

# 8-羟基喹啉对稀土钐和铈的萃取行为

王香兰\* 尹恒 王姗姗

(武汉生物工程学院化学与环境工程系 武汉 430415)

**摘 要** 研究了8-羟基喹啉(HQ)-庚烷体系从硝酸介质中萃取钐、铈的行为。考察了HQ浓度、平衡水相pH值及 $\text{NO}_3^-$ 离子浓度对稀土分配比的影响。研究表明,稀土萃取分配比随水相pH值、8-羟基喹啉浓度的增加而增大,随水相中 $\text{NO}_3^-$ 浓度的增高而降低。根据斜率法及电荷平衡原理确定萃合物的组成为 $\text{M}(\text{NO}_3) \cdot \text{Q}(\text{HQ})(\text{OH})$ ,  $\text{HNO}_3$ 体系中HQ萃取 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 属络合机理。

**关键词** 羟基喹啉,钐,铈,萃取机理,平衡常数

中图分类号:O652.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)01-0090-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00062

溶剂萃取法具有处理容量大、传质速度快和分离选择性好等优点,已成为国内外稀土工业制备高纯单一稀土化合物的主要方法之一<sup>[1]</sup>。目前,萃取分离过程的热力学研究日益受到人们的极大关注<sup>[2-6]</sup>。尽管稀土萃取化学与分离工艺所研究的萃取剂种类很多,但实际用于工业分离稀土的萃取剂仅10余种<sup>[7]</sup>。在所有7种羟基喹啉中,8-羟基喹啉作为双配位基(N、O)的1价阴离子配体,是唯一可与金属离子生成螯合物的化合物<sup>[8]</sup>。Masi等<sup>[9]</sup>将8-羟基喹啉与5C1DMPAP(2-(5-氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯酚)吸附在Amberlite XAD-4和XAD-7离子交换树脂上,用于浓缩Ce、La和Pr。潘仲巍等<sup>[10]</sup>采用固-液萃取法研究了8-羟基喹啉对稀土元素的萃取性能。溶剂萃取法分离稀土元素,主要是盐酸体系或硝酸体系<sup>[7]</sup>。8-羟基喹啉从盐酸介质中萃取稀土元素为阳离子交换机理<sup>[11-15]</sup>。目前,未见硝酸介质中8-羟基喹啉萃取稀土元素的报道,因此本工作研究了8-羟基喹啉(HQ)-庚烷体系从硝酸介质中萃取钐和铈的行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试 剂

8-羟基喹啉(HQ,中国医药(集团)上海化学试剂公司),未再纯化。本实验采用正庚烷作稀释剂。萃取剂为8-羟基喹啉的正庚烷溶液。稀土料液由纯度大于99.9%的稀土氧化物用1:1硝酸溶解,除净过量酸后用蒸馏水稀释,配成所需浓度的溶液,并用 $\text{KNO}_3$ 维持离子强度。稀土溶液浓度的标定以二甲酚橙作指示剂,六次甲基四胺为缓冲溶液,用EDTA容量法标定。

### 1.2 萃取实验

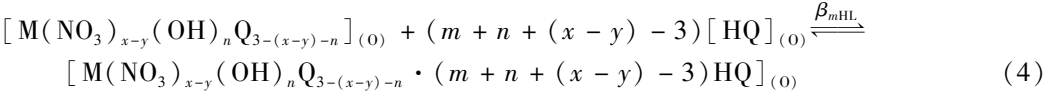
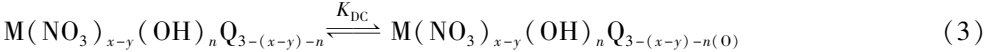
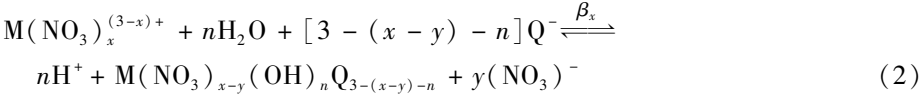
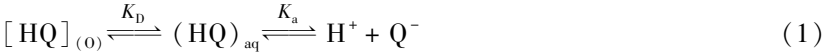
分别取5 mL水相和有机相于平衡管中,室温( $298 \pm 0.5$ ) K振荡90 min达萃取平衡后,用偶氮胂(Ⅲ)比色法测定水相中稀土离子的浓度,用差减法计算有机相中稀土离子的浓度,并计算分配比。

