

13.1.1 萃取过程的基本原理

2. 分配系数与分配比:

物质A同时接触互不相溶的两种溶剂,若A在两相中存在形式相同:

$$\begin{array}{ccc} & A_{\text{水}} & A_{\text{有}} \\ \text{分配达平衡时:} & & \\ K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} & \text{分配定律} & \end{array}$$

分配系数(distribution coefficient),与溶质和溶剂的特性以及温度有关。



7



13.1.1 萃取过程的基本原理

例1:取0.0700 mol·L⁻¹ I₂液25.0mL,加CCl₄50.0mL,振荡使达平衡后,静置分层,取出CCl₄液10.0mL,用0.0500 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃标准溶液滴定至终点,用去13.60mL,计算碘的分配系数。

解:

$$K_D = \frac{[I_2]_{\text{有}}}{[I_2]_{\text{水}}}$$

$$2[I_2]_{\text{有}} V'_{\text{有}} = (cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$[I_2]_{\text{有}} = (0.0500 \times 13.60) / (10.0 \times 2)$$

$$= 0.0340 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



8



13.1.1 萃取过程的基本原理

$$\begin{aligned} \text{又} \because [I_2]_{\text{水}} V_{\text{水}} &= [I_2]_0 V - [I_2]_{\text{有}} V_{\text{有}} \\ \therefore [I_2]_{\text{水}} &= (0.0700 \times 25.0 - 0.0340 \times 50.0) / 25.0 \\ &= 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ K_D &= 0.0340 / 2.00 \times 10^{-3} = 17.0 \end{aligned}$$

K_D适用范围:

- ① 被萃取物在两相中存在形式相同;
 - ② 两相中离子强度相同。
- 实际情况。

分配比(distribution ratio)D:



9



13.1.1 萃取过程的基本原理

$$D = \frac{c_{A,\text{有}}}{c_{A,\text{水}}}$$

物质A在有机相各种存在形式的总浓度

物质A在水相各种存在形式的总浓度

D与物质本性、萃取体系以及萃取条件有关。

I₂的萃取:

若I₂的浓度较大,或有过量I⁻存在, $c_{I_2,\text{水}} = [I_2]_{\text{水}} + [I_3]_{\text{水}}$

$$c_{I_2,\text{有}} = [I_2]_{\text{有}}$$

对复杂体系: $K_D \neq D$ 。



10



13.1.1 萃取过程的基本原理

若浓度较稀,且无其它副反应, $c_{I_2,\text{水}} \approx [I_2]_{\text{水}}$; $c_{I_2,\text{有}} = [I_2]_{\text{有}}$ 。

对简单萃取体系: $K_D = D$ 。

3. 萃取效率与分离系数:

萃取效率:衡量萃取完全程度。

$$E = \frac{\text{物质A在有机相的总量}}{\text{物质A的总量}}$$

$$= \frac{(cV)_{A,\text{有}}}{(cV)_{A,\text{有}} + (cV)_{A,\text{水}}} \quad \therefore D = \frac{c_{A,\text{有}}}{c_{A,\text{水}}}$$

$$\therefore E = \frac{D}{D + V_{\text{水}}/V_{\text{有}}} \times 100$$

← 相比(phase ratio)



11



13.1.1 萃取过程的基本原理

例2:含有1.00g I₂的水溶液10mL,用9mL CCl₄按下述两种方式萃取:①一次萃取;②分三次萃取,每次3mL。分别求出萃取效率(已知D=85)。

解:假定原有的I₂为m₀g,一次萃取后水相剩余的I₂为m₁g,进入有机相的I₂为(m₀-m₁)

$$D = \frac{(m_0 - m_1) / V_{\text{有}}}{m_1 / V_{\text{水}}} \quad \text{可得: } m_1 = m_0 \left(\frac{V_{\text{水}}}{D V_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)$$

若萃取两次,第二次萃取后水相剩余的I₂为m₂g,进入有机相的I₂为(m₁-m₂)。



12



13.1.1 萃取过程的基本原理

$$D = \frac{(m_1 - m_2)/V_{\text{有}}}{m_2/V_{\text{水}}} \quad \text{可得: } m_2 = m_0 \left(\frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^2$$

