功能性离子液体萃取水溶液中 Cu^{2+} : 实验与理论刘梦莹^a 车佳宁^a 吴蔚闽^a 卢运祥^a 彭昌军^{*a}刘洪来^a 卢浩^b 杨强^{*b} 汪华林^b^(a) 华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室和化学系 上海 200237)^(b) 华东理工大学国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室 上海 200237)

摘要 本工作针对含硫脲基咪唑憎水功能离子液体在溶液中 Cu^{2+} 萃取方面的应用及其机理进行研究. 考察了萃取两相体积比、金属离子浓度、时间、无机盐 NaCl、溶液 pH 及离子液体烷基链长等因素的影响. 结果表明: 室温条件下, 0.1 mL 离子液体 $[\text{C}_n\text{MPSM}][\text{PF}_6]$ ($n=4, 6, 8$) 与 5 mL 21.94 mg/L 的氯化铜溶液室温条件下超声混合 30 min, 溶液中 Cu^{2+} 的去除率即超过 95%; 且此类离子液体对金属离子的萃取效果顺序为: $n=4 \approx n=6 > n=8$. 以 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 为研究对象, 发现溶液中无机盐 NaCl 的含量以及溶液 pH 对金属离子的萃取效果影响不明显. 与传统离子液体 $[\text{C}_n\text{bim}][\text{PF}_6]$ ($n=6, 8$) 相比, 硫脲基的引入使其萃取率由 20% 左右提高到 99%, 且有效避免因阳离子交换而引起水中咪唑阳离子含量增加问题. 通过理论计算发现, 功能离子液体对金属离子的萃取依赖于官能团中的 S 元素与 Cu^{2+} 之间较强的静电及路易斯酸碱作用, 与萃取实验中离子液体未和 Cu^{2+} 发生阳离子交换作用相吻合.

关键词 硫脲; 离子液体; 萃取; 金属铜离子; 计算

Extraction of Copper from Aqueous Solution with Functional Ionic Liquids: Experiment and Theoretical Calculation

Liu, Mengying^a Che, Jianing^a Wu, Weihong^a Lu, Yunxiang^a Peng, Changjun^{*a}
Liu, Honglai^a Lu, Hao^b Yang, Qiang^{*b} Wang, Hualin^b^(a) Key Laboratory for Advanced Materials and Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)^(b) Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract This work studied the extraction of copper (II) ions from aqueous solution with thiourea-appended imidazolium hydrophobic ionic liquids and the extraction mechanism by experiment and theory. The influence of parameters affecting the extraction of copper ion, such as the metal ion concentrations, volume ratio between aqueous solution and ionic liquid, contact time, sodium chloride and pH, as well as alkyl chain length was analyzed. In the case of room temperature, the volume ratio between aqueous/IL phases was 50, the extraction efficiencies >95% could be obtained for copper ion with all the ionic liquids $[\text{C}_n\text{MPSM}][\text{PF}_6]$ ($n=4, 6, 8$). The results also suggest that $n=4$ did the same work on the extraction efficiency with $n=6$ but higher than $n=8$, while pH and the salt in the solution had little effect on the extraction efficiency for the extraction with $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$. The grafted functional group significantly enhanced the extraction efficiency for Cu^{2+} from 20% to over 99% compared with traditional ILs. To the IL $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$, the content of imidazolium cation in the aqueous solution before and after extraction with functional IL reduces from 1.24% to 0.85% which means the coordination effect between functional group and the metal ion restrains the release of $[\text{HMPSM}]^+$ cation from functional IL to the aqueous solution, while it increases from 0.63% to 0.87% for traditional IL, which is consistent with the results caused by the cation exchange mechanism. In the theory part, the lanl2dz-ECP basis set was employed for transition metal Cu, whereas for the remaining atoms 6-31G (d,p) was applied, cation-anion interaction energies of the ILs and the binding energies between Cu (II) ion and the ILs were calculated, also the surface properties most-negative-surface electrostatic potential ($V_{s,\text{min}}$) and the lowest surface average local ionization energy ($I_{s,\text{min}}$), were determined by the Multiwfn 2.4 program. All the calculation results show that the sulfur atom from cation is easier to attract the metal ion electrostatically and covalently, thus leads to the high efficiency of extraction.

Keywords thiourea-appended; ionic liquids; extraction; copper; calculation

* E-mail: cjpeng@ecust.edu.cn; Tel & Fax: 021-64252218; qyang@ecust.edu.cn, Tel & Fax: 021-64252748.

Received November 12, 2014; published January 23, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21103047, 21136004) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 222201313001).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21103047, 21136004)和中央高校基本科研业务费资助(No. 222201313001).

1 引言

随着工业的快速发展,越来越多的含重金属离子的废水被直接或间接地排入到环境中.与有机化合物不同,重金属在自然界中不分解,它们往往会在生物体内积累,多数重金属离子具有毒性或致癌性^[1-3]的特点决定了过度的废水排放必然会导致严重威胁生命安全的污染事件.为降低重金属离子的危害,需要采取合适的分离方法将重金属离子从水溶液中分离出来^[4-11].

对多数金属离子而言,液液萃取是一种有效分离方法,此时,萃取剂的选择至关重要.传统的有机萃取剂易挥发、毒性强,易对环境造成二次污染,其应用越来越受到严格限制^[12].近些年来,离子液体的出现为废水中重金属离子的分离提供了新的机遇和挑战,越来越多的研究者已开始探索离子液体在金属离子中的分离效果和分离机理^[13-34].

单独使用离子液体作萃取剂时,通常依靠离子交换机制和离子对作用实现金属离子萃取. Vidal 等^[14]研究发现,单纯的离子液体[C₆mim][PF₆]对 Zn²⁺和 Cu²⁺的萃取率仅为 3.5%和 0.5%,但当溶液中添加 NaCl 时,金属离子的萃取率均会显著提高. Vidal 等^[14]认为,在 Cl⁻富集的情况下, Zn²⁺会以 ZnCl₄²⁻, Cu²⁺会以 Cu²⁺、CuCl⁺、CuCl₂ 的形式存在于溶液中,以阴离子形式存在的金属离子会与离子液体的阴离子部分进行交换,从而实现金属离子的萃取. De los Ríos 等^[15,16]研究了(系列)憎水性的离子液体([MTOA⁺][Cl⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][NTf₂⁻], [omim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][BF₄⁻]及 [omim⁺][NTf₂⁻])对盐酸溶液中的 Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺及 Fe³⁺的萃取效果,发现金属离子萃取率会随 HCl 浓度的增加而增大,表明萃取过程存在阴离子交换机制. Nobuyuki 等^[17]采用[bmi][NfO]萃取溶液中 Li⁺、Na⁺、Cs⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、La³⁺等金属离子时,发现选择的离子液体对 La³⁺离子具有非常好的效果.他们通过定量分析发现,进入[bmi][NfO]相中的 La³⁺的量与进入水相中的[bmi]离子的摩尔数成正比关系,这说明萃取过程依靠阳离子交换进行.

