第17卷 第1期 环 境 化 学 Vol. 17, No. 1
1998年 1月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY January 1998

有机磺酸类化合物的络合萃取研究[1)]

杨义燕[2)] 孙 彦 戴猷元
(清华大学化学工程系，北京，100084)

摘 要

本文以三烷基胺（7301）为络合剂，正辛醇、煤油、氯仿、四氯化碳等为稀释剂，测定了络合萃取剂对于对甲基苯磺酸、磺基水杨酸稀溶液的相平衡分配系数，讨论了稀释剂、体系pH值和7301络合剂含量对萃取相平衡分配系数D值的影响，确定了形成的萃合物的组成.

关键词：络合萃取，对甲基苯磺酸，磺基水杨酸，三烷基胺（7301）.

络合萃取法对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性[1,2]. 有机磺酸类化合物分子中除了具有磺酸基团外，同时还具有其他官能团（如—CH_3，—OH，—COOH等），因此，这类化合物的废水酸性强、毒性大、可生化性差[3]. 有机磺酸类化合物属强Lewis酸；其酸性接近于无机酸，容易采用络合萃取法进行分离. 华东理工大学鲁军[4]、仉蕾[5]等人用络合萃取法对磺酸型有机化合物DSD和萤光素废水进行预处理，研究结果表明，络合萃取对这两类废水具有较好的处理效果.

本文以作为Lewis碱的叔胺为络合剂，正辛醇、煤油、氯仿、四氯化碳等为稀释剂，对于对甲基苯磺酸、磺基水杨酸等进行络合萃取分离的研究，探讨叔胺对有机磺酸类化合物的络合萃取规律，寻求该类工业废水的治理和回收途径.

1 实验部分

1.1 络合剂、稀释剂及其组成

本文实验中采用的络合剂为工业三烷基胺（7301），其烷基链长为C_8—C_{10}. 稀释剂为分析纯的正辛醇、氯仿、四氯化碳和加氢煤油，加氢煤油的沸程为190—240℃. 待分离溶质为分析纯的对甲基苯磺酸和3-羧基-4-羟基苯磺酸（磺基水杨酸）.

1.2 实验步骤

将不同初始浓度或同一初始浓度不同的初始pH值的有机磺酸类化合物溶液和相同体积的萃取剂放入100ml锥形瓶中，在25±0.2℃的恒温水浴中振荡混合. 振荡时间60min，振荡频率为180—200r·min^{-1}，澄清时间为30min. 采用HP8452型紫外光谱仪测定平衡水相的有机磺酸类化合物的含量. 平衡有机相溶质含量按物料衡算求得. 平衡

1）国家自然科学基金资助项目；2）通讯联系人.

有机相碱洗并酸化后样品的溶质含量分析表明，按物料衡算求取平衡有机相浓度的相对偏差在 3%以内.

2　结果与讨论

2.1　络合萃取剂中三烷基胺（7301）的含量对相平衡分配系数的影响

图 1 和图 2 分别为不同含量的 7301＋正辛醇络合萃取剂萃取对甲基苯磺酸和磺基水杨酸的平衡分配系数曲线（x：平衡水相中溶质浓度，mol·l^{-1}，D：相平衡分配系数，有机相溶质浓度与水相溶质浓度之比）. 由此可见，无论是对甲基苯磺酸还是磺基水杨酸，7301 可提供相当高的相平衡分配系数 D，而且其 D 值随平衡水相浓度及络合溶剂中 7301 含量的增加而增大，说明了作为强 Lewis 碱的叔胺的络合作用.

从图 1 还可以看出，当 7301 的含量继续增加时，对甲基苯磺酸在高浓度范围内的 D 值有所下降. 这是因为随着络合剂浓度的增大，一方面，萃取剂的络合作用增强；另一方面，由于稀释剂含量的减少，稀释剂对 7301 同对甲基苯磺酸萃合物的助溶作用下降. 这两个方面综合作用的效果，使对甲基苯磺酸在高浓度区的平衡分配系数下降.

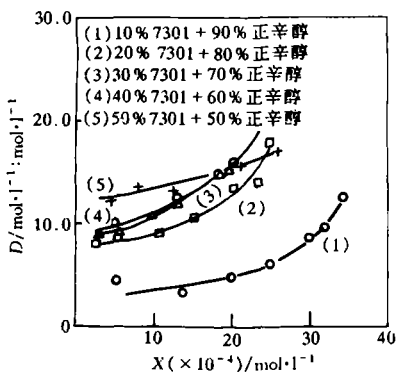

图 1　不同含量 7301＋正辛醇溶剂萃取对甲基苯磺酸的分配系数

Fig. 1　Distribution ratios D for extraction of p-toluenesulphonic acid from aqueous solution into a tertiary amine (7301) (in octanol)

