

萃取过程的量热研究(I)*

——有机相中反向胶束的形成及对萃取的影响

沈兴海 高宏成

(北京大学技术物理系, 100871)

摘要 用微量热法研究萃取有机相中反向胶束的形成, 分别测定 P204(钠)-仲辛醇-煤油体系和季铵盐-仲辛醇-煤油体系的临界胶束浓度、聚集数和胶束形成常数等, 并讨论了胶束的形成对萃取分配比的影响。

关键词 微量热法 反向胶束 溶剂萃取

迄今在萃取化学中, 人们通常认为萃取剂在有机相中以分子状态存在, 可是萃取工艺中广泛应用的许多萃取剂如胺类、皂化羧酸和酸性磷酸酯类等, 其结构与表面活性剂类似, 具有很强的表面活性。因此, 可以设想它们在惰性溶剂中不可能只是简单的以单分子状态存在, 而有可能形成反向胶束(Reversed Micelle)。研究这类萃取剂在有机相中的存在状态, 对于进一步研究萃取过程微乳状液的形成和萃取机理有重要意义。但是由于非水溶液中反向胶束的聚集数很小, 一般不大于 10^{13} , 所以在临界胶束浓度 CMC 附近物理化学性质变化不明显, 常用的如测密度、表面张力、电导、粘度等研究方法都难以确定 CMC 值。为此, 我们提出用精密微量热滴定技术来研究 P204(钠)-仲辛醇-煤油体系和季铵盐-仲辛醇-煤油体系两类有代表性的萃取有机相中反向胶束的形成, 并探讨了反向胶束对萃取机理的影响。

实验部分

1 试剂

二(2-乙基己基)磷酸酯(P204, 北京化工厂)经铜盐纯化, 纯度 $\geq 99\%$ 。季铵盐系甲基三烷基($C_9 \sim C_{11}$)氯化铵(N263, 核工业北京第五研究所实验室合成)。仲辛醇(北京化工厂实验试剂)。煤油经酸洗、水洗和蒸馏处理。其它试剂均为分析纯。

2 P204 钠的制备

参考文献[2,3], 向 P204 中加入甲醇配成溶液, 然后用 NaOH 中和至水溶液 pH=6。产物溶解在醚中, 蒸发, 将沉淀物经真空干燥, 得白色固体样品。

3 量热样品的配制

准确称取 P204 钠样品 0.3554 g, 用 10 mL 仲辛醇及煤油配成 100 mL P204 钠-仲辛醇-煤油溶液(浓度: 1.032×10^{-2} mol/L)。用类似方法配制季铵盐-仲辛醇-煤油溶液(浓度: 1.026×10^{-2} mol/L)。

收稿日期: 1989-12-22. 联系人: 高宏成。

*国家自然科学基金资助课题。

4 仪 器

滴定量热仪为美国 Tranac 公司生产的 Model 1250 型微机控制微量量热滴定量仪。本文使用绝热量热体系,以 25 mL 杜瓦瓶作反应器,瓶中先加入 25 mL 磺化煤油,上述配好的量热样品为滴定液,滴加速度为 0.3495 mL/min,每滴滴定时间为 9 s,稳定时间为 20 s。

实 验 原 理

在滴定液中,萃取剂的浓度相当大,可认为它已经以反向胶束的形式存在。滴入煤油后,P204 钠或季铵盐在纯煤油中迅速分散并离解成单分子状态。分散与离解皆为吸热过程。当杜瓦瓶中萃取剂浓度超过一定值后,再滴入的 P204 钠或季铵盐,分散后即部分以胶束状态存在,不再全部解离成单体。此时量热曲线有一转折,对应此转折的浓度为反向胶束形成的 CMC。

假定单分子与胶束之间存在如下平衡^[4~6]:



K 为胶束生成常数, n 为聚集数, S 代表萃取剂单体, S_n 代表胶束。于是

$$K = [S_n]/[S]^n \quad (2)$$

$$nK = n[S_n]/[S]^n, \lg(nK) = \lg\{n[S_n]\} - n\lg[S], \lg\{n[S_n]\} = \lg(nK) + n\lg[S] \quad (3)$$

设萃取剂的总浓度为 C_s , 则 $[S_n] = \{C_s - [S]\}/n$, 代入式(3), 可得

$$\lg\{C_s - [S]\} = \lg(nK) + n\lg[S] \quad (4)$$

如以 $\lg\{C_s - [S]\}$ 对 $\lg[S]$ 作图, 由直线斜率可求 n , 由截距可求 K 。

实验所得的滴定量热曲线 $Q \sim V_t$ 如图 1 所示, 由图上近似画出的 2 条相交直线, 其交点对应的浓度值即为 CMC。也可由 $Q_{\infty} \sim V_t$ 曲线(图 2)画出 2 条近似直线的相交点求出。

