

软配位原子效应在锌和镉分离中的应用

王秋泉 黄本立*

(厦门大学化学系教育部现代分析科学重点实验室, 厦门 361005)

角田欣一 赤岩英夫

(日本群馬大学工学部应用化学系, 日本桐生 376-8515)

摘 要 研究了锌和镉在二(1,1,3,3-四甲基丁基)膦酸(HMBP)及二(1,1,3,3-四甲基丁基)巯基膦酸(HMTP)/环己烷-硝酸体系中的萃取行为。以软配位原子-硫取代 HMBP 分子中的羟基氧原子而得到的 HMTP 对镉具有良好的选择性。以 HMTP 为萃取剂,仅一次萃取可以实现锌和镉的定量分离。

关键词 二(1,1,3,3-四甲基丁基)膦酸,二(1,1,3,3-四甲基丁基)巯基膦酸,锌,镉,硫

1 引 言

溶剂萃取技术发展到今天获得目标元素的高萃取率已几乎不成问题。更重要并且具有挑战性的问题是如何设计对目标元素具有高选择性的萃取体系。Pearson^[1], Jensen^[2], Davies 和 Hartley^[3]的软硬酸碱理论把金属离子看做是一个 lewis 酸,单齿的配体为一个 lewis 碱,评价中心金属离子和配位原子之间的相互作用,以选择含有对目标金属离子具有选择性的配位原子的配体作为萃取剂对它们进行分离。对于多齿配体和金属离子的相互作用, Akaiwa 和 Kawamoto^[4-7]通过提出一套软度(σ_A , 金属离子的软度; σ_B , 配体的软度)和硬度(S_A , 金属离子的硬度; S_B , 配体的硬度)参数来评价金属离子和多齿配体之间的相互作用,并成功地应用于选择性萃取分离体系的设计。

二烷基膦酸萃取剂(如, P229 及 Cyanet 272)和二烷基单硫代膦酸(如, Cyanet 302)已应用于稀土元素^[8-11]、钪^[12]、铁^[13]、镉^[14]、镍^[15]、锌^[16]、汞^[17]的萃取色层或溶剂萃取或乳状液膜分离的研究中。最近合成的纯度大于 99.99% 的二(1,1,3,3-四甲基丁基)膦酸(HMBP)已成功地应用于稀土元素的相互分离^[18,19],其分子中的羟基氧原子被软的配位原子硫取代后得到二(1,1,3,3-四甲基丁基)巯基膦酸(HMTP)。HMTP 和 HMBP 相比是一个软度较高的萃取剂,其在铝、镓和铟的相互分离中显示出良好的选择性^[20]。本文对 HMBP 和 HMTP 萃取锌和镉的机理研究表明锌和镉是以 $Zn[H(MBP)_2]_2$ 及 $Cd[H(MTP)_2]_2$ 的形式被萃入有机相的。HMTP 对软度相对较高的镉具有良好的选择性。仅一次萃取分离可以实现锌和镉的定量分离。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

二(1,1,3,3-四甲基丁基)膦酸(HMBP, 纯度大于 99.99%)和二(1,1,3,3-四甲基丁基)巯基膦酸(HMTP, 纯度大于 99.75%)由日本化学工业公司提供。原子吸收光谱用锌和镉标准溶液(1000 mg/L),日本和光纯药株式会社生产。其它所用试剂均为分析纯或优级纯。

1999-08-09 收稿; 2000-01-17 接受。
本文系教育部归国留学基金资助课题。

Horiba F-17 型酸度计用于 pH 值测定。萃取实验中用 Iwaki KM 振荡器振荡分液漏斗。Shimadzu AA-670A 火焰原子吸收光谱仪被用来测定水相中锌和镉的含量,分析线 Zn 213.9 nm; Cd 228.8 nm; 灯电流 4 mA; 狭缝宽度 5 mm; C₂H₂ 流量 2 L/min; 空气流量 8 L/min。

