

# 冠醚-离子液体体系对水相中锶离子的萃取研究

徐超, 沈兴海\*, 陈庆德, 高宏成

北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871

\* 通讯作者, E-mail: xshen@pku.edu.cn

收稿日期: 2009-07-15; 接受日期: 2009-08-10

**摘要** 本文研究了以一系列离子液体作为介质时, 萃取剂二环己基 18 冠 6(DCH18C6)对水相中  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取行为. 研究表明, DCH18C6/离子液体体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能优于相应的 DCH18C6/正辛醇萃取体系, 一定条件下其萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的分配比可达  $10^3$  量级. 同时, 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能随着离子液体的结构不同而有所差别. 在离子液体萃取体系中, 随着水相初始硝酸浓度的增加, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能下降. 水相中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等离子的存在也会对体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  产生直接影响. 本文还验证了离子液体体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的机理, 即以阳离子交换机理为主实现对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取.

**关键词**

锶离子  
离子液体  
萃取  
冠醚

## 1 引言

在乏燃料后处理过程中,  $^{90}\text{Sr}$  是存在于高放废液中的一种高释热的长寿命裂片放射性核素, 在进行核废料的最终地质处置之前, 须先予以除去, 以缩短废液的贮存年限, 简化运输、处理方法, 同时降低废液最终的处置成本.

目前对高放废液中  $\text{Sr}^{2+}$  的主要分离方法是溶剂萃取, 即以疏水性有机溶剂为稀释剂, 采用的萃取剂一般是大环冠醚类化合物. 国内外学者在这些方面进行了广泛而深入的研究<sup>[1-4]</sup>. 然而, 目前相关萃取方法往往存在萃取率偏低及溶剂挥发对环境造成危害等不利因素. 近年来, 一种新型溶剂—离子液体受到了广泛关注, 并被用于各种金属离子的萃取分离<sup>[5]</sup>. 离子液体是一类完全由阴阳离子组成且在室温或相近温度下呈液态的有机化合物. 与其他溶剂相比, 离子液体具有很多特点<sup>[6,7]</sup>, 如无毒、无显著蒸气压、对环境友好、无可燃性、熔点低且液态区间宽、热稳定性好、可溶解多种有机物及无机物等, 因此被誉为“绿色溶剂”. 以离子液体代替有毒、易燃、易挥发

的有机溶剂用于金属离子的萃取分离, 不但可得到较高的萃取分离效率, 而且对环境危害小. 目前, 国内已广泛开展了离子液体的基本物化性质、离子液体在催化和合成中的应用等研究, 但离子液体在萃取分离, 尤其是核燃料循环过程中的应用研究还很少, 国外相关研究则已进行了多年.

Dai 等在 1999 年首次报道了利用离子液体体系萃取分离  $\text{Sr}^{2+}$  的研究<sup>[8]</sup>, 他们选用离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐离子液体 ( $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ , 见图 1)作为溶剂, 以二环己基 18-冠-6 (DCH18C6)为萃取剂对  $\text{Sr}^{2+}$  进行萃取分离, 发现该体系具有远优于甲苯为稀释剂时的萃取性能. Visser 等进一步研究了不同冠醚在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体 ( $\text{C}_4\text{mimPF}_6$ , 结构见图 1)中对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取情况<sup>[9]</sup>, 结果表明, 冠醚结构越刚性, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率越高, 但所选  $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  在高酸度下不稳定. Dietz 对离子液体体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取机理进行研究<sup>[10]</sup>, 提出了阳离子交换机理, 同时发现离子液体结构的变化会影响萃取机理. Yuan 等还研究了  $\gamma$  辐照对

