

• 研究论文 •

“极端假设-校正”法研究 BEHDTPA-TOA 萃取镉的机理

张大力^{*,a,b} 柯家骏^a 卢立柱^a

(^a 中国科学院过程工程研究所 北京 100080)

(^b 北京联合大学生物化学工程学院 北京 100023)

摘要 用 BEHDTPA[二(2-乙基己基)二硫代磷酸]-TOA(三辛胺)庚烷溶剂萃取硫酸盐溶液中的镉时, pH 的减小既可引起萃取率降低又可引起萃取率升高. 萃取中可能存在多个机理的转换. 依据极端假设, 分别讨论了三个萃取机理对萃取的作用, 并得到了初步的萃取方程. 分析了三种机理的作用随 pH 而变化的性质, 并将粗略的萃取方程校正为较精确的方程. 萃取相对贡献曲线可比较直观地反映三机理的复杂关系. 研究结果表明, 在一定 pH 范围三种机理以相互交叉的方式影响着萃取结果. 极端假设: 在多机理作用的体系中, 可认为在一定情况下某一机理起主要作用而其他机理则忽略.

关键词 极端假设; 校正; 萃取; 机理; BEHDTPA-TOA; 镉

Study on Mechanism of Extracting Cadmium with BEHDTPA-TOA by Extreme Hypothesis/Correction Method

ZHANG, Da-Li^{*,a,b} KE, Jia-Jun^a LU, Li-Zhu^a

(^a Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(^b Biochemical Engineering College of Beijing Union University, Beijing 100023)

Abstract In extracting cadmium from aqueous solution of sulfate with bis(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid-triethylamine in heptane, a reduction in pH could cause the decrease of extraction rate, then its increase. There were the transitions among several mechanisms in the extraction. On the basis of an extreme hypothesis, the effects of three mechanisms on extraction were discussed separately, with a preliminary equation of the extraction got. The action of such three mechanisms changing with pH was analyzed, and the rough and preliminary equation was corrected into a comparatively precise equation. The complex relationship among the three extraction mechanisms could be revealed by the mechanism contribution curves with a direct vision method. In certain pH ranges, the three mechanisms affected extraction result by the overlapping ways. The extreme hypothesis can be described below: in the system of several mechanisms, it could be considered extremely that under some conditions a certain mechanism takes key effect and others can be neglected.

Keywords extreme hypothesis; correction; mechanism; solvent extraction; bis(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid-triethylamine; cadmium

溶剂萃取结果有时源于多种机理的共同作用, 而且有关机理对萃取的贡献还伴随萃取条件而变化. 对于简单萃取体系, 机理的研究通常主要是确定代表机理的单

一萃取反应式. 在较复杂萃取体系研究中, 除需要确定各机理的萃取反应, 还须阐明每个机理对萃取结果的影响和作用. 以何种方式表达这种复杂的关系, 至今未形

* E-mail: dali@buu.com.cn

Received August 17, 2005; revised January 6, 2006; accepted February 14, 2006.

国家自然科学基金(No. 20276074)资助项目.

成统一的共识. 但无论以何种方式进行表述, 简洁而直观地揭示这种复杂关系应是研究的宗旨之一.

在我们研究有机硫代磷酸-有机胺组成的多个反协同萃取体系萃取锌镉时, 观察到有些体系的萃取较为反常, 即在一定酸度范围萃取率随酸度增加而增加, 但在另一酸度范围萃取率又随酸度增加而减小. 依据我们的研究, 萃取中可能存在多个机理的联合作用. 本文对这种较复杂的体系采用了“极端假设-校正”法处理. 虽然该法的有些设定过于简单, 即不够精确或相当粗略(故称: 极端假设), 却可充分利用测定的实验数据(如萃取率)进行处理. 再经校正过程, 可比较直观地给出几个机理对萃取贡献的变化. 对于探讨复杂体系萃取现象的本质, 这种处理上的取舍应是值得的.

