

二-(2-乙基己基)-磷酸与 C_{5~7}羟肟酸自 硫酸介质中协同萃取 Ga³⁺ 研究*

石太宏¹, 汤 兵²

(1. 中山大学环境科学系, 广东 广州 510275; 2. 广东工业大学环境资源系, 广东 广州 510641)

摘 要: 研究了从硫酸介质中用二-(2-乙基己基)-磷酸(D₂EHPA, H₂A₂, P₂₀₄)与 C_{5~7}羟肟酸(HR)协同萃取 Ga³⁺ 的影响因素及其机理, 经斜率法和饱和容量法确定了 Ga³⁺ 萃合物的组成, 计算了其表观平衡常数. 并利用红外光谱探讨了萃合物的结构. 结果发现, 在高酸度 H₂SO₄ 介质中体系有明显的正协萃效应. Ga³⁺ 离子的萃取率显著提高. 其机理是以离子交换的形式进行的, 萃合物的结构式为 Ga(HA₂)₂.

关键词: Ga; 二-(2-乙基己基)-磷酸; C_{5~7}羟肟酸; 协同萃取

中图分类号: O652.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0108-04

有关镓离子的萃取及其机理, 国内外学者研究报道不少, 但主要集中在盐酸介质中^[1]; 在高酸度的 H₂SO₄ 介质中, 由于 Ga³⁺ 离子难以与硫酸根离子形成络阴离子, 其萃取率低, 因而对于其萃取及机理的研究较少. 至于利用协萃体系在 H₂SO₄ 介质中的萃取 Ga³⁺ 及其机理研究则未见有文献报道.

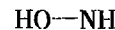
实际在锌生产过程中, Ga³⁺ 离子存在于 H₂SO₄ 介质中, 在回收金属镓时必需将 Ga³⁺ 离子从 H₂SO₄ 介质中转入盐酸介质中再加以萃取回收^[1]. 所以研究直接从 H₂SO₄ 介质中的萃取及回收 Ga³⁺ 就具有很现实的实际意义. 用 D₂EHPA + C_{5~7}羟肟酸组成的协萃体系自 H₂SO₄ 介质中萃取 Ga³⁺ 的研究至今未见有文献报道. 考虑到 C_{5~7}羟肟酸属于含有 C=O 和 N—OH 基团的螯合类萃取剂^[2], 分子中 O、N 原子有孤电子对, 能与有空电子轨道的 Ga³⁺ 离子形成配位键, 可能会提高 Ga³⁺ 的萃取率. 适合硫酸体系, 本文选择含 5~7 个碳原子的羟肟酸与 D₂EHPA 对镓进行协萃研究. 以期能实现直接从硫酸介质中萃取回收金属镓.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 P₂₀₄(D₂EHPA)为上海有机所研制, 质量分数 $w > 98.5\%$, 密度 0.91 g/cm^3 ; C_{5~7}羟

肟酸(oximine acid)为沈阳铁岭冶金选矿药剂厂生产, 含 N 质量分数为 8.1% , 密度 0.98 g/cm^3 (25°C); 平均相对分子质量 $M_r = 112.9$, C_{5~7}羟肟酸的结构式如下:



肟酸的结构式如下: $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ (R = 5~7 个碳原子基团), 煤油为民用煤油, 其余试剂均为分析纯.

1.1.2 Ga³⁺ 溶液制备 准确称量取纯 Ga₂O₃ (北京化工厂生产), 用 H₂SO₄ 配制成溶液, 用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节所需的 pH 值.

1.1.3 仪器 RFX-65 型红外光谱仪, 美国 Analyst 公司; 721 型分光光度计, 上海分析仪器厂; pH-3 型酸度计, 上海雷磁分析仪器厂.