由图 2 中 2 条直线的偏差可以求出 $[S]$ 。设两条直线的方程为:

$$\text{I} \quad Q_1 = a_1 V_t + b_1, \quad \text{II} \quad Q_2 = a_2 V_t + b_2$$

将与转折点后某一实测值 Q' 相对应的 $Q' = a_2 V_t + b_2$, 代入 I 中得

$$V' = (a_2/a_1)V_t + (b_2 - b_1)/a_1 \quad (5)$$

V' 相应的萃取剂浓度即为 $[S]$, 所以

$$[S] = [V'/(25 + V')] \times \text{原始浓度} \quad (6)$$

而

$$C_s = [V_t/(25 + V_t)] \times \text{原始浓度} \quad (7)$$

结 果 与 讨 论

1 临界胶束浓度

滴定量热所得实验结果绘于图 1。为简便起见, 图中坐标以每 5 滴的热量之和对滴加总体积作图, 即 $Q \sim V_t$ 曲线, 近似画出的两条相交直线的交点浓度即为 CMC。

P204(钠)-仲辛醇-煤油体系: $\text{CMC} = (7.1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;

季铵盐-仲辛醇-煤油体系: $\text{CMC} = (5.1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2 胶束形成常数

根据图 1 绘出量热曲线 $Q_{\infty} \sim V_t$ 。对 P204 钠体系, 由图 2(a)得到相应 2 条直线方程为 $Q_1 = 6.47V_t$, $Q_2 = 3.82V_t + 5.05$ 。根据式(5)、(6)、(7), 求得

$$V' = 0.589V_t + 0.778 \text{ (mL)}, [S] = 1.032 \times 10^{-2} V'/(25 + V')$$

求得的部分数据见表 1 和图 3. 其中 $n=4.24\pm0.02$, $K=(2.10\pm0.20)\times10^8$.

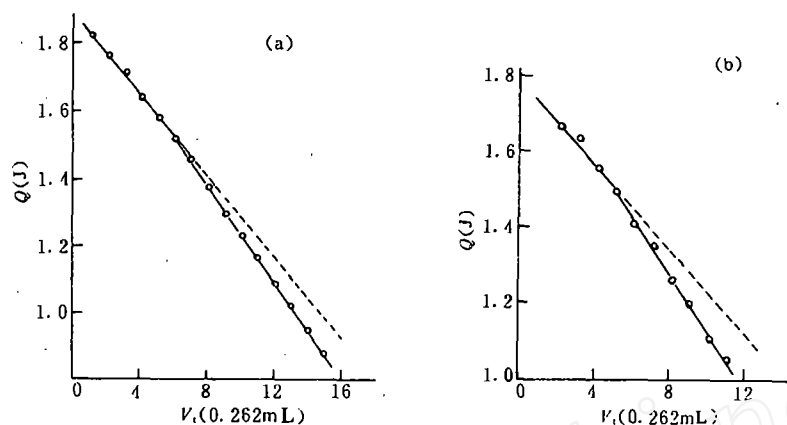


图 1 P204 钠(a)的季铵盐(b)在煤油中的量热曲线

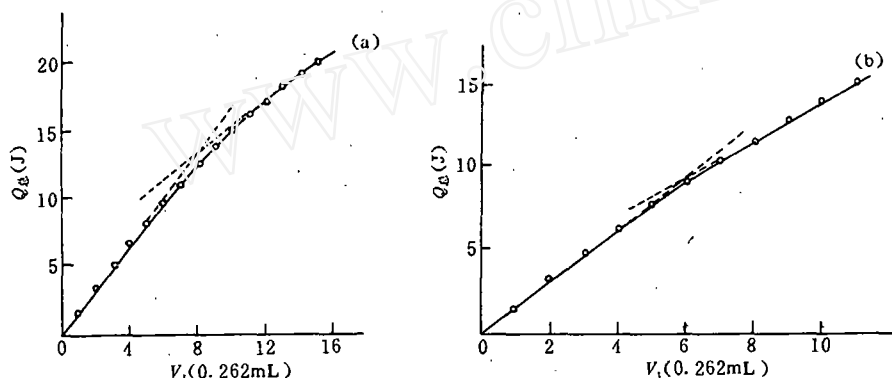


图 2 P204 钠(a)和季铵盐(b)体系滴入煤油时的量热曲线

表 1 P204 钠体系数据处理结果

编号	$V_1(\text{mL})$	$C_s(\text{mol/L})$	$V'(\text{mL})$	$[S](\text{mol/L})$	$-\lg[S]$	$-\lg\{C_s-[S]\}$
9	2.359	8.90×10^{-4}	2.167	8.23×10^{-4}	3.084	4.170
10	2.621	9.79×10^{-4}	2.320	8.77×10^{-4}	3.056	3.991
11	2.883	1.067×10^{-3}	2.476	9.30×10^{-4}	3.031	3.863
12	3.146	1.154×10^{-3}	2.631	9.83×10^{-4}	3.007	3.766
13	3.408	1.238×10^{-3}	2.785	1.035×10^{-3}	2.985	3.693
14	3.670	1.321×10^{-3}	2.940	1.086×10^{-3}	2.960	3.629
15	3.932	1.403×10^{-3}	3.094	1.136×10^{-3}	2.944	3.573

