



# 溶 剂 萃 取

## Solvent Extraction



1. 前言
2. 溶剂萃取的发展历史及最新进展
3. 溶剂萃取的基本参数
4. 溶剂萃取体系的分类
5. 溶剂萃取条件的选择
6. 萃取操作
7. 溶剂萃取的应用
8. 参考文献

# 1. 前言

溶剂萃取又称液—液萃取

- ★ 简单、快速, 易于操作和自动化
- ★ 既可萃取基体元素, 又可分离富集痕量元素
- ★ 可供选择的萃取剂类型不断增多, 因此可供选择的萃取体系亦多, 容易达到高的选择性和萃取率
- ★ 溶剂萃取可与光度法、原子吸收法、电化学方法、X射线荧光光谱法, 发射光谱法等结合, 提高分离和测定的选择性和灵敏度
- ★ 工作量大 (有时费时), 溶剂易燃、易挥发、有毒等

## 2. 溶剂萃取的发展历史及最新进展

### ❖ 2.1 溶剂萃取的发展历史

### ❖ 2.2 溶剂萃取的最新进展

## 2.1 溶剂萃取的发展历史

- 1) **1842年** Peligot首先用二乙醚萃取硝酸铀酰。
- 2) **1863年** Braun又将二乙醚用于硫氰酸盐的萃取。
- 3) **1872年** Berthelot首先提出了萃取平衡的定量关系式。
- 4) **1891年** Nernst从热力学观点进行了研究，后来许多科学工作者对多种萃取剂的萃取平衡体系进行了深入、系统和广泛的研究，使理论和实践得到迅速的发展，甚至在不少的情况下可以预测分离和富集的条件及效果。
- 5) **1892年** Rothe等又推广乙醚从浓盐酸溶液中萃取Fe。此后相继用于多种金属离子的分离。随着核技术及材料科学的发展和需要，溶剂萃取才在工业和分析化学中得到广泛应用。

6) 1920s人们发现双硫脲可以萃取多种金属离子，从而使溶剂萃取在分析化学中获得了应用。

7) 1930s人们开始研究应用溶剂萃取法分离稀土，由于当时萃取剂种类还不多，加之稀土元素彼此间性质十分相近，因而未获得有实际应用价值的成果。

8) 1940s美国首先将溶剂萃取用于核燃料工业，建立了第一座萃取精铀工厂。

## 2.2 溶剂萃取的最新进展

- 1) 合成具有毒性小而萃取性能优异的萃取剂；结合现代方法深入进行萃取动力学研究；
- 2) 进一步与其它分离和测定方法相结合，建立新的分离和测定体系及新技术；
- 3) 结合IR、NMR等研究萃取机理；
- 4) 用于湿法冶金，尤其对铂族、稀土元素、铀、钍、钷、及其它稀有元素的湿法冶金，具有广泛的应用前景；
- 5) 研究固体萃取机理、动力学和应用等。

## 3 萃取分离的基本原理

### 3.1、萃取过程的本质

极性化合物易溶于极性溶剂，非极性化合物易溶于非极性溶剂——“相似相溶”原则。

萃取过程就是利用物质在上述不同溶剂中溶解度的差异，用与水不互溶的有机溶剂将无机离子萃取（转移到）有机相中实现分离的目的。



## 3. 2. 溶剂萃取的基本参数

3. 2. 1 分配系数 $K_D$ 与分配比D

3. 2. 2 萃取效率E

3. 2. 3 萃取效率与萃取次数的关系

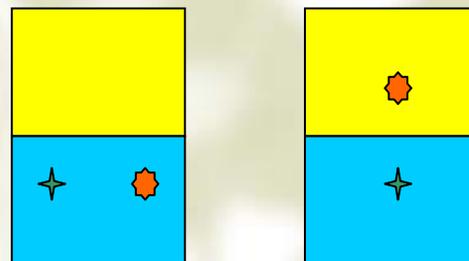
3. 2. 4 分离因数  $\beta$

## 3.2.1 分配系数 $K_D$ 与分配比 $D$

当溶质A同时接触两种互不混溶的溶剂时，如果一种是水，一种是有有机溶剂，A就分配在这两种溶剂中：  
 $A_{\text{水}} \rightarrow A_{\text{有}}$

