

苯异硫脲基乙酸萃取钯的性能和机理的研究^{*}

栾天罡¹, 李焕然², 吴京洪², 朱晓文²

(1. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275;
2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 研究了苯异硫脲基乙酸 (PTHA) 用于 Pd (II) 的萃取分离性能, 包括萃取酸度、试剂用量、萃取容量、离子干扰等方面。ICP-AES 测定的结果表明: Al^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 一般贱金属离子不被萃取。红外光谱结果表明 PTHA 试剂中硫与 Pd (II) 配位, 斜率法求得试剂过量时 Pd 与 PTHA 的摩尔比为 1:4。该方法对钯的萃取分离具有好的选择性。

关键词: 苯异硫脲基乙酸; 钯; 溶剂萃取分离

中图分类号: O652.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0057-04

苯异硫脲基乙酸 (phenylthiohydantoic acid, 简称 PTHA), 结构式为: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。曾作为钴的沉淀剂, 用于测定和分离钴^[1]。用于贵金属元素的萃取分离的研究还未见报道。

我们合成了 PTHA, 研究了 PTHA 萃取光度法测定钯的方法及其萃取机理^[2]。结果表明, PTHA 萃取钯, 有很好的选择性。因此, 我们对 PTHA 对钯的萃取分离性能进行了研究。PTHA 应属于硫醚类 (R-S-R) 萃取剂, 但同时又含有羧基 ($-\text{COOH}$) 和氨基 ($-\text{NH}_2$) 的氨基酸结构。虽然, 该试剂具有多个配位基团, 但红外光谱研究表明配位原子只有 S, 在高酸度下萃取同样应具有良好的选择性。本文对钯的萃取酸度、试剂用量、萃取容量、离子干扰等方面进行了研究并对萃取机理进行了初步探讨, 红外光谱结果表明 PTHA 试剂中硫与 Pd (II) 配位, 试剂过量时斜率法求得 Pd 与 PTHA 的摩尔比为 1:4。ICP, AES 结果表明一般贱金属离子不被萃取, 该方法对钯的萃取分离具有良好的选择性。

1 实验部分

1.1 试剂的配制

Pd (II) 标准溶液: 准确称取 0.1671 g 氯化钯, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶解并稀释至 100 mL 容量瓶中, 得含钯 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 贮备液。取此贮备液, 分别用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 稀释, 配制含钯 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液。

PTHA 萃取剂: 自合成 PTHA^[3], 配成 $\varphi=1\%$ 乙醇溶液 (约为 $0.048 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3, 5-Br₂-PADAT 溶液: 称取 3, 5-Br₂-PADAT (5-[3, 5-二溴-2-吡啶) 偶氮]-2, 4-二氨基甲苯) 0.030 g 溶于 50 mL 乙醇中, 在 100 mL 棕色容量瓶中配成 $\varphi=0.03\%$ 乙醇溶液, 避光保存。

HCl 乙醇溶液: 500 mL 无水乙醇中加入盐酸 17 mL, 得 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 乙醇溶液。

硫脲 (TU) 水溶液: 称取 60.00 g 硫脲, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液稀释至 500 mL, 得饱和硫脲溶液。其它试剂均为分析纯。

1.2 仪器

721B 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂); UV 3200 紫外可见分光光度计 (日本 HITACHI 公司); 红外光谱仪 (SDX 型, 美国 NICOLET 公司); ICP-AES (ICAP-9000 型, 美国 Jarrell Ash Division 公司)。

1.3 萃取实验方法

取一定量的 Pd (II) 标准溶液于 60 mL 分液漏斗中, 加入盐酸溶液调节不同酸度, 水相体积 25 mL, 加入 $\varphi=1\%$ 的 PTHA 的乙醇溶液 2 mL, 摇匀, 5 min 后, 用乙酸丁酯 10 mL 萃取 2 min, 静置分层, 取水相 2~5 mL, 用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节至 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{H}^+]$, 水浴消化, 用 3, 5-Br₂-PADAT 乙醇分光光度法测定水相钯^[4], 差减法计算萃取率 E 和分配比 D :

$$E = \frac{m_o}{m_w} \times 100\%, \quad D = \frac{c_o(\text{Pd})}{c_w(\text{Pd})}$$