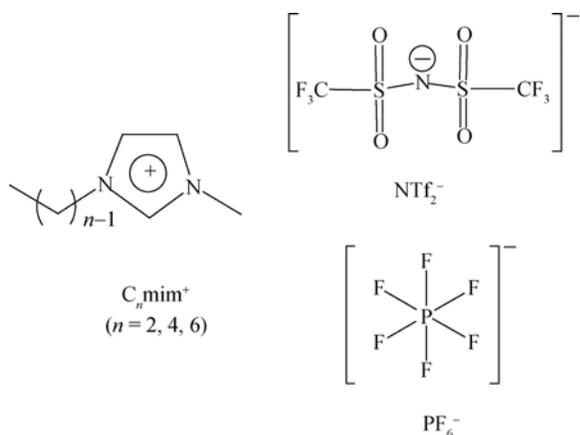


图 1 离子液体的阳离子  $\text{C}_n\text{mim}^+$  及阴离子  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  的结构示意图

离子液体体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的影响, 结果表明,  $\gamma$  辐照虽然会降低体系的萃取性能, 但是可以通过简单水洗的方法进行恢复<sup>[11,12]</sup>.

离子液体萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的相关报道已有不少, 但目前主要侧重于萃取性能表征及机理的探讨, 并没有针对高放废液分离的特点对萃取时各种条件的影响进行系统、深入的研究和分析. 本文在文献报道基础上, 进一步研究以 DCH18C6 为萃取剂, 几种离子液体为介质与其匹配时对水相  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取行为, 并与常规有机溶剂体系进行比较. 系统研究在各种不同水相条件下冠醚-离子液体萃取体系对水相  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取, 重点考察了水相酸度、无机盐等对萃取的影响. 通过对不同结构离子液体萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的性能进行比较和分析, 进一步探讨了萃取机理.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

$\text{C}_4\text{mimPF}_6$ 、 $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6$ ) 均为本实验室依据相关报道<sup>[13-15]</sup> 自行合成并进行了纯化, 产品经  $^1\text{H NMR}$ 、元素分析等方法鉴定, 纯度大于 99%.

二环己基 18-冠-6(DCH18C6), 混消旋化合物, 粗产品由清华大学核能与新能源技术研究院提供, 使用前以正庚烷做溶剂将 DCH18C6 进一步重结晶, 所得产品纯度大于 98%.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、硫酸、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、硝酸、正辛醇等试剂均为分析纯.

### 2.2 仪器

哈东联 HZQ-C 空气恒温振荡器; LZD4-0.8 离心机(北京医用离心机厂); 日立 180-80 原子吸收光谱仪; 日立 U3010 紫外光谱仪; IKA Genius 3 型漩涡混合器.

### 2.3 实验方法

取 0.5 mL 含有一定量 DCH18C6 的离子液体和 1.0 mL 水相, 充分混合, 然后振荡 30 min(由萃取平衡实验确定, 相关体系经振荡 10 min 以上可确保达到平衡), 离心分相后取上层水相分析  $\text{Sr}^{2+}$  的浓度, 有机相  $\text{Sr}^{2+}$  浓度以差减法求得, 由此求得萃取率  $E$  或分配比  $D$ .

$\text{Sr}^{2+}$  的测量方法为原子吸收光谱法, 具体采用火焰(乙炔-空气)分光光度法. 工作曲线范围为 0~40  $\mu\text{g/mL}$ , 1 mg/mL  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液作为储备液. 值得注意的是, 测量中发现水中溶解的微量离子液体对  $\text{Sr}^{2+}$  的原子化有非常明显的增感作用. 为确保测量数据准确可靠, 需要保证在所有待测样品中的离子液体溶解量相同, 并且使在该离子液体含量时样品的原子吸收光度值维持稳定. 因此, 在稀释萃取后的待测水相时均需加入一定量的离子液体饱和水溶液.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同离子液体体系萃取性能的比较

我们考察了相同实验条件下, DCH18C6 在正辛醇以及四种不同离子液体中对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能. 实验结果见表 1.

