

DOI:10.12119/j.yhyj.201903004

浅析如何在溶剂萃取机理研究中正确使用斜率法

高丹丹^{1,2}, 李东东^{1,3*}

- (1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008;
3. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:斜率法是萃取机理研究最为常用的方法之一。尽管其理论基础和使用方法非常简单,但该方法却常常被误用,导致其非但不能有效的确定萃取机理,反而产生了误导性结论。本文以 *t*-BAMBP 萃取碱金属离子(K⁺、Rb⁺、Cs⁺)体系为例讨论了常见的错误用法以及造成这类情况的根源问题,之后对其他萃取体系中类似错误用法进行了简要评述,表明斜率法的错误使用主要源于对萃取反应方程式的错误假定及对工作方程推导过程中引入的近似处理解不当。最后总结了在萃取机理研究中正确使用斜率法的几点注意事项。

关键词:萃取机理;斜率法;热力学理论;使用方法

中图分类号:O658.2

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0027-08

研究萃取机理的方法有饱和容量法、等摩尔系列法、斜率法、标准曲线拟合法、两相滴定法等^[1]。其中斜率法(也称斜率分析 Slope Analysis)应用较广,特别适用于研究比较复杂的萃取体系。通过斜率法能够检验假定萃取反应方程式的合理性以及确定其中的比例系数,从而推断反应机理和确定萃合物化学组成。斜率法源自于对萃取反应平衡的热力学处理(基于质量作用定律 Mass Action Law),在引入诸多近似处理后导出的数学形式非常简单,使得斜率法成为萃取机理研究最为广泛的方法^[2,3]。然而笔者发现这些近似过程中引入的基本假定条件通常被斜率法使用者忽视或错误理解,从而导致常常出现对萃取机理的矛盾认识。为此,本文重新回顾了斜率法常用形式的热力学推导过程及其基本假设,以 *t*-BAMBP 萃取碱金属(K, Rb, Cs)机理研究为例列举斜率法使用中常见的错误,并对其它萃取机理研究工作中的斜率法使用进行了评述,最后提出了该方法的正确使用形式与近似条件之间的关系。

1 斜率法用于萃取机理研究的理论基础

斜率法的实质是将萃取过程视为单一化学反应,通过应用质量作用定律来确定该化学反应的定比关系。Rydberg^[4]和 Dyrssen^[5]最先应用质量作用定律推导出了量化的萃取平衡关系,并指出了如何通过萃取分配平衡实验数据来确定萃取反应的平衡常数^[2]。尽管人们常用的斜率法工作方程的数学形式非常简单,但萃取平衡的一般性数学表述相当复杂。

为了方便理解,本文以简化的金属离子萃取反应为例进行讨论。假定在某萃取反应中的金属离子为一价(M⁺),而且其不与水溶液中的其它离子发生缔合作用,并且当 M⁺ 被萃取进入有机相后仅存在单一萃合物形式(MY·*n*AY)。此时,萃取反应可以写作如下形式:



根据质量作用定律,当萃取反应(1)达到热力学

收稿日期:2019-02-20;修回日期:2019-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51404234)资助

作者简介:高丹丹(1983-),副研究员,主要从事盐湖稀元素成盐与分离提取研究。

平衡时,平衡常数 K 为:

$$K = \frac{a(\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})}) a(\text{A}_{(\text{aq})}^+)}{a(\text{AY}_{(\text{org})})^{(n+1)} a(\text{M}_{(\text{aq})}^+)}, \quad (2)$$

其中, $a(\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})})$ 和 $a(\text{AY}_{(\text{org})})$ 分别为有机相中萃合物 $\text{MY} \cdot n \text{AY}$ 和自由萃取剂 AY 的活度; $a(\text{M}_{(\text{aq})}^+)$ 和 $a(\text{A}_{(\text{aq})}^+)$ 分别为水相中 M^+ 和 A^+ 的活度。

当引入理想溶液假设(第 1 近似)后,各物种的活度可以用其浓度代替,式(2)进一步可以简化为:

$$K = \frac{[\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})}][\text{A}_{(\text{aq})}^+]}{([\text{AY}_{(\text{org})}]^{(n+1)})[\text{M}_{(\text{aq})}^+]}, \quad (3)$$

其中 $[\]$ 表示萃取反应达到平衡时物种的浓度。通常只有当水相和有机相的总浓度都很低时,式(3)才严格适用。

定义金属离子 M^+ 的平衡分配比:

$$D = \frac{[\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})}]}{[\text{M}_{(\text{aq})}^+]}, \quad (4)$$

则式(3)可进一步写为:

$$K = \frac{D[\text{A}_{(\text{aq})}^+]}{[\text{AY}_{(\text{org})}]^{(n+1)}}, \quad (5)$$

