

综述与专论

离子液体在金属离子萃取分离方面的应用

舒生辉

(广东建设职业技术学院,广州,510450)

摘要:离子液体作为绿色溶剂是溶剂萃取分离金属离子方面研究的热点。综述了离子液体的性质及其在金属离子萃取分离中的应用,并对其进行了展望。

关键词:离子液体;萃取;分离;金属离子

中图分类号:TS224.4 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2015)05-0013-04

APPLICATION OF ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS IN EXTRACTION AND SEPARATION OF METAL IONS

SHU Sheng-hui

(Guangdong Construction Vocational Technology Institute, Guangzhou 510450)

Abstract: Room-temperature Ionic liquids as green solvents now have become a research hotspot in the field of separation of metal ions by solvent extraction. The review summarizes the character of ionic liquids and its application in extraction and separation of metal ions, on the same time looks its prospect.

Key words: Ionic liquids; extraction; separation; metal ions

离子液体(ionic liquid),全名为室温离子液体(RTILs; room temperature ionic liquids),是一类室温或相近温度下完全由离子组成的有机液体化合物^[1],到目前为止,化学家们制备了许多室温离子液体,阳离子基本上都是有机含氮杂环阳离子,阴离子一般为体积较大的无机阴离子^[2]。在这种液体中只存在阴、阳离子,没有中性分子。我们通常所知的离子化合物在室温下一般都是固体,强大的离子键使阴、阳离子在晶格上只能作振动,不能转动或平动,阴阳离子之间的作用(即离子键)较强,一般具有较高的熔、沸点和硬度,如:NaCl,阴阳离子半径相似,在晶体中做最有效的紧密堆积,每个离子只能在晶格点阵中做振动或有限的摆动,熔点为 804 ℃,由此看来离子液体通常应该在高温下存在。然而,通过选择合适材料可控制在室温下

形成离子液体。如果把阴、阳离子做得很大且又极不对称,由于空间阻碍,强大的静电力也无法使阴、阳离子在微观上做密堆积,使得在室温下,阴、阳离子不仅可以振动,甚至可以转动、平动,使整个有序的晶体结构遭到彻底破坏,离子之间作用力也将减小,晶格能降低,从而使这种离子化合物的熔点下降,在室温下呈液态,通常将其称作室温离子液体^[3]。其最早发现可以追溯到 1914 年, Walden 发现硝酸乙基铵的熔点只有 12 ℃。在很长一段时期里,离子液体的研究进展缓慢,但 1992 年 wilkes 等发现了一系列对水、空气稳定且组成固定的离子液体后,离子液体受到了世界各国科学家的极大关注,得到了迅猛发展。与其他溶剂相比,离子液体具有很多特点。它无毒、无显著蒸气压、对环境友好、无可燃性、导电性好且电化学窗口宽、熔点低且液态区间宽、热稳定性好、可溶解多种有机物及无机物,因而被誉为绿色溶剂^[4]。离子液体可用作很多有机、无机及生物催化反

收稿日期:2014-08-18

作者简介:舒生辉(1980.11-),男,汉族,江西九江,硕士,讲师,主要研究方向:水污染控制技术。

应的介质试剂。

近几十年来, 化学工业正设法在生产过程中减少有害排放物, 向绿色化学方向发展。解决化学工业的污染问题, 包括两大类方案: 一是选择无溶剂的工艺路线; 二是选择无污染的溶剂, 如水、超临界流体、离子液体等。其中离子液体具有不易挥发、稳定性好、溶解范围广、易分离等优点而有望成为传统有机溶剂的有效替代品, 成为人类与环境友好和谐发展的桥梁^[5]。

本文综述了离子液体的性质及其在金属离子萃取分离中的应用, 并对其进行了展望。

1 离子液体的性质^[6-8]

1.1 熔点

离子液体的熔点较低, 一般为室温或在室温附近, 通过调节其阴离子或阳离子的组成可改变其熔点。例如对于[EMIM]Cl-A1Cl₃离子液体, 可通过调节A1Cl₃的量来改变其熔点。

1.2 密度

离子液体的密度与阴离子和阳离子有关。随着有机阳离子变大, 离子液体的密度变小。随着阴离子变大, 离子液体的密度也变大。因此, 为得到某种密度的离子液体, 可以先选择相应的阴离子来确定密度的大致范围, 再选择阳离子对其进行微调。

1.3 粘度

离子液体粘度的大小主要由液体中的氢键和范德华力来决定。通过调变阴阳离子可以改变其粘度。阳离子的结构也能影响离子液体的粘度。[EMIM]⁺中侧链短小, 活动性强, 由其组成的离子液体粘度相对较小。而含更长烷基链或氟化烷基链的离子液体粘度较大, 这是因为有更强的范德华力作用的结果。