式中, m_o 为钯在有机相中的质量, m_w 为水相中钯的初始质量, $c_o(\text{Pd})$ 为有机相中钯的浓度, $c_w(\text{Pd})$ 为水相中钯的浓度。

* 收稿日期: 2001-11-26

基金项目: 中山大学青年教师科研启动基金资助项目

作者简介: 栾天罡 (1971-), 男, 博士, 讲师, E-mail: csltg@zsu.edu.cn

1.4 测定方法:

Pd (II) 的测定: 3, 5-Br₂-PADAT 乙醇分光光度法^[4] ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.05 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。取 Pd (II) ($\leq 10 \mu\text{g}$) 于 25 mL 比色管中, 加入 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 1.0 mL, 加入 3, 5-Br₂-PADAT 乙醇溶液 1.0 mL, 用水稀至 10 mL, $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热 5 min。冷却至室温, 加 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸-乙醇溶液 12 mL, 用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 稀释至刻度, 摇匀。以试剂空白为参比, 用 2 cm 比色皿在波长 600 nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 PTHA 对光度法测定水相中钯的影响

以萃取钯的相同条件萃取 PTHA 的试剂空白, 萃取后的水溶液 5.00 mL 于 25 mL 比色管中, 准确加入 $0 \sim 10.00 \mu\text{g}$ Pd, 按测定方法测定钯。吸光度几乎同试剂空白相等, 没有色阶变化, 说明在此条件下, 分配在水相中的 PTHA 严重干扰 Pd 的测定。样品需经消化处理破坏 PTHA 后方可测定。

2.2 水相待测样品的消化

取 5 mL 萃取后试剂空白的水相溶液于 25 mL 比色管中, 准确加入 $0 \sim 10 \mu\text{g}$ Pd (II), 用 NaOH 溶液调节至酸度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 加入一定量 H₂O₂, 水浴加热至小气泡赶尽, 再加入一定量 H₂O₂, 水浴加热至小气泡赶尽, 按 1.4 测定方法测定钯。

分别两次加入 0.5 mL 和 1.0 mL H₂O₂ 的消化, 得两条消化后的工作曲线, 1.0 mL 与标准曲线基本附合, 说明此消化方法对 Pd 的测定是可行的。故本文采用 1.0 mL $\varphi = 30\%$ H₂O₂ 进行消化

2.3 酸度对萃取钯的影响

加入 $100.0 \mu\text{g}$ Pd, 按试验方法, 在 $0.1 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸酸度范围内, 水相体积为 25 mL, 改变水相盐酸浓度, 加入 2.0 mL $\varphi = 1\%$ PTHA-乙醇溶液反应 5 min 后, 用 10 mL 乙酸丁酯分别萃取 2 min, 萃取情况见表 1。

表 1 酸度对萃取 Pd (II) 的影响

Tah 1 Effect of acidities on the extraction of Pd (II)

$\frac{c(\text{HCl})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}$	0.1	0.4	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
E / %	98.6	98.3	99.8	97.3	98.8	98.5	98.6	95.2

从表中实验结果可以得出, 在 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸度范围内, 可将 Pd (II) 定量萃取。适合的酸度范围比较宽, 在高酸度下萃取有利于提高选择性, 减少其它离子干扰。本文选用 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为

萃取酸度。

2.4 PTHA 试剂用量

按萃取方法, 固定 $50.0 \mu\text{g}$ Pd, 水相中各成份不变, 改变 PTHA 用量, 有机相体积保持为 10.00 mL, 结果见图 1。

