

以 DOSO 为载体用乳状液膜法提取 Pd(II)^①

丁 梅^②

(中国科学院生态环境研究中心)

陈超球^③

(广西师范学院)

摘 要

以二正辛基正砒(DOSO)和石油亚砒(PSO)为载体,用乳状液膜法从Pd(II)的盐酸体系中萃取Pd(II),萃取率达98%以上;测定的萃合物组成比为Pd:Cl:DOSO=1:2:2。通过萃合物电导和磁性的测定,以及X-射线衍射分析和红外光谱的研究,确定了萃合物的结构和推出了液膜法萃取Pd(II)的机理。

关键词: 二正辛基亚砒, 石油亚砒, Pd(II), 液膜萃取, Pd(II)的配合物

用Cyanex 471为载体的液膜法萃取Pd(II)已见报导^[1],用亚砒为载体的液膜法萃取Pd(II)却一直未见报导。亚砒是一种含硫和氧基团的萃取剂。Mikhailov等人^[2]以二烷基亚砒(R₂SO)与TBP进行对比实验后表明:凡是能用TBP萃取的金属元素,都能用R₂SO萃取,且后者的萃取率高。尤其是石油亚砒,来源广泛,价格便宜,具有工业应用前景,也为综合利用高硫石油提供了一条途径。

本文研究了DOSO和PSO为载体,从盐酸体系中萃取Pd(II)的液膜萃取行为和亚砒迁移Pd(II)的液膜机理,确定了萃合物的组成和结构。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

DOSO购自天津化学试剂三厂,PSO购自江汉石油化工有限公司化工厂,经红外光谱检验均无杂质峰;Span-80、上-205和兰-113A,分别来自上海大众制药厂、上海炼油厂和兰州炼油厂研究所;其他试剂均为分析

纯。

主要仪器包括P-E399B(400—4 000 cm⁻¹)、IR-783(200—400 cm⁻¹)、Perkin Elmer-621(200—4 000 cm⁻¹)红外光谱仪,其样品采用KBr压片;日本IR-UV(365)型分光光度计;RAX-10型全自动记录旋转阳极X-射线仪;磁性实验在自己组装的磁天平中进行,磁场强度为6.7×10⁵A·m⁻¹;电导用DDS-11型电导仪测定。熔点用WC-1型显微熔点仪测定。

1.2 实验方法

制乳:将表面活性剂和载体按一定的重量比溶于煤油和1,2-二氯乙烷混合液中,将制得的油相溶液置于制乳器中高速搅拌(约3 000 r/min),并滴加一定体积和浓度的内相溶液(氨水),20 min后制成油包水型(W/O)乳状液。

萃取:取50.0 ml外相液置于萃取器(25±0.2℃)中,再加入一定体积新制成的乳状液,恒温,搅拌(300—400 r/min)20 min后静止分相。用DDO比色法分析水相及高压静电破乳后内相Pd(II)的浓度。

①于1991年10月28日收到修正稿

②助研,原中南工业大学硕士研究生; ③副教授,原在中南工业大学工作

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂和用量对Pd(II)萃取的影响

表面活性剂是影响乳状液稳定性的主要因素之一。所试验的 Span-80、上-205(Shanghai-205)和兰-113A(Lanzhou-113A)三种表面活性剂的结果见图1。从图可见: Span-80对Pd(II)的萃取效果不太好, 因为它是酯类表面活性剂, 能在内相氨水的碱性溶液作用下, 由水解致坏; 随着上-205用量的增加, 萃取率 η 也增加, 因为表面活性剂的浓度增加, 乳状液的稳定性也增加, 从而提高了Pd(II)的萃取能力, 但用量过多, 会给破乳带来困难, 反而使 η 下降; 由上-205和兰-113A组成的混合表面活性剂比单一表面活性剂效果要好。

