

萃取过程的量热研究

II. 微乳状液形成的滴水量热曲线

沈兴海 高宏成*

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

采用滴定量热法研究 P204 钠(钾、铵)-仲辛醇-煤油等体系在滴加水过程中的热量变化, 得到两种不同类型的量热曲线。在此基础上解释了微乳状液的形成过程和水以两种状态——缔合水和自由水存在。还以简化的模型定性地讨论了滴水过程中微乳状液颗粒大小的变化。

近年来, 微乳状液作为一种新颖而有效的液-液分离萃取体系正越来越受到人们的重视^[1-5]。用于萃取分离的微乳状液体系(以下简称 ME)是油包水(W/O)型。由于 ME 颗粒中存在微小的水滴, 因而亲水性的被萃取物种(如金属离子)可以很容易地以配合物形式溶于 ME 颗粒内核中而进入有机相。可见, ME 体系的萃取过程实际上是油水界面的离子交换过程。

吴瑾光等^[6-8]曾广泛地研究过 P204(或环烷酸)钠、钾、铵盐-仲辛醇-煤油-水四组分形成 ME 体系及对萃取过程的影响, 使对萃取过程的本质有了进一步的了解。但总的说来, 对萃取过程中 ME 体系的研究还仅仅是开始, 目前已找到的适于萃取的 ME 体系还不多。因此, 进一步深入地研究 ME 萃取体系的形成过程和水在微乳状液颗粒中的存在状态等都具有很重要的意义。本文采用滴定量热法系统地研究 P204 钠(钾、铵)盐体系在滴加水过程中热量的变化曲线, 观察微乳状液的形成过程, 以判断在上述 ME 体系中水的存在状态。这些研究在文献中尚未见过报道。

实 验

试剂及样品制备 环烷酸按文献[6]方法处理纯化; 煤油经酸洗、水洗和蒸馏处理; 仲辛醇为北京化工厂实验试剂; 余者均为分析纯试剂。

将一定量的 P204[D2EHPA, 二(2-乙基己基)磷酸]和环烷酸各与煤油混合, 加入适量的金属钠、钾回流或通入干燥氨气反应 6 h 以上。反应完成后, 加入一定量的仲辛醇使成清亮混合液, 以酸碱滴定法测定皂化率。将这些样品作为原始液待用, 其具体组成见表 1。做量热实验时, 取部分原始液用煤油稀释 10 倍, 从中取 25 mL 作为被滴定液, 对 P204 钠, 取 20 mL。

仪器 量热仪系美国 Transo 公司生产的 Model 1250 型微机控制滴定量热仪。本文实验使用的是该量热仪的环境等温(isoperibol)系统。在计算机终端输入实验所需的控制参量以后, 整个过程由计算机程序控制。

实验中滴定剂为二级蒸馏水。每滴水滴定持续时间为 15 s, 稳定时间为 230 s。经模拟实验认定此时间足以使被滴液与水混合搅拌后变澄清。滴定速度为 0.09974 mL/min。

1990 年 1 月 4 日收到。本工作系国家自然科学基金资助的项目。第 I 报见高等学校化学学报 1999, 12, 1410。

表 1 P204、环烷酸皂化液组成

种 类		P204			环 烷 酸	
		钠盐 (A)	钾盐 (B)	铵盐 (C)	钠盐 (D)	铵盐 (E)
组成 (mL)	P204(环烷酸)盐	25	25	25	25	25
	仲辛醇	20	20	20	20	20
	煤 油	75	75	75	105	75
皂化率 (%)		100	92	—	94	—

结 果 与 讨 论

滴水过程的量热曲线 由实验数据绘出 $\Delta H-V_{H_2O}$ 曲线如图 1—4。由图可见, 这五个体系的量热曲线可分为两类。第一类是体系 A、B、D, 即 P204 钠、钾和环烷酸钠体系。第二类是 C、E, 即 P204 铵和环烷酸铵盐体系。

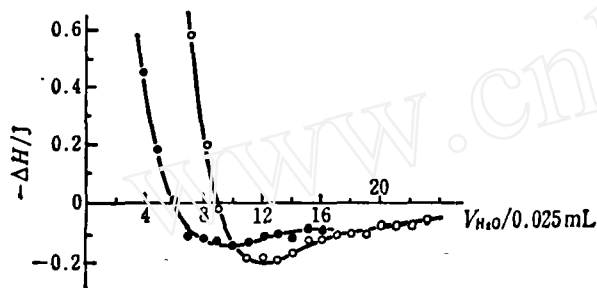


图 1 P204 钠(A)和钾(B)体系的滴水量热曲线
○—P204 钠(A); ●—P204 钾(B)

