

萃取剂有机相中微乳状液的形成及其对萃取机理的影响

吴瑾光 高宏成 陈 滇
金天柱 李声崇 徐光宪

(北京大学化学系)

摘 要

本文通过对环烷酸-仲辛醇-煤油这一重要萃取体系的研究,首次提出并证明了皂化某些典型的酸性萃取剂(如羧酸类、酸性磷萃取剂类等)是微乳状液的形成过程。而皂化后的萃取剂萃取稀土或二价金属离子,则是微乳状液的破乳过程。文中强调了水在萃取过程中的重要作用及其在萃取前后存在状态的变化,从而为萃取机理的研究提出了新的途径。这有助于了解萃取反应的真实过程,以及萃取中经常发生的乳化,出现第三相和萃取剂的溶解损失等现象。文中还讨论了关于环烷酸与稀土的萃合物的组成及萃取机理研究方法中存在的问题。

一、引 言

萃取化学的研究已有三十余年的历史,积累了二万多篇文献,但对萃取机理的研究还局限于从热力学或动力学的观点测定萃取反应的平衡常数、热效应和熵变,反应速度和萃合物的组成,或制取萃合物晶体测定其结构。而从表面化学的角度探讨水在萃取过程中的作用,则研究得很不够,往往只把水当作萃合物组成中的配位分子。因此对萃取反应的真实过程还了解得不够深,对许多现象得不到满意的解释。例如环烷酸-仲辛醇-煤油萃取剂本身基本上不萃取稀土离子,但当加入浓氨水使萃取剂皂化后却能定量萃取稀土离子。伴随适当浓度的氨水的加入,甚至可以使有机相的体积增加到50%。此时水并不析出,却形成外观透明的溶液。那么水的存在形式如何?而且浓氨水的加入量可使有机相中的碱当量远大于环烷酸当量,那么过量的碱是怎样存在于油相中呢?在萃取稀土离子以后,有机相中原来包含的大量水又重新返回水相,导致较大的相体积变化。上述这些对于若干种典型萃取体系具有普遍意义的现象,应用通常研究萃取机理的途径,是很难加以解释和说明的。

为此,我们选择了环烷酸-仲辛醇-煤油等萃取体系,从研究水在萃取过程中存在的状态出发,测定了萃取前后有机相中水的改变,探讨了水在萃取过程中的作用机理。结果发现皂化环烷酸有机相并不是简单的真溶液,而是一个水分散在油相中的微乳状液体系,而且在萃取稀土

离子时会使微乳状液破乳。从这一观点出发,可使萃取过程的本质取得进一步了解,并使上述问题得到比较满意的说明。

二、实验部分

1. 仪器

(1) 英国 Unicam 公司 SP 100 型红外分光光度计,使用氯化钠棱镜加光栅系统,扫描波段为 $670-3650$ 厘米⁻¹,测定时用聚苯乙烯薄膜进行波数校正。近红外光谱法测水是用石英棱镜,扫描波段为 $2850-8850$ 厘米⁻¹,此波段波数用聚苯乙烯薄膜和 CHCl_3 校正。

(2) 电导测定和电导滴定用上海第二分析仪器厂 DDS-11A 型电导仪。

(3) 相体积变化的测定是用滴定管改制的平衡管,可准确读数至 0.02 毫升。

(4) 超速离心机,民主德国 JANETZKI VAC-60 型,可达 60000 转/分。

2. 试剂

环烷酸系上海东风化工厂出品,经过尿素处理除去直链部分,再经 3—5 毫米汞柱减压蒸馏,取其 $150-210^\circ\text{C}$ 馏分,用标定过的 NaOH 溶液滴定,其平均分子量为 254 ± 2 。仲辛醇为 BDH 试剂。煤油经过酸洗、蒸馏处理。实验中所用的环烷酸萃取剂为环烷酸 (22%)—仲辛醇 (18%)—煤油溶液(体积比)。

