

乙酰丙酮的正丁醇溶液对 轻稀土元素的萃取

钱 光 刘 琬 鏜

(内蒙古大学)

关于用乙酰丙酮萃取稀土元素的研究,文献中已有若干报导^[1-8]。黎德堡(Rydberg)^[4]用苯、氯仿、甲基异丁基酮作乙酰丙酮的稀释剂,研究过对 La 和 Sm 的萃取,萃取率极低;铃木(Suzuki)等^[5]用苯作乙酰丙酮的稀释剂研究过对铈的萃取,指出三价铈几乎不被萃取,只有四价铈才能很好地被萃取;布朗(Brown)等^[1]用未经稀释的乙酰丙酮作三价稀土的萃取剂,作出了 Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er 和 Yb 等九个稀土元素的萃取曲线,最高萃取率由 Nd 的百分之二十多增加到 Yb 的百分之八十多。总的看来,用未经稀释的乙酰丙酮对三价稀土的萃取效果较好,而且稀土元素相互间萃取率的高低是随原子序数的增高而增大的。我们用正丁醇作乙酰丙酮的稀释剂,测定了 La, Pr, Nd, Sm 等四个轻稀土元素在不同 pH 条件下的萃取率。结果表明,0.2M 乙酰丙酮的正丁醇溶液为有机相时可得到比纯乙酰丙酮更高的萃取率,并且稀土元素相互间的萃取率顺序只有在低于某 pH 值时才是随原子序的增加而增加的,在 pH 较高时,这种顺序则会改变。

实 验 部 分

1. 试剂 乙酰丙酮为英国 BDH 公司出品的 L. R. 级试剂,用 1:10 氨水洗滌一次,用水洗两次后蒸馏,取 132°C 馏分(670 毫米汞柱)。稀土氧化物为国产光谱纯试剂,其他试剂均为国产二级品。

2. 稀土的乙酰丙酮盐的制备 称取稀土氧化物 0.5 克,溶于适量浓盐酸中,以水稀释至 40 毫升,调节 pH 为 5,得溶液 A。另取过量 50% 的乙酰丙酮溶于氨水,以水稀释至 10 毫升,得溶液 B。在激烈搅拌下以溶液 B 滴加入溶液 A,加入过程中用玻璃电极测量 A 液的 pH 值,使之不超过一定数值(La 为 7.8, Pr, Nd, Sm 为 6.5)。所得沉淀物经过滤在空气中晾干。根据文献[2,9],此物为带三分子结晶水的稀土乙酰丙酮盐。

3. 萃取平衡实验 采用反相萃取法,以制得的稀土乙酰丙酮盐溶于 0.2M 乙酰丙酮的正丁醇溶液中,配成稀土浓度为 $2 \times 10^{-3}M$ 的有机相。水相 pH 用 $HClO_4$ 和 NaOH 调节,加入计算量的 $NaClO_4$ 溶液,维持溶液的离子强度为 0.1M。每次实验有机相、水相各为 10 毫升,置于 50 毫升分液漏斗中,在 $20 \pm 0.2^\circ C$ 恒温箱中振荡半小时(事先曾试验过达平衡所需时间,用反相法只需几分钟即可达平衡)。

4. pH 的测定 平衡后分出的水相,在 Metrohm E322 精密补偿器上测定其 pH。用 EA120U 型玻璃电极,选用 0.025M Na_2HPO_4 + 0.025M KH_2PO_4 为标准 pH 溶液,仪器可测准到 ± 0.01 pH 单位。

5. 分析方法 水相稀土浓度用 EDTA 络合滴定法测定,以铈试剂 I 为指示剂。试液中加吡啶二滴,调节 pH 为 5.5—5.6^[10]。操作溶液浓度为 $5 \times 10^{-3}M$ 。有机相试样用 5 毫升 0.1N HCl 反萃取三次,用与测水相稀土浓度相同的方法进行测定。

实 验 结 果

所得结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 0.2M 乙酰丙酮的正丁醇溶液萃取轻稀土元素的主要数据*

	pH _{1/2}	D _{最大}		D _{pH=5.5}		β _{pH=5.5}	
		A	B	A	B	A	B
La	6.8	6.5	—	—	—		
Pr	6.1	6.2	—	0.40	—		
Nd	6.0	5.4	0.41	0.47	0.41	1.7	1.15
Sm	5.7	4.4	0.47	0.79	0.47		

* A 列为本文数据, B 列为使用 100% 乙酰丙酮时的对比数据, 取自文献[1,2].