一般而言,如果金属离子与离子液体间的相互作用仅限于物理作用的范围,则金属离子在离子液体中的溶解度必定非常低,为了提高金属离子的去除效果必须增大离子液体的使用量.然而,无论是阳离子交换还是离子对交换,都不可避免地造成离子液体进入到水相中,造成水体的二次污染和离子液体的损失.为了克服单独离子液体使用的弊端,可选择憎水性的离子液体作有机相,再添加对金属离子有特殊作用的协萃剂(螯合剂)^[17-26].一般协萃剂往往对金属离子具有螯合(或配位)作用,例如,冠醚及其衍生物^[13,18-20]、双硫脲^[21-23]、4,4,4-Trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione(简称 Htta)^[24,25]、邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯(简称 CDAA)^[26]、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(简称 PAN)等^[27].研究发现,添加协萃剂

(螯合剂)不仅可极大提高金属离子的萃取率^[18-27],而且在同样添加螯合剂的情况下,离子液体系统往往比有机溶剂系统具有更高的萃取率^[13,22,23],但螯合剂往往对金属离子具有一定选择性^[18,22,24,26,27].因此,在考虑离子液体添加螯合剂构建复合萃取剂时必须考虑离子液体、螯合剂和金属离子的匹配问题,最基本的要求是螯合剂必须只能溶解于离子液体中.

要解决离子液体与螯合剂的匹配问题,最理想的方案是设计任务专一的离子液体(Task-Specific Ionic Liquids).这一类型的离子液体必须满足如下基本要求:首先,离子液体必须是疏水性的,其在水中的溶解度要极低.只有这样,构建的萃取系统才有利于后续两相分离,可采用疏水性的阴离子,或在阳离子上嫁接较长的碳链.其次,离子液体结构中必须嫁接螯合或配位基团,尽可能利用功能基团的螯合作用萃取金属离子,避免离子交换机制导致的离子液体损失和水溶液的二次污染.围绕这一目标,近些年来人们已开始关注具有多效功能的离子液体^[28-34].2002年, Rogers 等^[28]首先在六氟磷酸咪唑盐离子液体的阳离子取代基上引入脲、硫脲、硫醚等具有和金属元素配位能力的功能团.他们发现,此类离子液体直接或与常规离子液体[C₄mim][PF₆]混合用于 Hg²⁺、Cd²⁺的萃取,均表现出较好的萃取能力,其中脲和硫脲修饰的离子液体对 Hg²⁺、Cd²⁺的分配系数最高.此后, Papaiconomou 等^[29]发现含有二硫基团的功能离子液体对 Cu²⁺和 Hg²⁺表现出较高的萃取效果,而含氰基的离子液体则对 Ag⁺和 Pd²⁺表现出较高的选择性和萃取能力.2012年, Lee^[30]又提出了二硫基团修饰的吡啶离子液体对溶液中的 Au³⁺具有很好的去除能力,萃取率可达 99.87%.此外,在阳离子上也可修饰其它官能基团,例如,2-羟基苄胺单元^[31]、乙基胺二乙酸丁酯基^[32]等.除了在阳离子上接枝官能基团使其具备和金属离子配位的能力之外,也可采用具备特殊基团的阴离子构建功能离子液体^[33,34].如 Messadi 等^[34]采用甜菜碱衍生物的二氰酰胺盐对溶液中 Cu²⁺进行萃取时发现相比常见离子液体甜菜碱衍生物的双三氟甲基磺酰胺盐,其对铜离子的萃取效果更佳,当选择的铜盐为 Cu(ClO₄)₂或 Cu(BF₄)₂时,萃取依赖的是离子对作用,避免了离子交换导致离子液体损失的问题.

铜是重金属元素的一种,利用离子液体分离回收水体中铜离子的研究已得到广泛关注^[14,16,21-24,29,32-34],研究人员发现了许多对 Cu²⁺具有螯合作用的功能基团和任务专一的离子液体^[21-24,29,32-34].然而,目前的研究大都仅局限于离子液体的筛选以及萃取条件的优化,对萃取机理的认识尚待深入.为了系统研究萃取机理、优化萃取条件,本文将对 Hg²⁺和 Cd²⁺具有较好萃取能力^[28]的含硫脲基团的功能性离子液体拓展应用到 Cu²⁺的萃取分离中.基于这一目的,本文的工作包括三方面的内容,一是合成三种含硫脲基团离子液体,即:1-丁基-3-(3-甲基硫脲丙基)咪唑六氟磷酸盐[BMPMSM][PF₆]、1-

己基-3-(3-甲基硫脲丙基)咪唑六氟磷酸盐 [HMPSPM][PF₆] 和 1-辛基-3-(3-甲基硫脲丙基)咪唑六氟磷酸盐 [OMPSM][PF₆]. 二是通过萃取实验研究各种因素对萃取效果的影响, 这些因素包括相比、离子液体碳链长度、无机盐和 pH 值等, 并比较了功能离子液体与传统离子液体捕集 Cu²⁺ 效果的差别. 必须指出, 文献中一般很少考虑温度对萃取率的影响^[22], 选定的萃取温度均为室温^[21,22], 结合实际应用与节能等方面的因素, 本文所有实验工作均在室温下完成. 论文的第三部分工作是通过量化计算并结合实验结果获得萃取机理的认识.

2 结果与讨论

2.1 两相体积比与萃取时间对萃取效果的影响

两相体积比 通过萃取率 E 和 Cu²⁺ 在离子液体相 [HMPSPM][PF₆] 和水相中的分配系数 D 考察两相体积比对萃取效果的影响, 具体结果如图 1 所示.

图 1 溶液和离子液体 [HMPSPM][PF₆] 两相体积比对铜离子萃取率及分配系数的影响: 0.1 mL 的 [HMPSPM][PF₆] 分别与 5, 7, 9, 12, 18 mL 浓度为 21.94 mg/L 的氯化铜溶液超声混合 30 min

Figure 1 The effect of volume ratio between aq/IL ([HMPSPM][PF₆]) on extraction efficiencies and distribution coefficients of copper ion: 0.1 mL [HMPSPM][PF₆] was added to 21.94 mg/L copper(II) solution with different volume, and the mixture were kept in the room temperature and shaken with microwave for 30 min

从图中可以看出, 当溶液相和离子液体相体积比 V_{aq}/V_{IL} 小于 70 时, Cu²⁺ 的萃取率可维持在 98% 以上的水平, 分配系数也将达到 4×10^3 以上. 随着 V_{aq}/V_{IL} 的增加, Cu²⁺ 的萃取率逐渐减小, 分配系数也逐渐降低, 与传统离子液体^[22] 和功能性离子液体的萃取规律一致^[28]. 实验发现, 选择的功能离子液体即使在 $V_{aq}/V_{IL} = 180$ 的情况下, 萃取率也可达到 70% 以上. 这一情况说明, 选定的功能离子液体具有非常好的捕集 Cu²⁺ 的性能.