对季铵盐体系, 由图 2(b)得到相应 2 条直线方程为: $Q_1=6.2V_1$, $Q_2=4.36V_1+2.4$ 和 $V'=0.704V_1+0.322$, $[S]=1.026\times10^{-2}V'/(25+V')$, 求得的结果绘于图 3(b), 得到 $n=2.54\pm0.01$, $K=(6.55\pm0.30)\times10^3$.

3 形成胶束的热力学函数 ΔH 、 ΔG 、 ΔS

在水溶液中生成胶束时, 可由量热(温度 T)-表面活性剂(滴定时 t)曲线求 $\Delta H^{[7-9]}$:

$$\Delta H = C_p/m[(dT/dt)_{in} - (dT/dt)_{CMC}] \quad (8)$$

式中 C_p 是体系的热容量, m 是单位时间内加入萃取剂的摩尔数. $(dT/dt)_{in}$, $(dT/dt)_{CMC}$ 分别为刚加入滴定液和刚过 CMC 时曲线的斜率. 我们将这一方法推广到萃取剂在非水溶液中形成

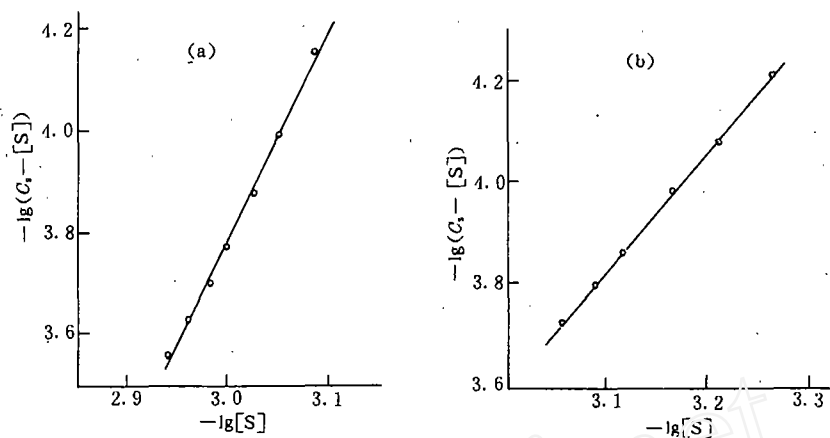


图3 P204 钠(a)和季铵盐(b)体系的 $-\lg(C_s - [S])$ 对 $-\lg[S]$ 曲线

反向胶束的 ΔH . 式(8)中 mdt 为加入摩尔数, $C_p dT$ 是热量的改变值, 所以在 $Q_d \sim V_r$ 图中, ΔH 即为 2 条直线的斜率差, 即 $\Delta H = K_1 - K_2$.

P204 钠体系 (298 K): $\Delta H = (2.77 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G = -RT \ln K = -(47.5 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = (1.09 \pm 0.05) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

季铵盐体系 (298 K): $\Delta H = (2.34 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G = -(21.6 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = (0.86 \pm 0.02) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

从结果可以看出, P204 钠体系比季铵盐体系更易形成反向胶束. 我们曾用同样方法测定 TBP、P204 在仲辛醇-煤油溶液中的量热曲线, 发现它们不发生聚集, 也不生成反向胶束.

4 反向胶束形成对萃取分配比的影响

K. Osseo-Asare^[10]曾讨论过以小胶束存在时的酸性萃取剂 HA 对萃取的影响, 提出如果萃合物与胶束有强烈相互作用, 则有机相中单体 HA 作为相迁移剂 (Phase transfer agent) 使金属离子 M^{2+} 以 MAz 形式穿过油水相界面进入胶束准相 (Pseudophase) 中. 这时

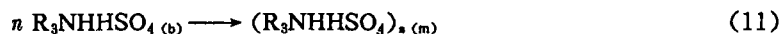
$$\lg D = \text{常数} + z\text{pH} + \lg C_s \quad (9)$$