其它试剂均为 A. R 试剂。

三、实验结果和讨论

1. 电导滴定

为了研究萃取剂的氨化过程,使用 10 N 的 NH_4OH 溶液对 10 毫升环烷酸萃取剂(滴定相当于 0.81 M 环烷酸)进行电导滴定,实验结果见图 1。由图 1 可见,在等当点一半之前加入 NH_4OH 时,溶液变浑浊。过等当点的一半之后,电导开始升高,当继续滴加 NH_4OH ,直到加入了 5.5 毫升,萃取剂仍呈现外观清亮透明的一相,且电导基本不变,这时整个萃取剂中的 NH_4OH 浓度已达到 3 N 。当浓氨水加入量超过 5.5 毫升以后,开始出现浑浊并析出水相,电导

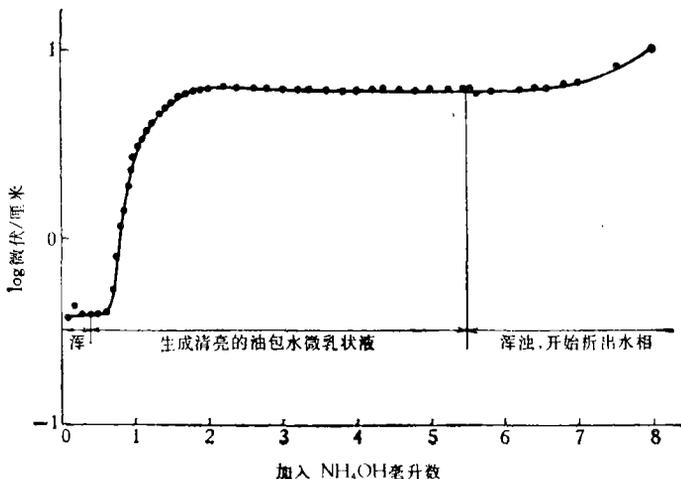


图 1 10 N NH_4OH 滴定 10 毫升环烷酸萃取剂的电导曲线 ($30 \pm 0.2^\circ\text{C}$)

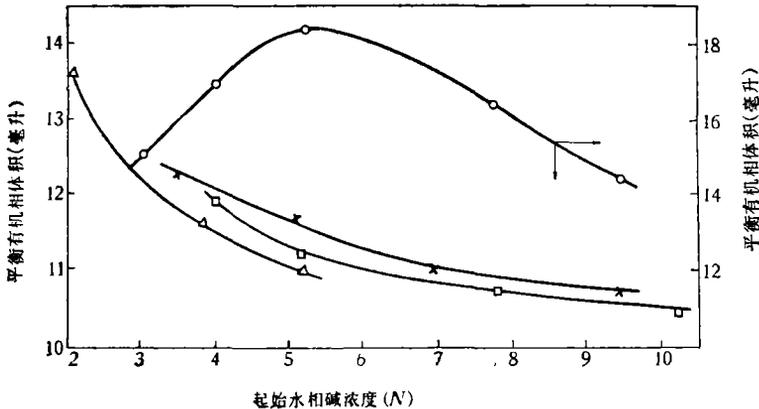


图2 起始水相碱浓度对平衡有机相体积的影响
(O— NH_4^+ , ×— K^+ , □— Na^+ , △— Li^+)

又上升。我们还测定了加氨水过程中萃取剂粘度的变化,结果与电导曲线很相似。这些现象表明,用浓 NH_4OH 皂化环烷酸萃取剂的过程与一般的电导滴定过程不同,氨水在有机相中不是简单的真溶液分散,而是生成了一个特殊的微乳液体系,详见第3节讨论。