当这个分配过程达到平衡时，溶质A在二种溶剂中浓度的比值为—常数值，不因浓度而改变，这个常数值称为分配系数（distribution coefficient），以 $K_D$ 表示：

$$K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$$



## 3.2.1 分配系数 $K_D$ 与分配比 $D$

由于溶质A在一相或两相中，常常会离解、聚合或遇到其他组分发生化学反应，情况是比较复杂的，不能简单地用分配系数来说明整个萃取过程的平衡问题。于是又引入分配比 $D$ （distribution ratio）这一参数。分配比 $D$ 是存在于两种溶剂中溶质的总浓度之比，即：

$$D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}}$$

## 3.2.1 分配系数 $K_D$ 与分配比D

只有在简单的萃取体系中，溶质在两相中的存在形式又完全相同时， $D=K_D$ ；在实际情况中，情况往往比较复杂。所以 $D \neq K_D$ 。

例如碘在四氯化碳和水中的分配过程，是溶剂萃取最典型的简单示例。如果水溶液中有 $I^-$ 存在， $I_2$ 和 $I^-$ 形成络离子：



$$\text{稳定常数 } K_f = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (3-2)$$

$I_2$ 分配在两种溶剂中： $I_{2\text{水}} \rightleftharpoons I_{2\text{有}}$

$$K_D = \frac{[I_2]_{\text{有}}}{[I_2]_{\text{水}}} \quad (3-3)$$

## 3.2.1 分配系数 $K_D$ 与分配比 $D$

分配比 $D$ 为：
$$D = \frac{[I_2]_{\text{有}}}{[I_2]_{\text{水}} + [I_3^-]} = \frac{K_D}{1 + K_f[I^-]} \quad (3-4)$$

从(3-4)式可以看出， $D$ 值随水溶液中的 $[I^-]$ 而改变。当 $[I^-]=0$ 时， $D=K_D$ ； $[I^-]$ 渐渐增加， $D$ 值渐渐下降；当 $K_f \cdot [I^-] \gg 1$ 时，(3-4)式可以简写作：

$$D = \frac{K_D}{K_f \cdot [I^-]} = K' [I^-]$$

显然随着 $[I^-]$ 的增加， $D$ 值按比例下降。

## 3.2.2 萃取效率E

当溶质A的水溶液用有机溶剂萃取时，如已知水溶液的体积为 $V_{\text{水}}$ ，有机溶剂的体积为 $V_{\text{有}}$ ，则萃取效率E可表示为：

$$E = \frac{\text{A在有机相中的总含量}}{\text{A在两相中的总含量}} \times 100\%$$
$$= \frac{C_{\text{有}} V_{\text{有}}}{C_{\text{有}} V_{\text{有}} + C_{\text{水}} V_{\text{水}}} \times 100\%$$

## 3.2.2 萃取效率E

如果分子分母同时除以 $C_{水}$ ，然后再除以 $V_{有}$ ，则得：

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{水}}{V_{有}}} \times 100\%$$

$$\frac{C_{有} V_{有}}{C_{有} V_{有} + C_{水} V_{水}}$$

可见萃取效率由分配比 $D$ 和体积比 $V_{水}/V_{有}$ 决定。 $D$ 越大，体积比越小，萃取效率就越高。在分析工作中，一般常用等体积的溶剂来进行萃取，即 $V_{有}=V_{水}$ ，

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\% , \text{ 萃取效率完全由分配比决定}$$



例1:

有含Ca量为10mg的HCl水溶液10ml，经适当处理后，用乙醚萃取，若用10ml乙醚分别按下述情况萃取，萃取率各为多少？

(1) 全量一次萃取

(2) 每次5ml，分二次萃取 ( $D=18$ )。

### 3.3.3 萃取效率与萃取次数的关系

当分配比（D）一定时， $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 降低，即增加有机溶液的用量，可提高萃取效率，但效果不太显著。