2.2 实验方法

298K 温度下,于 60 mL 分液漏斗中加入一定量的锌和镉及醋酸钠-硝酸缓冲溶液,用含有一定量的硝酸钠的水溶液调节至 20 mL 并使水相的离子强度保持一定;加入相同体积的 0.05 mol/dm³ (HMBP)₂ 或 (HMTP)₂ 的环己烷溶液后,振荡 10 min (1 min 即可达到平衡)。待水相和有机相充分分层后,分出水相,用火焰原子吸收光谱测定其中锌和镉的含量。分配比 (*D*) 和萃取率 (%*E*) 可以通过下式计算得到,

$$D = (w - w_{\text{aq}}) V_{\text{org}} / w_{\text{aq}} V_{\text{aq}}, \quad \% E = 100D / (D + V_{\text{aq}} / V_{\text{org}})$$

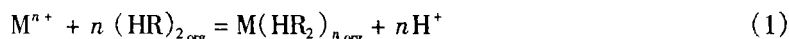
其中, *w* 是加入的锌或镉的总量 (μg); *w*_{aq} 是萃取平衡后水相中锌或镉的量 (μg); *V*_{aq} 和 *V*_{org} 分别是水相和有机相的体积 (mL)。

3 结果与讨论

3.1 萃取机理的探讨

在不同的 pH 条件下, HMBP 和 HMTP 萃取锌和镉的萃取曲线见图 1。HMBP 分子中羟基氧原子被软的配位原子硫取代后所生成的 HMTP 显著地改变了锌和镉的萃取行为。

一般地,二烷基膦酸萃取金属离子反应可以简单地表示为,



其中, (HR)₂_{org} 和 Mⁿ⁺ 分别表示有机相中 HMBP 或 HMTP 的二聚体^[19,21] 和金属离子。那么,萃取反应的平衡常数 *K*_{ex} 可以表示为

$$K_{\text{ex}} = \frac{[M(HR_2)_n]_{\text{org}} \gamma_{M(HR_2)_n} [H^+]^n \gamma_{H^+}}{[M^{n+}] \gamma_{M^{n+}} [(HR)_2]_{\text{org}}^n \gamma_{(HR)_2}^n} \quad (2)$$

其中, $\gamma_{M(HR_2)_n}$, γ_{H^+} , $\gamma_{M^{n+}}$ 和 $\gamma_{(HR)_2}$ 代表水相和有机相中各组分的活度系数。当离子强度和温度一定,而且所使用的萃取剂浓度远远超过金属离子的浓度时,活度系数可以视为常数,以 $K_r = \gamma_{M(HR_2)_n} \gamma_{H^+}^n / \gamma_{M^{n+}} \gamma_{(HR)_2}^n$ 表示。如果把 K_{ex} / K_r 视为表观萃取平衡常数并以 K_{ex}^* 表示,则由式 (2) 得到式 (3)

$$K_{\text{ex}}^* = \frac{[M(HR_2)_n]_{\text{org}} [H^+]^n}{[M^{n+}] [(HR)_2]_{\text{org}}^n} \quad (3)$$

根据分配比的定义并假定金属离子在有机相中主要以 M(HR₂)_n 的形式存在, *D* 可表示为

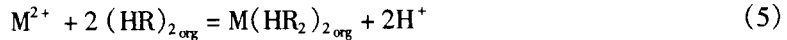
$$D = [M(HR_2)_n]_{\text{org}} / [M] = [M(HR_2)_n]_{\text{org}} / [M^{n+}] \alpha$$

其中, α 为金属离子在水相中的副反应系数。考虑到在实验 pH 范围内, 锌和镉与水相中醋酸根离子的相互作用以及它们的水解倾向相对于萃取反应均较弱, 副反应影响可以忽略 ($\alpha = 1$)。结合式 (3) 并取对数, 得到

$$\log D = \log K_{\text{ex}}^* + n \log [(HR_2)]_{\text{org}} + nP [H^+] \quad (4)$$

