

# 离子液体在金属离子萃取中的研究进展

刘利梅, 苏永庆, 李琮, 贺飞, 何永福, 钟云

(云南师范大学化学化工学院, 昆明 650092)

[摘要] 介绍了离子液体的定义, 发展历史, 性质等, 重点阐述用于金属离子萃取的离子液体的性质、合成方法和发展方向。

[关键词] 离子液体; 萃取; 金属离子; 绿色溶剂

[中图分类号] TQ028.3<sup>+</sup>2 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)11-0187-04

随着人们环境保护意识的提高, 传统的易挥发性有机溶剂给环境所造成的污染受到越来越多的关注。寻找无公害、对环境友好的绿色溶剂来代替传统有机溶剂已势在必行。近年来一种新型的物质——离子液体, 受到化学家们的广泛关注。离子液体是离子态的有机物质, 蒸气压极小, 不易挥发, 不易燃, 对热稳定, 是近年来绿色化学的热点研究领域之一; 又因其独特的性质, 在有机合成、物质分离<sup>[1]</sup>、电化学<sup>[2]</sup>等领域的应用中显示了广阔的应用前景。

液液萃取分离过程作为一种有效的分离方法, 应用的范围极为广泛, 在传统的萃取操作过程中, 萃取剂的选择通常是以萃取效果为衡量标准, 对环境的影响考虑较少, 致使大量使用挥发性强、易燃、易挥发、有一定毒性的有机溶剂, 给环境带来了严重污染。按照绿色化学的思想, 将来液液萃取分离过程必须使用绿色溶剂, 从源头上消除传统有机萃取剂对环境的污染, 把整个工艺过程变成绿色环保工艺<sup>[3]</sup>。

离子液体不可燃、不挥发且可溶解许多有机、无机化合物, 是新型萃取溶剂的发展方向。许多文献<sup>[4~6]</sup>报道了利用离子液体萃取水中的有机物、金属离子的研究, 结果表明离子液体作为萃取溶剂在液-液萃取中有极大的应用价值。文章即介绍室温离子液体对金属离子萃取分离方面的研究进展

情况。

## 1 离子液体简述

### 1.1 离子液体定义

离子液体是指呈液态的离子化合物, 如熔融状态的氯化钠。离子化合物通常为无机金属化合物, 在室温时都是固体, 所以在以往的印象中离子液体必然是与高温相联系的, 但高温状态下, 物质活性大、易分解, 很少作为反应或分离溶剂使用。另外, 离子液体也不等同于电解质溶液, 在这种液体中没有电中性的分子, 完全由阴离子和阳离子组成。目前在学术界最为关注的所谓离子液体, 是指在室温或者室温附近很大的温度范围内均为液态的离子化合物<sup>[7]</sup>, 又称室温离子液体或室温熔融盐, 即在室温及相近温度下完全由离子组成的有机液体化合物。

### 1.2 离子液体发展历史简介

离子液体的历史<sup>[8]</sup>并不是很长, 第一个有文献记载的离子液体是在 1914 年发现的  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  (硝酸乙基胺)<sup>[9]</sup>, 熔点为 12 °C, 干燥时易爆炸。也有一些学者认为第一个离子液体或者室温熔盐可以追溯到 19 世纪中期, 是在傅克反应中观察到的“红油”, 当时这个发现并没有受到重视。1948 年美国专利<sup>[10~12]</sup>报道了主要用于电镀领域的  $\text{AlCl}_3$  型离子液体, 他们把卤化乙基吡啶和无水  $\text{AlCl}_3$  混合时, 制

[收稿日期] 2007-05-29; 修回日期 2007-09-29

[基金项目] 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养计划(2006PY01-50); 云南省应用基础研究计划项目(2006E0032M)

[作者简介] 刘利梅(1978-), 女, 内蒙古商都县人, 云南师范大学化学化工学院硕士研究生, 主要研究方向为离子液体合成与应用; 苏永庆(1964-), 男, 云南昆明市人, 云南师范大学化学化工学院教授, 博士, E-mail: su-yongqing@yahoo.com

备出了一种高导电性的不挥发室温离子液体,离子液体的合成及其应用才开始受到科学家们的关注。1963年,M. L. A. King<sup>[13]</sup>在寻找LiCl/KCl熔盐替代物时,开发了咪唑类离子液体,开创了离子液体合成及其应用的新局面。1991年,M. Zaworotko<sup>[8]</sup>在美国空军学院(U. S. Air. Force. Academy)制备出第一个耐水的离子液体,这使离子液体的使用范围大大地扩展了。在1992年之前,研究的主要是AlCl<sub>3</sub>型离子液体,这类离子液体对水敏感,在大气中不稳定,在生产和应用中受到了很大的限制。1992年,在Wilkes<sup>[14]</sup>等发现了一系列对水、空气稳定且组成固定的离子液体后,离子液体才受到了世界各国的极大关注,其研究和应用得到了迅猛发展。

