

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018100360305

清除 2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺上黏附的铜离子的方法

焦冬磊, 周洁, 陈小斌, 刘会影, 刘振东

(北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 使用络合剂法脱除 2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺工业产品(染料和药物中间体,简称产品 A)中黏附的少量铜离子,以便进一步合成为分散染料。首先通过单因素实验研究络合剂种类及用量、处理时间、温度、溶剂、加料方式等因素对除铜效果的影响,再通过正交试验确定除铜的最优工艺条件。得出处理 5 g 样品 A 的最佳工艺为:以氨三乙酸(NTA)为络合剂,其用量 n_{NTA} 为 3 mmol,溶剂(24 mL)体积比 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ 为 2:1,温度 40 °C、时间 1.5 h;采用等离子发射光谱法测定铜的去除率达到 96% 以上,并且该除铜方法对产品 A 造成的损失很小。

关键词: 2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺;络合剂;铜离子;黏附;清除

中图分类号: TQ 453.2; TS 190.112

文献标志码: A

Method of scavenging adhesion of copper ions on 2-amino-5-cyano-N,3-dimethyl-benzoamide

JIAO Donglei, ZHOU Jie, CHEN Xiaobin, LIU Huiying, LIU Zhendong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Complex agent method was used to scavenge adhesion of copper ions on industrial product of 2-amino-5-cyano-N,3-dimethyl-benzoamide (use the following A) for furthers synthesis of disperse dyes. The effects of the type and dosage of complexing agent, treatment time, temperature, solvent and charging sequence on the removal of copper were investigated by single factor experiment, and the optimum technological conditions of copper removal were determined by orthogonal experiment. The results that show highest copper removal rate when treat 5 g samples A was realized when Nitrilotriacetic Acid (NTA) was used as the complex agent, 3 mmol dosage, solvent choose methanol and water ratio of 2:1, processing temperature of 40 °C, time of 1.5 hours; The removal rate of copper by plasma emission spectrometry is over 96% and the loss caused by this method is very small.

Keywords: 2-amino-5-cyano-N,3-dimethyl-benzoamide; complexing agent; copper ion; adhesion; scavenging

2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺(以下简称产品 A)是一种重要的染料和药物中间体,可以进一

步合成一些分散染料,对聚酯纤维、醋酸纤维以及聚酰胺纤维等进行染色,其合成过程中一般需要使用铜或铜的催化剂参与完成氰基化^[1],由于该分子含有多个可以配位的 N、O 基团,结构中氨基和邻位的酰胺基可与铜离子形成较强的多齿络合配位,结合牢固,因此一般的洗涤操作难以清除铜离子,导致产品 A 上总是带有较深的绿色,影响产品纯度和使用性能。本文提出一种产品的精制工艺,以去除产品 A 所包含的铜离子,避免对后续反应带来的不利影响。一般情况下,从水溶液中提取或者去除铜离子是比较容易实现的,方法也很多^[2],如使用沉淀的

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21603008);北京市教委科技一般项目(SQKM201610012006);北京市重点实验室开放课题(KYJD02150201,2015A-48);北京服装学院校内人才引进计划项目(2015A-16)

第一作者简介: 焦冬磊,硕士生,主要研究方向为纺织化学与染整工程。通信作者: 刘振东,教授, E-mail: clyzd@bift.edu.cn。

方法^[3-5]实现铜离子与水的分离,使用还原的方法^[6-7]使铜离子转化为单质,实现与水的相分离,而这些方法都难以适用从固态的产品中去除铜离子的情况。产品 A 具有在水中溶解度很小的性质,因此只能采用将与产物结合的铜离子解离^[8-9]下来并使之进入水相的方法。基于此,络合法^[10]除铜离子是较为可行的途径,而且要求该络合剂能够在一定条件下实现与有机产物之间的络合交换,交换后的络合铜离子易溶于水^[11],这样可实现铜离子与有机物的分离,从而实现有机物的提纯。2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺的结构及与铜的络合配位见图 1。

