

## HDEHP 萃取镓的机理

钱和生

方志则

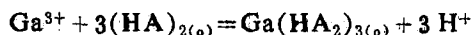
(中国纺织大学测试中心, 上海)

(上海第二冶金专科学校)

关键词 氯化镓, HDEHP, 溶剂萃取, 平衡常数。

### 引言

镓与伴生元素铝、铁和铜的分离可用 20% TBP-二甲基溶液从盐酸或硫酸溶液中萃取镓来实现, 萃取效率可高达 99.9% 以上, 但必须在浓盐酸条件下进行<sup>[1]</sup>。Morris<sup>[2]</sup> 用中性磷类萃取剂 TBP 从盐酸溶液中萃取氯化镓时, 观察到溶液中酸度为 0.2—0.6 mol/l 时, 镓在有机相中形成  $\text{GaCl}_3(x\text{TBP})$ , 酸度超过 0.6 mol/l 时, 有机相中镓形成未解离的酸。Kimura<sup>[3]</sup> 研究 HDEHP-HCl 体系的溶剂萃取时, 观察到用 50% HDEHP-甲苯溶液从 0.1 mol/l HCl 介质中萃取  $^{72}\text{Ga}$  的分配比大于  $10^2$ , 而  $^{71}\text{Ge}$  的分配比小于  $10^{-2}$ , 这意味着有可能实现 Ge-Ga 核素分离。其镓的溶剂萃取机理为:



作者<sup>[4]</sup> 在研究 HEHEHP 的苯溶液从低酸度盐酸介质中萃取镓(III)时, 已知形成萃合物  $\text{GaCl}(\text{HA}_2)_2$ 。可见, 萃取剂萃取镓时因条件差异, 其萃取机理可能亦不一致。

本文研究了 HDEHP 从低酸度盐酸介质中萃取镓(III)时, 萃取时间、水相中酸度、镓浓度、及有机相萃取剂浓度对分配比影响。用斜率法研究萃取平衡, 证实所生成的萃合物为  $\text{GaCl}(\text{HA}_2)_2$ , 萃合反应的平衡常数  $K$  为 30.3。观察到在低酸度盐酸介质中, 用 0.1 mol/l (HDEHP)<sub>2</sub> 的萃溶液就能定量萃取镓。

### 实验部分

#### 1. 试剂

氯化镓: 光谱纯; HDEHP: 上海试剂一厂产品, 用铜盐结晶法纯化<sup>[5]</sup>; 罗丹明 B: 上海试剂三厂产品; 其余试剂均为分析纯。

#### 2. 实验程序

磨口萃取管中加入等体积的有机相和水相, 于恒温振荡器上振荡 30 min。离心分相。水相中镓用罗丹明 B 萃取法比色测定<sup>[6]</sup>。移取一份罗丹明 B 法的萃取液于 1 cm 液槽中, 用 UV-240 型自动记录式分光光度计于波长 565 nm 处测量光密度。若需要测定有机相中 Ga(III) 浓度, 可先用 1 mol/l HCl 反萃取, 再按水相程序分析。用 pH S-2 型酸度计测量平衡后水相酸度。

## 实验结果和数据处理

### 1. 平衡时间对萃取镓的影响

观察了在 pH 2.40 的盐酸介质中及 15°C 条件下, 0.05 mol/l(HDEHP)<sub>2</sub>-苯溶液萃取镓(III) ( $c_{Ga} = 161 \mu\text{g/ml}$ ) 时, 萃取时间从 0.5 至 40 min 的分配比  $D_{Ga}$ 。由图 1 可知, 5 min 内萃取反应即达成平衡。HDEHP 萃取动力学性能较 HEHEHP 更佳(后者萃取镓所需的平衡时间为 15 min)。在下述实验中, 平衡时间均采用 30 min。