由图 2 和 3 得, $\log D$ 与 $\log [(HR)_2]_{\text{org}}$ 或 pH 呈线性关系, 斜率均为 2。可以认为锌和镉是分别以 Zn[H(MBP)₂]₂, Cd[H(MBP)₂]₂ 或 Zn[H(MTP)₂]₂, Cd[H(MTP)₂]₂ 的形式参加萃取反应的; HMBP 或 HMTP 萃取锌和镉的反应按照式 (5) 进行, 其萃取反应平衡常数和半萃取 (萃取率

为 50%) 的 $pH_{1/2}$ 列于表 1。



其中, $M = Zn, Cd$; $HR = HMBP, HMTP$ 。

3.2 锌和镉的相互分离

根据两种元素相互定量分离的定义, 它们的分配比(或萃取平衡常数)的对数之差应大于等于 4, 根据式(4)我们可以推论这时它们的半萃取的 pH 值之差($\Delta pH_{1/2}$)应大于等于 2。由表 2 可以看出, 应用 HMBP 萃取分离 Zn 和 Cd 时其 $\Delta pH_{1/2}$ 为 1.90, 达到它们的定量分离需进行多次的萃取; 而 HMTP 对 Cd 的选择性大大地提高了, 在实验的 pH 范围内 Cd 全部被萃入有机相, $pH \leq 0.5$ 时, Zn 和 Cd 的定量分离仅一次萃取即可实现。HMBP 是一个 O-, O- 配位、典型的硬萃取试剂, 由软配位原子硫取代 HMBP 分子中羟基氧原子而得到的 HMTP 是一个 O-, S- 配位的萃取试剂, 它和 HMBP 相比是一个软的配体。另一方面, Zn 和 Cd 是一对化学行为十分相似的元素, 它们的软硬度参数分别为 Zn($\sigma = -26.6, S = 32.2$), Cd($-12.6, 28.1$)^[22], Zn 和 Cd 的硬度参数相差不大, 在以 HMBP 为萃取剂时它们的萃取行为无显著差别; 但它们的软度参数却相差很大, Cd 比 Zn 软得多, 导致 HMTP 对 Cd 的选择性萃取。

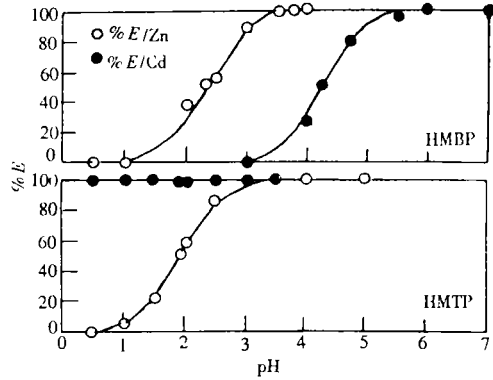


图 1 Zn, Cd 的萃取率(%E)与水相 pH 的关系
Fig. 1 Relationship between % E of Zn and Cd and pH in the aqueous phase using bis(1, 1, 3, 3-tetramethylbutyl)phosphinic acid(HMBP) and bis(1, 1, 3, 3-tetramethylbutyl) monthiophosphinic acid (HMTP) as extractants

