•师生笔谈• doi: 10.3866/PKU.DXHX201806005 www.dxhx.pku.edu.cn

萃取分配极限推导证明

吴亚东*

西北工业大学理学院应用化学系，西安 710129

摘要：萃取分离是化学实验中常见的操作，依据多组分热力学中的分配定律，以拉格朗日乘子法推导并从理论上证明只有在均分萃取剂的情况下，才可使萃取效果最佳。且等均萃取的极限萃余率是与萃取剂物理性质、萃取剂用量等多方面因素有关。以实例讨论了不同因素，如萃取剂用量、萃取次数、分配系数对于萃取效果的影响。对于从事化学合成、分析、分离、化工等方向的科研工作者在指定萃取方案时，有一定的借鉴和指导意义，而且可以推广到稀释、固相分离等领域中。

关键词：均分萃取；拉格朗日乘子法；萃取极限；萃取残余率

中图分类号：G64；O6

A Discussion about Extraction Limit

WU Yadong *

Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, P. R. China.

Abstract: Extraction separation is a common operation in chemical experiments. According to the distribution law, the Lagrangian multiplier method is used to derive and prove that the extraction efficiency can be optimized only in the case of using same aliquots of solvent. The limit extraction residual rate of the extraction is related to the physical properties and the dose of the solvent used, as well as other factors. This paper provides reference and guidance on designing extraction method for those engaged in chemical synthesis, analysis, separation, and chemical industry and can be extended to the fields of dilution and solid phase separation.

Key Words: Multiple aliquots solvent extraction; Lagrangian multiplier method; Extraction limit; Extraction residual rate

如果某种物质在互不相溶的两种液体中都能溶解，即可通过萃取技术将其从组成十分复杂的溶液中分离提取出来，其原因是该组分在这两种液体中达到溶解平衡时的饱和溶解度之比有确定的值[1]。萃取技术的应用极为广泛，但是对于一个特定体系，该选取怎样的策略(如选取何种萃取剂、萃取次数为多少、每次萃取剂用量多少等)才可以使得萃取效果最佳呢？

对于组分 B 在 α、β 两相中达到溶解平衡，溶液性质符合理想稀溶液，根据平衡原理[2]，有：

$$\mu_{\mathrm{B}}(\alpha)=\mu_{\mathrm{B}}(\beta);\ \ \mu_{\mathrm{B}}^{\theta}(\alpha)+RT\ln x_{\mathrm{B}}^{\alpha}=\mu_{\mathrm{B}}^{\theta}(\beta)+RT\ln x_{\mathrm{B}}^{\beta} \tag{1}$$

$$\ln\frac{x_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{x_{\mathrm{B}}^{\beta}}=\frac{\mu_{\mathrm{B}}^{\theta}(\beta)-\mu_{\mathrm{B}}^{\theta}(\alpha)}{RT} \tag{2}$$

收稿：2018-06-06；录用：2018-06-27；网络发表：2018-07-13

*通讯作者，Email: wuyadong@mail.nwpu.edu.cn

在一定温度、压力下，指定溶剂、溶质 B 的标准化学势有确定的值，因此上式右端为常数，实际萃取中，人们用物质的量浓度描述平衡浓度[1]，即 $\frac{c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{c_{\mathrm{B}}^{\beta}}=K$。$K$ 称为分配系数，这一关系为分配定律。

1 萃取方式推导

对于体积为 V_1 的水溶液中含有溶质质量为 m_0，以每升溶液中溶质的质量表示溶液的浓度，有机溶剂进行萃取，且有机溶剂每次用量 V_2，则 n 次萃取后的萃取量见如下推导。

一次萃取后水中剩余溶质质量为 m_1，n 次后余量为 m_n，依据分配定律，则有：

$$\begin{aligned} K&=\frac{m_1/V_1}{(m_0-m_1)/V_2}\\ m_1&=m_0\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\end{aligned} \tag{3}$$

