

功能化离子液体的合成与萃取性能研究

涂盛辉^{1,2}, 张超^{1,2*}, 张志文¹

(1.南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031;

2.鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要:以1-乙基咪唑、溴代正丁烷和四氟硼酸钠为原料,采用两步合成法制得目标产物1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐,通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹HNMR)对目标产物进行表征。分别探究了1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐-双硫脲、双硫脲-氯仿3种体系对废水中的Pb²⁺、Cd²⁺的萃取效率,结果表明,在最佳条件下,1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐-双硫脲体系的萃取效率最好;在该体系中探究了温度、pH、萃取时间、离子初始浓度等对废水中Pb²⁺、Cd²⁺萃取效率的影响,结果表明,在最佳条件下,1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐-双硫脲体系对废水中Pb²⁺、Cd²⁺萃取效率分别为94%、83%。

关键词:离子液体;表征;金属萃取;双硫脲

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0103-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.023

Synthesis of functional ionic liquid and its extraction properties

TU Sheng-hui^{1,2}, ZHANG Chao^{1,2*}, ZHANG Zhi-wen¹

(1.School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2.Key Laboratory of the Ministry of Education for Environment and Resource Utilization in Poyang Lake, Nanchang 330047, China)

Abstract: 1-Vinyl-3-butylimidazole tetrafluoroborate [BVIM][BF₄] is synthesized by a two-step synthesis method with 1-vinylimidazole, N-butyl bromide and sodium tetrafluoroborate as raw materials, and characterized by FT-IR and ¹HNMR. The effects of three extraction systems including [BVIM][BF₄], [BVIM][BF₄]-dithizone, dithizone-chloroform respectively in extracting Pb²⁺ and Cd²⁺ in wastewater are studied. The result indicates that the [BVIM][BF₄]-dithizone system can generate the best extraction effect under optimum conditions. The influences of temperature, pH, extraction time and initial ion concentration on the efficiency in using the [BVIM][BF₄]-dithizone system to extract Pb²⁺ and Cd²⁺ from wastewater are investigated. The extraction efficiencies of Pb²⁺ and Cd²⁺ in wastewater are 94% and 83% respectively by using [BVIM][BF₄]-dithizone.

Key words: ionic liquid; characterization; metal extraction; dithizone

工业生产过程中会产生大量工业废水,其中含有重金属的废水一直是关注的焦点^[1]。重金属具有的毒性对人类和生态会造成巨大危害^[2]。因此,寻找一种有效的重金属废水的处理方法既能避免重金属流入自然对生态造成威胁,又能回收利用重金属^[3]。目前处理重金属废水主要有化学法、生物法、物理法,3种方法都有各自局限性,成本费用较高,最主要的是在处理过程中对环境的污染大^[4]。

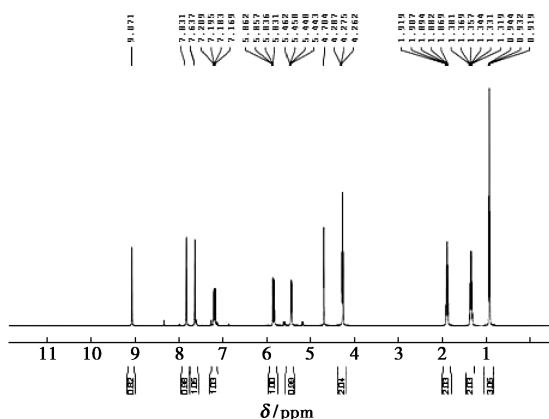
离子液体具有可测蒸气压低、不易挥发、稳定性好、不易燃、溶解能力强等优点,在有机化学、电化学、分离、材料等众多领域都有较为广泛的应用^[5]。