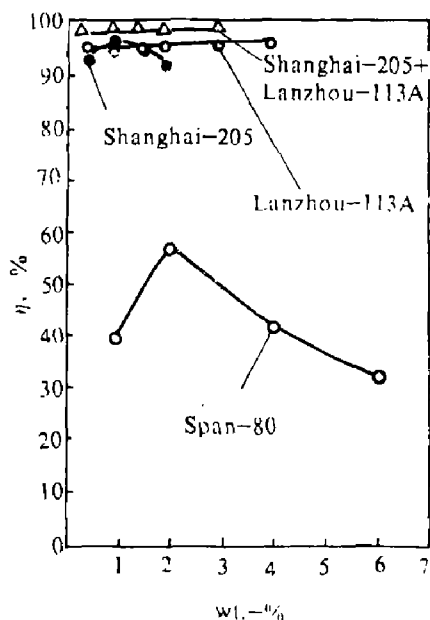


图1 表面活性剂的种类和用量 (wt.-%)

对Pd(II)萃取率(η, %)的影响

实验条件为 油相: 磺化煤油 30.0 ml, DOSO 1.0g, 1,2-二氯乙烷 50 ml, 表面活性剂; 内相: 3.0 mol/l 氨水, R_{oi} 2:1, R_{ew} 1:5; 外相: 含 Pd(II) 200 ppm 的 0.1 mol/l HCl 溶液 50.0 ml; 温度: 25 ± 0.2 °C; 萃取时间: 20 min

2.2 DOSO 用量对 Pd(II) 萃取的影响

流动载体在萃取过程中起着传递和输送金属离子的作用。由实验结果(图2)可以看出, 随着 DOSO 含量的增加, Pd(II)的萃取率也增加。因为 Pd(II)的迁移随着 DOSO 浓度的增加而增大(参见(1)式), 但 DOSO 含量高于 8.5% 以后将难溶于油相中。

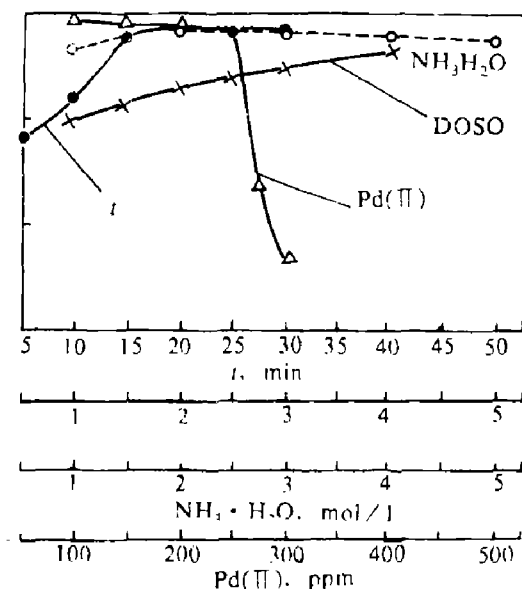


图2 DOSO 浓度、氨水浓度、Pd(II)浓度和萃取时间 t 对 Pd(II) 萃取率 η 的影响

试验条件与图1相同, 表面活性剂为 3.0% 的上-205。

2.3 内相氨水浓度对 Pd(II) 萃取的影响

由实验结果(图2)可见, 内相氨水浓度由 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 增加到 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, Pd(II)的萃取率增加, 但氨水浓度大于 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 后萃取率略为减小。从(1)、(2)式(见后)可以看出, 氨水浓度增大, Pd(II)的迁移增加, 萃取率提高。但氨水浓度大于 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 后, 内相氨水浓度过大, 对乳状液的破坏作用增强, 使萃取率降低。

2.4 油内比(R_{oi})和乳水比(R_{ew})对 Pd(II) 萃取的影响

实验结果(见图3)表明: R_{oi} 由 $1/2$ 增至 $2/1$ 时, 萃取率随着 R_{oi} 的增大而增加; R_{oi} 大于 $2/1$ 后, 随 R_{oi} 的增大, 萃取率减小。萃取率也随着 R_{ew} 的增大而增加。