另一方面，增加有机溶剂用量，将使萃取以后的溶质在有机相中的浓度降低，不利于进一步的分离和测定。

因此在实际工作中，对于分配比较小的溶质，常常采用分几次加入溶剂，连续几次萃取的办法来提高萃取效率（E）。

### 3.3.3 萃取效率与萃取次数的关系

若设 $D=10$ ，在原来水溶液中A的浓度为 $C_0$ ，体积为 $V_{\text{水}}$ ，以有机溶剂（体积为 $V_{\text{有}}$ ）萃取之，达平衡后水溶液中及有机溶相中的浓度各等于 $C_1$ 和 $C_1'$ ，在分析工作中，一般常用等体积的溶剂来进行萃取，当 $V_{\text{水}}=V_{\text{有}}$ 时，在萃取一次后水溶液中A的浓度 $C_1$ 可计算如下：

$$C_0 V_{\text{水}} = C_1 V_{\text{水}} + C_1' V_{\text{有}} = C_1 V_{\text{水}} + C_1 D V_{\text{有}}$$

### 3.3.3 萃取效率与萃取次数的关系

$$C_1 = \frac{C_0 V_{\text{水}}}{V_{\text{水}} + DV_{\text{有}}} = \frac{C_0 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = C_0 \frac{1}{1+D} = C_0 \frac{1}{11}$$

萃取两次，水溶液中A的浓度为 $C_2$ ，按上述同样方法可得：

$$C_2 = \frac{C_1 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = C_1 \left( \frac{1}{1+D} \right) = C_0 \left( \frac{1}{1+D} \right)^2 = C_0 \left( \frac{1}{121} \right)$$

第三次萃取后水溶液中A的浓度为：

$$C_3 = \frac{C_2 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = C_1 \left( \frac{1}{1+D} \right)^2 = C_0 \left( \frac{1}{1+D} \right)^3 = C_0 \left( \frac{1}{1331} \right)$$

### 3.3.3 萃取效率与萃取次数的关系

可见所使用的有机溶剂体积仅3倍于 $V_{\text{水}}$ 时，萃取已经得到完全（ $D=10$ ）。同时可以看出一条规律：

$$C_n = C_0 \left( \frac{1}{1+D} \right)^n \quad (V_{\text{水}} = V_{\text{有}})$$

如果不是采用连续萃取的办法，而是使用增加有机溶剂量的办法，如果使 $V_{\text{有}} = 10V_{\text{水}}$ ，则萃取一次后水溶液中A的浓度 $C_1$ 为：

$$C_1 = \frac{C_0 \frac{1}{10}}{10 + \frac{1}{10}} = \frac{C_0}{101}$$

可见用有机溶剂的量比前者多得多，但效果却不及前者。

例1:

有含Ca量为10mg的HCl水溶剂10ml，经适当处理后，用乙醚萃取，若用10ml乙醚分别按下述情况萃取，萃取率各为多少？

(1) 全量一次萃取

(2) 每次5ml，分二次萃取 ( $D=18$ )。

解：（1）全量一次萃取， $V_0=10\text{ml}$ ， $n=1$

$$\therefore m_1 = m_o \left( \frac{V_w}{DV_o + V_w} \right) = 10 \times \frac{10}{18 \times 10 + 10} = 0.53\text{mg}$$

$$E = \frac{m_o - m_1}{m_o} \times 100\% = \frac{10 - 0.53}{10} \times 100\% = 95\%$$

（2） $V_0=5\text{ml}$ ， $n=2$

$$m_2 = m_o \left( \frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)^2 = 10 \times \left( \frac{10}{18 \times 5 + 10} \right)^2 = 0.10\text{mg}$$

$$E = \frac{10 - 0.10}{10} \times 100\% = 99\%$$

可见：当 $V_{\text{总}}$ 相等时，分多次，每次少量萃取，萃取率大于全量一次萃取即“少量多次”原则，但过多增加萃取次数，会增加工作量，降低工作效率，所以也不恰当。

### 3.3.4 分离因数 $\beta$

为了达到分离目的，不但萃取效率要高，还要考虑溶液中共存组分间的分离效果要好，一般用分离因数  $\beta$  (separation factor) 来表示分离效果。 $\beta$  是两种不同组分分配比的比值，即：

$$\beta = \frac{D_A}{D_B}$$

A和B是两种欲分离的组分。如果 $D_A$ 和 $D_B$ 相差很大，分离因数就很大，两种物质可以定量分离；如果 $D_A$ 和 $D_B$ 相差不多，两种物质就难以完全分离。