## 2 结果及讨论

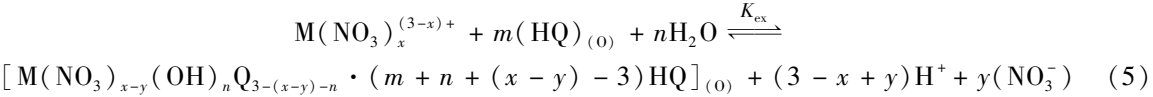
### 2.1 萃取体系中各物种的反应

考虑到稀土离子在水溶液中很容易水解,在一定的实验条件下, $\text{OH}^-$ 离子能够参加萃取反应,被萃

入到有机相,假设 HQ 萃取  $\text{Sm}^{3+}$  发生在液-液界面, HQ 萃取分离稀土的整个过程包括以下 4 个步骤<sup>[16]</sup>: 1) 金属离子从水相扩散到界面反应区,同时萃取剂分子也从有机相扩散到界面反应区;2) 萃取剂分子在界面区解离平衡;3) 解离的萃取剂分子与稀土络合离子在界面区发生化学反应形成螯合物;4) 反应产生的螯合物从界面反应区扩散到有机相。



因此,8-羟基喹啉萃取稀土离子的通式可以表示为:



式中,  $\text{M}(\text{NO}_3)_x^{(3-x)+}$  是  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  在水溶液中与  $\text{NO}_3^-$  的配合形式( $x=0,1,2$ ),  $K_{\text{a}}$  和  $K_{\text{D}}$  分别为 8-羟基喹啉的酸电离常数和 8-羟基喹啉在有机相和水相之间分配常数,  $\beta_x$  和  $K_{\text{DC}}$  分别为方程  $\text{M}(\text{NO}_3)_{x-y}(\text{OH})_n\text{Q}_{3-(x-y)-n}$  的形成常数和它在两相间的分配常数,  $\beta_{\text{mHL}}$  是  $[\text{M}(\text{NO}_3)_{x-y}(\text{OH})_n\text{Q}_{3-(x-y)-n} \cdot (m + n + (x - y) - 3)\text{HQ}]_{(\text{O})}$  的形成常数, (O) 代表有机相。

当温度和水溶液中的离子强度保持不变时,分配比  $D$  可以表示为:

$$D = \frac{[\text{M}(\text{NO}_3)_{x-y}(\text{OH})_n\text{Q}_{3-(x-y)-n} \cdot (m + n + (x - y) - 3)(\text{HQ})]_{(\text{O})}}{[\text{M}(\text{NO}_3)_x^{(3-x)+}]} = \frac{\beta_{\text{mHL}}K_{\text{DC}}\beta_xK_{\text{a}}^{3-(x-y)}[\text{HQ}]_{(\text{O})}^m}{K_{\text{D}}^{3-(x-y)}[\text{H}^{+}]^{3-(x-y)}[\text{NO}_3^{-}]^y} \tag{6}$$

令  $K_{\text{ex}} = \frac{\beta_{\text{mHL}}K_{\text{DC}}\beta_xK_{\text{a}}^{3-(x-y)}}{K_{\text{D}}^{3-(x-y)}}$ , 两边取对数整理, 则有:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + m\lg [(\text{HL})_2]_{(\text{O})} - (3 - (x - y))\lg [\text{H}^{+}] - y\lg [\text{NO}_3^{-}] \tag{7}$$

