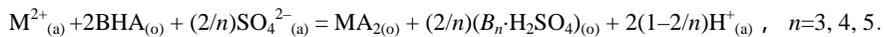


## 硫代磷酸/伯胺 $N_{1923}$ 协同萃取锌和镉的机理

张大力<sup>1</sup>, 柯家骏<sup>2</sup>, 卢立柱<sup>2</sup>

(1. 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:** 有机硫代磷酸/伯胺  $N_{1923}$  协同萃取锌、镉的萃取率随 pH 的变化较为反常, 可能因伯胺  $N_{1923}$  与硫酸作用进而聚为反向胶束. 实验表明, 如以  $(N_{1923})_n \cdot H_2SO_4$  表示反向胶束的实验式,  $N_{1923}$  与  $H_2SO_4$  比值  $n$  多为 3 左右, 可能与空间效应相关. 萃取机理为:



**关键词:** 有机硫代磷酸; 伯胺  $N_{1923}$ ; 溶剂萃取; 锌; 镉; 反向胶束

**中图分类号:** O652 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2003)04-0313-04

### 1 前言

溶剂萃取过程常伴随微乳状液的生成、反向胶束(反胶团)形成甚至胶囊萃取等现象, 其作用常会改变萃取机理, 并显著影响萃取效果. D2EHPA-H2RPA- $Al^{3+}$ 和 D2EHPA-MPA- $Al^{3+}$ 等混合协同萃取体系, 由于胶团化作用, 不仅增加了萃取速率, 还提高了萃取分配比, 即出现双重协同效应<sup>[1,2]</sup>. 环烷酸萃取体系萃取分离高纯稀土时, 须先经皂化形成微乳状液, 萃取过程又伴随着破乳<sup>[3]</sup>. 伯胺  $N_{1923}$  萃取剂在萃取硫酸铀酰时, 因反向胶束作用而表现出不同于经典萃取体系的特征<sup>[4]</sup>.  $N_{1923}$  萃取铁时, 萃取剂在一定浓度范围表现出萃取能力异常升高. 李雪梅等<sup>[5]</sup>提出“囊效应”观点以解释萃取性能. 刘会洲等<sup>[6]</sup>利用透射电子显微镜对硫酸介质中的伯胺  $N_{1923}$ -正辛烷萃取体系萃取铁前后有机相中的反向胶束进行了观察和研究. 高宏成等<sup>[7]</sup>探讨了胺类萃取剂萃取金属时在有机相中生成反向胶束的一般萃取机理. 有机硫代磷酸/胺的混合萃取体系, 其反协同萃取机理具有改善萃取和反萃取的性质<sup>[8,9]</sup>, 并有较好的应用前景. 但其中某些体系, 萃取率与 pH 的关系较为反常, 可能是  $N_{1923}$  的胶束化作用所致. 本文拟对此种现象产生的机理进行探讨.

### 2 实验

二(2-乙基己基)单硫代磷酸(D2EHMTPA)和二(2-乙基己基)二硫代磷酸(D2EHDTPA)为自己合成<sup>[9]</sup>. 三辛胺(TOA)为进口分装试剂(上海试剂分装厂出品). 伯胺  $N_{1923}$ (中国科学院上海有机化学研究所提供)经非水滴定(乙二醇-异丙醇盐酸滴定法<sup>[3]</sup>)测得其分子量为 311. 其它试剂均为分析纯. 萃取实验的液相总体积为 30 ml, 在带有夹套的恒温杯中进行, 由超级恒温槽控制夹套水的温度, 电磁搅拌混合两相, 萃取后用分液漏斗分相, EDTA 络合滴定测定萃余水相锌、镉浓度, 用差减法计算萃取率. 实验表明在本实验条件下 5 min 内即可达到萃取平衡, 为确保萃取达到平衡, 每次实验均搅拌 20 min. DDS-IIA 型电导率仪测定溶液电导.

收稿日期: 2003-01-28, 修回日期: 2003-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276074)

作者简介: 张大力(1956-), 男, 山东省桓台县人, 博士, 副教授, 化学工程专业.