1.2 实验与分析方法

在有刻度的分液漏斗中加入一定量的含 Ga³⁺ 离子溶液, 调节水相 pH 值并固定有机相中 D₂EHPA 和 C_{5~7}羟肟酸的浓度, 相的体积比 V(A):V(O) = 1:1, 在室温下振荡 30 min, 静置分层后, 取水相用罗丹明 B 分光光度法分析 Ga³⁺ 的浓度, 并按下式计算分配比及萃取率^[2]:

$$D = c_a/c_b = (c_0 - c_b)/c_b$$

$$E = c_a/c_0 \times 100\% = (c_0 - c_b)/c_0 \times 100\%$$

式中, D 为分配比, E 为萃取率, c_a 为平衡有机相中金属离子浓度; c_b 为平衡水相中金属离子浓度; c_0 为原始水相中金属离子浓度, 浓度单位均为 mol/L.

* 收稿日期: 2000-07-01; 作者简介: 石太宏 (1963-), 男, 博士, 讲师.

2 结果与讨论

2.1 D₂EHPA 与 C₅₋₇羟膦酸对 Ga³⁺ 离子的正协同萃取

Ga³⁺ 为 0.001 0 mol/L 的溶液在不同 pH 时(用 H₂SO₄ 调节),单独用 P₂₀₄ (H₂A₂)、C₅₋₇羟膦酸(HR)以及用二者组成的协萃体系进行萃取实验,结果见表 1。

表 1 H₂A₂、HR 和 H₂A₂ + HR 萃取 Ga³⁺ 的 $D^{(1)}$

Tab.1 Distribution ratios for extraction of Ga³⁺ with H₂A₂, HR and H₂A₂ + HR

pH	D		
	H ₂ A ₂	HR	H ₂ A ₂ + HR
0.00	0.000 14	0.013 5	0.295
0.51	0.049	1.470	29.51
0.98	0.151	10.22	741.3
1.48	5.130	47.86	8 317

1) 各萃取剂的浓度均为 0.20 mol/L

由表 1 可看出, D₂EHPA 与 C₅₋₇羟膦酸混合后萃取镓离子的分配比远大于单独使用 D₂EHPA 或 C₅₋₇羟膦酸的分配比之和,即 P₂₀₄ 与 C₅₋₇羟膦酸组成的协萃体系,在硫酸介质中对 Ga³⁺ 的萃取具有明显的正协同萃取效应。

2.2 DEHPA 单独萃取 Ga 萃合物组成的确定

根据文献 [2], D₂EHPA 单独萃取 Ga³⁺ 的反应式为:

$$\begin{aligned} \text{Ga}_{(a)}^{3+} + n(\text{HA})_{2(0)} &= \\ \text{GaA}_m(\text{HA})_{2n-m(0)} + m\text{H}^+ \\ K_A &= \frac{[\text{H}^+]^m \cdot [\text{GaA}_m(\text{HA})_{2n-m}]_{(0)}}{[\text{Ga}^{3+}]_{(a)} \cdot [(\text{HA})_2]_{(0)}^n} \\ D &= \frac{[\text{GaA}_m(\text{HA})_{2n-m}]_{(0)}}{[\text{Ga}^{3+}]_{(a)}} \end{aligned}$$

两边取对数得:

$$\lg D = \lg K_A + n \lg [(\text{HA})_2]_{(0)} + m \text{pH} \quad (1)$$

2.2.1 m 值的确定 固定初始 $[\text{Ga}^{3+}] = 0.001$ mol/L, 有机相 P 初始浓度为 0.2 mol/L, 相的 $V(\text{A}):V(\text{O}) = 1:1$. 因为 $[\text{Ga}^{3+}] \ll [(\text{HA})_2]$, 可视 $[(\text{HA})_2]$ 为恒定值, 所以, 从 (1) 式知: $\lg D$ 与 pH 呈线性关系, 直线斜率为 m , 实验结果如图 1a, 由图 1 得 $m = 3$ 。

2.2.2 n 值的确定 固定 $[\text{Ga}^{3+}]_0 = 0.001$ mol/L, pH = 0.98, 改变有机相中 D₂EHPA 的浓度, 从 (1) 式可知, 以 $\lg D$ 对 $\lg [(\text{HA})_2]$ 作图, 所

