

DOI 10.3969/j.issn.1003-0972.2010.04.026

二(2-乙基己基)磷酸萃取 Zn^{2+} 的研究和主因子分析

王建旭^{1*}, 赵新富²

(1. 信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000; 2. 南阳医学高等专科学校, 河南 南阳 473058)

摘要: 以二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)为萃取剂, CCl_4 为稀释剂, 从 $ZnSO_4$ 水溶液中萃取 Zn^{2+} , 探讨萃取时间、萃取剂浓度、 Zn^{2+} 浓度和萃取温度对萃取效率的影响. 结果表明, 萃取过程能快速达到平衡, 萃取效率随 HDEHP 浓度和萃取温度的增加而增加, 随 Zn^{2+} 浓度的增加而减少; 萃取过程为吸热反应, 萃取吸热焓为 34.27 kJ/mol. 主因素分析结果表明 Zn^{2+} 浓度对萃取过程影响最大.

关键词: 萃取; 二(2-乙基己基)磷酸; 锌离子; 吸热焓

中图分类号: TQ 028.32 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2010)04-0579-03

The Extraction of Zn^{2+} by HDEHP and Main Factor Analysis

WANG Jian-xu¹, ZHAO Xin-fu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

2. Nanyang Medical College, Nanyang 473058, China)

Abstract The zinc ion was extracted by bis(2-ethylhexyl) phosphate (HDEHP) as an extractant diluted by tetrachloride carbon. The effects of extraction time, extractant concentration, Zn^{2+} concentration and extraction temperature on extraction efficiency were investigated. The results show that the extraction equilibrium needs a short time. The extraction efficiency increases with the rise of HDEHP concentration and extraction temperature. The extraction efficiency will decrease by adding Zn^{2+} concentration. The endothermic enthalpy of extraction is 34.27 kJ/mol. The biggest factor on extraction process is Zn^{2+} concentration according to main factor analysis.

Key words extractor; bis(2-ethylhexyl) phosphate; zinc ion; endothermic enthalpy

0 引言

化学萃取技术具有高效性, 高选择性, 反萃及溶剂再生简单, 能耗低, 成本低, 便于快速、连续和安全操作等一系列优点获得了十分广泛的应用. 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)是一种良好的酸性含磷类萃取剂, 因其具有高效的萃取金属离子特性受到人们的广泛关注^[1]. 据文献报道, HDEHP 一般为二聚体结构, 在萃取 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等金属离子时都表现出良好的萃取特性^[2-3].

本文以 HDEHP 为萃取剂, CCl_4 为稀释剂, 从 $ZnSO_4$ 溶液中萃取 Zn^{2+} , 萃取机理如图 1 所示^[4]. 在此过程中探讨了 HDEHP 浓度、 Zn^{2+} 浓度、萃取温度和时间对萃取效率的影响, 并利用主因素分析

法探讨萃取过程中不同反应条件对萃取效率的影响, 以期为 HDEHP 萃取 Zn^{2+} 过程提供基础的实验数据.

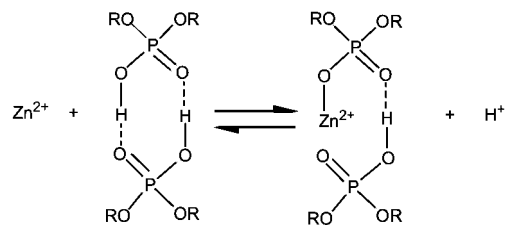


图 1 HDEHP 萃取机理

Fig 1 Extraction mechanics of HDEHP

1 实验部分

1.1 实验试剂

硫酸锌、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)、四氯

收稿日期: 2010-05-10 修订日期: 2010-07-26 * 通讯联系人, E-mail: wangjianxu2010@163.com

基金项目: 河南省科技规划项目(0624440065)

作者简介: 王建旭(1978-), 男, 河南郑县人, 讲师, 硕士, 主要从事分析化学研究工作.

化碳、氨水等均为分析纯, 购置于化学试剂公司; 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP), 化学纯, 购置于天津市精科精细化工研究所.

1.2 实验方法

以四氯化碳为稀释剂配置一定浓度的 HDEHP 有机萃取液和配置一定浓度的硫酸锌溶液, 各取 100 mL 于烧杯中, 恒温搅拌一定时间后, 静置分层, 取上层清液利用 EDTA 络合滴定方法测定萃取后水相中的锌离子浓度. 萃取率 R 见式 (1).

$$R = \frac{C_{w0} - C_w}{C_{w0}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: C_{w0} 表示初始条件下水相中锌离子的浓度; C_w 表示萃取后水相中锌离子的浓度.