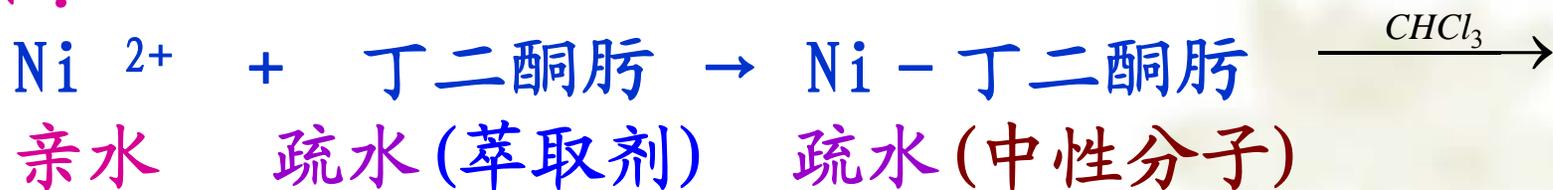
## 4. 溶剂萃取体系的分类

- ❖ 4.1 形成螯合物的萃取体系
- ❖ 4.2 形成离子缔合物的萃取体系
- ❖ 4.3 形成三元络合物的萃取体系
- ❖ 4.4 有机物的萃取

## 4.1 螯合物萃取体系（用于金属阳离子的萃取）

若萃取剂为螯合剂，且与 $M^{n+}$ 形成中性分子，则可能被有机溶剂萃取：

如：



萃取溶剂<sub>26</sub>

## 4.2 离子缔合物萃取体系

离子缔合物即离子对化合物，是指大体积的有机阳离子或大体积的有机阴离子与带相反电荷的离子所生成的化合物，当大离子处于离子状态时，因为其极性大，所以在水中溶解度较大，但当它们与带相反电荷的离子结合成中性分子后，其疏水性上升，可能被有机溶剂萃取，可被萃取的离子对化合物有以下两类：

### (1) 金属络阳离子+大体积阴离子→缔合物

如： $\text{Cu}^{2+} + 2, 9 - \text{二甲}-1, 10\text{-二氮菲 (R)} \rightarrow \text{Cu}\cdot\text{R}_2$



### (2) 金属络阴离子（或无机含氧酸根）+有机大阳离子→缔合物

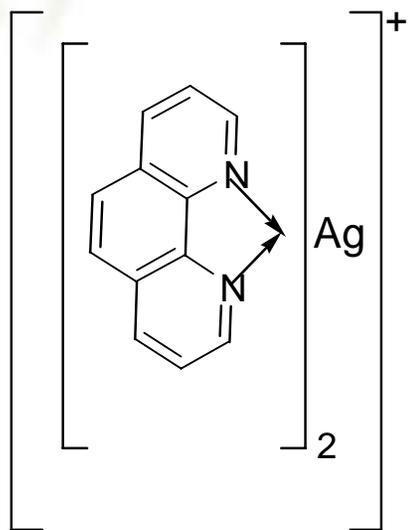
如： $\text{AuCl}_4^- + \text{甲基紫}^+ \rightarrow \text{AuCl}_4^- (\text{甲基紫}^+) \xrightarrow{\text{三氯乙烯萃取}}$

又如： $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+][\text{ReO}_4^-] \xrightarrow{\text{CHCl}_3} [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+][\text{ReO}_4^-] \xrightarrow{\text{CHCl}_3}$

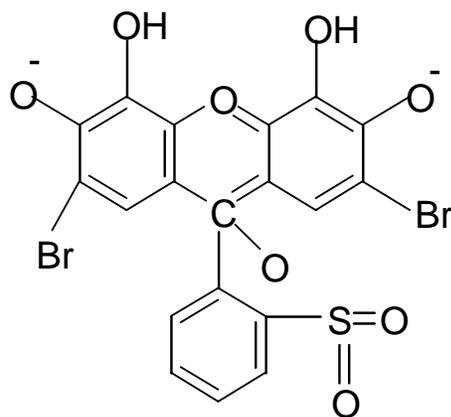
### 4.3 形成三元络合物的萃取体系

这是最近一二十年新发展起来的一类萃取体系。由于三元络合物具有选择性好、灵敏度高的特点，因而这类萃取体系近年来发展较快。例如为了萃取 $\text{Ag}^+$ ，可使 $\text{Ag}^+$ 与邻二氮杂菲络合成络阳离子，并与溴邻苯三酚红的阴离子缔合成三元络合物，如下式所示。在pH为7的缓冲溶液中可用硝基苯萃取，然后在溶剂相中用光度法进行测定。