2. 与碱金属氢氧化水溶液的萃取平衡

电导滴定结果表明,用 10 N 的 NH_4OH 皂化环烷酸萃取剂的过程中,进入有机相的水分子不是简单的分子分散。为了深入地了解这一过程,测定了不同浓度的碱 (LiOH , NaOH , KOH 和 NH_4OH) 的水溶液。在恒温下与等体积环烷酸萃取剂平衡后,分别测定油水两相的碱浓度、相体积变化、有机相的电导和红外吸收光谱,并用水的倍频吸收峰 1.4 微米和 1.9 微米的近红外吸收光谱法测定了有机相中的含水量。实验结果见表 1 A, 1 B 和图 2。从图表可以看出,环烷酸萃取剂与各种不同浓度的碱溶液平衡后的状态,大致可分为三个区域。当水相的起始碱当量浓度小于油相中 HA 浓度时,平衡水相是白色乳状液,说明环烷酸盐部分溶于水相,平衡有机相是透明的,其中 HA 有少量皂化。当起始水相碱浓度与 HA 浓度相近时,情况较复杂,有时出现沉淀或呈胶冻状,时而出现第三相,或几乎成为透明的一相。只有 NH_4OH 体系特殊,很少出现沉淀和第三相,经常形成透明的一相,或组分相近和外观透明的两相。当起始水相碱浓度数倍于 HA 浓度时,此高碱浓度区具有比较特殊的性质,平衡后油相和水相都是清澈透明。水相中几乎没有环烷酸盐,而平衡有机相体积明显地增加。红外光谱表明其中含有大量水,环烷酸都已形成盐,滴定油相中碱浓度发现油相中还有过量的碱,即碱浓度大于平衡油相中环烷酸的浓度。我们对高碱区平衡之有机相进行了比较详细的研究。

(1) 与各种浓碱溶液平衡使萃取剂中的环烷酸皂化,平衡后有机相体积增加,主要是由于水自动地进入有机相所造成的。这一点可用重水 (D_2O) 代替 H_2O 来溶解碱,从红外光谱的变化得到说明,图 3 A 中可以看到很强的水峰出现 (-1650 厘米^{-1})。当用 D_2O 取代 H_2O 时,在图 3 B 中可以发现 1650 厘米^{-1} 峰消失,而 1200 厘米^{-1} 和 2490 厘米^{-1} 的 D_2O 吸收峰出现,近红外法测水可以进一步定量地证实。

(2) 平衡有机相中含水量与水相平衡碱浓度有对应关系;即平衡水相碱浓度越大,平衡油相中含水量越低(参看图 2), Li^+ , Na^+ , K^+ 体系都有类似的规律,但对于 NH_4^+ 体系有些不同。

表 1A 环烷酸¹⁾ (22%) - 仲辛醇 (18%) - 煤油 - KOH - H₂O 体系
[20.0° ± 0.2°C V₁ = V₂ = 10 毫升 (起始)]

序号	平衡相体积 (毫升)		KOH 浓度 (N)			油相电导 微伏/厘米	近红外测油相含水量 (体积 %)	有机相红外光谱峰 (厘米 ⁻¹)				分相情况	
	油相 V ₀	水相 V ₁	起始水相	平衡水相	平衡有机相			1650 ²⁾ 3400	1410 ³⁾	1715 ³⁾	1570 ⁴⁾		
1	8.86	11.40	0.174	0.089	0.082	0.065	0.3	不显	弱	强	弱	上层透明, 下层乳白色 同上	
2	4.72	15.10	0.347	0.200	0.112	0.214	1.0	弱	弱	强	弱		
3	3.18	17.00	0.506	0.280	0.094	0.120	<0.1	<0.5	强	强	弱	两层皆为浅黄色 呈三相, 下层无色透明 上层混有胶冻沉淀	
4	6.87	12.90	0.694		0.252	0.155							
5	11.95	8.05	1.208	0.672	0.544	上层 > 10 ⁴	—	~50	很强	强	不显	强	两层透明, 中间有一层膜 初呈一相, 后析出少量水
6	19.80	0.30	1.760	—	0.836	上层 7500							
7	12.80	7.50	3.520	2.92	1.095	1.56	16.8	强	强	不显	强	两相分层好, 上下皆透明。 高碱区形成微乳状液	
8	11.90	8.15	5.281	4.92	1.020	0.72	10.4	强	强	不显	强		
9	11.15	8.84	7.040	6.58	1.090	0.52	7.5	中强	强	不显	强		
10	10.92	9.30	9.610	9.10	1.050	0.14	4.5	中强	强	不显	强		

1) 环烷酸浓度为 0.844 M, 2) H₂O 的变角振动, 3) 羧基对称伸缩振动, 4) 羧基不对称伸缩振动, 5) 二聚分子 (RCOOH)₂ 中的羧基。

表 1B 环烷酸 (22%) - 仲辛醇 (18%) - 煤油 - NH₄OH - H₂O 体系
[20.0° ± 0.2°C, V₁ = V₂ = 10 毫升 (起始)]