得直线斜率应为 n (图 1b). 由图 1b 可看出, 直线斜率为 3, 即 $n = 3$ 。

2.2.3 SO_4^{2-} 对萃取 Ga³⁺ 的影响 由于溶液中存在大量 SO_4^{2-} , 所以在探讨其萃合物组成时, 必须确定 SO_4^{2-} 是否参加配位, 为此, 测定了不同 SO_4^{2-} 浓度时 Ga³⁺ 的萃取率, 并以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{SO}_4^{2-}]$ 作图, 结果见图 1c. 从图 1c 可知, $\lg D$ 对 $\lg [\text{SO}_4^{2-}]$ 为一直线关系, 且斜率为 0, 说明在萃取过程中 SO_4^{2-} 没有参加配位. 所以从试验结果得出, P₂₀₄ 单独萃取 Ga³⁺ 的萃合物组成为 $\text{GaA}_3(\text{HA})_3$ 萃合反应为

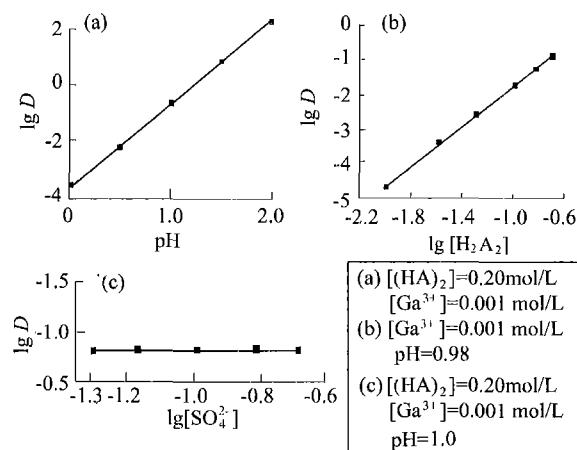


图 1 $\lg D$ 与 pH (a)、 $\lg [(\text{H}_2\text{A}_2)]$ (b) 及 $\lg [\text{SO}_4^{2-}]$ (c) 的关系图

Fig.1 Effect of pH (a), $[(\text{H}_2\text{A}_2)]$ (b) and $[\text{SO}_4^{2-}]$ (c) on distribution of Ga³⁺

2.3 D₂EHPA 与 C₅₋₇羟膦酸协萃 Ga³⁺ 的协萃络合物组成的确定

2.3.1 斜率法 对于 Ga³⁺/H₂SO₄-H₂O/H₂A₂-HR/煤油协萃体系, H₂A₂ 与 HR 协同萃取 Ga³⁺ 反应及其协萃平衡常数 K_s 和协萃分配比 D 可表示为:

$$\begin{aligned} \text{Ga}^{3+} + x(\text{HA})_{2(0)} + y\text{HR}_{(0)} &= \\ \text{Ga}^{3+}(\text{HA}_2)_x\text{R}_y_{(0)} + (x+y)\text{H}^+ \\ K_s &= \frac{[\text{Ga}(\text{HA}_2)_x\text{R}_y]_{(0)} \cdot [\text{H}^+]^{(x+y)}_{(a)}}{[(\text{HA})_2]_{(0)}^x \cdot [\text{HR}]_{(a)}^y} \quad (2) \end{aligned}$$

$$D = \frac{[\text{Ga}(\text{HA}_2)_x\text{R}_y]_{(0)}}{[\text{Ga}^{3+}]_{(a)}} \quad (3)$$

合并 (2)、(3) 两式, 并取对数得:

$$\lg D = \lg K_s + x \lg [H_2A_2] + y \lg [HR]_{(0)} + (x + y) \text{pH} \quad (4)$$

根据(4)式,先恒定 $[H_2A_2]$ 、pH,改变 $[HR]$ 测定 D ,并作 $\lg D$ 与 $\lg [HR]$ 关系图(2a)图,同理作出 $\lg D$ 与 $\lg [H_2A_2]$ 图,实验结果如图2b所示.从图中分别得出 $x = 1, y = 2$.图2c为恒定 $[H_2A_2]$ 、 $[HR]$ 时试验得出的 $\lg D$ 与pH图,图2c中直线斜率: $x + y = 3$,进一步证实了(4)式.