1.3 主因素分析的计算方法

实验数据处理根据实验数据与主因子分析目标设计矩阵, 使用 Matlab 6.5.1 编制程序将设计的初始矩阵标准化, 求出标准矩阵的相关矩阵, 得出特征向量和特征值, 并将特征值按降序排列, 当前 n 个特征值的累计百分比大于 95%, 则省去后面的剩余特征值, 得出初始因子载荷矩阵, 然后对该矩阵进行方差极大正交旋转^[5], 即得出最终结果.

2 结果与讨论

2.1 萃取时间对萃取效率的影响

图 2 表示了不同萃取时间对锌离子的萃取效率的影响. 结果表明, 在 5 min 至 20 min 之间, HDEHP 对锌离子的萃取效率维持在 87% 左右, 几乎没有变化, 说明 HDEHP 在萃取锌离子时能快速达到平衡, 丁有钱等^[6]利用 HDEHP 萃取 La^{3+} 在 1 min 中内可达到平衡与本实验结果接近. 所以 HDEHP 是一种快速有效的萃取剂.

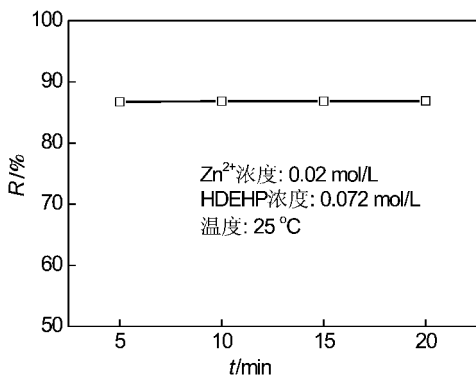


图 2 萃取时间对萃取效率的影响
Fig 2 The effect of extraction time

2.2 萃取剂浓度对萃取效率的影响

图 3 表示了萃取剂 HDEHP 浓度对锌离子萃取效率的影响, 结果表明当 HDEHP 浓度由 0 增加到 0.1 mol/L, 萃取率从 0 增加到 91%; 继续增加 HDEHP 浓度至 0.13 mol/L, 萃取率达到 94%. 因为在萃取剂浓度较低时, 萃取锌离子的量必然较低, 萃取剂浓度增大后, 会显著增大锌离子的萃取效率; 当萃取剂达到一定浓度后, 锌离子的萃取效率达到最佳; 继续增大萃取剂浓度, 萃取效率没有显著增加, 此时说明水相中的锌离子大部分已经被萃取, 继续增加萃取剂只会浪费萃取剂. 所以在实验过程中应选择合适的萃取剂用量, 在下面的实验中选择萃取剂浓度为 0.1 mol/L.

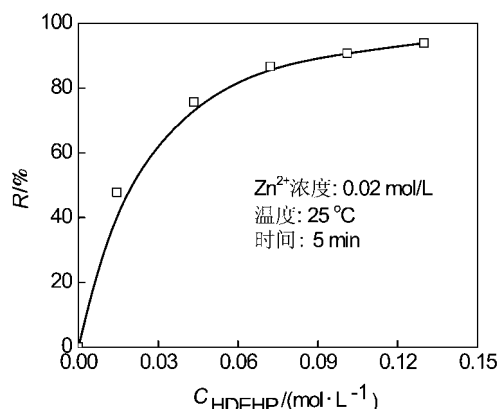


图 3 HDEHP 浓度对萃取效率的影响
Fig 3 The effect of HDEHP concentration

2.3 锌离子浓度对萃取效率的影响

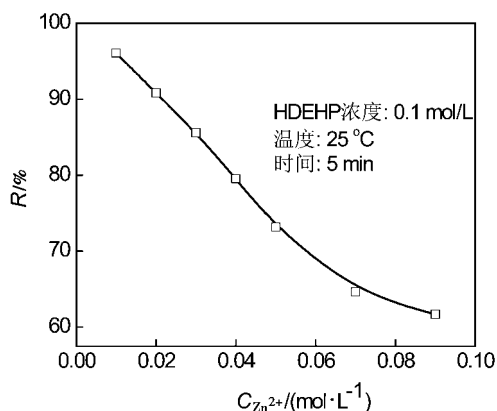


图 4 锌离子浓度对萃取效率的影响
Fig 4 The effect of Zn²⁺ concentration

图 4 表示锌离子浓度对萃取效率的影响. 结果表明随着锌离子浓度的增加, 萃取效率明显下降, 当锌离子浓度从 0.01 mol/L 增加至 0.09 mol/L, 萃取率从 96% 降低至 62%. 因为在萃取剂浓度

一定的条件下, 萃取锌离子的能力一定, 所以锌离子的浓度的增加必然降低萃取效率.

2.4 萃取温度对萃取效率的影响

图 5 表示萃取温度对萃取率的影响. 从图中可以看出, 温度的升高有利于萃取效率的提高, 当温度从 25°C 增加到 40°C, 萃取率从 91% 增加为 95%, 表明萃取过程为吸热反应.

