

文章编号:0253-9950(2007)03-0151-05

t-BAMBP 分离铷钾萃取机理及热力学函数研究

刘雪颖¹, 杨锦瑜², 陈晓伟², 张倩²

1. 广西工学院 科学技术处, 广西 柳州 545006

2. 广西工学院 生物与化学工程系, 广西 柳州 545006;

摘要:为了提取稀有金属铷,研究了4-叔丁基-2-(α -甲基)酚(t-BAMBP,简称ROH)/二甲苯从高含量 Na^+ , K^+ 的碱性水溶液中萃取铷、钾的萃取机理。通过考察分配比 D 与 pOH 以及ROH浓度的关系,使用斜率法和饱和法测得萃取反应的萃合物组成为 $\text{MOR} \cdot 2\text{ROH}$ (M 为 K^+ , Rb^+),证明了萃取机理为阳离子交换反应,确定萃取反应式为: $\text{M}_{(\text{a})}^+ + \text{OH}_{(\text{a})}^- + 3\text{ROH}_{(\text{o})} \rightleftharpoons \text{MOR} \cdot 2\text{ROH}_{(\text{o})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{a})}$,进而计算得Rb,K的表现平衡常数 K 分别为2.729和1.317。由分配比与温度的关系,求得Rb,K的萃取热焓 ΔH 分别为-48.65,-23.99 kJ/mol,由 ΔH 以及表现平衡常数 K 计算得Rb,K的萃取反应的自由能 ΔG 分别为-2.487,-0.683 kJ/mol;熵变 ΔS 分别为-154.9,-78.21 J/(K·mol),证明萃取反应是放热反应。Rb的萃取能力大于K。

关键词: 铷; 萃取; t-BAMBP; 反应机理; 热力学函数

中图分类号: O615.11 文献标识码: A

Extraction Mechanism and Thermodynamic Functions of Rb^+ With t-BAMBP

LIU Xue-ying¹, YANG Jin-yu², CHEN Xiao-wei², ZHANG Qian²

1. Department of Science and Technology, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China

2. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China;

Abstract: The extraction mechanism and thermodynamic functions of K^+ and Rb^+ with 4-*t*-butyl-2(α -methylbenzy) phenol (t-BAMBP, as ROH) - xylene extraction system were studied in alkali solution with high concentration of Na^+ and K^+ . A modified hypothesis on mechanism was developed. The extraction balance reaction was determined by slope method and saturation method. By investigating the relation between coefficient of distribution (D) and pOH , concentration of ROH, temperature for the extraction of Rb^+ and K^+ , the extracted compound was determined as $\text{MOR} \cdot 2\text{ROH}$ (M for K^+ , Rb^+), the extraction mechanism was determined as cation exchange mechanism, the extraction formula was determined as $\text{M}_{(\text{a})}^+ + \text{OH}_{(\text{a})}^- + 3\text{ROH}_{(\text{o})} \rightleftharpoons \text{MOR} \cdot 2\text{ROH}_{(\text{o})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{a})}$. The extraction apparent equilibrium constants (K) of Rb, K is 2.729, 1.317, respectively. Meanwhile, the thermodynamic functions of Rb and K is: ΔH , -48.65, -23.99 kJ/mol; ΔG , -2.487, -0.683 kJ/mol; ΔS , -154.9, -78.21 J/(K·mol).

Key words: rubidium; extraction; t-BAMBP; mechanism; thermodynamic function

铷是一种较贵重的稀有金属,可用于制造光电管、光电倍增管,还可用于离子推进火箭中新的能量转换方法的研究^[1]。在氧化铝厂镓车间的碳分母液中,Rb⁺的浓度较低,并且含有的大量Na⁺和K⁺会干扰Rb⁺的分离提取。文献[2-4]报道了苯酚类化合物(主要为4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚(s-BAMBP)和4-叔丁基-2-(α -甲苯基)酚(t-BAMBP))对铯、铷、钾的萃取,但有关萃取机理的内容不多。陈正炎等^[5]研究了t-BAMBP萃取铷、铯的反应机理及热力学函数,但该文对机理的假设有不确切之处。目前尚未见到其它有关t-BAMBP从含大量钾的溶液中萃取低浓度铷的反应机理及热力学函数的报道。本工作拟采用t-BAMBP-二甲苯为萃取剂对含大量Na⁺和K⁺的低浓度铷溶液进行萃取分离,研究pOH和t-BAMBP浓度与分配比的相关性及温度效应,并确定萃合物的组成及萃取的反应机理,进而求得与萃取反应相关的热力学函数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