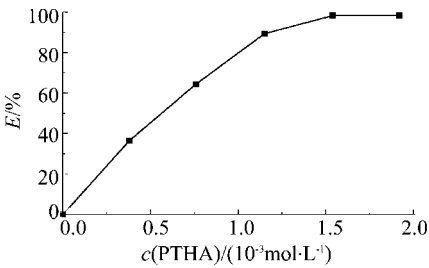


图 1 PTHA 用量对萃取 Pd (II) 的影响

Fig. 1 Effect of concentration of PTHA on the extraction of Pd (II)

如图 1, 随着 PTHA 浓度的增大, 萃取率增加, 当 PTHA 在水相中的浓度大于 $1.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可将 25 mL 水相中的 $50.0 \mu\text{g}$ Pd ($[\text{Pd}] = 1.90 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 定量萃取, 即 PTHA 浓度要过量 80 倍才能定量萃取。这与硫醚类萃取剂萃取 Pd 的结果相同^[4] (钯与硫醚类配体络合时, 试剂的浓度较大)。

2.5 萃取容量

按萃取方法, 在水相体积为 25 mL, 有机相体积为 10 mL 时, 改变加入 Pd 的量和 PTHA 用量。结果见表 2。由表中可看到, 随着 PTHA 的用量的增加, 钯萃取容量也增大, 当 PTHA 的用量达到 4 mL ($7.68 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 时, 可定量萃取 $300 \mu\text{g}$ Pd。

表 2 不同萃取剂用量的萃取容量

Tah 2 Extraction capacity of PTHA

$V(\text{PTHA})$ mL	$m(\text{Pd}) \mu\text{g}$							
	50	100	150	200	250	300	400	500
1.0	98.7	79.1	—	—	—	—	—	—
2.0	—	98.7	70.0	—	—	—	—	—
3.0	—	—	98.1	94.4	93.8	—	—	—
4.0	—	—	—	100.0	100.0	99.1	91	83

2.6 相比对萃取的影响

按实验方法, 改变水相和有机相的体积比, $50 \mu\text{g}$ Pd 加 1 mL PTHA, $100 \mu\text{g}$ 加 2 mL PTHA, 其它条件不变, 萃取结果如表 3。从表 3 可见, 增大有机相体积, 萃取率变化不大, 说明萃取率主要同试剂用量有关。

2.7 有机相中钯萃合物的测定

为了测定有机相中钯, 需要把有机相中的钯反萃入水相, 反萃试剂应比 PTHA 对钯有更强的络合

表 3 相比对Pd(II)萃取的影响
Tab 3 Effect of the volumes of *n*-butyl acetate and water on the extraction of Pd (II)

项目	V_o/V_w				
	5.00/25.00		10.00/25.00		10.00/20.00
<i>m</i> (Pd) /μg	50	100	50	100	100
<i>E</i> /%	98.6	96.8	100.0	98.7	96.7

能力, 本文实验过 $\varphi=50\% \text{ NH}_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$, $\rho=5\%$ 的硫代硫酸钠, $\rho=4\%$ 和 $\rho=8\%$ 的硫脲 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液各 10 mL 对含 $25 \mu\text{g}$ Pd (II) 的 5 mL 有机相进行反萃, PTHA 光度法测定有机相中钯的质量, 差减法计算反萃率, 结果见表 4。

表 4 不同反萃溶液的反萃情况 (25 μg Pd)
Tab 4 The extraction efficiency of different extraction systems

反萃溶液	①	②	③	④	⑤	⑥
<i>m</i> (Pd) /μg	0	0	0	13.6	22.18	23.60
反萃率 /%	0	0	0	54.5	88.7	95

① $\varphi=50\% \text{ NH}_3$; ② $\rho=5\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; ③ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$;
④ $\rho=4\%$ 硫脲; ⑤ $\rho=8\%$ 硫脲; ⑥ 饱和硫脲