可以用斜率法求得方程(7)中各反应物种的化学计量系数。

2.2 水相酸度对 8-羟基喹啉萃取  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  分配比的影响

固定  $c(\text{Sm}^{3+}) = c(\text{Y}^{3+}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NO}_3^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ , HQ 的浓度为  $0.04 \text{ mol/L}$ , 用 NaOH 和  $\text{HNO}_3$  调整溶液的 pH 值。考察酸度对 HQ 萃取  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  时分配比的影响。HQ 在水相中的存在形式受 pH 值影响显著, 酸度太大不利于它的离解, 而解离后的 HQ 才可与稀土离子发生螯合反应。为获得较高的萃取率并避免有机相浮化浑浊, 所研究的 pH 值范围为  $4.0 \sim 5.5$ 。分配比  $D$  随水相 pH 值的增加而增大, 对图 1 所得数据进行线性拟合得:  $y_{\text{Sm}} = 1.84x - 8.83$  ( $R^2 = 0.98$ ) 和  $y_{\text{Y}} = 1.81x - 8.53$  ( $R^2 = 0.99$ ) (字母“y”代表  $\lg D$ , 字母“x”代表 pH)。所得直线的斜率值 2 即为反应过程中释放出

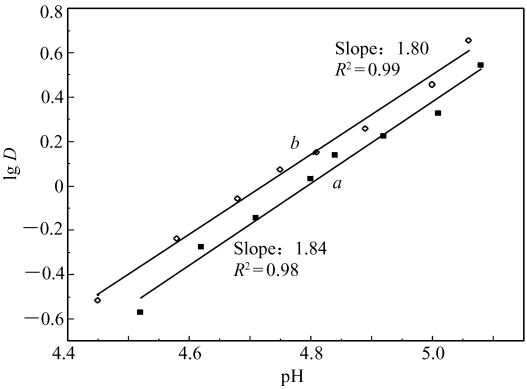


图 1 8-羟基喹啉萃取  $\text{Sm}^{3+}$  (a) 和  $\text{Y}^{3+}$  (b) 时酸度对分配比的影响

Fig. 1 Effect of pH on the distribution ratio in the extraction of  $\text{Sm}^{3+}$  (a) and  $\text{Y}^{3+}$  (b) by 8-hydroxyquinoline

的  $\text{H}^+$  的个数,即  $\text{H}^+$  的化学计量系数  $3-x+y$  的值。

2.3 8-羟基喹啉浓度对萃取  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  分配比的影响

固定  $\text{pH}=4.80, c(\text{NO}_3^-)=0.1\text{ mol/L}, c(\text{Sm}^{3+})=c(\text{Y}^{3+})=5.4\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ , 考察萃取剂浓度对  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  萃取分配比的影响。萃取分配比  $D$  随着萃取剂浓度的增加而线性增大,对图 2 数据进行线性拟合得: $y_{\text{Sm}}=1.77x+2.99(R^2=0.99)$  和  $y_{\text{Y}}=1.72x+2.94(R^2=0.99)$  (字母“ $y$ ”代表  $\lg D$ , 字母“ $x$ ”代表  $\lg [\text{HQ}]$ )。  $\lg D \sim \lg [\text{HQ}]$  关系曲线的斜率约为 2, 即萃取剂 8-羟基喹啉的化学计量系数  $m$  的值, 表明有 2 个分子 HQ 参与萃合物的形成。

