

胺类萃取机理的探讨*

高宏成 沈兴海 吴 杰

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

摘要 从胺类萃取剂在有机相中生成反向胶束和微乳液的角度提出了新的萃取机理, 较好地解释了胺类萃取过程中的若干现象和规律.

关键词 反向胶束, 溶剂萃取, 铀

胺类萃取体系的行为比较复杂, 影响因素很多, 有许多现象尚未得到满意的解释. 在萃取机理研究中, 常采用斜率法求萃合物的组成, 但在胺类的萃取研究中, 斜率法得到的结果往往与其它方法(如饱和萃取法、溶解度法等)得到的结果不同. 例如, 叔胺从硫酸溶液中萃取六价铀, 用饱和法等得到萃合物的组成为 $(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3$ ^[1], 但用斜率法求得的直线斜率不是 4, 而是与水相的酸度有关, 当 $pH \leq 1.7$ 时, 斜率等于 1^[2]. 这一现象在其它胺类的萃取中也存在^[3]. 以上事实表明, 胺类萃取剂的萃取机理与一般设想的过程不同, 而是另有特点. 胺类萃取剂酸化后生成铵盐, 它具有阳离子表面活性剂的结构与性质. 因此, 本文从表面化学的角度出发, 即从它容易在有机相形成反向胶束和微乳状液的角度, 以各种胺类和季铵盐萃取六价铀为例, 探讨胺类萃取剂的萃取机理.

1 胺类萃取剂的萃取机理

胺类萃取剂的结构与表面活性剂相似, 应具有很强的表面活性, 因此它们在惰性溶剂中不会仅以简单的单分子状态存在, 而是能够形成反向胶束, 当有水和高碳醇(助表面活性剂)存在时, 能进一步生成微乳液^[4,5]. 萃取有机相中的反向胶束和微乳液的生成, 必将影响到萃取过程的热力学和动力学. K. Osseo-Assare^[6,7]曾讨论过酸性萃取剂和中性磷类萃取剂萃取过程中形成反向胶束对萃取机理的影响, 提出如果萃合物与胶束相互作用很强, 则有机相中单体作为相迁移剂(Phase transfer agent)使金属离子 M^{Z+} 以 MA_z 形式穿过油水界面进入胶束准相(Pseudophase)中.

在胺类(以叔胺为例)萃取体系中, 经酸化后, 萃取剂以铵盐形式存在, 并在有机相中聚集形成反向胶束或微乳液(如 $[R_3NHHSO_4]_n$, n 为聚集数). 可认为整个萃取过程分为 3 步:

(1) 铵盐在有机相中聚集成反向胶束(以 N 代表铵盐分子, 略去离子电荷以求简洁):

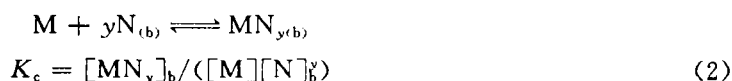
$$nN_{(b)} \rightleftharpoons N_{n(p)} \\ K_n = [N_n]_p / [N]_b^n \quad (1)$$

式中 b 代表有机体相(Bulk organic phase), p 代表反向胶束准相, K_n 为聚集常数.

收稿日期: 1994-03-14. 修改稿收到日期: 1994-05-11. 联系人及第一作者: 高宏成, 男, 56 岁, 教授.

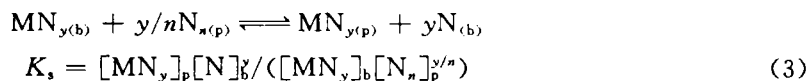
* 国家自然科学基金资助课题.

(2) M^{++} 与 N 反应生成萃合物:



K_c 称为萃合常数.

(3) 萃合物溶于反向胶束准相中:



金属离子在两相间的分配比为:

$$D = [M]_o / [M] = \{ [MN_y]_b \cdot V_b / V_o + [MN_y]_p \cdot V_p / V_o \} / [M] \quad (4)$$

式中 V_o 代表有机相总体积, V_b 、 V_p 分别代表有机体相和反向胶束准相的体积. 为了简化, 水相里未考虑金属离子的配位作用, 这不影响下面的讨论和最后得出的结论.

现在让我们讨论一下式(4). 如果不形成胶束, 则 $K_s = 0$, $K_c = 0$, $V_b = V_o$, 于是式(4)中不含第二项, 则式(4)可简化为:

$$D = K_c [N]_b^y = K_c [N]_o^y$$

$[N]_o$ 为有机相中自由萃取剂浓度. 在萃取过程中, 当其它条件保持不变时, 以 $\lg D$ 对 $\lg [N]_o$ 作图, 应得到直线斜率 y , 即为萃合物中萃取剂的分子数. 因此, 在这种情况下, 萃取化学研究中的斜率法才是适用的. 当有反向胶束形成时, 且它与萃合物的作用很强, 即 $K_c \ll K_s$, 于是式(4)中的第一项可以忽略, 则式(4)变为

