

● 高等学校教学参考书

溶剂萃取 在分析化学中的应用

● 第二版

● 刘克本 编

● 高等教育出版社

高等学校教学参考书

**溶剂萃取在
分析化学中的应用**
(第二版)

刘 克 本 编

高等教育出版社

本书在 1965 年第一版基础上作了较大修改, 各章内容均有较多补充和更新。修订版加强了有关溶剂萃取的基础理论原理的阐述, 注意理论联系实际, 扩充了常用萃取剂及其应用的内容, 并增补了萃取分离的实验示例, 引进了新方法、新技术, 书末附有大量参考文献。

本书可供高等院校化学、化工类专业学生参考, 也可供青年教师及有关技术人员参考。

本书第二版经高等学校工科分析化学课程教学指导小组韩葆玄初审, 邵令娴复审。

高等学校教学参考书

溶剂萃取在分析化学中的应用

第 二 版

刘克本 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印装

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 8.5 字数 210 000

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月第 1 次印刷

印数 0 001—1 620

ISBN7-04-000833-5/O·178

定价 2.05 元

再版说明

本书于1965年初版，当时是为了贯彻因材施教的原则，使学生能生动活泼地学习分析化学，并为了适当满足青年教师备课和进一步提高业务水平的需要而编写的教学参考书。发行后，印刷两次。由于十年动乱，未能再版。

1980年高等工业学校化学教材编审委员会分析化学编审小组扩大会议建议作者对本书修订再版。为了适应教学需要，作者即着手进行此项工作。鉴于近二十多年来，溶剂萃取及其在分析化学中的应用领域，发展很快，第一版的内容已显得陈旧，因此本书第二版在第一版体系骨架的基础上，作了大幅度的删改、更新、充实和提高，并重新编写了四章。第二版主要有以下变化和改进。

(一) 增强了溶剂萃取在分析化学中应用的理论和原理的阐述。将第一版第三章分为两章，分别对分析化学中应用广泛的螯合物萃取和离子缔合物萃取两大体系所涉及的有关化学原理，按不同萃取剂组成的体系，比较深入具体地讨论了有关溶液平衡，萃取反应动力学，以及影响萃取分配比的主要因素和萃取条件的选择等问题，并增加了协同萃取（包括三元络合物）的基本原理一节。这些内容的讨论着重于启发学生独立思考，培养学生理论联系实际、分析问题和解决问题的能力。对于某些有不同学术见解的问题，同时加以介绍，以便活跃学生的思想。

(二) 为了增强实用性，扩大本书的使用范围，第二版新设了第五章和第八章。第五章主要介绍分析化学中常用萃取剂（包括传统的和新的萃取剂）的性质、结构、反应及其应用条件，并从国内外书刊中引用、选集了重要萃取剂对各种金属离子萃取示

例，为读者提供了进一步查阅资料的线索。第八章除保留第一版附录中三个实验外，又推荐了五个以萃取结合现代仪器分析法测定环境污染和生物体中痕量元素的实验，并与第六章相呼应，突出本书应用的重点。

(三) 根据目前现况，对第一版内容作了必要的更新、扩充和提高。例如在第二章中，对于各类可萃取化合物的类型及其形成机理，作了较大的扩充和更新，对于萃取体系的组成和有机溶剂的特性，以及在实际工作中如何适当选用有机溶剂等问题，也进行了较详细的讨论。又如第七章对萃取技术，在理论和实际方面均有较大的提高和扩充，并增加了逆流萃取的原理和克雷格萃取装置等内容。由于近年来溶剂萃取与后继测定的仪器分析方法相结合的应用，发展很快，范围甚广，第六章虽然基本上保留了原来的章节名称，但对于溶剂萃取在分光光度分析、火焰原子吸收光度分析、荧光分析，以及光谱分析等中的应用，作了大量更新和补充，使本书内容更突出了主题。此外，第二版还介绍了其他方面的一些应用，如溶剂萃取用于元素混合物的分离以及用于痕量元素的预富集等。

(四) 第二版中引用国内外书刊的图表资料（出处均列于本书末的参考文献中）增多，可供读者进一步扩大知识和参考之用。

第二版初稿，曾请成都科技大学部分同志分别对有关章节进行了初步审阅，最后，由高等工业学校化学课程教学指导委员会分析化学课程教学指导小组组织初审和复审，他们都提出了许多宝贵意见和建议，特此表示感谢。