t-BAMBP,质量分数大于96%,核工业北京化工冶金研究院;RbCl,分析纯,上海化学试剂采购供应站分装;其它试剂均为分析纯。

WYD-402B型原子吸收分光光度计,沈阳分析仪器厂。

1.2 实验方法

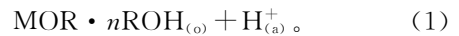
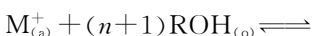
将体积比(o/a)为1:1的t-BAMBP/二甲苯和含铷、钾的水相置于分液漏斗中,按实验条件在振荡器上振荡3 min(注明除外),静置分层。分析萃取前后水相中钾、铷的浓度,用差减法求出有机相中金属离子的浓度,计算钾、铷的分配比。

1.3 分析方法

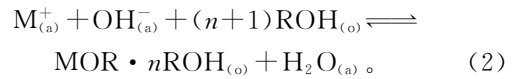
碱金属离子浓度用原子吸收分光光度计测定^[6]。

2 萃取平衡理论分析及相关热力学函数计算

萃取剂t-BAMBP(ROH)为弱酸性取代苯酚类化合物,在碱性溶液中苯酚上的羟基解离质子H⁺,而被萃取离子M⁺则与H⁺发生交换作用,生成酚酸盐。文献[5]假设在水相中铷(铯)的萃取反应为:



但由于是在碱性溶液中进行萃取分离,上述假设显然无法成立。本文提出改进的反应假定为:



则其表观萃取平衡常数为:

$$K = \frac{c(MOR \cdot nROH)_{(o)} \cdot c(H_{2}O)_{(a)}}{c(M^{+})_{(a)} \cdot c(OH^{-})_{(a)} \cdot c(ROH)_{(o)}^{(n+1)}} \quad (3)$$

分配比为:

$$D = \frac{c(M)_{(o)}}{c(M)_{(a)}} = \frac{c(MOR \cdot nROH)_{(o)}}{c(M^{+})_{(a)}} \quad (4)$$

将式(4)代入式(3),整理后取对数有:

$$\begin{aligned} \lg D &= \lg K + (n+1) \lg c(ROH)_{(o)} + \lg c(OH^{-})_{(a)} \\ &= \lg K + (n+1) \lg c(ROH)_{(o)} - pOH_{(a)} \quad (5) \end{aligned}$$

用lgD对lgc(ROH)_(o)作图,斜率为n+1,由此可以确定n的值。

对式(5)进行最小二乘法线性回归处理^[7],就可以求得对应温度下的萃取平衡常数K。

温度与分配比D的关系式为^[8]:

$$\lg D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (6)$$

以lgD对T⁻¹作图,则其对应的斜率为 $\frac{-\Delta H}{2.303R}$,则可求得 ΔH 。

ΔG 与 ΔS 可根据下面两式计算得到:

$$\Delta G = -2.303RT \lg K \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

3 结果和讨论

3.1 萃取平衡时间的影响

料液组成为:K⁺,0.098 mol/L;Rb⁺,0.087 mol/L;料液中NaOH浓度为1.0 mol/L。萃取温度为303 K,t-BAMBP浓度为1.0 mol/L,萃取时间对萃取K,Rb的影响结果列入表1。