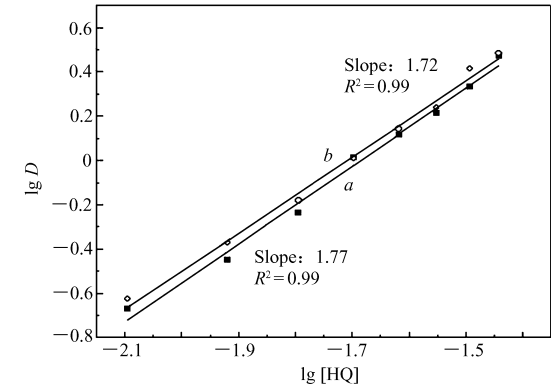


图 2 8-羟基喹啉浓度对  $\text{Sm}^{3+}$  (a) 和  $\text{Y}^{3+}$  (b) 萃取分配比的影响

Fig.2 Effect of HQ concentration on the distribution ratio in the extraction of  $\text{Sm}^{3+}$  (a) and  $\text{Y}^{3+}$  (b) by HQ

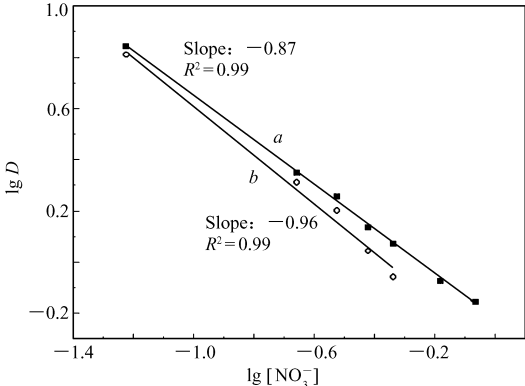
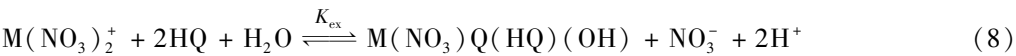


图 3  $\text{NO}_3^-$  浓度对萃取  $\text{Sm}^{3+}$  (a) 和  $\text{Y}^{3+}$  (b) 分配比的影响

Fig.3 Effect of  $\text{NO}_3^-$  concentration on the distribution ratio in the extraction of  $\text{Sm}^{3+}$  (a) and  $\text{Y}^{3+}$  (b) by 8-hydroxyquinoline

2.4  $\text{NO}_3^-$  浓度对萃取  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  分配比的影响

固定  $\text{pH}=4.80, c(\text{Sm}^{3+})=c(\text{Y}^{3+})=5.4\times 10^{-4}\text{ mol/L}, c(\text{HQ})=0.04\text{ mol/L}$  的条件下,通过加入计算量的  $\text{KNO}_3$  来控制溶液中的  $\text{NO}_3^-$  ( $0.16\sim 0.86\text{ mol/L}$ ) 浓度,考察硝酸根离子浓度对  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  萃取分配比的影响如图 3 所示。将所得数据进行线性拟合得: $y_{\text{Sm}}=-0.87x-0.22(R^2=0.99)$  和  $y_{\text{Y}}=-0.96x-0.35(R^2=0.99)$  (字母“ $y$ ”代表  $\lg D$ , 字母“ $x$ ”代表  $\lg [\text{NO}_3^-]$ )。同样通过曲线  $\lg D \sim \lg [\text{NO}_3^-]$  的斜率可以判断有 1 个  $\text{NO}_3^-$  参与了稀土离子配合物的形成,即  $\text{NO}_3^-$  的化学计量系数  $y$  为 1。根据化学平衡,8-羟基喹啉与  $\text{Sc}(\text{III})$  和  $\text{Y}(\text{III})$  反应后的萃合物可以推测为  $\text{M}(\text{NO}_3)\text{Q}(\text{HQ})(\text{OH})$ , 萃取方程可以表示如下:



固定  $\text{pH}=4.80, c(\text{Sm}^{3+})=c(\text{Y}^{3+})=5.4\times 10^{-4}\text{ mol/L}, c(\text{HQ})=0.04\text{ mol/L}, c(\text{NO}_3^-)=0.1\text{ mol/L}$ , 计算 8-羟基喹啉萃取  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的平衡常数( $K_{\text{ex}}$ ), 结果见表 1。从表 1 的数据可看出,8-羟基喹啉萃取  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的平衡常数很接近,分离系数  $\beta_{\text{Y}^{3+}/\text{Sm}^{3+}}$  近似为 1, 所以不能用 8-羟基喹啉从  $\text{HNO}_3$  介质中分离  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 。

