

分析化学丛书

第一卷 第四册

分析化学中的 溶剂萃取

胡之德 关祖京 编著



科学出版社

分析化学丛书

第一卷第四册

分析化学中的溶剂萃取

胡之德 关祖京 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书是《分析化学丛书》第一卷第四册,对分析化学中溶剂萃取的基本原理和应用问题采用理论和实际,定性和定量相结合的方法,进行了系统的阐述,既总结了作者及同行的研究成果和教学经验,也反映了这一领域的最新进展,有较强的可读性和实用性。

全书共分九章,对分析化学中溶剂萃取的基本原理、络合平衡的处理、萃取剂、萃取体系、萃取平衡常数的半理论推导、萃取中的实际问题、萃取色谱等,都进行了有重点、有选择的论述。对元素的萃取分离与测定问题,为适应实际需要,考虑了与其它技术及方法的联用。

本书可供化学、化工、地质、冶金、农业、环保、食品等部门的分析工作者、研究人员和大专院校化学专业师生参考。

分析化学丛书

第一卷第四册

分析化学中的溶剂萃取

胡之德 关祖京 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

科地亚印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1994年4月第一版 开本:850×1168 1/32

2001年5月第二次印刷 印张:15 1/8

印数:1 301—3 300 字数:389 000

ISBN 7-03-003660-3/O·649

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,进而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平有限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

序 言

分析化学中的溶剂萃取是研究被分离物质在两相中存在的状态、组成、转移特性、可萃取性及定性、定量信息的常用分离和纯化的手段,在化学、化工、冶金、地质、医药、农业、环保、食品等部门有着广泛的应用。溶剂萃取虽是较经典的分离方法,但随着计算机技术的发展和运用,新型有机萃取剂的合成、配合物的不断发展及与其它分离方法和测试技术的结合,使经典的溶剂萃取亦获得新的发展和进步。本书在多年教学和科研实践的基础上,综合国内外的文献和成果编写而成。在内容上作者力图反映最新进展,在叙述方式上力求做到立论严谨,说理清楚,以期在理论研究和应用实践两方面都为广大分析化学工作者、大专院校有关专业师生提供有益的参考。

全书共分九章,内容包括分析化学中溶剂萃取的基本原理、络合平衡的处理、萃取剂、萃取体系、萃取平衡常数的半理论推导、萃取中的实际问题、萃取色谱及其应用、元素的萃取分离和测定等,都从理论和应用方面做了较详细的论述。书中还将溶剂萃取时一般人不太注意的一些问题引入。例如,在胺萃取剂中引入稀释剂萃取常数、Taft、Hammett 等取代基常数;引入萃取色谱法,将溶剂萃取和色谱分离的优点结合起来;引入冠醚萃取体系及其影响因素;引入溶剂萃取平衡常数的半理论推导;引入萃取中的实际问题等,以期对分析化学工作者从理论、技术及思维方法上提供重要参考。元素的分离和测定注重结合国情,按周期表顺序引入多种方法,供实际工作者参考。