当酸度较大 ($\text{pH} < 1.3$) 时, 三辛胺 R_3N 以 R_3NHHSO_4 形式存在, 并聚集成反向胶束 $(R_3NHHSO_4)_n$, n 为聚集数. 设有机相体积 $V_0 = V_b + V_m$, V_b 为有机体相 (bulk organic phase) 的体积, V_m 为反向胶束准相的体积. 令 V_s 为三辛胺盐的摩尔体积, C_s 为萃取剂的表现浓度, 则

$$V_m = V_s C_s V_0, \quad V_b = V_0 (1 - V_s C_s) \quad (10)$$

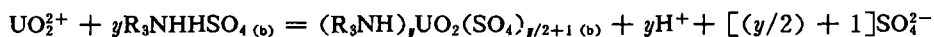
整个萃取过程可分为 3 步:

(1) R_3NHHSO_4 在有机相中聚集成反向胶束



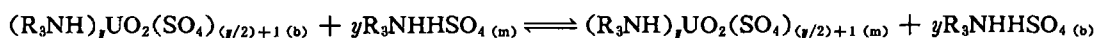
$$K_s = [(R_3NHHSO_4)_n]_m / [R_3NHHSO_4]_b^2 \quad (12)$$

(2) UO_2^{2+} 与 R_3NHHSO_4 络合生成缔合物:



$$K_c = \{[(R_3NH)_y UO_2(SO_4)_{y/2+1}]_b [H^+]^y [SO_4^{2-}]^{y/2+1}\} / \{[UO_2^{2+}] [R_3NHHSO_4]_b^y\} \quad (13)$$

(3) 缔合物溶解反向胶束准相中



$$K_s = \frac{[(R_3NH)_y UO_2(SO_4)_{(y/2)+1}]_m [R_3NHHSO_4]_b^y}{[(R_3NH)_y UO_2(SO_4)_{(y/2)+1}]_b [R_3NHHSO_4]_m^y} \quad (14)$$

反向胶束准相中单体浓度 $[R_3NHHSO_4]_m=1/V_s$, 所以

$$K'_s = K_s/V_s^2 \quad (15)$$

铀在两相的分配比为

$$D = \frac{[U]_0}{[U]} = \frac{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{(y/2)+1}]_b \cdot V_b/V_0 + [(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{(y/2)+1}]_m V_m/V_0}{[UO_2^{2+}]} \quad (16)$$

为了简化, 水相未考虑 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成的络离子, 这对得到的最后结论没有影响. 如果缔合物与胶束作用强, 则式(16)中分子上的第 1 项远小于第 2 项, 故可略去, 于是

$$D = \{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{(y/2)+1}]_m V_m/V_0\} / [UO_2^{2+}] \quad (17)$$

代入式(10)、(13)~(15), 得

$$D = K_s K'_s V_s C_s / [H^+]^y [SO_4^{2-}]^{(y/2)+1} \quad (18)$$

$$\lg D = \lg \text{常数} + y \text{pH} - (y/2 + 1) \lg [SO_4^{2-}] + \lg C_s \quad (19)$$

可见, 当水相 pH、 $[SO_4^{2-}]$ 一定, 其 $\lg D - \lg C_s$ 直线斜率等于 1, 这与实验结果^[1]一致. 同时, 从形成胶束, 可以解释斜率与萃合物中萃取剂分子数不符的矛盾.

参 考 文 献

- 1 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1984; 199
- 2 Eicke H. F., Christen H., J. Colloid. Interface Sci., 1974, 46(3): 417
- 3 Faure A., et al, J. Phys. Chem., 1985, 89(15): 3373
- 4 Shinoda K., Hutchinson E., J. Phys. Chem., 1962, 66(4): 577
- 5 Singleterry C. R., J. Amer. Oil. Chem. Soc., 1955, 32(9): 446
- 6 Fowkes F. M., J. Phys. Chem., 1962, 66(10): 1843
- 7 Benjamin L., J. Colloid. Interface Sci., 1966, 22(4): 386
- 8 Kresheck G. C., Hargraves W. A., J. Colloid. Interface Sci., 1974, 43(3): 481
- 9 Grime J Keith, Analytical Solution Calorimetry, New York, Wiley, 1985; 212
- 10 Osseo-Asare K., Colloid and Surface, 1988, 29: 403
- 11 陈建海, 王文清, 铀矿冶, 1984, 3(4): 30

Investigation of Extraction Process by Titration Calorimetry (I)

——Formation of Reversed Micelle in Organic Phase and Its Effect on Extraction Process

Shen Xing-hai, Gao Hong-cheng

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract The formation of reversed micelle in extractants-organic phase was studied by titration calorimetry. Critical micellar concentration(CMC), aggregation number(n), formation constant (K) and thermodynamic function of the micellar formation ΔG , ΔH , ΔS were determined for system: D2EHPA(Na)-sec-octyl alcohol-kerosine and trialkylmethyl ammonium chloride-sec-octyl alcohol-kerosine. According to the above mentioned results, the effect of formation of micelle on the extraction coefficient and mechanism is discussed.

Keywords Titration calorimetry, Reversed micelle, Solvent extraction

(X,S)