若萃取n次,同样可得水相剩余的I₂:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^n$$

① 萃取一次: $m_1 = (1.00 \times 10)/(85 \times 9 + 10) = 0.013\text{mg}$
 $E = (1.00 - 0.013)/1.00 = 98.7\%$



13



13.1.1 萃取过程的基本原理

② 分三次萃取: $m_3 = 1.00 \times \{10/(85 \times 3 + 10)\}^3 = 0.00006\text{mg}$

$E = (1.00 - 0.00006)/1.00 = 99.99\%$

同体积溶剂分数次萃取比单次萃取效率要高。

一般据要求的萃取效率决定萃取次数;

萃取效率的要求则据被萃取物的量大小以及方法准确度要求而定。

分离系数(或称分离因数, **separation factor**) β : 衡量萃取分离效果。



14



13.1.1 萃取过程的基本原理

$$\beta = D_A/D_B$$

两组分的分配比相差越大,分离效果越好。



15



13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

1. extraction system of chelate:

丁二酮肟镍萃取(CHCl_3).

主要萃取条件:

① **酸度:**

一般只要金属离子不水解或不发生其它副反应,酸度应尽可能低些。

② **螯合剂:**

所得螯合物稳定,含亲水基少些,疏水基多些。

③ **有机溶剂:**



16



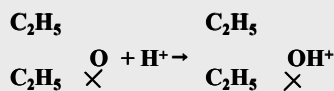
13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

一般是不含氧的惰性溶剂,与水的比重差别大,粘度小。

2. extraction system of ion association:

(1) 形成 **盐(oxonium salt)**或**铵盐的离子缔合物**;

一些含氧溶剂,如醇,醚等,能与 H^+ 或其它阳离子结合形成 **离子(oxonium ion)**。

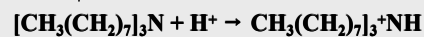


17



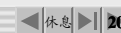
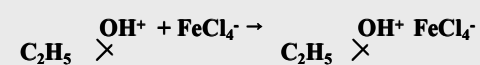
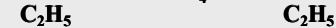
13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

有些含氮有机溶剂会形成铵离子型阳离子,如三-正辛胺:



离子或铵离子能与金属配离子形成相应的盐或铵盐,能被有机溶剂萃取。

Fe³⁺的萃取:

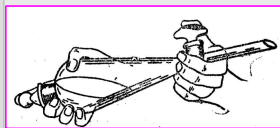
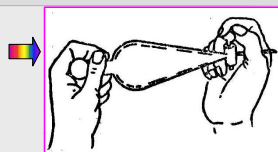


18



13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

持分液漏斗的方法



分液漏斗放气的方法

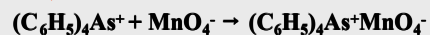


19



13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

(2) 碱性染料、盐(arsonium salt, R_4As^+)、盐(phosphonium salt, R_4P^+)等与配离子或酸根离子形成离子缔合物。



主要萃取条件:

- ① 酸度: 一般高酸度;
- ② 溶剂: 盐萃取一般采用含氧有机溶剂; 铵盐萃取采用苯、 $CHCl_3$ 等惰性溶剂。
- ③ 盐析剂(salting-out agent): 铵、锂、镁盐。

16 休息

20



13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

盐析剂: 能产生盐析作用的盐类(或酸类)物质。

盐析作用:

萃取系统中加入与被萃取物具有相同阴离子的盐类(或酸类)使萃取效率提高的现象。

一般离子价态越高,半径越小,盐析作用越强。

3. extraction of organics:

一般根据相似相容原则。

羧酸、酚、胺以及酮的萃取分离。

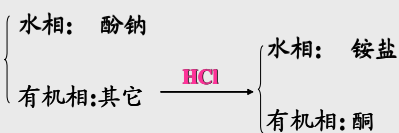
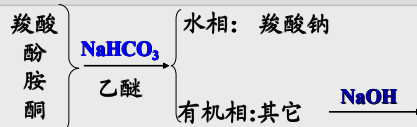
反萃取: 使已萃取入有机相的物质重返水相的过程。

休息

21



13.1.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择



22