则对于第 n 次，萃取残留与萃取量分别为：

$$\begin{aligned} m_n&=m_0\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n\\ m_0-m_n&=m_0\left(1-\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n\right)\end{aligned} \tag{4}$$

由此可见，多次萃取的效率高于一次性萃取。

对于一定量的萃取剂(总体积 V_2)，每次用量为 V_{21}，$V_{22}\cdots V_{2n}$，该如何分配才可使萃取效果最佳，即萃余量极小。设每次萃取，均满足分配定律，即 $K=\frac{m_i/V_1}{(m_i-m_{i+1})/V_{2(i+1)}}$，$m_{i+1}=m_i\frac{KV_1}{KV_1+V_{2(i+1)}}$ 通过递推可得到：

$$m_n=m_0\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_{21}}\right)\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_{22}}\right)\cdots\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_{2n}}\right)=m_0\prod_{i=1}^{n}\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_{2i}}\right) \tag{5}$$

定义 $\frac{m_n}{m_0}=\prod_{i=1}^{n}\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_{2i}}\right)$ 为萃余率，且 $KV_1=a$，$V_{2i}=b_i$，$V_2=b$。为求萃余率函数在满足约束条件 $b=\sum_{i=1}^{n}b_i$ 下的极值，使用拉格朗日乘子法[3]求条件极值，建立函数：

$$F\left(b_1,b_2\ldots b_n,\ \lambda\right)=\ln\left[\prod_{i=1}^{n}\left(\frac{a}{a+b_i}\right)\right]+\lambda\left(b-\sum_{i=1}^{n}b_i\right)=n\ln a+\lambda b-\sum_{i=1}^{n}\left[\ln(a+bi)-\lambda b_i\right] \tag{6}$$

对各变量求偏导数，并令其为 0，有：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial F}{\partial b_i}=-\dfrac{1}{a+b_i}-\lambda=0\\ \dfrac{\partial F}{\partial\lambda}=b-\sum_{i=1}^{n}b_i=0\end{cases} \tag{7}$$

求解方程可得：

$\lambda=-\frac{1}{a+b_1}=-\frac{1}{a+b_2}=\ldots=-\frac{1}{a+b_n}$，因为 λ 仅可以取一个值，故 b_i 必满足

$$b_1=b_2=b_i=b_n=\frac{b}{n} \tag{8}$$

因此，只有当每次使用的萃取剂量相同时(均分萃取)，才可使萃余率达到极小值，此时萃取效果最佳。

2 萃取极限

已经证明，均分萃取情况下的萃取效果最佳，进一步可求出均分萃取萃余率的极限(无穷次均分萃取)。

$$\lim_{n\to\infty} m(n) = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{a}{a+\frac{b}{n}}\right)^n = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{\left(1+\frac{b}{na}\right)^n} = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{\left(1+\frac{b}{na}\right)^{\frac{na}{b}\frac{b}{a}}} \tag{9}$$

由重要极限可得结论：

$$\lim_{n\to\infty} m(n) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{b}{a}}} = \mathrm{e}^{-\frac{b}{a}} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{K}\frac{V_2}{V_1}} \tag{10}$$

3 结语

萃取技术在化学化工中有着重要的地位，通过分配定律，结合高等数学中拉格朗日乘子法推导并从理论证明出只有在均分萃取剂的情况下(萃取次数增多)，萃取的最终效果才最佳。并且萃余率是有关萃取剂物理性质、萃取剂用量等多方面因素的函数。这对于相关科研工作者在选取萃取策略时有一定的借鉴意义，如根据所需要的萃余率，带入萃取率公式中，可以得到萃取的最小次数，并据此指定萃取剂量。而且此模型及证明方法可以推广到稀释、固相分离等领域中。

致谢：在研究过程中，西北工业大学苏克和教授给予了大力支持和有益讨论，在此特表示感谢！

参 考 文 献

[1] 胡小玲, 苏克和. 物理化学简明教程. 北京: 科学出版社, 2012.

[2] 傅献彩. 物理化学(上册). 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.

[3] 西北工业大学高等数学教材编写组. 高等数学. 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2013.