2.5 外相 Pd(II) 浓度对 Pd(II) 萃取的影响

实验结果(图2)表明: 外水相 Pd(II) 浓度

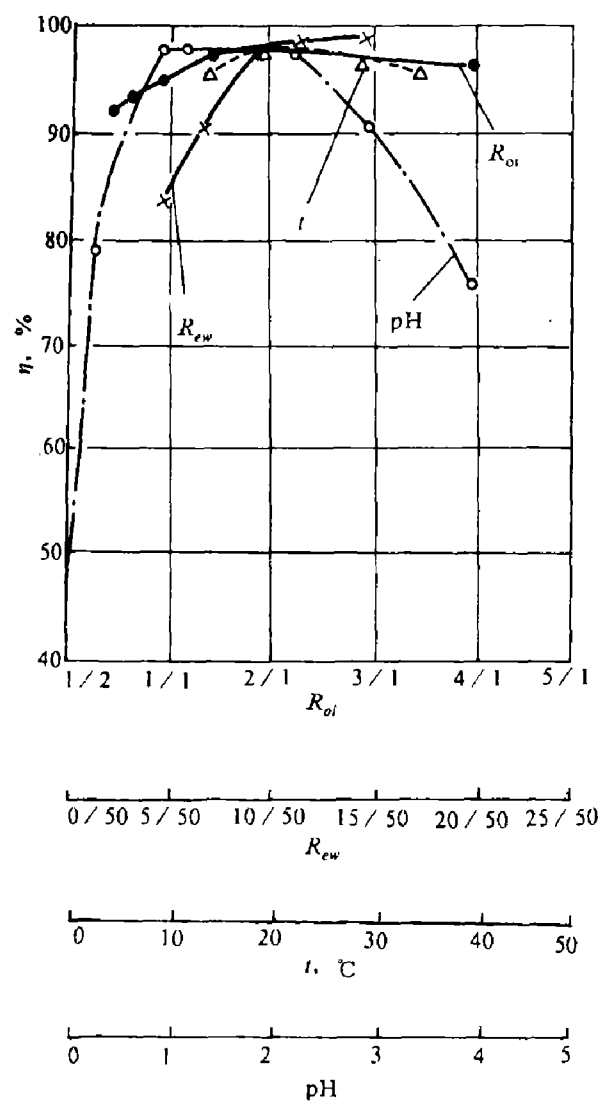


图 3 油内比、乳水比、温度、外水相酸度对 Pd(Ⅱ)萃取率 η 的影响
除试验条件外，其他条件同图 2(DOSO)

小于 250 PPM 时，一次萃取率大于 98%。Pd(Ⅱ)浓度大于 250 PPM 后，随 Pd(Ⅱ)浓度的增大，萃取率降低。

2.6 外水相酸度对 Pd(Ⅱ)萃取的影响

实验结果(图 3)表明：外相溶液的 pH 值在 1-2 范围内，萃取效果较好；pH < 1 或

pH > 2，萃取率均分别随 pH 值的减小或增大而减小。这可能是因为 pH < 1 时，内相氨水将消耗一部分，以中和 H⁺ 离子，减小了内相氨水浓度，不利于 Pd(Ⅱ)在膜相中迁移和萃取。而 pH > 2 时，盐酸浓度小，对 PdCl₄²⁻ 配离子的形成以及 Pd(Ⅱ)在膜相中的迁移与萃取都不利。

2.7 温度对 Pd(Ⅱ)萃取的影响

适宜的温度范围是 20-30℃，最好是 25℃，参见图 3。

2.8 萃取时间和混合强度对 Pd(Ⅱ)萃取的影响

由图 1 的相关实验曲线可以看出：混合 20 min 后，Pd(Ⅱ)的迁移基本上达到平衡；混合强度小，混合不均匀，不能很好地促使 Pd(Ⅱ)迁移；混合强度大，乳液不稳定，水相也不易澄清；混合强度在搅拌转速为 320 r/min 时萃取 Pd(Ⅱ)的效果较好，容易澄清分相。

2.9 以 PSO 为载体萃取 Pd(Ⅱ)

本研究的目的之一在于开发石油亚矾的用途，但石油亚矾是混合物，不宜做理论研究。因此，先用 DOSO 为载体完成了上述各实验，然后选择较好的实验条件扩大应用于以石油亚矾为载体的类似实验，将获得的结果列于表 1。如所预料，石油亚矾是一个很好的用于液膜法提取 Pd(Ⅱ)的载体。

2.10 静电破乳实验

采用盛有饱和 KCl 螺旋管式玻璃绝缘电极做正极、裸铜棒为负极，进行静电破乳实验的部分实验数据列于表 2。从表 2 可见，随着循环次数的增加，萃取率和回收率都逐渐降低。

表 1 不同亚矾对 Pd (Ⅱ) 萃取率的影响 (%)