PTHA-Pd 络合物比较稳定, 不能被前三种试剂反萃, 硫脲溶液可部分反萃, 且随着硫脲浓度的增加, 反萃率变大。因此, 可通过增加硫脲浓度和反萃次数来提高反萃率, 用饱和硫脲 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液对有机相进行反萃, 将萃取后的有机相与水相分离, 弃去水相, 往有机相中加入反萃液 10.00 mL, 震荡萃取 5 min, 反萃 2 次, 反萃率 $>95\%$ 。

由于萃合物较稳定, 反萃条件较苛刻。本文研究了将有机相中的 Pd-PTHA 络合物用过氧化氢氧化使 Pd 返回水相的反萃方法, 考虑到反萃后方便测定, 不宜选用过强氧化剂, 我们选用 H_2O_2 作氧化剂。实验表明 H_2O_2 常温下与有机相中络合物不反应, 水浴加热则络合物分解, 同时有机相挥发, Pd (II) 返回水相。

将萃取后的有机相 (乙酸丁酯) 与水相分离, 弃去水相, 有机相移入 25 mL 比色管中并加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 10.00 mL, 加入 2 mL H_2O_2 , 水浴加热至有机相挥发完全, 冷却至室温, 稀释至 25.00 mL, 取 5.00 mL, 按实验方法测定, 计算回收率。对 50 和 $100 \mu\text{g}$ Pd 的回收率分别为 96.6% 和 95.8% , 表明此方法可将钯定量回收。

2.8 其它金属离子的干扰

按萃取实验方法, 在水相中加入已知量的各种常见金属离子, 萃取后取部分萃余液, 经浓 HNO_3 消化处理, 用等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定其含量, 结果见表 5。

表 5 PTHA 乙酸酯对普通金属离子的萃取率
Tab 5 The extraction efficiency of common metal ions

干扰离子	加入量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	剩余量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取率 /%
Al^{3+}	30.5	30.0	1.6
Ca^{2+}	15.44	16.03	-3.8
Cu^{2+}	15.18	14.78	2.6
Co^{2+}	15.45	14.96	3.2
Fe^{3+}	10.48	9.91	5.4
Cr^{3+}	14.40	14.02	2.6
Cd^{2+}	112.8	109.0	3.3
Mg^{2+}	14.40	12.20	1.4
Ni^{2+}	16.40	15.90	3.0
Pb^{2+}	40.70	39.20	3.7
Zn^{2+}	189.3	183.0	3.2

ICP-AES 分析结果表明, 其它金属离子基本不被 PTHA-乙酸丁酯萃取, 说明了 PTHA-乙酸丁酯萃取体系有较高的选择性。

在其它重金属离子存在时, 萃取光度分析的研究结果表明^[2], 一定量贵金属离子 Ag (I), Pt (IV), Os (IV), Ru (I II), Rh (I II), Ir (IV) 共存时不干扰钯萃取。

2.9 萃合物结构的测定

由红外光谱的研究, PTHA 与 Pd 的络合物中只有 S 原子参与配位, 其它集团不参与络合物组成^[2], 因此可采用斜率法测定萃合物的组成。由于 PTHA 只有 S 原子参加配位, 设其配位数 *n*, 则配位方程式可表示为:

$$\text{PdCl}_4^{2-} + n(\text{PTHA}) = \text{PdCl}_{4-n}(\text{PTHA})_n + n\text{Cl}^-$$
$$\lg D = n \lg c(\text{PTHA}) + C$$

固定 *m* (Pd) 为 $50.0 \mu\text{g}$, HCl 浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变萃取剂 PTHA 的浓度, 按实验方法操作, 计算 $\lg D$, 当 PTHA 浓度较大时, 得斜率为 4.1, 即配合物中 Pd 与 PTHA 的摩尔比为 1 : 4; PTHA 浓度较低时, 形成不同络合比的萃合物, 与平衡移动法测定的结果一致^[2]。因此, 根据电荷平衡, 推测萃合物的结构为: $[\text{Pd}(\text{PTHA})_4]^{2+} \text{Cl}_2^-$ 。