### 1.3 离子液体的优点

文献[15]总结出离子液体的几个优点:**a.** 几乎无蒸气压,在使用、储藏中不会蒸发散失,可以循环使用,不污染环境;**b.** 无可燃性,无着火点;**c.** 有高的热稳定性和化学稳定性,在宽广的温度范围内处于液体状态,如[EMIm]Cl-xAlCl<sub>3</sub>(氯化甲基乙基咪唑-三氯化铝,其中:E代表乙基,M代表甲基,Im代表咪唑,下同),当 $x(\text{AlCl}_3)=0.63$ ( $x$ 表示摩尔分数)时其熔点仅为-90℃,是目前文献报道的熔点最低的离子液体<sup>[11]</sup>,但AlCl<sub>3</sub>型离子液体稳定性较差,且不可遇水和暴露在大气中;而非AlCl<sub>3</sub>型离子液体稳定性较好,如[EMIm]BF<sub>4</sub>(四氟硼酸甲基乙基咪唑)到300℃、[EMIm]NTf<sub>2</sub>(其中:[NTf<sub>2</sub>]为三氟甲磺酰胺酸阴离子,下同)可以到400℃仍为稳定的液体,对水对空气稳定;许多离子液体的液体状态温度范围超过300℃,相比之下水只有100℃;**d.** 离子导电率高,分解电压(也称电化学窗口)大,达4V多,也与选择的电极种类有关,如文献报道的最高离子液体的电导率是120 mS/cm<sup>[16]</sup>,主要是由于该离子液体的黏度很小的原因;如[BMIm]PF<sub>6</sub>(六氟磷酸甲基正丁基咪唑),在钨电极上的电化学窗口为7.1V,是目前文献报道电化学窗口最宽的<sup>[11]</sup>,相比之下水的电化学窗口只有1.23V;**e.** 热容量大。

并非所有离子液体都同时具有上述优点,由于离子液体完全由阴离子(或阴离子基团)与阳离子(或阳离子基团)组成,不同的阴离子,不同的阳离子,以及阳离子取代基的不同,可以形成许多种类的离子液体,即可以根据需要设计离子液体。既有亲水的离子液体,也有憎水的离子液体。有许多种类的离子液体对水、空气非常稳定,在萃取分离操作、

电化学、化学反应,尤其是催化反应的介质等方面具有广阔的应用前景。

## 2 离子液体在萃取方面的研究与应用

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。以憎水的离子液体代替有毒、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果,而且绿色环保,这无疑是绿色化学研究的热点之一。

用目前的离子液体直接萃取金属离子,若不加萃取剂或在阳离子上引入具有萃取能力的基团,则金属离子的分配系数 $D$ (离子液体中金属离子浓度与水中金属离子浓度之比)小于1。为提高 $D$ 值,文献报道采取的办法有两种:一种是加入萃取剂,另一种办法是在离子液体的阳离子的取代基上引入配位原子或配位结构。

### 2.1 加入萃取剂萃取金属离子

1999年,Dai等<sup>[17]</sup>最早使用离子液体进行金属离子的萃取研究,他们用离子液体做溶剂,以二环己基-18-冠-6(DCH18C6)为萃取剂,从Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液中萃取Sr<sup>2+</sup>,结果表明,用离子液体[C<sub>n</sub>MIm]NTf<sub>2</sub>(其中:[C<sub>n</sub>MIm]为1-烷基-3-甲基咪唑阳离子,C代表碳元素, $n$ 代表烷基链长度,下同)作溶剂,Sr<sup>2+</sup>在两相的分配比 $D(\text{Sr})$ 高达 $1.1 \times 10^4$ ,比同条件下以甲苯作溶剂的分配比大了近4个数量级。

Visser等<sup>[18]</sup>使用离子液体[C<sub>n</sub>MIm]PF<sub>6</sub>( $n=4,6,8$ )作溶剂,研究了3种不同的冠醚(18C6,DCH18C6,Dtb18C6)作萃取剂时对金属离子Sr<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>及Cs<sup>+</sup>的萃取。3种冠醚中,Dtb18C6的萃取能力最强, $D(\text{Sr})=105$ ,这是因为它疏水性最强。Dtb18C6萃取3种离子的选择性为Sr<sup>2+</sup>>Cs<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>。他们还研究了水相中HNO<sub>3</sub>浓度对萃取的影响,即HNO<sub>3</sub>浓度从0.001 mol/L增大到1 mol/L,金属离子的分配比逐渐下降。而HNO<sub>3</sub>浓度进一步增加时,金属离子的分配比反而增大。不过需要注意的是,离子液体的阴离子PF<sub>6</sub><sup>-</sup>在高浓度HNO<sub>3</sub>环境中会被氧化成PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>。

