

⑦137-161

第2期
1998年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 2
June, 1998

乳状液膜法迁移及分离钯(Ⅱ)的研究

王靖芳* 冯彦琳[✓] 殷肖华 岳美凤

(山西大学化学系, 太原 030006)

0614823

本文采用以叔胺 N_{7301} 为流动载体、span 80 为表面活性剂、煤油为膜溶剂、EDTA 作内相试剂的乳状液膜体系迁移分离钯(Ⅱ)。确证了其迁移机理。实验表明在所筛选出的适宜制乳及迁移分离等最佳条件下, 96% 以上的 $Pd(Ⅱ)$ 迁入内相, 并能有效地与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子分离。

关键词: 乳状液膜 迁移 分离 钯

N7301
液膜分离

液膜分离技术由于其具有高选择性、定向性、分离速度快、节能等优点, 在分离提取稀有金属方面的应用已引起人们的广泛关注^[1-4]。采用叔胺 N_{7301} 为流动载体、span 80 为表面活性剂、煤油为膜溶剂、EDTA 为内相试剂的乳状液膜迁移分离 $Pd(Ⅱ)$ 的研究未见报道。本文研究了 N_{7301} 迁移 $Pd(Ⅱ)$ 的机理, 并筛选出有关制乳及迁移分离的条件, 从而为进一步从含钯资源中提取钯的扩大实验提供有关数据和分离条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

N_{7301} (R_3N , $R-C_8-12$, 分子量 ~ 400), 核工业部第五研究所; span 80 C. P., 上海大众制药厂; 氯化钯及其他试剂均为 A. R.。79 型控温多用高速组织捣碎器, 江苏江阴科研器械厂; 破乳器, 电源输出电压 1-10kV, 东北师范大学; 岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 制备乳液: 将 N_{7301} 及表面活性剂按一定比例溶于煤油中, 在强烈搅拌 (2000 rpm) 下加入一定量内相试剂 EDTA, 经预试验测定搅拌 5 min 可得到稳定的油包水型乳状液。

1.2.2 液膜分离: 将上述乳液按一定的乳水比处理含 $Pd(Ⅱ)$ 溶液, 搅拌 (200 rpm) 一定时间后, 静置分层, 测定水相的有关离子浓度, $Pd(Ⅱ)$ 用碘化钾分光光度法测定^[5]。

1.2.3 破乳: 破乳是乳状液膜分离过程中的关键技术之一。对经多次使用后效率降低的乳液应进行破乳, 破乳后的水相富集了 $Pd(Ⅱ)$, 而有机相 (油相) 返回制乳器再制乳。上述过程均为常温。

收稿日期: 1997-02-05。 收修改稿日期: 1997-05-26。

* 通讯联系人。

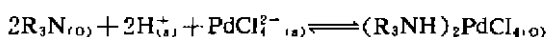
第一作者: 王靖芳, 女, 55 岁, 副教授; 研究方向: 无机分离化学。

2 结果与讨论

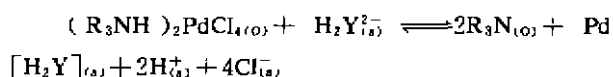
2.1 乳状液膜迁移分离 Pd(Ⅱ) 的机理

叔胺 N_{7301} 是胺类萃取剂, 在此液膜体系中做流动载体, 而 $Pd(Ⅱ)$ 是以 $PdCl_4^{2-}$ ($PdCl_2$ 溶解在 HCl 中) 的形式存在于外水相中, 因此 N_{7301} 迁移分离 $Pd(Ⅱ)$ 的机理应属含流动载体液膜分离的同向迁移机理, 其过程如图 1 所示。

界面 I: 膜相与外水相的界面, 发生萃取反应:



界面 II: 膜相与内水相的界面, 发生反萃取反应。



从上述反应过程可看出 H^+ 通过 N_{7301} 的载递, 从外相向内相迁移, 而成为 N_{7301} 在膜内的两个界面之间往返输送 $PdCl_4^{2-}$ 的动力, 并能使 $Pd(Ⅱ)$ 反浓度梯度从外相迁入内相, 上述反应方程式表明每有一个 $PdCl_4^{2-}$ 迁入内相, 就伴随着 $2H^+$ 同向迁入内相, 因此 N_{7301} 在迁移 $PdCl_4^{2-}$ 的过程中, 外相的 H^+ 浓度应逐渐减小, 如图 2 所示的实验结果证明了此结论, 由此确证 N_{7301} 迁移 $PdCl_4^{2-}$ 的机理属同向迁移机理。