序号	平衡相体积 (毫升)		NH ₄ OH 浓度 (N)			油相电导 微伏/厘米	近红外测油相含水量 (体积 %)	有机相红外光谱峰 (厘米 ⁻¹)				分相情况
	油相 V ₀	水相 V ₁	起始水相	平衡水相	平衡有机相			1650 3400	1410	1715	1570	
1	9.35	10.65	0.200	0.066	0.149	0.03	~0.5	不显	弱	强	弱	上层浅黄, 下层乳白
2	11.74	7.92	0.568	0.0918	0.421	0.3	12.5	强	较弱	不显	强	
3	12.22	7.68	1.02	0.532			50	强				形成外观透明, 组份相近的两相。两层皆为浅黄色
4	8.05	11.89	1.575	0.887		110	40	强				
5	12.44	7.38	2.72	1.52		400	44	强				
6	14.88	4.88	3.12	1.70		800	51	强	强	不显	强	
7	16.82	3.18	4.38				35.5	强	强	不显	强	上层透明, 下层析出 1ml 水
8	18.50	0.83	5.38			720	44.5	强	强	不显	强	
9			6.16	3.15		65	45	强	强	不显	强	不分层, 一相透明
10	16.45	3.27	7.62	1.39	4.43	16.7	28.7	强	强	不显	强	两相, 下层无色。上层为浅黄透明的微乳状液
11	14.45	5.53	9.32	3.99	4.96	10.0	21	强	强	不显	强	

在改变温度和改变起始相比的条件下, 仍然保持这一对应关系。

3. 皂化后有机相的结构

根据前面的实验, 与高浓度碱溶液平衡后的环烷酸, 高碳醇和煤油的有机相, 其含水量可从 5% 起高达 20% (对于 KOH, NaOH, LiOH) 或 50% (NH₄OH), 而外观始终保持清亮透明的一相。我们认为这一清亮透明的有机相不可能是水溶于有机相的真溶液。因为第一, 水在有机相中的溶解度是很小的, 不可能高达 20% 或 50%。第二, 发现上述皂化后的有机相从不同角度观察时, 可以看到它呈现不同颜色, 这一现象说明它不是真溶液而是油包水的分散体系。此外, 还做了水溶性指示剂的显色试验。二甲酚橙是不溶于油相的指示剂, 它在碱性水溶液中呈玫瑰红色。可是它能溶于皂化后含水的萃取剂中, 并呈现出特殊的玫瑰红色。这一实验证明, 二甲酚橙是溶在皂化后有机相中所含的极微小的水滴中。但是皂化后的有机相又不