Vidal等<sup>[19]</sup>研究了离子液体[C<sub>n</sub>MIm]BF<sub>4</sub>体系对Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等金属离子的萃取,[C<sub>n</sub>MIm]BF<sub>4</sub>离子液

体在  $n=4,6$  时,其在水中的溶解度很大,不适合作为萃取相使用。当  $n=8,10$  时疏水性增强,可有效的和水体系形成两相,而且黏度比相应的其他  $[C_nMIm]PF_6$  更小。若在水相中加入  $Cl^-$ ,  $I^-$  或其他阴离子,由于能与  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  形成配合物,比原来的水合金属离子疏水性强,因此,离子液体对这些金属离子的萃取效率增加。当体系中有大于  $3 \text{ mol/L}$  的  $NaCl$  存在时,  $[C_8MIm]BF_4$  对  $Zn^{2+}$  的萃取率达到  $99\%$  左右,此时金属离子的存在状态是  $ZnCl_4^{2-}$ 。

D. Robin, Rogers 等<sup>[5]</sup> 在研究中,使用了  $[RMIm]PF_6$  (六氟磷酸甲基烷基咪唑,其中:R 代表不同的烷基基团)作为离子液体和水形成两相,结果表明绝大多数的金属离子萃取分配系数仅为  $0.05$ 。如果在溶液中加入  $10^{-4} \text{ mol}$  的 PAN 或 TAN, pH 值在  $12$  以上时,使用 PAN 萃取  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  或使用 TAN 萃取  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , 分配系数均可以达到  $1$  以上。

## 2.2 在离子液体上引入配位原子萃取金属离子

文献[20]报道了负离子为  $PF_6^-$ , 正离子为咪唑盐  $([C_nMIm]^+)$  的离子液体,但在取代基上引入不同的配位原子或结构,共合成了  $6$  种离子液体:  $1$  个是在取代基上引入硫醚基团;  $2$  个是引入硫脲基团;  $3$  个是引入脲基团,其中的阳离子结构式如图 1 所示,用于从水中萃取有毒的金属离子  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ 。用  $6$  种离子液体或其与较便宜的  $[BMIm]PF_6$  以  $1:1$  (体积比)组成的混合物从水中萃取金属离子  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , 分配系数可高达  $710$ 。

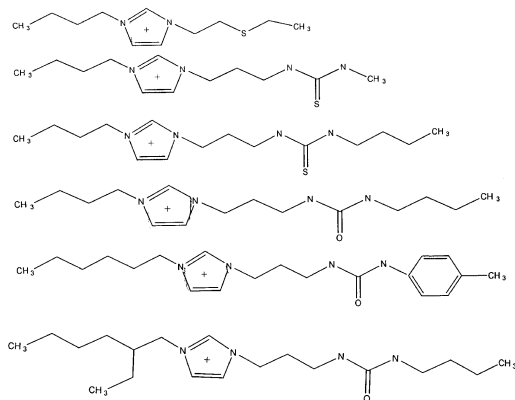


图 1 6 种六氟磷酸盐离子液体的阳离子结构式  
Fig.1 Cationic structure formulas of 6 kinds of hexafluorophosphate ionic liquids

笔者也在实验室通过微波合成了在咪唑的取代基上导入硫醚基团的离子液体,可用于金属离子的

萃取,效果较好。

## 3 问题与展望

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,今后的研究工作还需从以下几个方面做出更多的努力。

- 1) 开发在水及空气中稳定的新型离子液体;
- 2) 研究合成黏度小、电导率高的新型离子液体,并且降低其合成成本;
- 3) 解决萃取中的反萃问题,这样才能使离子液体循环使用;
- 4) 进一步加强对离子液体萃取金属离子机理的研究。