由于编者水平有限，书中错误不当之处，尚希读者批评指正。

编者

1987年元月

目 录

引言	1
第一章 溶剂萃取的基本概念	3
1-1 分配定律	3
1-2 分配比	6
1-3 萃取百分率与分配比	9
1-4 分离系数与分配比	14
第二章 萃取过程和主要萃取体系	15
2-1 萃取过程的主要步骤	15
2-2 可萃取络合物的形成和主要萃取体系	16
2-2-1 金属螯合物的形成和螯合物萃取体系	17
2-2-2 离子缔合物的形成和离子缔合萃取体系	19
2-2-3 协同萃取体系	22
2-3 萃取体系的组成及萃取剂和有机溶剂	29
2-3-1 萃取剂	30
2-3-2 有机溶剂	31
2-3-3 溶剂的特性和溶剂的选用	32
第三章 螯合物萃取的化学原理	48
3-1 螯合萃取剂与螯合物	48
3-2 金属螯合物的萃取平衡	50
3-3 在螯合物萃取过程中几个主要因素对分配 比值的影响	56
3-3-1 螯合剂的影响	56
3-3-2 pH 的影响	57
3-3-3 有机溶剂的影响	63
3-3-4 水相中发生竞争反应的影响	67

3-3-5 金属离子的影响	70
3-4 金属螯合物的萃取速率	74
3-4-1 传质速率	74
3-4-2 化学反应速率	75
第四章 离子缔合萃取的化学原理	82
4-1 大体积阳离子与阴离子形成离子缔合物的萃取	
示例——用四苯钾阳离子萃取铈酸根离子	82
4-2 MX_{m+n}^{n-} 型络阴离子萃取示例——用乙醚萃取盐酸	
溶液中的 Fe(III) 离子	84
4-3 高分子量胺类萃取	86
4-3-1 概述	86
4-3-2 影响胺类萃取的主要因素	87
4-4 配位溶剂化盐的萃取	94
4-4-1 概述	94
4-4-2 影响萃取性能的因素	99
4-4-3 提高萃取选择性的方法	105
4-5 协同萃取的基本原理	105
4-6 共萃取和抑萃取	115
第五章 常用萃取剂及其应用条件	118
5-1 某些螯合萃取剂及其应用	118
5-1-1 β 二酮类	119
5-1-2 8-羟基喹啉及其衍生物	128
5-1-3 亚硝基芳基羟胺类化合物	130
5-1-4 氧肟酸(异羟肟酸)类	131
5-1-5 双硫脲(H_2Dz 或 Dz)	133
5-1-6 二硫代氨基甲酸盐	135
5-2 某些形成离子缔合物的萃取剂及其应用	141
5-2-1 高分子量胺类萃取剂	141
5-2-2 中性有机磷类萃取剂	143

5-2-3 碱性染料离子缔合萃取剂	144
5-3 酸性有机磷类萃取剂	147
5-4 卤化物和假卤化物	150
5-5 其他萃取剂	162
第六章 溶剂萃取在分析化学中的应用	164
6-1 概述	164
6-2 在比色和分光光度分析中的应用	167
6-3 在荧光分析中的应用	170
6-4 在火焰原子吸收分光光度法中的应用	171
6-5 在发射光谱分析中的应用	174
6-6 在极谱分析中的应用	175
6-7 在其他定量分析方法中的应用	178
6-8 在定性分析中的应用示例	186
第七章 溶剂萃取技术和常用仪器装置	188
7-1 溶剂萃取技术	188
7-1-1 有机相的选择	188
7-1-2 在水相中利用络合反应和改变元素的价态以提高 萃取分离的效果	190
7-1-3 洗涤和反萃取条件的选择	192
7-1-4 乳化及第三相的形成和消除	193
7-2 分析化学中常用的溶剂萃取方法及仪器装置	195
7-2-1 分批萃取(单级萃取)及其常用仪器装置	196
7-2-2 连续萃取及其常用仪器装置	200
7-2-3 逆流萃取及克雷格萃取装置	205
第八章 溶剂萃取在分析化学中的应用——实验示例	217
实验一 萃取比色法测定微量镍	217
实验二 萃取分光光度法测定钼	220
实验三 铈的极谱测定——用乙醚萃取分离干扰	