1 实验

BEHDTA[二(2-乙基己基)二硫代磷酸, 以下用“HA”表示]由异辛醇与五硫化二磷反应合成, 纯化后电位滴定法测定纯度为 98.2%^[1], TOA(三辛胺, 以下用“B”表示)为进口分装试剂, 由上海试剂分装厂提供; 其他试剂均为分析纯. 萃取实验在带有夹套的恒温水浴杯中进行, 由超级恒温槽控制温度. 磁力搅拌混合两相; Cole-Parmer 5985-00 型酸度计测定萃取平衡 pH; 分液漏斗分离两相. EDTA 络合滴定测定萃余水相镉的浓度以计算萃取率.

2 结果与讨论

2.1 萃取的三重机理

BEHDTA-TOA 的庚烷溶液萃取水相中的镉^[1], 在酸度较高范围(pH<1)其萃取率不是随 pH 减小而下降, 反而呈现上升的现象(图 1)(当用较高浓度的 BEHDTA-TOA 甲苯溶液萃取镉时, 以及用 BEHDTA-DOA 甲苯溶液萃取镉时, 亦有此现象^[1]).

实验表明^[2], BEHDTA(即 HA)与 TOA(即 B)作用形成离子缔合物(即 BH^+A^-); 该离子缔合物萃取镉具有萃取率随 pH 减小而下降的特点, 并可式(1)表示:



物质的下角标(o)表示其位于有机相. 可用机理(1)解释图 1 中 pH>2 范围内萃取率因酸度降低而增大的现象. 但 pH 小于 1 时, 随酸度升高而萃取率增大可能是 TOA 的存在形式发生了变化所致, 即机理发生转化.

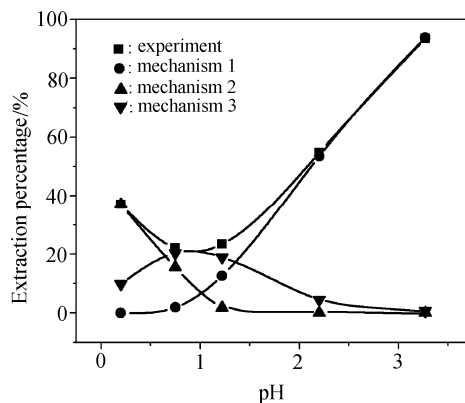
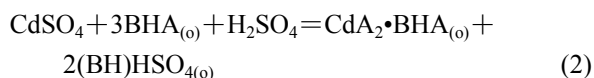


图 1 BEHDTA-TOA 萃取镉

Figure 1 Extracting cadmium with BEHDTA-TOA

Organic phase: BEHDTA (0.025 mol/L)-TOA (0.025 mol/L) heptane aqueous phase: $[CdSO_4]=0.0025$ mol/L, $[Na_2SO_4]=0.5$ mol/L, $T=25$ °C, phase ratio (o/w)=0.5

事实上, TOA 还可以 $(BH)_2SO_4$ 形式存在, 导致机理转化.

为简化机理讨论, 进行如下的假设.

2.2 极端假设及应用

假设: 在多机理作用的体系中, 可极端地认为在一定情况下某机理起主要作用而其他机理则忽略.

依据此假设, 考察机理式(1)对萃取的贡献. 机理(1)对应的平衡方程式如下:

$$K_1 = \frac{[CdA_2][BHA]_{(o)}[B]_{(o)}^2[H^+]^2}{[Cd^{2+}][BHA]_{(o)}^3} \quad (3)$$

在忽略其他机理时, 用萃余水相镉浓度算出有机相萃合物浓度, 再依据式(1)即可确定浓度项 $[B]_{(o)}$ ($[B]_{(o)} = 2[CdA_2 \cdot BHA]_{(o)}$). 以此计算机理(1)的 K_1 , 但计算表明 K_1 随 pH 而变化(见表 1 的 $\ln K_1$). 在高 pH 时机理(1)应起主要作用, 故取 $\ln K_1 = -7.45$ (见表 1; $\frac{-7.41 + (-7.51)}{2} = -7.45$), 则 $K_1 = 0.00058$.