### 2. 水相中镓(III)浓度对 $D_{Ga}$ 的影响

用 0.04 mol/l(HDEHP)<sub>2</sub>-苯溶液从 pH 1.58 的盐酸介质中萃取镓, 水相中镓(III) 浓度从 161  $\mu\text{g/ml}$  下降至 32.2  $\mu\text{g/ml}$ , 镓的分配比几乎接近于常数, 其结果示于图 2。在该条件下, 镓以单核形式被萃取至有机相中。

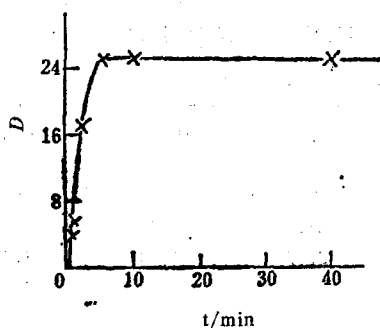


图 1  $D_{Ga}$  与萃取时间关系

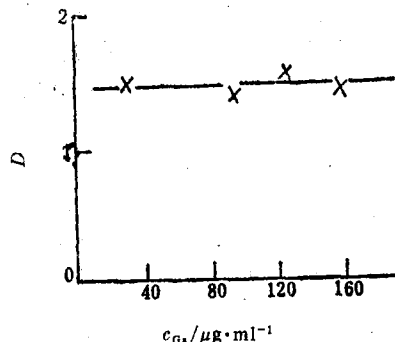
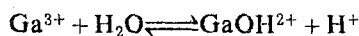


图 2  $D_{Ga}$  与水相中 Ga(III) 浓度关系

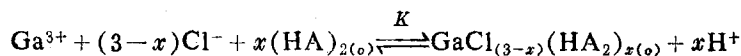
### 3. 镓的分配比与萃取剂(HDEHP)<sub>2</sub>浓度及水相酸度关系

据报道<sup>[7]</sup>, 用光度滴定法研究 0.004—0.25 mol/l 的镓溶液,  $\text{Ga}^{3+}$  的一级水解常数为  $1.4 \times 10^{-4}$  (25°C), 其反应可用下式表示:



因为, 当溶液中 pH 值约为 2 时, 体系中  $\text{GaOH}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$  的比值约为 0.01。上述水解反应通常可忽略不计。

考虑到 HDEHP 在有机相中以二聚物  $(\text{HA})_2$  形式存在<sup>[8]</sup>, 萃取剂  $(\text{HDEP})_2$  从盐酸介质中对镓(III)的萃取可用下式表示:



萃取平衡常数

$$K_{Ga} = \frac{[\text{GaCl}_{(3-x)}(\text{HA}_2)_x]_{(o)} [\text{H}^+]^x}{[\text{Ga}^{3+}] [\text{Cl}^-]^{(3-x)} [(\text{HA})_2]_{(o)}^x}$$

水相中镓总浓度  $c_{Ga(a)}$  为

$$c_{Ga(a)} = [\text{Ga}^{3+}] Y_o = [\text{Ga}^{3+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right)$$

$Y_0$ 为水相中 $Ga^{3+}$ 与 $Cl^-$ 的络合度。文献上曾报道<sup>[2]</sup>

$$\beta_1 = \frac{[GaCl^{2+}]}{[Ga^{3+}][Cl^-]} = 1.0$$

本文实验条件下,  $Y_0$ 为 1.025。

镓在两相中分配比  $D_{Ga}$ 为

$$D_{Ga} = \frac{c_{Ga(o)}}{c_{Ga(a)}} = \frac{[GaCl_{(3-x)}(HA_2)_x]_{(o)}}{[Ga^{3+}]Y_0}$$

将分配比  $D_{Ga}$ 表达式代入上述平衡常数关系式

$$K_{Ga} = \frac{D_{Ga}Y_0[H^+]^x}{[Cl^-]^{(3-x)}[(HA)_2]_{(o)}}^x$$

$$\log D_{Ga} = \log K_{Ga} + (3-x)\log[Cl^-] + x\log[(HA)_2]_{(o)} - \log Y_0 - x\log[H^+]$$