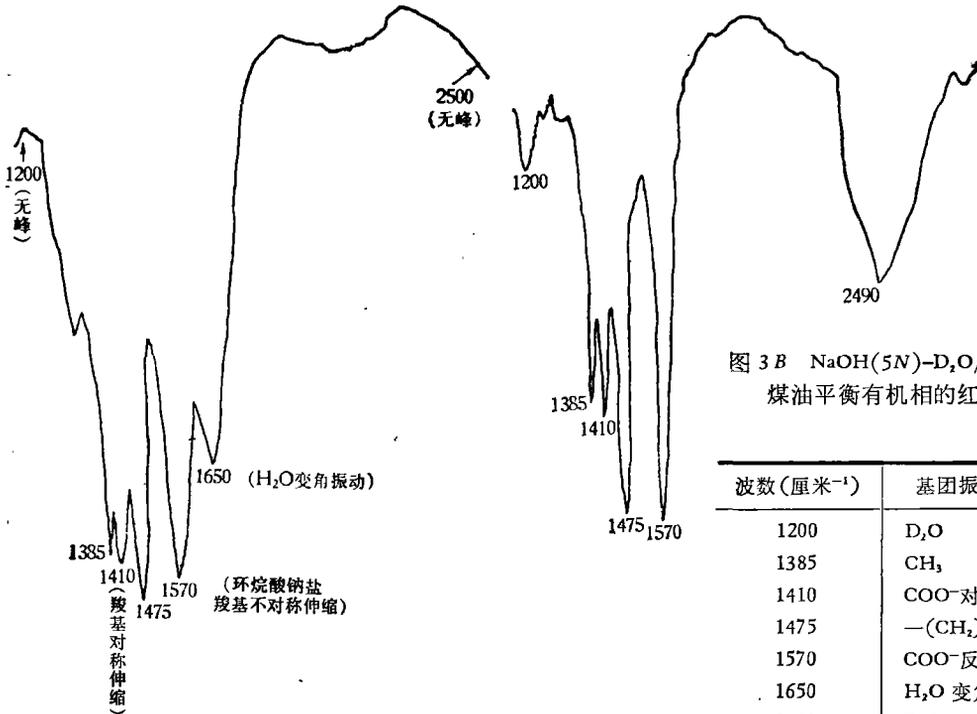


图 3 B NaOH(5N)-D₂O/HA-ROH-煤油平衡有机相的红外光谱

波数(厘米 ⁻¹)	基团振动型式
1200	D ₂ O
1385	CH ₃
1410	COO ⁻ 对称伸缩
1475	-(CH ₂) _n -
1570	COO ⁻ 反对称伸缩
1650	H ₂ O 变角消失
2490	D ₂ O

图 3 A NaOH(5N)-H₂O/HA-ROH-Kero 体系平衡有机相的红外光谱

是通常宏观液-液分散体系——乳状液。因为第一，宏观的乳状液将是浑浊而不是清亮透明的。第二，我们用放大 1600 倍的显微镜观察用二甲酚橙染色后的氨化有机相，看不到染色的水滴。此显微镜的分辨率约为 2000—3000 Å，说明分散水滴的直径可能小于 2000 Å。第三，将此皂化有机相在 0°C 用超速离心机 (42000 转/分，相当于 140000 G) 离心五分钟，没有观察到任何水相析出，表明它不是一般的乳状液，而是一种异常稳定的液-液分散体系。

近年来，文献 [1—3] 报道：“长链脂肪酸盐-长链醇-烷烃-水-电解质”体系在适当条件下可以形成油包水型微乳状液，其中分散液滴的直径小于可见光平均波长 5600 Å 的四分之一。那末可见光就能绕过液滴前进而不被反射，从而使微乳状液的外观清亮透明。试将我们研究的皂化环烷酸萃取剂与典型的微乳状液体系比较(表 2)，不难看出两者的组成是非常相似的。

表 2 皂化环烷酸萃取剂与典型微乳状液比较

皂化环烷酸萃取剂的成份	典型微乳状液体系的组成
环烷酸(KOH, NaOH, LiOH 或 NH ₄ OH)	油酸钾
仲辛醇	正己醇
煤油	己烷
水	水

由表 2 可见，形成这一类微乳状液要有四个组分：(1)油-煤油或己烷，(2)水，(3)离子缔合型的表面活性剂——环烷酸盐 (M^+A^-) 或油酸钾 $RCOO^-K^+$ 等，(4)辅助表面活性剂——高碳醇。未皂化的环烷酸没有离子缔合型的表面活性剂，因而不能形成微乳状液。在萃取剂的皂化过程中，只要生成足够的环烷酸盐 M^+A^- ，同时有高碳醇存在，就能满足微乳状液的生成

条件。所以在制备环烷酸萃取剂时,仲辛醇不是可有可无的添加剂,而是为了得到稳定的微乳状液必不可少的组分,如以异丙醇代替高碳醇,则在氯化过程中就分成两相,不能生成微乳状液。

皂化后萃取剂中过量的碱是以碱的水溶液形式存在于微乳状液水滴之中。从表 1 数据估算存在于微乳状液中的平衡碱浓度,发现无论在任何情况下,它永远低于与之平衡的水相碱浓度,图 4 是 KOH 和 NaOH 体系的实验结果。皂化后萃取剂中,不仅可以含有过量的碱,而且还可以含有 KNO_3 , K_2SO_4 , $NaCl$ 等盐类,例如可将 1.6 毫升 (4N)KOH-(8M) KNO_3 混合液加到 10 毫升萃取剂中,仍然是外观透明的一相。这一结果也间接说明皂化有机相中存在的水,是以自由水滴形式分散在油相中,如果是环烷酸皂的络合水,似不应有这些性质。

图 5 绘出微乳状液滴结构的示意图,其中环烷酸根和高碳醇分子排列在液滴的界面上,它们的碳氢链尾巴与连续有机相的碳氢化合物相溶在一起, NH_4^+ 离子则在界面的内层,界面内部则为溶有 NH_4OH 或其他碱金属盐类的水滴。

