{pH}_{1/2}$ 对 $\log[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{平}}$ 作图得图3直线b,斜率为 t_b ,计算得相应的 m_b 值, t_a 、 m_a 、 t_b 、 m_b 也列于表5.

结果表明, $\log D$ - pH 直线的斜率 n 值都接近于3,与稀土离子价数相等.在萃取平衡前后,羧酸的浓度有少许变化,从而使得 $\text{pH}_{1/2}$ - $\log[\text{H}_2\text{A}_2]_0$ 直线斜率有少许变化,但均接近于-1.由于参加萃取反应的羧酸分子数应为整数,故取 m 值近似为6,萃合物中溶剂化羧酸数为 $m-n=3$.

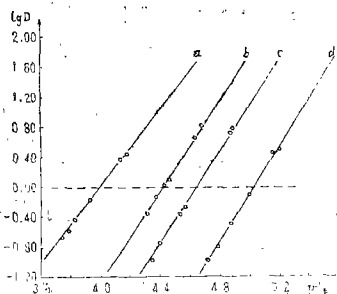


图2 不同羧酸浓度的 $\log D$ - pH 关系曲线
 $[\text{H}_2\text{A}_2]_0$ (M): a 1.043, b 0.517,
 c 0.291, d 0.103

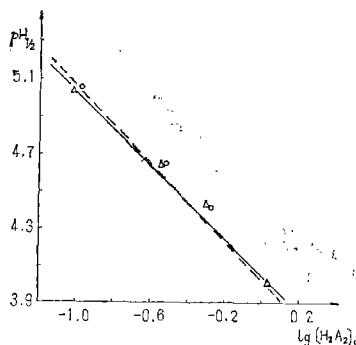


图3 $\log[\text{H}_2\text{A}_2]_0$ - $\text{pH}_{1/2}$ 关系图
 La a --- \circ , b — Δ

表5 萃取机理有关的参数(萃取剂浓度变化)

RE^{3+}	$[\text{RE}^{3+}]_a \times 10^3$ (M)	$[\text{H}_2\text{A}_2]_0$ (M)	$\log[\text{H}_2\text{A}_2]_0$	n	$\text{pH}_{1/2}$	t_a, m_a	t_b, m_b
La^{3+}	5.369	1.043	0.018	2.65	4.0	$t_a = -1.03$	$t_b = -0.97$
	4.278	0.517	-0.287	2.96	4.43		
	5.444	0.291	-0.536	3.05	4.65	$m_a = 6.18$	$m_b = 5.82$
	5.444	0.103	-0.987	2.99	5.06		
Nd^{3+}	4.701	1.043	0.018	2.86	3.78	$t_a = -1.01$	$t_b = -0.97$
	4.358	0.517	-0.287	2.86	4.18		
	4.510	0.291	-0.536	2.98	4.40	$m_a = 6.06$	$m_b = 5.82$
	4.590	0.091	-1.041	3.02	4.79		

(续表5)

Eu ³⁺	4.844	1.043	0.018	2.87	3.72	$t_a = -1.09$	$t_b = -1.04$
	4.329	0.517	-0.287	2.84	4.11		
	4.830	0.291	-0.536	2.84	4.37	$m_a = 6.54$	$m_b = 6.24$
	4.830	0.105	-0.979	2.83	4.83		
Er ³⁺	4.967	1.043	0.018	2.78	3.82	$t_a = -1.08$	$t_b = -1.03$
	4.574	0.517	-0.287	2.93	4.20		
	4.907	0.291	-0.536	2.74	4.43	$m_a = 6.48$	$m_b = 6.18$
	4.985	0.105	-0.979	2.96	4.91		
Y ³⁺	4.831	1.043	0.018	2.72	3.95	$t_a = -1.02$	$t_b = -0.98$
	4.505	0.517	-0.287	2.96	4.35		
	4.948	0.291	-0.536	2.88	4.48	$m_a = 6.12$	$m_b = 5.88$
	4.948	0.103	-0.987	3.00	4.98		

