

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0518-04

CTMAB 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 体系中盐析剂反常效应^①

黄 昆¹, 陈 景¹, 崔 宁¹, 吴瑾光², 周维金², 闫文飞²

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221; 2. 北京大学 分子与化学工程学院国家稀土材料化学重点实验室, 北京 100871)

[摘 要] 研究了阳离子表面活性剂-萃取剂-惰性稀释剂- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 体系萃金过程中盐析效应的规律。结果表明盐析剂的加入反而降低了金的萃取率。这说明盐析剂的作用机制与萃合物在负载有机相中的存在状态及结构密切相关。盐析剂的加入降低了水相中水分子的活度, 不利于生成有机相中以水分子为桥的 $\text{CTMA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$ 缔合大阳离子萃合物。对传统的溶剂萃取盐析效应提出了一些新的观点。

[关键词] 金; 表面活性剂; 溶剂萃取; 盐析效应

[中图分类号] TF 804.2

[文献标识码] A

盐析效应是影响溶剂萃取的重要因素之一。人们普遍认为, 向萃取水相中加入盐析剂后, 由于盐析剂离子的水化作用, 导致水相中自由水分子数减少, 可提高被萃物在水相中的有效浓度, 从而增加被萃金属进入有机相的分配比。按照盐析理论, 阴离子的盐析效应大小可由质量作用定律推导出来, 该效应与盐析剂的本身特性无关。而阳离子的盐析效应则与盐析剂阳离子的电荷数及半径大小有关。半径愈小、电荷数愈高的阳离子水化作用愈强, 被萃物在水溶液中的活度系数愈高, 盐析剂也愈有效。

本文作者曾在对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 萃取微观过程机理的研究中发现, 盐析剂的加入反而降低了金萃取率^[1~5]。这说明盐析效应应具有有一些不同以往传统认识的新特点。盐析剂的作用机制与萃合物在负载有机相中的存在状态及结构密切相关。对不同的萃取机理或历程, 盐析效应规律也不尽相同。

本文考察了 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)-萃取剂(TBP)-惰性稀释剂- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 萃金体系水相中加入盐析剂后, 对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 萃取率的影响, 并结合不同的萃取历程讨论了盐析效应的规律, 提出了一些新的看法和观点, 以期丰富现有的盐析剂作用理论。

1 实验

实验所用的水溶液由分析纯的氰亚金酸钾

($\text{KAu}(\text{CN})_2$) 配制, 初始浓度为 $5.077 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 含 Au 1.000 2 g/L; 所用不同种类的氯盐盐析剂均系分析纯; 磷酸三丁酯(TBP)为分析纯试剂(上海试剂一厂); 正十二烷为工业级产品; 表面活性剂 CTMAB 为分析纯试剂, 纯度 99%。

主要仪器包括 722 型分光光度计, 日立 Z-8000 型原子吸收光谱仪, PHS-3C(601B 型)精密酸度计, LB801 型超级恒温器, HY-2 型调速多用振荡仪, 磨口夹层玻璃萃取管。

除另有说明外, 全部萃取实验均在相同条件下, 在 20 ℃恒温玻璃萃取管内通过机械振荡等体积水相和有机相来完成。取 10.00 mL 有机相(萃取剂+惰性稀释剂配成)用 pH 10.5 的碱溶液预平衡 3 min, 至水相 pH 值基本恒定在 10.5 左右; 等体积含金水相(水相金初始浓度 1.000 2 g/L, pH 10.5)加入盐析剂后按与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 摩尔比=1:1 加入表面活性剂 CTMAB 后配置得到。两相混合恒温振荡 10 min 达充分平衡, 静置分相后测定萃残液 pH 值作为萃取反应平衡 pH 值, 萃残液经分解氰根后用原子吸收光谱或用萃取比色分光光度法分析测定金浓度。有机相金浓度经三酸(盐酸、硫酸、高氯酸)破坏后, 分析方法同萃残水相。

2 盐析效应与萃取机理的关系

2.1 水相中无表面活性剂 CTMAB 的盐析效应

图 1 所示为水相中无表面活性剂 CTMAB、由

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29876016); 云南省院校合作基金资助项目(B9808K)