1.4 酸碱性

离子液体的酸碱性主要由阴离子决定。以[EMIM]Cl-A1Cl₃为例, 当 $x(A1Cl_3) < 0.5$ 时, 离子液体呈碱性; 当 $x(A1Cl_3) = 0.5$ 时, 离子液体呈中性; 当 $x(A1Cl_3) > 0.5$ 时, 离子液体呈酸性。

1.5 热稳定性

离子液体的热稳定性与组成它的阳离子和阴离子有关。胺和膦的离子液体的热稳定性差, 例如三烷基铵离子的离子液体在真空中80℃时就会分解, 而新离子液体[EMIM]BF₄热稳定性好, 在

300℃仍然稳定。

1.6 溶解性

离子液体溶解性强, 能溶解有机物、无机物和聚合物等, 是很多物质的良好溶剂。离子液体的溶解性与组成它的阳离子和阴离子有关。改变阳离子的烷基可以影响离子液体的溶解性, 同样改变阴离子也可以影响离子液体的溶解性。例如[BMIM][CF₃SO₃]可以和水以不同比例充分混溶, 而[BMIM]PF₆、[BMIM][(CF₃SO₂)₂N]与水则形成两相混合物。

1.7 导电性

离子液体的室温离子电导率一般在10⁻³ S/cm左右, 其大小与离子液体的粘度、分子量、密度以及离子大小有关。其中粘度的影响最大, 粘度越大, 导电性越差; 密度越大, 导电性越好。离子和分子量小, 导电性就好。

1.8 电化学窗口

离子液体的电化学窗口也叫电势窗, 是离子液体开始发生氧化还原反应的电势与开始发生还原反应的电势差值。大部分离子液体的电化学稳定电位窗为4V左右, 离子液体的氧化电势与阴离子有关, 约为2V(相对I⁻/I₃⁻), 还原电势因阳离子的不同而有差异。

2 离子液体在金属离子萃取分离方面的应用

金属离子的萃取分离是化学工业中一个较为成熟的分离方法。它基于不同金属离子所形成的化合物在互不相溶的两相中分配比的差异, 使有些金属离子从水相进入有机相而达到与其他金属离子分离的目的。以离子液体代替有毒、易燃、易挥发的有机溶剂用于金属离子的萃取分离, 不但可以得到较高的萃取分离效率, 而且绿色环保, 这无疑是绿色化学研究的热点之一。

2.1 离子液体在各种金属的萃取分离

2.1.1 碱金属和碱土金属离子的萃取分离

目前采用离子液体萃取分离金属离子的研究, 大部分是针对碱金属和碱土金属离子。1999年Dai^[9]等最早使用离子液体进行金属离子的萃取研究。Visser^[10]等使用离子液体C_nmimPF₆(n=4, 6, 8)作溶剂, 研究了3种不同的冠醚18冠6(18-crown-6, 18C6)、DCH18C6和4,4'-(5')-二-(叔丁基环己基)18冠6(4,4'-(5')作萃取剂时对金

属离子 Sr^{2+} , Na^+ 及 Cs^+ 的萃取。

2.1.2 过渡金属离子的萃取分离

在用离子液体作溶剂的金属离子的萃取过程中,关键是如何使金属离子形成疏水基团而进入离子液体相。Visser^[11]等用离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($n=4,6$) 作溶剂,使用各种有机或无机萃取剂对 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 及 Fe^{3+} 等金属离子进行萃取。wei 等用 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 作溶剂,以双硫脲(dithi-zone)为萃取剂萃取 Pb_{2+} , Zn_{2+} , Cd_{2+} , Hg_{2+} , Ag^- , Cu_{2+} 等金属离子。Hirayama^[12]等报道了用 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($n=4,6,8$) 作溶剂,以 2-噻吩甲酰三氟丙酮为萃取剂萃取 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等金属离子。此体系比一般有机溶剂作溶剂时,对金属离子的萃取能力更强(Cu^{2+} , Pb^{2+} 除外)。

在上面所介绍的萃取体系中,离子液体本身对金属离子的萃取能力都很弱,需要添加萃取剂以提高萃取效率。Visser^[10]等采用了一种新的思路,利用离子液体结构的可修饰性,合成出一系列自身对特定离子具有较强萃取能力的离子液体(task-specific RTILs)。Holbery^[12]等以乙二醇单元将两个咪唑基阳离子链接起来,然后与 Cl^- , PF_6^- , NTf_2^- 等阴离子形成离子液体。这种离子液体用于萃取 Hg^{2+} 时,可以得到非常高的分配比。而且酸度改变,对 Hg^{2+} 的萃取效率影响很大,可以利用酸度的变化对 Hg^{2+} 进行反萃。目前用于金属离子萃取的离子液体一般都含有卤素(特别是氟元素),以增加其疏水性,但卤素的存在具有潜在的环境污染问题。因此开发不含卤素的离子液体用于金属离子萃取分离对于未来的应用很重要。