本书第一至第八章及第九章附录由胡之德撰写,第九章元素的分离及测定由关祖京撰写,全书的整理工作由胡之德负责。

本书初稿承蒙南开大学化学系沈含熙教授精心审阅,史慧明

教授热忱评审,两位教授提出了许多宝贵的修改意见,王安平、刘满仓、陈兴国同志也曾给予热情帮助,在此一并致以衷心的感谢。

由于作者学术水平有限,经验不足,书中缺点、错误在所难免,恳请广大读者批评、指教。

作 者

符 号 表

一、英文符号

a	活度	K_p	分配常数
a_M	金属离子的活度	$K_{\text{协}}$	协萃反应平衡常数
a_L	络合剂的活度	L	柱长;萃取剂有效长度;溶解热
$a_{M_m}L_n$	络合物的活度	L_r	电荷数
A	截距	m	重量摩尔浓度
A_m	流动相的截面积	n	折射率;最大配位数;萃取次数
A_s	固定相的截面积	$\bar{n}$	平均配位数
B	直线斜率	N	阿佛加得罗常数;理论塔板数
C_1	非电解质溶质浓度	q	反应特征常数
C_3	共存盐类浓度	r	离子半径;表面张力;界面张力
C_{HL}	试剂的初始浓度	r_{sL}	固液界面张力
C_M	金属离子总浓度	r_{sw}	固水界面张力
C_L	试剂总浓度	r_{wo}	水油界面张力
C	积分常数	R_s	分离度(分辨率)
D	分配比	R	协萃系数
$D_{\text{协}}$	协萃分配比	ΔS	熵变
e	电荷单位	ΔS°	萃取熵
E	萃取率;氧化还原电极电位	S_c	对数协萃系数
E°	标准电极电位	t_m	保留时间
ΔE	萃取能	T	绝对温度
ΔG	自由能变量	u	晶格能
ΔG°	萃取自由能变量	u_B	谱带移动的平均速度
ΔH	焓变	u_m	流动相的平均速度
ΔH°	萃取热	V	溶液体积
i	非电解质溶质;摩尔分数	V_o	有机相的体积
I	离子强度	V_w	水相的体积
K	分配常数	V_m	流动相体积
K°	Nernst 热力学分配常数	V_R	淋洗体积(保留体积)
K'	容量因子	V_s	固定相体积
K_a	弱酸的电离常数	W_o	淋洗峰高度
K_s	盐析常数	Z	电子电荷
K_D	萃取分配系数		

二、希文符号

α 副反应系数;活度
 β 分离系数;积累稳定常数;选择性
 γ 活度系数;特征频率
 ε 介电常数;摩尔吸光系数
 θ 界面交角
 θ_m 流动相中溶质的量
 θ_s 固定相中溶质的量
 λ° 滴度
 μ 化学位

μ° 标准化学位
 μ_o 有机相的化学位
 μ_w 水相的化学位
 σ 取代基常数
 σ' Hammett 取代基常数
 ϕ 游离金属离子摩尔分数
 Γ 单位面积上的吸附量
 Γ_s 饱和吸附量
 ω 红外光谱振动频率

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	2
第二章 溶液及溶剂萃取的基本原理	3
§ 2.1 溶剂萃取体系的组成及基本概念	3
§ 2.2 溶剂萃取的基本过程	5
§ 2.2.1 物质的亲水性和亲油性	5
§ 2.2.2 萃取的基本过程	5
§ 2.3 萃取中常用的关系式	21
§ 2.3.1 分配定律	21
§ 2.3.2 分配常数与萃取自由能的关系	23
§ 2.3.3 分配比(D), 分离系数(β)和萃取率(E)间的关系	24
§ 2.3.4 萃取率与萃取次数的关系	26
参考文献	30
第三章 水溶液中络合平衡的处理	31
§ 3.1 络合物的类型	31
§ 3.1.1 配位络合物	31
§ 3.1.2 离子缔合络合物	35
§ 3.1.3 水合络合物	35
§ 3.2 水溶液中络合平衡的处理	36
§ 3.2.1 络合物的热力学稳定常数和浓度稳定常数	36
§ 3.2.2 单核络合物的平衡处理	37
§ 3.2.3 多核络合物的平衡处理	42
§ 3.2.4 条件稳定常数	45
参考文献	48
第四章 萃取剂	49
§ 4.1 螯合萃取剂	49