2.2 乳状液膜形成的条件选择

2.2.1 表面活性剂 span 80 用量的选择

表面活性剂对液膜起稳定作用, 用量太小膜易破裂, 分离 $Pd(Ⅱ)$ 的效率低, 如其用量大, 膜相粘度增大, 膜虽稳定, 但会影响 $(R_3NH)_2PdCl_4$ 在膜相的传质速度, 也会降低迁移分离 $Pd(Ⅱ)$ 的效率。改变 span 80 的浓度, 其从 1% 至 5%, 其它条件同图 2, 迁移时间 4 min, 实验表明 span 80 为 4% 的液膜体系, $Pd(Ⅱ)$ 的迁移率有一最大值 88.85%, 当其浓度继续增大, 迁移率随之下落。本实验采用 4% 的 span 80。

2.2.2 载体 N_{7301} 用量的选择

上述液膜体系, 仅改变 N_{7301} 的浓度, 结果如下: 其浓度从 0.3% 增至 1% 时, 迁移率达 95.25%, 而当其再增大, 则迁移率降低, 因 N_{7301} 不仅迁移 $Pd(Ⅱ)$, 而且也迁移 H^+ , 因此外相 H^+ 浓度将随 N_{7301} 浓度的增大而减小, 进而削弱供给 N_{7301} 迁移 $Pd(Ⅱ)$ 的能量, 使之迁移率下降, 本实验选用 1% 的 N_{7301} 制乳。

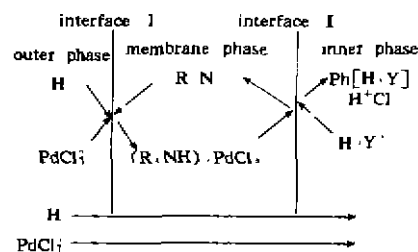


图1 $Pd(Ⅱ)$ 和 H^+ 通过膜相的迁移

Fig. 1 Transport of $Pd(Ⅱ)$ and H^+ through the membrane phase

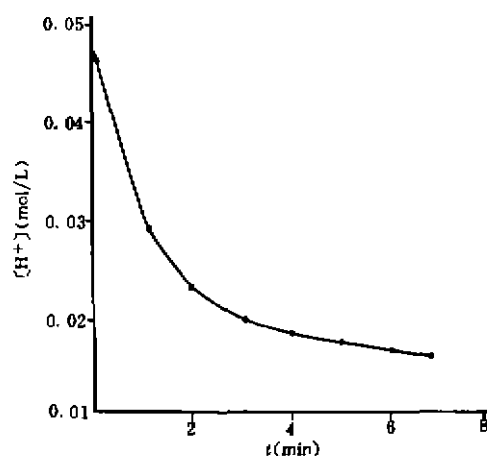


图2 外相 H^+ 浓度在迁移 $Pd(Ⅱ)$ 的过程中的变化

Fig. 2 Change of concentration of H^+ in outer phase in the Course of transport of $Pd(Ⅱ)$
membrane phase: 2% (w/v) N_{7301} , 3% (w/v) span 80; inner phase: 0.1 mol/L EDTA
pH=4; outer phase: 40 $\mu g/ml$ $Pd(Ⅱ)$;
Roi 2:1 Rew 1:3

2.2.3 内相 EDTA 的 pH 值及浓度的选择

采用 1% N_{7301} -4% span 80-煤油- $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, 油内比 2:1 的液膜体系, 其 EDTA 的 pH 值分别为 4-9, 迁移 pH=2 的外相中 $40 \mu\text{g/ml}$ 的 Pd(Ⅱ) , 在乳水比 1:2, 迁移时间 4 min 时, 其迁移率(%)分别为: 98.05、98.15、98.01、97.75、97.36、97.00, 结果表明 EDTA pH=5 时, 迁移率有一最大值。上述体系, 如只改变 EDTA 浓度其分别为 0.10、0.15、0.20、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pd(Ⅱ) 的迁移率(%)的 98.15、98.46、99.25、98.75, 由此组数据可知, 内相 EDTA 浓度应选择 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

2.2.4 油内比(Roi)的选择

制备乳液时, 油相与内水相的体积比将影响膜的稳定性和渗透率, 当其较大时, 制成的乳状液膜膜相厚, 稳定性好, 但渗透率低; 而当其较小时, 膜较薄, 渗透率会提高但稳定性减小。本实验以不同的油内比制备乳液, 如 3:1、2:1、3:2、4:3、5:4、1:1 等, 结果表明油内比为 2:1, Pd(Ⅱ) 的迁移率最大, 因此油内比选择 2:1。