参考文献:

[1] WETCHER F. Organic analytical reagents[M]. NewYork: Van Nostrand 1948: 136—137.
[2] 栾天罡, 李焕然, 何慧君, 等. 苯异硫脲基乙酸的合成及其萃取光度法测定钯[J]. 分析试验室, 1999, 18(2): 5—10.
[3] 黄慕琼, 康延璋. 氯化十四烷基二甲基苄基胺(Zeph)萃取富集 3,5-Br₂-PADAT-C₂H₅OH 分光光度法测定钯[J]. 分析化学, 1983, 11(9): 660—664.
[4] 王文明. 亚砷萃取 Pd (II) 的结构及性能研究[J]. 贵金属, 1990, 11(2): 1—5. (下转第 63 页)

+0.2 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF 体系中 Mg (II) 的扩散系数 $D_0=2.95\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和电荷传递系数 $\alpha=0.11$; Co (II) 在 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF 中的扩散系数为 $D_0=1.34\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和电荷传递系数为 $\alpha=0.24$;

(2) 室温下利用恒电位电解技术在铜电极上电沉积可得到 Mg-Co 合金膜, 其中 Mg 的质量分数为 6.39%~8.92%;

(3) 在沉积体系中加入少量尿素, 利用恒电位电解技术沉积得到 Mg-Co 合金膜中 Mg 的质量分数为 10.74%~18.73%。

参考文献:

[1] LIU G K, YU Q X, YANG Q Q. A study on preparation of

rich yttrium magnesium middle alloy by codeposition al electrolysis molten salt[J] . J Electrochem Soc, 1985, 132(6): 352.

[2] CATHRO K J, DEUTSCHER R L, SHARMA R A. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride[J] . J Appl Electrochem, 1997, 27: 404.

[3] ATKINS P W. Physical Chemistry[M] . 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998: 936.

[4] CONNOR J H, REID Jr W E, WOOD G B. Electrodeposition of metals from orgnic solutions[J] . J Electrochem Soc, 1957, 104(1): 38—41.

[5] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods[M] . New York: John Wiley and Sons Inc, 1980: 222, 223.

[6] 刘鹏. 非水体系电沉积稀土—铁族合金薄膜的研究 [D] . 广州: 中山大学, 1998.

Electrodeposition of Mg-Co Alloy in DMF

WANG Jian chao¹, HE Feng rong², LIU Guan kun², TONG Ye xiang²

(1. Department of Chemisty, Qinghai Nomal University, Xining 810008, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The cyclic voltammetry was used to study the electrochemical behaviours of Mg (II) and Co (II) in 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF, 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.10 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF and 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂+0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF systems on Pt and Cu electrodes. Smooth, adhesive, uniform and metallic luster Mg-Co alloy films were prepared by potentionstatic electrolysis on Cu substrates with deposition potential ranging from -2.40 V to -3.00 V (vs. SCE) . The Mg mass concentration in the alloy films ranges from 10.74% to 18.73% analysed by EDAX. Their surface morphologies are investigated by scanning electron microscopy. According to the analysis by XRD, the alloy films are amorphous.

Key words: Mg-Co alloy; potentionstatic deposition; dimethylformamide

(上接第 59 页)

The Solvent Extraction of Palladium with Phenylthiohydantoic Acid

LUAN Tian gang¹, LI Huan ran², WU Jing hong², ZHU Xiao wen²

(1. School of Life Sciences, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Phenylthiohydantoic acid (PTHA) is prepared and the extraction separation of palladium is studied. The optimum conditions of extraction and reextraction of Pd (II) have been investigated. The results of ICP-AES showed that the common metal ions are not extracted. This method can be used to sepearate palladium from common metals with good selectivity.

Key words: phenylthiohydantoic acid; palladium; sovlent extraction