

用大环多醚萃取分离钙中微量钡

徐惠民 刘 艳

一、前 言

钙、钡两元素都属于碱土金属,化学性质极为相似,它们的分离和测定历来都是化学家很注意的问题。在一些环境样品中,如碳酸钙、岩石、矿物、海水等样品中,由于大量钙的存在,将严重影响到钡的测定。为了解决这个问题,许多作者^[1,2]建议在测量之前预先将钙进行分离。

自从1967年Pedersen^[3]发现冠状化合物以来,一些作者相应地报道了他们在元素分离和分析方面的应用。我们参考了Yasuyuki, Takeda等人的工作^[4]利用冠状化合物来分离钙和钡。

冠醚的空腔大小和金属离子的直径相适合就有较高的选择性。钙离子的直径是1.98 Å,钡离子是2.76 Å^[5]。我们选用了空腔大小为2.6~5.2 Å的18-冠-6^[6]作为钡离子的萃取剂来分离钙和钡。此外,本文也比较了二环己基-18-冠-6,二苯并-18-冠-6对钙、钡的萃取情况。

二、主要试剂和仪器

18-冠-6 硝基苯溶液, $1.5 \times 10^{-3} M$, 称取100毫克18-冠-6固体(Switzer/and, Fluka A. G.) 溶解于250毫升硝基苯溶液中。

二苯并-18-冠-6 硝基苯溶液, $1.5 \times 10^{-3} M$, 称取27毫克二苯并-18-冠-6固体(四川大学、化工厂, 特种试剂) 溶解于50毫升硝基苯中。

二环己基-18-冠-6 硝基苯溶液, $1.5 \times 10^{-3} M$, 称取28毫克二环己基-18-冠-6固体(美国, Parish Chemical Co.) 溶解于50毫升硝基苯中。

硝基苯, 分析纯, 北京化工厂, 为了避免萃取时体积发生变化, 使用前预先用蒸馏水平衡。

苦味酸, 0.06 M, 称取1.4克苦味酸固体(广东台山化工厂, 分析纯) 溶解于100毫升蒸馏水中。

放射性核素。⁴⁵Ca (含⁴⁰Ca=4克/升); ¹³³Ba (含¹⁴⁰Ba=20毫克/升)。由本所提供。

主要仪器设备有: 单道γ能谱仪, GP-1型, 上海电子仪器厂; 自动定标器, HF-408型, 国营261厂; 电动振荡器; 离心沉淀器。

三、萃取条件的选择

1. 冠醚硝基苯溶液对钡离子的萃取性能 在10毫升萃取离心管中分别准确加入0.1毫升⁴⁵Ca和0.5毫升¹³³Ba放射性示踪剂, 0.5毫升0.06 M苦味酸, 然后准确加入1.4毫

升蒸馏水，使水相总体积为 2.5 毫升，再加入 2.5 毫升冠醚硝基苯溶液，把萃取离心管在振荡器上萃取 10 分钟，离心、分相、取样测定 ¹³³Ba 和 ⁴⁵Ca 的 γ 和 β 放射性强度。计算出钙和钡的萃取率，测量结果见表 1。

表 1 几种冠醚对钙、钡的萃取率

萃取剂	18-冠-6		二环己基-18-冠-6		二苯并-18-冠-6	
	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺
萃取率, %	100.5	9.8	91.0	13.2	20.0	15.3
	99.2	7.6	93.7	12.8	19.0	16.2
	—	8.9	95.9	8.2	19.0	16.7
	100.9	8.5	89.0	6.3	20.6	12.5
	99.4	—	95.0	—	19.6	8.9
	100.1	7.3	95.4	8.1	19.3	7.5
平均, %	100.0±0.7	8.4±1.1	93.3±2.8	9.7±3.1	19.6±0.6	12.8±3.9