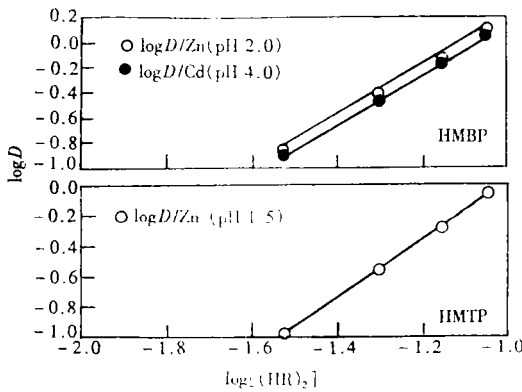


图 2 $\log D$ 与 $\log[(HR)_2]$ 的关系曲线
Fig. 2 Plots of $\log D$ vs. $\log[(HR)_2]$

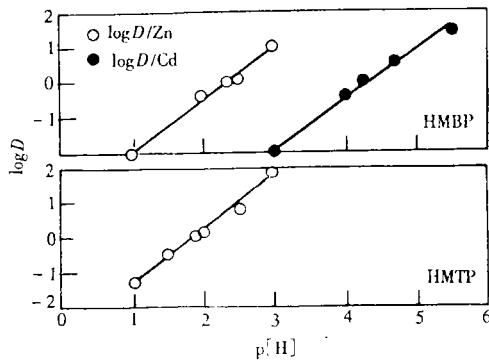


图 3 $\log D$ 与 $p[H]$ 的关系曲线
Fig. 3 Plots of $\log D$ vs. $p[H]$

3.3 合成样品分析

HMTP 在萃取镉的条件下高纯锌中痕量 Fe, Mn, Co, Ni 等不被萃取, Cu, Pb 等与 Cd 一同萃入有机相, 但不影响 Cd 的 AAS 测定。本方法测定了不同量锌基体存在下的痕量镉, 结果见表 2。回收率在 99.1 ~ 103% 之间, 结果的 RSD 小于 2%。该方法可以应用于高纯锌中痕量镉的

分离、富集和测定。

表 1 锌和镉的 $\log K_{ex}^*$ 和 $pH_{1/2}$ 值^a

Table 1 $\log K_{ex}^*$ and $pH_{1/2}$ values of Zn and Cd^a

	HMBP			HMTP		
	$\log K_{ex}^*$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$\log K_{ex}^*$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$
Zn	-2.1	2.35	1.90	-1.2	1.90	
Cd	-6.6	4.25		-	- ^b	

a. 锌和镉的浓度均为 5 mg/L; HMBP 和 HMTP 的浓度均为 0.05 mol/L.(both of the concentrations of Zn and Cd were 5 mg/L; and those of HMBP and HMTP 0.05 mol/L)。b. 在所研究的 pH 范围内镉完全被 HMTP 萃取(Cd was quantitatively extracted in the pH range studied)。

表 2 合成样品分析结果($n = 6$)

Table 2 Analytical results of the synthetic samples ($n = 6$)

样品号 Sample No.	锌的量 Amt. of Zn (μg)	镉的加入量 Added (Cd, μg)	镉的测定值 Found (Cd, μg)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
1	1000	10	10.03 \pm 0.12	99.1 ~ 101.5	1.2
2	10000	10	10.06 \pm 0.13	99.3 ~ 101.9	1.3
3	1000000	10	10.15 \pm 0.15	100 ~ 103	1.5

4 结 论

HMBP 分子中的一个羟基氧原子被软配位原子硫取代后而得到的 HMTP 对 Cd 的选择性大大地提高了,利用 HMTP 萃取可实现一次定量分离 Zn 和 Cd。该方法将应用于高纯锌中痕量镉的测定。