表 1 DCH18C6 在不同溶剂中对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能(中性条件下)<sup>a)</sup>

溶剂	正辛醇	$\text{C}_4\text{mimPF}_6$	$\text{C}_2\text{mimNTf}_2$	$\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	$\text{C}_6\text{mimNTf}_2$
$E(\%)$	0	95.5	100	>99.5	90.0
$D$	0	21.2	>1000	>400	18

a)  $[\text{DCH18C6}] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

由表 1 可知, 中性条件下, 同样以 DCH18C6 作为萃取剂, 离子液体体系表现出了比正辛醇体系更为优越的萃取性能, 其中  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取分配比高达  $10^3$  量级, 超过目前所报道的各种有机溶剂萃取体系. 这可能是由于离子液体具有的全离

子环境更易于溶解  $\text{Sr}^{2+}$  与冠醚形成的复合络离子。

另外, 不同的离子液体体系间的萃取率有很大差别, 总体上,  $\text{NTf}_2^-$  阴离子型离子液体的萃取率要高于  $\text{PF}_6^-$  阴离子型离子液体; 而在同一种  $\text{NTf}_2^-$  阴离子条件下, 咪唑阳离子上取代烷基链长越短, 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率越高。

### 3.2 萃取剂 DCH18C6 浓度对萃取的影响

离子液体相中 DCH18C6 浓度对萃取率的影响结果如图 2 所示。随着 DCH18C6 浓度的增加, 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率明显提高, 并在一定浓度后趋于稳定。实验表明, 当离子液体中没有萃取剂存在时, 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  不萃取, 即离子液体本身对  $\text{Sr}^{2+}$  没有萃取性能, 需要与合适的萃取剂进行匹配使用。

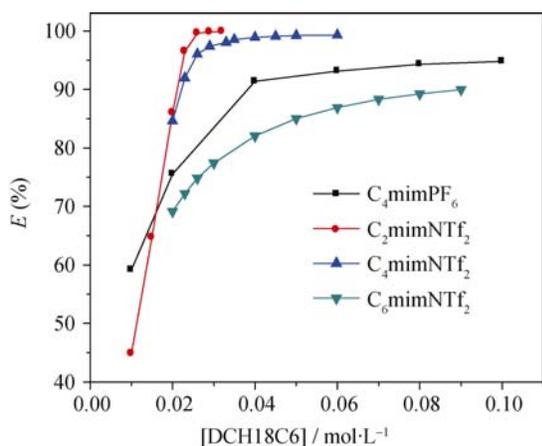


图 2 离子液体中 DCH18C6 浓度与体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率的关系

中性条件下,  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V_{\text{IL}}/V_{\text{Aq}} = 1/2$

实验结果也表明, 四种离子液体体系在所选实验条件下对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能的强弱次序大致为  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2 > \text{C}_4\text{mimNTf}_2 > \text{C}_4\text{mimPF}_6 > \text{C}_6\text{mimNTf}_2$ , 其中  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  与 DCH18C6 匹配时对  $\text{Sr}^{2+}$  具有最好的萃取性能。

### 3.3 水相初始硝酸浓度对萃取的影响

实际高放废液分离过程中, 被萃金属离子  $\text{Sr}^{2+}$  往往存在于含有一定浓度硝酸的复杂水相中, 因此, 研究硝酸浓度对所选体系萃取性能的影响非常必要。

图 3 为 DCH18C6- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取

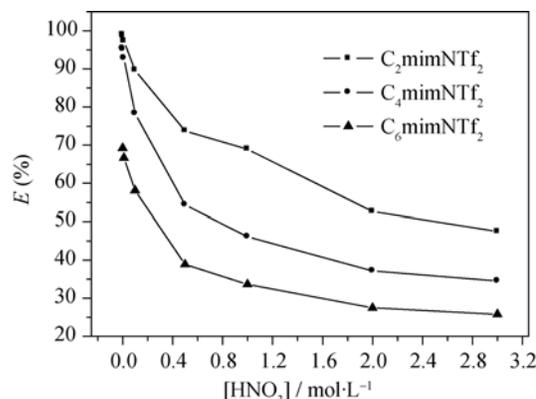


图 3 DCH18C6/ $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率与水相初始硝酸浓度的关系

$[\text{DCH18C6}] = 0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

率与水相中初始硝酸浓度的关系。

由图 3 可知, 随着水相中硝酸浓度的增加, 三种离子液体体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率均下降。在所研究酸度范围内, 三种离子液体体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率顺序均为  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2 > \text{C}_4\text{mimNTf}_2 > \text{C}_6\text{mimNTf}_2$ 。