由表 1 可知，18-冠-6 对钡的萃取率最高，二环己基-18-冠-6 稍差，而二苯并-18-冠-6 最差。

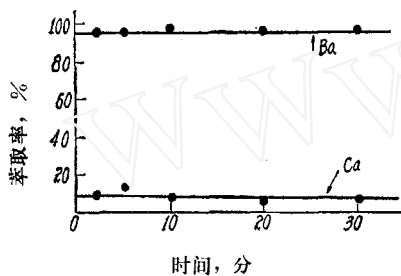


图 1 萃取时间对 Ca, Ba 萃取率的影响

根据上述情况，我们选用 18-冠-6 的硝基苯溶液作为钡与钙分离的萃取剂。

2. 萃取时间的影响 我们做了萃取时间从 2 分钟到 30 分钟范围内对钙，钡萃取率的影响，结果见图 1 所示。

由图 1 说明，萃取在 2 分钟时即达到平衡，在我们实验中选用 10 分钟的萃取平衡时间。

3. 苦味酸浓度的影响 苦味酸是一个有机强酸，它作为络合离子的对阴离子，同时被萃取到有机相中去。因此，加入苦味酸的量对金属离子的萃取率有一定影响，结果见表 2 和图 2 所示。

从表 2 可以看出，钡和钙的萃取率是随着苦味酸浓度的增加而上升。但它们的分离系

表 2 苦味酸浓度对钙，钡萃取率的影响

苦味酸浓度, M		2.4 × 10 ⁻³		6 × 10 ⁻³		1.2 × 10 ⁻²		1.8 × 10 ⁻²		2.4 × 10 ⁻²		3.0 × 10 ⁻²		3.6 × 10 ⁻²		4.6 × 10 ⁻²	
萃取元素		Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca
萃取率, %	单 次 值	62.0	6.5	88.7	7.5	95.3	4.4	97.0	10.6	96.3	27.2	98.8	24.5	100.1	25.0	98.0	27.2
		58.9	5.6	88.9	7.2	97.1	5.7	96.6	10.9	98.0	24.7	99.0	28.8	99.6	24.3	97.4	30.5
		62.6	—	89.0	7.0	93.6	5.5	99.9	12.2	100.1	16.4	99.0	20.0	98.7	23.9	99.5	32.5
		64.0	4.7	90.4	6.2	97.5	5.6	100.3	15.3	99.4	14.9	99.0	23.0	97.2	19.7	99.4	26.9
		61.3	4.3	89.2	6.3	95.9	6.4	97.0	14.0	99.2	17.0	98.8	22.9	97.8	23.5	—	—
		61.0	3.0	88.9	4.1	—	—	98.0	12.6	99.1	17.3	98.9	19.0	98.2	24.4	—	—
	平均值	61.6	4.8	89.2	6.4	95.9	5.5	98.1	12.6	98.7	19.6	98.9	23.0	98.6	23.5	98.6	29.0
分离系数		32		121		401		362		311		275		229		172	

数开始时也是随着苦味酸浓度的增加而增加。当苦味酸浓度为 0.012 M 时, 分离系数达到最大值, 以后又随着苦味酸浓度的增加而下降。我们选用 0.012 M 的苦味酸体系来进行钙与钡的萃取分离(见图 2)。

4. 原始溶液酸度对萃取率的影响 在萃取时, 溶液的酸度对萃取率有一定的影响。我们做了 pH 从 0.5~2.5 范围内的影响, 结果见图 3。

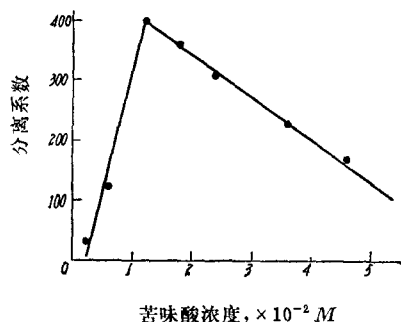


图 2 苦味酸浓度与钡, 钙的分离系数关系

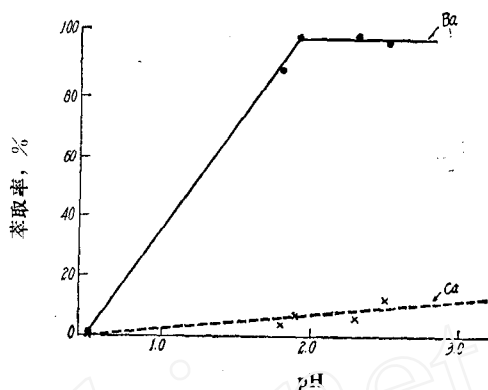


图 3 溶液酸度对萃取率的影响

从图 3 可以看出, 萃取溶液的 pH 值对钡的萃取有很大影响, 在 pH 为 1.9~2.5 范围内, 钡的萃取率可以达到 95% 以上。虽然钙的萃取率也随着溶液的 pH 值增加而上升, 但上升速率缓慢, 由于用 0.012 M 苦味酸进行萃取时, 溶液的 pH 通常在 1.90—2.5 范围之内, 因而没有必要选用 pH 缓冲溶液来控制萃取溶液的 pH 值。