种 类	时间,min					
	5	10	15	20	25	30
DOSO(1.0 g)	87.0	91.8	97.8	98.3	98.4	98.4
PSO(2.0 ml)	95.1	98.3	98.4	98.6	98.3	98.4
PSO(1.0 ml)	98.1	97.7	98.5	98.6	98.3	98.1

* 除流动载体外，其他实验条件同图 1；表面活性剂为 3.0% 的上-205

表2 静电破乳实验结果

循环次数	萃取液中 Pd(II) 浓度, Ppm	萃取率, %	回收率, %
0	1.1	99.5	98
1	1.4	99.3	97
2	1.4	99.3	97
3	1.8	99.1	96
4	2.2	98.9	95
5	2.0	99.0	93
6	2.2	98.9	91
7	2.8	98.6	93
8	3.6	98.2	92
9	5.7	97.2	92

* 试验条件同图1, 表面活性剂为3.0%的上-205

3 萃合物结构与液膜萃取机理

3.1 DOSO与Pd(II)萃合物的合成与结构的测定

DOSO 与 Pd(II) 萃合物的合成是用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ DOSO 的 1,2-二氯乙烷溶液、连续萃取含 Pd(II) $1.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 及 pH 1.0 的盐酸溶液至出现粒状萃合物后, 再常温挥发掉 1,2-二氯乙烷, 得棕黄色粉状固体, 即萃合物。经测定该萃合物的熔点为 72.0°C ; 元素分析结果表明, 其组成比是 Pd : Cl : DOSO = 1 : 2 : 2 (理论值为 Pd 14.65%, Cl 9.76%, S 8.81%, C 52.87%, H 9.36%; 实验值为 Pd 14.85%, Cl 9.87%, S 7.81%, C 51.68%, H 9.09%); X-射线分析则证明, $\text{Pd}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2$ 是不同于 PdCl_2 、DOSO 及它们的简单加合物的新物质; 磁性测定的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 0$, 表明 $\text{Pd}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2$ 是平面正方形结构, 其中 Pd(II) 采用 dsp^2 杂化轨道; 在 DMF (二甲基甲酰胺) 中测得其摩尔电导为 $26.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (24°C), 属非电解质类型, 故推断两个 Cl 处于内界配位位置。萃取前 DOSO 红外光谱与萃合物红外光谱的比较发现, 萃合物中 $\gamma_{\text{s-o}}$ 为 1120 cm^{-1} , 比 DOSO 的 $\gamma_{\text{s-o}}$ (1020 cm^{-1}) 增大了 97 cm^{-1} , 这与文献^[3, 4, 5]的结果相似, 表明 DOSO 进入内界并用硫原子与 Pd(II) 配位; 远红外光谱在 370 cm^{-1} 和 410 cm^{-1} 处各有一个吸收峰, 表明 $\text{Pd}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2$ 是反

式平面正方形结构, 因为反式 $[\text{Pd}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2]$ 中 Pd-Cl 和 Pd-S 键只有一个吸收峰, 而顺式配合物则有三个 Pd-Cl 和二个 Pd-S 吸收峰^[3]。综上所述可以得出 DOSO 与 Pd(II) 萃合物的组成是 $[\text{Pd}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2]$, 是反式平面正方形结构, 其中 S 原子与 Pd(II) 配位。

3.2 DOSO 萃取 Pd(II) 机理

DOSO 萃取 Pd(II) 机理已有研究^[5]。我们只对 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 、反萃液氨水浓度对 DOSO 萃取 Pd(II) 的影响做了试验, 所得结果绘于图 4。恒定 $[\text{Cl}^-]$, 使 HCl 浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 测得 DOSO 对 Pd(II) 的萃取率随 pH 值的减小而增加; 但 pH 值等于 3-1 时, 萃取率的变化很小, 而 $\text{pH} < 3$ 后萃取率显著下降, 恒定 $[\text{HCl}]$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 条件下, 萃取率随 $[\text{Cl}^-]$ 的增大而减小。氨水浓度在 $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以前, 反萃率 (η') 随着浓度的增加显著增大, 但大于 $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 后, 反萃取率反而减小。

3.3 被萃取液及负载有机相的电子光谱

图 5 是被萃取液与负载有机相的可见光谱。从图可见, 负载有机相的电子光谱发生了紫移, 表明在萃合物中, 配体场能级分裂更大, 实现 d-d 跃迁需要的能量更高, 因为亚矾分子中硫原子与 Pd(II) 配位较氯原子与 Pd(II) 配位产生更大的配体场分裂。