2.3 迁移分离 Pd(Ⅱ) 的条件选择

2.3.1 外相酸度的选择

外相向载体 N_{7301} 提供 H^+ , 使之形成 R_3NH^+ , 而与 PdCl_4^{2-} 缔合成 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$, 因此外相 H^+ 浓度将直接影响 Pd(Ⅱ) 的迁移率, 实验表明, 外相 H^+ 浓度增大, Pd(Ⅱ) 的迁移率随之增大, 如图 3 所示。

2.3.2 乳水比(Rew)的选择

按上述所选择的诸最佳条件, 以不同的乳水比对含 Pd(Ⅱ) $40 \mu\text{g/ml}$ 及 $80 \mu\text{g/ml}$ 的水相进行实验。结果如图 4 和图 5 所示, 前者最佳乳水比 1:10, 迁移时间 4 min, 迁移率达 99.75%; 后者最佳乳水比为 1:4, 迁移时间为 6 min, 迁移率可达 99.65%。

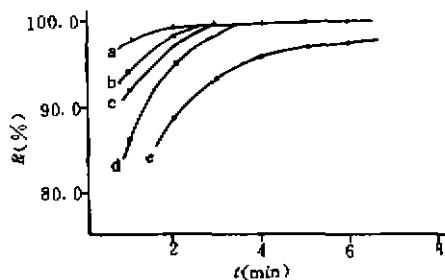


图 4 乳水比对迁移 Pd(Ⅱ) 的影响

Fig. 4 Effect of Rew on the transport of Pd(Ⅱ)
outer phase, $40 \mu\text{g/ml}$ Pd(Ⅱ)
Rew: a. 1:2; b. 1:5; c. 1:8;
d. 1:10; e. 1:15

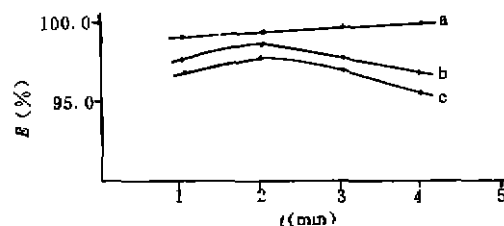


图 3 外相 H^+ 浓度对迁移 Pd(Ⅱ) 的影响

Fig. 3 Effect of concentration of H^+ in outer phase on the transport of Pd(Ⅱ)
membrane phase: 1% N_{7301} -4% span 80;
inner phase: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, pH=5;
outer phase: $40 \mu\text{g/ml}$ Pd(Ⅱ) ,
pH a. 0.5, b. 1.5, c. 2.5
Roi 2:1 Rew 1:3

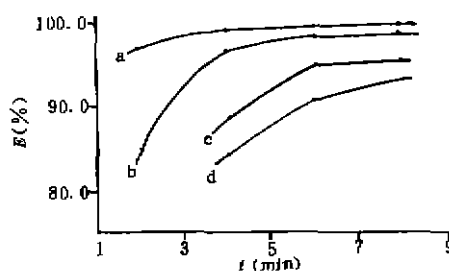


图 5 乳水比对迁移 Pd(Ⅱ) 的影响

Fig. 5 Effect of Rew on the transport of Pd(Ⅱ)
outer phase: $80 \mu\text{g/ml}$ Pd(Ⅱ)
Rew: a. 1:4; b. 1:8; c. 1:12;
d. 1:16

2.3.3 Pd(Ⅱ)与共存常见离子的分离

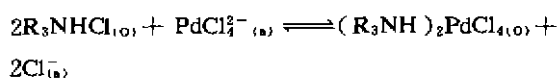
在自然界中,钯常与贵金属的矿物共生,而这些矿物多含有有色金属,因此从含钯的资源中提取钯时,常伴有 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Fe^{2+} 等,本实验在所选择的最佳制乳及迁移条件下,向含 Pd(Ⅱ) 40 $\mu\text{g/ml}$ 的外相中加入一定量的上述离子,结果如表 1 所示, Pd(Ⅱ) 的

表 1 在外相中共存离子的浓度对迁移 Pd(Ⅱ) 的影响

Table 1 Effect of Concentration of Co-Ions in Outer Phase on the Transport of Pd(Ⅱ)

ion	Cu^{2+}		Zn^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}		Ni^{2+}		Fe^{2+}	
concentration of ion ($\mu\text{g/ml}$)	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200
E/% Pd(Ⅱ)	98.50	97.36	98.24	98.00	99.10	98.74	98.80	97.75	98.55	98.20	97.14	96.20