	元素	223
实验四	萃取-火焰原子吸收分光光度法测定水中 痕量铅、锌和镉	226
实验五	萃取-原子吸收分光光度法测定尿中的 痕量铜	229
实验六	萃取-荧光分析法测定 8-羟基喹啉铝	232
实验七	饮用水中含氟量的测定——溶剂萃取-分 光光度法	235
实验八	溶剂萃取分光光度法测定树叶中的痕量铅	240
参考文献		244

引 言

溶剂萃取又称为液-液萃取，在有机化学中早已成为一种分离、提纯的基本技术^[1]。直至 19 世纪初，溶剂萃取才应用于无机物的分离与提纯。1842 年 Peligot^[2]首先用二乙醚萃取硝酸铀酰，为溶剂萃取用于无机物的分离与提纯开创了新路。19 世纪 60 年代，Braun 为了分析和制备的目的，叙述和应用了乙醚对硫氰酸盐的萃取^①。1892 年 Rothe^[3]等人又用二乙醚从浓盐酸溶液中萃取三氯化铁，现在在分析化学中仍经常使用这种萃取法。此后，该法已用于铁和许多金属离子的分离^[4]。虽然 Peligot 早就发现硝酸铀酰溶于乙醚，但直到核反应堆需要高纯材料时，溶剂萃取才在工业上和分析化学中得到广泛的应用^[6]。核技术的发展同时促进了新的含磷萃取剂（磷酸三丁酯）和高分子量胺类萃取剂的生产和应用。后来这种萃取剂已用于分析化学。

溶剂萃取法是分析分离中最重要的方法之一，常用于金属的分离与富集（或浓集）。它的优点是仪器设备简单，操作简易快速，如有必要，易于实现自动化^[6]。由于萃取理论的研究和新萃取剂的合成不断取得成就，已积累了大量可用的资料，使我们能够可靠地确定元素萃取和分离的条件，根据具体情况和要求，既可萃取主体元素，也可萃取痕量元素；当分配系数有利于萃取分离时，可将痕量组分从大量的水相中萃取到少量的有机相中，从而达到富集的目的；由于萃取剂种类很多，对于任一给定的分析分离问题来说，改变萃取剂类型，选用更适合的萃取体系和萃取条件，容易达到选择性高、萃取效果好的要求。若分离和富集的

① 参考 C. D. Braun, *Z. Anal. Chem.* 2, 36(1863); 6, 86(1867)。

效果良好，可直接应用比色法或分光光度法、原子吸收法进行微量元素的测定。目前，周期表中的大多数元素已可以用萃取法进行分离，特别是化学性质非常相似的元素。在许多微量或痕量分析中，如在环境样品（包括水和空气）、地质样品、生物材料、半导体材料，以及金属和合金材料的分析中，常常采用溶剂萃取作为分析测定前的一种极为有效的富集手段。

溶剂萃取分离待测物质的方法，其所依据的原理是一种溶质在两个不相混合的液相间的分配平衡。1872年 Berthelot 首先提出了液-液分配平衡的定量关系。1891年 Nernst 从热力学观点进行了阐述。随后，许多科学工作者研究了多种萃取体系，合成了各种不同的萃取剂，比较广泛地研究了萃取理论，并系统地对萃取平衡进行了研究^[7]，使溶剂萃取从理论到实践都有了飞跃的发展。

近年来，有关溶剂萃取的应用方面，文献范围广，论述溶剂萃取的文章，其发表数量与日俱增。这明显表明溶剂萃取领域中的研究工作十分活跃。

溶剂萃取可以同一些测定方法结合起来，其中有光度法、发光法、原子吸收法、发射光谱法、电化学法，以及 X 荧光法等。据统计，1975~1979 年间发表的这些结合方法的著作和文献就有约 1100 篇^[230]，其中光度法占 60%，原子吸收法占 15%，发光法（包括 X 射线荧光法）占 7%，活化法占 8%，发射光谱分析法和极谱分析法各占 3%，其它方法占 4%。

第一章 溶剂萃取的基本概念

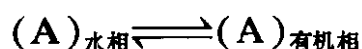
溶剂萃取是一个复杂的物理-化学的过程，不了解溶剂萃取法的化学基础，就不可能对其作出适当的应用。萃取的化学理论正处于多种学科领域的边缘，涉及化学学科的许多分支。