需要提及的是, 上述结果是在离子液体中 DCH18C6 浓度较小 ( $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时所测定。当 DCH18C6 浓度较大时, 硝酸对萃取的影响较小。例如, 对于  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系而言, 当 DCH18C6 浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在所研究酸度范围内, 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率均维持在 95% 以上。

对 DCH18C6/ $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  萃取  $\text{Sr}^{2+}$  时水相初始硝酸浓度的影响亦进行了研究。实验发现, 该体系类似于  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  体系, 在水相硝酸初始浓度为  $0\text{--}5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内, 随着硝酸浓度的增加, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能逐渐下降。当水相酸度进一步升高时 ( $[\text{HNO}_3] > 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率会迅速下降。这是由于高浓度硝酸的强氧化性导致了离子液体的分解 ( $\text{PF}_6^-$  转变为  $\text{PO}_4^{3-}$ )。当  $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  和  $8\text{--}10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度的硝酸接触一段时间后, 两相界面逐渐消失, 最终混为一相。

离子液体作为介质时硝酸对萃取的影响与正辛醇作为稀释剂时明显不同。随着水相硝酸浓度的增加, 后者对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率逐渐增加, 而且只有硝酸浓度达到  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时, 对  $\text{Sr}^{2+}$  才产生显著的萃取效果<sup>[2]</sup>。总之, 正辛醇体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  必须在较大硝酸浓

度条件下进行. 离子液体体系中的不同变化趋势也预示着其可能具有与正辛醇体系不同的萃取机理.

### 3.4 水相无机盐对萃取的影响

去除锕系元素后的高放废液中所含各种离子的成分非常复杂, 除了主要放射性核素离子  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{137}\text{Cs}^+$  以外, 还会有大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及其他各种干扰离子存在. 因此, 本文研究了水相中几种无机盐存在条件下对离子液体萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的影响.

主要考察了  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  对 DCH18C6/ $C_n\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的影响, 结果如图 4 所示.

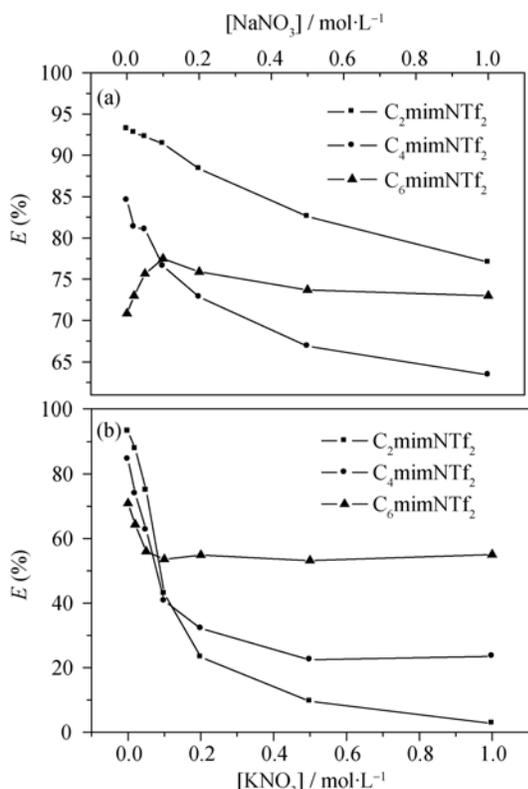


图 4 DCH18C6/ $C_n\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率与水相中无机盐浓度的关系