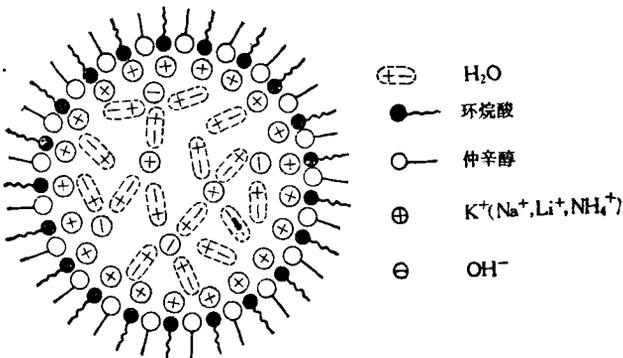


图 5 皂化环烷酸萃取剂微乳状液中分散水滴模型

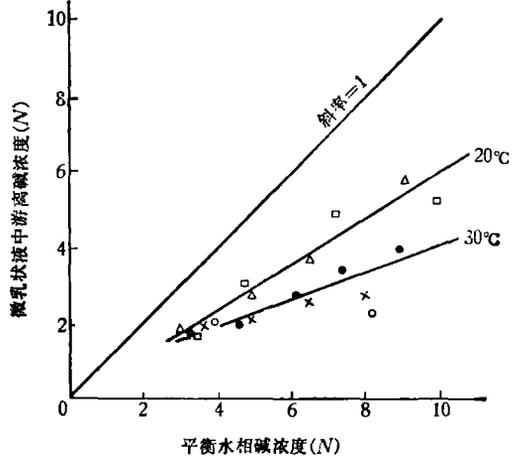
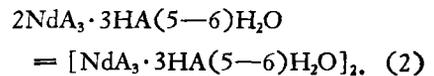
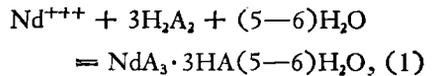


图 4 平衡水相碱浓度与有机相里微乳状液中游离碱度的关系

(●——KOH 一次平衡, ○——KOH 二次平衡, ×——KOH 相比改变, ▲——KOH, □——NaOH)

4. 环烷酸萃取稀土的机理

Михлин 等人^[4]研究了环烷酸萃取的机理,认为萃取反应是:

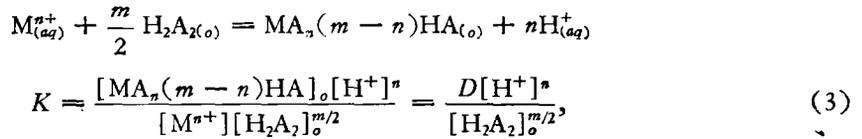


Корпусов^[5]研究了环烷酸萃取镧,认为萃合物是 $[LaA_3 \cdot 3HA \cdot nH_2O]$ 。我们仔细进行了分析,发现他们的研究方法和结论有值得商榷的问题。

我们认为要把萃取机理搞清楚,必须解决两个问题:(1)萃合物的组成;(2)主要的萃取反应及其平衡常数。决定萃合物的组成有两个办法:(1)在饱和萃取的条件下,测定有机相萃合物的组成;(2)用萃取平衡斜率法决定萃合物组成。最好同时采用这两种方法得到一致的结果。

上述二篇报道中只用第(2)法决定萃合物中稀土离子与环烷酸的比例为 $M:A = 1:6$,而我们用第(1),(2)两法测定萃合物的组成为 $MA_3 \cdot xH_2O$ (对于 Pr^{+++} , Ho^{+++} , Eu^{+++} , Tb^{+++} , $x = 1$, 对于其余十一种稀土元素 $x = 0$)。在大量实践中,我们熟知,稀土的饱和萃取量为环

烷酸浓度的三分之一,而不是六分之一. 现在分析一下结论不一致的原因,他们假定萃取剂中环烷酸是二聚分子 H_2A_2 , 并假定萃取反应为:



或

$$\log D = \log K + m/2 \cdot \log [H_2A_2]_o + n \text{pH}.$$

所以

$$\left[\frac{\partial \log D}{\partial \text{pH}} \right]_{[H_2A_2]_o} = n \quad (4)$$

$$A = \frac{d \text{pH}_{1/2}}{d \log [H_2A_2]_o} = -\frac{m}{2n} \quad (5)$$

式中 $\text{pH}_{1/2}$ 为分配比 $D = 1$, 即半萃取时的 pH 值. 实验测得斜率 $n = 3$, $A = -1 = -\frac{m}{2n}$,

所以 $m = 6$.