相比传统溶剂,离子液体能更好地避免环境污染问题^[6]。Vidal等^[7]研究了阴离子为PF₆⁻与BF₄⁻的离子液体对金属离子的萃取效率,结果表明萃取效率较高。大多数研究都是以烷基类咪唑六氟磷酸盐萃取金属离子,而对黏度和疏水性较低的四氟硼酸盐离子液体研究较少。在离子液体中增加官能团可满足功能化离子液体的特定需求^[8-9]。Wei等^[10]研究了在离子液体中加入螯合剂双硫脲,金属离子与双硫脲形成络合物后从水中萃取到离子液体中,结果表明,该体系萃取率高,具有很好的应用前景。因此,笔者选用合成1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐([BVIM][BF₄])离子液体,并探究在1-乙基-

收稿日期:2018-07-30;修回日期:2019-02-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31660482,51162022)

作者简介:涂盛辉(1964-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为废水处理及固体废弃物处理,tshnc@163.com;张超(1993-),男,硕士研究生,研究方向为废水处理,通讯联系人,458202654@qq.com。

图2 [BVIM][BF₄]的¹H NMR图

现,各峰面积、化学位移及峰的个数与目标离子液体的氢谱数据基本相一致,进一步说明产物就是[BVIM][BF₄]

3 萃取实验

3.1 评价依据

通过 ICP 测定溶液中金属离子的质量浓度,用萃取率来说明萃取能力的大小,萃取率计算式为^[13]:

$$D(\text{萃取率}) = [(C_{0(\text{原始})} - C_{i(\text{萃取后})}) / C_{0(\text{原始})}] \times 100\%$$

3.2 萃取体系的选择

配制 20 mg/L 的 Pb²⁺ 和 20 mg/L Cd²⁺ 溶液,量取 30 mL Pb²⁺ 金属溶液和 30 mL Cd²⁺ 金属溶液,分别滴入[BVIM][BF₄] 2 mL、[BVIM][BF₄] (2 mL)-双硫脲(0.01 g)、氯仿(2 mL)-双硫脲(0.01 g) 3 种体系,在常温条件下,于磁力搅拌器中反应 1 h,通过 ICP 测定金属离子质量浓度,计算萃取率,结果如表 1 所示。

表1 各体系对 Pb²⁺、Cd²⁺ 萃取率

金属离子	萃取体系		
	[BVIM][BF ₄]	[BVIM][BF ₄]- 双硫脲	氯仿- 双硫脲
Cd ²⁺ 萃取率/%	9	76	50
Pb ²⁺ 萃取率/%	14	86	63

由表 1 可以看出,3 种体系中对 Pb²⁺、Cd²⁺ 萃取效率的大小为:[BVIM][BF₄]-双硫脲>氯仿-双硫脲>[BVIM][BF₄],并且萃取 Pb²⁺ 效率高于萃取 Cd²⁺ 效率。[BVIM][BF₄] 体系萃取效率低是因为 [BVIM][BF₄] 黏度较大,界面传质阻力较大,影响萃取率。而[BVIM][BF₄]-双硫脲体系萃取效率高

是因为双硫脲能在溶液中与金属离子形成络合物,随之转移到有机相中,螯合剂双硫脲能够有效降低传质过程中的界面阻力,从而有效地提高萃取效率。氯仿-双硫脲体系萃取效率低于[BVIM][BF₄]-双硫脲体系是因为离子液体的极性远高于氯仿的极性,由相似相溶原理,双硫脲与金属离子形成的络合物在离子液体的分配系数远大于氯仿,因此氯仿-双硫脲体系萃取率降低。而萃取 Pb²⁺ 效率高于萃取 Cd²⁺ 效率是因为双硫脲与 Pb²⁺ 的络和常数大于 Cd²⁺ 的络和常数。因此,通过在离子液体中加入双硫脲为探究主体,进一步探究其他条件对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 萃取效率,得出最佳的萃取条件。