对式(5)两侧分别取对数可得:

$$\lg K = \lg D + \lg[\text{A}_{(\text{aq})}^+] - (n+1) \lg[\text{AY}_{(\text{org})}]. \quad (6)$$

通过等温萃取分配平衡实验可以测定不同平衡条件下的 D 和 $[\text{A}_{(\text{aq})}^+]$, 而平衡时自由萃取剂浓度 $[\text{AY}_{(\text{org})}]$ 无法直接测定。为此,一些研究者采用初始有机相中萃取剂浓度 $[\text{AY}_{(\text{org})}]_0$ 替代 $[\text{AY}_{(\text{org})}]$ (第 2 近似)。这样式(5)中只有 $\lg K$ 和 n 未知。通过对等温萃取平衡反应的 $\lg D$ 对 $\lg([\text{AY}_{(\text{org})}]_0)$ 作图并进行线性拟合即可确定 $\lg K$ 和 n 的数值。将所得 n 带入式(1)则可以确定萃取反应的定比关系,即萃取机理。所得 K 值即为萃取反应(1)的等温萃取平衡常数。

事实上,第 1 近似主要源于对于水相和有机相非理想型描述的困难,第 2 近似主要源于对萃取平衡后有机相中自由萃取剂浓度直接测定的困难。消除第 1 近似的关键在于对两液相的热力学性质进行系统性的实验测定,而第 2 近似的消除则相对简单,无需额外的实验。

萃取平衡时,有机相中自由萃取剂浓度 $[\text{AY}_{(\text{org})}]$ 为:

$$[\text{AY}_{(\text{org})}] = [\text{AY}_{(\text{org})}]_0 - (n+1)[\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})}], \quad (7)$$

将式(7)带入到式(6)中后整理得:

$$\lg K = \lg D + \lg[\text{A}_{(\text{aq})}^+] - (n+1) \lg([\text{AY}_{(\text{org})}]_0 - (n+1)[\text{MY} \cdot n \text{AY}_{(\text{org})}]). \quad (8)$$

值得注意的是,式(7)的获得并未引入任何近似。但相较引入第 2 近似的处理方式,利用式(7)对于 $\lg K$ 和 n 进行确定则需要引入非线性拟合数学处理。

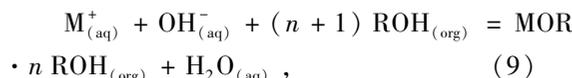
2 斜率法使用中存在的问题

2.1 t -BAMBP 和 s -BAMBP 萃取碱金属(K, Rb, Cs)离子体系

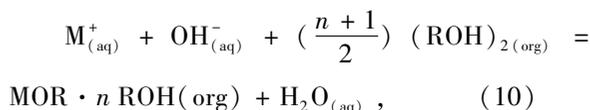
t -BAMBP(4-叔丁基-2-(α -甲苄基)酚)和 s -BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苄基)两种取代酚常被用作萃取剂分离 K、Rb、Cs。对于该体系萃取机理已有较多研究工作报告,但由于研究者的实验方法、实验条件、萃取反应假定和数据处理方式的不同导致在其机理认识上仍然存在很大差异。如,不同研究者采用斜率法的结果不一致,斜率法和饱和法结果不一致,斜率法和萃合物单晶解析结果不一致等。尽管关于该体系萃取机理的最新报道频出^[6-10],但这些工作非但没有加深人们的认识,反而使得这一问题再次被蒙上神秘面纱。

最早期的研究表明,在由 s -BAMBP 萃取剂和稀释剂构成的有机相中,当萃取剂浓度较低时 s -BAMBP 主要以单体形式存在,而当萃取剂浓度较高时 s -BAMBP 主要以二聚体形式存在^[11]。因此,在 t -BAMBP 和 s -BAMBP 萃取碱金属离子体系体系中,萃取反应方程式可以表示为单体形式和二聚体形式。这一认识显然对于假定萃取反应非常重要,但却被诸多研究者忽视。在大量的机理研究中,只有文献^[11,12]考虑了二聚体的形成。

当有机相中萃取剂全部以单体形式存在时,萃取反应可以用如下反应式表示:



当有机相中萃取剂全部以二聚体形式存在时,萃取反应可以用如下反应式表示:



在式(8)和(9)中, $M_{(aq)}^+$ 表示金属离子(K^+ , Rb^+ , Cs^+), ROH 表示取代酚萃取剂单体, $(ROH)_2$ 表示取代酚二聚体, $MOR \cdot nROH$ 表示萃合物。

当萃取剂以单体或二聚体形式存在时,式(9)和(10)对应的斜率法公式分别为:

$$\lg K = \lg D + \lg [OH_{(aq)}^-] - (n+1) \lg [ROH_{(org)}], \quad (11)$$

$$\lg K = \lg D + \lg [OH_{(aq)}^-] - \left(\frac{n+1}{2}\right) \lg [(ROH)_{2(org)}], \quad (12)$$