$$D = K_c K_s \cdot (V_p / V_o) [N_n]_p^{y/n} \quad (5)$$

可以近似认为 $V_p = V_m \cdot C_s \cdot V_o$, $[N_n]_p = 1/n V_m$, 式中 V_m 为胺萃取剂的摩尔体积, C_s 为成束的铵盐相对整个有机相的浓度(或称表观浓度). 在一定的萃取条件下, 式(5)可以简化为

$$D = K \cdot C_s, \lg D = \lg K + \lg C_s \quad (6)$$

式中 K 代表常数项. 一般情况下, 可以忽略萃取剂和萃合物在水相中的溶解, 则

$$C_s + [N]_b + [MN_y]_b = [N]_o$$

当 $[M] \ll [N]_o$, $K_c \ll K_s$ 时, $[MN_y]_b \ll C_s$, 又因 $[N]_b \approx \text{CMC}$ (临界胶束浓度, 一般约 $10^{-4} \text{ mol/L}^{[5]}$), 所以 $C_s \approx [N]_o$. 这时, 以 $\lg D$ 对 $\lg C_s$ (或 $\lg [N]_o$) 作图, 其直线的斜率应为 1.

如果形成反向胶束, 但它与萃合物的作用很弱, 此时 $K_c \gg K_s$, 则式(4)可简化为

$$D = K_c [N]_b^y \cdot V_b / V_o = K_c [N]_b^y (1 - V_m C_s) \quad (7)$$

这时, 如以 $\lg D$ 对 $\lg [N]_b$ 或 C_s 作图, 得到曲线或直线的斜率在 $1 \sim y$ 之间变化.

因此, 从形成反向胶束或微乳液并把它视为一个准相的角度考虑, 经过上述推导与分析, 可以解释某些胺类萃取体系的机理, 以及斜率法适用的范围和条件. 利用这一结果还可以说明胺类萃取中的若干现象.

2 实验部分

2.1 试剂

月桂胺; 二正辛胺; Fluka 试剂(进口分装), 含量 $> 99\%$. 季铵盐 $N_{263} (R_3CH_3NCl, R: C_8H_{17} - C_{10}H_{21})$, 上海有机化学研究所提供, 含量 $> 95\%$. 其它试剂为分析纯.

2.2 萃取操作

取等体积有机相和硫酸铈酰水溶液置于萃取管中, 在康式振荡器上振荡 20 min, 静置分

层和离心后, 弃去有机相, 取水相分析铀的浓度.

2.3 铀的分析

采用偶氮胂Ⅲ分光光度法, $\lambda=665\text{ nm}$, 以 $\text{ClCH}_2\text{COOH}-\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 为缓冲溶液.

3 结果与讨论

有关叔胺(如三正辛胺 TOA)从硫酸溶液中萃取铀的研究已有很多报道^[1~3,8,9], 所得斜率为 1 的实验结果可从本文提出的在有机相中生成反向胶束和微乳液的萃取机理给予满意的解释, 而且表明生成的萃合物和胶束的相互作用很强. 但文献中对伯胺、仲胺和季铵盐的研究较少, 因此本文选取月桂胺、二正辛胺和季铵盐 N_{263} , 研究它们在硫酸溶液中萃取六价铀时分配比与萃取剂浓度的关系. 实验结果绘于图 1 和图 2, 其 $\lg D \sim \lg [N]$. 直线呈一次方关系. 这表明各种类型胺萃取剂从硫酸溶液中萃取铀均可用本文提出的新机理来说明. 这一现象对其它元素, 例如胺类萃取稀土元素等也有类似的结果^[10,11].

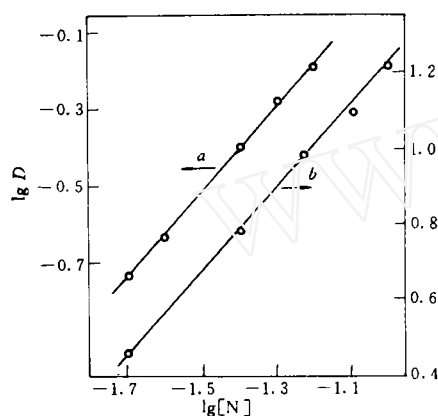


Fig. 1 The extraction of uranium (VI) with lauryl amine(a) and quaternary ammonium salt(b)

Aqueous phase: $\text{pH} = 2$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5\text{ mol/L}$, $[\text{U(VI)}] = 3.828 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$;

Organic phase: amine-*sec*-octylalcohol (10%)-*n*-hexane.

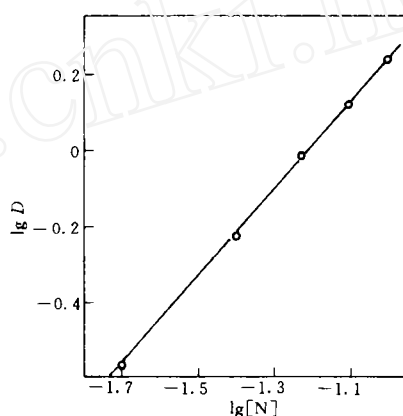


Fig. 2 The extraction of uranium (VI) with bi-*n*-octylamine

Aqueous phase: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{ mol/L}$, $[\text{U(VI)}] = 1.914 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$;

Organic phase: amine-*sec*-octylalcohol (8%)-*n*-amylalcohol (10%)-*n*-hexane.