(2) logD与水相金属离子浓度的关系

在有机相羧酸浓度[H₂A₂]=0.5M, 水相稀土离子浓度[RE³⁺]=0.02, 0.005, 0.001M条件下进行萃取平衡实验, 以La为例, 其logD-pH关系曲线如图4所示。由图4求出直线的斜率n值和pH_{1/2}值, 结果列于表6。由不同稀土离子浓度条件下的pH_{1/2}值对log(C_{总M}/2)作图得图5曲线a, 由直线斜率S_a计算有机相中萃合物的聚合度X_a, 经校正萃取平衡前后H₂A₂浓度的变化, 再以pH_{1/2} + $\frac{2n}{m} \log[H_2A_2]_{平}$ 对log(C_{总M}/2)作图得5曲线b, 由曲线斜率S_b计算得萃合物的聚合度为X_b。S_a, X_a, S_b, X_b值也一并列于表6。

实验结果表明, logD-pH直线的斜率n仍近似为3, 与金属离子的价数相等。对于元素La和Y, 当水相金属离子浓度不同时, pH_{1/2}值变化很小, 而对于元素Nd, Eu和Er, 当水相金属离子浓度增大时, 其pH_{1/2}值降低, 萃取能力提高。

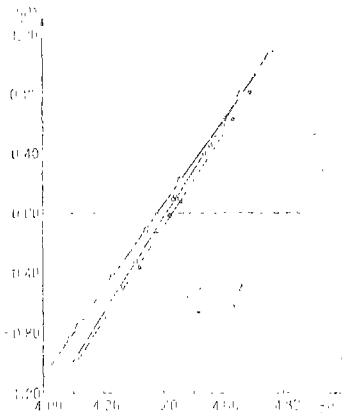


图4 不同稀土离子浓度时logD-pH关系曲线

C_{La}: Δ 3.125 × 10⁻²M
 • 4.278 × 10⁻³M ○ 1.072 × 10⁻³M

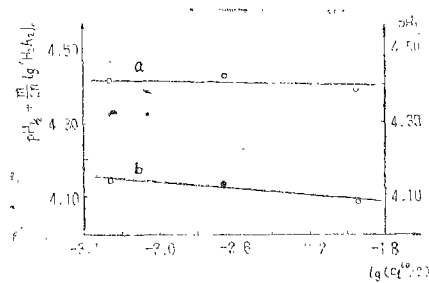


图5 pH_{1/2}-log(C_{总M}/2)关系曲线(La)

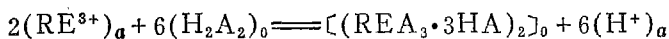
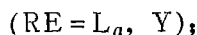
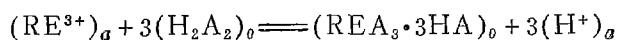
表 6 萃取机理有关参数(稀土离子浓度变化)

RE ³⁺	[HA] ₀ (M)	[RE ³⁺] _总 × 10 ³ (M)	log $\frac{[RE^{3+}]_{总}}{2}$	n	pH _{1/2}	S _a , X _a	S _b , X _b
La ³⁺	0.524	21.24	-1.974	2.86	4.39	S _a =0.016	S _b =0.050
	0.517	4.278	-2.670	2.96	4.43	X _a =1.05	X _a =1.17
	0.529	1.072	-3.271	3.07	4.41		
Nd ³⁺	0.524	19.36	-2.014	2.86	4.13	S _a =0.108	S _b =0.157
	0.517	4.358	-2.662	2.86	4.18	X _a =1.48	X _b =1.89
	0.529	0.972	-3.313	2.86	4.28		
Eu ³⁺	0.524	19.01	-2.022	2.93	4.08	S _a =0.098	S _b =0.150
	0.517	4.329	-2.665	2.84	4.11	X _a =1.42	X _b =1.82
	0.529	1.095	-3.262	3.07	4.20		
Er ³⁺	0.524	20.60	-1.987	2.84	4.15	S _a =0.102	S _b =0.152
	0.517	4.574	-2.641	2.93	4.20	X _a =1.44	X _b =1.84
	0.529	1.073	-3.270	2.92	4.30		
Y ³⁺	0.524	19.22	-2.017	2.86	4.34	S _a =0.005	S _b =0.049
	0.517	4.505	-2.047	2.96	4.35	X _a =1.02	X _b =1.17
	0.529	1.141	-3.244	3.17	4.37		