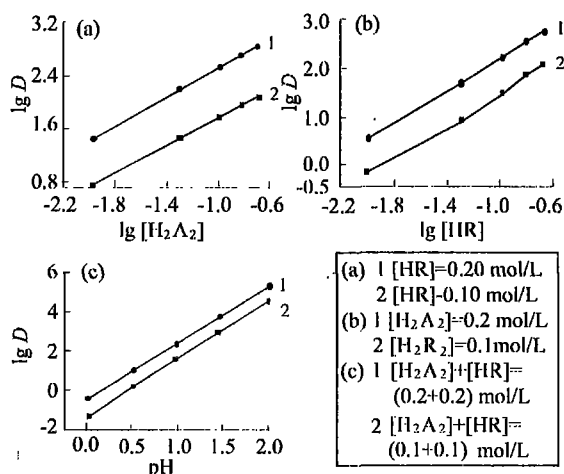


图2 $\lg D$ 与 $\lg [H_2A_2]$ (a)、 $\lg [HR]$ (b) 及 pH (c) 的关系图

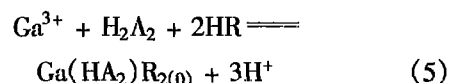
Fig.2 Effect of $[H_2A_2]$ (a), $[HR]$ (b) and pH (c) on distribution ratios for extraction of Ga^{3+}

2.3.2 饱和容量法 用20 mL含0.05 mol/L P_{204} + 0.10 mol/L C_{5-7} 羟肟酸的煤油混合液与100 mL含0.05 mol/L Ga^{3+} 溶液进行多次萃取,直到水相中 Ga^{3+} 浓度不变,有机相达到饱和(见表2),所得的饱和 Ga^{3+} 容量为1.001 mmol,故饱和萃取时 Ga^{3+} 与 P_{204} 、 C_{5-7} 羟肟酸的摩尔比为1:1:2,与斜率法一致.

表2 P_{204} 和 C_{5-7} 羟肟酸对 Ga^{3+} 的饱和萃取
Tab.2 The saturation extraction of Ga^{3+} with P_{204} and C_{5-7} oxime acid

萃取时间/h	Ga^{3+} 萃取量 mmol	Ga^{3+} 总萃取量 mmol
0.5	0.613	0.613
1	0.231	0.844
2	0.127	0.971
5	0.026	0.997
24	0.004	1.001
48	0.000	1.001

由上述斜率法及饱和容量法实验结果可知, P_{204} 和 C_{5-7} 羟肟酸自硫酸介质中协萃 Ga^{3+} 的反应如下式,即萃合物的组成为 $Ga(HA_2)R_2$.



2.4 K_A 及 K_s 的计算

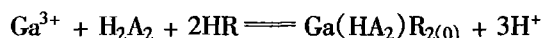
根据(5)式由图书实验数据测定不同萃取剂浓度, pH值下 Ga^{3+} 的 D_s 求得的表现平衡常数: $\lg K_s = 1.39$, $K_s = 24.55$;同理,根据(2)式及图1a实验数据,求得 D_2EHPA 单独萃取 Ga^{3+} 离子的表现平衡常数: $\lg K_A = -1.806$, $K_A = 1.56 \times 10^{-2}$,显然, $K_s \gg K_A$,这就再次定量地证明 D_2EHPA 和 C_{5-7} 羟肟酸组成的协萃体系萃取 Ga^{3+} 离子有正协萃作用.