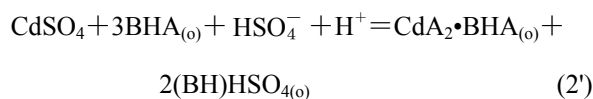
$$D_1 = \frac{[CdA_2][BHA]_{(o)}}{[Cd^{2+}]} = \frac{0.00058[BHA]_{(o)}^3}{[B]_{(o)}^2[H^+]^2} = \frac{0.00058[BHA]_{(o)}^3}{4[CdA_2][BHA]_{(o)}^2[H^+]^2} \quad (4)$$

用式(4)计算分配比 D_1 , 再将 D_1 换算为萃取率 E , 其结果也绘于图 1 中. 图 1 表明, 机理(1)可解释萃取 pH 降低导致萃取率降低.

表 1 萃取 pH 对 K_1 , K_2 和 K_3 的影响Table 1 Effect of pH on K_1 , K_2 and K_3

pH	$\ln K_1$	$\ln K_2$	$\ln K_3$
0.2	-0.14	1.70	5.69
0.75	-4.77	2.00	4.01
1.22	-6.71	4.53	4.28
2.2	-7.41	12.79	7.18
3.27	-7.51	22.59	11.50

依据上述假设, 考查机理式(2)对萃取的贡献. 机理式(2)亦可表示为式(2'), 其平衡关系如式(5)所示.



$$K_2 = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})} [(\text{BH})\text{HSO}_4]_{(\text{o})}^2}{[\text{CdSO}_4] [\text{BHA}]_{(\text{o})}^3 [\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]} \quad (5)$$

用萃余水相镉浓度可算出有机相萃合物浓度, 在忽略其它机理时依据式(2)即可确定浓度项 $[(\text{BH})\text{HSO}_4]_{(\text{o})}$ ($[(\text{BH})\text{HSO}_4]_{(\text{o})} = 2[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}$). 以此计算机理(2)的 K_2 , K_2 也随 pH 而变化(见表 1 的 $\ln K_2$). 低 pH 时机理(2)应起主要作用, 故取 $\ln K_2 = 1.70$, $K_2 = 5.5$.

$$D_2 = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}}{[\text{CdSO}_4]} = 5.5 \frac{[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3 [\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]}{[(\text{BH})\text{HSO}_4]_{(\text{o})}^2} = \frac{5.5[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3 [\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]}{4[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}^2} \quad (6)$$

计算式(6)的 D_2 , 再将其转换为萃取率 E , 结果亦绘于图 1 中.

图 1 似乎表明, 实验萃取率为二机理作用的加合. 因此, 将式(4)和式(6)相加, 得:

$$D = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0.00058[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3}{4[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}^2 [\text{H}^+]^2} + \frac{5.5[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3 [\text{H}^+] [\text{HSO}_4^-]}{4[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}^2} \quad (7)$$

计算式(7)的 D , 再转换为萃取率 E , 结果绘于图 2 中. 图 2 表明, 在 pH 约为 1 附近由式(7)得到的萃取率是很低的. 可能需要考虑第三个机理.

因 TOA 在弱酸性条件下可以中性盐 $(\text{BH})_2\text{SO}_4$ 形式存在, 设定式(8)的机理(3).



机理(3)对应的平衡方程式如下:

$$K_3 = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})} [(\text{BH})_2\text{SO}_4]_{(\text{o})}}{[\text{CdSO}_4] [\text{BHA}]_{(\text{o})}^3} \quad (9)$$

依据机理(3), 在忽略其它机理的作用时可用萃余水相镉浓度算出有机相萃合物浓度. 再依据式(8)即可确定浓度 $[(\text{BH})_2\text{SO}_4]_{(\text{o})}$ ($[(\text{BH})_2\text{SO}_4]_{(\text{o})} = [\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}$), 然后依据式(9)计算机理(3)的 K_3 (见表 1 的 $\ln K_3$). pH 0.75 时, 机理(3)应起主要作用, 取 $\ln K_3 = 4.0$, $K_3 = 54.6$.

$$D_3 = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}}{[\text{CdSO}_4]} = \frac{54.6[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3}{[(\text{BH})_2\text{SO}_4]_{(\text{o})}} = \frac{54.6[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3}{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}} \quad (10)$$

用式(10)计算 D_3 , 再转换为 E , 结果绘于图 1 中.