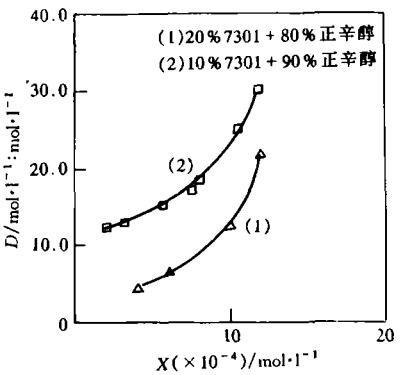

图 2　不同含量 7301＋正辛醇溶剂萃取磺基水杨酸的分配系数

Fig. 2　Distribution ratios D for extraction of sulphosalicylic acid from aqueous solution into a tertiary amine (7301) (in octanol)

2.2　稀释剂的种类对相平衡分配系数的影响

图 3 为在相同的 7301 组成比例下分别以极性溶剂（正辛醇、氯仿）和非极性溶剂（四氯化碳、煤油）为稀释剂萃取对甲基苯磺酸的相平衡分配系数. 与非极性溶剂四氯化碳和煤油相比，以极性溶剂氯仿、正辛醇为稀释剂的络合萃取剂提供的相平衡分配系数 D 值要大得多.

稀释剂在络合萃取过程中的作用可以概括为两个方面：溶解络合剂与溶质间形成的络合物；物理萃取溶质. 稀释剂本身对于待分离溶质具有一定的物理萃取作用，这种物

理萃取作用的大小与溶质的亲油性有关. 由于有机磺酸类化合物属强 Lewis 酸性物质，其在水中活度系数小，因此，稀释剂对它们的物理萃取能力较差.

由于氯仿、正辛醇的极性比四氯化碳和煤油强得多，对 7301 与对甲基苯磺酸的络合物具有更好的溶解能力. 另外，氯仿中的—H 和正辛醇羟基上的—H 均可能与萃合物的磺酸基中 S═O 上的氧形成氢键，对萃合物提供更为稳定的环境，使得对甲基苯磺酸更为顺利地实现相转移. 一般而言，稀释剂的极性愈强，对甲基苯磺酸的分配系数愈大. 实验结果表明，各种稀释剂组成的溶剂体系对对甲基苯磺酸提供的萃取分配系数大小顺序为：氯仿＞正辛醇＞四氯化碳＞煤油.

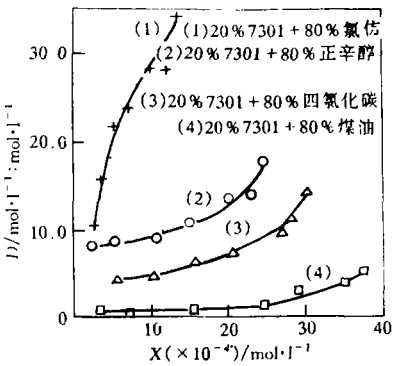

图 3 稀释剂对萃取对甲基苯磺酸的影响

Fig. 3 Effect of diluents on distribution ratio for extraction of *p*-toluenesuphonic acid

同时，在实验中，发现惰性稀释剂四氯化碳和煤油组成的萃取溶剂萃取对甲基苯磺酸、磺基水杨酸过程中，在高浓度区有第三相出现. 因此，为了避免第三相的出现，提高络合溶剂的分离效果，同时考虑到调节萃取剂的物性、降低萃取剂的水中溶解度，本文建议采用 7301＋正辛醇＋煤油溶剂体系来分离和回收水溶液中有机磺酸类化合物.

2.3 溶质种类对相平衡分配系数的影响

从图 4、图 5 可以看出，无论是 7301＋煤油体系还是 7301＋正辛醇体系，萃取磺基水杨酸的分配系数要大于萃取对甲基苯磺酸的分配系数.

溶质亲油性和酸性（pK_a）是影响络合萃取平衡分配系数两个重要因素. 对甲基苯磺

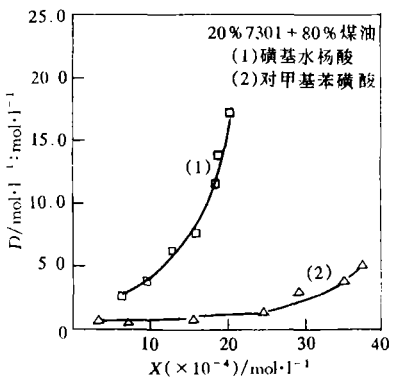

图 4 20%7301＋80%煤油萃取有机磺酸稀溶液的平衡分配系数

Fig. 4 Distribution ratio *D* for extraction of sulphonic acids with 20% tertiary amine (7301) +80% kerosene