5. 苦味酸浓度对除钙效率的影响 在用苦味酸作为洗涤剂洗去有机相中的钙时, 我们做了苦味酸浓度对除钙效率的影响。发现苦味酸浓度在 0.012~0.036 M 范围内, 有机相中钡每次也被洗下 0.2~0.3%, 而钙每次被洗下 40~50% 左右(见表 3); 这亦证明了 18-冠-6 与钡形成络合物稳定性比较好, 而 18-冠-6 与钙的络合物由于钙的水合能力较强^[5]以致于不能形成稳定络合物。

表 3 苦味酸浓度对除钙的效率

苦味酸浓度, M		0.012		0.018		0.024		0.027		0.036	
Ba 的损失 或 Ca 的去 除效率, %	元 素	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca
	第一次 洗 涤	0.3	48.4	0.3	43.3	0.2	47.9	0.2	35.6	0.1	39.7
	第二次 洗 涤	0.2	40.3	0.2	38.9	0.2	30.1	0.2	21.0	0.2	27.8

四、推荐的操作程序

在上述实验基础上, 我们建议采取如图 4 的操作程序来进行钡和钙的萃取分离。

图 4 中样品溶液 含 10 微克钡的 ¹³³Ba 和 400 微克钙的 ⁴⁵Ca 的示踪原子混合溶液 +

0.5 毫升 0.06 M 苦味酸, 总体积用蒸馏水稀释到 2.5 毫升。

萃取剂 1.5 × 10⁻³ M 18-冠-6 硝基苯溶液 2.5 毫升。

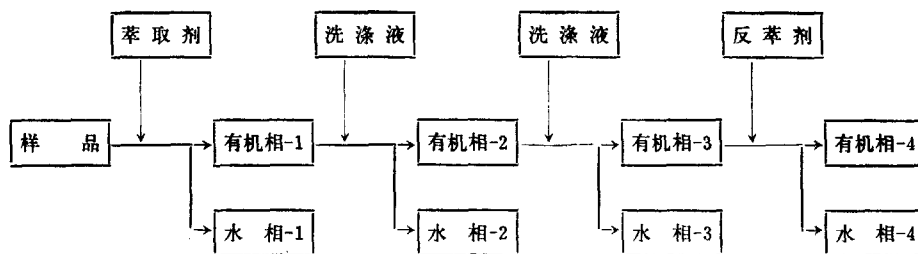


图 4 钙中分离钡的程序

洗涤液 0.012 M 苦味酸溶液 2.5 毫升。

反萃剂 1 M 硝酸溶液 2.5 毫升。

按照上述操作程序，我们做了一些人工合成样品，结果见表 4。

表 4 大量钙中钡的分离结果

溶液组成		水相-1	洗涤水相		水相-4		钡回收率, %
Ba ²⁺ , 微克	Ca ²⁺ , 微克	Ba ²⁺ , 微克	水相-2	水相-3	Ba ²⁺ , 微克	Ca ²⁺ , 微克	
			Ba ²⁺ , 微克				
2	400	0.048	0.014		1.95	2.0	97.6
6	400	0.210	0.210		5.34	1.6	97.3
10	400	0.35	0.02	0.02	9.57	2.8	95.7
10	440	0.46	0.04		9.70	0.9	97.0
10	500	0.48	0.03		9.63	1.0	96.3
平均值							96.8

从表 4 可以看到，按照上面推荐的操作程序，用 18-冠-6 可以分离钡和钙。在 Ba:Ca=1:200 条件下，通过一次萃取，二次洗涤，一次反萃以后，钡的回收率为 97%，而钙量为原始溶液中含量的 0.7% 以下。

参 考 文 献

- [1] H. Kawamura et al., *Spectrochim. Acta*, **28B**, 309 (1973).
- [2] R. Frache & A. Mazzucotelli, *Talanta*, **23**, 389 (1976).
- [3] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967); **89**, 7017 (1967).
- [4] Yasuyuki Takeda et al., *Chem. Lett.*, **12**, 1377 (1978).
- [5] 裘梅君等, 原子能科学技术, **2**, 210 (1980).

(编辑部收到日期, 1981年2月28日)