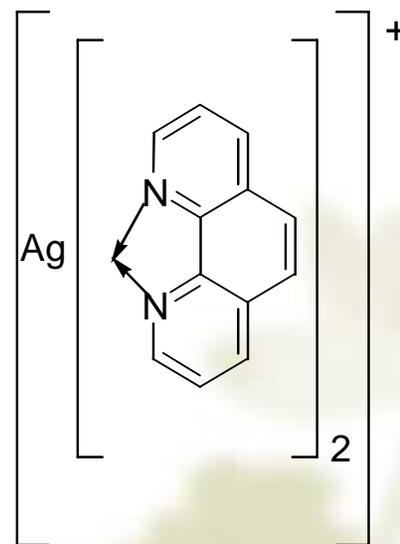
### 4.3 形成三元络合物的萃取体系



邻二氮杂菲银



溴邻苯三酚红



邻二氮杂菲银

## 4.4 有机物的萃取

在有机物的萃取分离中，‘相似相溶’原则是十分有用的。极性有机化合物和有机化合物的盐类，通常溶解于水而不溶于非极性有机溶剂中；非极性有机化合物则不溶于水，但可溶于非极性有机溶剂如苯、四氯化碳、环己烷等，根据相似相溶原则，选用适当溶剂和条件，常可从混合物中萃取某些组分，而不萃取另一些组分，从而达到分离目的。例如从丙醇和溴丙烷的混合物中，可用水来萃取极性的丙醇。

## 5. 溶剂萃取条件的选择

(以螯合物萃取体系为例)

### 5.1 螯合剂的选择

### 5.2 溶液的酸度

### 5.3 萃取溶剂的选择

### 5.4 干扰离子的消除

## 5.1 螯合剂的选择

螯合剂与金属离子生成的螯合物越稳定，萃取效率就越高；HR含疏水基团越多，亲水基团越少，萃取效率也增加。

## 5.2 溶液的酸度

酸度降低，分配比 $D$ 就增加，就越有利于萃取，但如果酸度过低，金属离子可能发生水解，可引起其他干扰反应，对萃取反而不利。因此，必须正确控制萃取溶液的酸度。

## 5.3 萃取溶剂的选择

金属螯合物在溶剂中应有较大的溶解度。根据螯合物的结构，选择结构相似的溶剂。例如含烷基的螯合物可用卤代烷烃（如 $\text{CCl}_4$ ， $\text{CHCl}_3$ ）作萃取溶剂；含芳香基（如苯、甲苯等）作萃取溶剂。此外，对螯合物体系一般采用惰性溶剂；萃取溶剂的密度与水溶液的密度差要大，粘度要小；萃取溶剂最好无毒，无特殊气味，挥发性小。

## 5.4 干扰离子的消除

### 5.4.1 控制酸度

控制适当酸度，选择性地萃取一种离子，或连续萃取几种离子，使其与干扰离子分离。例如：含有 $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Bi}^{3+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 的溶液中用二苯硫脲-四氯化碳萃取 $\text{Hg}^{2+}$ ，若控制溶液的 $\text{pH}=1$ 则 $\text{Bi}^{3+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 不被萃取；若要萃取 $\text{Pb}^{2+}$ 可先将溶液的 $\text{PH}$ 值调节到4-5，将 $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Bi}^{3+}$ 先除去，再将 $\text{PH}$ 调节至9-10，将 $\text{Pb}^{2+}$ 萃取出来。

### 5.4.2 掩蔽剂

二苯硫脲-四氯化碳萃取 $\text{Ag}^{+}$ 时，控制 $\text{pH}=2$ ，加入EDTA，除了 $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Au}(\text{III})$ 外，许多金属离子都不被萃取。