1. 从表 1 可见, 用乙酰丙酮的正丁醇溶液代替未经稀释的乙酰丙酮时, 所研究的四种稀土元素均可得到较高的分配比, 分离因数也有增加。

2. 在此萃取体系中, 稀土元素相互间的萃取率顺序与水相 pH 有关, 在 pH 低于 6.7 时, 四个稀土元素的萃取率顺序是 Sm > Nd > Pr > La; pH 高于 8.3 时, 则 La > Pr > Nd > Sm. 萃取曲线上最高点的顺序也是 La > Pr > Nd > Sm.

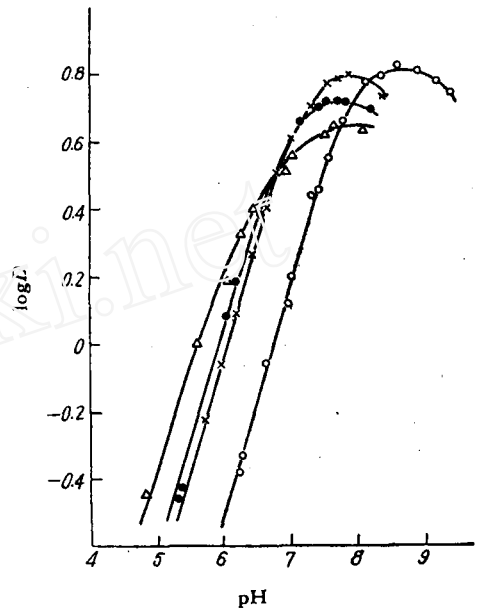


图 1 乙酰丙酮的正丁醇溶液萃取稀土元素时的分配比与水相 pH 的关系
○—La; ×—Pr; ●—Nd; △—Sm.
20°C, C_M⁰ = 2 × 10⁻³M, C_{HA}⁰ = 0.2M.

参 考 文 献

- [1] W. B. Brown, J. F. Stinbach and W. F. Wagner, Extraction of the lanthanides with acetylacetonate, *JINC*, **13**, 119 (1960).
- [2] W. F. Wagner, Solvent extraction of rare-earth acetylacetonates, *Record Chem. Prog.*, **23**, 155 (1962).
- [3] W. B. Brown, G. W. Pope, J. F. Stinbach and W. F. Wagner, Countercurrent extraction of the rare-earth acetylacetonates, *JINC*, **25**, 429 (1963).
- [4] J. Rydberg, Extraction of Metal complexes XIV Separation of Metal acetylacetonates, *Arkiv. Kemi.*, **9**, 95 (1955).
- [5] N. Suzuki and S. Oki, Solvent Extraction of Cerium with Acetylacetonate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 233 (1962).
- [6] N. Suzuki and S. Oki, Solvent Extraction of Carrierfree Cerium-144 with acetylacetonate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 237 (1962).
- [7] G. K. Schweitzer and H. E. Scott, Studies in low concentration chemistry X. Further Observation on Yttrium, *JACS*, **77**, 2753 (1955).
- [8] J. Stary and E. Hladky, Systematic study of the Solvent Extraction of Metal β-diketonates, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 227 (1963).
- [9] L. L. Quill, J. G. Stites and C. N. McCarty, An Improved Method for the Synthesis of some rare-earth Acetylacetonates, *JACS*, **70**, 3142 (1948).
- [10] J. S. Fritz, R. T. Oliver and D. J. Pietrzyk, Chelometric Titration Using an Azoarsonic Acid Indicator, *Anal. Chem.*, **30**, 1111 (1958).