如果较大的 V_{aq}/V_{IL} 也具有较高的萃取率, 说明在实际使用时可减小离子液体的用量. 单独使用传统的离子

液体要想达到较高的萃取率, 其 V_{aq}/V_{IL} 一般较低, 实验研究中一般取 $V_{aq}/V_{IL} = 1:1$ ^[16]. 如果添加螯合剂, V_{aq}/V_{IL} 可取 5:1^[21] 和 10:1^[22-24], 这是由于离子液体萃取的是螯合剂与金属离子形成的络合物. 然而, 即便是添加螯合剂, 只有当 $V_{aq}/V_{IL} = 10:1$ 时 Cu²⁺ 的萃取率才能超过 80%^[23]. 本文中选定的功能离子液体当 $V_{aq}/V_{IL} = 50:1$ 时即可将 99% 左右的 Cu²⁺ 萃取到离子液体中, 这表明功能离子液体在萃取 Cu²⁺ 时具有明显的优异性. 要想进一步减小离子液体的用量可采用微萃技术^[33]. 考虑到实际操作, 后续实验中的 V_{aq}/V_{IL} 统一采用 50:1, 即 $V_{aq} = 5$ mL 而 $V_{IL} = 0.1$ mL.

萃取时间 为研究萃取时间对萃取率的影响, 测定不同时间下 [HMPSPM][PF₆] 对 Cu²⁺ 的萃取率, 结果见图 2.

图 2 [HMPSPM][PF₆] 对 Cu²⁺ 的萃取率随时间变化曲线: 0.1 mL 的 [HMPSPM][PF₆] 与 5 mL 浓度为 21.94 mg/L 的氯化铜溶液在室温条件下超声混合一定的时间

Figure 2 The extraction efficiencies of Cu²⁺ with [HMPSPM][PF₆] versus ultrasound time: 0.1 mL [HMPSPM][PF₆] was added to 5 mL 21.94 mg/L copper(II) solution the mixture were kept in the room temperature and shaken with microwave for different time

实验发现, 当含金属离子的溶液与离子液体混合接触仅 10 s 就有超过 86% 的金属离子被萃取到离子液体相中, 180 s 后萃取率基本不变且接近 100%. 也就是说, 在超声波的强化下, 金属离子在两相分配达到平衡的时间仅需 180 s 左右. 由于功能离子液体的疏水性, 借助超声波可将离子液体以微小液滴分散在水溶液中, 增大了两相接触面, 提高了功能基团络合 Cu²⁺ 的速度. 如果采用传统的震荡混合方式一般需要较长的平衡时间^[13,18,19]. 考虑到离子液体的粘度、疏水性以及实际操作条件, 后续的实验选定的超声萃取时间均为 30 min.

2.2 金属离子浓度及离子液体烷基链长度对萃取效果的影响

图 3 显示了不同初始金属离子浓度对铜离子在两相中的分配系数的影响.

图3 金属铜离子在不同离子液体条件下的分配系数: 5 mL 不同浓度的氯化铜溶液分别与 0.1 mL 离子液体 $[C_n\text{MPSM}][\text{PF}_6]$ ($n=4, 6, 8$) 室温条件下超声混合 30 min

Figure 3 The extraction distribution of copper ion with different ILs: Into 5 mL Cu(II) aqueous various concentration was added 0.1 mL $[\text{BMPSM}][\text{PF}_6]$, $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ and $[\text{OMPSM}][\text{PF}_6]$, respectively, and the mixture was shaken with microwave at room temperature for 30 min

从图 3 可知, 在实验浓度范围内, 不论采用何种功能离子液体, 实验所得的 Cu^{2+} 在离子液体相和水相中的分配系数均维持在一个非常高的水平(数量级为 $10^3 \sim 10^4$), 且随着 Cu^{2+} 初始浓度的升高分配系数越大. 从分配系数的角度可知, 选定的功能离子液体的确能高效捕集 Cu^{2+} . 文献研究表明, 传统离子液体中加入螯合剂时可极大提高金属离子在两相中的分配系数^[13,18~20], 加入的螯合剂越多, 分配系数越高^[20]. 如果采用传统的有机溶剂, 即使加入相同的螯合剂, 金属离子在两相中的分配系数并不能显著提高^[13]. 这说明, 以离子液体为萃取剂复配螯合剂后可构建捕集金属离子的分离介质, 其萃取效果依赖的是螯合剂与金属离子所形成的络合物在离子液体中的溶解能力. 通常的螯合剂在水中均具有一定溶解能力, 要想提高萃取效果, 离子液体、螯合剂、金属离子三者间的匹配问题尤为重要, 最明显的事实是螯合剂的用量并不是越多越好^[23]. 如果在疏水性的离子液体上嫁接的功能基团对金属离子具有强的螯合作用, 则这种功能离子液体将具备萃取与螯合的双重功效, 本文选定的具有硫脲基团的功能离子液体即具有这种双重功效.

图 4 显示了不同初始金属离子浓度对铜离子萃取率的影响. 总体而言, 在 4~100 mg/L 范围内, 随着铜离子初始浓度的升高, 萃取率将增加, 这与 Fischer 等^[33] 在研究阴离子功能化的离子液体对捕集金属离子时所获得的规律一致. 图 5 还显示, 随着金属离子浓度的增加, 萃取率虽然增加, 但增加幅度并不显著, 如当铜离子浓度低至 4 mg/L 时, 其萃取率仍高于 95%. 可见, 选定的离子液体可用于铜离子的深度捕集.

图4 金属铜离子在不同离子液体条件下的萃取率: 5 mL 不同浓度的氯化铜溶液分别与 0.1 mL 离子液体 $[C_n\text{MPSM}][\text{PF}_6]$ ($n=4, 6, 8$) 室温条件下超声混合 30 min

Figure 4 The extraction efficiency of copper ion with different ILs: Into 5 mL Cu(II) aqueous various concentration was added 0.1 mL $[\text{BMPSM}][\text{PF}_6]$, $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ and $[\text{OMPSM}][\text{PF}_6]$, respectively, and the mixture was shaken with microwave at room temperature for 30 min

此外, 图 3 和图 4 还显示了离子液体阳离子侧链上的烷基链长度对萃取效果的影响. 实验发现, 随着烷基链长度的增加, 离子液体的萃取效果有下降趋势, 这与文献中其他人所得到的规律一致^[22~24]. 一般地, 烷基链越长, 其疏水性越高, 越易构建分相系统, 但其越来越大的粘度也为亲水性的 Cu^{2+} 进入到离子液体相中增加了障碍. 考虑到 $[\text{BMPSM}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 的效果相差不大以及离子液体的疏水性等方面的因素, 实际可选择 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$.