§ 4.1.1 螯合萃取剂分子中配位基碱性大小和成盐基酸性 强弱与萃取能力的关系	50
§ 4.1.2 螯合剂与金属离子形成萃合物的疏水性和亲水性 与萃取能力的关系	51
§ 4.1.3 螯合萃取剂的选择性	56
§ 4.1.4 稀释剂对螯合萃取剂的影响	56
§ 4.2 阳离子萃取剂	56
§ 4.2.1 羧酸类阳离子萃取剂	57
§ 4.2.2 磺酸类萃取剂	58
§ 4.2.3 酸性含磷萃取剂	58
§ 4.3 阴离子萃取剂	62
§ 4.3.1 胺类萃取剂的分类	62
§ 4.3.2 胺类萃取剂的性质	63
§ 4.3.3 反应机理	71
§ 4.3.4 稀释剂对胺类萃取剂萃取能力的影响	77
§ 4.4 中性络合萃取剂	81
§ 4.4.1 中性含氧萃取剂	81
§ 4.4.2 中性含磷萃取剂	86
§ 4.4.3 取代酰胺类萃取剂	91
参考文献	109
第五章 萃取体系	111
§ 5.1 溶剂的分类及其溶解度的规律	111
§ 5.1.1 溶剂的分类	111
§ 5.1.2 溶剂溶解度的相似原理	113
§ 5.1.3 各类溶剂的互溶规律	114
§ 5.2 螯合物萃取体系	117
§ 5.2.1 螯合物的形成条件	117
§ 5.2.2 螯合物的范围	119
§ 5.2.3 螯合物的性质	120
§ 5.3 影响螯合物萃取的因素	127
§ 5.3.1 螯合物的萃取平衡	127
§ 5.3.2 影响螯合物萃取的因素	130

§ 5.3.3 螯合物萃取的选择性	138
§ 5.4 影响络合物稳定性的因素	141
§ 5.4.1 金属离子本性对络合物稳定性的影响	141
§ 5.4.2 配位体性质对络合物稳定性的影响	149
§ 5.4.3 其它因素对络合物稳定性的影响	158
§ 5.5 离子对萃取体系	162
§ 5.5.1 金属络阴离子的萃取	164
§ 5.5.2 金属阳离子的离子缔合体系	166
§ 5.5.3 溶剂化萃取体系	167
§ 5.5.4 冠醚对金属离子的萃取	170
§ 5.6 协同萃取体系	175
§ 5.6.1 协同效应萃取体系的分类	175
§ 5.6.2 协同萃取的基本原理	178
§ 5.6.3 协同萃取分配比 $D_{\text{协}}$ 的数学表达式	178
§ 5.6.4 影响协同反应的主要因素	180
§ 5.6.5 协同效应的应用实例	184
§ 5.7 盐析理论	185
§ 5.7.1 盐析剂定义及其作用	185
§ 5.7.2 盐析理论的新发展	186
参考文献	189
第六章 萃取中的实际问题 and 萃取平衡常数的半理论推导	191
§ 6.1 螯合体系中萃取平衡常数的经验公式	191
§ 6.2 萃取剂基团电负性和萃取平衡常数	200
§ 6.3 被萃取螯合物组成的测定	206
§ 6.3.1 平衡移动法	206
§ 6.3.2 等摩尔连续变化法	208
§ 6.3.3 斜率比法	211
§ 6.3.4 摩尔比法	215
§ 6.4 溶剂萃取中乳化的形成和消除	217
§ 6.4.1 乳化液及乳化剂的分类	217
§ 6.4.2 乳化液形成的原理	218
§ 6.4.3 固体微粒的乳化作用	226

§ 6.4.4 影响乳化液稳定性的因素	228
§ 6.4.5 乳化的预防和消除	230
§ 6.5 溶剂萃取中第三相的形成、消除和利用	234
§ 6.6 溶剂萃取中的掩蔽效应	236
§ 6.6.1 利用调节溶液酸度掩蔽干扰	237
§ 6.6.2 利用生成络合物掩蔽干扰	244
参考文献	249
第七章 萃取色谱法	251
§ 7.1 概述	251
§ 7.2 萃取色谱的分类和特点	253
§ 7.2.1 萃取色谱的分类	253
§ 7.2.2 萃取色谱的特点	253
§ 7.3 萃取柱色谱与液-液萃取的关系	254
§ 7.4 固定相及其制备	261
§ 7.4.1 对载体的要求	261
§ 7.4.2 涂渍方法	261
§ 7.4.3 螯合萃取剂固定相	263
§ 7.4.4 分配相的选取	263
§ 7.5 实际工作中的一些影响因素及操作	264
§ 7.5.1 流动相中酸的种类和浓度对保留行为的影响	264
§ 7.5.2 常量组分对微量组分萃取色谱分配的影响	267
§ 7.5.3 温度的影响	268
§ 7.5.4 进样量的影响	268
§ 7.5.5 柱萃取色谱操作技术	269
§ 7.6 柱萃取色谱法的设计	270
§ 7.6.1 R_f 值与分配系数 D 的关系	271
§ 7.6.2 根据薄层色谱结果设计柱萃取色谱分离	272
§ 7.7 萃取色谱的应用	276
§ 7.7.1 金属离子和非金属离子的萃取色谱分离	276
§ 7.7.2 萃取色谱法在浓集和分离痕量金属方面的应用	281
§ 7.8 萃取纸色谱法及其应用	282
§ 7.8.1 引言	282

