

研究简报

钴离子在 P₅₀₇ 为载体的支撑液膜中的传输

何鼎胜

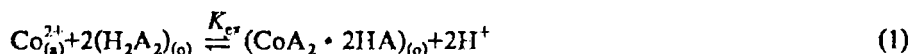
(湖南师范大学化学系, 长沙 410081)

关键词: 钴离子 支撑液膜 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯

本文用国内的膜材料设计了以 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEH(EHHP), P₅₀₇)为载体的支撑液膜迁移钴的实验, 获得的数据为深入实验提供了依据。

基本原理

支撑液膜(SLM)是依靠微孔塑料薄膜(支撑体)微孔的毛细管作用将含萃取剂(载体)的有机溶液吸附在支撑体上。P₅₀₇ 萃取钴表示为^[1]:



HA 和 H₂A₂ 表示 P₅₀₇ 单体和二聚体, K_{ex} 是萃取平衡常数。Co²⁺ 通过载体的传输见图 1。文献[2,3]用下面二式研究实验条件对 Co²⁺ 的渗透系数 P 的影响:

$$\ln(C_1 / C_0) = -(A \cdot P / V) \cdot t \quad (2)$$

$$P = K_d / (K_d \cdot \Delta_a + \Delta_o) \quad (3)$$

其中 V 是料液的总体积(cm³), A 是膜的有效面积(cm²), K_d 是分配比, P 是金属离子穿越 SLM 体系的速度量度, t 表示时间(sec), C₀, C₁ 是 Co²⁺ 在料液中的起始浓度和 t 时刻的浓度。Δ_a, Δ_o 的意义及计算方法参见文献[2,3]。以 ln(C₁ / C₀) 对 t 作图, 从斜率可求出 P。根据文献[3], (3) 式又写成: [H₂A₂]_(o)² / P = Δ_a · [H₂A₂]_(o)² + [H⁺]² · Δ_o / K_{ex}

以 [H₂A₂]_(o)² / P 对 [H₂A₂]_(o)² 作图, 可求出 Δ_a, Δ_o。

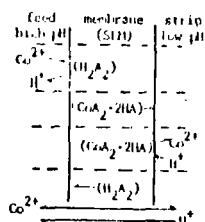


图 1 Co²⁺ 的耦合传输

Fig.1 Schematic description of coupled transport of Co through a supported liquid membrane

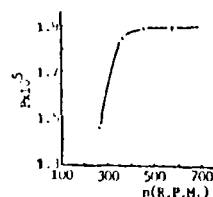


图 2 转速对 P 的影响

Fig.2 Co permeability coefficient P(cm/sec) vs. stirring speed of aqueous feed solution (rpm)

实 验 部 分

P_{507} 含量大于 99%，钴料液用硫酸钴配成含 Co^{2+} $10^{-3} mol \cdot l^{-1}$ 的溶液。煤油提纯后收集 185–225℃ 馏分。迁移池见文献[4]，微孔聚丙烯膜孔隙率 0.51，膜厚 0.02mm。数字转速表测转速。钴浓度用亚硝基 R 盐比色法分析。将浸过 P_{507} 煤油液的聚丙烯膜固紧在迁移池。在膜两侧迁移池各注入 140ml 等离子强度 ($I=1$) 钴料液和反萃液硫酸。钴料液用醋酸钠，醋酸维持溶液 $pH=5.90$ 。开启搅拌器后，开始计时。在不同时刻从左、右两池取样分析，并进行取样校正⁽⁴⁾。