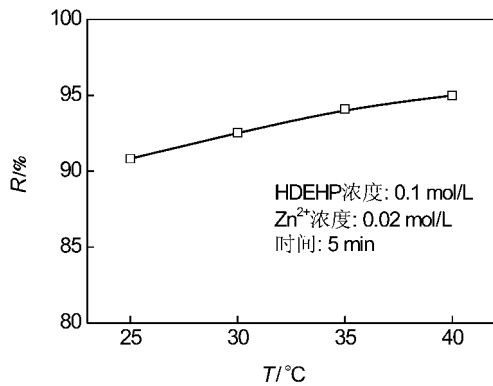


图 5 萃取温度对萃取效率的影响

Fig 5 The effect of temperature

结合图 1 中的萃取机理可得萃取过程中锌离子在水相和有机相分配比和表观萃取平衡常数如公式 (2) 和公式 (3) 所示.

$$D = \frac{[Zn^{2+}]_w}{[Zn^{2+}]_o} \quad (2)$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}]_o [H^+]}{[Zn^{2+}]_w [HDEHP]} \quad (3)$$

式中: $[Zn^{2+}]_o$ 表示萃取后负载于有机相中锌离子的浓度; $[HDEHP]$ 表示 HDEHP 的浓度.

当萃取过程中维持 HDEHP 和 H⁺ 浓度恒定, 公式 (3) 对温度 (T) 进行微分可得:

$$\frac{d \lg D}{dT} + \frac{d \lg K}{dT} = 0 \quad (4)$$

结合公式 $\frac{d \lg K}{dT} = \frac{\Delta H}{2.303RT^2}$ ^[7], 其中 ΔH 为恒压

反应热, 在温度变化很小时可视为定值. 将公式 4 积分后得:

$$\lg D = \frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (5)$$

式中 C 为积分常数.

将 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图如图 6 所示, 为线性关系, 其中斜率为 1.79×10^3 , 线性相关系数 $r^2 = 0.9979$ 所以 $\Delta H / 2.303R = 1.79 \times 10^3$, 故 $\Delta H = 34.27 \text{ kJ/mol}$

HDEHP 萃取锌离子的吸热焓为 34.27 kJ/mol

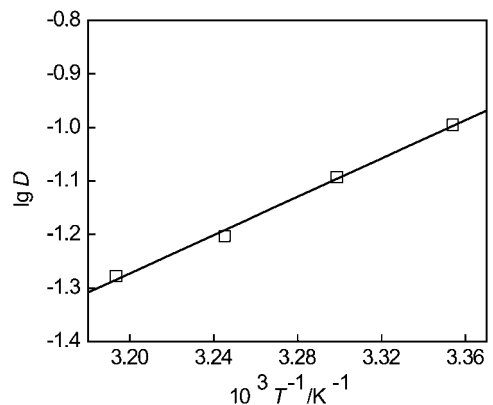


图 6 反应温度对萃取平衡分配比的影响

Fig 6 The effect of temperature on the extraction distribution ratio (D) of Zn²⁺

2.5 主因素分析

据不同条件所得实验数据与主因子分析目标设计矩阵, 通过计算所得方差最大正交旋转后的因子载荷矩阵如表 1 所示.

表 1 方差最大正交旋转后的因子载荷矩阵

Tab 1 The factor loading matrix after varimax rotation

变量	因子			
	1	2	3	4
HDEHP 浓度	0.0748	-0.9378	-0.2079	-0.2421
锌离子浓度	-0.8471	-0.4267	0.0934	0.2821
反应温度	-0.1316	0.0877	-0.3432	-0.9257
萃取时间	0.2004	0.0896	0.9535	-0.2048
萃取效率	0.7251	-0.3917	-0.0915	-0.5399

从表 1 中可以看出, 旋转的因子 1 独立由锌离子的浓度组成, 因子 2 独立由 HDEHP 的用量决定, 因子 3 独立的由萃取时间, 因子 4 独立由萃取温度决定. 因子 1 的因子载荷最高, 因子 3 的因子载荷最小, 意味着因子 1 对萃取体系具有较大的决定作用, 而因子 3 对萃取体系影响最小, 所以锌离子浓度对萃取效率起决定性因素, 而反应时间对萃取体系影响不大, HDEHP 萃取锌离子的速率很快.

3 结论

萃取过程能快速达到平衡, 萃取效率随 HDEHP 浓度和萃取温度的增加而增加, 随 Zn²⁺ 浓度的增加而减少; 萃取过程为放热反应, 萃取吸热焓为 34.27 kJ/mol. 主因素分析结果表明 Zn²⁺ 浓度对萃取效率影响最大, 萃取时间对萃取效率影响最小.