## 参考文献

- [1] 邵 媛, 邓 宇. 离子液体的合成及在萃取分离中的应用[J]. 皮革化工, 2005, 22 (5): 36
- [2] 孙 茜, 刘元兰, 陆嘉星. 离子液体在电化学中的应用[J]. 化学通报, 2003, 66(2): 113~114
- [3] Anastas P T, Warner J C. Green chemistry: theory and practice[M]. New York: Oxford University Press, 1998
- [4] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. Separations of metal ions using ionic liquids [J]. Chem Commun, 1998, 102(16): 1765~1766
- [5] Robin D R, Visser A E, Swatoski R P, et al. Identifying waste: Applications of process analysis [A]. Proceedings of the Engineering Foundation Conference [C]. Warrendale: Materials Research Society, 1999, 139~147
- [6] Chun S K, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variation in room temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether [J]. Anal Chem, 2001, 73(15): 3737~3741
- [7] 张景涛, 朴香兰, 朱慎林. 离子液体及其在萃取中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2001, 20(12): 16
- [8] 许建勋. 咪唑类离子液体合成及其应用研究[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(4): 15~16
- [9] Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. Bull Acad Imper Sci (St Petersburg), 1914, (12): 405~422
- [10] Hurley F H. Electrodeposition of Aluminum[P]. US Patent: 2,446, 331, 1948
- [11] Wier T P Jr, Hurley F H. Electrodeposition of Aluminum[P]. US Patent: 2,446,349, 1948
- [12] Wier T P Jr. Electrodeposition of Aluminum[P]. US Patent: 2,446, 350, 1948
- [13] 邓友全. 离子液体——性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006
- [14] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-

- methylimidazolium based ionic liquids[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, (13): 965~977
- [15] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 20~27
- [16] Hagiwara R, Hirashige T, Tsuda T, et al. Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: A new room temperature ionic liquid[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1999, 99(1): 1~3
- [17] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room temperature ionic liquids [J]. *Chem Soc. Dalton Trans*, 1999, 13(8): 1201~1202
- [18] Visser A E, Swatoski 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 Eng Chem Res*, 2000, 39(10): 3596~3604
- [19] 沈兴海, 徐超, 刘新起, 等. 离子液体在金属离子萃取分离中的应用[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28(3): 133
- [20] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 69~71

## Research Advance of Ionic Liquids in Extraction of Metal Ions

Liu Limei, Su Yongqing, Li Cong, He Fei, He Yongfu, Zhong Yun

(*Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China*)

**[Abstract]** Ionic liquids, as green solvents, can preferably solve environmental pollution which is caused by using volatile organic solvents. They have become a hot research field in separation of metal ions by solvent extraction. It is introduced in this paper of the definition of ionic liquid, developing history, character, etc. The characteristics, synthetic methods and development direction of ionic liquids being used for extracting metal ions are emphatically summarized.

**[Key words]** ionic liquids; extraction; metal ions; green solvent

(上接第 166 页)

- [11] 张平则, 徐重, 张高会, 等. 纯 Ti 及 Ti-6Al-4V 双层辉光离子渗 Mo[J]. *南京航空航天大学学报*, 2005, 37(5): 582~586
- [12] Zhang Gaohui, He Zhiyun, Pan Junde, et al. Mechanical and tribological properties of Ti6Al4V hardened by double glow plasma hydrogen-free carbonitriding[A]. *Materials Science Forum, The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing[C]*. 2004, Beijing, China, 3951~3954
- [13] Zhang Gaohui, Zhang Pingze, Guo Lina, et al. The corrosion behavior of commercial purity titanium after double glow plasma hydrogen free carburizing [J]. 6 th International Symposium on Test and Measurement[C]. Dalian, China, 2005, 9071~9074
- [14] Liu Xinlai, Zhang Gaohui. Development of research on titanium alloys hydrogen free carburizing[A]. 6 th International Symposium on Test and Measurement[C]. Dalian, China, 2005, 9068~9070

## New Evolve of Plasma Alloying on Titanium Alloys Surface

Zhang Gaohui<sup>1</sup>, Xu Zhong<sup>2,3</sup>, Zhang Pingze<sup>2</sup>, Ge Hongliang<sup>1</sup>, Cui Yujian<sup>1</sup>,  
Wen Tingdun<sup>4</sup>, Pan Junde<sup>3</sup>,

(1. *China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*; 2. *Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*; 3. *Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*;  
4. *China North University, Taiyuan 030051, China*)

**[Abstract]** Aimed at improving wear, corrosion resistance and enhancing fire retardance, several plasma surface treating methods on titanium alloys had been presented, which included add-arc glow hydrogen-free carburizing plasma depositing on titanium alloy, double glow plasma hydrogen-free carburizing on titanium alloy, double glow Mo diffusing, double glow Cr diffusing, double glow Cu diffusing. The results showed that gradient layer had formed on the titanium alloys surface, that was of great significance on wear, corrosion resistance and fire burning resistance.

**[Key words]** titanium alloy; hydrogen-free carburizing; resistant friction; burn-resistant