2.3 无机盐 NaCl 与溶液 pH 值对萃取效果的影响

废水中一般含无机盐成分, 它们会影响水中的离子强度, 本文考察了无机盐 NaCl 的添加对萃取效果的影响, 实验时在含铜离子的水溶液中加入一定量的 NaCl, 配成含盐量分别为 1%~5% (m/V , 以 w 计) 的水溶液, 萃取后得到无机盐的添加对铜离子萃取效果的影响, 实验结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 溶液中 NaCl 对金属离子的萃取效果基本没影响, 实验还发现, 萃取前后中水溶液的 Na^+ 含量保持不变, 即 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 对 Na^+ 没有萃取作用, 换句话说, Na^+ 对 Cu^{2+} 的萃取没有干扰作用. 其他一些功能性离子液体对 Na^+ 也表现出非常弱的萃取能力^[29]. 干扰离子对目标离子萃取的影响非常复杂, 涉及到功能基团对不同离子的螯合能力、盐效应、萃取机制等^[20,23]. 如果功能基团对干扰离子也存在一定螯合作用, 其与目标离子的竞争将会降低目标离子的萃取率^[20]. 此外, 通过离子交换往往会导致水相中离子液体中阳离子浓度的增加^[23]而降低萃取效果. 本文选用的疏水性功能性离子液体, 由于阳离子含较长碳链, 它倾向于离开水相.

图5 [HMPSM][PF₆]萃取 Cu²⁺时的萃取率及分配系数随溶液中 NaCl 质量分数变化: 向 5 mL 浓度为 21.94 mg/L 的氯化铜溶液中加入不同质量的 NaCl 以及 0.1 mL 的 [HMPSM][PF₆], 室温条件下超声混合 30 min

Figure 5 The effect of NaCl on the extraction efficiencies and distribution coefficients of copper ion by [HMPSM][PF₆]: A certain amount of NaCl and 0.1 mL [HMPSM][PF₆] were added to 5 mL aqueous solution with copper concentration 21.94 mg/L and salt content respectively 1%~5% (m/V, w), the mixture was shaken with microwave at room temperature for 30 min

亲水性的 Na⁺如与功能基团的螯合作用弱, 则它对 Cu²⁺的萃取没有任何作用. 但这并不能说明无机盐 NaCl 在萃取过程中没有任何作用, 各种因素的交互作用往往表现出不变的萃取效果^[27]. 目前的实验发现, [HMPSM][PF₆]可用于处理含一定盐度的重金属离子.

溶液 pH 值在碱性条件下, Cu²⁺与 OH⁻结合可析出沉淀物. 为了单纯考察 pH 值对萃取效果的影响, 实验所选定的 pH 范围为 1~7.

图 6 显示的结果说明, 在酸性条件下, [HMPSM][PF₆]对 Cu²⁺表现出非常好的萃取能力, 其中萃取率在 98%以上. 随 pH 值的增加, 萃取率基本不变, 说明 Cu²⁺萃取受 pH 影响较小. 这与 de los Ríos 等^[16]关于 Cu²⁺萃取过程受 pH 影响较小的结论一致. 一般在离子液体中添加螯合剂时, pH 增加会提高离子液体对金属离子的萃取率^[20~24], 有时会出现先增加后降低的情况^[27], 主要原因在于 pH 的不同会改变螯合剂的存在形式以及其与金属离子形成络合物的性质. 对于功能性的离子液体, 金属离子的萃取效果一般也会随 pH 值的增加而稍有改善^[28], 但不会出现萃取率急剧升高的情况^[21~25]. 本文选定的 [HMPSM][PF₆], 其功能基团连在离子液体的阳离子上, 溶液中的 H⁺并不能改变功能基团的存在形式. 与 Na⁺一样, H⁺与功能基团的螯合能力较差且倾向于分配在水中. 因此, 溶液的 pH 对 [HMPSM][PF₆]萃取 Cu²⁺无明显影响.

2.4 与传统离子液体萃取效果的比较

表 1 给出了传统离子液体与功能离子液体萃取 Cu²⁺的效果.

图6 萃取率随溶液 pH 变化曲线: 取 5 mL 用盐酸调节 pH 值为 1~7 且浓度为 21.94 mg/L 的氯化铜溶液与 1 mL 的 [HMPSM][PF₆]在室温条件下超声混合 30 min

Figure 6 The extraction efficiency and distribution coefficient versus the pH of the aqueous: 0.1 mL [HMPSM][PF₆] was added to 5 mL Cu(II) aqueous with copper concentration 21.94 mg/L and the solution pH regulated to 1~7 by adding different amount of HCl, then the mixture was shaken with microwave at room temperature for 30 min

表 1 传统离子液体与功能离子液体萃取 Cu²⁺效果比较

Table 1 The comparison of the extraction efficiency of copper by traditional IL and FTIL

C/(mg·L ⁻¹)	E/%			
	[HBim] ⁺ [PF ₆] ⁻	[HMPSM] ⁺ [PF ₆] ⁻	[OBim] ⁺ [PF ₆] ⁻	[OMPSM] ⁺ [PF ₆] ⁻
100.986	22.76	99.95	25.73	99.78
69.972	17.11	99.93	17.11	99.61
41.605	20.68	99.88	21.88	99.18

由表 1 可知, 传统离子液体对 Cu²⁺的萃取效果较差, 其它传统离子液体如 [C_nmim][PF₆](n=4、6、8)对 Cu²⁺的萃取效果也较差^[14,23]. 传统离子液体萃取金属离子的机理一般是离子交换作用和离子对作用^[13~16], 如果离子液体本身不存在对亲水性的 Cu²⁺具有特殊作用的位点, 则它仅依靠离子交换作用和离子对作用被萃取到离子液体中量是非常有限的, 除非增加离子液体用量. 当然也可添加螯合剂^[18~27], 例如在 [C_nmim][PF₆](n=4、6、8)系统加入双硫脲, 则 Cu²⁺的萃取率可由原来的 2.1%提高到 93.1%^[23], 说明 Cu²⁺与双硫脲结合形成的络合物比 Cu²⁺本身更容易进入到离子液体相中. 本文的实验证实, 在传统离子液体上嫁接硫脲基团后能将溶液中绝大部分的 Cu²⁺捕集到离子液体相中, 说明硫脲基团具有与 Cu²⁺形成复合结构的能力. 由萃取相(离子液体相)的红外表征(Nicolet 6700)结果可知, 萃取前后离子液体相的红外图谱变化较小, 见图 7. 值得注意的是, 1527 cm⁻¹处的峰在萃取后明显增强, 在 1089 cm⁻¹处变弱, 这是由于 S 与 Cu 配位后, 与 C=S 相连的 N—H 变形振动增强, C=S 伸缩振动减弱的结果. 此外, 实验也观察到, 萃取 Cu²⁺后离子液体相明显呈现蓝色,

说明大量 Cu^{2+} 已进入到离子液体相中。

图7 功能离子液体相萃取前后红外对比图

Figure 7 The IR image of the functional IL phase before and after extraction

然而,传统离子液体在萃取前后的红外图谱完全一致,见图8,证明传统离子液体本身在萃取过程中未发生变化,没有与 Cu^{2+} 形成络合物。

图8 传统离子液体相萃取前后红外对比图

Figure 8 The IR image of the traditional IL phase before and after extraction

为进一步研究萃取机理,利用核磁内标定量法测定萃取相中的离子液体含量,并以去离子水作为空白对照,结果见表2。

表2 萃取前后水溶液中离子液体阳离子含量及其对应的萃取率

Table 2 The imidazolium cations content in the water with and without copper chloride and the corresponding extraction efficiency