§ 7.8.2 实验技术	284
§ 7.8.3 反相纸色谱的应用	286
参考文献	286
第八章 萃取体系的应用	292
§ 8.1 可被萃取的无机化合物	292
§ 8.1.1 氟化物	292
§ 8.1.2 氯化物	292
§ 8.1.3 溴化物	293
§ 8.1.4 碘化物	294
§ 8.1.5 硫氰化物	297
§ 8.1.6 硝酸盐	297
§ 8.2 金属螯合物	297
§ 8.2.1 双硫脲盐	297
§ 8.2.2 二乙氨基二硫代甲酸盐	298
§ 8.2.3 8-羟基喹啉盐	299
§ 8.2.4 铜铁试剂盐	301
§ 8.2.5 乙酰丙酮盐	301
§ 8.2.6 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)盐	304
§ 8.2.7 1-(2'-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)盐	304
§ 8.2.8 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基代吡唑酮(PMBP)盐	306
§ 8.2.9 <i>N</i> -苯甲酰苯胺(BPHA)在萃取分离和光度分析中的 应用	308
§ 8.3 碱性有机染料体系中的离子缔合物	318
§ 8.3.1 萃取机理	318
§ 8.3.2 应用示例	324
§ 8.4 液体离子交换剂	324
§ 8.4.1 液体阴离子交换剂	324
§ 8.4.1 液体阳离子交换剂	327
参考文献	332
第九章 元素的萃取分离和测定	336
§ 9.1 周期系第 I 族	336
§ 9.1.1 钾的分离和测定	336

§ 9.1.2	铜的分离与测定	337
§ 9.1.3	银的分离与测定	340
§ 9.1.4	金的分离与测定	341
§ 9.2	周期系第 II 族	344
§ 9.2.1	铍的分离与测定	344
§ 9.2.2	镁的分离与测定	345
§ 9.2.3	钙的分离与测定	345
§ 9.2.4	锌的分离与测定	347
§ 9.2.5	镉的分离与测定	347
§ 9.2.6	汞的分离与测定	349
§ 9.3	周期系第 III 族	349
§ 9.3.1	硼的分离与测定	349
§ 9.3.2	铝的分离与测定	350
§ 9.3.3	镓、铟、铊的分离与测定	351
§ 9.3.4	钪的分离与测定	354
§ 9.3.5	稀土元素的分离与测定	355
§ 9.4	周期系第 IV 族	357
§ 9.4.1	锆的分离与测定	357
§ 9.4.2	锡的分离与测定	357
§ 9.4.3	铅的分离与测定	358
§ 9.4.4	钛的分离与测定	359
§ 9.4.5	锆的分离与测定	361
§ 9.4.6	钨的分离与测定	363
§ 9.5	周期系第 V 族	363
§ 9.5.1	砷的分离与测定	363
§ 9.5.2	铋的分离与测定	364
§ 9.5.3	铋的分离与测定	365
§ 9.5.4	钒的分离与测定	366
§ 9.5.5	铌的分离与测定	367
§ 9.5.6	钽的分离与测定	369
§ 9.6	周期系第 VI 族	370
§ 9.6.1	硒的分离与测定	370