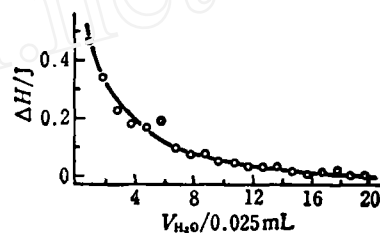


图 2 P204 铵(C)体系的滴水量热曲线

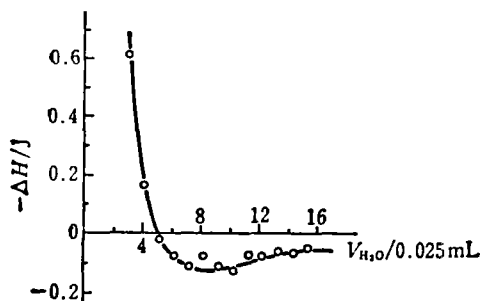


图 3 环烷酸钠(D)体系的滴水量热曲线

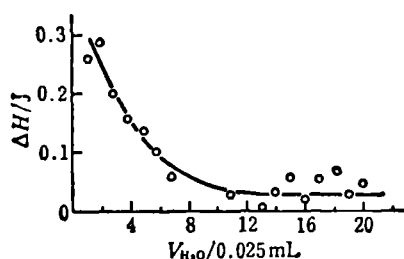


图 4 环烷酸铵(E)体系的滴水量热曲线

对于第一类体系, 以 A 为例, $V_{H_2O} < 0.2 \text{ mL}$ 时, 滴水过程放热; $V_{H_2O} > 0.2 \text{ mL}$ 时, 滴水过程开始吸热, 但放热量 ($\Delta H_{\max} = -5.8 \text{ J}/0.025 \text{ mL}$) 显著大于吸热量 ($\Delta H_{\max} = 0.19 \text{ J}/0.025 \text{ mL}$)。我们认为, 放热过程是水分子滴入被滴定液时, 与 Na^+ 和萃取剂其他极性部位发生配位反应。当水与极性部位的配位饱和以后, 滴入的水就不再成键, 而是以自由水状态挤入 ME 颗粒的内核。随水量的增加, 一方面使 ME 颗粒的平均聚集数增加, 另一方面也使自由水内核半径增大, 即 ME 颗粒发生膨胀。这两个过程均需要物理能。当达到一定程度, 聚集数和内核半径不再有明显的变化, 此时热量也将没有明显的变化, 这一点从量热曲线的变化可以清楚地看

到。当然,在开始时,水化放热过程也伴随着 ME 颗粒的膨胀,也需要一定的物理能,但比金属离子的水化热要小得多。

我们可以对 P204 钠(钾)-仲辛醇-煤油-水体系中水的成键数目和水化摩尔热焓作一粗略的估计。两体系中表面活性剂的浓度约为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 对 P204 钠体系, 成键水的摩尔数与 P204 钠分子摩尔数之比为 $8 \times 0.025 \times 1000 / (0.06 \times 20 \times 18) = 9$, 总的放热 $\Delta H = -24.1 \text{ J}$, 水的摩尔数为 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \times 0.025 / 18 = 0.011 \text{ mol}$, 因此每摩尔水成键时放热为 $-24.1 / 0.011 = -2.17 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同理, 对 P204 钾体系, 水与 P204 钾的摩尔比为 5, $\Delta H = -4.05 \text{ J}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \times 0.025 / 18 = 0.0083 \text{ mol}$, 则每摩尔水水化时放热为 $486 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

第二类量热曲线明显地不同于第一类曲线,它没有放热部分,其吸热值也大于第一类曲线。在文献[9]中研究 AOT-正庚烷-水 ME 体系时,也出现过 ΔH 均为正值的情况。我们认为,在 P204 铵-仲辛醇-煤油-水体系中,水仍以缔合水和自由水两种状态存在。缔合水的形成过程放出化学热,但同时又因破坏水的四面体结构需吸收热量。在第一类情况中, Na^+ 、 K^+ 的水化热比较大,所以水化热占主导而表现出放热。在第二类情况中, NH_4^+ 的水化过程实际上是与