IL	w (blank)/%	w/%	E/%
[HMPSM][PF ₆]	1.24	0.85	99.95
[HBim][PF ₆]	0.63	0.87	16.68

由于功能离子液体中含有易和水形成氢键的NH基团,从而导致其在水中的溶解度大于传统离子液体。然

而,传统离子液体在萃取金属离子后,其在水溶液中的含量增加,而功能离子液体正好相反,这也印证了由于传统离子液体萃取金属离子是阳离子交换机制,所以其在水溶液中的含量增加,而功能离子液体由于和溶液中绝大多数的金属离子配位形成不溶于水的物质而减弱其在水溶液中的溶解性,这也证明了该萃取过程不存在阳离子交换而仅仅依靠功能基团和金属离子之间的配位作用。

2.5 萃取机理的理论解释

2.5.1 官能团对离子液体正负离子间能量的影响

为了研究离子液体萃取机理,本文选择功能性离子液体[HMPSM][PF₆](1)和传统的离子液体[HBim][PF₆](2)为研究对象,采用量化计算方法研究了二者在微观尺度上的区别与优劣。由于这两种离子液体侧链的相对位置存在差别,我们对离子对的顺式结构以及反式结构均进行了理论优化。通过量子化学理论计算,四个稳定的结构列于图9a中,图中,含硫脲基的功能化离子液体的顺式和反式结构分别用 *cis*-1 和 *trans*-1 表示,相应的传统离子液体用 *cis*-2 和 *trans*-2 表示。由图9a可知,无论是功能化离子液体还是传统离子液体,其负离子[PF₆]⁻均位于咪唑环上方,这是由于[PF₆]⁻能够与咪唑环上的氢以及侧链上的氢形成多氢键结构。图9a中也给出了离子液体正负离子间的相互作用能。众所周知,相互作用能的绝对值越大意味着离子对中正负离子的结合能力更强。正负离子的结合能绝对值按照如下的顺序减小:*cis*-1(85.51 kcal/mol) > *trans*-1(82.29 kcal/mol) > *cis*-2(74.51 kcal/mol) > *trans*-2(74.18 kcal/mol)。因此,硫脲官能团的引入会导致离子液体正负离子间的结合能增强。根据离子液体萃取过渡金属的机理研究表明^[34],在阳离子交换机理中,离子液体中正负离子结合能越小越有利于萃取的进行,这意味着含硫脲基官能团的功能化离子液体不能完全依靠阳离子交换实现对金属离子的萃取。

2.5.2 官能团对离子液体表面性质的影响

在离子液体萃取金属离子的过程中,静电相互作用无疑起到了至关重要的作用。在微观层面上,表面静电势最小值($V_{s,min}$)可很好描述以及预测分子间静电相互作用的反应位点^[35]。根据Bader的理论和建议^[36],本次计算中,分子表面定义为电子密度为0.001 au的等值面。 $V_{s,min}$ 值的负号描述了一种对于正离子的吸引能力,且 $V_{s,min}$ 的绝对值越大表示具有更强的吸引正离子的作用。为便于研究,在每个离子对中,位置1(以P1表示)定义为S区域或碳链区域,见图9a中蓝色圈。位置2(以P2表示)则定义为负离子区域,见图9a中的红色圈,这些区域相应的 $V_{s,min}$ 值列于图9b中。从图9b中可知,无论是功能化离子液体还是传统的离子液体,其负离子周围(即位置P2)均具有较强的负电势。有趣的是,对于传统

图9 (a) B3LYP/6-31G(d,p)水平优化得到离子对的稳定几何构型, (b) 离子对中所研究区域的最负表面静电势 $V_{s,min}$ (eV), (c) 离子对中所研究区域的平均局部离子化能 $I_{s,min}$ (eV)

Figure 9 (a) Optimized geometries of ILs at the B3LYP/6-31G (d,p) level. The data under the names of the ILs are the BSSE-corrected interaction energies between the cations and anions (kcal/mol), (b) The value of $V_{s,min}$ for selected locations of IL pair is shown in the column graph, in eV, (c) The value of $I_{s,min}$ for selected locations of IL pair is shown in the column graph, in eV

离子液体 *cis-2* 与 *trans-2*, 碳链周围(P1)的 $V_{s,min}$ 值分别仅为 0.00 eV 以及 -0.05 eV, 这表明碳链周围(P1)几乎没有吸引正电荷的能力。然而, 在功能化离子液体中, 相应位置的硫脲官能团中的 S 周围存在较大的 $V_{s,min}$ 值。 *cis-1* 与 *trans-1* 硫脲基周围(P1)的 $V_{s,min}$ 值分别为 -1.90 eV 以及 -1.84 eV, 均高于相应离子对中负离子周围的 $V_{s,min}$ 值(-1.67 eV)。这就说明, 官能团的引入增加了一个除了负离子外通过静电吸引 Cu^{2+} 的反应位点, 这也是功能化离子液体能提高萃取效率的因素之一。

尽管静电相互作用在分子间作用力中十分重要, 但这并不是影响萃取的唯一因素。事实上, 除了静电相互作用, 在离子液体萃取金属的过程中, 共价键性质的相互作用(例如: 电子离域或者配位键)同样存在, 并且对萃取的效果有非常大的影响。与描述静电相互作用相似, 在微观层面, 可通过平均局部离子化能($I_{s,min}$)来描述或预测分子表面上电子的束缚能力^[37]。 $I_{s,min}$ 本质上反映了电子离开分子表面的困难程度, 也就是 $I_{s,min}$ 越小, 电子离开分子表面越容易, 该分子的给电子能力就越强。图 9a 中各个位置的 $I_{s,min}$ 数据列于图 9c 中。在四个

离子对中, $[\text{PF}_6]^-$ 的 $I_{s,min}$ 的值大约在 11.0 eV 左右, 表明 $[\text{PF}_6]^-$ 很难提供电子, 这是由于 F 原子本身就具有很强的吸电子能力。在 *cis-2* 与 *trans-2* 中, 碳链周围的 $I_{s,min}$ 分别为 10.50 eV 以及 10.83 eV, 均表现出很弱的给电子能力。值得注意的是, 在功能化离子液体中, S 的 $I_{s,min}$ 值明显小于 $[\text{PF}_6]^-$ 的 $I_{s,min}$ 值, 例如, *cis-1* 中 S 的 $I_{s,min}$ 值为 5.87 eV, 而 $[\text{PF}_6]^-$ 的 $I_{s,min}$ 值为 11.55 eV, 这表明功能化离子液体中的官能团具有很强的给电子能力, 更益于与 Cu^{2+} 形成配位键从而增强其对金属的萃取能力。