(下转第 631 页)

$$(a + c\phi)^3 = a^3 - (2ac^2 + c^3)i + (3a^2c - c^3)\phi.$$

例 2 设三元数: $S_1 = -1 + i + \phi$, $S_2 = 1 - i + \phi$, $S_3 = 1 + i + \phi$, $S_4 = 1 + i - \phi$, 考察其自乘运算, 再以平方差公式加以验证.

根据乘法运算规则, 不难得知上述 4 个三元数的平方值分别如下:

$$S_1^2 = (-1 + i + \phi)^2 = \phi^2 = -i$$

$$S_2^2 = (1 - i + \phi)^2 = -5i$$

$$S_3^2 = (1 + i + \phi)^2 = 3i + 4\phi,$$

$$S_4^2 = (1 + i - \phi)^2 = -i - 4\phi.$$

根据平方差公式:

$$a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$$

验证上述三元数平方运算的结果.

$$\begin{aligned} (1 + i - \phi)^2 - (-1 + i + \phi)^2 &= \\ ((1 + i - \phi) + (-1 + i + \phi)) & \\ ((1 + i - \phi) - (-1 + i + \phi)) &= \\ 2i(2 - 2\phi) &= \\ 4i - 4i\phi &= -4\phi. \end{aligned}$$

$$S_4^2 - S_1^2 = -4\phi.$$

$$\begin{aligned} (1 - i + \phi)^2 - (-1 + i + \phi)^2 &= \\ ((1 - i + \phi) + (-1 + i + \phi)) & \\ ((1 - i + \phi) - (-1 + i + \phi)) &= \\ 2\phi(2 - 2i) &= 4\phi - 4i\phi = -4i \end{aligned}$$

$$S_2^2 - S_1^2 = -4i$$

$$(1 + i + \phi)^2 - (1 - i + \phi)^2 =$$

$$\begin{aligned} ((1 + i + \phi) + (1 - i + \phi))((1 + i + \phi) - \\ (1 - i + \phi)) &= \\ 2i(2 + 2\phi) &= \\ 4i + 4i\phi &= \\ 8i + 4\phi. \end{aligned}$$

$$S_3^2 - S_2^2 = 8i + 4\phi.$$

$$\begin{aligned} (1 + i\phi)^2 - (1 + i + \phi)^2 &= \\ ((1 + i - \phi) + (1 + i + \phi))((1 + \\ i - \phi) - (1 + i + \phi)) &= \\ -2\phi(2 + 2i) &= \\ -4\phi - 4i\phi &= \\ -4i - 8\phi. \end{aligned}$$

$$S_4^2 - S_3^2 = -4i - 8\phi.$$

$$\begin{aligned} (1 + i - \phi)^2 - (1 - i + \phi)^2 &= \\ ((1 + i - \phi) + (1 - i + \phi))((1 + \\ i - \phi) - (1 - i + \phi)) &= \\ 2(2i - 2\phi) &= \\ 4i - 4\phi. \end{aligned}$$

$$S_4^2 - S_2^2 = 4i - 4\phi.$$

因为 $S_3^2 - S_2^2 = 8i + 4\phi$, $S_4^2 - S_3^2 = -4i - 8\phi$,

且 $S_4^2 - S_2^2 = 4i - 4\phi$.

所以 $S_4^2 - S_2^2 = (S_3^2 - S_2^2) + (S_4^2 - S_3^2)$

(允许消去规则).

责任编辑: 张建合

(上接第 581 页)

参考文献:

- [1] 杨永会, 薛梅, 蒋绪川, 等. 二-2(2-乙基己基)磷酸萃取镓(III)的机理[J]. 山东大学学报: 自然科学版, 1997, 32(3): 317-321.
- [2] 郑隆鳌, 喻庆华, 熊雪良, 等. 金属离子和正辛醇对二-(2-乙基己基)磷酸钠微乳体系相行为的影响[J]. 湿法冶金, 2003, 22(4): 204-208.
- [3] Bucak S, Pugh Jones A, Lewis C, et al *Metal nanoparticle formation in oil media using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)* [J]. Journal of Colloid and Interface Science(S0021-9797), 2008, 320(1): 163-167.
- [4] Cambes E, Sella C, Bauer D, et al *A study of the formation of acid and neutral yttrium oxalate powders from precipitation-stripping reaction in a Lauryl-type cell* [J]. Hydrometallurgy(S0304-386X), 1997, 46(1): 137-148.
- [5] 张东翔, 常玉, 徐红. 影响改性脲醛树脂性能的因素分析[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(1): 14-18.
- [6] 丁有钱, 崔安智, 杨志红, 等. HDEHP萃取法从裂变产物中分离¹⁴²La[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(4): 219-222.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

责任编辑: 张建合