用 Ti-59 程序计算器按最小二乘法处理数据。实验温度是 $25 \pm 1^\circ C$ 。

实验结果及讨论

1. 转速和表面活性剂分别对渗透系数 P 的影响：根据图 2，下面的实验选用 560 转/分的转速。实验发现，自制阴离子表面活性剂添加在膜相促进 Co^{2+} 的迁移，而 E_{n_1} -3029 阻碍迁移。
2. pH 和醋酸根 (Ac^-) 浓度分别对 Co^{2+} 迁移的影响：实验证明，液料的 pH 愈低，反萃液中的钴浓度愈低。一般选择料液 $pH=5-6$ 。料液相的 Ac^- 能促进 Co^{2+} 迁移，当 $[Ac^-]=1 mol \cdot l^{-1}$ 时，反萃液中 Co^{2+} 浓度有较大值。
3. P_{507} 浓度对 Co^{2+} 迁移的影响：考虑实验时 $pH=5.90$ ， $K_{ex}=10^{-6.27}$ (1)，由图 3 直线斜率和截距求出 $\Delta_s=9.23 \times 10^2 sec/cm$ ， $\Delta_o=9.49 \times 10^3 sec/cm$ ， Co^{2+} 在水溶液中的扩散系数 $D_s=7.34 \times 10^{-6} cm^2/sec$ (5)。由文献[2,3]算出水边界层厚度 $d_s=6.3 \times 10^{-3} cm$ ， Co^{2+} - P_{507} 配合物在膜中的扩散系数 $D_0=2.1 \times 10^{-7} cm^2/sec$ 。图 4 的实线是根据求出的 Δ_s 、 Δ_o 值，在 $pH=5.90$ 时，按 (3) 式计算得出的。黑点是实验值。

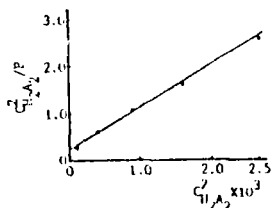


图3 $C_{H_2A_2}^2 / P$ 与 $C_{H_2A_2}^2$ 对画图

Fig.3 $C_{H_2A_2}^2 / P$ vs. $C_{H_2A_2}^2$ plot

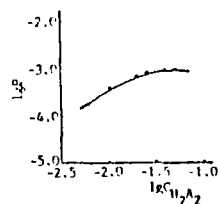


图4 $lg P$ 与 $lg C_{H_2A_2}$ 的关系

Fig.4 Logarithmic plot of Co permeability coefficient, $P(cm/sec)$ vs. total membrane carrier concentration C . The solid curve was calculated by equ.(3).

结 论

1. 支撑液膜迁移 Co^{2+} 的较佳条件：转速 560 转/分 载体浓度 $0.10 mol \cdot l^{-1}$ 料液 $pH=5-6$ $[Ac^-]=1 mol \cdot l^{-1}$ 。
2. 有机相添加自制表面活性剂有利于 Co^{2+} 的迁移，添加 E_{n_1} -3029 不利于 Co^{2+} 的迁移。
3. 本文液膜水化层厚度是 $10^{-3} cm$ 数量级， Co^{2+} - P_{507} 配合物在膜相扩散系数是

$10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ 数量级。

参 考 文 献

- [1] 沈静兰等, 山东大学学报, 4, 85(1982).
- [2] 朱国斌、李标国, 稀土, 1, 5(1988).
- [3] Danesi, P.R., *J. Membr. Sci.*, 14(2), 161(1983).
- [4] 葛道才, 膜分离科学与技术, 1, 1(1983).
- [5] 吴仲达等译, 理论电化学, 高等教育出版社 (1982).

TRANSPORT OF Co THROUGH A SUPPORTED LIQUID MEMBRANE USING (HEH(EHP), P_{307}) AS A MOBILE CARRIER

He Dingsheng

(Department of Chemistry Hunan Normal University, Changsha 410081)

The rate of cobalt transport through a supported liquid membrane containing (HEH(EHP), P_{307}) as a mobile carrier has been studied. The influence of the stirring rate, pH, acetate concentration, carrier concentration, surfactant was investigated. In our experiment conditions the limiting thickness of the aqueous diffusion film is the same order of magnitude as the membrane thickness ($2 \times 10^{-3}\text{cm}$), the order of magnitude of the diffusion coefficient of the cobalt—HEH(EHP) complex in the SLM is $10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$.

Keywords: cobalt ion supported liquid membrane mono(2-ethylhexyl)2-ethylhexyl phosphonate