本章先讨论分配定律和有关相律及其应用等问题。其它化学理论将分别在以后各章中结合具体萃取问题进行讨论。

1-1 分配定律

溶剂萃取是物质在两液相间的分配过程，应该服从分配定律。此定律表明，在一定温度和压力下，物质在不互溶的两相间的平衡浓度的比值是一常数，它与物质的总浓度无关。

当仅有溶质 A 同时溶于两种互不相溶的溶剂时，假如一种溶剂为水，另一种为有机溶剂，则溶质 A 按一定的比例分配于此两溶剂中。A 在水相和有机相之间的分配平衡，可表示如下：



如果 A 在两相间分配的平衡浓度分别为 $[A]_{\text{水}}$ 、 $[A]_{\text{有}}$ ，则根据 Nernst 分配定律， $[A]_{\text{水}}$ 与 $[A]_{\text{有}}$ 之间有下列关系^[8]：

$$\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} = K_D \quad (1-1)$$

上式中 K_D 称为分配常数（或分配系数 P ）。只有当溶质 A 在溶液中的浓度极低，并在两相中的分子形态相同时， K_D 在一定温度下才为常数，而与溶质在整个体系中的总浓度无关。

表 1-1 中所列的数据是 A. A. Jakovkin 研究碘在水和 CCl_4 之间的分配时求得的。由表中数据可以看出，在低浓度时， K_D 基本上为一常数，而浓度高达一定值时， K_D 值就增大。因此只有

表 1-1 在 25°C 时, 碘在水和 CCl₄ 之间的分配^[9]

$[I_2]_{H_2O}$ (I_2 在 H_2O 中的浓度/ $mol \cdot L^{-1}$)	$[I_2]_{CCl_4}$ (I_2 在 CCl_4 中的浓度/ $mol \cdot L^{-1}$)	$K_D = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}}$
0.1148×10^{-2}	10.09×10^{-2}	87.89
0.0762×10^{-2}	6.52×10^{-2}	85.54
0.0500×10^{-2}	4.26×10^{-2}	85.20
0.0320×10^{-2}	2.72×10^{-2}	85.00

当溶质在溶液中的浓度极低时, 用式(1-1)来表述分配定律, 才是正确的。

当溶质浓度增大时, 分配常数 K_D 会随溶液浓度的不同而改变。现以镓 (Ga) 在乙醚和盐酸溶液中的分配常数随浓度的改变而改变为实例加以说明^[10]。当镓的浓度为 $10^{-12} mol \cdot L^{-1}$ 时, 测得 K_D 值为 18 ± 1 , 而当浓度为 $0.0016 mol \cdot L^{-1}$ 时, K_D 值等于 17。

在无机分析中, 实际上遇到的情况是, 溶质在溶液中的浓度相当大, 因此应用式 (1-1) 常常会发生偏离现象。在此情况下, 严格地说, 分配常数 K_D 应以热力学分配常数来表示。

萃取操作过程是将某种溶质从一个相转移到另一个相的过程, 是两相的非均态过程。根据吉布斯相律:

$$P + F = C + 2 \quad (1-2)$$

这个体系有三种组分, $C=3$; 两个相, $P=2$; 有三个自由度, $F=3$ 。如溶质已确定为某一浓度 (活度), 在一定温度和压力下, 不会再有别的可变量。

在平衡时, 分配在两相中溶质的活度 (浓度) 之间存在函数关系。按照热力学平衡原理, 在一定的温度和压力下, 当溶质 A 在水相和有机相中达到分配平衡时, A 在两相中的化学势 $\mu_{水}$ 和 $\mu_{有}$ 相等, 即

$$\mu_{\text{水}} = \mu_{\text{有}} \quad (1-3)$$

而 A 在每一相中的化学势与其活度 a ，有如下关系：

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\text{水}} &= \mu_{\text{水}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{水}} \\ \mu_{\text{有}} &= \mu_{\text{有}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{有}} \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

式中 $\mu_{\text{水}}^{\ominus}$ 和 $\mu_{\text{有}}^{\ominus}$ 分别代表溶质 A 在两相中均为单位活度时的标准化学势； $a_{\text{水}}$ 、 $a_{\text{有}}$ 代表在水相和有机相中溶质 A 的活度； R 为气体常数； T 为绝对温度。只有当溶质不受两种溶剂互溶的任何影响时，其标准化学势的值才会保持不变。

将式(1-4)代入式(1-3)，得：

$$\mu_{\text{水}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{水}} = \mu_{\text{有}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{有}} \quad (1-5)$$

