

[研究简报]

Lewis 碱性混合萃取剂碱度的测定

单欣昌, 秦 炜, 戴猷元

(清华大学化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

关键词 Lewis 碱性萃取剂; Lewis 碱性混合萃取剂; 碱度; 测定

中图分类号 O621.4

文献标识码 A

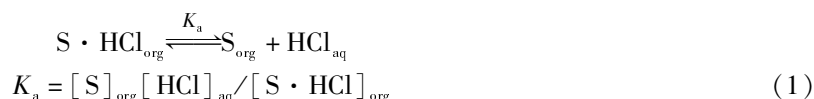
文章编号 0251-0790(2007)06-1104-03

化学萃取是伴随溶质与络合剂之间化学反应的传质过程, 由于可逆络合反应的萃取分离法具有高效性和高选择性^[1~3], 日益受到国内外研究者的关注和重视, 成为分离研究的重要发展方向. 对于无机酸、有机物、金属离子(或金属配合物)的化学萃取一直是一个十分活跃的研究领域. 工业和实验室中广泛应用的萃取剂主要分为 Lewis 碱性的萃取剂(叔胺类萃取剂和中性磷氧类萃取剂)和 Lewis 酸性萃取剂. 其中, 叔胺类萃取剂包括三辛胺(TOA)、三烷基胺等; 中性磷氧类萃取剂常用的有磷酸三丁酯(TBP)、三烷基氧磷(TRPO)和三辛基氧磷(TOPO)等; 而酸性磷氧类萃取剂主要有二(2-乙基己基)磷酸、2-乙基己基磷酸单酯等.

目前, 萃取剂的基本常数的测定主要集中于酸性磷氧类萃取剂^[4~8], 且主要采用 pH 滴定法, 有关 Lewis 碱性萃取剂基本常数的研究尚未见报道. 以往测定酸性磷氧类萃取剂的基本常数时, 通常将萃取剂溶于丙酮中^[5], 然后逐次加入到水中, 然后再测定水相 pH 值或电导值. 由于丙酮的挥发性大, 移取少量该溶液操作非常不便. 本文提出一种利用萃取法间接测定 Lewis 碱性萃取剂碱度的简便方法, 选择常用的 Lewis 碱性萃取剂 TOA/正辛醇和 TRPO/煤油, 测定了其碱度, 为今后络合萃取剂的选择及其机理的研究提供理论指导.

1 实验部分

1.1 实验原理 碱性萃取剂碱度的定义:



式中, S 代表萃取剂, 下标 org 和 aq 分别代表在有机相和水相中.

由式(1)可知, 若在实验过程中, 能够设计实验条件并使其满足:

$$[\text{S} \cdot \text{HCl}]_{\text{org}} \approx [\text{S}]_{\text{org}} \quad (2)$$

则式(1)可整理为

$$K_a \approx [\text{HCl}]_{\text{aq}} \approx [\text{H}^+] \quad (3)$$

此时, 水相溶液的 pH 值即为萃取剂的 $\text{p}K_a$ 值, 即 $\text{p}K_a = \text{pH}$. $\text{p}K_a$ 越大, 萃取剂的碱性越强.

1.2 试剂与仪器 三辛胺(TOA, 军事医学科学院药材供应站), 化学纯试剂; 三烷基氧磷(TRPO, 加拿大 Cytec 公司); 正辛醇(北京益利精细化学品有限公司), 分析纯; HCl(北京化学试剂研究所), 分析纯; 煤油为经浓硫酸处理的工业品.

HZQ-F 型全温振荡培养箱(哈尔滨东联电子科技技术开发有限公司); BP121S 型天平(德国 Sartorius 公司). pH201 型 pH 计(意大利哈纳纳仪器公司), 该仪器经 3~4 h 预热后读数重复性 $\leq 0.01 \text{pH}$, 每次滴定前均用 3 种 pH 值的标准缓冲溶液定位和校验.

收稿日期: 2006-11-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29836130)资助.

