

CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质

吴京珂 沈兴海* 陈庆德*

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

Electrochemical Behavior of the System of Uranium(VI) Extraction with CMPO-Ionic Liquid

WU Jing-Ke SHEN Xing-Hai* CHEN Qing-De

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

*Corresponding author. Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

等摩尔系列法确定萃合物组成比的推导过程

等摩尔系列法通常用于均相体系中络合物组成比的测定,但是本文将该方法用于两相萃取时萃取液中萃合物组成比的测定,下面我们对两相体系中等摩尔系列法的适用性进行简单的论证. 确定萃取液中萃合物的组成比,就是求出萃合物中金属离子与配体的化合比. 在本文所讨论的二元萃合物中,可分为单一萃合物和逐级萃合物共存两种情况.

一、单一二元萃合物

用等摩尔系列法确定单一二元萃合物的组成比的具体内容如下: 等体积的水溶液和含萃取剂 R 的离子液体 (IL) 用于萃取实验时, 将所研究的金属离子 M 与萃取剂 R 配制成一系列浓度比 ($c_{M,0}/c_{R,0}$) 连续变化的, 而其总浓度不变的溶液, 当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度达到最大值时, $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值即为 a/b. 下面尝试给出一种较简便的证法.

假设金属离子 M 与萃取剂 R 有如下反应:



令 $c_{M,0}$ 为水溶液中金属离子 M 的初始浓度, $c_{R,0}$ 为 IL 中萃取剂 R 的初始浓度, $V_{aq,0}$ 为水溶液的初始体积, $V_{IL,0}$ 为 IL 的初始体积, 其中 $V_{aq,0} = V_{IL,0}$. 在维持 $c_{M,0} + c_{R,0} = C$ (常数) 的前提下, 改变 $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值, 则当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度达到最大值时, 对应的 $c_{M,0}/c_{R,0}$ 值即为 a/b.

证明: 设

$$x = \frac{c_{R,0}}{c_{M,0} + c_{R,0}} \quad (2)$$

则

$$c_{M,0} = (1 - x)C \quad (3)$$

$$c_{R,0} = xC \quad (4)$$

设达到萃取平衡时, 水溶液中金属离子的浓度为 c_M , IL 中自由的萃取剂浓度为 c_R , 水相的体积为 V_{aq} , IL 相的体积为 V_{IL} , IL 中萃合物 M_aR_b 的浓度为 c_1 , 则

$$c_M V_{aq} = c_{M,0} V_{aq,0} - ac_1 V_{IL} \quad (5)$$

$$c_R V_{IL} = c_{R,o} V_{IL,o} - bc_1 V_{IL} \quad (6)$$

由于萃取过程中, 水相和 IL 相的体积变化不大, 即 $V_{aq} \approx V_{aq,o}$, $V_{IL} \approx V_{IL,o}$, 因此, 式(5)和(6)可以简化为

$$c_M = (1-x)C - ac_1 \quad (7)$$

$$c_R = xC - bc_1 \quad (8)$$

设 K 为所研究萃取反应的平衡常数的倒数, 则

$$c_M^a c_R^b = Kc_1 \quad (9)$$

将式(7), (8)和(9)微分可得

$$\frac{dc_M}{dx} = -C - a \frac{dc_1}{dx} \quad (10)$$

$$\frac{dc_R}{dx} = C - b \frac{dc_1}{dx} \quad (11)$$

$$ac_M^{a-1} c_R^b \frac{dc_M}{dx} + bc_M^a c_R^{b-1} \frac{dc_R}{dx} = K \frac{dc_1}{dx} \quad (12)$$

当 IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度 c_1 为最大值时,

$$\frac{dc_1}{dx} = 0 \quad (13)$$

由式(10)和(11)可知,

$$\frac{dc_M}{dx} = -C \quad (14)$$

$$\frac{dc_R}{dx} = C \quad (15)$$

将式(14)和(15)代入式(12)可得

$$(bc_M - ac_R)c_M^{a-1} c_R^{b-1} C = 0 \quad (16)$$

因此,

$$bc_M - ac_R = 0 \quad (17)$$

将式(17)代入式(7)和(8), 整理可得

$$\frac{c_{M,o}}{c_{R,o}} = \frac{1-x}{x} = \frac{c_M}{c_R} = \frac{a}{b} \quad (18)$$

下面, 我们从 IL 中萃合物解离度的角度, 讨论为何可以由曲线外推的两条直线的交点得到 a/b 值. 设萃合物 M_aR_b 的解离度为 β , 则

1、当 $c_{M,o}/c_{R,o} > a/b$, 即金属离子过量时, 达到萃取平衡时, IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度为:

$$c_1 = (1-\beta) \frac{c_{R,o} V_{IL,o}}{b V_{IL}} \approx (1-\beta) \frac{c_{R,o}}{b} = \frac{1-\beta}{b} Cx \quad (19)$$

2、当 $c_{M,o}/c_{R,o} < a/b$, 即萃取剂过量时, 达到萃取平衡时, IL 相中萃合物 M_aR_b 的浓度为:

$$c_1 = (1-\beta) \frac{c_{M,o} V_{aq,o}}{a V_{IL}} \approx (1-\beta) \frac{c_{M,o}}{a} = \frac{1-\beta}{a} (1-x)C \quad (20)$$

当金属离子 M (或萃取剂 R) 过量较多时, 同离子效应强, 萃合物解离度 β 趋于零, 则式(19)和(20)可以简化为

$$c_1 = \frac{c_{R,o}}{b} = \frac{C}{b} x \quad (21)$$

$$c_1 = \frac{c_{M,o}}{a} = \frac{C}{a} - \frac{C}{a} x \quad (22)$$

式(21)和(22)对应的直线相交时, $c_{M,o}/c_{R,o} = a/b$, 由此可知, 可以由曲线外推的两条直线的交点得到 a/b 值.

式(19)和(20)代表的曲线在化学计量点前后明显弯曲, 是由于化学计量点附近的金属离子 M (或萃取剂 R) 较少, 同离子效应弱, 萃合物解离度较大. 而远离化学计量点的两边, 同离子效应强, 解离度很小, 因而金属离子 M (或萃取剂 R) 过量较多时, 直线基本无偏离.

二、分级萃合物共存

二元萃合物中还存在分级萃合物的情况, 这时若改变 C 值, 在不同的摩尔系列下进行测试, 等摩尔系列法的峰值将发生变化. (慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位化学. 北京: 北京大学出版社, 1986: 410-433.)