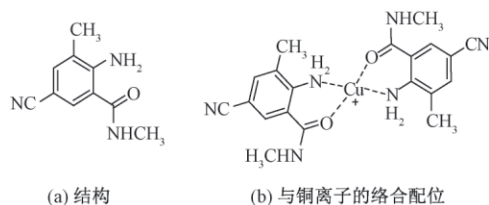


图 1 2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺的结构和与铜的络合配位

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

本文所用试剂除产品 A 为工厂样品外,其余均为实验用分析纯试剂,试剂种类及生产商如表 1 所示,实验仪器如表 2 所示。

表 1 实验试剂

名称	纯度	生产商
产品 A(2-氨基-5-氰基-N,3-二甲基苯甲酰胺)	工业品	连云港仕贝林药业有限公司
NTA(氨三乙酸)	分析纯	天津市化学试剂一厂
EDTA-2Na(乙二胺四乙酸二钠)	分析纯	天津市化学试剂一厂
二水合柠檬酸三钠	分析纯	天津市化学试剂一厂
二乙烯三胺	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
无水甲醇	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
氨水	分析纯	天津市化学试剂三厂
氢氧化钠(粒)	分析纯	天津市福晨化学试剂厂

表 2 实验仪器

名称	型号	生产厂商
等离子发射光谱仪	SPECTRO CIROS CCD	德国斯派克公司
增力电动搅拌机	JJ-2	江苏省金坛市医疗仪器厂
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101Z	郑州长城科工贸有限公司
分析天平	Adventure AR1140/C	奥豪斯国际贸易有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 铜含量的测定

为准确客观地反映除铜的效果,首先采用等离子发射光谱法对样品 A 进行铜元素的检测,样品 A 经过硝酸消解,用等离子发射光谱测定铜含量^[12]。

1.2.2 单因素实验

标准实验:称取 5 g 产品 A(约 25 mmol)放入 250 mL 三口烧瓶中,加入 24 mL 溶剂($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)搅拌 10 min 后加入 0.5 g EDTA-2Na 络合剂,在 30 °C 下搅拌(固定转速 200 r/min)1 h。处理结束后,抽滤、水洗,晾干称量,测量铜含量。

实验包括络合剂用量、搅拌时间、溶剂、处理温度、加料方式 5 个因素,选择单一因素为变量,其余因素水平与标准实验一致进行单因素实验。其中络合剂 EDTA-2Na 用量:0.2 g(0.6 mmol)、0.5 g(1.5 mmol)、0.8 g(2.4 mmol);搅拌时间:0.5、1.0、1.5 h;溶剂(甲醇和水混合溶液 24 mL)体积比: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:1$ 、 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ 、 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:2$;温度:20、30、40 °C;加料方式:直接加甲醇和水的混合溶液 24 mL($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:1$)、先加甲醇 16 mL 搅拌后加 8 mL 水。

1.2.3 其他络合剂除铜实验

采用 NTA、二水合柠檬酸三钠、二乙烯三胺、氨水络合剂进行平行实验,并对比除铜效果。5 g 产品 A 对应络合剂标准实验用量为 $n_{\text{NTA}}=3$ mmol、 $n_{\text{二水合柠檬酸三钠}}=3$ mmol、 $n_{\text{二乙烯三胺}}=3$ mmol、 $n_{\text{氨水}}=12$ mmol。

1.2.4 正交试验设计

研究最佳络合剂种类的正交试验 1 因素水平表见表 3,以 NTA 为络合剂的最佳工艺条件正交试验 2 因素水平表见表 4。

表 3 正交试验 1 因素水平表

水平	络合剂种类 A	溶剂 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ B	温度 C/°C	时间 D/h
1	EDTA-2Na	2:1	20	0.5
2	NTA	1:1	30	1.0
3	氨水	1:2	40	1.5

表 4 正交试验 2 因素水平表

水平	NTA 用量 E/mmol	溶剂 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ B	温度 C/°C	时间 D/h
1	1	2:1	20	0.5
2	2	1:1	30	1.0
3	3	1:2	40	1.5