表 1 物种浓度和 HQ 萃取  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的平衡常数 ( $K_{\text{ex}}$ )

Table 1 Equilibrium constant ( $K_{\text{ex}}$ ) in the extraction of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  with 8-hydroxyquinoline

| Ion              | $c(\text{HQ})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{NO}_3^-)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\text{pH}_{(\text{equilibrium})}$ | $\lg D$ | $\lg K_{\text{ex}}$ | $\beta_{\text{Y}^{3+}/\text{Sm}^{3+}}$ |
|------------------|---|---|------------------------------------|---------|---------------------|--|
| $\text{Sm}^{3+}$ | 0.04  | 0.1   | 4.80                               | 0.031   | -7.77               | 1.04                                   |
| $\text{Y}^{3+}$  | 0.04  | 0.1   | 4.80                               | 0.015   | -7.79               |  |

### 3 结 论

考察水相酸度、萃取剂浓度和  $\text{NO}_3^-$  浓度等因素对 8-羟基喹啉萃取分离  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  分配比的影响,根据萃取率随  $\text{NO}_3^-$  浓度的增高而降低,得出  $\text{HNO}_3$  体系中 HQ 萃取  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  属络合机理,确定萃合物的组成为  $\text{MQ}_2(\text{NO}_3)$ 。计算了平衡常数,8-羟基喹啉萃取  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的平衡常数很接近,分离系数  $\beta_{\text{Y}^{3+}/\text{Sm}^{3+}}$  几乎相等,所以不能用 8-羟基喹啉从  $\text{HNO}_3$  介质中分离  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] XU Guangxian. Rare Earth[M]. 2nd Ed. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995: 525-542 (in Chinese).  
徐光宪. 稀土[M] 第二版. 北京:冶金工业出版社, 1995: 525-542.
- [2] Wang X L, Li W, Meng S L, et al. The Extraction of Rare Earths Using Mixtures of Acidic Phosphorus-based Reagents or Their Thio-analogues[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2006, **81**: 761-766.
- [3] Wu D B, Niu C J, Li D Q. Solvent Extraction of Scandium(Ⅲ), Yttrium(Ⅲ), Lanthanum(Ⅲ) and Gadolinium(Ⅲ) Using Cyanex 302 in Heptane from Hydrochloric Acid Solutions[J]. *J Alloys Compd*, 2004, **374**: 442-446.
- [4] LI Deqian. Chemical Engineering Problems in Hydrometallurgical Industry of Rare Earths[J]. *Prog Chem*, 1995, **7**(3): 209-213 (in Chinese).  
李德谦. 稀土湿法冶金工业中的化工问题[J]. 化学进展, 1995, **7**(3): 209-213.
- [5] Tang J W, Johannesson K H. Ligand Extraction of Rare Earth Elements from Aquifer Sediments: Implications for Rare Earth Element Complexation with Organic Matter in Natural Waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, **74**: 6690-6705.
- [6] Li W, Wang X L, Zhang H, et al. Solvent Extraction of Rare Earths from Nitrate Acid Medium with Cyanex 925 in Heptane [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, **82**: 376-381.
- [7] WANG Jiading, CHEN Jiayong. In Handbook of Solution Extraction[M]. 1st Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 546-556 (in Chinese).  
汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2001: 546-556.
- [8] ZHENG Zeqi, ZENG Fandi, XIONG Haijuan. Polymers from 8-Hydroxyquinoline and the Prosipect of Its Applcations[J]. *Chinese Polym Bull*, 1999, **1**: 37-43 (in Chinese).  
郑泽旗, 曾繁涤, 熊海娟. 8-羟基喹啉的高分子化及其应用展望[J]. 高分子通报, 1999, **1**: 37-43.