图 1 似乎表明, 按假设处理得到的三曲线的加和为实验曲线. 由此写出式(11).

$$D = \frac{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}}{[\text{CdSO}_4]} = \frac{0.00058[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3}{4[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}^2 [\text{H}^+]^2} + \frac{5.5[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3 [\text{H}^+] [\text{HSO}_4^-]}{4[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}^2} + \frac{54.6[\text{BHA}]_{(\text{o})}^3}{[\text{CdA}_2 \cdot \text{BHA}]_{(\text{o})}} \quad (11)$$

用式(11)计算 D , 再换算为萃取率 E , 结果绘于图 2 中. 图 2 表明, 用式(11)算得的值略高于实验值.

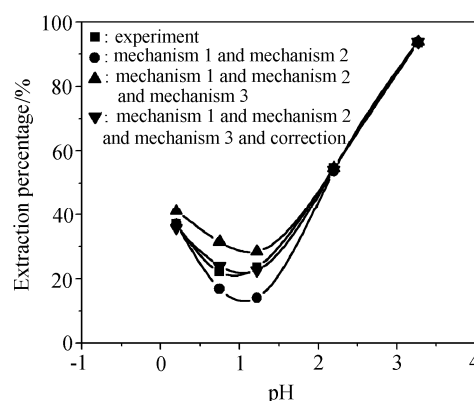


图 2 萃取机理的比较

Figure 2 Comparison of three mechanisms

2.3 假设的校正

由式(4), (6), (10)可得机理(1)对萃取的相对贡献. 以 G_{X_1} 表示之:

$$GX_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2 + D_3} \times 100\% \quad (12)$$

图 3 为 GX_1 随 pH 的变化. 机理(2)和(3)的 GX_2 和 GX_3 , 也绘于图 3.

$$GX_2 = \frac{D_2}{D_1 + D_2 + D_3} \times 100\% \quad (13)$$

$$GX_3 = \frac{D_3}{D_1 + D_2 + D_3} \times 100\% \quad (14)$$

图 3 表明, 在 $pH=0.2$ 时(用此处值确定的 K_2), 机理(2)的相对贡献为 79%, 而不是 100%. 在 $pH=0.75$ 时(用此处值确定的 K_3), 机理(3)的贡献为 54%. 故将方程(11)校正为:

$$D = \frac{[CdA_2][BHA]_{(o)}}{[CdSO_4]} = \frac{0.00058[BHA]_{(o)}^3}{4[CdA_2][BHA]_{(o)}^2[H^+]^2} + \frac{0.79 \times 5.5[BHA]_{(o)}^3[H^+][HSO_4^-]}{4[CdA_2][BHA]_{(o)}^2} + 0.54 \times \frac{54.6[BHA]_{(o)}^3}{[CdA_2][BHA]_{(o)}} \quad (15)$$

按式(15)计算的结果与实验相当符合(见图 2).

2.4 讨论

(1) 图 3 表明, 上述三种机理对萃取的相对贡献因 pH 而变化. pH 小于 0.5 的范围为二机理贡献区, 萃取主要为机理(2)的贡献, 机理(3)亦有少量贡献. pH 0.5~1.5 范围为三机理共同作用区, 但机理(3)的贡献最大. pH 大于 1.5 范围亦为二机理贡献区, 萃取主要为机理(1)的贡献, 机理(3)贡献较少.

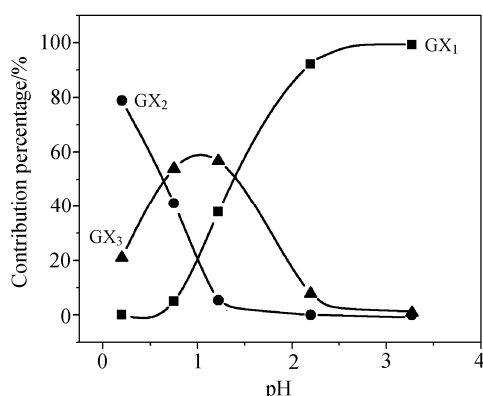


图 3 萃取机理对萃取的贡献

Figure 3 Contribution of the three mechanisms to extraction

(2) 三机理的贡献随 pH 的变化应与 TOA 的弱碱性及 BEHDTPA 的弱酸性相关. 例如, 在酸性较高时, 游

离 TOA 主要以酸性盐 $(BH)HSO_4$ 形式存在. 在弱酸性条件下, TOA 主要以中性盐 $(BH)_2SO_4$ 形式存在. 在酸度很弱时, TOA 主要以游离态存在. 这种变化恰与机理的转变吻合.