3.3 离子液体种类对萃取金属的影响

配制 20 mg/L 的 Pb²⁺ 和 20 mg/L Cd²⁺ 溶液,量取 30 mL Pb²⁺ 金属溶液和 30 mL Cd²⁺ 金属溶液,分别滴入[BMIM][BF₄] (2 mL)-双硫脲(0.01 g)、[BVIM][BF₄] (2 mL)-双硫脲(0.01 g)、[BVIM][Br] (2 mL)-双硫脲(0.01 g) 3 种体系。在常温条件下,磁力搅拌器中反应 1 h 后,通过 ICP 测定金属离子质量浓度,计算萃取率。离子液体种类对萃取金属的影响如表 2 所示。

表2 各离子液体种类对 Pb²⁺、Cd²⁺ 萃取率

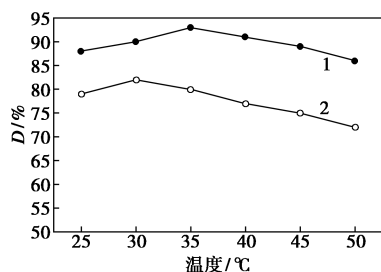
金属离子	离子液体种类		
	[BMIM][BF ₄]- 双硫脲	[BVIM][BF ₄]- 双硫脲	[BVIM][Br]- 双硫脲
Cd ²⁺ 萃取率/%	62	76	56
Pb ²⁺ 萃取率/%	68	86	65

由表 2 可以看出,同时加入双硫脲时,离子液体种类对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 萃取率的大小为[BVIM][BF₄]-双硫脲>[BMIM][BF₄]-双硫脲>[BVIM][Br]-双硫脲,而且萃取 Pb²⁺ 效率高于萃取 Cd²⁺ 效率。其主要原因是离子液体的疏水性,[BVIM][BF₄] 离子液体与 [BMIM][Br] 离子液体相比,咪唑阳离子中含有烯基取代基,由于烯基取代基的咪唑阳离子疏水性强^[14];而阴离子 BF₄⁻ 疏水性大于 Br⁻, Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 更倾向疏水性,故疏水性最强的 [BVIM][BF₄] 离子液体萃取 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 最强。因此以 [BVIM][BF₄]-双硫脲体系为研究对象,得到最佳萃取条件。

3.4 温度对萃取金属的影响

将 0.01 g 双硫脲试剂加入 2 mL [BVIM][BF₄] 离子液体中,形成 [BVIM][BF₄]-双硫脲体系,随后加入 30 mL 20 mg/L Pb²⁺ 离子溶液,控制 pH=6,磁

力搅拌 1 h, 在温度为 25、30、35、40、45、50℃ 进行实验, 用 ICP 测定金属浓度, 得到 Pb^{2+} 萃取率。相同实验条件下, 得到 Cd^{2+} 萃取率。温度对萃取率的影响如图 3 所示。



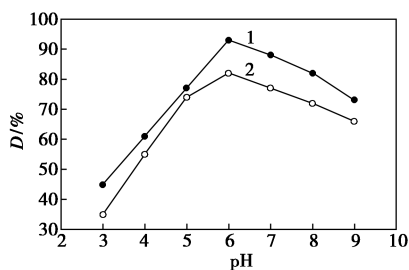
1— Pb^{2+} 的萃取率; 2— Cd^{2+} 的萃取率

图 3 温度对萃取率的影响

由图 3 中可以看出, 随着温度的升高, 萃取率随之升高, 35℃ 时 Pb^{2+} 的萃取率最大, 30℃ 时 Cd^{2+} 的萃取率最大, 继续升高, 萃取率降低。温度升高金属离子的热运动速率加快, 提高了反应速率, 导致金属离子更有效地进入有机相, 从而萃取率提高; 随着温度的继续升高, 螯合剂双硫脲与金属离子形成的络合物不稳定, 使萃取率降低, 因此, 萃取 Pb^{2+} 最佳温度为 35℃, 萃取 Cd^{2+} 的最佳温度为 30℃。