或

$$\ln \frac{a_{\text{有}}}{a_{\text{水}}} = \frac{\mu_{\text{水}}^{\ominus} - \mu_{\text{有}}^{\ominus}}{RT} \quad (1-6)$$

由此可得热力学分配平衡常数 $A^{\ominus}$

$$\begin{aligned} A^{\ominus} &= \frac{a_{\text{有}}}{a_{\text{水}}} = \exp \left[\frac{\mu_{\text{水}}^{\ominus} - \mu_{\text{有}}^{\ominus}}{RT} \right] \\ &= \frac{[\text{A}]_{\text{有}}}{[\text{A}]_{\text{水}}} \left(\frac{\gamma_{\text{有}}}{\gamma_{\text{水}}} \right) = K_D \left(\frac{\gamma_{\text{有}}}{\gamma_{\text{水}}} \right) \end{aligned} \quad (1-7)$$

上式中 $A^{\ominus}$ 为热力学分配平衡常数， K_D 是分配常数； $\gamma_{\text{水}}$ 、 $\gamma_{\text{有}}$ 代表 A 在两相中的活度系数。因此 K_D 只是近似的常数，只有 $\gamma_{\text{有}}/\gamma_{\text{水}}$ 趋近于 1 时， K_D 才等于热力学分配平衡常数 $A^{\ominus}$ 。就大多数的萃取体系而言， K_D 在给定温度下是一个常数。所以，分配常数的任何变化，都是由于活度系数的改变而引起的。只有不带电荷的分子 ($a=[\text{A}]$)，在两种溶剂中达到分配平衡时，分配常数是一个真正的常数。在另一些情况下，被萃取的物质含量很小时 ($[\text{A}] < 10^{-6} \sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， K_D 可保持不变。实际上，因活度系数改变而引起 K_D 值的变化，一般都不超过一个数量级。

所以，分配定律的应用范围是很有限的。只有当溶质在溶液

中浓度极低时,分配定律才是正确的,而且它只适用于接近理想溶液的萃取体系,即溶质与溶剂不发生化学作用,溶质在两相中以相同的分子形式存在,而且其形式不随浓度而变化。在满足上述条件下,分配常数在给定温度和压力下为一常数,不受溶质的浓度或溶液中存在的其它组分的影响。在含有两个以上组分的溶液中,对每一组分*i*来说,将有一确定的分配常数 K_i 值。例如有几种组分A、B、…等,都能在两相中同时发生分配作用,则分配常数 K_A 、 K_B 、…等值,并不因其它组分的存在而有所改变。

1-2 分 配 比

在分析化学中,常常遇到另一种情况,即某些溶质在一相或两相中能发生电离、水解、络合、聚合、离子聚集等,因而可能有多种化学形式存在于两相中。在此情况下,分配常数便不是一个常数,应用式(1-1)时也会发生偏离,因而应对式(1-1)加以修正^[11]。

对于分析测定工作来说,更具有实际意义的是一物质的总浓度在两相中的分配系数。因此,可以引入一个比较实用的量,即分配比 D ^[12],其定义为:

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{\text{有机相中溶质的总浓度}}{\text{水相中溶质的总浓度}} \\
 &= \frac{\sum [A]_{\text{有}}}{\sum [A]_{\text{水}}} \\
 &= \frac{[A_1]_{\text{有}} + [A_2]_{\text{有}} + \cdots + [A_i]_{\text{有}}}{[A_1]_{\text{水}} + [A_2]_{\text{水}} + \cdots + [A_i]_{\text{水}}} \quad (1-8)
 \end{aligned}$$

式中 $[A]_{\text{有}}$ 和 $[A]_{\text{水}}$ 分别代表A在有机相和水相中的分析浓度($[A]_{\text{水}}$ 习惯上也可不加下标“水”,即表示A在水相中的浓度); $[A_1]_{\text{有}}$ 、 $[A_1]_{\text{水}}$ 、…、 $[A_i]_{\text{有}}$ 、 $[A_i]_{\text{水}}$ 分别表示溶质A在有机相中和水相中存在的不同化学形式的浓度。

分配比 D 表示萃取体系达到平衡后, 被萃取物在两相中的实际分配情况, 其值可由实验直接测得, 是一个无量纲的量, 而不是一个常数。分配比之值随实验条件的不同, 如溶液 pH、被萃取物的浓度、萃取剂的浓度、稀释剂的性质、盐析剂的浓度和温度等的不同而改变。因此往往可利用改变萃取条件, 使分配比 D 按照所需要的方向改变, 从而达到分离完全的程度。