在式(11)和(12)中, $[]$ 表示各化学物种的平衡浓度。

Egan^[11] 利用斜率法研究了 *s*-BAMBP 萃取 Cs 的反应机理。实验采用 Cs^+ 浓度为 0.01 mol/L, *s*-BAMBP 浓度为 0.1 ~ 1.0 mol/L, 稀释剂为 CCl_4 , 结果表明萃合物为 $MOR \cdot 3ROH$ (单体反应假定, 斜率 $n+1$ 为 4; 二聚体反应假定, 斜率 $(n+1)/2$ 为 2)。

Rais^[13] 利用斜率法研究了 *t*-BAMBP 萃取 Rb、Cs 的反应机理。实验采用的 Cs^+ 浓度未知, 萃取剂 *t*-BAMBP 浓度 0.05 ~ 1.0 mol/L, 稀释剂为正辛烷, 结果表明萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$ (单体反应假定, 斜率 $n+1$ 为 2.5, 规整为 3)。陈正炎^[14] 也利用斜率法研究了上述反应机理。实验采用的 Rb^+ 和 Cs^+ 浓度均为 0.01 mol/L, *t*-BAMBP 浓度 0.1 ~ 1.5 mol/L, 稀释剂为二甲苯, 结果表明萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$ (单体反应假定, 斜率 $n+1$ 为 2.6, 规整为 3)。尽管陈正炎^[14] 和 Rais^[13] 斜率法的结果一致, 但与前者饱和法实验结果确定的萃合物 $MOR \cdot 3ROH$ 不一致。

刘雪颖^[15] 利用斜率法研究了 *t*-BAMBP 萃取 K、Rb 的反应机理。实验采用的 K^+ 和 Rb^+ 浓度均为 0.1 mol/L, 萃取剂 *t*-BAMBP 浓度 0.1 ~ 2 mol/L, 稀释剂为二甲苯, 结果表明萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$ (单体反应假定, 对于 K^+ 和 Rb^+ , 斜率 $n+1$ 分别为 2.5 和 2.6, 均规整为 3)。冯振华^[7] 和赵琳^[9] 也利用斜率法研究了该反应机理。实验采用的 K^+ 和 Rb^+ 浓度 ($K^+ = 10$ g/L; $Rb^+ =$

1 g/L), 萃取剂 *t*-BAMBP 浓度 0.1 ~ 1.0 mol/L, 稀释剂分别为二甲苯和 D60, 结果均表明萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$ (赵琳^[9] 对于 K^+ 和 Rb^+ 斜率 $n+1$ 分别为 2.7 和 2.6, 均规整为 3; 冯振华^[7] 对于 K^+ 和 Rb^+ , 斜率 $n+1$ 分别为 2.8 和 2.9, 均规整为 3)。与刘雪颖^[15]、冯振华^[7] 和赵琳^[9] 的结果不同, 王国栋^[8] 利用斜率法研究同一反应的机理, 表明萃合物为 $MOR \cdot ROH$ (对于 K^+ 和 Rb^+ , 斜率 $n+1$ 分别为 2.2 和 2.0, 均规整为 2), 实验中采用的 K^+ 和 Rb^+ 浓度均为 0.015 mol/L, 萃取剂 *t*-BAMBP 浓度 0.1 ~ 1.0 mol/L, 稀释剂为二甲苯。

Wang^[12] 利用斜率法研究了 *t*-BAMBP 萃取 Rb 的反应机理。实验中 Rb^+ 浓度为 2×10^{-4} mol/L, *t*-BAMBP 浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L, 稀释剂为环己烷, 假定萃取按照二聚体反应进行, 结果表明萃合物为 $MOR \cdot 3ROH$ (二聚体反应斜率 $(n+1)/2$ 为 2.1, 规整为 2)。尤志刚^[6] 也利用斜率法研究了该反应机理。实验中 Rb^+ 浓度为 0.1 mol/L, *t*-BAMBP 浓度为 0.1 ~ 1.5 mol/L, 稀释剂为 260# 溶剂油, 假定萃取按照单体反应进行, 但其结果却表明萃合物为 $MOR \cdot ROH$ (斜率 $n+1$ 为 2.2, 规整为 2)。

综上所述, 关于 *t*-BAMBP 和 *s*-BAMBP 萃取碱金属 (K, Rb, Cs) 离子体系的机理认识仍然存在很大分歧。不同研究者应用斜率法确定的萃合物组成差异很大 ($MOR \cdot ROH$? $MOR \cdot 2ROH$? 还是 $MOR \cdot 3ROH$?), 同时计算得到的反应平衡常数差异也很大。似乎较多的斜率法研究结果支持 *t*-BAMBP 萃取碱金属离子的萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$, 这与 Wang^[12] 的斜率法和陈正炎^[14] 的饱和法实验结果 $MOR \cdot 3ROH$ 矛盾, 同时也与 *s*-BAMBP 萃取 Cs^+ 的萃合物 $MOR \cdot 3ROH$ 不一致。