致 谢 池田宗平君参加部分实验工作,杨利民老师对本研究提出了许多宝贵意见,日本化学工业公司赠送了 HMBP 和 HMTP,在此作者一并表示感谢。

References

- Pearson R G. *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45:581 ~ 587; 643 ~ 648
- Jensen W B. *Chem. Rev.*, **1978**, 78:1 ~ 22
- Davies J A, Hartley F R. *Chem. Rev.*, **1981**, 81: 79 ~ 90
- Kawamoto H, Akaiwa H. *Chem. Lett.*, **1990**, 224:1451 ~ 1454
- Akaiwa H, Kawamoto H. *Anal. Sci.*, **1991**, 7:3 ~ 6
- Kawamoto H, Yamazaki S, Katoh E, Tsunoda K, Akaiwa H. *Anal. Sci.*, **1992**, 8:265 ~ 267
- Kawamoto H, Nishimura T, Tsunoda K, Akaiwa H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65:2537 ~ 2539
- Peng Shaoxin(彭绍新), Peng Chunlin(彭春霖), Chen Jingjing(陈静静). *Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*, **1993**, 11:69 ~ 72
- Wang Zhonghuai(王忠怀), Meng Shulan(孟淑兰), Song Wenzhong(宋文仲), Guo Chengzhou(郭成洲), Qi Jurui(齐菊锐), Li Deqian(李德谦). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, **1995**, 23:391 ~ 394
- Zhang Xiaofeng(张晓凤), Li Deqian(李德谦). *Chinese J. Appl. Chem.(应用化学)*, **1993**, 10(4):72 ~ 74
- Yuan Men(袁 猛), Meng Shulan(孟淑兰), Li Deqian(李德谦), Shao Chuanlin(邵传林). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, **1996**, 24:882 ~ 885
- Li Qongqing(李琼清), Li Deqian(李德谦). *Chinese J. Appl. Chem.(应用化学)*, **1995**, 12(4):58 ~ 61

- 13 Ma Genxiang(马根祥), Li Deqian(李德谦). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1992**, 20(10):1113 ~ 1116
- 14 Almela A, Elizalde M, Gomez J. *Fluid Phase Equilibria*, **1998**, 145(2):301 ~ 310
- 15 Senapati D, Chaudhury G, Sarma P. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1994**, 59(4):335 ~ 339
- 16 Kunungo S, Mohapatra R. *Journal of Membrane Science*, **1995**, 105(3):227 ~ 235
- 17 Zou Changying(邹长英), Li Guangxi(李光熹), Li Kean(李克安), Tong Shenyang(童沈阳). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1994**, 22(11):1151 ~ 1154
- 18 Wang Q, Tsunoda K, Akaiwa H. *Anal. Sci.*, **1997**, 13:153 ~ 156
- 19 Wang Q, Huang B, Tsunoda K, Akaiwa H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72: 2693 ~ 2697
- 20 Wang Q, Tsunoda K, Akaiwa H, Sugiyama M, Watanabe T. *Anal. Sci.*, **1996**, 12: 931 ~ 934
- 21 Nakamura S, Hashimoto H, Akiba K, Saito Y. *Anal. Sci.*, **1997**, 13:525 ~ 528
- 22 Aiba T, Otsuka A, Tsunoda K, Akaiwa H. *Anal. Sci.*, **1995**, 11:63 ~ 66

Effect of Soft Donor Atom on the Mutual Separation of Zinc and Cadmium

Wang Qiuquan, Huang Benli*

(Department of Chemistry & the Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education,
Xiamen University, Xiamen 361005)

Tsunoda Kin-ichi, Akaiwa Hideo

(Department of Chemistry, Faculty of Engineering of Gunma University, Kiryu 376 - 8515, Japan)

Abstract Extraction behavior of zinc and cadmium in the systems of bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid (HMBP)/cyclohexane-nitric acid and bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) monothiophosphinic acid (HMTP)/cyclohexane-nitric acid was systematically investigated. The extraction mechanism was proposed through the log-log plot analysis, and the extracted species of zinc and cadmium might be $Zn[H(MBP)_2]_2$, $Cd[H(MBP)_2]_2$ in HMBP/ C_6H_{12} - HNO_3 system and $Zn[H(MTP)_2]_2$, $Cd[H(MTP)_2]_2$ in HMTP/ C_6H_{12} - HNO_3 system. Experimental results showed that the selectivity of HMBP to cadmium was remarkably improved by introducing the soft donor atom sulfur into HMBP molecule, and the quantitative mutual separation of cadmium from zinc could be achieved by a single extraction with HMTP as an extractant. This method may be expected to be useful for the determination of trace cadmium in high purity zinc.

Keywords Bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid, bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) monothiophosphinic acid, zinc, cadmium, sulfur

(Received 9 August 1999; accepted 17 January 2000)