

负载泡塑萃取金属离子的应用

熊 昭 春

河南地矿厅地调二队实验室, 许昌

摘要 本文综述了负载泡塑萃取金属离子的应用进展, 探讨了影响负载泡塑萃取分离的有关因素。

泡塑对金属离子的吸附到目前为止仅仅在 Au、Ti、In、Sb、Ta 等分析中应用,而多数金属离子的泡塑吸附应用还有待进一步研究。近年来,泡塑分离应用研究有了较大的发展,种种泡塑化学深加工、即各种负载萃取剂泡塑使其应用获得了新的生命力。此时,对泡塑萃取分离应用现状与进展作一评述是必要。

一、负载泡塑萃取应用现状

以各种试剂负载于泡塑上,可以增强其对金属离子的萃取能力已被证明。从已发表的文献中看出泡塑负载物应具备以下性质:1) 负载物易为某些溶剂溶解,便于泡塑负载。2) 负载物能与泡塑生成稳定的憎水性络合物,不易分解、挥发。3) 负载物能改变、强化泡塑萃取活性、选择性与范围。

由于泡塑具备亲有机溶剂性质,故许多萃取整合剂均能良好地负载于泡塑上。

Braun 及合作者^[1-9]研究并发展了泡塑反相层萃取技术,以负载萃取剂为固定相,欲测试液为流动相,将液-液萃取的选择性和色谱技术的简便可控性有机地结合,萃取效果相当理想。因此,它迅速得到推广。研究表明:上述萃取效率主要取决于一系列相互关联的因素,如负载性质,泡塑孔隙度,比表面积、疏水性、柱内试液线速度及柱径比等。Braun 等^[1,7,8]在磷酸三丁酯(TBP)-泡塑反相层柱中上柱液流速为1~7ml/min,但在其他文献^[10,11]中,Hg、Cu、Zn、Co、Pb淋洗速度高达10~40ml/min。数据表明,淋洗速度对负载泡塑萃取金属离子影响并不敏感。

Braun 等^[6]指出:TBP负载量可达泡塑自重两倍。比粒状聚三氟氯乙烯负载率高。根据 Glueckauf 方程^[12]计算,TBP-泡塑和 TBP-聚三氟氯乙烯柱理论塔板高度分别为1.7和3.0mm,Pd的穿透容量分别为16.7与8.0mg/g。看来,TBP-泡塑吸附柱性能明显优于后者。这说明在反相层萃取中确实存在泡塑协同效应。

Braun 等^[1,2]曾以 TBP-泡塑研究过硫脲-高氯酸体系中 Ni、Pd 和 Bi 的分离。静态萃取研究表明,TBP-泡塑对硫脲络合物萃取效率相当高。在试验条件下,Ni不会与硫脲络合,而Bi与硫脲可生成易为 TBP-泡塑萃取的络合物。因此,当以含3%硫脲、1%NaClO₄的0.1mol/L HClO₄试液淋洗TBP-泡塑柱时,Ni(II)随溶剂前沿移动,而Pd(II)和Bi(III)滞留,然后用0.5mol/L NH₄ClO₄淋洗Bi(III),再用蒸馏水淋洗Pd(II),其回收率与TBP-聚三氟氯

乙烯柱萃取回收一致,但淋洗峰比后者尖锐。

文献^[13,14]把TBP作为1-亚硝基-2-萘酚、二乙基氨磺酸乙二胺与三正辛胺(TNOA)的溶剂处理泡塑,于水相中浓集了Co及Au、Ag。而直接以TBP浸渍泡塑,以改善其对Au吸附能力,早已为人熟知。文献^[14]以Amberlite LA-2-四氯呋喃与TBP协同萃取过磷酸盐。Amberlite LA-1^[11]、TNOA^[4,13,15,16]负载泡塑亦萃取过Co、Ag与Au。Braun 等^[3-6,8]发现四氯苯醌-泡塑色层柱可定量还原Co(IV)、V(V)和Fe(III),让已知体积抗坏血酸溶液淋柱,以标准碘溶液滴定流出液。

负载泡塑在放射性元素预富集中显示出巨大潜力。谢长生^[17-18]以二(2-乙基己基)磷酸(D₂EHPA)、甲基膦酸二甲庚酯(P₈₅₀)与TBP协同萃取过痕量U与Th。文献^[19-20]则以三辛基氧磷(TOPO)与TBP协同萃取达到同一目的。Pearson 与Bowen^[21]也应用上述泡塑以1mol/L HCl溶液上柱,分离出UO₂Cl₂,乙醇-HCl或环己烷解脱,可检出μg/L量级的U(VI)。文献^[22,23]分别用1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(PMBP)、氯化三辛基甲基胺负载泡塑萃取痕量U,分配比率为 $n \times 10^4$ 。

