

LIX984对铜离子的络合萃取*

郑辉东^{1, 2} 王碧玉² 吴燕翔² 任其龙^{1*, *}

(1 浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 杭州, 310027; 2 福州大学化学化工学院, 福州, 350108)

摘 要 研究了铜离子在水相和油相 (LIX984煤油溶液)之间的分配行为, 考察操作参数对分配比的影响, 分析计算该络合萃取过程的平衡常数. 结果表明: 载体 LIX984对铜离子的萃取能力强、速度快, 10 min基本上达到萃取平衡; 分配比随着萃取温度、油相载体初始浓度、水相初始 pH 值的增大而增大, 而随着水相初始铜离子浓度的增大而下降; 该络合萃取过程的平衡常数在 30℃的值为 7.6.

关键词 LIX984 铜离子, 络合, 萃取.

含铜废水主要来源于铜矿山采场、铜冶炼厂、电镀、电解及电线制造等部门, 由于其种类繁多, 与其相应的处理方法也多种多样^[1], 如沉淀法、电解法、离子交换法和活性炭吸附法等. 但这些方法在处理浓度比较稀 (大于排放标准)、成分复杂的含铜废水时, 成本高、效率低, 很难达到良好的处理效果. 液膜分离技术以非平衡萃取为传质特征, 实现了萃取过程与反萃取过程的合二为一, 特别适用于低浓度物质的富集和回收, 是近年来应用较为广泛的一种新型分离技术^[2-3]. 已有不少研究者探讨采用乳化液膜^[4]和支撑液膜^[5]来回收和富集废水中的铜离子.

载体 LIX984是 LIX860N (5-壬基水杨醛肟)与 LIX84 (2-羟基-5-壬基乙酰苯肟)按 1:1 (体积比)组成的混合物, 为琥珀色液体. 该萃取剂是一种性能优异的铜离子络合剂^[6], 有望在液膜过程实现工业化应用.

本文探讨 LIX984煤油对铜离子的络合萃取过程, 为研究铜离子在液膜中的传质过程提供基础数据.

1 实验部分

实验在恒温条件下进行, 恒温水槽的控温精度为 ±1℃. 用过量的蒸馏水与煤油混合搅拌 24h, 使煤油被水饱和, 配制预饱和油; 用相同的方法配制预饱和水; 用预饱和水配制一定浓度的硫酸铜溶液作为水相, 并用预饱和油配制一定载体 (LIX984) 浓度的油相; 移取事先配制的水相和油相各 30mL 加入到锥形瓶中, 将锥形瓶放入恒温水槽中, 并开启磁力搅拌器使其充分搅拌至水相铜离子浓度不再变化, 采用紫外分光光度计法^[7]测定水相中铜离子浓度, 同时用 pH 计测定水相 pH 值.

由于水相和油相事先都经过预饱和, 因此可近似认为搅拌前后体积不变. 当络合萃取达到平衡时油相中的铜离子浓度可采用差减法得到, 然后计算出分配比和反应萃取平衡常数.

络合萃取平衡常数为:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{o}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HR}]_{\text{o}}^2} \tag{1}$$

式中, 下标 o和 aq分别代表油相和水相, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}$ 和 $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ 分别为平衡时水相铜离子和氢离子浓度, $[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{o}}$ 和 $[\text{HR}]_{\text{o}}$ 分别为平衡时油相铜络合物浓度和载体浓度.

铜离子在油水两相的分配比为:

$$D = \frac{[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{o}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}0} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} \tag{2}$$

式中, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}0}$ 为水相初始铜离子浓度. 以上浓度均为摩尔浓度, mol·L⁻¹.