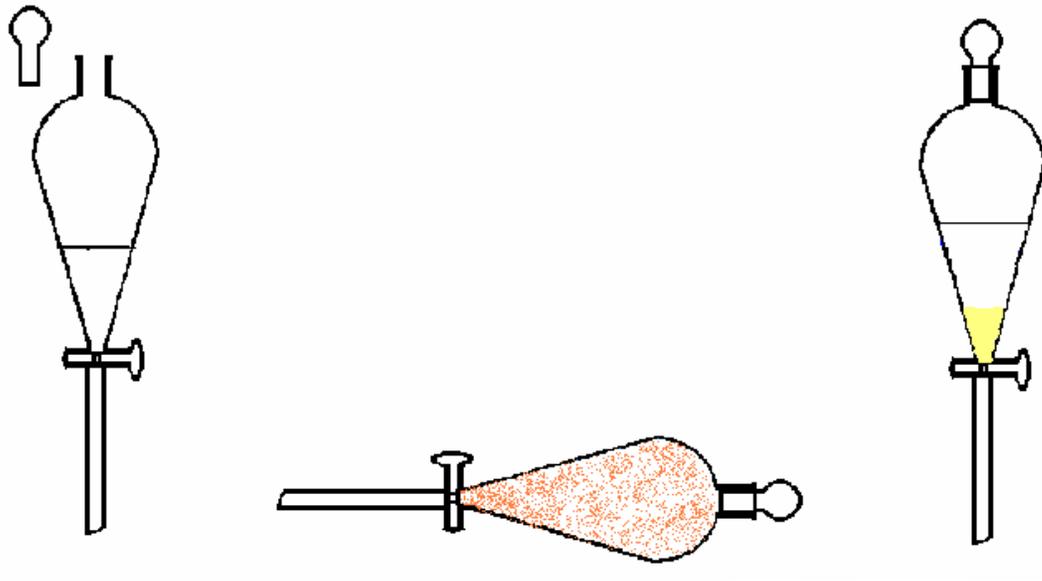
## 6. 萃取操作

### 6.1 单级萃取

### 6.2 连续萃取

## 6.1 单级萃取

又称间歇萃取法。通常用60-125ml的梨形分液漏斗进行萃取

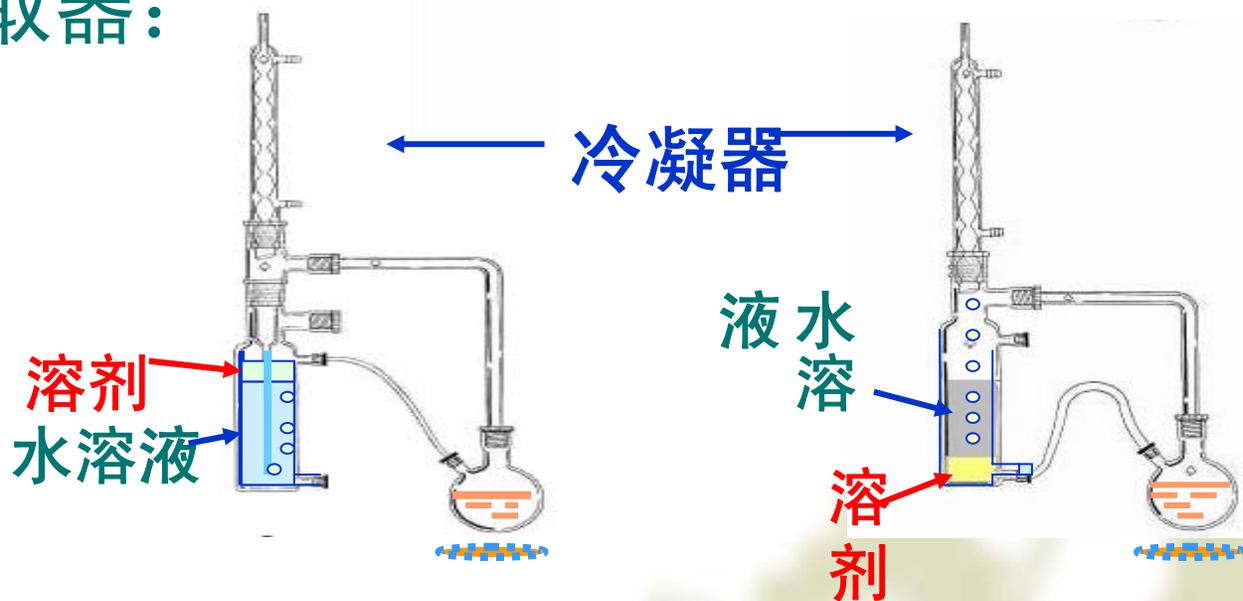


振荡萃取

静置分层

## 6.2 连续萃取

采用连续萃取器：



溶剂比水  
轻

溶剂比水  
重

# 液固萃取—— 索氏 (Soxhlet) 萃取

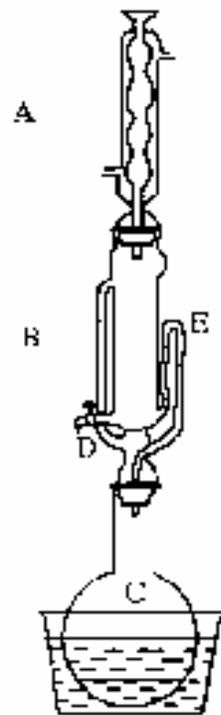


图1 改进后的索氏提取器装置图

- A. 冷凝管 B. 索氏提取器 C. 圆底烧瓶  
D. 阀门 E. 虹吸回流管

## 7. 溶剂萃取的应用

7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

7.2 溶剂萃取在医药工业中的应用

## 7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

溶剂萃取法主要用于痕量元素在测定前的分离和富集，以提高分析方法的选择性和灵敏度；还可以和某些仪器分析结合起来应用，更表现出它的显著作用。

### 7.1.1 干扰元素的分离

用丁二铜肟从氨水溶液-柠檬酸盐弱碱性介质中将Ni萃取入氯仿中，与Fe, Al, Co等元素分离；在pH=4的硫酸溶液中用双硫腙将Hg萃取入四氯化碳中，不受Pb、Cd、Zn、Ni、Co、Fe的干扰。