[收稿日期] 2000-06-19; [修订日期] 2000-10-21

[作者简介] 黄 昆(1972-), 男, 博士研究生。

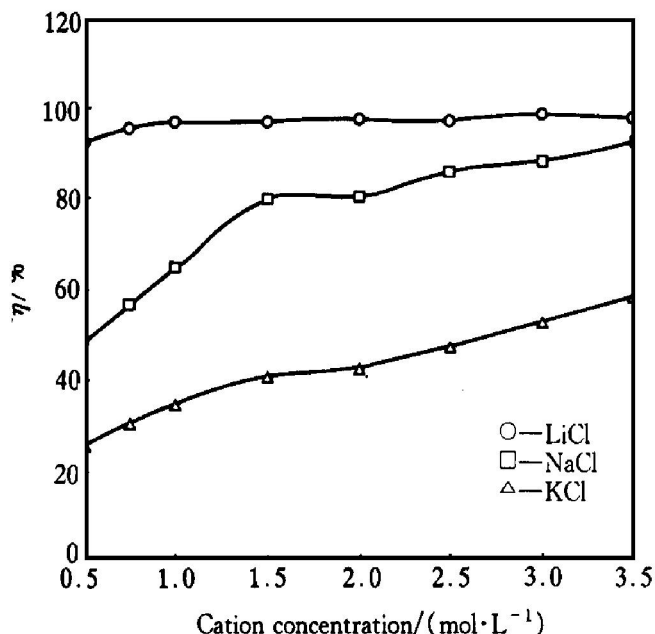


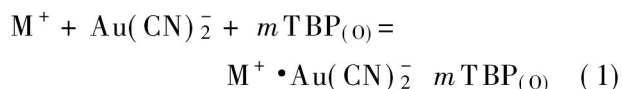
图 1 不加 CTMAB 时水相无机盐阳离子浓度对萃取率的影响

Fig. 1 Effect of cation concentration of salting-out agent on extraction of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ in the absence of CTMAB ($\beta = 1:0$)

30% (体积分数) TBP - 正十二烷萃金体系萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 时, 水相中无机盐 (LiCl , NaCl , KCl) 阳离子浓度对萃取率的影响。

由图 1 可见, 随着无机盐阳离子浓度的增加, 3 种盐析剂的金萃取率均逐步增加; 同一浓度下, 萃取率符合 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 的顺序。

上述结果可用现有的盐析理论做如下解释。当水相中无表面活性剂 CTMAB 加入时, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 按下式被萃取:



随着盐析剂无机盐阳离子浓度的增加, 其水化作用导致溶液中游离水分子数量减少, 从而削弱了 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的水化作用, 提高了水相中金的有效浓度, 上述反应平衡向右移动, 故 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的萃取率增大。

盐析剂阳离子的半径愈小、电荷数愈高, 也即阳离子电荷密度愈高, 则其水化作用愈强, 盐析效应也愈明显。因此, 相应地出现同一浓度下金萃取率符合 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 的顺序。

2.2 水相中加入表面活性剂 CTMAB 的盐析效应

图 2 所示为水相中加入表面活性剂, 有机相为 30% TBP + 正十二烷, 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 时水相无机

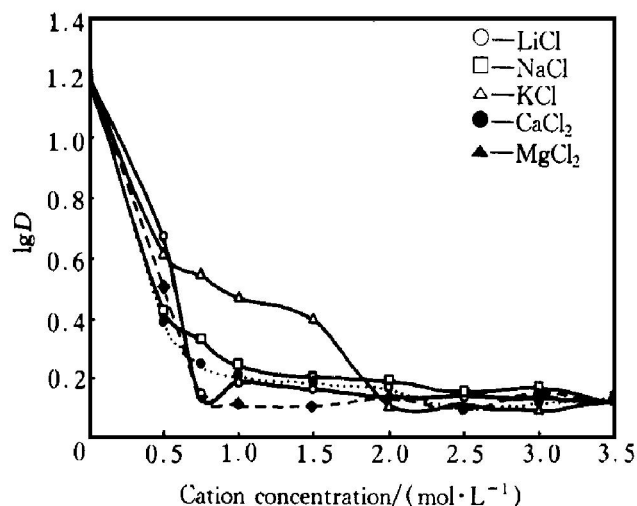


图 2 水相加 CTMAB 后无机盐阳离子浓度对萃取分配比 D 的影响

Fig. 2 Effect of cation concentration of salting-out agent on extraction distribution ratio of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ in the presence of CTMAB ($\beta = 1:1$)