3.5 pH 对萃取金属的影响

将 0.01 g 双硫脲试剂加入 2 mL 的 [BVIM] [BF₄] 离子液体中, 形成 [BVIM] [BF₄] - 双硫脲体系, 随后加入 30 mL 20 mg/L Pb^{2+} 离子溶液, 控制温度为 35℃, 磁力搅拌 1 h, 在 pH 为 3、4、5、6、7、8、9 时进行实验, 用 ICP 测定金属浓度, 得到 Pb^{2+} 的萃取率。保持其他实验条件不变, 控制温度为 30℃, 得到 Cd^{2+} 萃取率。pH 对萃取率的影响如图 4 所示。



1— Pb^{2+} 的萃取率; 2— Cd^{2+} 的萃取率

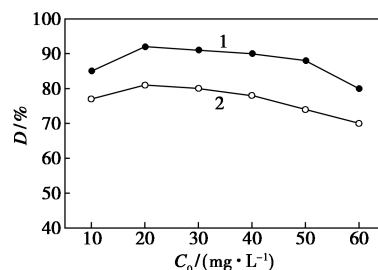
图 4 pH 对萃取率的影响

由图 4 可以看出, 随着 pH 的升高, 萃取率随之升高, pH=6 时萃取率最大, pH 继续升高, 萃取率下降。开始时, 随着 pH 的升高, 螯合剂双硫脲的电离程度加快, 更好的与金属离子形成络合物, 从而萃取

率升高; 当 pH 继续升高时, 由于部分金属离子开始沉淀, 萃取率随之降低, 因此, 萃取 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 最佳 pH 为 6。

3.6 金属的初始质量浓度对萃取金属的影响

将 0.01 g 双硫脲试剂加入 2 mL 的 [BVIM] [BF₄] 离子液体中, 形成 [BVIM] [BF₄] - 双硫脲体系, 随后加入 30 mL 20 mg/L Pb^{2+} 离子溶液, 控制 pH=6, 温度为 35℃, 磁力搅拌 1 h, 在 Pb^{2+} 离子溶液质量浓度为 10、20、30、40、50、60 mg/L 条件下进行实验, 用 ICP 测定金属浓度, 得到 Pb^{2+} 萃取率。保持其他实验条件不变, 控制温度为 30℃, 得到 Cd^{2+} 萃取率。金属的初始质量浓度对萃取率的影响如图 5 所示。



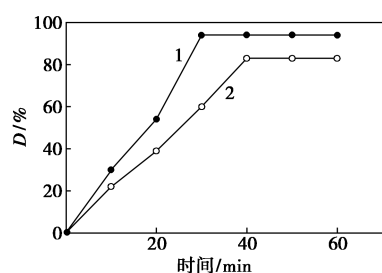
1— Pb^{2+} 的萃取率; 2— Cd^{2+} 的萃取率

图 5 金属的初始质量浓度对萃取率的影响

由图 5 可以看出, 随着金属初始质量浓度的升高, 萃取率先缓慢升高后下降, 金属初始质量浓度为 20 mg/L 时萃取率最大。在 10~20 mg/L, 金属初始浓度升高, 金属离子与螯合剂双硫脲形成络合物的速率加快, 从而萃取率升高; 在 20~40 mg/L, 萃取率有所下降但变化不大; 在 40~60 mg/L, 萃取率下降明显。这是由于螯合剂双硫脲与金属离子络合程度达到饱和, 且 Pb^{2+} 与 Cd^{2+} 最大络合量也不相同, [BVIM] [BF₄] - 双硫脲 (2 mL-0.01 g) 体系对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附饱和量为 50 mg/L 和 40 mg/L。因此, 萃取 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 最佳金属初始质量浓度为 20 mg/L。

3.7 萃取时间对萃取金属的影响

将 0.01 g 双硫脲试剂加入到 2 mL 的 [BVIM] [BF₄] 离子液体中, 形成 [BVIM] [BF₄] - 双硫脲体系, 随后加入 30 mL 20 mg/L Pb^{2+} 离子溶液, 控制 pH=6, 温度为 35℃, 在时间为 10、20、30、40、50、60 min 条件下进行实验, 用 ICP 测定金属浓度, 得到 Pb^{2+} 萃取率。保持其他实验条件不变下, 控制温度为 30℃, 得到 Cd^{2+} 萃取率。萃取时间对萃取率的影响如图 6 所示。