2.5 协萃络合物的红外光谱分析

比较萃取剂 D_2EHPA 和 C_{5-7} 羟肟酸及萃合物的红外光谱图(图略),在萃取剂 $D_2EHPA + C_{5-7}$ 羟肟酸的红外光谱图上,波数为1644.98、3210 cm^{-1} 处的特征吸收峰,分别为 C_{5-7} 羟肟酸的C=O和-OH的振动吸收峰;1218.79和2362 cm^{-1} 分别为 D_2EHPA 的P=O键和P-OH键的振动吸收峰.但在萃合物的红外光谱图上,3210 cm^{-1} 处的吸收峰消失,1644 cm^{-1} 处吸收峰向低波数方向位移(1610 cm^{-1}),说明 C_{5-7} 羟肟酸中的-N-OH和C=O键都在萃取反应中与 Ga^{3+} 发生了作用使羟基在萃合物中消失,C=O键变弱;而在波数为2362.37 cm^{-1} 处的吸收峰也消失,1218 cm^{-1} 处P=O键吸收峰向低波数方向位移(1203.36 cm^{-1}),说明在萃取反应中 D_2EHPA 的--P-OH键与P=O键与 Ga^{3+} 发生作用,考虑到 D_2EHPA 与在煤油中以二聚体形式 H_2A_2 存在,结合文献[3~5]中给出 Ga^{3+} 的配位数和反应式(5),因此,可以认为 D_2EHPA 与 C_{5-7} 羟肟酸协同萃取 Ga^{3+} 时,协萃络合物的结构可能是: D_2EHPA 中的P=O键和P-OH键和 C_{5-7} 羟肟酸分子中的-N-OH和C=O键与 Ga^{3+} 配位形成的多元配合物.

3 结 论

D_2EHPA 和 C_{5-7} 羟肟酸在 H_2SO_4 介质中单独萃取 Ga^{3+} 时都难有满意的效果,但两者组成的协萃体系,则有较强的正协萃效应.其机理是以离子交换的形式进行的.协萃反应为:



协萃平衡常数为 24.55, 远大于单独用 D₂EHFA 萃取 Ga³⁺ 离子时的萃取平衡常数 0.0156. 根据红外光谱分析, 萃取剂 D₂EHFA 的 P—OH, P=O 键和 C₅₋₇羟肟酸的 N—OH、C=O 均与 Ga³⁺ 配位.

参考文献:

[1] 周令治, 田润苍. 全萃取法从锌浸出渣中回收铜、锗、

镓的研究[J]. 稀有金属, 1981, 5(6): 7-14.

[2] 李沅英, 龚孟谦, 杨燕生. 无机分离过程化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 1993. 156.

[3] 王耐冬, 徐青君, 陈义镛. 镓在氨基吡啶树脂上的吸附行为及机理[J]. 高等学校化学学报, 1989(10): 863-867.

[4] 袁承业. 溶剂萃取应用的新进展[J]. 化学通报, 1977(2): 22-32.

[5] 陈瑞学. P₂₀₄萃取镓分族元素的微观机理[J]. 稀有金属, 1984, 8(3): 66-71.

Synergistic Extraction of Ga³⁺ from Sulfuric Acid Medium with D₂EHFA and C₅₋₇ Oximine Acid

SHI Tai-hong¹, TANG Bing²

(1. Department of Envir. Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China

2. Department of Envir. and Resources Engineering, Guangdong University of Tech., Guangzhou 510090, China)

Abstract: This paper studied the extraction mechanism of Ga³⁺ from sulfuric acid medium with positive synergistic extractant D₂EHFA and C₅₋₇ oximine acid. The composition of the extractive obtained was determined by the slope method and the saturation extraction capacity method. The extraction equilibrium constant was also calculated. The infrared absorption spectrum of the extractive compound was studied.

Keywords: gallium; D₂EHFA; C₅₋₇ oximine acid; synergistic extraction

(上接第 104 页)

Discovery of Early Ordovician Acritarchs from the Ningguo Formation in Yushan Area, Jiangxi Province, and Its Geological Significance

XU Wan-hong¹, YOU Jian-ju²

(1. Department of Geography, Huizhou University, Guangdong, Huizhou 516015, China;

2. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A well-preserved acritarchs assemblage was discovered in the *Etagraptus approximatus* zone of the Ningguo Formation in Yushan County, Jiangxi Province, and 23 species belonging to 12 genera were recognized for the first time. Three representative genera, *Stelliferidium*, *Polygonium*, *Michrystidium*, amounting to 77.4%, with the frequently occurrence of *Multiplicisphaeridium*, *Caldariola*, *Baltisphaeridium*, *Pteinosphaeridium* and *Tetraniveum arenigum*, seem to indicate the studied assemblage belongs to the Arenig age, which is basically in accordance with the age indicated by graptolites.

Keywords: acritarchs; Early Ordovician; graptolite zone; Yushan area, Jiangxi Province, China