### 3 结果与讨论

图 1 和 2 为有机硫代磷酸-有机胺协萃体系中锌、镉萃取的情况. 在图 1 中, D2EHDTPA-TOA-Zn<sup>2+</sup>体系(曲线 1)萃取机理为<sup>[8,10]</sup>

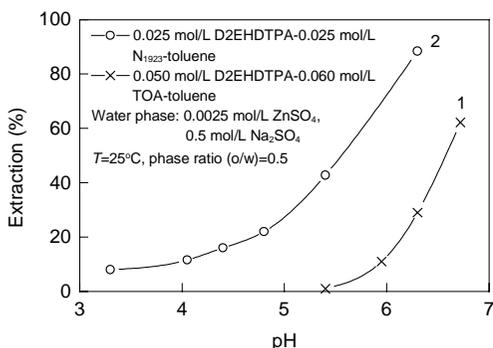
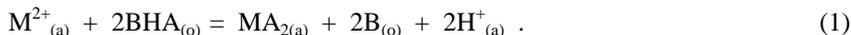


图 1 D2EHDTPA-TOA 和 D2EHDTPA-N<sub>1923</sub> 萃取锌  
Fig.1 Effect of pH on the extraction of Zn by  
D2EHDTPA-TOA or D2EHDTPA-N<sub>1923</sub>

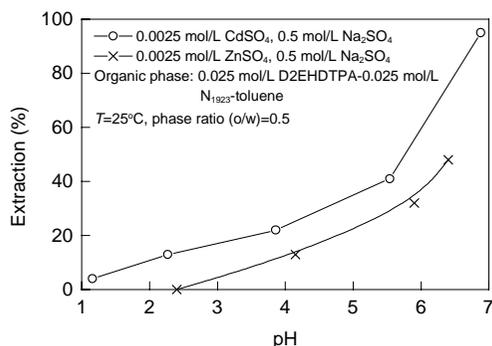
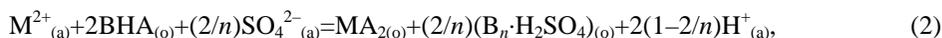


图 2 D2EHMTPA-N<sub>1923</sub> 萃取锌和镉  
Fig.2 Effect of pH on the extraction of Zn or Cd by  
D2EHMTPA-N<sub>1923</sub>

BHA 为硫代磷酸 D2EHDTPA (HA) 与胺 TOA (B) 形成的离子缔合物. 图 2 的 D2EHMTPA-N<sub>1923</sub> 萃取锌、镉体系, 虽表现出随水相 pH 减小而萃取率下降的总趋势, 但斜率法的研究表明, 以  $\lg D$  ( $D$  为分配比) 对 pH 作图不能给出直线, 且其平均斜率远小于 2; 图 1 中的 D2EHDTPA-N<sub>1923</sub>-Zn<sup>2+</sup> 体系(曲线 2)情况类似. 这些含 N<sub>1923</sub> 体系的特点为酸度范围较高, 随 pH 的减小萃取率的下降显著变缓.

N<sub>1923</sub> 为仲碳伯胺, 具有表面活性剂的结构, 易与无机酸(如硫酸)结合形成铵盐, 而成阳离子表面活性剂. 该结构物在有机相中易形成反向胶束<sup>[4-7,11]</sup>, 而影响萃取过程.

设有机硫代磷酸(D2EHDTPA, D2EHMTPA)/伯胺 N<sub>1923</sub>(以 B 表示)混合萃取剂协同萃取锌、镉体系仍存在式(1)的基本过程, 但产物 B 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 结合以胶束形式存在于有机相. 如果胶束中 N<sub>1923</sub> 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的比为  $n:1$ , 则胶束的实验式可表示为 B<sub>n</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 萃取平衡关系为



且  $n > 2$ . 因图 1 和 2 表明随 pH 减小而萃取率下降, 故 H<sup>+</sup> 的计量系数  $2(1-2/n) > 0$ , 即  $n > 2$ .

由式(2)得平衡常数:

$$K = \frac{[MA_2]_{(o)} [(B_n \cdot H_2SO_4)_{(o)}]^{2/n} [H^+]^{2(1-2/n)}}{[M^{2+}] [BHA]_{(o)}^2 [SO_4^{2-}]^{2/n}}$$

上式取对数, 得:

$$\lg K = \lg D + (2/n) \lg [(B_n \cdot H_2SO_4)_{(o)}] - 2(1-2/n) \text{pH} - 2 \lg [BHA]_{(o)} - (2/n) \lg [SO_4^{2-}] \quad (3)$$

其中  $\lg D = \lg ([MA_2]_{(o)} / [M^{2+}])$ . 由于伯胺 B 以胶束形式存在于有机相, 故以实验式(B<sub>n</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)表示的胶束浓度为

$$[(B_n \cdot H_2SO_4)] = [B_o] / n \quad (4)$$

$[B_O]$  为形成  $B_n \cdot H_2SO_4$  的  $N_{1923}$  的浓度, 其值可由萃取率用物料衡算得到 ( $N_{1923}$  易与无机酸硫酸结合形成铵盐, 忽略自由  $N_{1923}$  的量). 式(4)两边取对数:

$$\lg[(B_n \cdot H_2SO_4)] = \lg[B_O] - \lg n.$$

将此关系式代入式(3), 再令

$$\lg K' = \lg K + 2\lg[BHA]_{(o)} + (2/n)\lg[SO_4^{2-}] + (2/n)\lg n, \quad (5)$$