1.2.5 铜含量的测定

将 2 组正交试验处理的样品 A 各取 0.2 g 放入

消解管中,分别加入 9 mL 浓 HNO_3 ,放入微波消解仪中反应 1.5 h;取出消解管排出热气,冷却后再定容到 50 mL 容量瓶中;使用水相针式滤器(聚醚砜)过滤样品 10 mL;然后使用等离子发射光谱仪测量铜含量^[12]。

2 结果与讨论

经过等离子发射光谱的测定,处理前样品中铜的含量为 3.65%。说明每 5 g 产品 A(约 25 mmol)样品中约含 2.8 mmol 铜离子,为此络合剂用量的选择应不低于该络合剂和铜的最大配位数。

2.1 单因素实验结果分析

首先进行单因素实验,分别研究络合剂种类及用量、时间、温度、溶剂、加料方式等因素对处理效果的影响。

以 EDTA-2Na 作为络合剂,单因素实验除铜效果如表 5 所示。可以看出,络合剂用量为 2.4 mmol,除铜率最高,处理时间为 1.5 h 除铜率最高,处理温度 40 °C 时除铜率最高,溶剂 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ 为 2:1 时除铜率最高,加料方式中先加甲醇再加水除铜率更高,说明除铜效果和络合剂用量、处理时间、处理温度、溶剂中甲醇含量均呈正相关。这是由于升温有利于软化分散样品颗粒,减少颗粒中铜的包附,促进络合剂与铜离子的作用;甲醇更容易促进样品颗粒的分散和与铜离子的分离,使除铜效率提高。

表 5 以 EDTA-2Na 为络合剂单因素实验除铜结果

影响因素	铜含量/%	除铜率/%
EDTA-2Na 用量/mmole	0.6	3.05
	1.5	2.33
	2.4	2.02
时间/h	0.5	2.78
	1.0	2.33
	1.5	2.10
温度/°C	20	2.65
	30	2.33
	40	1.98
溶剂(24 mL) $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$	1:2	2.57
	1:1	2.33
	2:1	2.19
加料方式	甲醇和水同时加	2.51
	先加甲醇后加水	2.33

其他络合剂种类实验结果与 EDTA-2Na 类似,并且实验中发现,以 EDTA-2Na、NTA 作为络合剂比采用其他络合剂的除铜效果更佳,说明多齿配

位络合剂比单齿配位络合剂具有更强的络合配位能力,含氮配位基比氧配位基具有更强的配位能力,除铜效果更好。

2.2 正交试验结果分析

通过以上单因素实验,可以发现只有加料方式不影响除铜成本,且易于操作,而且先加甲醇后加水的方式除铜效果更优,因此固定加料方式(先加甲醇后加水)以减少一个影响因素。在正交试验设计中,用筛选出的除铜效果较好的络合剂种类,按与铜离子的最小配位数固定络合剂用量,确定 EDTA-2Na、NTA、氨水(氨水主要体现成本优势)用量分别为 2.4、3.0、12.0 mmol,设计了 4 因素 3 水平正交试验 $L_9(3^4)$ (表 3),试验结果如表 6 所示。考察指标为除铜率,回收率为次要指标。

表 6 正交试验 1 试验结果

序号	E	B	C	D	样品 A 质 量/mg	铜含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	除铜 率/%	回收 率/%
1	1	1	1	1	201.5	95.1	35.3	79.2
2	1	2	2	2	200.2	93.4	36.2	83.2
3	1	3	3	3	201.5	65.2	55.6	80.4
4	2	1	2	3	200.0	3.2	97.8	73.8
5	2	2	3	1	200.0	3.3	97.7	77.2
6	2	3	1	2	201.5	39.5	73.2	81.2
7	3	1	3	2	201.5	133.6	9.0	78.0
8	3	2	1	3	201.1	125.5	14.5	85.4
9	3	3	2	1	199.5	134.2	7.9	86.6
K_1	42.4	47.4	41.0	47.0				
K_2	89.6	49.5	47.3	39.5				
K_3	10.5	45.6	54.1	56.0				
极差 R	79.1	3.9	13.1	16.5				