平衡前后H₂A₂浓度的变化使直线a,b的斜率有不小的改变,萃合物的聚合度也有较大的变化。取聚合度为整数,则La和Y的萃合物的聚合度为1,而Nd、Eu和Er的萃合物的聚合度近似为2。

(3) 萃合物的组成和表现萃取常数

归纳以上实验结果,我们得到:La和Y, n=3, m=6, m-n=3, x=1, 即有机相中萃合物的组成为 REA₃·3HA; Nd、Eu、Er, n=3, m=6, m-n=3, x=2, 即有机相中萃合物的组成为 (REA₃·3HA)₂, 由此写出萃取反应方程式如下:



以实验数据代入萃取反应平衡方程式, 求出表观萃取常数K值分别为: La, 6.46×10^{-13} ; Y, 1.23×10^{-12} ; Nd, 4.79×10^{-11} ; Eu, 5.75×10^{-11} ; Er, 3.31×10^{-11} 。可以看出, La和Y的表观萃取常数K值要较Nd、Eu和Er小1~2个数量级, 也就是说La和Y的萃合物的稳定性较Nd、Eu和Er的萃合物为低, 与前面得到的La和Y具有特别高的pH_{1/2}值以及不发生聚合作用的结果相一致。

参 考 文 献

- [1] Korpusov G.V., et al, *Proc. of the Int Solvent Extn. Conf.*, 2 (1974). 1109.
- [2] Данилов Н. А., и др., *Ж. Н. Х.*, 19 (1974), 194; *Ж. Ф. Х.*, 48 (1974). 1975;
Изв. ВУЗ Цветная, *Металлургия*, 5 (1974), 103; 1 (1976), 90.
- [3] Brown C.G., et al, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 29 (1979), 193.
- [4] 重松达彦等, *日本金属学会志*, 36 (1972), 455; 39(1975), 767.
- [5] 杨燕生等, *有色冶炼*, 4 (1981), 24; *中山大学学报 (自然科学版)*, 1981, 3, 93, 98;
1982, 2, 93.
- [6] Ганкий В. Ю., Рыбаков В. А., и др., *Ж. Прикладной Химии.* 6 (1971),
1347; 11 (1977), 2544.
- [7] Смилга Х. В., и др., *Лакокрасочный Материал. и их Примененис*, 6
(1976), 35.
- [8] Мехайличенко А. И., и др., *Радиохим.* 18 (1976), 393.
- [9] Данилов Н. А., и др., *Радиохим.*, 6 (1981), 810.
- [10] 黄仲贤等, *复旦大学学报 (自然科学版)*, 1977, 4, 73.
- [11] 沈春雷等, *中科院长春应化所集刊* 17 (1981), 112.
- [12] 梁远明等, *华南师范学院学报 (自然科学版)*, 1980, 2, 25; 1981, 1, 115.
- [13] Корпусов Г. В., и др., *Ж. Н. Х.*, 7 (1969), 1912.
- [14] Peppard D.F., et al, *JINC*, 31 (1969), 227; 32 (1970), 339.
- [15] Fletcher A. W., et al, *I. M. M. Bull.* 73 (1963), 765; *J. Appl. Chem.*, 14
(1964). 250.

Studies on the Extraction Properties of Rare Earth with α -Isopropyl- β -Isobutyl Acrylic Acid

Yang Yansheng Ding Jianping Li Yuanying

Abstract

The extraction properties of rare earth with α -isopropyl- β -isobutyl acrylic acid-n-hexane solution were studied. The distribution ratio and extraction $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ values for the fifteen rare earth ions, and the separation coefficients for the sixteen pairs of neighbouring rare earth elements were determined. All the $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ values were lower and the separation coefficients for $\text{Y}^{3+}/\text{La}^{3+}$ and $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ were higher than those with other carboxylic acids. The compositions of the extracted species in the organic phase and the apparent equilibrium constants (K) of extraction reaction were determined by Fletcher method.