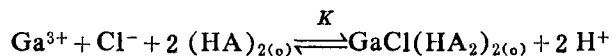
实验中固定温度(15°C)和离子强度( $\mu=0.025$ ), 改变有机相中萃取剂(HDEHP)<sub>2</sub>浓度(0.04—0.1 mol/l), 测定一定的水相pH值时的  $D_{Ga}$ 值, 实验结果(表 1)示于以  $\log D_{Ga}$ 对  $\log[(HA)_2]_{(o)}$ 作的图 3 上; 同样, 固定有机相中(HDEHP)<sub>2</sub>浓度, 改变水相酸度(pH 1.58—2.20), 测定的  $D_{Ga}$ 值, 以  $\log D_{Ga}$ 对  $\log[H^+]$ 作于图 4 上。由图 3, 4 可得到直线斜率均接近于 2。由此可知, Ga(III)的分配比正比于有机相中(HDEHP)<sub>2</sub>浓度平方, 反比于水相中

表 1  $D_{Ga}$ 与(HDEMP)<sub>2</sub>浓度、水相酸度的关系以及 $pH_{1/2}$ 值

pH <sub>平</sub>	$c(HA)_2(a)/\times 10^{-2}mol/l$	$D_{Ga}$	$[(HA)_2]_{(o)}^*/\times 10^{-2}mol/l$	$K$	$pH_{1/2}(实)$	$pH_{1/2}(计)$
2.20	10.0	>100	—	—	—	—
2.20	8.00	93.8	7.54	28.0	1.20	1.20
2.20	6.00	53.9	5.55	29.7	1.33	1.32
2.20	5.00	32.5	4.55	26.6	1.42	1.41
2.20	4.00	19.3	3.57	25.7	1.52	1.50
2.02	10.0	77.2	9.54	33.0	1.09	1.11
2.02	8.00	46.3	7.55	31.6	1.20	1.20
2.02	6.00	24.8	5.56	31.2	1.33	1.32
2.02	5.00	16.4	4.57	30.5	1.41	1.41
2.02	4.00	9.66	3.58	29.3	1.52	1.50
1.90	10.0	45.2	9.55	33.5	1.09	1.11
1.90	8.00	28.2	7.55	33.5	1.20	1.20
1.90	6.00	14.4	5.57	31.4	1.33	1.32
1.90	5.00	10.3	4.58	33.2	1.41	1.41
1.90	4.00	6.52	3.60	34.0	1.52	1.50
1.80	10.0	28.0	9.55	32.7	1.09	1.11
1.80	8.00	14.3	7.57	26.5	1.20	1.20
1.80	6.00	7.84	5.59	26.7	1.33	1.32
1.80	5.00	5.94	4.61	29.7	1.41	1.41
1.80	4.00	4.18	3.63	33.7	1.52	1.50
1.58	10.0	9.33	9.58	30.0	1.09	1.11
1.58	9.00	7.29	8.59	29.1	1.20	—
1.58	6.00	3.84	5.65	30.8	1.33	1.32
1.58	5.00	2.13	4.69	28.5	1.41	1.41
1.58	4.00	1.33	3.74	28.0	1.52	1.50

\*  $[(HA)_2]_{(o)} = c^0_{(HA)_2(a)} - \sigma_{Ga} \times 2 \times \frac{D}{D+1} \times \frac{V_a}{V_o}$

氢离子浓度平方。因此，萃取反应可用下述反应表示：



萃取反应的平衡常数  $K = 30.3$ 。

由表 1 和图 3, 4 可知, pH 值极大地影响萃取效应。  $\text{pH}_{1/2}$  表征萃取体系的萃取性能,  $\text{pH}_{1/2}$  越小, 即越易萃取。对于特定萃取体系而言, 由于  $K$  值恒定,  $\text{pH}_{1/2}$  值仅取决于萃取剂浓度。本实验条件下,  $\text{pH}_{1/2}$  与有机相中  $(\text{HDEHP})_2$  浓度可用下式表示:

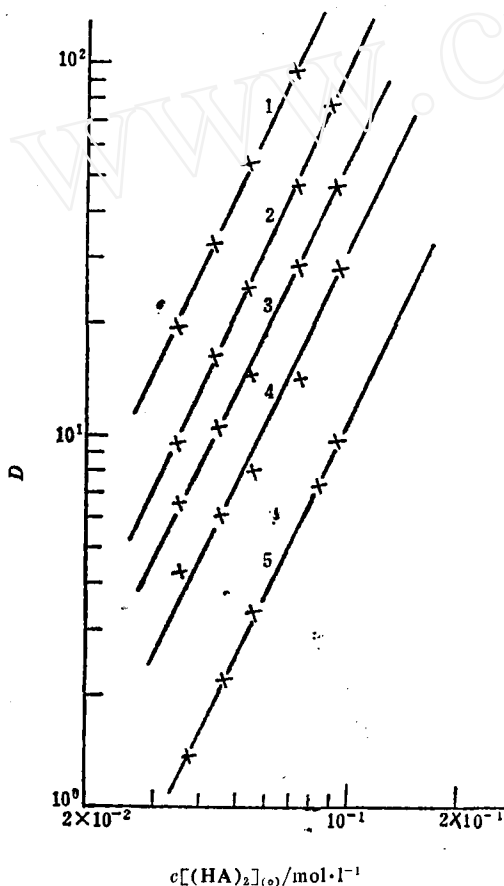


图 3  $D_{\text{Ga}}$  与  $(\text{HDEHP})_2$  浓度关系

- 1—pH 2.20, 斜率 2.03;
- 2—pH 2.02, 斜率 2.08;
- 3—pH 1.90, 斜率 2.00;
- 4—pH 1.80, 斜率 2.00;
- 5—pH 1.58, 斜率 2.07。

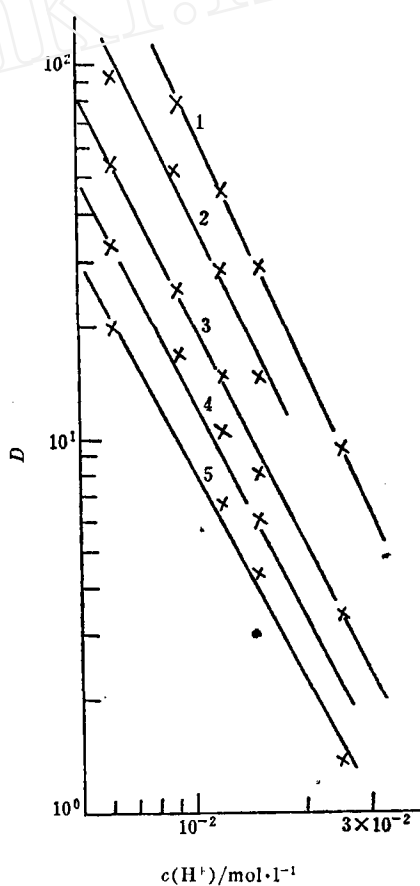


图 4  $D_{\text{Ga}}$  与水相中酸度关系

- 1— $[(\text{HA})_2]_{\text{o}} 0.100 \text{ mol/l}$ , 斜率 2.09;
- 2— $[(\text{HA})_2]_{\text{o}} 0.080 \text{ mol/l}$ , 斜率 1.85;
- 3— $[(\text{HA})_2]_{\text{o}} 0.060 \text{ mol/l}$ , 斜率 2.00;
- 4— $[(\text{HA})_2]_{\text{o}} 0.050 \text{ mol/l}$ , 斜率 1.89;
- 5— $[(\text{HA})_2]_{\text{o}} 0.040 \text{ mol/l}$ , 斜率 1.93。

$$\text{pH}_{1/2} = 0.07 - \log[(\text{HA})_2]_{\text{o}}$$

由图 3, 4 可知, 当  $(\text{HDEHP})_2$  浓度从  $0.04 \text{ mol/l}$  增加至  $0.1 \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH}_{1/2}$  值由  $1.50$  下降至  $1.11$ 。  $\text{pH}_{1/2}$  值的实验值与按上述计算式所求得的数值较为吻合(表 1)。