被萃取液和负载有机相的紫外光谱绘于图 6。从图可见, Pd(II) 被萃后紫外光谱发生红移, 表明形成了更稳定的配位。

根据以上两部分的实验结果, 可以推断以

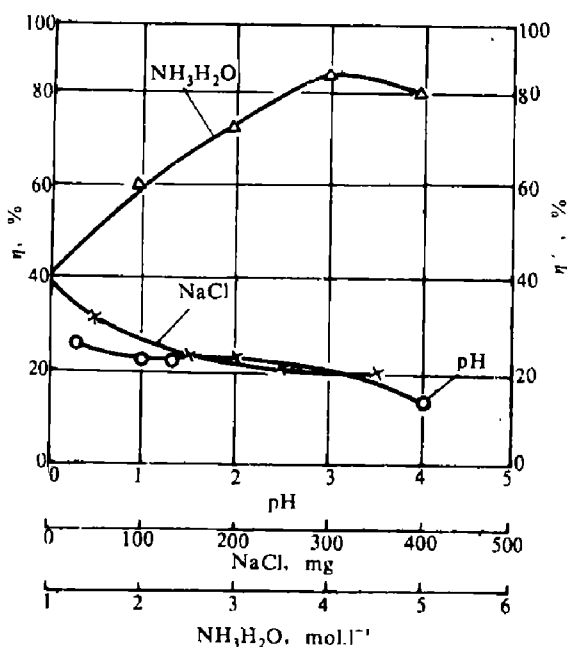
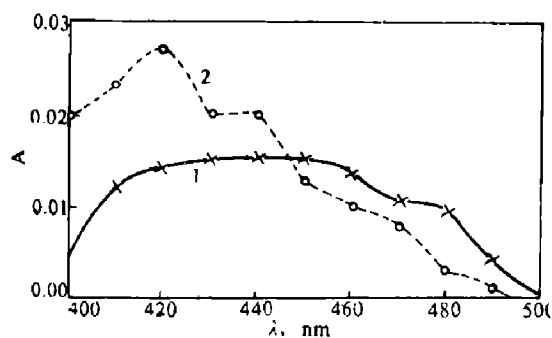
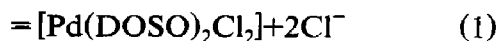
图4 $[H^+]$ 、 $[Cl^-]$ 及 $NH_3 \cdot H_2O$ 对Pd(II)萃取的影响

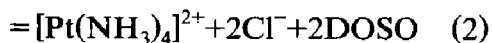
图5 被萃取液(1)与负载有机相(2)的可见光谱

DOSO 和 PSO 为载体的液膜法提取钯(II)的机理为

配位: $PdCl_4 + 2DOSO$



解脱: $[Pd(DOSO)_2Cl_2] + 4NH_3 \cdot H_2O$



Pd(II)的迁移机理如图7示。图中两条竖直线之间为膜相,膜左侧为外相,右侧为内相。过程如下

1 由 DOSO 置换出 $PdCl_4^{2-}$ 中反位的两个 Cl^- , 生成配合物反式- $[Pd(DOSO)_2Cl_2]$, 即图中 C;

2 配合物 C 向右迁移;