由表1可以看出,t-BAMBP/二甲苯萃取Rb⁺的反应迅速,在2~3 min即可达到萃取平衡,故萃取平衡时间选择为3 min较合适。

3.2 分配比D与pOH的关系

固定t-BAMBP的浓度为1.0 mol/L,改变料液中NaOH的浓度,研究pOH对K⁺,Rb⁺萃取的影响。将试验结果以lgD对pOH作图并示于图1,2。萃取料液组成为:K⁺,0.116 mol/L;Rb⁺,0.091 mol/L。萃取温度为298 K,

t-BAMBP 浓度为 1.0 mol/L。

由图 1, 2 可求得两直线的斜率分别为 $-0.942, -0.921$, 归整为 -1 。表明分配比随 $c(\text{OH}^-)$ 的一次方变化。说明了 K^+, Rb^+ 在萃取过程中与 *t*-BAMBP(ROH) 的一个弱酸性 H^+ 进行了交换, 在有机相中分别形成 KOR, RbOR 酚酸盐, 证明了萃取机理为阳离子交换反应。

3.3 分配比 D 与萃取剂(ROH)浓度的关系

以不同浓度的 *t*-BAMBP/二甲苯对含有 K^+, Rb^+ 的水相进行萃取, 以考察萃取剂浓度对萃取平衡的影响。将试验结果以 $\lg D$ 对 $\lg c(\text{ROH})_{(o)}$ 作图并示于图 3, 4。萃取料液组成为 $\text{K}^+, 0.107 \text{ mol/L}; \text{Rb}^+, 0.087 \text{ mol/L}$; 萃取温度为 298 K, 料液中 NaOH 浓度为 1.0 mol/L。

表 1 萃取时间的影响

Table 1 Effect of different extracting time on extraction performance

t/min	$c(\text{K}^+)_{\text{rem}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Rb}^+)_{\text{rem}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$D(\text{K})$	$D(\text{Rb})$	$\alpha(\text{Rb}/\text{K})$	$E(\text{K})/\%$	$E(\text{Rb})/\%$
1	0.084	0.030	0.17	1.9	11	14.2	65.5
2	0.081	0.024	0.22	2.7	12	17.3	72.4
3	0.084	0.023	0.14	2.8	20	14.2	73.6
5	0.084	0.022	0.14	3.0	21	14.2	74.7
10	0.084	0.023	0.14	2.8	20	14.2	73.6