- [9] Masi A N, Olsina R A. Preconcentration and Determination of Ce, La and Pr by X-ray Fluorescence Analysis, Using Amberlite XAD Resins Loaded with 8-Quinolinal and 2-(2-(5-Chloropyridylazo)-5-dimethylamino)-phenol[J]. *Talanta*, 1993, **40**(6): 931-934.
- [10] PAN Zhongwei, GAO Jinzhang, DU Xinzheng. Studies on Extraction Behavior of Rare Earth Elements with 8-Quinalinol Using Solid-Liquid Extraction Technigue[J]. *J Qinghai Normal Univ (Nat Sci)*, 1992, **3**: 28-35 (in Chinese).  
潘仲巍, 高锦章, 杜新贞. 固-液萃取法研究 8-羟基喹啉对稀土元素的萃取性能[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 1992, **3**: 28-35.
- [11] ZHANG Qian, BAO Borong. Extraction of Lanthanum with 8-Hydroxyquinoline[J]. *J Shanghai Univ (Nat Sci)*, 2008, **14**(2): 190-193 (in Chinese).  
张倩, 包伯荣. 8-羟基喹啉萃取 La(Ⅲ)的机理[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2008, **14**(2): 190-193.
- [12] ZHANG Qian, WU Dongbei, BAO Borong. Extraction of Praseodymium and Neodymium with 8-Hydroxyquinoline[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(5): 609-612 (in Chinese).  
张倩, 乌东北, 包伯荣. 8-羟基喹啉萃取  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  的机理探讨[J]. 应用化学, 2008, **25**(5): 609-612.
- [13] Wu D B, Zhang Q, Bao B R. Synergistic Effects in Extraction and Separation of Praseodymium(Ⅲ) and Neodymium(Ⅲ) with 8-Hydroxyquinoline in Presence of 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 6320-6325.
- [14] Wu D B, Zhang Q, Bao B R. Solvent Extraction of Pr and Nd(Ⅲ) from Chloride-acetate Medium by 8-Hydroquinoline With and Without 2-Ethylhexyl Phosphoric Acid Mono-2-ethylhexyl Ester as an Added Synergist in Heptane Diluent[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, **88**: 210-215.
- [15] Zhang Q, Wu D B, Bao B R. Synergistic Extraction of Praseodymium with 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester and 8-Hydroxyquinoline[J]. *J Shanghai Univ (Engl Ed)*, 2009, **13**(1): 72-75.
- [16] Wang X L, Meng S L, Li D Q. Extraction Kinetics of Ytterbium(Ⅲ) by 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-(2-ethylhexyl) Ester in the Presence of Isooctanol Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow[J]. *Sep Purif Technol*, 2010, **71**: 50-55.

# Extraction of Samarium and Yttrium with 8-Hydroxyquinoline

WAGN Xianglan<sup>\*</sup>, YIN Heng, WANG Shanshan

(*Department of Chemistry and Environmental Engineering,  
Wuhan Bioengineering Institute, Wuhan 430415, China*)

**Abstract** The solvent extraction of samarium and yttrium using 8-hydroxyquinoline (HQ)-*n*-heptane in nitric acid medium was systematically investigated including the effects of various parameters, such as HQ concentration,  $\text{NO}_3^-$  concentration and pH value in equilibrated aqueous solution on the distribution ratio of rare earth. The distribution ratio increased with the increase of HQ concentration and pH value and decreased with the increase of  $\text{NO}_3^-$  concentration. The formed complex was believed to be  $\text{M}(\text{NO}_3)\text{Q}(\text{HQ})(\text{OH})$  based on the results from slope method and charge balance. The complex extraction mechanism of samarium and yttrium by HQ in nitric acid was confirmed.

**Keywords** hydroxyquinoline, samarium, yttrium, extraction mechanism, extraction constant

## 《应用化学》2012 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>