(a)  $\text{NaNO}_3$ , (b)  $\text{KNO}_3$ .  $[\text{DCH18C6}] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

由图 4 可知, 这两种无机盐的加入大体上会使离子液体体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率下降, 但具体趋势随离子液体结构不同而有所变化. 离子液体咪唑阳离子上取代侧碳链越长, 盐浓度对  $\text{Sr}^{2+}$  萃取率的影响越小,

这可能是离子液体的结构变化引起萃取机理有所改变所致. 对于  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  体系,  $\text{NaNO}_3$  的加入会使萃取率有所下降, 而对于  $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  体系, 加入  $\text{NaNO}_3$  时反而会提高体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率, 并在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  时体系  $E_{\text{Sr}}$  达到最大, 即出现了明显的盐析效应.

$\text{KNO}_3$  的加入会使三种离子液体萃取体系  $E_{\text{Sr}}$  均出现下降, 而且下降的幅度远大于  $\text{NaNO}_3$  加入时的情况, 这是由于  $\text{K}^+$  与  $\text{Sr}^{2+}$  具有相似的离子半径, 更易于与冠醚竞争结合.

上述实验现象对于实际萃取分离  $\text{Sr}^{2+}$  时如何选择合适的离子液体萃取体系具有指导意义. 例如, 如果体系中盐分较高,  $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  体系比  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系更为适合.

### 3.5 离子液体中 $\text{Sr}^{2+}$ 的反萃

反萃是核燃料循环过程中溶剂萃取的一个重要环节, 同时对离子液体的循环使用具有重要意义, 但目前还没有从离子液体中有效反萃  $\text{Sr}^{2+}$  的报道. 我们在研究过程中进行了多种尝试, 但并未找到合适的液-液反萃剂.

为解决从离子液体中  $\text{Sr}^{2+}$  的反萃问题, 我们选择了两种替代方式. 第一种方式是离子竞争反萃, 对于离子液体萃取体系, 可考虑利用  $\text{K}^+$  对  $\text{Sr}^{2+}$  萃取的强烈抑制作用对  $\text{Sr}^{2+}$  进行反萃. 实验表明, 较高浓度  $\text{KCl}$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 水溶液可以有效地将  $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  中的  $\text{Sr}^{2+}$  反萃出来. 这种方法的缺点是离子液体中交换进入了一定的  $\text{K}^+$ , 且反萃液中的  $\text{Sr}^{2+}$  需要再次从  $\text{KCl}$  溶液中分离.

另外一种方式是沉淀反萃, 采用  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Sr}^{2+}$  的沉淀作用进行. 由于  $\text{SrSO}_4$  是一种难溶盐 ( $K_{\text{sp}} = 3.44 \times 10^{-7}$ ), 我们使用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液对离子液体相中的  $\text{Sr}^{2+}$  进行沉淀, 同时还可利用  $\text{K}^+$  的竞争作用. 实验发现,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  确实可以将  $\text{Sr}^{2+}$  从离子液体相有效地沉淀出来, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的沉淀效率高达 99% 以上. 将反萃后的离子液体相重新用于萃取时对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能没有发生明显的下降.

### 3.6 离子液体体系萃取机理的探讨

离子液体萃取体系的各种现象与传统有机溶剂

萃取体系有较大差别, 这与萃取体系的萃取机理应有密切联系. 传统有机溶剂作为稀释剂的金属离子萃取体系, 其萃取机理大多为中性复合物机理, 即萃取时, 金属离子和萃取剂及其他一些离子形成中性复合物进入到有机相中. 以 DCH18C6 在正辛醇体系中萃取  $\text{Sr}^{2+}$  为例, 其机理如下式所示<sup>[16]</sup>:



其中 CE 代表萃取剂 DCH18C6.