2008 年 10 月 2 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20576059) 资助. ** 通讯联系人, Tel: 0571-87952773 E-mail: Renq@zju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 萃取时间对萃取分配比的影响

选取水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 值为 2.5 载体浓度为 10% (V/V)，改变萃取时间，测得实验结果如图 1所示。从图 1可以看出，LIX984对铜离子的萃取能力强、速度快，在 1min 到 5min 内分配比相差不大，可以认为两相接触仅需 1min 就基本上达到萃取分配平衡。为了确保络合萃取过程都能够达到萃取平衡，以下实验萃取时间均采用 10min。

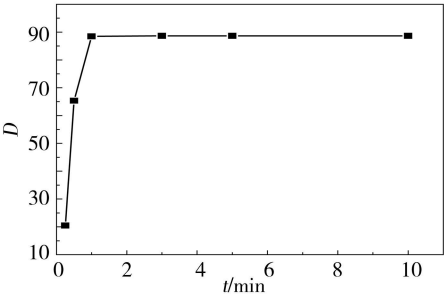


图 1 萃取时间对分配比影响

Fig 1 Effect of extraction time on the distribution ratio of copper(II) ion

2.2 温度对萃取分配比的影响

选取载体 LIX984 浓度为 10%，水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 值为 2.5 考察温度对萃取平衡的影响，结果表明 lgD 与 $1000/T$ 关系呈良好的线性关系 (相关系数为 0.9986)。根据范特霍夫方程，可求出萃取反应标准摩尔反应焓为 $38.4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta H_m^\ominus > 0$ 即萃取反应为吸热反应，温度升高，络合萃取平衡常数增大，分配比增大，萃取反应向生成铜络合物的方向移动。

2.3 载体浓度对萃取分配比的影响

恒定水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 值为 2.5 萃取时间为 10min 改变油相中载体 LIX984浓度 (体积分数)，实验分配比见图 2。从图 2中可以看出，随着油相中载体浓度的增大，分配比也增大，且两者几乎呈线性关系。这是因为铜离子和载体 LIX984发生的络合反应为可逆反应，载体浓度增大，促进可逆反应向正方向进行，分配比增大。

2.4 水相初始 pH 值对萃取分配比的影响

恒定水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，载体浓度为 10%，改变水相初始 pH 值，考察其对萃取分配比的影响，结果见图 3。由图 3可见，分配比随着 pH 的增加呈线性增加，这是因为水相的 pH 值增大，即氢离子浓度降低，使络合反应朝油相移动，从而提高了铜离子在油相的分配。

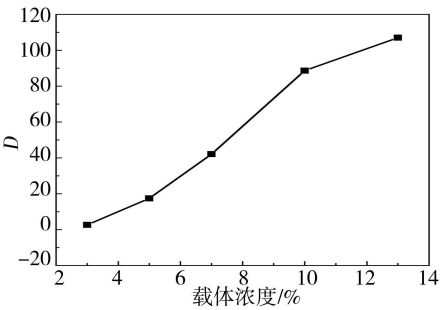


图 2 载体浓度对分配比的影响

Fig 2 Effect of carrier concentration in organic phase on the distribution ratio of copper(II) ion

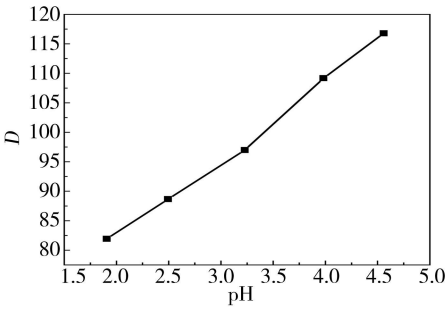


图 3 水相酸度对分配比的影响

Fig 3 Effect of pH value of aqueous phase on the distribution ratio of copper(II) ion

2.5 水相初始 Cu^{2+} 浓度对萃取分配比的影响

恒定水相初始 pH 值为 2.5 载体浓度为 10%，水相铜离子初始浓度对分配比的影响结果如图 4 所示。随着水相铜离子浓度的增加，油相中未参与络合的载体的量变小，从而造成分配比的下降。

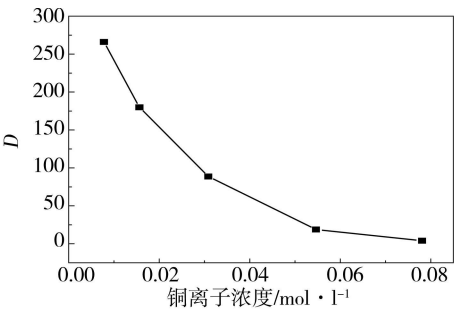


图 4 水相初始铜离子浓度对分配比的影响

Fig 4 Effect of initial copper concentration on distribution ratio of copper(II) ion