§ 9.6.2 碲的分离与测定	372
§ 9.6.3 铬的分离与测定	373
§ 9.6.4 钼的分离与测定	378
§ 9.6.5 钨的分离与测定	379
§ 9.7 周期系第 VII 族	382
§ 9.7.1 锰的分离与测定	382
§ 9.7.2 铈的分离与测定	383
§ 9.8 周期系第 VIII 族	384
§ 9.8.1 铁的分离与测定	384
§ 9.8.2 钴的分离与测定	385
§ 9.8.3 镍的分离与测定	386
§ 9.8.4 铂族元素的分离与测定	388
§ 9.9 钽和铀的分离与测定	392
§ 9.9.1 钽的分离与测定	392
§ 9.9.2 铀的分离与测定	394
参考文献	396
第十章 附录	397
主题索引	457

第一章 绪 论

溶剂萃取又称液-液萃取,是化学中常用的一种分离和提纯技术.1842年 Peligot^[1] 首先用二乙醚萃取硝酸铀酰.1863年 Braun^[2] 又将二乙醚用于硫氰酸盐的萃取.1892年 Rothe 等^[3] 又推广乙醚从浓盐酸溶液中萃取 HFeCl_4 . 此后相继用于多种金属离子的分离^[4]. 随着核技术及材料科学的发展和需要, 溶剂萃取才在工业和分析化学中得到广泛应用^[5].

溶剂萃取法是近代分析化学中常用而重要的分离方法之一. 其优点是简单、快速、易于操作和自动化;既可萃取基体元素,又可分离富集痕量元素;由于有机合成化学的发展和所取得的成就,可供选择的萃取剂类型不断增多,因此可供选择的萃取体系亦多,容易达到高的选择性和萃取率;溶剂萃取可与光度法、原子吸收法、电化学方法、X射线荧光光谱法,发射光谱法等结合,提高分离和测定的选择性及灵敏度.

1872年 Berthelot 首先提出了萃取平衡的定量关系式. 1891年 Nernst 从热力学观点进行了研究, 后来许多科学工作者对多种萃取剂的萃取平衡体系进行了深入、系统和广泛的研究,使理论和实践得到迅速的发展^[6],甚至在不少的情况下,可以预测分离和富集的条件及效果.溶剂萃取虽然是传统而重要的分离方法之一,但至今仍然是在发展和外延的方法之一,突出地表现在:优良萃取剂的合成扩展至湿法冶金中工艺流程的革新;溶剂萃取与多种分离、富集和测定方法的结合;溶剂萃取与红外 (IR)、核磁共振 (NMR)和其它现代化手段的结合,使萃取过程的理论研究不断深化,纠正了过去难以避免的失误,从而发展了新的理论、观念和方法,所以至今仍有其活力.

本书共九章. 分别对溶剂和溶剂萃取的基本原理、水溶液中

络合平衡的处理、萃取剂, 萃取体系、盐析理论、萃取中的实际问题、萃取色谱法、不同类型络合物在萃取中的应用、可萃取的无机化合物和元素的萃取分离及测定等, 力求采取理论和实际相结合, 定性和定量相结合的方法进行讨论。

今后溶剂萃取分离将可能向以下几方面发展: 一是合成具有毒性小而萃取性能优异的萃取剂; 二是结合现代方法深入进行萃取动力学的研究; 三是进一步与其它分离和测定方法相结合, 建立新的分离和测定体系及新技术; 四是结合红外、核磁共振等研究萃取机理; 五是用于湿法冶金, 尤其对铂族元素、稀土元素、铀、钍、钷及其它稀散元素的湿法冶金, 具有广泛的应用前景; 六是研究固体萃取机理、动力学和应用等。

参 考 文 献

- [1] E. Peligot, *Ann. Chim. Phys.*, (3), 5,7 (1842).
- [2] C. D. Braun, *Z. Anal. Chem.*, 2, 36(1863); 6,86 (1867).
- [3] J. W. Rothe, *Chem. News*, 66, 182(1892).
- [4] H. A. Laitinen, W.E. Harris, "Chemical Analysis", McGraw-Hill, New York (1975).
- [5] 秦启宗等,《化学分离方法》,原子能出版社 (1984).
- [6] T. Sekine, Y. Hasegawa, "Solvent Extraction Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York (1977).