3 C 在膜相与内相界面上 NH_3 反应, 生

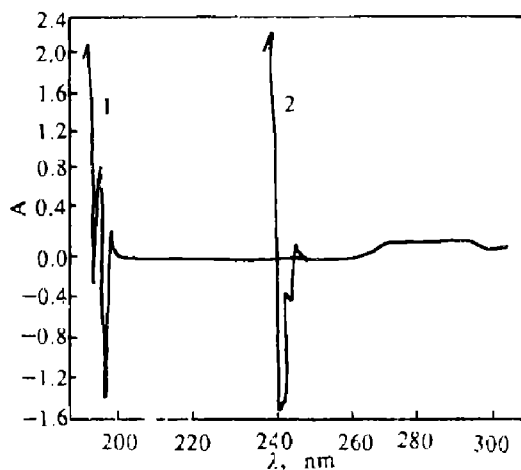


图6 Pd(II)的被萃取液(1)和负载有机相(2)的紫外光谱

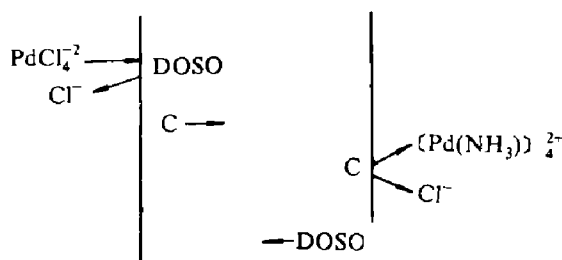


图7 液膜萃取 Pd(II) 的迁移机理

成配合物 $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ 并释放 Cl^- ;

4 DOSO 返回。

通过以上过程的循环往复, Pd(II)即被外相迁移至内相。

4 结论

1 以 DOSO 及 PSO 为载体, 从盐酸体系中用乳状液膜法提取 Pd(II)的实验条件建议为

油相: 磺化煤油 30ml, 1.0 g DOSO(或 PSO 1-2 ml), 1, 2-二氯乙烷 5.0 ml, 3.0% 上-205;

内相: $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水;

外相: 含 Pd(II) 200 PPm 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液;

温度 25°C ; $R_{oi} 2:1$, $R_{ew} 1:5$ 。

按照上述条件组织的实验, 萃取效果好,

20 min 后的萃取率一般都大于 98%。

2 亚矾迁移 Pd(II) 的液膜机理为

配位: $2\text{DOSO} + \text{PdCl}_4^{2-}$

$= [\text{Pd}(\text{DOSO})_2 \text{Cl}_2] + 2\text{Cl}^-$

解脱: $[\text{Pd}(\text{DOSO})_2 \text{Cl}_2] + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$= [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{DOSO}$

Pd(II) 的迁移过程如图 7 所示;

3 液膜经高压静电破乳后, 有机相可重复使用, 但随着循环次数的增加, 萃取率和回收率逐渐降低;

4 亚矾类萃取剂(含石油亚矾)是一种很好

的用于乳状液膜法提取 Pd(II) 的载体。

参考文献

- 1 Walker R D. Chem. Abstr., 1985, 103: 9496
- 2 Mikhailon V A *et al.* In: Proc. of Int. Solvent Extra. Conf., 1971, 2: 1112
- 3 Lewis P A *et al.* J. Less Common Metals, 1976, 45 (2): 193
- 4 HNKOLAEB A B. M. Neopr. Khim., 1970, 15 (5): 1336
- 5 张永柱, 陈景, 谭庆林. 贵金属, 1988, 9 (4): 10

首届矿物工艺学和现代矿物工程学 国际会议将于今年 9 月在北京召开

由中国有色金属学会承办的“首届矿物工艺学和现代矿物工程学国际会议”将于 1992 年 9 月 20~25 日在北京举行。会议的主题是矿物工艺学和矿物工程学。会上将针对难选矿物及冶金半产品的工艺矿物学, 工艺矿物学的新研究方法, 细粒破磨新工艺及设备, 物理选矿新方法, 浮选理论与实践, 模拟与过程控制; 固液分离及技术经济等问题展开讨论。这是一次进行国际学术交流、学习国外先进技术和展现我国工艺矿物和矿物工程学最新成果的极好机会, 对提高我国矿业开发技术水平和促进四化建设将产生深远的影响。

会议的组织机构有组织委员会, 学术委员会及工作委员会。组织委员会已于 1990 年 8 月和 9 月分别向国内和国外发出了第一轮征文

通知; 1991 年 8 月又在北京召开了第一次扩大会议, 中国有色金属工业总公司何伯泉副总经理出席了会议, 并作了重要讲话。学术委员会在配合中国有色金属学会选矿学术委员会和中国选矿科技情报网工艺矿物网技术委员会对论文进行初选的基础上, 于 1991 年 11 月, 完成了最后的审选工作。目前已报名参加会议的有来自 21 个国家和地区的 72 名国外代表和更多的国内代表。大会组委会定于 1991 年底发出第二轮通知。向这次国际会议资助的单位有: 中国矿协, 中国金属学会, 中国黄金学会, 中国选矿科技情报网, 中国非金属矿工业协会。

(邱冠周 供稿)