2.6 络合萃取平衡常数的测定

将式 (2)代入式 (1)，两边取对数，得

$$\lg D = \lg K_{\text{ext}} + 2 (\lg [\text{HR}]_o + \text{pH}_{\text{aq}}) \tag{3}$$

由式 (3)可知，若固定初始铜离子浓度和水相初始 pH 值，用不同浓度的 LK984 煤油溶液萃取铜离子时，以 $\lg D$ 对 $(\lg [\text{HR}]_o + \text{pH}_{\text{aq}})$ 作图，应得一直线，斜率为 2 其截距即为络合萃取平衡常数的对数。同理，当萃取剂浓度、水相初始铜离子浓度固定，只改变水相的酸度时，则分配比的对数 $\lg D$ 将随着平衡时水相 pH 值的增大而增大，且呈直线关系，其斜率也应为 2 同样根据截距可计算得到络合萃取平衡常数 K_{ext} 。

实验中固定水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH 值为 2.5 萃取温度为 30°C ，改变油相中载体浓度测定分配比，将分配比的对数对平衡时油相载体浓度的对数与水相 pH 值之和作图， $\lg D$ 与 $(\lg [\text{HR}]_o + \text{pH}_{\text{aq}})$ 存在良好的线性关系 (相关系数为 0.9993)，采用最小二乘法拟合，得斜率为 2.016 根据截距计算得到反应萃取平衡常数值为 7.6。

同理，固定水相初始铜离子浓度为 $0.032\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，载体浓度为 10%，萃取温度为 30°C ，改变水相 pH 值测定分配比，以分配比对数对平衡时水相 pH 值作图，也为一直线且斜率为 1.997 (相关系数为 0.9987)，计算得到络合萃取平衡常数值也为 7.6。

3 结论

研究结果表明，载体 LK984 是一种性能优越的络合萃取剂，对铜离子的萃取能力强、速度快，1min 基本上达到萃取平衡；络合萃取过程是一个吸热反应，标准摩尔反应焓为 $38.4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；且分配比随着温度、载体初始浓度、水相初始 pH 值的增大而增大，随着水相初始铜离子浓度的增大而下降；测定了 LIX984 萃取铜离子的络合萃取平衡常数，在 30°C 的值为 7.6。

参 考 文 献

[1] 孟祥和, 吴国飞, 重金属废水处理. 北京: 化学工业出版, 2000, 277—279
[2] Winston WS, Want B, Neumuller T E et al., Supported Liquid Membranes for Removal and Recovery of Metals from Waste Waters and Process Streams. *Environmental Progress*, 2001, **20** (2) : 117—121
[3] Danesi PR, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 1984, **85** (19) : 857—894
[4] 王文才, 蔡嗣经, 黄万抚. 乳液液膜技术分离提取 Cu^{2+} 的应用研究进展. *膜科学与技术*, 2004, **24** (6) : 57—60
[5] 杜军, 陶长元, 支撑液膜研究及应用进展. *化学研究与应用*, 2004, **16** (2) : 160—163
[6] 朱屯, 现代铜湿法冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2002, 15—20
[7] 赵立杰, 田志茗, 汪建新, 乳化剂 OP 存在下 Cu-PAN 显色体系的研究. *高校理科学刊*, 2002, **22** (1) : 32—33

EXTRACTION OF COPPER (II) ION BY CHEMICAL COMPLEXATION WITH LIX984

ZHENG Huidong^{1, 2} WANG Binyu² WU Yanxiang² REN Qi-long¹

(1 National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China

2 College of Chemistry and Chemical Engineering Fuzhou University, Fuzhou, 350108, China)

ABSTRACT

The extraction equilibrium of copper (II) ion between aqueous solution and LIX984 dissolved in kerosene was studied. The distribution ratio and the equilibrium constants for the extraction reactions under different operation conditions were reported. The results show that LIX984 is a very effective copper extractant and the extraction can reach equilibrium only after 1 min of phase contact, the distribution ratio of copper (II) increases with the increase of extraction temperature, initial LIX984 concentration in organic solution and initial pH value of aqueous solution, but decreases with the increase of initial copper (II) concentration in aqueous solution, the equilibrium constant for the extraction by chemical complexation is 7.6 under 30°C.

