

苯乙酸水溶液的络合萃取分离研究

陈 维, 杨 静, 崔世海, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以三辛胺为络合剂、甲苯为稀释剂对苯乙酸水溶液进行络合萃取研究, 主要探讨了萃取过程中的平衡常数、盐效应、热效应及光谱学行为。结果表明, 萃取过程存在离子缔合成盐和氢键缔合溶剂化两种机理, 同时无机阴离子对苯乙酸的络合萃取具有竞争作用, 基于可逆化学反应的络合萃取对苯乙酸溶液具有高效性和高选择性。

[关键词] 络合萃取, 苯乙酸, 盐效应, 机理

[中图分类号] TQ245.1+2 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2006)01-0082-04

Extraction of Phenyl Acetic Acid with Trioctylamine based on Chemical Complexation

CHEN Wei, YANG Jing, CUI Shihai, PENG Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Phenyl acetic acid in water was extracted based on chemical complexation and the extraction mechanism of phenyl acetic acid was studied. The paper also discussed certain factors that influence the extracting efficiency. The results showed that both hydrogen bonding and ionization existed in the complex formed by TOA and phenyl acetic acid, and ion-pair association was weakened by inorganic anion competition. This technique was of characteristic of high capacity and high selectivity.

Key words: extracting method based on chemical complexing, phenyl acetic acid, salt effect, mechanism

络合萃取法对有机物水溶液的分离具有高效性和高选择性^[1,2], 该技术通过萃取剂中含有特定官能团的络合剂与溶液中待分离的极性有机物质相接触并形成络合物, 使其转移到萃取有机相中, 从而实现分离过程。随着该技术在分离工程领域中的不断发展, 有机物的络合萃取分离逐渐成为研究热点之一, 并已经在工业废水的处理与资源化中取得广泛的应用。目前研究工作主要集中于络合剂的选择、络合剂含量对萃取分配系数的影响、稀释剂的选择、稀释剂含量对萃取分配系数的影响以及溶液 pH 值对萃取平衡的影响等^[3-7]。本文基于质量作用定律, 以苯乙酸为研究对象, 三辛胺和甲苯分别作为络合剂和稀释剂, 研究其络合反应萃取的机理, 并对萃取过程中的平衡常数及萃取热效应进行计算。本文的工作对了解苯乙酸水溶液的络合萃取实际过程有着重要的指导意义。

1 仪器与方法

1.1 试剂与仪器

实验中使用的络合剂为三辛胺 (CP), 稀释剂为甲苯 (AR), 其他试剂均为分析纯。

SHA-B 型恒温水浴振荡器 (常州国华仪器厂); 高效液相色谱仪 (LC1100) (美国安捷伦科技有限公司); TENSOR27 红外光谱仪 (德国布鲁克公司); Orion 818 型 pH 计 (美国 Orion 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取实验

取一定量的 0.01 mol/L 苯乙酸的水溶液于磨口锥形瓶中, 加入 0.03 mol/L 三辛胺甲苯溶液后在恒温振荡器中振荡 2 h, 温度控制为 25℃, 振荡频率为 200 r/min, 静置 1 h 后取样分析, 测定平衡水相的 pH 值,

收稿日期: 2005-04-08

作者简介: 陈维 (1964-), 女, 实验师, 主要从事分析化学的教学与研究。E-mail: chenwei@njnu.edu.cn

— 82 —

用高效液相色谱法测定水相中的苯乙酸浓度,有机相中的苯乙酸浓度由物料衡算方法求得.

1.2.2 高效液相色谱分析条件

色谱柱:Kromasil - C18烷基键合硅胶柱 (4.6 mm ×250 mm,天津色谱科学技术公司),流动相为 0.03 mol/L KH₂PO₄ 溶液 甲醇 (60 40);流速为 1 mL /min;柱温为 35 ;紫外检测器波长为 258 nm;进样量为 20 μL

2 结果与讨论

2.1 苯乙酸水溶液络合萃取的平衡常数

采用质量作用定律描述络合萃取平衡^[8],同时考虑稀释剂对有机酸的物理萃取作用.假设: 研究体系为苯乙酸的稀水溶液,可近似认为待分离溶质及所形成的萃合物的活度正比于其浓度; 萃取体系中络合剂浓度远大于待萃溶质浓度,可以认为形成的萃合物以 1:1为主; 考虑络合萃取剂中稀释剂的物理萃取时,认为络合萃取作用与物理萃取作用符合简单加和性.根据苯乙酸及三辛胺的化学结构,在萃取过程中存在如下反应平衡:



萃取反应中上画线代表该物质在有机相中.

$$\overline{[R_3N]} = B_0 - K_{11} [H^+] [\overline{HA}] [\overline{R_3N}] - K_H [\overline{HA}] [\overline{R_3N}] \tag{5}$$

$$\overline{[R_3N]} = \frac{B_0}{1 + K_{11} [H^+] [\overline{HA}] + K_H [\overline{HA}]} \tag{6}$$

$$[\overline{HA}] = [\overline{HAR_3NH^+}] + [\overline{R_3NH^+ A^-}] + m [\overline{HA}] = \frac{K_{11} [H^+] [\overline{HA}] [\overline{R_3N}] + K_H [\overline{HA}] [\overline{R_3N}] + m [\overline{HA}]}{\tag{7}}$$

$$C_{aq} = [HA] + [A^-] \tag{8}$$

根据式 (6)、(7)、(8)可得:

$$D = \frac{[\overline{HA}]}{C_{aq}} = \frac{B_0 (K_{11} [H^+] + K_H)}{(1 + K_{11} [H^+] [\overline{HA}]) + K_H [\overline{HA}] (1 + 10^{pH - pK_a})} + \frac{m}{(1 + 10^{pH - pK_a})} \tag{9}$$

利用稀释剂直接对苯乙酸进行物理萃取,结果表明稀释剂对苯乙酸的物理萃取作用几乎为 0,所以上式可以简化为:

$$D = \frac{B_0 (K_{11} [H^+] + K_H)}{(1 + K_{11} [H^+] [\overline{HA}] + K_H [\overline{HA}]) (1 + 10^{pH - pK_a})} \tag{10}$$

说明萃取分配系数与溶液中的氢离子及有机酸浓度有关,又根据分配系数的定义式可以得到:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{C_{总} - C_{aq}}{C_{aq}} \tag{11}$$

根据前面所描述的实验方法,测定不同 pH条件下萃取平衡水相中的苯乙酸浓度,从而计算出萃取分配系数,结果见图 1.可以发现,当溶液酸性较弱时,溶液中氢离子浓度小,萃取分配系数较低,因为此时溶液中苯乙酸主要以离解方式存在,影响萃取的正常进行;然而酸性很强时,萃取分配系数反而降低,这主要是此时溶液中加入额外的无机酸调节酸碱度,无机酸与苯乙酸竞争萃取所造成.进一步根据式 (10)可以求出该反应的 K₁₁ 为 2.62 ×10⁴, K_H 值为 4.98 ×10³.

2.2 萃取过程中的盐效应

在 4份 100 mL 0.1 mol/L 苯乙酸的水溶液中,分别加入不

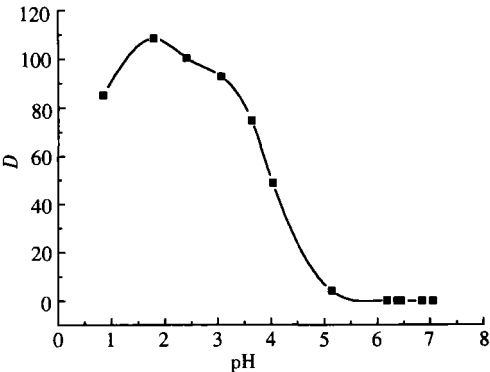
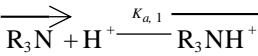


图 1 苯乙酸萃取分配系数与溶液 pH 值的关系

同质量的无机盐,待溶解后各加入 50 mL 络合剂浓度为 0.5 mol/L 的甲苯溶液,在 25 的恒温振荡器中振荡 2 h 后,静置 1 h,小心取下层平衡水相,用液相色谱法分析其中苯乙酸的含量,结果如图 2 所示。

根据文献 [9] 报道,水溶液中的盐的加入,由于水合作用,盐离子吸引了部分自由水分子,使得水溶液中自由水分子的量减少,待萃取物的浓度相应加大,从而改善萃取环境,有利于萃取分配系数的升高。从图 2 中可以发现,分析结果与文献报道不符。考虑三辛胺在萃取苯乙酸的过程主要以离子缔合及氢键两种方式,由于三辛胺是典型的质子碱,它可以与水溶液中的氢离子形成 R_3NH^+ ,形成过程见式 (12)。



$$K_{a,1} = \frac{[R_3NH^+]}{[R_3N][H^+]} \tag{13}$$

$$[H^+] = \frac{[R_3NH^+]}{[R_3N]K_{a,1}} \tag{14}$$

结合式 (14) 与 (4) 可以得到:

$$\frac{[R_3NH^+]}{[R_3N]} = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a \cdot K_{a1} \tag{15}$$