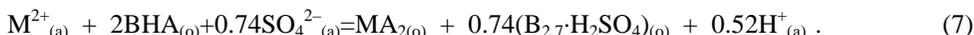
代入式(3), 可得:

$$\lg D + (2/n)\lg[B_O] - 2(1-2/n)pH - \lg K' = 0,$$

即

$$\lg D - 2pH = \lg K' - (2/n)(\lg[B_O] + 2pH). \quad (6)$$

当萃取剂 BHA 大大过量时,  $[BHA]$  可视为常数, 当  $SO_4^{2-}$  大大过量时  $[SO_4^{2-}]$  亦可视为常数, 设在一定条件下  $n$  为定值, 则  $\lg K'$  为常数 [见式(5)]. 以  $\lg D - 2pH$  对  $\lg[B_O] + 2pH$  作图, 所得曲线斜率为  $-2/n$ . 图 3 为  $\lg D - 2pH$  与  $\lg[B_O] + 2pH$  关系曲线. D2EHMTPA- $N_{1923}$  萃取锌、镉体系均给出直线, 且它们的斜率相同, 为  $-0.74$ . 由  $-2/n = -0.74$ , 得到  $n = 2.7$ . 对此两体系, 式(2)写为



D2EHDTPA- $N_{1923}$ - $Zn^{2+}$  体系给出的  $\lg D - 2pH$  与  $\lg[B_O] + 2pH$  关系比较明显地分为两段, 一段的斜率也为  $-0.74$ , 其情况应与上述分析相似; 另一段斜率为  $-0.41$ , 即  $n = 4.9$ , 对应的关系式为



上述结果表明, 胶束中  $N_{1923}$  与  $SO_4^{2-}$  的比值为 3 左右.  $SO_4^{2-}$  为四面体形结构, 4 个氧原子位于四面体的 4 个顶点. 其中 2 个氧原子分别带 1 个单位的负电荷, 它们可分别与  $RNH_3^+$  基的正电荷以静电力相作用. 另 2 个氧原子, 因电负性较大, 均有可能与  $RNH_2$  的 N-H 键发生氢键作用. 如果这 2 个氧皆发生有效的氢键作用,  $SO_4^{2-}$  周围会围绕 4 个伯胺  $N_{1923}$ . 这可能产生两方面的不利, 一是一定的空间阻碍效应, 另一是过于对称地将  $SO_4^{2-}$  包围起来不利于进一步聚集为反胶束. 组成反胶束的单体应有裸露的亲油基和亲水基. 胶束中  $N_{1923}$  与  $SO_4^{2-}$  的比值多为 3 左右, 可能与此有关. 若干  $B_n \cdot H_2SO_4$  单元以分子间力聚集成反向胶束(胶团), 在  $n > 4$  时, 可能只是增加了伯胺之间的氢键缔合.

D2EHDTPA-TOA- $Zn^{2+}$  体系的机理为式(1), 该式为斜率法所证明, 并与萃合物测定的等摩尔系列法和饱和法结果相一致. 这可能因产物 TOA [式(1)中的 B] 更倾向以分子形式溶解于有机相, 而不是与硫酸作用形成阳离子表面活性剂, 故聚为反向胶束的可能性较小. 叔胺 TOA 氮原子上的 3 条碳链有较大的空间位阻效应, 可能妨碍了 TOA 对  $H_2SO_4$  的作用.

与式(1)比较, 式(7)和(8)中  $H^+$  的计量系数均小于 2, 而式(1)中为 2.  $B_n \cdot H_2SO_4$  的形成使萃取率随水相 pH 的变化变得较平缓, 即随水相 pH 下降, 萃取率的减小变得较平缓, 与未形成  $B_n \cdot H_2SO_4$  的情形相比, 萃取率提高.