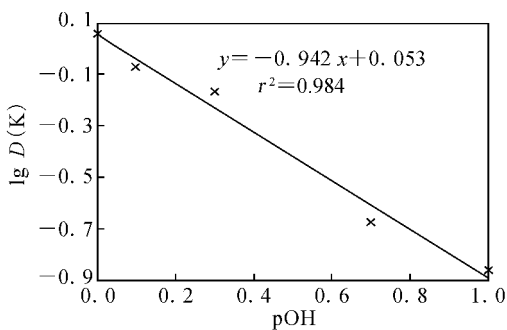


图 1 $D(\text{K})$ 与 pOH 的关系

Fig. 1 Relation between $D(\text{K})$ and pOH

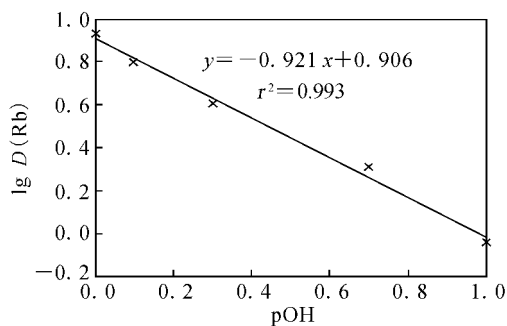


图 2 $D(\text{Rb})$ 与 pOH 的关系

Fig. 2 Relation between $D(\text{Rb})$ and pOH

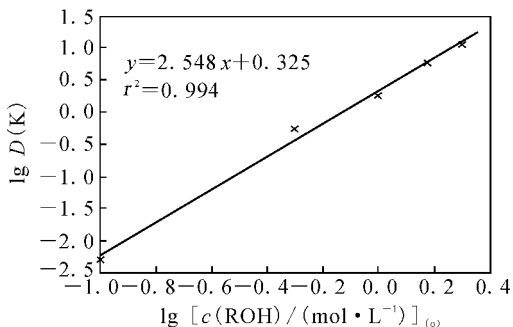


图 3 $D(\text{K})$ 与 $c(\text{ROH})$ 的关系

Fig. 3 Relation between $D(\text{K})$ and $c(\text{ROH})$

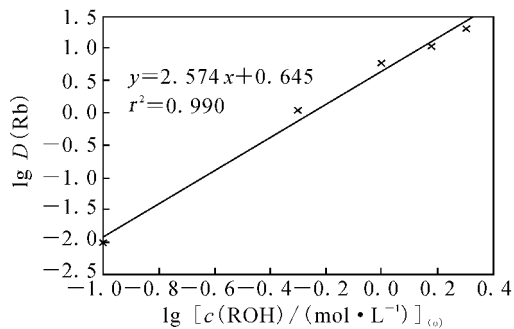
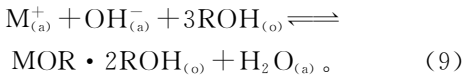


图 4 $D(\text{Rb})$ 与 $c(\text{ROH})$ 的关系

Fig. 4 Relation between $D(\text{Rb})$ and $c(\text{ROH})$

由图 3,4 可求得两直线的斜率分别为 2.548, 2.574, 归整为 3。则可以将式(2)和式(5)分别写为:



$$\lg D = \lg K + 3 \lg c(ROH)_{(o)} - pOH_{(a)} \quad (10)$$

将实验数据对式(10)进行最小二乘法线性回归,求得实验温度下萃取反应的表现平衡常数分别为: $K(K) = 1.317$, $K(Rb) = 2.729$ 。

3.4 饱和法求萃合物组成

用 1.0 mol/L ROH-二甲苯萃取含 0.099 mol/L Rb^+ 的 pH=14 水相;以同样浓度的有机相萃取含 0.106 mol/L K^+ 的 pH=14 水相,直到水相中 Rb^+ 和 K^+ 浓度几乎不再改变为止,萃取相比(o/a)为 1:1,萃取温度为 283 K。实验结果列入表 2,3。结果表明,ROH 与铷、钾的摩尔比均约为 3:1。证明萃合物与式(9)相符。

3.5 分配比 D 与温度的关系

在不同的温度下采用 1.0 mol/L t-BAMBP/二甲苯萃取含 Rb^+ , K^+ 的水溶液,考察温度对萃取的影响。萃取料液组成为: K^+ , 0.116 mol/L;

Rb^+ , 0.091 mol/L; t-BAMBP 浓度为 1.0 mol/L; 料液中 NaOH 浓度为 1.0 mol/L。将试验结果以 $\lg D$ 对 T^{-1} 作图并示于图 5,6。由图 5,6 可求得两直线的斜率分别为 1.253×10^3 , 2.541×10^3 。

根据式(6)可分别求得:

$$\Delta H(K) = -23.99 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H(Rb) = -48.65 \text{ kJ/mol}.$$

由上述萃取热焓可知,使用 t-BAMBP/二甲苯萃取体系萃取铷、钾的过程为放热反应,故该萃取反应在低温下有利于萃取的进行。

根据式(7),(8)可分别求得在试验温度($T = 298 \text{ K}$)下的 ΔG 与 ΔS :

$$\Delta G(K) = -0.683 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta G(Rb) = -2.487 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta S(K) = -78.21 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)},$$

$$\Delta S(Rb) = -154.9 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}.$$

从上述计算结果可以看出,t-BAMBP/二甲苯萃取铷、钾的能力随其离子半径增大而增强,对于铷的 ΔG , ΔS 和 ΔH , 计算结果都较钾的结果要小,有利于铷的萃取,其萃取能力为 Rb 大于 K, 结果与文献[4]报道相符。

表 2 饱和法测定 ROH 与铷的摩尔比

Table 2 Molar ratio of ROH and Rb^+ with saturation method

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$c(Rb^+)_{rem}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.009	0.011	0.015	0.055	0.082	0.093	0.098	0.099
$c(Rb^+)_{(o)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.090	0.178	0.262	0.306	0.323	0.329	0.330	0.331
$n(\text{ROH}) : n(Rb^+)$	1 : 0.330(3.030 : 1)							