文献^[24]以HEH(HEP)-泡塑为固定相分离Sm、Gd成功。谢格波等^[25-27]各自独立地实现PMBP-泡塑对痕量稀土的萃取。

Hg是有色金属中负载泡塑萃取研究最充分的元素之一。双硫脲及其衍生物作为有效整合萃取剂大量用于泡塑负载绝不偶然。Braun 等^[10,28-30]以经TBP增塑的双硫脲-泡塑可吸附>94%的Hg。Farag等^[31]将含双硫脲的四氯化碳溶液浸渍泡塑,以pH 1~6的水溶液通过色层柱,Hg上柱后即显示棕色。Braun 等^[11]亦研究过Cu的泡塑载体显色反应。文献^[10,32]对比过增塑泡塑与未增塑捕集Hg效果。数据表明以TBP增塑可得到最高捕集Hg速度。文献^[33]亦用双硫脲-泡塑萃取过地质样品中的In、Ag,效果不错。

Zn(DDTC)₂-泡塑被Braun 等^[10]用于Hg的萃取,亦被文献^[34]用来萃取Cu离子。文献^[35-39]曾用负载DDDC达30%的泡塑萃取无机Hg、有机Hg和Zn,均可用丙酮洗提。以邻苯二甲酸二壬酯增塑的负载泡塑即使在100ml/min的流速下仍能定量回收。他^[40]还用DDDC-泡塑在pH 9.5的碱性介质中萃取过Hg。Bowen与Omar^[41]也曾用DDDC-泡塑和3,4-甲基二硫醇-泡塑从Sn(IV)中分离Sn(II)。还用NaDDC-泡塑^[42]萃取过Sb,可与As、Sn、Zn分

离,饱和萃取量 130mg/g, Sb 用丙酮回收。Bowen 和 Valente^[49]在乙二硫醇-泡塑反相色层柱中,萃取了 Sb、Hg 和 As。有人在泡塑体上键合-SH 基^[40],在极稀溶液中吸附甲基 Hg(I)、Hg(II),发现对 Hg(II)负载率高于甲基 Hg(I),由此有可能实现 Hg 价态分析。二巯基丙醇-泡塑也能分离天然水中 Sn(IV)和 Sn(II),当 pH 4 时,只有 Sn(II)定量萃取,从而为 Sn 价态分析提供了实验基础。

其他螯合剂如 1-(2-吡唑偶氮)-2-萘酚(PAN)^[45,46]、苯甲酰丙酮(HBA)^[47]、DTGX^[48]、二苯卡巴腴^[49]、二辛基亚砷(DOS)^[50]都曾负载泡塑,分离过各种物料中金属离子。

可以看出,负载泡塑在分析中的应用涉及元素多,萃取效率高,具有广阔的发展前景。

二、负载泡塑萃取的影响因素

在负载泡塑对金属离子萃取中,介质及其 pH 影响至关重要。研究表明:PMBP-泡塑萃取金属离子选择性与体系介质有关。例如,在 pH 6—7 之水相介质中,PMBP-泡塑对 Y 组稀土、Ga、Bi、In 表现出强烈萃取活性,Ag、Pd、Pt、U、Th、Nb、Hg、Ti 同时被萃取。低酸度王水介质依然是 PMBP-泡塑萃取 Au、Ag 之良好介质。在此条件下,Nb 的良好萃取可能是强酸成功地阻止了其向不稳定的含氧型络阴离子转化所致。Th、Ce、La、W 的萃取亦不错。PMBP-泡塑在此介质中萃取效果明显强于水相。其原因与介质强氧化环境有关,使它们无法以还原态沉淀析出。但其他元素的萃取则不如水相介质。显然,介质对负载泡塑作用除提供反应所需离子外,还提供了反应所必需的动力学环境(介质酸度、离子浓度及其扩散速度)。

加拿大学者^[51-58]常用的硫氰酸盐体系亦是 PMBP-泡塑萃取某些金属离子的最佳介质,如 Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir; U、Th、Ce、La、Sm、Pr、Nd; Nb、Ge、W 等,Ag 的萃取也不错。其他负载泡塑在上述介质中同样显示良好的萃取特性。例如,DDDC-泡塑^[59]、PAN-泡塑在 pH 2 之硫氰酸盐介质中可萃取 70% 以上的 Sb、Hg。文献^[60]指出,如果 pH 为 5, PAN-泡塑对 Co 的萃取也非常出色。