根据文献[10, 17]报道, 离子液体体系的萃取机理不尽相同, 但大多包含阳离子交换过程. 利用咪唑阳离子在 211 nm 左右的紫外吸收, 可以测量  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取前后水相中  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{C}_2\text{mim}^+$  阳离子的含量变化, 并以此分析 DCH18C6 在离子液体中萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的过程, 结果如表 2 及图 5 所示. 由于硝酸根对咪唑阳离子的紫外吸收具有强烈的干扰, 所以此处选用  $\text{SrCl}_2$  替代  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  进行了相关实验.

根据表 2 可知, 上述离子液体体系在萃取时, 水相  $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{mim}^+$  的浓度变化有密切关系, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取主要通过阳离子交换机理实现, 这与文献[10]相符. 另外, 由图 5 可知, 体系萃取前后  $\text{Sr}^{2+}$  及  $\text{C}_2\text{mim}^+$  的浓

表 2 DCH18C6/ $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  前后水相中  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{C}_2\text{mim}^+$  含量变化(DCH18C6 = 0.1 mol·L<sup>-1</sup>)

$[\text{Sr}^{2+}]_{\text{initial}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	5.00	10.0	15.0	20.0
$\Delta[\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	-5.00	-10.0	-15.0	-19.4
$\Delta[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	5.94	12.6	19.6	26.3

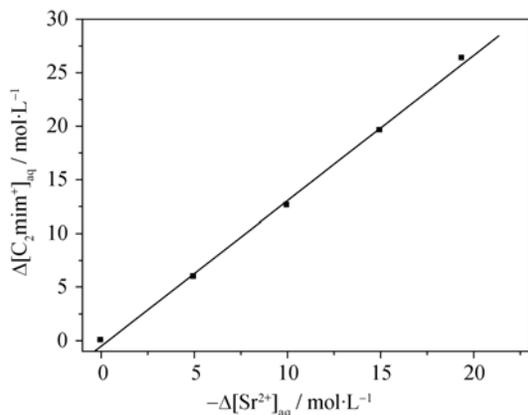


图 5 DCH18C6/ $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{Sr}^{2+}$  前后水相中  $\text{Sr}^{2+}$  及  $\text{C}_2\text{mim}^+$  浓度变化的对应关系

度变化具有接近线性的对应关系, 由此可推断萃取时离子交换的程度与水相初始  $\text{Sr}^{2+}$  浓度或被萃取的  $\text{Sr}^{2+}$  浓度关系不大, 被萃取的  $\text{Sr}^{2+}$  越多, 被交换的  $\text{C}_2\text{mim}^+$  相应也越多. 同时我们注意到, 被交换的  $\text{C}_2\text{mim}^+$  并不足以使体系电荷达到平衡, 萃取时还有部分  $\text{Cl}^-$  进入到离子液体相中, 即萃取机理并不是完全的离子交换. Dietz 等研究发现, 随着  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n = 5, 6, 8, 10$ ) 咪唑阳离子上取代碳链的增长, DCH18C6 萃取  $\text{Sr}^{2+}$  时进入到离子液体相中的  $\text{NO}_3^-$  不断增加, 即中性复合物机理比例逐渐上升; 当  $n = 10$  时, 体系主要通过中性复合物机理进行萃取<sup>[17]</sup>. 本文选择  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  离子液体, 其取代碳链较短, 理应更易进行阳离子交换, 但由于使用了  $\text{SrCl}_2$ , 体系中无  $\text{NO}_3^-$  存在,  $\text{Cl}^-$  的引入对  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取机理可能有一定影响, 因此体系中离子交换的比例有所降低. 不过, 我们的实验结果验证了体系应主要以阳离子交换机理进行萃取, 可表示为:



由阳离子交换机理可以解释上文中硝酸对萃取的影响. 对于正辛醇体系, 由于是中性复合物萃取, 萃取时  $\text{NO}_3^-$  作为反离子进入有机相以维持电荷平衡, 硝酸浓度的提高增加了水相  $\text{NO}_3^-$  的浓度, 从而促使相关平衡过程向利于萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的方向移动<sup>[3]</sup>. 虽然  $\text{H}^+$  可以与 DCH18C6 发生络合, 对萃取有一定的竞争作用, 但  $\text{NO}_3^-$  产生的效应占据主导地位, 因此总体上使体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率明显提高. 而对于阳离子交换机理占优势的离子液体萃取体系, 由于  $\text{NO}_3^-$  参与萃取的程度小, 硝酸浓度增加后  $\text{NO}_3^-$  的增多不会产生明显的盐析效应, 此时  $\text{H}^+$  的竞争起主要作用, 导致整体上体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率下降. 硝酸对相关萃取体系的影响总结于表 3 中.

需要说明的是, 从萃取机理可知离子液体在萃取过程中具有双重作用, 其不仅仅是作为萃取剂 DCH18C6 的稀释剂, 同时, 其自身也直接参与了对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取过程, 即离子液体一定程度上起到了“共萃取剂”的作用. 因此, 在本研究中, 离子液体是一种特殊的功能性介质.

## 4 结论

DCH18C6 在几种离子液体中萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的系统研

表 3 硝酸对正辛醇及离子液体萃取体系的影响比较

	正辛醇体系	离子液体体系
体系中的 主要平衡	$\text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^-_{\text{org}}$ $\text{H} \cdot \text{CE}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{CE}^+ \cdot \text{NO}_3^-_{\text{org}}$	$\text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} + 2 \text{C}_n \text{mim}^+_{\text{org}} \rightleftharpoons \text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} \cdot 2 \text{C}_n \text{mim}^+$ $\text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Sr} \cdot \text{CE}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^-_{\text{org}}$ $\text{H} \cdot \text{CE}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{CE}^+ \cdot \text{NO}_3^-_{\text{org}}$
主要影响因素	$\text{NO}_3^-$ 的盐析作用	$\text{H}^+$ 的竞争作用
次要影响因素	$\text{H}^+$ 的竞争作用	$\text{NO}_3^-$ 的盐析作用
影响结果	$E_{\text{Sr}}$ 增加	$E_{\text{Sr}}$ 减小

究表明离子液体可以作为 DCH18C6 萃取  $\text{Sr}^{2+}$  时的优良介质溶剂, 相关体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能优于正辛醇萃取体系. 一般条件下, DCH18C6 在几种离子液体中对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能的强弱次序大致为  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2 > \text{C}_4\text{mimNTf}_2 > \text{C}_4\text{mimPF}_6 > \text{C}_6\text{mimNTf}_2$ , 其中  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取分配比可达  $10^3$  量级.

离子液体萃取体系对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率随水相硝酸浓度的增加而下降. 水相中  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  等无机盐的存在总体上会降低  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取率, 具体影响趋势随离子液体结构不同而有所不同. 萃取到离子液体中的  $\text{Sr}^{2+}$  可以通过竞争或沉淀的方法进行反萃. 通过测量萃取前后水相咪唑阳离子的含量变化, 验证了离子液体萃取体系主要通过阳离子交换机理对  $\text{Sr}^{2+}$  进行萃取并依此对一些实验结果进行了解释.

根据上述研究结果及离子液体本身的特点, 可知离子液体体系相对于常规有机溶剂体系在萃取  $\text{Sr}^{2+}$  时主要具有以下优势.

(1) 离子液体体系对  $\text{Sr}^{2+}$  具有更高的萃取效率, 实际使用中可以适当减少萃取剂及离子液体的用量, 提高分离效率并节约成本. 同时, 相关萃取过程不使用挥发性溶剂, 提高了安全系数, 减小了对环境的影响.

(2) 离子液体体系可在一个较大的酸度范围内对  $\text{Sr}^{2+}$  进行萃取, 特别在低酸条件下, 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取性能远大于正辛醇等常规有机溶剂体系. 这对于实际高放废液的萃取非常有利, 可直接对非  $\alpha$  化后高放废液中的  $\text{Sr}^{2+}$  进行萃取操作, 而无需加入中间调酸环节.