究竟是什么导致了这种现象的出现呢? *s*-BAMBP 和 *t*-BAMBP 萃取碱金属离子是否存在不同的机理呢? 一些研究者认为萃取剂、稀释剂、萃取剂浓度、金属离子浓度都会导致萃取机理的改变, 从而认为出现不同实验结果不一致的现象是理所当然的, 并且萃取机理很可能是不同的。然而, 笔者对此却持相反看法。笔者认为这种现象的出现根源在于一些研究者在使用斜率法研究萃取机理时忽视了其基本假设和适用条件, 武断地将自己实验数据套用到斜率法工作方程, 从而

导致对萃取机理的错误认识。

严格的讲,斜率法公式中的有机相萃取剂浓度为平衡时自由萃取剂浓度,而非初始萃取剂浓度!只有当参与萃取反应的金属离子的量远远小于萃取剂量时,利用初始萃取剂浓度来替代平衡萃取剂浓度才是合理的。

在刘雪颖^[15]的研究中,初始水相中 Rb^+ 浓度与初始萃取剂浓度相当(水相:油相 = 1:1),达到萃取平衡后,有机相中自由萃取剂浓度和水溶液中 OH^- 浓度必将较初始值发生很大程度改变,然而其并没有测定平衡溶液的 OH^- 浓度,也没有考虑萃取反应对有机相自由萃取剂浓度的影响,致使其斜率法的简化处理方式不合理,从而对萃取机理产生错误认识。此外,尤志刚^[6]的实验初始水相中 Rb^+ 浓度也较高,存在采用初始有机相浓度替代平衡有机相浓度和忽略 OH^- 浓度变化的错误近似处理。虽然冯振华^[7]和赵琳^[9]并未明确报道实验所采用的初始水相金属离子浓度,其实验数据的处理很可能也存在与刘雪颖^[15]和尤志刚^[6]类似的情况。

陈正炎^[14]和王国栋^[8]在实验中均采用了较低的水相金属离子初始浓度和相对较高的有机相萃取剂浓度,因此忽略萃取反应对于平衡有机相浓度的影响而在使用斜率法时使用初始有机相浓度是合理的。然而,这两项独立研究的结果却截然不同。产生这种差异的根源在于二者都采用了试图控制 pH 恒定的操作。从式(10)和(11)可以看出,萃取平衡时 pH 值是利用斜率法时必要的。在萃取前对萃取剂进行碱洗^[14]或在萃取过程中调节水相 pH^[8]都会破坏萃取平衡,导致利用式(10)和(11)进行斜率法处理不再合理,而需要同时考虑另一独立取代酚—碱反应。

在关于 *t*-BAMBP 和 *s*-BAMBP 萃取碱金属(K, Rb, Cs)离子体系萃取机理研究的诸多工作中,笔者认为只有 Egan^[11]和 Wang^[12]的实验条件(前者 Cs^+ 浓度为 0.01 mol/L,萃取剂 *s*-BAMBP 浓度 0.1 ~ 1.0 mol/L;后者 Rb^+ 浓度为 2×10^{-4} mol/L,萃取剂浓度 0.1 ~ 0.5 mol/L,萃取剂浓度较金属离子浓度高 2 数量级)符合使用斜率法的基本假设,其确定的萃合物形式均为 $\text{MOR} \cdot 3\text{ROH}$,该结果与陈正炎^[14]饱和法的结论一致。

此外,笔者也曾利用斜率法对 *t*-BAMBP 萃取 K, Rb, Cs 离子的机理进行了研究,现将结果报道如下。与 Egan(1965)和 Wang(2015)的实验条件不同,笔者采用的初始水相 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 离子分别均为 0.25 mol/L,萃取剂浓度为 0.1 ~ 2 mol/L,稀释剂为环己烷。在这种情况下萃取反应会显著改变有机相中自由萃取剂浓度和水相 OH^- 浓度,此时如果再不考虑萃取前后水相 OH^- 浓度变化而采用以初始有机相浓度替代平衡有机相浓度的处理方式显然是不符合斜率法基本近似假设的。为此,笔者在实验中测定了平衡水相 OH^- 浓度。考虑到有机相萃取剂浓度较高,认为萃取剂 *t*-BAMBP 全部以二聚体形式存在^[11]。利用式(7)计算平衡有机相浓度,这时萃取平衡方程表示如下:

$$\lg K = \lg D + \lg [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] - \left(\frac{n+1}{2}\right) \lg \left(\left[(\text{ROH})_{2(\text{org})} \right]_0 - \left(\frac{n+1}{2}\right) [\text{MOR} \cdot n \text{ROH}_{(\text{org})}] \right), \quad (13)$$