在胺类萃取中, $\lg D \sim \lg [N]$. 直线斜率大于 1 的情况也有报道. 如伯胺 N_{1923} 萃取贵金属时, 斜率对 Pd、Pt 为 2^[12], 对 Ph 为 1.5^[12]. 甚至叔胺 TOA 萃取铀时, 随水相 pH 不同, 斜率也变化, 当 $\text{pH} > 1.7$ 时, 其斜率为 2~3^[2]. 这是由于胺类在有机相中形成反向胶束和微乳液的倾向与水相中酸和盐的种类与浓度以及有机相中胺的浓度、添加剂和稀释剂类型等密切相关.

本文从胺类萃取剂形成反向胶束和微乳液进行萃取的机理还能较好地说明在胺类萃取过程中至今尚未得到满意解释的若干现象. 如胺类萃取时, 伴有大量水进入有机相, 且水的存在能增加萃合物在有机相中的溶解性. 在胺萃取体系中常需加入一定量的高碳醇, 以避免生成第三相和发生乳化, 高碳醇的作用正是形成微乳液所必须的助表面活性剂. 另外, 文献^[13]报道的有机相中发生胺聚合或萃取时生成多核配合物的现象, 都可从上述机理中得到解释.

胺类萃取过程比较复杂, 可能会有多种形式. 本文是从表面与胶体化学的角度探讨胺类萃取的机理. 文中提出的一些看法, 今后仍需继续深入研究.

参 考 文 献

- 1 Sato T. ; J. Inorg. Nucl. Chem. , 1962, **24**: 1267
- 2 CHEN Jian-Hai(陈建海) *et al.* ; Uranium Mining and Metallurgy(铀矿冶), 1984, **3**(4): 30
- 3 Sato T. ; J. Inorg. Nucl. Chem. , 1963, **25**: 441; 1968, **30**: 1065
- 4 GAO Hong-Cheng(高宏成) *et al.* ; Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报, 自然科学版), 1990, **26**(4): 461
- 5 SHEN Xing-Hai, Thesis of Doctorate, Dept. of Tech. Physics of Peking Univ. , 1993
- 6 Osseo-Assare K. ; Colloid and Surface, 1988, **29**: 403
- 7 Osseo-Assare K. ; Advanced in Colloid and Interface Science, 1991, **37**: 123
- 8 CHEN Ding-Fang(陈定芳) *et al.* ; Uranium Mining and Metallurgy(铀矿冶), 1985, **4**(2): 24
- 9 ZHAO Guang-Lu(赵光陆) *et al.* ; J. Nucl. Radiochem. (核化学与放射化学), 1980, **2**(1): 83
- 10 LE Shao-Ming(乐少明) *et al.* ; J. Nucl. Radiochem. (核化学与放射化学), 1987, **9**(3): 163
- 11 KANG Gen-Xiang(匡根祥) *et al.* ; J. Nucl. Radiochem. (核化学与放射化学), 1989, **11**(1): 36
- 12 TONG Jue(童 珏) *et al.* ; Acta Chimica Sinica(化学学报), 1984, **4**(5): 487
- 13 LIU Su-Xian(刘素贤) *et al.* ; Acta Chimica Sinica(化学学报), 1984, **42**(1): 97

The Study of Extraction Mechanism with Amine

GAO Hong-Cheng*, SHEN Xing-Hai, WU Jie

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

Abstract In this paper through studying the extraction of uranium(VI) with some of amine, we have suggested and proved a new extraction mechanism of amine. The extraction reaction processes are considered in terms of the following steps: (1) The aggregation of ammonium salt and formation of reversed micelle in the extraction organic phase (see Eqn. 1). (2) Metal ion M interacts with monomeric amine to give an extraction complex (see Equ. 2). (3) The solubilization of extraction complex by the reversed micellar pseudophase (see Eqn. 3). The distribution ratio D of uranium can be described with Eqn. 4. If the extraction complex does not bind significantly to the reversed micelle, i. e. , $K_c \approx 0$ and Eqn. 4 reduces to:

$$\lg D = \lg K_c + y \lg [N]_0$$

Therefore, under these conditions, a plot of $\lg D$ versus $\lg [N]_0$ has a slope of y , y is the number of molecules of amine extractant in extraction complex. In the second case, the extraction complex interacts very strongly with the reversed micelles, i. e. , K_c has a high value, therefore, Eqn. 4 can be approximated as

$$D = \text{constant} \cdot C_s$$

$\lg C_s$ gives a slope of unity, i. e. , D has a first order dependence on the concentration of micellized surfactant. Thus in this case the formation of extraction complex is not confirmed by the usual slope method. According to the new extraction mechanism, our experimental data and those results in literatures can be given a satisfactory explanation.

Keywords Reversed micelle, Solvent extraction, Uranium

(Ed. : G, X)