从上式可知,三辛胺与氢离子形成季胺阳离子的量与苯乙酸的离解程度直接相关,根据电中性原理,季胺阳离子与水相中的阴离子按下式结合:



因此在溶液酸性一定的条件下,盐的加入不仅存在着结合自由水使得苯乙酸的浓度相对加大,同时若溶液中有其他阴离子的存在,必然会与 A^- 离子竞争与季胺阳离子的结合,影响萃取分配系数或萃取率的大小,影响程度大小是两方面因素的综合结果。氟化钠是强碱弱酸盐,加入到苯乙酸水溶液后,溶液的酸碱度发生变化,影响季胺阳离子的生成,同时氟离子与其它阴离子相比更容易与有机相中的季胺阳离子的氢结合,从而使萃取效果下降最明显,而硫酸钠由于钠离子浓度比其它盐的浓度高,同时硫酸根离子水合能大,导致促进萃取的影响略大于竞争萃取。

2.3 萃取过程中的热效应

在络合萃取过程中,温度与动力学及热力学因素相关,因而对操作条件的控制及优化相当重要,在组成、压力一定的条件下,可将萃取分配系数 D 以式 (17) 描述^[10]:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{H}{RT} \right) \tag{17}$$

式 (17) D_0 在一定温度范围内可视为常数, H 为萃取过程的焓变 (kJ/mol)。式 (17) 两边同时取对数,即可得到式 (18):

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{H}{RT} \tag{18}$$

上式说明 $\ln D$ 与 $1/T$ 成直线关系,其直线的斜率与萃取过程的热效应直接相关,数值上等于 $-\frac{H}{R}$ 。分别在 25、35、45、55 及 65 下萃取 0.010 mol/L 的苯乙酸水溶液,计算出萃取分配系数 D ,并以 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图,如图 3 所示。

据图 3 可求得该直线的斜率为 0.955,即可计算出该萃取反应的焓变 $H = -7.94$ kJ/mol 由此可以看出,该络合萃取反应为放热过程,萃取平衡常数随温度的上升而下降,即低温有利于苯乙酸的萃取,相反,反萃取可在相对较高的温度下进行。

2.4 萃取过程的光谱学研究

为了进一步探讨本文对苯乙酸萃取机理的假设,利用傅立叶红外光谱仪对苯乙酸固体、络合萃取剂及

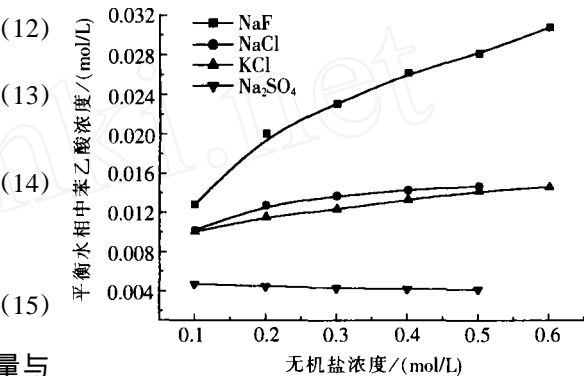


图 2 苯乙酸水溶液络合萃取的盐效应

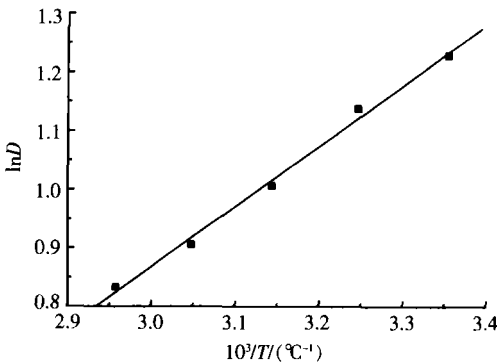


图 3 $\ln D$ 与 $1/T$ 关系图

负载苯乙酸的萃取有机相的红外光谱进行测定,结果发现萃取后部分特征吸收峰发生偏移或分裂,其中苯乙酸固体在 1708.7 cm^{-1} 处有明显的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收,萃取负载有机相中该吸收峰向高波数方向偏移至 1714.1 cm^{-1} 处,说明苯乙酸与萃取剂中的三辛胺发生氢键作用 ($-\text{COOH}\cdots\text{NR}_3$),即萃取过程中苯乙酸中的 $-\text{OH}$ 与三辛胺中的氮原子间存在氢键溶剂化历程;另外在 1578 cm^{-1} 处出现明显的 $-\text{COO}^-$ 特征吸收峰,说明三辛胺与苯乙酸之间存在离子缔合成盐过程.从而证明预先假定的萃取机理是合理正确的.