从表 6 可以看出,以除铜率为考察指标, A 因素极差为 79.1。分析表明:根据除铜率确定的最优组合为 $A_2B_2C_3D_3$,即最佳除铜条件为:以 NTA 为络合剂、温度 40 °C、搅拌时间 1.5 h、溶剂 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ 。其中络合剂种类是显著的影响因素,搅拌时间、温度、溶剂比例为次要影响因素,时间越长、温度越高、甲醇含量越高、除铜效果越好^[13]。

在正交试验 1 确定的最优络合剂为 NTA 的基础上,重新设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验 2(表 4),以确定 NTA 为络合剂的最佳处理条件。试验结果如表 7 所示。主要考察指标是除铜率,回收率为次要指标。

从表 7 可以看出,以除铜率为考察指标, E 因素的极差为 50.7。分析表明:根据除铜率确定的最优组合为 $E_3B_1C_3D_3$,即最佳除铜条件为:NTA 用量为 3 mmol、温度 40 °C、搅拌时间 1.5 h、溶剂 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:1$ 。其中络合剂用量是显著影响因素,溶剂比例、

表 7 正交试验 2 试验结果

序号	E	B	C	D	样品 A 质 量/mg	铜含量/ (mg·L ⁻¹)	除铜 率/%	回收 率/%
1	1	1	1	1	201.5	85.7	41.6	75.4
2	1	2	2	2	200.5	87.7	40.0	80.8
3	1	3	3	3	199.8	80.5	44.9	81.8
4	2	1	2	3	200.5	4.1	97.2	71.6
5	2	2	3	1	199.5	5.9	96.0	72.2
6	2	3	1	2	200.2	58.9	59.7	79.6
7	3	1	3	2	200.5	2.7	98.2	70.2
8	3	2	1	3	200.1	3.9	97.3	75.0
9	3	3	2	1	201.5	25.2	82.9	77.0
K ₁	42.1	79.0	66.2	73.5				
K ₂	84.3	77.8	73.4	66.0				
K ₃	92.8	62.5	79.7	79.8				
极差 R	50.7	16.5	13.5	13.8				

温度、时间为次要影响因素,并且甲醇含量越高、温度越高、时间越长处理效果越好。

以上 2 种正交试验的结果都确定了一致的最佳除铜条件。从表 6、7 可以看出,正交试验 1 中第 4、5 组和正交试验 2 中第 4、5、7、8 组铜的去除率都达到 96% 以上,说明这些条件下的除铜效果佳且去除率差别不大。正交试验 1 中第 4、5 组和正交试验 2 中第 7、8 组 NTA 用量为 3 mmol,正交试验 2 中第 4、5 组 NTA 用量为 2 mmol,其他 3 个因素并无重合。从实际应用的角度看,在选择较优的除铜效果的同时还需要考虑更低的成本,则正交试验 2 中第 5 组试验:NTA 用量 2 mmol、溶剂 V_{甲醇}:V_水 = 1:1、温度 40 ℃、搅拌时间 1.0 h,在保证除铜率的同时更节省络合剂用量和甲醇成本。

2.3 回收率结果分析

实验中发现,无论是单因素实验还是正交试验,原料经过处理后的回收率均在 70%~80% 之间,由于产品 A 本身在甲醇和水中溶解度很低,如果仅除去铜离子,那么回收率应在 90% 以上,但实际回收率偏低,因此有必要明确除去铜离子的同时是否会造成本品损失,据此通过实验考察络合剂用量、温度等对回收率的影响,结果如表 8、9 所示。

表 8 络合剂用量对回收率的影响 %

络合剂 用量	络合剂正常用量				
	EDTA-2Na 2 mmol	二水合柠 檬酸三钠 3 mmol	NTA 3 mmol	二乙烯三胺 3 mmol	氨水 12 mmol
正常	68.6	75.0	70.6	66.6	75.4
1/2 用量	65.8	69.6	68.6	70.0	81.2