(3) 作图 1 时所用的 K_1 , K_2 和 K_3 是用极端假设法确定的, 它们的大小是否会影响机理作用的 pH 范围呢? 可通过改变 K_3 的值观察其影响. 图 4 表明, K_3 值在一定范围内变化主要影响曲线的高度而对机理作用的 pH 范围没有显著的影响. K_1 和 K_2 的值对曲线的影响与此类似. 既然机理作用的 pH 范围基本不受“假设”和“校正”影响, 这种性质一方面表明机理的合理性, 另一方面也表明了“假设”和“校正”过程的合理性.

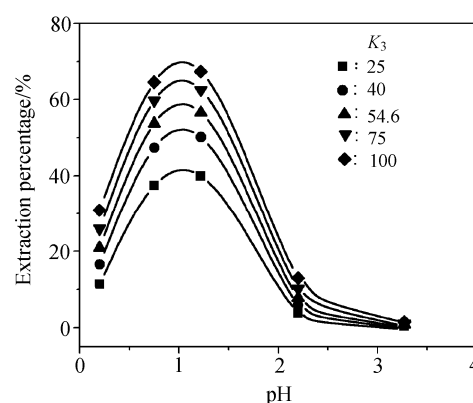


图 4 K_3 值对曲线的影响

Figure 4 Effect of K_3 value on curve

$K_1=0.00058$, $K_2=5.5$

(4) 因三种机理在一定 pH 范围交叉共存, K 值的估算应尽量避免在机理严重交叉作用区进行. 依据萃取曲线变化趋势及三机理的不同特点, 机理(1)的 K 用表 1 中高 pH 区的值, 以减少机理(2)和机理(3)的影响. 相似地, 机理(2)的 K 用表 1 中低 pH 区的值, 以减少机理(1)和机理(3)的影响. 机理(3)的 K 只有选择萃取曲线最低点附近的值, 方可最大限度地减少机理(1)和机理(2)的影响.

(5) 如果采用精细计算的方法, 即用 TOA 的两级萃取常数及上述任一机理建立三元二次方程组而对实验数据逐个求解, 亦可较好地拟合实验曲线, 但处理过程比较繁复.

萃取机理的研究伴随萃取方法在诸多新体系^[3]的应用而日趋深入. 外消旋体的拆分是制备手性药物的重要方法; 某些药物的手性单一异构体会较其对映体或外消旋体具有更好的疗效和较小的毒副作用. 溶剂萃取法的手性分离可基于手性配体交换反应机理进行^[4], 为外消旋体拆分提供了新的途径. 选择性萃取的机理多源于萃取剂的键合和配位选择性^[5~7]. 如, 冠醚或杯芳烃能与阳离子形成夹心配合物, 调整其单元的尺寸、桥链长度、

供电子原子种类等可提高萃取的选择性^[8-11]; 选择性的萃取分离还是中药中新成分鉴定的有效手段^[12]. 萃取可因两种或两种以上的萃取剂对被萃离子的协同配位而产生协同效应, 萃取剂对被萃离子的配位能力越强协萃效应越好^[13]. 胺类萃取剂萃取金属离子时, 斜率法求萃合物组成的结果可能会与饱和法或溶解度法等其他方法得到的结果不同. 如果不仅考虑萃取化学反应, 还考虑有机相中形成反相胶束和微乳状液, 在机理研究时建立综合多因素的机理方程, 便可解释此现象以及胺类萃取过程中的若干现象和规律^[14]. 本文在机理研究的处理方法方面进行了尝试.