表 3 饱和法测定 ROH 与钾的摩尔比

Table 3 Molar ratio of ROH and K^+ with saturation method

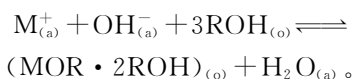
n	1	2	3	4	5	6	7	8
$c(K^+)_{rem}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.007	0.009	0.020	0.069	0.089	0.100	0.105	0.107
$c(K^+)_{(o)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.099	0.196	0.282	0.319	0.336	0.342	0.344	0.343
$n(\text{ROH}) : n(K^+)$	1 : 0.343(2.915 : 1)							

4 结论

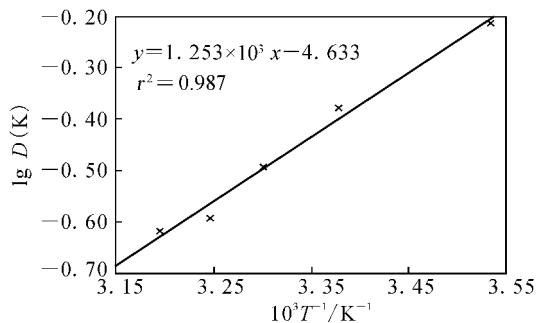
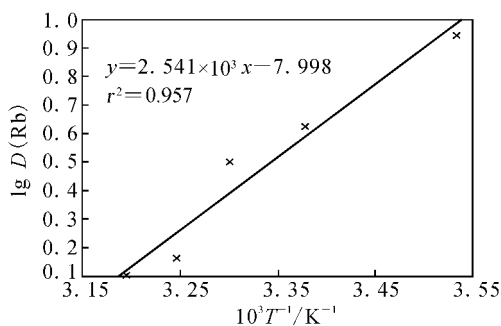
(1) 研究了 pOH 值以及萃取剂浓度对萃取铷、钾的影响,计算出萃取的表现平衡常数分别为 $K(K) = 1.317$, $K(Rb) = 2.729$ 。

(2) 利用斜率法与饱和法确定了萃合物的组

成为 $MOR \cdot 2ROH$, 萃取平衡式为



(3) 计算出铷、钾萃取反应的 ΔG , ΔS 与 ΔH 等相关热力学函数,证明萃取反应是放热反应。Rb 的萃取能力大于 K。

图5 $\lg D(K)$ 与 T^{-1} 的关系Fig. 5 Relation between $\lg D(K)$ and T^{-1} 图6 $\lg D(Rb)$ 与 T^{-1} 的关系Fig. 6 Relation between $\lg D(Rb)$ and T^{-1}

参考文献:

- [1] 常发现, 夏汉祥, 刘祖同, 等. 轻金属冶金分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 15.
- [2] Fujii T, Nishizawa K. Isotope Separations of Potassium and Rubidium in Chemical Exchange System With Dicyclohexano-18-Crown-6 [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 249(3): 569-571.
- [3] Banerjee S, Mukhopadhyay K, Mukhopadhyay B, et al. Extraction Separation of ^{86}Rb From ^{85}Sr in Trace Level With 18-Crown-6 in Nitrobenzene[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 252(1): 157-160.
- [4] Kumar A, Mohapatra P K, Manchanda V K. Extraction of Cesium-137 From Nitric Acid Medium in the Presence of Macrocyclic Polyethers[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1998, 229(1): 169-172.
- [5] 陈正炎, 陈富珍. t-BAMBP 萃取铷、铯反应机理及热力学函数研究[J]. 稀有金属, 1995, 19(5): 330-333.
- [6] 杜燕萍, 胡满成, 李淑妮, 等. 化合物 $\text{Rb}[(\text{H}_2\text{Ssal})(\text{H}_2\text{O})]$ 的合成与表征[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 900-902.
- [7] 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 125-127.
- [8] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 3.