盐阳离子浓度对萃取分配比 D 的影响。

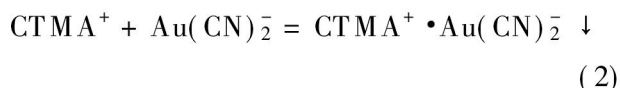
由图 2 可见, 盐析剂的加入反而不利于萃取。当这些氯盐在水相中的浓度大于 0.75 mol/L 后, Au 的萃取率显著降低。

盐析剂降低萃取率的顺序为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, 这种顺序恰恰就是这些离子由于半径逐渐增加使水化作用逐渐变小的顺序。

本文作者认为盐析剂对萃取率影响的作用机制与萃合物在负载有机相中的存在状态及结构密切相关。

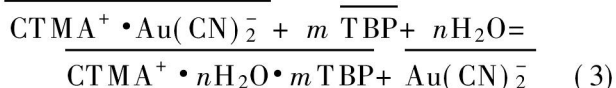
根据我们以往的研究^[5], $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 萃取微观过程是: 表面活性剂的阳离子 CTMA^+ 首先与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 形成缔合盐, 并聚集为沉淀; 这种沉淀物接触含惰性稀释剂的有机相时, CTMA^+ 的疏水性长链烷基将插入有机相, 在有机相与水相中间形成了富集 Au 约 98% 的乳化第三相; 当有机相中含有萃取剂 TBP 时, TBP 的碱性 $\text{P}=\text{O}$ 基与 CTMA^+ 的亲水端以水分子为桥, 头对头地用氢键缔合为大体积阳离子, 由于亲水部分居大阳离子的中部, 丧失了表面活性, 它将溶入惰性稀释剂中。同时根据溶液电中性原理把面电荷密度很小的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 拉入有机相中。

萃取过程为先在水相中发生如下反应:



当用 30% TBP - 正十二烷萃取时, 发生式 (3) 的反应。式中, 虚线表示中间乳化的第三相, 实线

表示有机相:



可见,盐析剂的加入不利于生成式(3)中以水分子为桥的 $\text{CTMA}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot m \text{TBP}$ 缔合大阳离子,从而降低了 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的萃取率。