可见,式(13)并不是线性方程,其中未知项 $\lg K$ 和 n 仍然可以通过非线性数值拟合来确定。为了与常规斜率法进行对比,该非线性拟合可以采用尝试法,即先假设 n 值,带入 $\lg \left(\left[(\text{ROH})_{2(\text{org})} \right]_0 - \left(\frac{n+1}{2}\right) [\text{MOR} \cdot n \text{ROH}_{(\text{org})}] \right)$ 项中,然后再利用线性拟合计算 n 值,直到假定 n 值与线性拟合 n 值一致时为止。

分别假定单体或二聚体萃取反应方程式,笔者采用常规斜率法和式(13)对萃取平衡实验数据进行了处理,结果如图1。图1中,a)和b)表示采用常规斜率法的结果,其中a)假定单体萃取反应,b)假定二聚体萃取反应。从结果可以看出,当采用常规斜率法时,对于 K、Rb、Cs 萃取平衡数据的拟合效果越来越差,与单体还是二聚体反应假定无关。当假定单体反应时,对于 K、Rb 斜率 ($n+1$) 分别为 1.90 和 1.85,若近似规整为 2 是可以的,而对于 Cs 斜率为 2.42,近似规整为 2 显然是有问题的,只能近似规整为 2.5。这意味着对于 K、Rb 萃合物为 $\text{MOR} \cdot \text{ROH}$,而对于 Cs 萃合物为 $\text{MOR} \cdot 1.5\text{ROH}$ 。当假定二聚体反应时,斜率值与单体反应完全相同,但这时斜率为 $(n+1)/2$ 而非 $(n+1)$,对应 K、Rb 的萃合物为 $\text{MOR} \cdot$

3ROH,对应 C_s 的萃合物为 $MOR \cdot 4ROH$ 。可见,萃取机理反应形式假定的差异虽然不影响拟合斜率,但却对萃取反应机理的认识产生了严重影响。

图1中,c)和d)表示采用平衡萃取剂浓度的斜率法(式(13))的结果,其中c)假定单体萃取反应,d)假定二聚体萃取反应。从结果可以看出,当采用平衡萃取剂浓度的斜率法时,对于K、Rb、Cs萃取平衡数据的拟合效果几乎相当,且Rb、Cs较常规斜率法的结果有了很大改善。当假

定单体反应时,对于K、Rb斜率($n+1$)分别为1.90和1.85,若近似规整为2,与常规斜率法相同,而对于Cs斜率为3.08,近似规整为3,与常规斜率法不同。这意味着对于K、Rb萃合物为 $MOR \cdot ROH$,而对于Cs萃合物为 $MOR \cdot 2ROH$ 。当假定二聚体反应时,对于K、Rb、Cs斜率图1为很好的规整为2。由于假定为二聚体反应,对应K、Rb、Cs的萃合物均为 $MOR \cdot 3ROH$ 。