在某些情况下, 所用测试方法不同时, 测得的分配比值也有很大的差异。据文献报导^[13], 把含有 $1.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}_2$ 和 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}^-$ 的水相与等体积的 CCl_4 混合后, 用碘量法测得的分配比 $D_{\text{碘量}}$ 为 1.2, 而用放射性滴定法测得的 $D_{\text{放射}}$ 为 3.6×10^{-2} 。这是因为在此体系的水相内加入了碘离子后, 碘分子与碘离子生成络合物, 因而水相中含有三种形式的碘: I_2 、 I_3^- 和 I^- , 而有机相中仍只含有碘分子。

用碘量法测定这种体系的分配比时, $D_{\text{碘量}}$ 是由下式给出的:

$$D_{\text{碘量}} = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]}$$

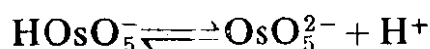
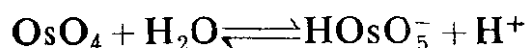
但是, 用放射性测量法测定时, 因为 I_2 与 I^- 之间的同位素交换很快, 其分配比的数值为:

$$D_{\text{放射}} = \frac{2[\text{I}_2]_{\text{有}}}{2[\text{I}_2] + 3[\text{I}_3^-] + [\text{I}^-]}$$

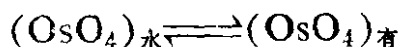
因此, $D_{\text{碘量}} \gg D_{\text{放射}}$ 。

四氧化锇 (OsO_4) 在四氯化碳和水中的分配过程, 可用以说明分配比 D 的意义。我们知道, 四氧化锇在四氯化碳中主要以单体 (OsO_4) 形式存在, 但在浓度较高时, 则聚合为四聚物 $(\text{OsO}_4)_4$ 。

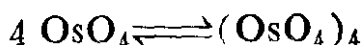
(1) 在碱性溶液中, OsO_4 在水相中分两步进行水解和离解:



(2) OsO_4 在有机相 (CCl_4) 和水相中进行分配,



(3) OsO_4 在有机相中发生聚合作用:



(4) OsO_4 在两相中的分配比可用下式表示^[14]:

$$D = \frac{[\text{OsO}_4]_{\text{有}} + 4[(\text{OsO}_4)_4]_{\text{有}}}{[\text{OsO}_4]_{\text{水}} + [\text{H}\text{OsO}_5^-]_{\text{水}} + [\text{OsO}_5^{2-}]_{\text{水}}} \quad (1-9)$$

上式虽然比较复杂,但 D 的数值容易测得。即将萃取后的有机相和水相分开后,分别测定两相中 Os(VIII) 的总浓度,就可算出 D 值。

另外,有许多物质如弱酸,在水相中部分离解,在萃取过程中将涉及 pH 效应的问题,这也很重要。例如苯甲酸 (HBz) 用乙醚从水溶液中的萃取过程,就涉及这个问题。

在水中苯甲酸 (HBz) 是一种弱酸,具有特有的电离常数 K_a 。其分配常数 K_D 为:

$$K_D = \frac{[\text{HBz}]_{\text{有}}}{[\text{HBz}]_{\text{水}}} \quad (1-10)$$

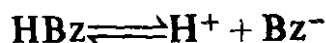
但有部分苯甲酸在水溶液中以 Bz^- 的形式存在,其浓度与 K_a 和 pH 值的大小有关,因此,它不易定量分离。

苯甲酸的分配比 D 为:

$$D = \frac{[\text{HBz}]_{\text{有}}}{[\text{HBz}]_{\text{水}} + [\text{Bz}^-]_{\text{水}}} \quad (1-11)$$

从平衡关系,可以推导出 D 和 K_D 之间的关系式。

在未经酸化的水相中, HBz 离解为:



$$\therefore K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{水}} [\text{Bz}^-]_{\text{水}}}{[\text{HBz}]_{\text{水}}} \quad (1-12)$$

$$\text{或} \quad [\text{Bz}^-]_{\text{水}} = K_a [\text{HBz}]_{\text{水}} / [\text{H}^+]_{\text{水}} \quad (1-13)$$

从式 (1-10) 得,