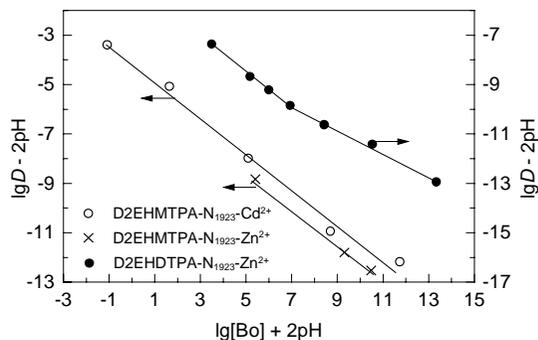


图 3  $\lg D - 2pH$  与  $\lg[B_O] + 2pH$  关系图

Fig.3 Relationship of  $\lg D - 2pH$  to  $\lg[B_O] + 2pH$

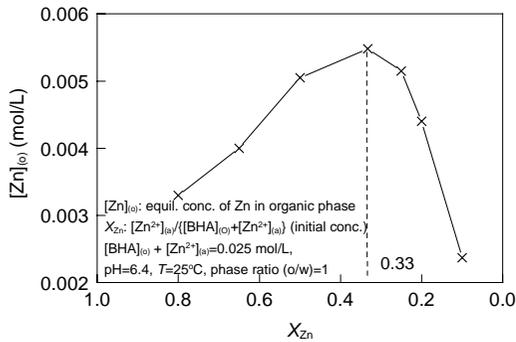
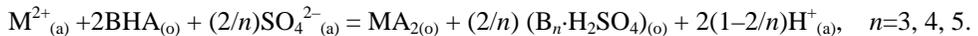


图4 等摩尔系列法测定萃合物组成  
Fig.4 Constant molar experiments

在建立式(2)的平衡关系时还考虑了等摩尔系列法实验. 图4为等摩尔系列法测定D2EHDTA与 $N_{1923}$ 所形成的离子缔合物BHA萃锌的萃合物组成的结果. 由图可知, BHA与Zn按2:1的摩尔比反应而形成萃合物. 饱和法的测定结果与此一致, Zn的萃合物为 $ZnA_2$ .

## 4 结论

硫代磷酸/伯胺 $N_{1923}$ 协同萃取锌镉的萃取机理为



因 $B_n \cdot H_2SO_4$ 的形成, 使随水相pH下降, 萃取率的减小变得较平缓.

### 参考文献:

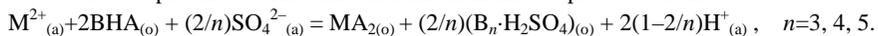
- [1] 于静芬, 黄亭. 胶束混合萃取体系的双重协萃效应 [J]. 中国有色金属学报, 1993, 3(2): 29-32.
- [2] 于静芬, 吉晨, 潘小玫, 等. 新混合萃取剂体系的萃取动力学和胶团化作用 [J]. 金属学报, 1990, 26(6): B385-B390.
- [3] 徐光宪, 袁承业, 等. 稀土的溶剂萃取 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 151, 337.
- [4] 杨永会, 薛淑云, 孙思修, 等. 伯胺 $N_{1923}$ 萃取硫酸铈酰的机理 [J]. 化学学报, 1998, 56(9): 848-853.
- [5] 李雪梅, 杨永会, 邵华, 等. 伯胺 $N_{1923}$ 萃取铁的囊效应 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 59-62.
- [6] 刘会洲, 李文光, 陈家镛. 负荷铁有机相的微观结构研究 [J]. 化工冶金, 1994, 15(4): 303-308.
- [7] 高宏成, 沈兴海, 吴杰. 胺类萃取机理的探讨 [J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(10): 1425-1428.
- [8] 卢立柱, 张大力, 柯家骏, 等. 用二(2-乙基己基)二硫代磷酸-三胺胺协萃体系分离锌和镉 [J]. 化工学报, 1998, 49(5): 574-580.
- [9] 张大力. 有机硫代磷酸-有机胺协萃体系萃取分离镉锌的研究 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1996. 21-25, 42-44.
- [10] 张大力, 柯家骏, 卢立柱. 有机硫代磷酸与三辛胺作用及萃取锌的反应 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 189-192.
- [11] 宋新宇, 印志磊, 张卫民, 等. 伯胺 $N_{1923}$ 萃取体系反胶束的形成研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(6): 1177-1179.

## Mechanism of Extracting Zinc and Cadmium with Thiophosphoric Acid-Primary Amine $N_{1923}$

ZHANG Da-li<sup>1</sup>, KE Jia-jun<sup>2</sup>, LU Li-zhu<sup>2</sup>

(1. Biochemical Engineering College of Beijing Union University, Beijing 100023, China;  
2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** In the extraction of zinc and cadmium with di-(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid(D2EHDTA)-primary amine  $N_{1923}$  or di-(2-ethylhexyl)-monothiophosphoric acid(D2EHMTA)-primary amine  $N_{1923}$ , the dependence of the percentage extraction on pH was comparatively abnormal, which was probably caused by primary amine  $N_{1923}$  reacting with  $H_2SO_4$  and aggregating into reversed micelle. If the empirical formula of the  $N_{1923}$ - $H_2SO_4$  adduct is expressed by  $(N_{1923})_n \cdot H_2SO_4$ , the ratio  $n$  between  $N_{1923}$  and  $H_2SO_4$  was about 3 in most cases of our research, which might be related to stereoscopic effects. The extraction mechanism was proved as follows:



**Key words:** thio-substituted organophosphorus acid; primary amine  $N_{1923}$ ; solvent extraction; zinc; cadmium; reversed micelle