我们曾针对逐级萃取有机相的红外光谱进行过详细研究,结果见图3及图4。

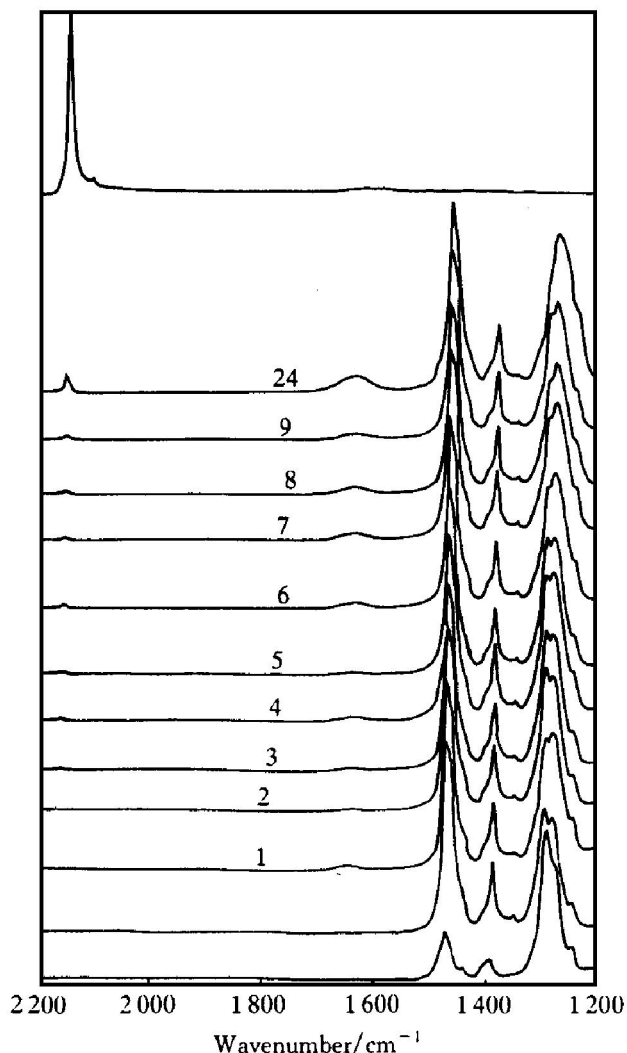


图3 逐级萃取有机相在

1200~2200 cm^{-1} 波数区的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of organic phases
(1200~2200 cm^{-1})

由图3可见: 1) 伴随萃金过程级数的增加,有机相中含金量逐渐增加,2141 cm^{-1} 处 $\text{C} \equiv \text{N}$ 键伸缩振动峰吸收强度也逐渐增加; 2) $\text{P}=\text{O}$ 键的振动吸收带包容面变化不大,但特征频率从1284 cm^{-1} 逐渐向1264 cm^{-1} 转移,1284 cm^{-1} 峰逐渐变小,而1264 cm^{-1} 峰吸收强度逐渐增大。如此小的频率移动通常认为是 $\text{P}=\text{O}$ 与 H^+ 缔合。对于本萃取体系, $\text{P}=\text{O}$ 键的这种转移来自形成了 $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{O}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 萃合物阳离子,

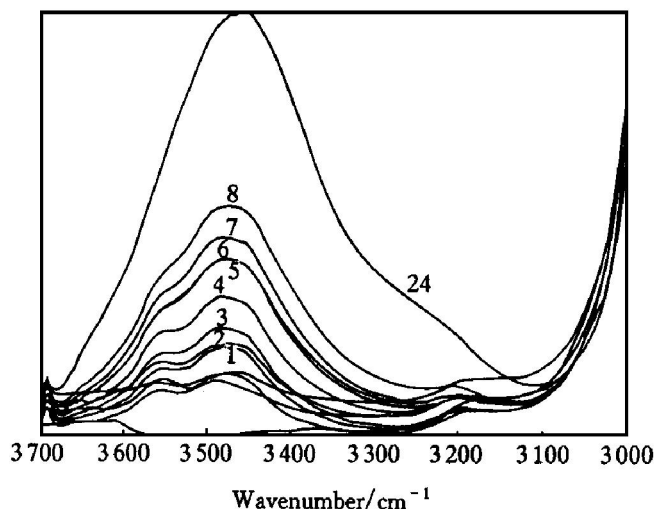


图4 逐级萃取有机相在

3000~3700 cm^{-1} 波数区的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of organic phases
(3000~3700 cm^{-1})

季铵阳离子的正电荷可以以诱导效应分散在三个甲基的一些氢上,带有 δ^+ 电荷的甲基氢与水分子中的氧发生氢键缔合,水分子中的氢则与 TBP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键缔合。随着萃取级数的增加,有机相的 $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{TBP}]$ 阳离子浓度逐渐增高, $\text{P}=\text{O}$ 键特征峰的转移越来越明显。

分析图4可知,伴随萃金过程级数的增加,在3462 cm^{-1} 出现 $-\text{OH}$ 吸收峰且包容面积越来越大。 $-\text{OH}$ 吸收峰强度的增加可指定为有机相中含水量的增加,而有机相含水量的增加我们认为这是由于萃金过程中萃入的表面活性剂的含量逐渐增加所致。关于有机相中红外光谱的详细研究已另有专文发表^[6]。