联系人简介: 秦 炜(1964 年出生), 女, 副教授, 主要从事萃取分离研究. E-mail: qinwei@tsinghua.edu.cn

1.3 实验过程 通常在相比为 1:1、HCl 溶液的浓度为萃取剂浓度的 1/2、且达到萃取平衡时,对于具有较大 HCl 萃取平衡分配系数的萃取剂,可以将绝大部分的 HCl 萃入萃取剂相,满足公式(2)的条件,因此可以通过实验设计测定平衡水相的 pH 值而直接获得萃取剂的 pK_a 。而对于 HCl 萃取平衡分配系数较小的萃取剂,不能满足公式(2)的条件,上述测定方法误差较大,需要测定多个条件下的平衡水相的 pH 值以及溶质的浓度,再根据式(1)拟合求取 pK_a 值。

(1) 直接测定方法:对于具有较大 HCl 萃取平衡分配系数的萃取剂,如 TOA/正辛醇体系,根据实验原理,测定 Lewis 碱性萃取剂的碱度时,将 20 mL 指定浓度(x mol/L)的萃取剂溶液与 20 mL 0.5x mol/L 的 HCl 溶液以 1:1 的体积比混合于 100 mL 的具塞三角瓶中,在 HZQ-F 型全温振荡培养箱中振荡 120 min,振荡频率为 200 min^{-1} ,温度设定为(25 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 。萃取平衡后,静置 30 min 分相,然后使用移液管鼓泡吸取最下层水相样品,测定其平衡 pH 值即为 pK_a ,同时采用酸碱滴定法分析其中 HCl 的浓度。

(2) 多点拟合方法. 对于具有 HCl 萃取平衡分配系数较小的萃取剂,如 TRPO/煤油体系,在实验中,分别采用 0.1x, 0.25x, 0.4x 和 0.5x mol/L 的 HCl 溶液与 x mol/L 的萃取剂以 1:1 体积比混合,测定平衡水相的 pH 值以及 HCl 的浓度,再根据式(1)拟合求取 pK_a 值。

2 结果与讨论

2.1 Lewis 碱性萃取剂 pK_a 值的测定 为了验证该方法测定 Lewis 碱性试剂碱度的准确性,首先采用该方法分别测定了 25 $^{\circ}\text{C}$ 时辛胺和二正丁胺的碱度分别为 9.95 和 10.87,而文献[9]的报道值为 10.65 和 10.64,误差较小,说明本文提出的利用萃取法间接测定 Lewis 碱性萃取剂碱度的方法,不仅操作简单,而且精度较高。

本文分别测定了 25 $^{\circ}\text{C}$ 时 Lewis 碱性萃取剂 TOA 和 TRPO 在水中的碱度分别为 3.32 和 0.24,十分明显,叔胺类萃取剂 TOA 的碱性比中性磷氧类萃取剂 TPPO 的碱性强。

2.2 混合萃取剂 pK_a 值的测定 TOA/正辛醇、TRPO/煤油是实验室、工业应用较为普遍的混合萃取剂体系。TOA 在醇类溶剂、TRPO 在煤油中,以单体的形式存在。本文利用 2.1 节提及的实验方法,测定了不同萃取剂浓度条件下 TOA/正辛醇、TRPO/煤油体系的 pK_a 值(见表 1)。表 1 中 c_0 , φ 分别代表萃取剂的浓度和体积分数,由表 1 可见,在 TOA/正辛醇体系中,随着萃取剂浓度的升高,萃取剂的 pK_a 值下降;而在 TRPO/煤油体系中,随着萃取剂浓度的升高,萃取剂的 pK_a 值缓慢上升。根据 Lewis 碱性萃取剂碱度的定义可以得到,随着萃取剂浓度的增大,TRPO 的碱性增强,而 TOA 体系则与此相反,且 TOA 的碱性大于 TRPO,这与这两种混合萃取剂萃取 Lewis 酸性溶质的表现现象一致^[10,11]。

Table 1 pK_a of various extractants

| TOA/1-octanol system | | | TRPO/kerosene system | | |
|--|-----------|--------|--|-----------|--------|
| $c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | φ | pK_a | $c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | φ | pK_a |
| 0.200 | 0.09 | 4.82 | 0.1257 | 0.05 | 0.01 |
| 0.400 | 0.18 | 4.74 | 0.2514 | 0.10 | 0.01 |
| 0.500 | 0.23 | 4.66 | 0.6285 | 0.20 | 0.04 |
| 0.600 | 0.27 | 4.64 | 0.7542 | 0.30 | 0.06 |
| 1.000 | 0.45 | 4.52 | 1.0056 | 0.40 | 0.06 |
| 1.101 | 0.50 | 4.45 | 1.2570 | 0.50 | 0.06 |
| 1.650 | 0.75 | 3.99 | 1.7598 | 0.70 | 0.07 |
| 1.762 | 0.80 | 3.86 | 2.2626 | 0.90 | 0.16 |
| 1.980 | 0.90 | 3.62 | 2.5140 | 1.00 | 0.24 |
| 2.203 | 1.00 | 3.32 | 0.1257 | 0.05 | 0.01 |