从表 8 可知,无论采用哪种络合剂用量,回收率大致相同,因此用量减少并没有明显提升回收率,说

明回收率低不是络合剂造成的。

表 9 温度对回收率的影响 %

温度	络合剂种类				
	EDTA-2Na	二水合柠 檬酸三钠	NTA	二乙烯三胺	氨水
常温	80.2	76.8	76.2	-	84.0
加热	65.8	69.6	68.6	70.0	81.2

由表 9 可以看出,其他条件不变,随着温度的升高回收率呈现下降趋势,说明样品在水相中的溶解度有一定的增加,但总体依然不显著。

为了排除样品本身是否含易溶于水的杂质,使用除铜后回收的产品进行 2 次除铜操作,以确定回收率低的原因。结果表明,以 EDTA-2Na 为络合剂,第 2 次除铜处理后的回收率为 96.5%。

综上所述可得:①样品本身不溶于水或者甲醇/水体系;②样品含有水溶性杂质,但不能确定该杂质是什么。为此,使用等量的样品,只加 50 mL 水,并在 60 ℃ 条件下处理 1 h,回收率依然只有 84%,进一步说明了样品水溶性杂质的存在,说明除铜的同时不会对样品本身造成更多损失。

3 结 论

①通过单因素实验研究络合剂种类及用量、时间、温度、溶剂、加料方式等多个因素分别对除铜效果的影响,并通过正交试验确定最优的工艺条件。铜的去除率可达 96% 以上。

②多齿配位络合剂比单齿配位络合剂的除铜效果更好,含氮配位基的多齿络合剂比不含氮的多齿配位络合剂除铜效果好。各因素对除铜效果的影响顺序依次为络合剂的种类和用量、溶剂比例、处理温度、处理时间。

③本文研究不仅提供了一种从有机物中去除少量铜类杂质的方法,而且也可以应用于其他的金属杂质的去除。

参考文献:

- [1] 孙斌,林雪. 2-氨基-5-氟基-N,3-二甲苯甲酰胺合成方法改进[J]. 化学研究与应用,2013,25(4): 599-603.
- [2] 鲁栋梁,夏璐,温堡林. 铁氧体法处理含铜、锌、镉重金属废水的实验研究[J]. 金属矿山,2009(2): 154-156,167.
- [3] 张彦,徐祺辉,孙尧,等. Fenton-铁氧体法处理含铜模拟废水的研究[J]. 电镀与环保,2017,37(3): 51-55.
- [4] 刘新秀. 电镀含铜模拟废水破络除铜技术研究[D]. 上海:华东理工大学,2014.

- [5] 王丹丹,徐芳草,许庆迪,等.电吸附耦合电沉积法处理含铜废水研究[J].电镀与精饰,2017,39(4):42-46.
- [6] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等.化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J].工业水处理,2011,31(12):9-13.
- [7] 项红珍,陈玉成,陈庆华,等.电极-SBBR处理含铜有机污水[J].环境工程学报,2012,6(12):4383~4387.
- [8] 顾平,武耘羽,刘阳,等.废水中除铜研究的最新进展[J].工业水处理,2017,37(5):1-5.
- [9] 令玉林.重金属螯合剂RDTC的研制及处理重金属废水性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2011.
- [10] WADAS T J, WONG E H, WEISMAN G R, et al. Copper chelation chemistry and its role in copper radiopharmaceuticals [J]. Current Pharmaceutical Design, 2007, 13(1): 3-16.
- [11] 金依婷,王艳,李轲轲,等.络合剂淋洗Cu污染粉土的土柱试验研究[J].水文地质工程地质,2018,45(2):165-170.
- [12] 谢明明,王峰.电感耦合等离子体发射光谱法测定钼中铁含量不确定度评定[J].中国钼业,2015,39(1):38-42.
- [13] 周玉珠.正交试验设计的矩阵分析方法[J].数学的实践与认识,2009,39(2):202-207.