另一种描述分子给电子能力的方法是福井方程^[38,39], 该方程通过公式(1)与公式(2),

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)^+ = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (1)$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)^- = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (2)$$

来描述增加或减少一个无限小的电荷后, 分子表面电子密度的分布变化。其中 $\rho_{N+1}(r)$ 表示分子表面 r 处的电子密度, 而下标 N 表示分子的电子个数。一个额外增加的电荷会倾向于 f^+ 值高的区域(酸性区域, 亲 f 核进攻), 高的表明该区域很容易作为电子供体(碱性区域, 亲电进攻)。本文借助 Multiwfn 计算得到四个离子对的福井方程 f^- 的电子密度差图, 见图 10。本次计算中等值面为 0.01 au, 意味当离子液体某个区域的 f^- 值大于等于 0.01 au 时, 相应原子上会出现绿色的区域, 绿色区域越大说明 f^- 值越大, 该区域有更强的给电子能力。如图 10 所示, 在 *cis-1* 与 *trans-1* 中, 离子对上的绿色区域非常明显地大量存在于硫脲基的 S 原子上。这显示了 S 原子周围的 f^- 函数值大于离子对其他位置的函数值, 表明了功能化离子液体的亲电反应会发生在 S 原子上。而在传统离子液体中(*cis-2* 与 *trans-2*)只有极其少量绿色区域存在于 F 原子与 C 原子上, 说明传统离子液体中缺乏给电子能力以及配位能力。通过福井方程的分析, 官能团的给电子能力可以使离子液体更好的与金属配位, 这一结论与平均局部离子化能的分析一致。

图10 离子对的电子密度差

Figure 10 Electron density differences of the selected ion pair

2.5.3 官能团对离子液体与 Cu^{2+} 结合能的影响

传统离子液体萃取金属 Cu^{2+} 已得到了广泛的认可, 金属 Cu^{2+} 往往会与离子液体中含 N 元素的阴离子形成路易斯酸碱相互作用, 例如 $[\text{Dca}]^-$ 与 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, 也可通过离子交换实现萃取^[33]. 通过先前的分析可知, 金属离子应该不仅仅能与离子对中负离子形成相互作用, 同样也能与正离子中的官能团结合. 因此, 我们对离子对与 Cu^{2+} 构成的体系在 B3LYP/6-31G(d,p) 理论水平下进行优化计算, Cu^{2+} 的初始位置分别为 P1 与 P2 (图 9a). 优化后的结构列于图 11 中, 键长参数以及离子对与 Cu 之间的结合能同样列于图 11 中. $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{F}$ 与 $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{S}$ 的键长范围分别在 2.227 Å 与 2.110 Å 左右, 均小于相应原子范德华半径之和. 在 *cis*-1(P1) 体系中, 经过 BSSE 校正的结合能为 -294.54 kcal/mol, 该能量明显大于 *cis*-1(P2) 中 $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{F}$ 的平均键能 ($-312.31/2 = -156.155$ kcal/mol), 说明金属离子与正离子上的官能团有较强的结合作用. 而金属离子无法与传统正离子的侧链碳形成稳定结构, 因此, 图 11 中并未出现 *cis*-2(P1) 与 *trans*-2(P1). 当离子对中的负离子与 Cu^{2+} 结合时, 功能化离子液体同样具有一定优势, 例如, *trans*-1(P2) 中两者的结合能比在 *trans*-2(P2) 中大 48.72 kcal/mol. 综上所述, 功能化离子液体中除了负离子与 Cu^{2+} 存在静电作用, 官能基团上的 S 还能够与 Cu^{2+} 形成路易斯酸碱相互作用, 这是导致功能离子液体较传统离子液体对金属离子萃取率高的主要原因.

图 11 B3LYP/6-31G(d,p) 水平优化得到的离子对与 Cu^{2+} 的几何构型及其相互作用能

Figure 11 Optimized geometries and the interaction between ion pairs and Cu(II) under study

3 结论

合成三种含硫脲基功能性离子液体用于金属铜离子的萃取, 发现此类离子液体对铜离子有超强的萃取能力.

对于 Cu^{2+} 来讲, 即使当溶液相和离子液体相体积比达到 50 时, 其萃取率也超过 95%; 在起始 pH 及室温条件下, $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 对 Cu^{2+} 的萃取在 1 min 即达到平衡; 溶液中 NaCl 含量对萃取效果基本没影响; 此外, 溶液 pH 对金属离子的萃取影响效果也较小, 因此需要研究通过利用 pH 摇摆效应之外的方法达到对金属离子反

萃的手段. 与传统离子液体相比, 官能团的引入使其萃取率从 20% 提高到 99%, 并且官能团与金属离子的结合有效抑制了因阳离子交换而进入水相的咪唑阳离子的量.

理论计算发现, 功能化离子液体中除了负离子与 Cu^{2+} 间存在静电作用, 官能基团上的 S 还能够与 Cu^{2+} 形成路易斯酸碱相互作用. 因此, 功能离子液体对金属离子具有更高的萃取率.

4 实验部分

4.1 试剂

1-(3-氨基丙基)咪唑 ($\geq 97\%$) 从 Aldrich 化学品购置; 异硫氰酸甲酯 (97%), 1-丁基咪唑 (97%) 购自韶远化学科技(上海)有限公司; 1-溴丁烷 (99%), 1-溴己烷 (99%), 1-溴辛烷 (99%) 均来自上海思域化工科技有限公司; 二水合氯化铜 (AR), 购自国药集团化学试剂; 乙腈 (HPLC grade) 来自百灵威化学. 其他化学品均是分析纯, 且不需进一步处理直接使用.

4.2 离子液体合成

离子液体合成采用离子交换的两步法进行^[28]. 首先是中间物 1-(3-甲基硫脲基丙基)咪唑 (MPSM) 的合成. 将 27.0 g 1-(3-氨基丙基)咪唑 (0.22 mol) 溶解在 20 mL 乙腈中, 并向该溶液中逐滴滴加溶解 16.9 g (0.23 mol) 异硫氰酸甲酯的乙腈溶液, 35 °C 搅拌反应过夜. 抽滤得到白色粉末状的中间物, 60 °C 真空干燥 24 h, 得到纯净的中间物 [MPSM]. 核磁表征结果如下: [MPSM]: ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 1.903~1.970 (m, 2H), 2.806 (s, 3H), 3.371 (s, 2H), 3.979 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.895 (s, 1H), 7.184 (s, 1H), 7.418 (s, 1H), 7.501 (s, 1H), 7.640 (s, 1H).