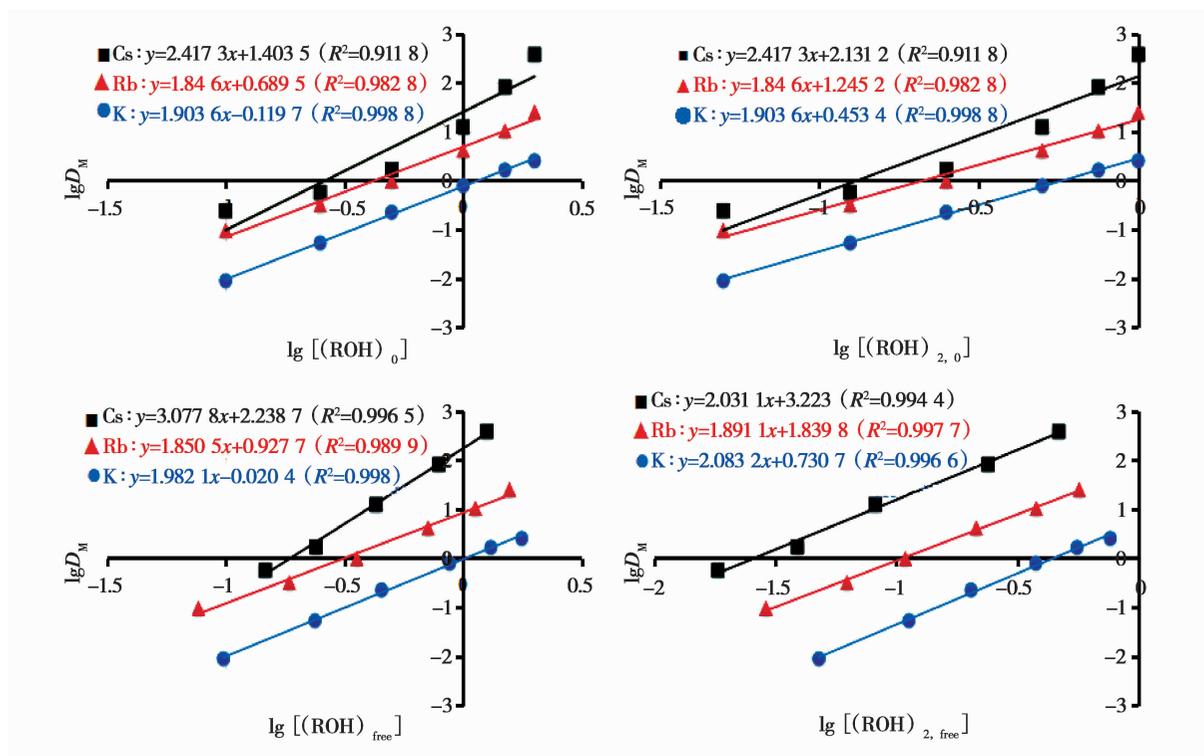


图1 t -BAMBP萃取K、Rb、Cs常规斜率法和考虑平衡有机相浓度斜率法拟合结果。a)和b)分别表示采用常规斜率法的结果,其中a)假定单体萃取反应,b)假定二聚体萃取反应。c)和d)分别表示采用平衡萃取剂浓度的斜率法(式(12))的结果,其中c)假定单体萃取反应,d)假定二聚体萃取反应。实验数据来源于笔者,金属离子浓度均为0.25 mol/L,稀释剂为环己烷。

Fig. 1 Slope analysis results on solvent extraction of K, Rb, Cs using t -BAMBP as extractant and cyclohexane as diluent. a) and b) represent the results using common slope analysis (using initial extractant concentration as x -axis). In a) extractant in organic phase is assumed to be monomer, while dimer in b). c) and d) represent the results using rigorous slope analysis (using equilibrium free extractant concentration as x -axis). In c) extractant in organic phase is assumed to be monomer, while dimer in d).

由此可见,斜率法的处理结果不仅与假定的萃取反应有关(考虑单体和二聚体反应的差别是巨大的),而且与采用初始有机相浓度和平衡有机相浓度有关。由于在较浓的萃取剂浓度时(例如笔者实验),萃取剂 t -BAMBP几乎全部以二聚

体形式存在,因此反应机理应该假定为二聚体反应。另外,由于萃取平衡实验所采用的初始水相金属离子浓度较高,萃取反应对于萃取平衡后有机相中的自由萃取剂浓度影响很大,因此不能以有机相的初始浓度代替平衡浓度进行斜率法处

理,而是需要利用式(12)的非线性处理方式。只有当初始水相金属离子浓度相对于萃取剂浓度低得多(约 2 个数量级)时,如 Egan(1965)和 Wang(2015)的实验,才能够直接采用初始有机相浓度进行斜率法处理。因此,如图 1d 所示的斜率法处理方式才是正确的,其确定的 *t*-BAMBP 萃合物组成对于 K、Rb、Cs 的完全相同,为 $MOR \cdot 3ROH$ 。该结果与 Egan^[11]对于 *s*-BAMBP 萃取 Cs 的斜率法结果、Wang^[12]对于 *t*-BAMBP 萃取 Rb 的斜率法结果、以及陈正炎^[14]对于 *t*-BAMBP 萃取 Rb、Cs 的饱和法结果完全一致,同时也与笔者对于 *t*-BAMBP 与 Rb、Cs 萃合物单晶解析(未发表)的结果一致。至此,蒙在这一问题上的神秘面纱已被揭开。据此,笔者认为对于结构及其相似的两种萃取剂 *s*-BAMBP 和 *t*-BAMBP 萃取 K、Rb、Cs 的机理完全相同,至少是当萃取剂浓度较高,其全部以二聚体形式存在时,萃合物组成与金属离子浓度、碱度、稀释剂、萃取剂、萃取剂浓度等萃取实验条件无关。已有文献中报道的认识差异主要源于对斜率法的错误使用。