本文测得的萃取剂的碱度 pK_a 表征了萃取剂萃取强酸的能力。由于质子化,极性的稀释剂为络合物的形成提供了良好的环境,在 TOA/正辛醇体系中,随着 TOA 浓度的增大,稀释剂正辛醇的浓度随之降低,有机相的极性减弱,这不利于络合物的生成,因而其相对碱度随之减小。而对于非极性稀释剂,在萃取过程中仅仅起着稀释和调节混合萃取剂物性的作用。显然,由于磷氧类萃取剂 TRPO 的极性远大于非极性稀释剂煤油,所以,随着萃取剂浓度的增大,溶液的极性随之增强,萃取剂的 pK_a 值也

随之增强.

值得注意的是, 本文提出的测定混合溶剂碱度的方法是基于碱性萃取剂的定义、HCl 溶液的萃取平衡特性以及相应的实验设计而得到的, 因此对于具有较大的 HCl 萃取平衡分配系数的 Lewis 碱性萃取剂, 可以采用本文的直接测定方法测定萃取剂的 pK_a ; 反之, 则应采用多点拟合方法测定.

参 考 文 献

- [1] Kertest A. S., King C. J.. Biotech. Bioeng. [J], 1986, **28**(2): 269—282
- [2] Shan X. C., Qin W., Dai Y. Y.. Chem. Eng. Sci. [J], 2006, **61**: 2574—2581
- [3] SHAN Xin-Chang(单欣昌), QIN Wei(秦炜), DAI You-Yuan(戴猷元). J. Chem. Eng. Chinese Univ. (高校化学工程学报) [J], 2005, **19**: 593—597
- [4] LI Le-Min(黎乐民), XU Guang-Xian(徐光宪). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1981, **2**(1): 12—24
- [5] GENG Pei-Wu(耿培武), WANG Xiang-Yun(王祥云). Acta Sci. Natur. Univ. Pek. (北京大学学报) [J], 1982, **5**: 59—69
- [6] CHEN Jin-Bang(陈金榜), LIAO Qi-Mu(廖起牧). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1987, **8**(7): 589—591
- [7] Fu X., Xiong Y. H., Xue S. Y., *et al.*. Solvent Extr. Ion Exch. [J], 2002, **20**(3): 331—344
- [8] Fu X., Hu Z. S., Liu Y. D.. Solvent Extr. Ion Exch. [J], 1990, **8**(4/5): 573—595
- [9] John A. D.. Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Ed. [M], New York: McGraw-Hill Book Co. Inc., 1999
- [10] Qin W., Li Z. Y., Dai Y. Y.. Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2003, **42**(24): 6196—6204
- [11] Wang Y. D., Li Y. X., Li Y., *et al.*. J. Chem. Eng. Data [J], 2001, **46**(4): 831—837

Determination of Basicity of Lewis Basic Extractant Mixture

SHAN Xin-Chang, QIN Wei*, DAI You-Yuan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The extraction method based on the reversible chemical complexation is highly effective and selective for separating polar organic solutes from dilute solutions, and the basicity of the extractant is one of the most important parameters affecting the extraction equilibrium. In this paper, the determination of basicity of Lewis basic extractant and its mixture solvent was first proposed on the basis of extraction behavior of HCl and the appropriate stoichiometric ratio of solute to extractant. The basicities of two Lewis basic chemicals, *n*-octylamine and di-*n*-butylamine, and some basicity of typical Lewis basic extractant mixture, trioctylamine (TOA)/1-octanol and trialkylphosphine oxide (TRPO)/kerosene, were measured at 25 °C by using this method. The results show that this method was more accurate and simple, the basicity of Lewis basic chemicals was in agreement with the values reported in the literature, and the basicity of the mixture solvent depended on the extractant type and concentration.

Keywords Lewis basic extractant; Lewis basic extractant mixture; Basicity; Determination

(Ed.: V, I)