(3) 由于组成离子液体的阴阳离子多种多样, 因此针对不同废液条件, 离子液体的选择余地非常大, 并可望与不同萃取剂配合使用.

总之, 由于离子液体萃取体系具有环境友好、低酸萃取、选择范围宽等优良特点, 其在高放废液中  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取分离方面具有良好的应用前景.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20871009)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- 何龙海, 翁锡瑛, 杨大助, 焦荣洲, 宋崇立. 冠醚萃取法从高放废液中去镭——工艺流程的研究. 核科学与工程, 1995, 15(3): 259—263
- 杨群, 韩延德, 刘大鸣. 冠醚萃取模拟高放废液中  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$  的研究. 核化学与放射化学, 1996, 18(01): 61—67
- 叶国安, 罗方祥, 姜永青, 丁颂东, 陈文俊. 酰胺冠醚对镭的萃取行为研究. 原子能科学技术, 2001, 35(04): 344—350
- Dozol J F, Dozol M, Macias R M. Extraction of strontium and cesium by dicarbolides, crown ethers and functionalized calixarenes. J Incl Phenom Macrocycl Chem, 2000, 38: 1—22
- 沈兴海, 徐超, 刘新起, 褚泰伟. 离子液体在金属离子萃取分离中的应用. 核化学与放射化学, 2006, 28(03): 129—138
- 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用. 北京: 化学工业出版社, 2004. 20—27
- Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids——solvents of the future. Science, 2003, 302(5646): 792—793
- Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. J Chem Soc, Dalton Trans, 1999, 8: 1201—1202

- 9 Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, Griffin S T, Rogers R D. Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(10): 3596—3604
- 10 Dietz M L, Dzielawa J A. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: Implications for the 'Greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chem Commun*, 2001, 20: 2124—2125
- 11 Yuan L Y, Peng J, Xu L, Zhai M L, Li J Q, Wei G S. Influence of gamma-radiation on the ionic liquid [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] during extraction of strontium ions, *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2008, 45, 6358—6360
- 12 Yuan L Y, Peng J, Xu L, Zhai M L, Li J Q, Wei G S. Radiation effect on hydrophobic ionic liquids [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] during extraction of strontium ions, *J Phys Chem B*, 2009, 113(26): 8948—8952
- 13 Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasandaram K, Gratzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg Chem*, 1996, 35(5): 1168—1178
- 14 Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, Willauer H D, Broker G A, Rogers R D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem*, 2001, 3(4): 156—164
- 15 Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, Visser A E, Rogers R D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'Clean' liquid-liquid extraction. *Chem Commun*, 1998(16): 1765—1766
- 16 Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Extraction of strontium from nitric-acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives. *Solvent Extr Ion Exch*, 1990, 8(4-5): 557—572
- 17 Dietz M L, Dzielawa J A, Laszak I, Young B A, Jensen M P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chem*, 2003, 5: 682—685

## Investigation on the extraction of strontium ions from aqueous phase using crown ether-ionic liquid systems

XU Chao, SHEN XingHai\*, CHEN QingDe & GAO HongCheng

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** The extraction of Strontium using DCH18C6 as extractant and various ionic liquids (ILs) as solvents has been investigated. The distribution ratio of Sr<sup>2+</sup> can reach as high as 10<sup>3</sup> under certain conditions, much larger than that in DCH18C6/n-Octanol system. The extraction capacity depends greatly on the structure of ionic liquids. In ILs based extraction systems, the extraction efficiency of Strontium ions is reduced by increasing the concentration of nitric acid and can also be influenced directly by the presence of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> in the aqueous phase. It is confirmed that the extraction proceeds mainly *via* a cation-exchange mechanism.

**Keywords:** strontium ions, ionic liquid, extraction, crown ether