2.1.3 稀土金属离子和铜系金属离子的萃取分离

稀土和铜系金属离子的提取和分离是核燃料后处理工艺的重要内容,离子液体在其中的应用也是各国研究的热点之一。Visser^[10]等用 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 作溶剂,以氨基甲酰基甲基氧膦(octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylm ethylphosphine oxide, CMPO)和磷酸三丁酯(tri-n-butyl phosphate, TBP)作萃取剂从酸性溶液中萃取 Am^{3+} , Pu^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} 等离子,在相同条件下,其分配比要比使用正十二烷为溶剂高一个数量级。

2.2 提高离子液体在萃取分离金属离子效率的方法

用普通的离子液体萃取金属离子,如不采取任何措施,则金属离子的分配系数 D (离子液体中浓度/水中浓度)小于 1。提高 D 值的方法一般有

两种:一种是在离子液体的阳离子取代基上引入配位原子或配位结构,另一种方法是加入萃取剂。

2.2.1 在离子液体上引入配位原子萃取金属离子

文献^[13]报道的是负离子为 PF_6^- , 正离子为咪唑盐,在取代基上引入不同的配位原子或结构。例如在取代基上引入 S 原子 [1-丁基-3-(2-乙硫醚基)乙基咪唑阳离子]、硫脲基团、脲基团,用于从水中萃取有毒金属离子 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 。同时研究了此类离子液体与 $(\text{bmim})\text{PF}_6$ (较便宜)以 1:1 组成的混合液的萃取效果,分配系数达 10^2 数量级。

2.2.2 加入萃取剂萃取金属离子

文献^[14]报道了在 6 种离子液体 [正离子为 $(\text{RR}'\text{im})^+$; 负离子有 2 种为 PF_6^- , 4 种为 NTf_2^-] 中加入冠醚 0.15 mol/dm^3 , 从水溶液中萃取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的研究,其中 4 种以 NTf_2^- 为负离子的离子液体的分配系数达 $10^3 \sim 10^4$ 数量级,但未报道所加冠醚的种类及溶解度等。文献详细报道了在离子液体中加入冠醚做萃取剂从水中萃取第 I、II 族金属离子如 Cs^+ , Sr^{2+} 的研究。所用离子液体有 3 种:为 $(\text{C}_n\text{mim})\text{PF}_6$ ($n=4,6,8$); 所用冠醚也有 3 种:18C6 (18 冠 6) 和 DTB-18C6 (4,4, -di-(tert-butyl)cyclohexano)-18-Crown-6)。当不加萃取剂时,离子的分配系数在 10^{-2} 数量级(水溶液 pH 值=1、7、13)。用憎水性最大的离子液体 $(\text{C}_8\text{mim})\text{PF}_6$ 与冠醚 DTB-18C6 (可与 Cs^+ , Sr^{2+} 形成 1:1 配合物)可得最大的分配系数为 10^2 , 而萃取机理还需进一步研究。文献^[15]中提到用离子液体 $(\text{bmim})\text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{mim})\text{PF}_6$ 作萃取相,用 PAN(1-吡啶偶氮基-2-萘酚)、TAN(1-噻唑偶氮基-2-萘酚)、卤素离子、拟卤素离子 (CN^- 、 OCN^- 、 SCN^-) 为萃取剂,从水中萃取 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 等离子。不用萃取剂时分配系数均小于 1。用 PAN、TAN 萃取 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 时, pH 值由 1-13, 分配系数 D 至少增大 2 个数量级。并详细研究了卤素离子、拟卤素离子对萃取 Hg^{2+} 离子的 D 的影响。

3 研究展望

离子液体是一种很有前途的绿色溶剂,其应用于金属离子萃取分离的研究虽然才几年的时间,但已受到人们的广泛关注,以后的研究应该从以下几个方面入手:

(1) 进一步研究合成新的离子液体并完善离子

液体的"绿色"性能。

(2) 离子液体用于萃取分离中反萃是一个难点。只有解决了反萃问题,才能解决离子液体的循环使用,并真正符合溶剂萃取的要求。解决反萃问题可以从寻找有效的反萃剂及简便可行的反萃方法入手。

(3)目前对于离子液体用于溶剂萃取的机理研究仍处于初步阶段,需要进一步对机理进行研究,机理的阐述有利于从源头上找到改进的方法和手段。

参考文献

- [1] 沈兴海,徐超.离子液体在金属离子萃取分离中的应用.核化学与放射化学.2006.8(28).
- [2] 张静.室温离子液体的研究进展.北京服装学院学报(自然科学版),2002.
- [3] 张鹏,杨奇.室温离子液体的研究进展.辽宁化工,2003.2(32).
- [4] 叶天旭,刘金河.离子液体的合成与应用研究进展.石油与天然气化工,2004.5(31).
- [5] 李宙雷,张玉梅.离子液体在溶解方面的研究进展.上海化工,2005.2(30).
- [6] 姜妲,尹振,翟玉春.离子液体及其研究进展.材料导报,2006.5(20).
- [7] 杨雅立,王晓化,寇元等.不断壮大的离子液体家族[J].化学进展,2003.15(6):471-476.