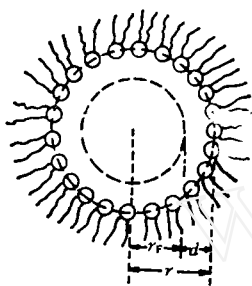


图 5 微乳状液颗粒模型简图

水分子形成氢键,虽然也放热,但不如破坏水的四面体结构吸收的热量,因而表现出吸热现象。这一分析也解释了上述估算的 P204 钠(钾)体系中缔合水的摩尔焓低于 Na^+ 、 K^+ 的溶剂化热。

微乳状液颗粒大小的估计 我们曾绘出微乳状液颗粒的模型简图(如图 5)^[6,7]。现根据滴水量热曲线,以 P204 钠体系为例,定性地讨论一下在滴水过程即微乳状液形成过程中 ME 颗粒的聚集数 $\bar{n}$ 和半径 r 的变化。图 5 中 r_F 是自由水半径, d 为缔合水的厚度, $r = r_F + d$ 。又设 P_B 、 P_F 为缔合水和自由水所占的摩尔分数,则

$$P_F = \frac{\frac{4}{3} \pi (r-d)^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} = (1-d/r)^3$$

$$P_B = 1 - P_F = 1 - (1-d/r)^3$$

$$r = d / (1 - P_F^{1/3})$$

设 W_0 为水与 P204 钠分子摩尔数之比, n_F 、 n_B 分别为 ME 颗粒中自由水及缔合水的分子数,则

$$\bar{n} W_0 = n_B + n_F$$

$$\therefore P_F = n_F / \bar{n} W_0$$

$$\therefore \bar{n} = n_F / P_F W_0$$

根据滴水过程的数据,缔合水量 $V_B = 0.200 \text{ mL}$,滴入水量超过此值后,便认为水是以自由水状态存在,所以自由水量 $V_F = V - V_B = V - 0.200$, V 是滴入水的总量,此时 $P_B = 0.200 / V$, $P_F = (V - 0.200) / V$, $W_0 = 46.3 V$ 。由这些关系式及滴水的总体积,计算当滴水体积由 0.224 到 0.574 mL , r 增加约 4 倍, $\bar{n}$ 增加约 20 倍。这些与 NMR^[10] 和超离心法^[12] 所得的结果相一致。

参 考 文 献

- [1] Wu, C.-K.; Gao, H.-C.; Chen, D.; Jin, T.-Z.; Li, S.-C.; Xu, G.-X., *Proc. International conf. Solvent*

- Extraction Chem.*, Vol. 1, Liege Belgium, 1980, Paper. No. 80-23.
- [2] Fourre, P.; Bauer, D., *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 662.
- [3] Bauer, D.; Komornicki, J., *Proc. International conf. Solvent Extraction Chem.*, New York, 1983, p. 315.
- [4] Xenakis, A.; Tondre, O., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 87, 4737.
- [5] Tondre, O.; Xenakis, A., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, 77, 115.
- [6] 吴瑾光, 高宏成, 陈 滇, 金天柱, 李声崇, 徐光宪, *中国科学*, **1981**, 52.
- [7] 吴瑾光, 陈 滇, 高宏成, 金天柱, 李声崇, 徐光宪, *高等学校化学学报*, **1980**, 1(2), 14.
- [8] 吴瑾光, 黎乐民, 高宏成, 陈 滇, 金天柱, 徐光宪, *中国科学(B 辑)*, **1982**, 793.
- [9] Senatre, D.; Gabrielli, G.; Guarini, G., *Europhys. Letter*, **1986**, 2, 445.
- [10] Maitra, A., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5122.

Investigation of Extraction Process by Titration Calorimetry

II. Study on Formation Process of Microemulsion by Thermogram of Titration of Water

Shen, Xing-Hai Gao, Hong-Cheng*

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

Abstract

During the last three decades, solvent extraction of inorganic compounds has been become an extensively investigated field both from theoretical and practical point of view. But the role of water in the extraction process and the state of water in organic phase have not been much studied and many phenomena observed remain unexplained. Through the investigation of the extractants such as naphthenic acid—*sec*-octyl alcohol—kerosene and P204—*sec*-octyl alcohol—kerosene, we have suggested and proved the formation of a W/O microemulsion in the saponified extractants. In this paper, we studied the above-mentioned systems by titration calorimetry. It is a useful method for the study of extraction process. From titration thermogram, we demonstrated the existence of two states of water in the microemulsion droplet—bound water and free water. According to a sketch of the suggested structure of the microemulsion, the size parameters of the microemulsion have been evaluated.