其次是功能性离子液体的合成. 以 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 合成为例, 称取 8.0 g (0.040 mol) 已合成的 MPSM 及 7.0 g (0.042 mol) 的溴己烷于 100 mL 三口烧瓶中, 加入 20 mL 乙腈做溶剂, 在 70 °C、700 W 的条件下微波反应 1 h, 旋蒸除去乙腈得到粘稠的液体. 去离子水溶解粘稠物后用 90 mL 无水乙醚洗涤三次, 水相旋蒸除水和乙醚, 得到的粗产品 $[\text{HMPSM}]\text{Br}$ 再次溶解在 50 mL 去离子水中, 并加入 7.3 g (0.04 mol) KPF_6 40 °C 搅拌反应 24 h, 期间可观察到溶液分层. 除去上层溶液相, 用水洗涤下相, 直至水中加入 AgNO_3 无沉淀出现, 证明反应过程中生成的 KBr 及可能过量的 KPF_6 已除干净. 旋蒸除去水得到产物 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$.

仿 $[\text{HMPSM}][\text{PF}_6]$ 离子液体的合成方法, 将合成过程中的溴己烷分别用 1-溴丁烷和 1-溴辛烷替代可合成离子液体 $[\text{BMPSM}][\text{PF}_6]$ 及 $[\text{OMPSM}][\text{PF}_6]$. 所合成离子液体经核磁表征确认, 其结果如下:

$[\text{BMPSM}]^+[\text{PF}_6]^-$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 0.916 (t, $J=8$ Hz, 3H), 1.247~1.303 (m, 2H), 1.559~

1.625 (m, 2H), 1.750~1.824 (m, 2H), 2.121 (d, $J=6$ Hz, 3H), 3.173 (s, 1H), 3.377 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 4.056 (s, 1H), 4.158~4.248 (m, 4H), 7.792 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 7.820 (s, 1H), 9.170 (s, 1H); IR(涂层) ν : 2962, 2937, 1618, 1564, 1527, 1462, 1360, 1294, 1165, 1053, 1034, 841 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)96.3%.

[HMPSM]⁺[PF₆]⁻: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 0.866 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.271~1.289 (m, 6H), 1.581~1.612 (m, 2H), 1.776~1.810 (m, 2H), 2.038 (d, $J=7$ Hz, 3H), 2.798 (s, 1H), 2.939 (t, $J=5.6$ Hz, 2H), 3.360 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 4.054 (s, 1H), 4.135~4.196 (m, 4H), 7.787 (d, $J=1.2$ Hz, 1H), 7.813 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 9.190 (s, 1H); IR(涂层) ν : 2960, 2940, 1620, 1560, 1530, 1460, 1360, 1290, 1160, 1050, 1030, 843 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)96.0%.

[OMPSM]⁺[PF₆]⁻: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 0.862 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.259~1.366 (m, 10H), 1.781~1.814 (m, 2H), 2.117 (d, $J=6.4$ Hz, 3H), 2.773 (s, 1H), 3.354~3.404 (m, 2H), 4.056 (s, 1H), 4.126~4.186 (m, 4H), 7.796 (d, $J=1.2$ Hz, 1H), 7.824 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 9.175 (s, 1H); IR(涂层) ν : 2956, 2929, 1642, 1564, 1506, 1464, 1359, 1293, 1163, 1060, 1034, 841 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)94.2%.

为便于比较功能离子液体与传统离子液体的萃取效果, 本文还合成了两种传统离子液体, 以 1-己基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐[HBim][PF₆]的合成为例, 称取 7.4 g (0.06 mol) 1-丁基咪唑及 11.9 g (0.072 mol) 的溴己烷于 100 mL 三口烧瓶中, 70 °C 回流反应 7 h, 反应液用无水乙醚洗涤三次, 除去过量的溴己烷. 旋蒸得到纯净的 [HBim]Br. 称取 11.0 g (0.06 mol) KPF₆ 于 [HBim]Br 的水溶液中, 35 °C 反应 1 d, 反应过程中可观察到溶液出现明显分层. 除去上层溶液相, 用水洗涤下相, 直至水溶液中加入 AgNO₃ 无沉淀出现, 证明反应过程中生成的 KBr 及 KPF₆ 已除干净. 旋蒸除去水. 将溴己烷替换为 1-溴辛烷可合成 1-辛基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐 [OBim][PF₆] 离子液体. 经核磁验证确为所要合成物质, 且无杂质峰存在, 具体结果如下:

[HBim][PF₆]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.841 (t, $J=6.4$ Hz, 3H), 0.920 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.280~1.357 (m, 8H), 1.802~1.857 (m, 4H), 4.129~4.176 (m, 4H), 7.349 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 8.552 (s, 1H); IR(涂层) ν : 2962, 2933, 1566, 1466, 1255, 839 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)98.0%.

[OBim][PF₆]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.871 (t, $J=6.4$ Hz, 3H), 0.955 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 1.258~1.388 (m, 12H), 1.829~1.903 (m, 4H), 4.152~4.203 (m, 4H), 7.343 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 8.628 (s, 1H); IR(涂层) ν : 2961, 2929, 1565, 1466, 1254, 839 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)95.7%.

量)95.7%.

图 12 功能离子液体与传统离子液体结构示意图

Figure 12 The structures of ionic liquids utilized in this study

4.3 Cu²⁺的萃取实验

称取一定量的 CuCl₂·2H₂O, 用去离子水溶解定容, 配置成一系列含 Cu²⁺浓度为 4~101 mg/L 的溶液. 取一定体积一定浓度 Cu²⁺的溶液与 0.1 mL 离子液体超声混合, 离心, 静置至两相完全分层. 用等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Varian700-ES 系列, 购自美国瓦里安公司)对上层溶液中的金属离子含量进行分析. 离子液体相金属离子含量通过起始浓度与上层溶液中金属离子含量的差值得到.

萃取过程的效率通过萃取率 $E(\%)$ 计算得到, 其公式如下^[21,22]:

$$E(\%) = 100(C_{\text{ini}} - C_{\text{fin}})/C_{\text{ini}} \quad (3)$$

而金属离子在水相和离子液体相中的分配系数则通过其在两相中含量的比值得到, 分配系数(D)的计算公式如下^[19,20]:

$$D = V_{\text{aq}}(C_{\text{ini}} - C_{\text{fin}})/C_{\text{fin}}V_{\text{IL}} \quad (4)$$

其中 $C_{\text{ini}}(\text{mg/L})$ 是金属离子的初始浓度, $C_{\text{fin}}(\text{mg/L})$ 是萃取后萃余相中金属离子的含量; V_{aq}/mL , V_{IL}/mL 则分别为溶液相和离子液体相的体积. 应该指出, 式(4)中并未考虑溶液的非理想性.