但是, 如果我们假定萃取剂中的环烷酸主要不是以二聚分子, 而是以单分子 HA 或与 ROH 的缔合分子 $HA-ROH$ 的形式存在, 则萃取反应将为:

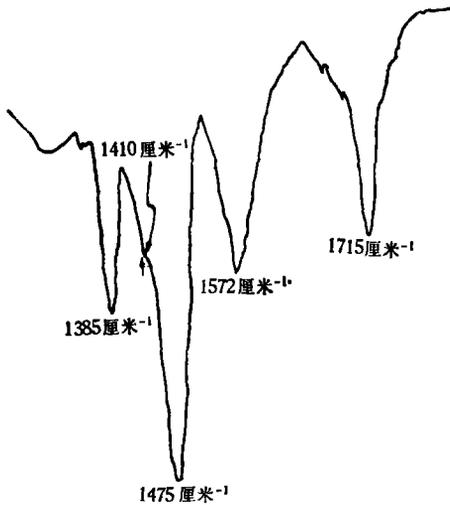


图 6 A 半皂化 (NH_4OH) 环烷酸萃取剂萃取镉后之有机相

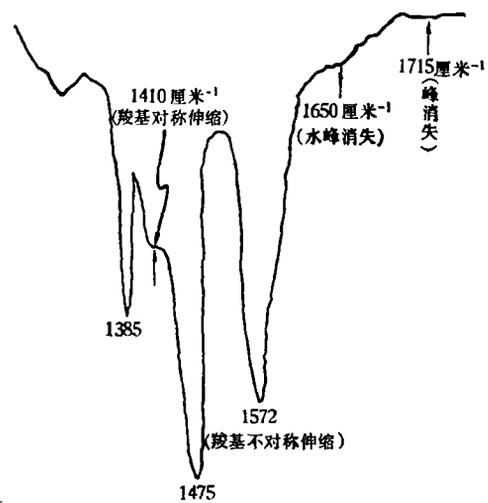


图 6 B 全氨化萃取剂萃取 S_{2+}^{2+} 后有机相的红外光谱

而

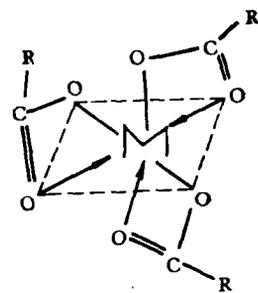
$$A = \frac{d \text{pH}_{1/2}}{d \log [H_2A_2]_o} = -\frac{m}{n} = -1,$$

则 $m = n = 3$. 所以文献 [4, 5] 的实验结果与我们所得的萃合物组成 MA_3 也并不矛盾. 由此可见, 由斜率 A 来决定 m 值是不可靠的.

事实上,环烷酸萃取稀土的机理远比上述讨论的为复杂. 我们的实验证明,未皂化的环烷酸在煤油、 CCl_4 或其他惰性溶剂中是以二聚分子的形式存在的,但加入仲辛醇后,就有一部分转为与仲辛醇缔合的单分子. 氨化成环烷酸盐后,形成微乳状液,1715 厘米⁻¹峰消失(图 6 A 和 6 B),表示二聚环烷酸分子已不存在. 皂化环烷酸萃取稀土离子的过程实际上是油水界面上的离子交换:



从萃取稀土后的红外光谱(图 6 A, B)可以看出,羧基 RCOO^- 的对称伸缩振动 1410 厘米⁻¹峰已几乎看不到,说明已由离子缔合型的环烷酸铵盐 $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$ 转变成螯合型的稀土盐因为离子型表面活性剂 $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$ 的消失,从而导致微乳状液的破乳,使其中所含大量水从有机相析出,返回水相. 从图 6 B 可以看出,有机相中 1650 厘米⁻¹水峰已消失. 我们用近红外光谱法定量测定了除钷以外的 14 种镧系元素和钷的饱和萃取有机相的含水量,发现对于 La^{+++} , Ce^{+++} , Nd^{+++} , Sm^{+++} , Gd^{+++} , Dy^{+++} , Er^{+++} , Tm^{+++} , Yb^{+++} , Lu^{+++} 和 Y^{+++} , 有机相含水量均小于检测极限(0.02%),所以这 11 种稀土的萃合物是 $(\text{RCOO})_3\text{M}$. 对于 Pr^{+++} , Ho^{+++} , Eu^{+++} , Tb^{+++} 的饱和萃取有机相的含水量约为 0.5%,大致相当于含一分子水的萃合物 $(\text{RCOO})_3\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$.



近红外光谱研究结果还证明,氨化萃取剂萃取稀土离子时,当稀土离子浓度小于氨化萃取剂的饱和萃取容量时,即有过量的氨化萃取剂存在时,剩余的萃取剂仍以微乳状液状态存在于有机相中.

5. 氨化萃取剂与二价离子水溶液的作用

二价离子情况比较复杂,不同于一价和三价离子的行为. 它既不像一价金属离子那样容易形成微乳状液,也不像三价金属离子那样生成明显的螯合物而完全破乳. 从红外光谱 1410 厘米⁻¹峰来看,它有一定的强度,但不如碱金属强,却又不像稀土离子那样不明显,而是介于二者之间.

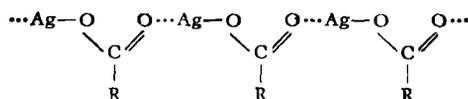
从近红外光谱测水的结果也可以看出,二价离子可以分为三类:

(1) 达到饱和萃取时,含 Ni^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} 等的萃取有机相中含水量 $< 0.02\%$,表明萃取过程类似于一般的三价稀土离子的萃取情况.

(2) 达到饱和萃取时,含 Ca^{++} , Mg^{++} 等的萃取有机相中含水较多,可达 1% 以上. 这与碱金属的萃取情况类似. 例如含 Mg^{++} 的有机相对温度非常敏感,当温度稍高于 30℃,体系就变浑浊,析出水来. 待温度降低后,体系又重新变成透明的一相.

(3) 有些二价离子饱和萃取后的有机相中还含有少量水,大约为千分之几,如 Mn^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} 等,相似于 Pr, Eu 的萃取情况.

Ag^+ 的萃取有机相不含水,但它的粘度很大,几乎呈冻状. 这可能是由于 Ag^+ 的配位采用直线型的 SP 杂化轨道,不能形成四元螯合环,因而萃合物形成多聚分子 $(\text{RCOOAg})_n$:



6. 根据化学热力学的原理,皂化萃取剂在与金属离子的水溶液萃取平衡时,完成离子交换萃取过程和微乳状液破乳过程,应该是一个环烷酸盐从油水界面上有序排列转为溶于油相的无序化过程。由于皂化萃取剂的微乳状液具有相当大的油水界面,所以相应于这一萃取过程应有相当大的熵增加。

传统的微乳状液体系大多是用配溶液或滴加的方法来配制。通过上述的萃取平衡可以很方便的得到微乳状液,而且发现微乳状液中的含水量通常与平衡水相的碱浓度成反比关系,以此可以控制油相中的水含量。

另外,根据萃取剂结构与表面活性剂结构的相似性,从萃取过程的特点来探讨微乳状液的生成,可使我们获得更多的微乳状液体系。

在其他典型萃取剂如 D₂EHPA, 季铵盐等的萃取过程中,也已观察到微乳状液的形成和破乳的过程,详细情况另文报道。

参 考 文 献

- [1] Friberg, S. & Buraszczenski, I., *Progress in Colloid and Polymer Science*, 63(1978), 1.
- [2] Mittal, K. L., *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum Press, 1977.
- [3] Shak, D. O. & Hamlin Jr, R. M., *Science*, 171(1971), 483.
- [4] Михлин Е. Б. Михайличенко А. И., *Ж. Н. Х.*, 17(1972), 2:492.
- [5] Корпусов Г. В., *Радиохимия*, 17(1975), 356.