## 7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

### 7.1.2 性质极相近的元素分离

Zr-Hf、Nb-Ta、Mo-W以及稀土元素的性质都极为相近，Zr用HTTA在 $C_6H_6$ 中从 $2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 $HClO_4$ 溶液中萃取可以与Hf分离；Nb用8%三苄胺 $(C_6H_5CH_2)_3N$ 在 $CHCl_3$ 中从 $8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 盐酸溶液萃取而与Ta分离。

### 7.1.3 痕量元素的富集

天然水废水中的痕量重金属（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ 级或 $\text{ng}/\text{ml}$ 级），作为螯合物被萃取入有机相，浓度可以增大1-2个数量级。高纯度物质中的痕量元素（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ 级或 $\text{ng}/\text{ml}$ 级）也能有选择性的进入有机相，而与基体元素分开。

## 7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

### 7.1.4 痕量有机污染物的富集

#### 天然水中致癌物3、4-苯并芘的检测

用环己酮从大量水中萃取，浓缩到小体积，层析分离后 荧光法测定。

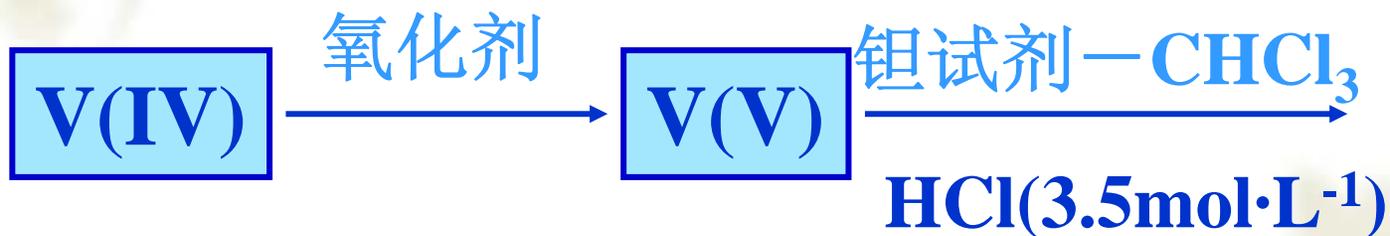
## 7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