迁移率仍很高,且因上述阳离子与 Cl^- 形成的配合物的稳定性很小^[6],它们在外相中仍主要以阳离子形式存在,而 N_{7301} 所迁移的是阴离子,反应如下:



故 Pd(Ⅱ) 在此体系中得以与上述离子分离。

2.4 破乳方法的选择

破乳是乳状液膜分离过程中的关键技术之一。本实验采用高速离心、加热及高压静电(电压 3 kV)等方法破乳,结果表明,高压静电破乳效果最好,3 min 破乳率达 98.6%。

2.5 紫外可见光谱分析

对图 6 的分析可进一步确证 N_{7301} 迁移 Pd(Ⅱ) 的反应属阴离子交换反应。由图 6 可见, N_{7301} 的胺盐 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ (曲线 a) 及 PdCl_4^{2-} (曲线 b) 的 λ_{max} 分别出现在 219 nm 及 245 nm 处,而萃合物(曲线 c)光谱出现的峰形与 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ 及 PdCl_4^{2-} 相似,其出现在 225 nm 及 290 nm 处的两吸收峰比 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ 及 PdCl_4^{2-} 的 λ_{max} 分别红移 6 nm 及 45 nm。上述分析表明, N_{7301} 从 HCl 体系中迁移(萃取) Pd(Ⅱ) 时,其胺盐形式 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ 及 PdCl_4^{2-} 的键型并未改变,仅是和 R_3NH^+ 结合的 Cl^- 与 PdCl_4^{2-} 交换-阴离子交换反应,并表现出 PdCl_4^{2-} 比 Cl^- 有较强的亲正电荷能力,而形成更稳定的萃合物 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$,同时使电子离域程度加大, λ_{max} 发生不同程度红移。

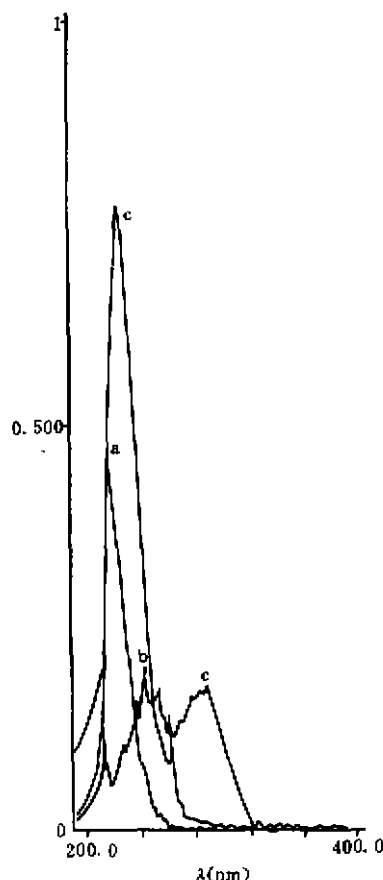


图 6 吸收光谱图

Fig. 6 Absorption spectragram

a. PdCl_4^{2-} ; b. $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$; c. $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$

参 考 文 献

- [1] 张瑞华编著,液膜分离技术,南昌:江西人民出版社,1984.
- [2] 季廷安、刘国信,膜科学与技术,1989,9(1),82.
- [3] Chaudry M. *Sep. Sci. Tech.*, 1990,25(3),263.
- [4] 曾平、王玉鑫等,稀有金属,1993,17(2),89.
- [5] 张孙伟、吴水生编著,有机试剂在分析化学中的应用,北京:科学出版社,1981,第219页.
- [6] 杭州大学化学系分析化学教研室编,分析化学手册,第一分册,北京:化学工业出版社,1979,第66—67页.

STUDIES ON TRANSPORT AND SEPARATION OF Pd(Ⅱ) BY THE EMULSION LIQUID MEMBRANE METHOD

Wang Jingfang Feng Yanlin Yin Xiaohua Yue Meifeng

(Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006)

The transport and separation of Pd(Ⅱ) with emulsion membrane are investigated. In this liquid membrane system, N_{7301} (R_3N , $R = C_{8-12}$, molecular weight ~ 400) is used as mobile carrier, spand 80 as surfactant, kerosene as solvent, and EDTA solution as inner phase. The transport mechanism is evidenced conclusively. The studies indicated that under the optimum experimental conditions more than 96% Pd(Ⅱ) is transported into inner phase and Pd(Ⅱ) can be separated from many co-ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) effectively.

Keywords: emulsion liquid membrane transport separation palladium