根据有机相中水含量绝对值的测定结果^[7],每一个季铵阳离子与4个水分子相结合。至于结合方式及萃合物中 TBP 分子数则有待进一步的研究。

对萃取过程中盐析剂降低萃取率的反常现象,中国科学院化工冶金研究所于淑秋、陈家镛^[8]研究用胺类萃取过渡金属 $\text{Zr}(\text{IV})$ 时曾报道:同一萃取剂按不同机理萃取金属时的盐析效应规律不同,胺类按照溶剂化历程萃取中性分子时,而盐析剂的加入降低了金属的分配比。他们认为这与萃取过程中形成了水合络合物有关,盐析剂的加入不利于过渡态的水合络合物的形成。

3 结论

在萃金体系水相中,无表面活性剂 CTMAB 存在的情况下,无机盐阳离子的盐析效应与盐析剂阳

离子的电荷数及半径大小有关。半径愈小、电荷数愈高的阳离子水化作用愈强, 被萃物的萃取率愈高。提高萃取率的作用顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。而当萃金水相中加入 CTMAB 后, 盐析剂的作用机制还与萃合物在负载有机相中的存在状态及结构密切相关。盐析剂的加入降低了水相中水分子的活度, 因而不利于生成有机相中以水分子为桥的 $\text{CTMA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$ 缔合大阳离子, 从而降低了金的萃取分配比。降低萃取率的顺序也是 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。

[REFERENCES]

- [1] PANG Xuejun(潘学军), CHEN Jing(陈 景). 水相中加添加剂溶剂萃取金(I) [A]. Proceedings of 1996 National Symposium on Metallurgical Physico-chemistry (1996 全国冶金物理化学会议论文集) [C]. Kunming: The National Metallurgical Physical Chemistry Society, 1996. 206– 213.
- [2] ZHU Liya(朱利亚), CHEN Jing(陈 景), JIN Yaqiu(金娅秋), et al. 水相中加添加剂萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6(Suppl. 2): 229– 232.
- [3] CHEN Jing, ZHU Liya, JIN Yaqiu, et al. Solvent extraction of gold cyanide with tributylphosphate and additive added into aqueous phase [A]. Precious Metals 1998 [C]. Toronto: International Precious Metals Institute, 1998. 65– 74.
- [4] HUANG Kun, CHEN Jing. Solvent extraction of gold (I) in mixed alcohol-diluent-surfactant- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ system [A]. Proceedings of the International Symposium of Precious Metals [C]. ISPM'99, Kunming, China: Yunnan Science and Technology Press, 1999. 283– 288.
- [5] CHEN Jing, HUANG Kun, WU Jir-guang, et al. Micro-mechanism of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solvent extraction by surfactant [J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 18– 25.
- [6] YAN Wen-fei(闫文飞), MA Gang(马 刚), CHEN Jing(陈 景), et al. 表面活性剂从碱性氰化液中萃取金机理研究[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 806– 810.
- [7] LI Kaizhong(李凯中), CHEN Jing(陈 景), HUANG Kun(黄 昆), et al. CTAB 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 体系水分子溶剂化数测定[J]. Precious Metals (贵金属), 2000, 21(3): 31.
- [8] YU Shu-qiu(于淑秋), CHEN Jiayong(陈家镛). 胺类萃取过渡金属时盐析效应与萃取机理的关系[J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1984, 20(6): B342– 351.

Abnormal influence of salting-out agent on $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solvent extraction by CTMAB

HUANG Kun¹, CHEN Jing¹, CUI Ning¹, WU Jir-guang², ZHOU Weijing², YAN Wen-fei²

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing University, Beijing 100871, P. R. China)

[Abstract] The abnormal influence of salting-out agent on the $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solvent extraction by CTMAB was discussed. The results show that the addition of salting-out agent decreases the gold extraction, which means the action mechanism of salting-out agents is closely related with the existence state and structure of the extractive complex in the loading-organic phases. The addition of salting-out agent decreases the activity of H_2O in the aqueous phases, harms to the formation of $\text{CTMA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$. These results also bring some new ideas into the traditional theories of solvent extraction salting-out effect.

[Key words] gold; surfactant; solvent extraction; salting-out effect

(编辑 朱忠国)