DDDC-泡塑^[61]在水相(pH 6.8)中对 Co 的萃取强于醋酸介质(pH 5)中的萃取^[31]。MIBK-泡塑在某些介质中对 Nb 的萃取不太理想。而 Caletka 等^[62]在 HF-H₂SO₄ 介质中以 MIBK-泡塑萃取 Nb 却效果极好。介质效应非常明显。

当介质选定后,负载泡塑萃取必须在适宜的 pH 下进行。如 TBP 增塑之双硫脲-泡塑在 pH 4.5~6.5 时对 Ag(I)萃取效率最高,而在低 pH 条件下萃取下降。文献^[26,27,33-55]指出,当 pH 2—5 时,PMBP-泡塑萃取 REE 效果最佳,如 pH 达到 5,则将出现少量 Fe(III)、Al(III)沉淀使 REE(Ce 组)萃取不完全。PMBP-泡塑^[63]对水中 Th 的萃取也是在相似条件下进行的。

研究表明:PMBP-泡塑在水相,王水,硫氰酸盐介质中表现出良好萃取活性,为其他负载泡塑不及,显然与 PMBP 的螯合萃取特性有关。它在一定介质条件下决定了负载泡塑选择性,萃取活性与范围。所以,应根据欲测离子性质选择负载萃取剂与相应介质条件。

负载泡塑稳定性应密切注意。例如, MIBK、硫脲对 Au 的络合特性众所周知,然而,其负载泡塑在水相中基本无法萃取任何金属离子,前者可能归因于 MIBK 挥发性,而硫脲具有强亲水性,即使它能负载于泡塑上,也难以生成疏水性缔合物,一旦进入水相即会解离。所以,它被用作泡塑萃取物解脱绝不偶然。基于同理,当然无法期望乙醇等亲水性负载泡塑有良好萃取。当 PAN、PMBP 负载过大时,将导致泡塑弹性下降使键合力削弱,负载物因而析出,这将影响到负载泡塑萃取效果。

上述说明负载泡塑的萃取活性不仅取决于负载物萃取活性,还取决于负载物稳定性(挥发性、亲水性、氧化还原性),以及负载泡塑萃取生成物的稳定性。

金属离子络合特性对负载泡塑萃取之影响不可忽视。以 HCl-硫氰酸盐溶液介质为例,铂族金属在此体系中很容易形成 $Mn(SCN)_m^{m-m}$ 型络阴离子,此类型络阴离子很容易被各类负载泡塑萃取,几乎不受负载物性质差异带来的影响,其中尤以 Pd 的萃取最为出色,Ag、Pt 次之,显然,这与它们的络合性有关。众所周知,硫氰酸钯络阴离子稳定常数远高于氯钯酸络阴离子。试验表明:不是所有的金属络离子都可以被泡塑萃取,但 Pd 络离子却具有优良的可萃性质,它可在不同介质中被双硫脲-泡塑萃取,几乎不受介质体系影响。而在硫氰酸盐体系中,负载泡塑类型对 Pd 萃取影响也不敏感。试验了 PMBP-泡塑、活化-泡塑、MIBK-泡塑、硫脲-泡塑、双硫脲-泡塑和 PAN-泡塑, Pd 的络离子无一例外地被所试验的负载泡塑萃取,其回收率变化不大。

综上所述,负载泡塑萃取金属离子行为除了取决于负载泡塑具有的一系列性质之外,还与金属的络络特性有关。对某些金属的络阴离子来说,良好的可萃特性将使负载泡塑的萃取受介质体系与负载物性质的影响不大,但对一定体系而言,介质类型及其pH之影响是决定性的。