Keywords LIX984, copper ion, chemical complexation, extraction

沃特世 (Waters) 公司 ACQUITY UPLC 的革命性创新与发展

2004年, 沃特世公司推出了全球第一台商业化的 ACQUITY UPLC 超高效液相色谱系统。这项革命性的技术突破了传统色谱分析的局限性, 将分离度、分析速度和检测灵敏度同时提高到了前所未有的水平, 在提升分析结果质量的同时, 运行时间减少高达 10倍, 溶剂使用可减少 95%, 实现了从每个样品中节省大量的时间与金钱, 有效节约了实验的能源及空间, 使得工作效率更高。

五年来, 世界各地越来越多的实验室正在使用 ACQUITY UPLC 系统。作为全球第一个 UPLC 用户, 中国科学院大连化学物理研究所梁鑫淼研究员的组分中药课题组在组分中药分析上取得了很好的结果。组分中药十分复杂, 需要很长的运行时间和超高的分离效率来分析复杂的组分。传统的 HPLC 一般要运行超过 1h, 而在 UPLC 分析时, 只用一半的时间即可得到更好的分析结果。其次, 与 HPLC 分析结果的对比可以看出, HPLC 得到的分析结果峰容量大大增加, 效率更高, 而灵敏度提高使得原先淹没在噪音中的微量组分可以重新检测到, 进而提供更多的组分信息, 为中药的分析提供更强有力的帮助。

UPLC 和 HPLC 相比有它的三超特点, 即超高灵敏度, 超高分离度和超高速度, UPLC 和 HPLC 的本质一样。UPLC 特点是颗粒度更小, 柱效显著增加, 并且在柱效不损失情况下有着高线性流速, 大大提高了通量, 虽然目前有些研究还是会使用 HPLC, 但 UPLC 普及度会越来越高, 这是个趋势。

ACQUITY UPLC 系统的问世同时也给了其它许多 HPLC 供应商开发类似产品的灵感, 同时也说明了同行对 UPLC 研发方向的认同。但是, 仅仅依靠高压却无法带来 UPLC 的高性能, ACQUITY UPLC 系统的设计是一个可充分发挥小颗粒填料优势的整体系统。

从 2004年推出 ACQUITY UPLC 系统至今, 沃特世公司推出了两种 UPLC 颗粒, 8种不同键合相的常规 UPLC 色谱柱以满足用户常规分析以及方法开发的需求; 同时还提供专用于氨基酸、多肽、蛋白质以及核酸片段分析的全面解决方案。2006年下半年, 推出了 ACQUITY UPLC 的专用保护柱 VanGuard, 帮助有效延长柱寿命。2009年第二代 3.0mm 色谱柱的问世, 为实验室提供了完整的全面解决方案。同时沃特世公司不断拓展 UPLC 的分析平台, 从紫外、二极管阵列检测器到荧光、蒸发光散射检测器以及灵敏度更高的 LC-MS 联用技术, 包括单四极杆, 串联四极杆, 飞行时间质谱等。同时还开发了一系列专业系统解决方案, 可用于 ADME 筛选、食品安全、生物分析、临床试验分析、代谢物鉴定、代谢组学、方法开发和开放性实验室应用。

现今, 沃特世公司已建立了 ACQUITY UPLC 网络社区, 全球已经有超过数千名注册用户可以在这里得到沃特世公司最新应用资料及网络培训课程等, 同时还可以和沃特世公司的应用专家以及其它的会员进行沟通。今后, 沃特世公司将坚持“悉心听取客户需求, 为用户需求而创新”, 继续引领色谱分离科学领域革命性的创新。