3 结论

三重机理(1), (2)和(3)可较好地解释 BEHDTPA-TOA 萃取镉的特点; 三重机理对萃取贡献的情况基本如图 3 所示; 基于体系的某些特点, 本文利用合理的假设进行计算, 再适当地校正. 这种处理方法不但可简化处理过程还使几个机理的萃取贡献变得更为直观.

References

- 1 Zhang, D.-L. *Ph.D. Thesis*, Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing, **1996** (in Chinese).
(张大力, 博士学位论文, 中国科学院化工冶金研究所, 北京, **1996**.)
- 2 Lu, L.-Z.; Zhang, D.-L.; Ke, J.-J. *J. Chem. Ind. Eng.* **1998**, *49*(5), 574 (in Chinese).
(卢立柱, 张大力, 柯家骏, 化工学报, **1998**, *49*(5), 574.)
- 3 Wang, J.-D.; Cheng, J. Y. *Solvent Extraction Handbook*, Chemical Industry Press, Beijing, **2001**, p. 398 (in Chinese).
(汪家鼎, 陈家镛, 溶剂萃取手册, 化学工业出版社, 北京, **2001**, p. 398.)
- 4 Tang, K.-W.; Chen, G.-B.; Yi, J.-M.; Zhang, W.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(17), 1621 (in Chinese).
(唐课文, 陈国斌, 易健民, 张伟珍, 化学学报, **2004**, *62*(17), 1621.)
- 5 Wang, Y.-G.; Li, D.-Q.; Jin, M.-J.; Li, C.-Z. *Chin. J. Appl. Chem.* **2002**, *19*(5), 425 (in Chinese).
(王弋戈, 李德谦, 金幕军, 李超忠, 应用化学, **2002**, *19*(5), 425.)
- 6 Chen, L.-X.; Zhang, J.; He, X.-W.; Zeng, X.-S.; Zhang, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*(1), 104 (in Chinese).
(陈朗星, 张佳, 何锡文, 曾宪顺, 张正之, 化学学报, **2003**, *61*(1), 104.)
- 7 Zhao, B.; Lu, C.-R.; Shen, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*(1), 109 (in Chinese).
(赵蓓, 陆澄容, 沈琪, 有机化学, **2004**, *24*(1), 109.)
- 8 Zeng, W.; Li, J.-Z.; Li, H.-B.; Qin, S.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*(6), 619 (in Chinese).
(曾伟, 李建章, 李鸿波, 秦圣英, 有机化学, **2005**, *25*(6), 619.)
- 9 Duan, Z.-Y.; Zhang, H.-Y.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(8), 752 (in Chinese).
(段中余, 张衡益, 刘育, 化学学报, **2005**, *63*(8), 752.)
- 10 Yang, F.-F.; Chen, X.-L.; Guo, H.-Y.; Lin, S.; Chen, Y.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*(1), 86 (in Chinese).
(杨发福, 陈希磊, 郭红玉, 林深, 陈远荫, 有机化学, **2005**, *25*(1), 86.)
- 11 Yang, F.-F.; Cai, X.-Q.; Guo, H.-Y.; Chen, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*(5), 545 (in Chinese).
(杨发福, 蔡秀琴, 郭红玉, 陈希磊, 有机化学, **2005**, *25*(5), 545.)
- 12 Chen, H.-C.; Fu, T.-J.; Liu, Z.-R.; Liao, X.; Ding, L.-S. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(9), 869 (in Chinese).
(陈洪超, 付铁军, 刘忠荣, 廖循, 丁立生, 化学学报, **2005**, *63*(9), 869.)
- 13 Jia, Q.; Li, D.-Q.; Niu, C.-J. *Chin. J. Anal. Chem.* **2004**, *32*(11), 1421 (in Chinese).
(贾琼, 李德谦, 牛春吉, 分析化学, **2004**, *32*(11), 1421.)
- 14 Gao, H.-C.; Shen, X.-H.; Wu, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **1994**, *15*(10), 1425 (in Chinese).
(高宏成, 沈兴海, 吴杰, 高等学校化学学报, **1994**, *15*(10), 1425.)

(A0508175 QIN, X. Q.; LING, J.)