### 7.1.4 萃取与仪器分析的结合

水中痕量Pb、Zn、Cd在pH=3.0-3.5的柠檬酸介质中，用吡咯烷二硫代甲酸胺（APDC）螯合，进入甲基异丁酮（MIBK）中，用火焰原子吸收测定。

# 7.1 溶剂萃取在分析化学中的应用

## 萃取比色. 合金钢中钒的测定



V-钽试剂-Cl

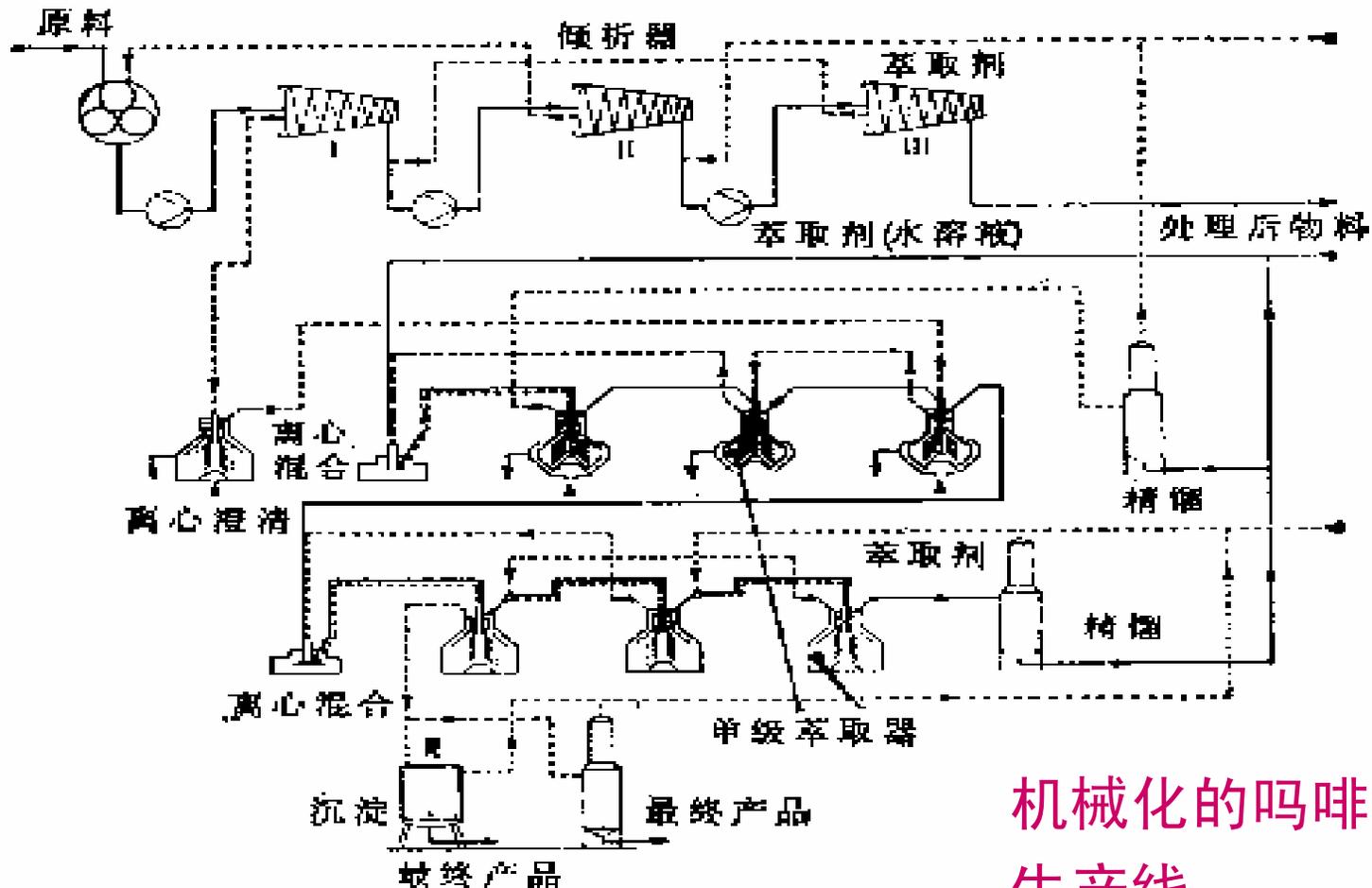
1 : 2 : 1

三元络合物  
紫红色  
萃取光度法  
 $\lambda = 530\text{nm}$

## 7.2 溶剂萃取在医药工业中的应用

随着医药工业和近代生物技术的发展，溶剂萃取的研究和应用得到了迅速的发展。Cram根据已有的筛选萃取剂的经验规则和理论分析探索适用于特定溶质的萃取剂，据称，具有取代基的冠醚可能特效地分离生物制品。

## 7.2 溶剂萃取在医药工业中的应用



机械化的吗啡萃取  
生产线



Thank you