由表 1 可知, 用  $(\text{HDEHP})_2$ -苯溶液萃取  $\text{Ga}(\text{III})$ , 水相的  $\text{pH} \geq 2.2$  时, 萃取剂浓度仅为  $0.1 \text{ mol/l}$  就能实现定量萃取  $\text{Ga}(\text{III})$ 。与此同时, 该条件下  $\text{Ge}$  不萃取, 从而实现  $\text{Ge-Ga}$  分离。

#### 4. 镓(III)的反萃取

研究了以 0.1—1 mol/l HCl 溶液反萃 Ga(III) 的反萃取率, 结果示于表 2。含 Ga(III) 150 μg/ml 的 (HDEHP)<sub>2</sub>-苯溶液可用等体积 0.2 mol/l HCl 定量反萃取。

在 pH 2.2 条件下, 用 0.1 mol/l (HDEHP)<sub>2</sub>-苯溶液萃取镓, 它的分配比极低, 从而可使 Ge-Ga 分离。萃取至有机相中的镓(III)可用 0.2 mol/l HCl 反萃取。因此, 利用萃取法可分离回旋加速器中生产的 <sup>68</sup>Ge-<sup>68</sup>Ga。

表 2 反萃取液盐酸浓度与反萃取率的关系

酸度/mol·l	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	1.0
反萃取率/%	95.0	100	100	100	100	100

有机相: 0.04 mol/l (HDEHP)<sub>2</sub>-苯, 含 Ga(III) 150 μg/ml; 相比 V<sub>0</sub>/V<sub>1</sub> = 1。

#### 参 考 文 献

- [1] Korovin, S.S. et al., U. S. S. R. Patent, 134,426(1960).
- [2] Morris, D. F. C. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2436(1966).
- [3] Kimura, K., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 1308(1960).
- [4] 钱和生 HEHEHP 萃取镓的机理研究, 化学试剂, 待发表。
- [5] 居克飞等, 原子能科学技术, (2), 170(1982).
- [6] Onishi, H. et al., *Anat. Chim. Acta*, **13**, 159(1955).
- [7] Bailar, J.C. et al., *Comprehensive Inorganic Chemistry* **1**, 1083(1973).
- [8] Peppard, D.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 231(1958).

(编辑部收到日期: 1986年4月21日)

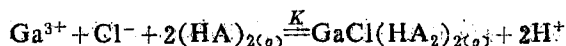
## MECHANISM OF SOLVENT EXTRACTION OF GALLIUM CHLORIDE BY DI-(2-ETHYL HEXYL) PHOSPHATE (HDEHP)

QIAN HESHENG FANG ZHIZE

(Textile University of China, Testing Center, Shanghai) (Shanghai Second Institute of Metallurgy)

#### ABSTRACT

In the present work, the solvent extraction of gallium (III) from an aqueous phase of chloride by di-(2-ethyl hexyl) phosphate HDEHP in benzene is investigated. The extractability of gallium chloride is determined as a function of extraction time, extractant concentration, acidity and gallium concentration. It is found that the distribution coefficient for Ga(III) is proportional to the second power of the extractant concentration and the inverse second power of hydrogen ion concentration. Suitable stripping conditions are found. In a pH range of 1.5—2.2, the mechanism of gallium extraction can be represented as the following equation



At a constant ionic strength ( $\mu=0.025$ ) and temperature (15°C) the corresponding equilibrium constant  $K$  is found to be 30.3.

**Key words** Gallium Chloride, HDEHP, Solvent extraction, Equilibrium constant.