2.2 其他萃取体系

在萃取化学教科书中,斜率法用于萃取反应研究常有介绍。徐光宪院士的《萃取化学原理》一书^[16]以 TBP 萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 为例讲解了斜率法的使用。在该萃取平衡实验中铀浓度 ≤ 0.001 mol/L, TBP 浓度为 0.01 ~ 0.1 mol/L, 实验条件基本满足应用斜率法的假设。马荣俊的《萃取冶金》一书^[1]以 $D_2EHDTPA$ -TBP 混合萃取剂萃取钴(II)为例介绍了斜率法的使用。实验中钴浓度为 $8.5 \times 10^{-4} \sim 9.5 \times 10^{-4}$ mol/L, 萃取剂浓度为 0.03 ~ 0.3 mol/L, 被萃金属离子浓度极低且与萃取剂浓度相差 2 个数量级左右,同样符合斜率法的假设。由此可见,在经典萃取化学教科书中斜率法的使用案例是与其理论假设相符的。然而,书中斜率法的理论推导和基本假设并未详细阐述,同时也未明确指出斜率法使用的基本要求。此外,在诸多萃取机理研究文献中,斜率法也得到恰当的使用。王靖芳等在对 P507 萃取锌和镉^[17], N503 萃取汞^[18]和铈^[19]等体系的研究中,实验采用极低的金属离子浓度,且远低于萃取剂浓度,获得很好的数据拟合结果,直线斜率均能够

在较小的误差范围内归整为整数,且与饱和法实验结果之间具有很好的一致性。Zhu 等^[20]在研究 TODGA 对 75 种元素的萃取规律时,实验采用金属离子浓度为 1 或 100 ppm, 萃取剂浓度为 0.001 ~ 0.5 mol/L, 满足使用常规斜率法的基本条件。Shimada 等^[21]在实验研究 DMDPhPDA- $CHCl_3$ 体系萃取 Ln(III) 机理时,采用 Ln(III) 浓度 10^{-6} mol/L, 萃取剂浓度 0.3 ~ 1 mol/L, 金属离子浓度且远低于萃取剂浓度,同样符合常规斜率法的基本条件。

然而,不可否认斜率法被错用的情况也屡见不鲜。刘超等^[22]对 TODGA 萃取 Th(IV) 体系(被萃离子浓度为 10^{-3} mol/L, 萃取剂浓度为 1×10^{-3} mol/L ~ 6×10^{-3} mol/L), 及董彦杰等对 P538^[23]、N510^[24]和 DOG^[25]萃取 Pd 体系(被萃离子浓度为 0.001 ~ 0.002 mol/L, 萃取剂浓度为 0.000 1 ~ 0.01 mol/L)的机理研究中,所使用的金属离子和萃取剂浓度相当,萃取反应对有机相浓度变化的影响无法忽略,不应直接采用传统斜率法的近似处理。Przeszlakowski^[26]在使用斜率法研究 Hostarex DK-16 萃取铜、钴、镍、锌体系时,也存在类似的问题(金属离子浓度为 0.000 5 ~ 0.01 mol/L, 萃取剂浓度为 0.01 ~ 0.25 mol/L),从而影响了其对萃取机理的认识。此外,还有一些文献中斜率法使用不当,得到了具有迷惑性的结论。在此不再一一指出,仅以上述案例提请读者注意。

3 总结

斜率法是研究定比萃取反应机理的重要手段之一,其实质是借助质量作用定律和热力学平衡确定萃取反应方程式和萃合物组成。虽然忽略了组分活度对萃取平衡的影响,斜率法仍然具有理论完备性。做为形式理论,斜率法的具体化过程与萃取平衡实验密不可分。然而,在使用斜率法的一些研究中,其基本假设和近似处理常常被忽视,导致萃取平衡实验条件与斜率法的使用要求不符,造成该方法的错误使用和对萃取机理的错误认识。最终以至于对于类似萃取反应,有时甚至是统一萃取反应的认识相互矛盾。要正确使用斜率法需要特别注意几点:1) 在假定萃取反应前

首先要弄清水相金属离子和有机相萃取剂的存在形式;2) 水相金属离子浓度要远远低于有机相萃取剂浓度(最好相差2个数量级),以确保萃取反应的发生不会显著影响有机相萃取剂浓度;3) 萃取平衡时各参与萃取反应组分的浓度最要直接测定,而非控制使其不变;4) 当水相金属离子浓度与有机相萃取剂浓度相当时,有机相萃取剂平衡浓度较初始值存在显著差异,在应用斜率法进行数据处理时必须使用平衡萃取剂浓度。

致谢:感谢国家自然科学基金项目(51404234)资助。

参考文献:

- [1] 马荣俊编著. 萃取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社,2009: 107-114.
- [2] Marcus Y. Solvent extraction of inorganic species[J]. Chemical Review,1963,63(2):139-170.
- [3] Marcus Y. The law of mass-action versus non-ideal behaviour in distribution equilibria[J]. Pure and Applied Chemistry, 1969,20(1):85-92.
- [4] Rydberg J. Least squares calculations of equilibrium constants for some metal complexes[J]. Acta Chemica Scandinava, 1960,14:157-179.
- [5] Dyrssen D,Sillén L G. Studies on the extraction of metal complexes. V. Two-parameter equations for a complex-formation system and their application to the tow-phase distribution of metal complexes[J]. Acta Chemica Scandinava,1953,7(4): 663-676.
- [6] 尤志刚,王舒娅,李吉生等. 碱性体系*t*-BAMBP萃取微量铷及热力学函数研究[J]. 盐湖研究,2016,24(1):38-42.
- [7] 冯振华,安莲英,汪本高. 4-甲基-2-(α -甲基苄基)酚铷钾萃取反应机理及热力学研究[J]. 化学工程,2018,46(2):10-57.
- [8] 王国栋,邢鹏,王成彦. *t*-BAMBP萃取铷钾机理研究[J]. 有色金属(冶金部分),2018,(4):39-41.
- [9] 赵琳. *t*-BAMBP萃取铷的热力学、动力学及连续萃取方法试验[D]. 成都:成都理工大学,2018.
- [10] 宝阿敏. 盐湖卤水中低浓度铷(铯)的分离提取研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2018.
- [11] Egan B Z, Zingaro R A, Benjamin B M. Extraction of alkali metals by 4-sec-butyl-2-(α -methylbenzyl) phenol (BAMBP)[J]. Inorganic Chemistry, 1965, 4(7): 1055-1061.
- [12] Wang J, Che D, Qin W. Extraction of rubidium by *t*-BAMBP in cyclohexane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015,23(7):1110-1113.
- [13] Rais J, Krtil J, Chotivka V. Extraction and separation of ¹³⁷Cs and ⁸⁶Rb by means of 4-t-butyl-2(α -methylbenzyl) phenol[J]. Talanta,1971,18(2):213-218.
- [14] 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.
- [15] 刘雪颖,杨锦瑜,陈晓伟等. *t*-BAMBP分离铷钾萃取机理及热力学函数研究[J]. 核化学与放射化学,2007,29(3): 151-155.
- [16] 徐光宪,王文清,吴瑾光等著. 萃取化学原理[M]. 上海科学技术出版社,2009: 77-79.
- [17] 王靖芳,杨文斌,冯彦琳. P507萃取铯、铷的机理[J]. 山西大学学报(自然科学版),1994,17(1):38-41.
- [18] 王靖芳,冯彦琳,窦丽珠, et al. N,N-二(1-甲庚基)乙酰胺萃取铯的研究[J]. 有色金属工程,1994,46(4):59-61.
- [19] 王靖芳,冯彦琳,李慧妍. N,N-二(1-甲庚基)乙酰胺萃取铯的研究[J]. 稀有金属,1995,19(3):228-230.
- [20] Zhu Z X, Sasaki Y, Suzuki H, et al. Cumulative Study on Solvent Extraction of Elements by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA) From Nitric Acid Into *n*-Dodecane[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 527(2):163-168.
- [21] Shimada A, Yaita T, Narita H, et al. Extraction Studies of Lanthanide(III) Ions with N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA) from Nitric Acid Solutions[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange,2004,22(2):147-161.
- [22] 刘超,赵龙,韦悦周, et al. TODGA/[C₂mim][NTf₂]萃取Th⁴⁺[J]. 无机化学学报,2015,31(1):121-126.
- [23] 巩新兴,董彦杰. 在HClO₄介质中P₅₃₈萃取铯机理的研究[J]. 湿法冶金,1996(4):29-32.
- [24] 董彦杰,刘建宁. 高氯酸介质中2-羟基-5-仲辛基-二苯甲酮脲萃取铯的机理[J]. 过程工程学报,1998,19(1): 73-76.
- [25] 董彦杰,刘建宁. N,N-二辛基甘氨酸萃取铯机理的研究[J]. 铀矿冶,2000,19(2):128-131.
- [26] Przeszlakowski S, Wydra H. Extraction of nickel, cobalt and other metals [Cu, Zn, Fe(III)] with a commercial β -diketon extractant[J]. Hydrometallurgy,1982,8(1):49-64.

Discussion on How to Correctly Use Slope Analysis Method for Liquid-Liquid Extraction Mechanism Study

GAO Dan-dan^{1,2}, LI Dong-dong¹

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China*)

Abstract: Slope analysis method is a common used approach for the study of solvent extraction mechanism. Theory and use of the method is relatively simple, but extensive studies have made incorrect or improper usage, which results in the solvent extraction reactions were misunderstood and gave bad knowledge. In this article, common errors on the usage of slope analysis method were discussed using the solvent extraction system (*t*-BAMBP or *s*-BAMBP + M⁺ (M = K, Rb, Cs)) as an example. Moreover, brief reviews on the usage of slope analysis method for some other solvent extraction system were also included. We conclude that the incorrect usage of slope analysis method mainly results from the error assumed extraction reaction and improper using of simple working equation ignoring the approximation in the derivation of the equation. Finally, some tips for the correctly use of slope analysis in solvent extraction mechanism were pointed out.

Key words: Liquid-liquid extraction mechanism; Slope analysis method; Thermodynamic theory; Using strategy