1—Pb²⁺的萃取率;2—Cd²⁺的萃取率

图6 萃取时间对萃取率的影响

由图6可以看出,随着萃取时间的增加,在30 min后Pb²⁺的萃取率基本不变,说明萃取已经平衡;而在萃取时间达40 min后,萃取Cd²⁺才达到平衡。说明Pb²⁺更容易被体系萃取吸收。为了让萃取更加充分,选取萃取时间为60 min。

4 结论

通过两步合成法成功得到[BVIM][BF₄],探究了[BVIM][BF₄]、[BVIM][BF₄]-双硫脲、氯仿-双硫脲3种体系对废水中Pb²⁺、Cd²⁺萃取效果的影响,实验结果表明:

(1) 3种体系中对Pb²⁺、Cd²⁺萃取效率为[BVIM][BF₄]-双硫脲>氯仿-双硫脲>[BVIM][BF₄],并且萃取Pb²⁺效率高于萃取Cd²⁺效率。

(2) [BVIM][BF₄]-双硫脲萃取Pb²⁺的最佳条件:Pb²⁺初始质量浓度为20 mg/L,在pH=6、35℃的条件下反应30 min,萃取率为94%。

(3) [BVIM][BF₄]-双硫脲萃取Cd²⁺的最佳条件:Cd²⁺初始质量浓度为20 mg/L,在pH=6、30℃的条件下反应40 min,萃取率为83%。

参考文献

[1] Carmen Teodosiu, Rodica Wenkert, Lavinia Tofan, *et al.* Advances in preconcentration/removal of environmentally relevant heavy metal ions from water and wastewater by sorbents based on polyurethane foam [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, 30(4):

403-420.

[2] Stojanovic A, Keppler B K. Ionic liquids as extracting agents for heavy metals [J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(2):189-203.

[3] 崔志新,任庆凯,艾胜书,等.重金属废水处理及回收的研究进展[J].*环境科学与技术*, 2010, 33(S2):375-377.

[4] Fischer L, Falta T, Koellensperger G, *et al.* Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water [J]. *Water Research*, 2011, 45(15):4601-4614.

[5] Liu Baoyou, Jin Nanxi. The applications of ionic liquid as functional material: A review [J]. *Current Organic Chemistry*, 2016, 20(20):2109-2116.

[6] 顾浩,方岩雄,张焜.室温离子液体的性质和应用[J].*精细与专用化学品*, 2005, (7):10-11.

[7] Sandra T M, Vidal M, Joana Neiva Correia M, *et al.* Studies on the use of ionic liquids as potential extractants of phenolic compounds and metal ions [J]. *Separation Science & Technology*, 2005, 39(9):2155-2169.

[8] Bi W, Tian M, Zhou J, *et al.* Task-specific ionic liquid-assisted extraction and separation of astaxanthin from shrimp waste [J]. *Journal of Chromatography B*, 2010, 878(24):2243-2248.

[9] Li D, Feng S, Guo S, *et al.* One-pot synthesis of silica gel confined functional ionic liquids: Effective catalysts for deoxygenation under mild conditions [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(2):265-268.

[10] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 488(2):183-192.

[11] 唐一梅. N-乙基咪唑类磁性离子液体的设计、合成与性质研究[D]. 西安:西北工业大学, 2014.

[12] 杨月静,陈晓,许军,等. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的合成与表征[J]. *应用化工*, 2014, 43(6):1034-1036.

[13] Messadi A, Mohamadou A, Boudesocque S, *et al.* Task-specific ionic liquid with coordinating anion for heavy metal ion extraction: Cation exchange versus ion-pair extraction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107:172-178.

[14] 龚璇,陈敏东,徐建强,等.不同结构离子液体对含Pb²⁺废水萃取性能的对比研究[J].*环境科学与技术*, 2013, 36(8):138-141. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>