4.4 理论计算方法

本工作中所有离子对结构均通过 Gaussian 09 程序包并且在 B3LYP 方法下优化^[40], 该杂化方法普遍运用于离子液体中正负离子相互作用的研究^[41~44]. 对于体系中的过渡金属 Cu²⁺采用 lanl2dz 基组, 其余原子采用 6-31G(d,p)基组. 在优化过程中, 没有任何的对称性以及结构性质的约束, 优化后的结构没有虚频以此确保体系处于能量局部最小值. 离子对中正负离子间的相互作用能以及离子对与 Cu²⁺之间的结合能分别由公式(5)与

公式(6)进行计算并且进行 BSSE 校正^[45].

$$E_{\text{cation-anion}} = E_{\text{IL}} - E_{\text{cation}} - E_{\text{anion}} \quad (5)$$

$$E_{\text{IL-Cu}^{2+}} = E_{\text{IL+Cu}^{2+}} - E_{\text{IL}} - E_{\text{Cu}^{2+}} \quad (6)$$

公式(5)中 $E_{\text{cation-anion}}$ 、 E_{IL} 、 E_{cation} 、 E_{anion} 分别表示正负离子的结合能、离子对的能量、正离子的能量以及负离子的能量. 公式(6)中 $E_{\text{IL-Cu}^{2+}}$ 、 $E_{\text{IL+Cu}^{2+}}$ 和 $E_{\text{Cu}^{2+}}$ 分别表示离子对与 Cu^{2+} 的结合能、离子对与 Cu^{2+} 的总能量以及铜离子的能量.

为进一步了解传统离子液体与功能化离子液体表面性质的差异, 两个重要的量子化学参数, 表面静电势最小值($V_{s,\text{min}}$)与平均局部电离能最小值($I_{s,\text{min}}$)用于在电子层面比较两种离子液体的区别^[37,46]. 离子对的 $V_{s,\text{min}}$ 以及 $I_{s,\text{min}}$ 均由 Multiwfn 2.4 程序包计算^[47], 所计算的结构以及波函数均由 B3LYP/6-31G(d,p)优化后生成.

References

- [1] Kenntner, N.; Krone, O.; Altenkamp, R.; Tataruch, F. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *45*, 128.
- [2] Swarup, D.; Patre, R. C. *Indian J. Anim. Sci.* **2005**, *75*, 231.
- [3] Shao, Y.; Ma, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1957. (邵悦, 马勇, 化学学报, **2012**, *70*, 1957.)
- [4] Lemos, A.; Santos, S. *Spectrochim. Acta B* **2007**, *62*, 4.
- [5] Thakkar, R.; Chudasama, U. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 129.
- [6] Azeem, S. A.; Arafat, W. A.; El-Shahat, M. F. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 286.
- [7] Kim, Y. H.; Kim, G. Y.; Lim, H. B. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 908.
- [8] Saha, B.; Chakraborty, S.; Das, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9817.
- [9] Stojanovic, A.; Keppler, B. K. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47*, 189.
- [10] Zargoosh, K.; Abedini, H.; Abdolmaleki, A.; Molavian, M. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 14944.
- [11] Kifle, D.; Wibetoe, G.; Froseth, M.; Bigelius, J. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *3*, 1668.
- [12] Fan, J.; Fan, Y. C.; Wang, J. J.; Cui, F. L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1495. (樊静, 范云场, 王键吉, 崔凤灵, 化学学报, **2006**, *64*, 1495.)
- [13] Dietz, M. L. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 2047.
- [14] Vidal, S. T.; Correia, M. J.; Marques, M. M.; Ismael, M. R.; Reis, M. T. *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 2155.
- [15] De los Ríos, A. P.; Lozano, L. J.; Sánchez, S.; Moreno, J.; Godínez, C. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 605.
- [16] De los-Ríos, A. P.; Hernandez-Fernandez, F. J.; Alguacil, F. J.; Alguacil, L. J.; Ginestà, A.; García-Díaz, I.; Sánchez-Segado, S.; López, F. A.; Godínez, C. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *97*, 150.
- [17] Nobuyuki, K.; Yasuhisa, I. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1145.
- [18] Dai, S.; Ju, Y. H.; Barnes, C. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1201.
- [19] Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2773.
- [20] Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Buchanan, A. C.; Holbrey, J. D.; Bridges, N. J.; Rogers, R. D. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3078.
- [21] Wei, G. T.; Yang, Z.; Chen, C. J. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 183.
- [22] Li, C. P.; Xin, B. P.; Xu, W. G. *J. Dalian Maritime Univ.* **2008**, *34*, 17.
- [23] Chen, S.; Sun, H.; Zhong, Y. S. *J. Beijing Univ. Technol.* **2013**, *39*, 98. (陈莎, 孙浩, 钟巍盛, 北京工业大学学报, **2013**, *39*, 98.)
- [24] Hirayama, N.; Deguchic, M.; Kawasumia, H.; Honjo, T. *Talanta* **2005**, *65*, 255.
- [25] Tsukatani, T.; Katano, H.; Tatsumi, H.; Deguchi, M.; Hirayama, N. *Anal. Sci.* **2006**, *22*, 199.
- [26] Li, Z. J.; Wei, Q.; Yuan, R.; Zhou, X.; Liu, H. Z.; Shan, H. X.; Song, Q. J. *Talanta* **2007**, *71*, 68.
- [27] Dadfarnia, S.; Haji-Shabani, A. M.; Bidabadi, M. S.; Ali Jafari, A. J. *Hazard. Mater.* **2010**, *173*, 534.
- [28] Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2523.
- [29] Papaiconomou, N.; Lee, J. M.; Salminen, J.; Stosch, M.; Prausnitz, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5080.
- [30] Lee, J. M. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *319*, 30.
- [31] Ouadi, A.; Gadenne, H.; Semmann, P.; Moreau-Joel, J. E.; Billard, I.; Gaillard, C.; Mekki, S.; Moutiers, G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3074.
- [32] Jitendra, R. H.; Tomislav, F.; Mac-Gillivray, L. R.; Robert, D. S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10025.
- [33] Fischer, L.; Falta, T.; Koellensperger, G.; Stojanovic, A.; Kogelnig, D.; Galanski, M.; Krachler, R.; Keppler, B. K.; Hann, S. *Water Res.* **2011**, *45*, 4601.
- [34] Messadi, A.; Mohamadou, A.; Boudesocque, S.; Dupont, L. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *107*, 172.
- [35] Devereux, M.; Popelier, P.; Mclay, I. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1595.
- [36] Bader, R.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968.
- [37] Bulat, F. A.; Toro-Labbe, A.; Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. J. *Mol. Model.* **2010**, *16*, 1679.
- [38] Pinter, B.; Nagels, N.; Herrebout, W. A.; De Proft, F. *Chem-Eur. J.* **2013**, *19*, 519.
- [39] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
- [40] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian09 B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [41] Wu, W. H.; Lu, Y. X.; Liu, Y. T.; Li, H. Y.; Peng, C. J.; Liu, H. L.; Zhu, W. L. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *582*, 49.
- [42] Wu, W. H.; Lu, Y. X.; Liu, Y. T.; Peng, C. J.; Liu, H. L. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1029*, 21.
- [43] Dong, K.; Song, Y. T.; Liu, X. M.; Cheng, W. G.; Yao, X. Q.; Zhang, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1007.
- [44] Xu, D.; Yang, Q. W.; Su, B. G.; Bao, Z. B.; Ren, Q. L.; Xing, H. B. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1071.
- [45] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [46] Murray, J. S.; Ranganathan, S.; Politzer, P. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3734.
- [47] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.

(Cheng, B.)