3 结论

通过本文苯乙酸的络合萃取研究,可以得到以下结论:

- (1) 苯乙酸的络合萃取过程存在两种机理,即离子缔合成盐过程与氢键溶剂化过程;
- (2) 该萃取过程为放热反应,适当降低温度对萃取有利;
- (3) 萃取过程中无机盐的存在不仅存在离子水合作用,同时无机盐阴离子的存在对苯乙酸的萃取具有竞争萃取作用.

[符号说明]

B_0 :络合萃取剂中络合剂的初始浓度, mol/L;	ϕ :稀释剂在络合萃取剂中所占的体积分数;
$[\text{R}_3\text{N}]$:有机相中络合剂的浓度, mol/L;	C_{aq} :水相中有机酸的总浓度, mol/L;
$[\text{HA}]$:有机相中苯乙酸浓度, mol/L;	$[\text{HA}]$:水相中苯乙酸浓度, mol/L;
$[\text{A}^-]$:水相中苯乙酸根离子浓度, mol/L;	K_{11} 、 K_{12} :萃取平衡常数;
H :萃取过程的焓变, kJ/mol;	D :萃取分配系数;
K_a :苯乙酸在水相中的离解平衡常数;	K_{a1} :三辛胺与 H^+ 生成季胺离子的平衡常数.

[参考文献] (References)

- [1] 戴猷元,徐丽莲,杨义燕. 基于可逆络合反应的萃取分离方法 [J]. 化工进展, 1991, 10(1): 30~34
DAI Youyuan, XU Lili, YANG Yiyang. Extraction technique based on reversible complexation reaction [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1991, 10(1): 30~34. (in Chinese)
- [2] 戴猷元,孙魏,蔡薇,等. 络合萃取法处理含酚废水技术经济分析 [J]. 环境科学, 1998, 19(5): 6~9
DAI Youyuan, SUN Wei, CAI Wei, et al. Technical economy analysis for the complexation extraction process treating phenolic wastewater [J]. Environmental Science, 1998, 19(5): 6~9. (in Chinese)
- [3] EYAL A M, CANAR I R. pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effect of pKa, amine basicity, and diluent properties [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(5): 1789~1798
- [4] JUANG R, WU R. Effect of a water-insoluble organic acid on amine extraction of acetic acid from aqueous solutions: Equilibrium studies [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1996, 66(2): 160~168
- [5] BASHA A, SWAMINATHAN T. Study of lactic acid extraction with higher molecular weight aliphatic amines [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1998, 72(2): 111~116
- [6] 彭盘英,王玉萍,崔世海,等. 氨基-J酸废水处理及资源化研究 [J]. 环境工程, 2003, 21(3): 11~13
PENG Panying, WANG Yuping, CUI Shihai, et al. Study on treatment of amino-J acid wastewater and recovery of resource [J]. Environmental Engineering, 2003, 21(3): 11~13. (in Chinese)
- [7] 崔世海,彭盘英,王玉萍. 4-硝基间甲酚生产废水资源化研究 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 243~244
CUI Shihai, PENG Panying, WANG Yuping. Study on 4-Nitro-m-cresol wastewater for recovery utilization [J]. Environmental Pollution and Control, 2003, 25(4): 243~244. (in Chinese)
- [8] TAMADA J A, KERTES A S, KING C J. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling [J]. Ind Eng Chem Res, 1990, 29(7): 1319~1326
- [9] 柴金岭. 一元有机酸的络合萃取 [J]. 环境化学, 1998, 17(3): 264~270
CHAI Jinling. Extraction of some monocarboxylic acids with TBP and MIBK [J]. Environmental Chemistry, 1998, 17(3): 264~270. (in Chinese)
- [10] 田恒水,霍文军. 溶剂萃取法回收稀醋酸 [J]. 华东理工大学学报, 1991, 17(2): 123~128
TAN Hengshui, HUO Wenjun. Recovery of acetic acid from diluent aqueous solution by solvent extraction [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1991, 17(2): 123~128. (in Chinese)

[责任编辑:孙德泉]