(上接第 29 页)

较长时间维持较高活性,复配菌株有序均衡的降解啤酒废水中的大分子物质,使有机物质得以较为彻底的释放从而高效的处理啤酒废水。

参考文献

- [1] 石锦慎.啤酒工业废水的处理与利用[J].中国资源综合利用,2009,27(4):39-40.
- [2] 岳秀萍,郁晓青.啤酒废水生物处理工艺的应用与发展[J].科技情报开发与经济.2007,17(12):178-180.
- [3] 高路.啤酒厂废水处理探讨[J].酿酒,2002,29(6):46-47.
- [4] Aitken M D.Waste Treatment Applications of Enzymes:Opportunities and Obstacles [J]. Chemical Engineerin Journal, 1993, 52: B49-B58.
- [5] Cadoret A,Conrad A,Block J C.Availability of Low and High Molecular Weight Substrates to Extracellular Enzymes in Whole and Dispersed Activated Sludges [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(1):179-186.
- [6] 韩洪军,刘旸,贾银川.一种啤酒工业废水的处理方法[Z].CN101265002,2008.
- [7] 徐开宇,蔡绍.水解酶处理废水技术研究综述[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2010,12(6):156-158.

- [8] 孙学文,赵锁奇,王仁安.离子液体在石油化工中的应用[J].石油化工,2002.31(10):855-857.
- [9] Dai S.,Ju Y H.,Barnes C E.Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids[J].J Chem Soc., Dal-ton Trans.1999,8:1 201-1 202.
- [10] Visser A E.Swatloski R P,Reichert W M, et al.Traditional Extractants in Nontraditional Solvents:Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids[J]. Ind EngChem Res,2000,39(10):3 596-3 604.
- [11] Hirayama N, Deguchi M ,Kawasumi H,et al.Use of 1-Alkyl-3-M ethylimidazolium Hexafluoro-phosphate Room Temperature Ionic Liquids asChelate Extraction Solvent W ith 4,4,4-Trifluoro-1-(2-Thienyl)-13-Butanedione[J]. Tala nta,2005,65(1):255-260.
- [12] Holbrey J D,Visser A E,Spear S K, et al.Mer-cury () Partitioning From Aqueous Solutions W ith a New Hydrophobic Ethylene-Glycol Func-tionalized Bis-Imidazolium Ionic Liquid[J].GreenChem ,2003,5(2):129-135.
- [13] VisserA E,Swadoski R1)R RD.ChemCommun,2001 [1]:135-136.
- [14] Dai S.,Ju YH.,Barnes C E.J Chem Soc DahonTram.1999(7):201-202.
- [15] 张景涛,朴香兰,束慎林.化工进展,2001.12:16-18.

- [8] 冀贞泉,刘洪俊,勾怀亮等.一种啤酒生产污水再生回用工艺技术[J].广州食品工业科技,1996,12(3):111-114.
- [9] 左永泉.啤酒工业废水污染危害及治理方法初探[J].江苏食品与发酵,2000,(2):18-22.
- [10] Zhou Jiangya,Yu Xiaojuan,Ding Cong et al. Optimization of phenol degradation by Candida tropicalis Z-04 using Plackett-Burman design and response surface methodology[J]. Journal of Environmental Sciences,2011,23(1):22-30.
- [11] Aravindan Rajendran,Anbumathi Palanisamy,Viruthagiri Thangavelu. Evaluation of Medium Components by Plackett-Burman Statistical Design for Lipase Production by Candida rugosa and Kinetic Modeling[J]. 生物工程学报,2008,24(3):436-444.
- [12] G. Annadurai. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan [J]. Bioprocess Engineering . 2000,23 (5):451-455.
- [13] 胡娜,许杨.Box-Behnke 法模拟黄曲霉 AS3.4408 最适产毒条件的研究[J]. 食品科技,2006,(7):43-47..
- [14] 杨华,姜永江.国产碱性脂肪酶的测定方法及特性研究[J].中国食品学报,2006,6(3):138-142.
- [15] 朱俭等编著.生物化学实验[M].上海科学技术出版社,1981.1-4.
- [16] 刘杰雄,陈号,陆雯等.淀粉酶高产菌株的筛选及其酶活的测定[J].食品工程,2010,(1):45-47.