参 考 文 献

- [1] Braun, T., et al., *Anal. Chim. Acta*, 61 (2), 265, 1972.
- [2] Idem, *Talanta*, 19, 828, 1972.
- [3] Idem, *Anal. Chim. Acta*, 64(1), 71, 1973.
- [4] Idem, *ibid*, 64(2), 77, 1973.
- [5] Idem, *Z. Anal. Chem.*, 314, 652, 1983.
- [6] Idem, *Anal. Chim. Acta*, 66, 419, 1973.
- [7] Idem, *ibid*, 65(1), 115, 1973.
- [8] Idem, *ibid*, 65(1), 139, 1973.
- [9] Idem, *ibid*, 160, 277, 1984.
- [10] Idem, *ibid*, 71(1), 133, 1974.
- [11] Idem, *ibid*, 71(2), 301, 1974.
- [12] Glueckauf, E., *Trans. Faraday. Soc.*, 51(1), 34, 1955.
- [13] 王长发,《分析化学》12(2), 288, 1984.
- [14] Tanaka, T. et al.,《分析化学》(日), 31 (3), 1123, 1982.
- [15] 伍孝余等,《冶金分析与测试》, 4, 30, 1984.
- [16] 谢格波,《分析化学》, 12(4), 294, 1984.
- [17] 谢长生,《化学学报》, 40(7), 605, 1982.
- [18] 谢长生等,《岩矿测试》, 5(1), 31, 1986.
- [19] 刘中正等,《全国化学分析及分离方法学术报告会论文集》, 72, 1985.
- [20] Korkisch, J., et al., *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, 1 607, 1978.
- [21] Fearson, S., et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 96, 499, 1985.
- [22] 王明胜,《高等学校化学学报》, 8(2), 119, 1987.
- [23] 王明胜等,《分析化学》, 14(12), 930, 1986.
- [24] 翟应高等,《兰州大学学报》, 20(3), 126, 1984.
- [25] 谢格波等,《环境化学》, 3(6), 66, 1984.
- [26] 熊昭春等,《岩矿测试》, 5(3), 235, 1986.
- [27] 葛维宝等,《分析化学》, 13(7), 519, 1985.
- [28] Braun, T., et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 19, 275, 1974.
- [29] Idem, *J. Radioanal. Chem.*, 25, 5, 1975.
- [30] Farag, A. B., et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96(2), 147, 1987.
- [31] Musty, R. R., *J. Chromatogr.*, 301(2), 448, 1984.
- [32] 刘治平,《全国岩矿分析学术报告会论文集摘要集》(下) F-23, 1985.
- [33] 崔东林,《化学试剂》, 6(6), 365, 1984.
- [34] Braun, T., et al., *Anal. Chim. Acta*, 131 (3), 311, 1981.
- [35] Farag, A. B., et al., *Indian. J. Chem. Sect. B*, 20(8), 693, 1981.
- [36] Braun, T., et al., *J. Radioanal. Chem.*, 67, 359, 1981.
- [37] Török, S., et al., *XRF Spectroscop.*, 15, 7, 1986.
- [38] Braun, T., et al., *Anal. Chim. Acta*, 119, 113, 1980.
- [39] Omar, M., et al., *Analyst*, 107 (1275), 654, 1982.
- [40] Valente, I., et al., *ibid*, 102, 842, 1977.
- [41] Idem, *Anal. Chim. Acta*, 90, 315, 1977.
- [42] Mazurski, M. A. J. et al., *ibid*, 68(2), 119, 1973.
- [43] Braun, T., et al., *ibid*, 93(2), 191, 1977.
- [44] 周志瑞,《高等学校化学学报》, 4(2), 179, 1983.
- [45] Lypka, G. N., et al., *Anal. Chim. Acta*, 78(3), 367, 1975.
- [46] Farag, A. B. et al., *Talanta*, 29(9), 789, 1982.
- [47] Idem, *Analyst*, 106, 809, 1981.
- [48] 王继森等,《理化检验》(化), 22 (3), 163, 1986.
- [49] Al-Bazi, S. T., et al., *Anal. Chem.*, 53 (7), 1073, 1981.
- [50] Idem, *ibid*, 55(11), 1094, 1983.
- [51] Idem, *Talanta*, 30(7), 487, 1983.
- [52] A-Bazi, S. T. et al., *Anal. Chim. Acta*, 157(1), 83, 1984.
- [53] Idem, *Talanta*, 31(3), 189, 1984.
- [54] Idem, *ibid*, 31(10A), 815, 1984.
- [55] Idem, *ibid*, 31(6), 431, 1984.
- [56] Liu Jinchun, et al., *ibid*, 34(3), 331, 1987.
- [57] Muhamat, O. et al., *Analyst*, 107, 654,

1982.
[60] Palagyi, S. et al., *Radioanal. Chem.*, 51, 267, 1979.
[61] Braun, T. et al., *Anal. Chim. Acta*, 76 (1), 107, 1975.
[62] Caletka, R. et al., *Z. Anal. Chem.*, 320 (7), 665, 1985.
[63] 熊昭春等, 《河南地质》, 5(2), 58, 1987.
[65] 熊昭春等, 《分析实验室》, 6(2), 41, 1987.
[66] 俞鸿福等, 《核化学与放射化学》, 5(4), 341, 1983.

〈收稿日期: 1989年3月7日〉

Extraction of Metal Ions by Loaded Polyurethane Foam

XIONG Zhaochun

(Laboratory of No. 2 Regional Geological Survey Team, BGMR
of Henan)

A review describing mainly the liquid-solid extraction of metal ions by loaded polyurethane foam is given, with a discussion about the factors affecting the separation.