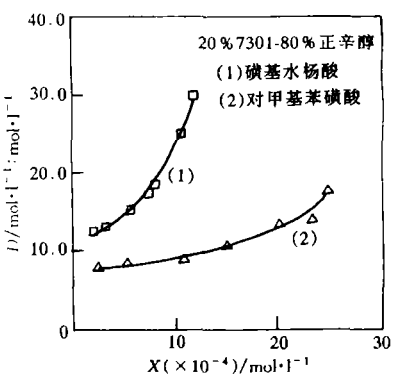

图 5 20%7301＋80%正辛醇萃取有机磺酸稀溶液的平衡分配系数

Fig. 5 Distribution ratio *D* for extraction of sulphonic acids with 20% tertiary amine (7301) +80% octanol

酸和磺基水杨酸的亲水性强，而亲油性差. 它们属于 Lewis 酸性物质，Lewis 碱 7301 对于酸性较强（即 pK_a 值较小）的酸可提供更高的分配系数. 从结构分析来看，苯磺酸的苯环上取代推电子基—CH_3 构成甲基苯磺酸，取代拉电子基—OH 和—COOH 构成磺基水杨酸. 根据诱导效应和场效应的概念可以分析得出，甲基苯磺酸的酸性弱些，磺基水杨酸的酸性则要强些. 测定相同摩尔浓度的对甲基苯磺酸溶液和磺基水杨酸溶液的 pH 值的结果表明，后者的酸性要比前者强. 例如，当浓度为 0.0291mol·l^{-1}时，磺基水杨酸溶液和对甲基苯磺酸溶液的 pH 值分别为 1.48，2.04. 由此可见，磺基水杨酸的酸性要比对甲基苯磺酸的强. 因此，7301 对前者提供的分配系数要比后者高.

2.4　溶液 pH 值对萃取平衡分配系数的影响

图 6 给出了对甲基苯磺酸溶液的初始 pH 值与萃取平衡分配系数的关系曲线（溶质的初始浓度为 0.0291mol·l^{-1}）. 十分明显，pH 值是影响 7301 络合萃取有机磺酸化合物的重要因素. 初始 pH 值为 1.19，2.04 和 3.61 时，20%7301+80%正辛醇萃取对甲基苯磺酸的分配系数分别为 105.2，13.5，1.68. 叔胺类络合剂是由于其与分子形态的 Lewis 酸生成络合物，实现相转移而达到分离目的的. 对甲基苯磺酸在水中存在离解平衡，它的离解程度明显受溶液 pH 值的影响. 较低的 pH 值下，甲基苯磺酸以分子形式存在的比例较大，容易实现分离. 相反，溶液的 pH 值较高，尤其当 pH>pK_a 时，溶质主要以离子的形式存在，因此，很难采用一般的络合萃取方法进行分离，其分配系数随 pH 值升高而大幅度降低.

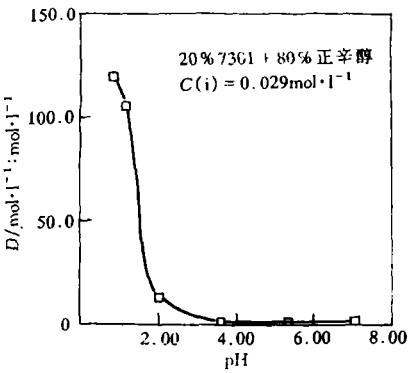

图 6　pH 值对对甲基苯磺酸分配系数的影响

Fig. 6　Effect of pH on distribution ratio for extraction of *p*-toluenesulphonic acid

2.5　萃合比的确定

根据实验中所获得的不同含量 7301＋正辛醇萃取剂萃取对甲基苯磺酸的相平衡分配系数 D 值，采用双对数坐标法，可以推定 7301 与对甲基苯磺酸萃合物的组成. 推定过程中忽略正辛醇对分配系数的贡献.

根据相同平衡水相溶质浓度下（低浓度区）的分配系数 D 值，作 lg$D$—lg [R_3N] 的关系图，得到一斜率近似为 1 的直线. 这一研究结果说明，在低浓区，7301 与对甲基苯磺酸的萃合物组成为 1∶1，即生成 $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot R_3N$.

3　结论

（1）7301 和稀释剂组成的络合萃取剂对有机磺酸类稀溶液可以提供较高的分配系数，随着络合剂含量的增加，相平衡分配系数亦增大.

（2）与隋性稀释剂相比，极性稀释剂的使用不仅可以提高萃取剂对有机磺酸化合物的分配系数，而且可以避免萃取过程中第三相的出现.

(3) pH 值对有机磺酸化合物萃取影响很大，当 pH>pK_a 时，其平衡分配系数大幅度下降.

(4) 叔胺与对甲基苯磺酸的形成络合物组成为 1∶1，即生成 $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot R_3N$.

(5) 叔胺类络合剂对有机磺酸类化合物的络合萃取研究，为探索这一类工业废水的治理和回收途径提供了实验依据.

参 考 文 献

[1] King C J, Handbook of Separation Process Technology. Chap. 15. 1987, John Wiley & Sons, New York

[2] 戴猷元等，基于可逆络合反应的萃取技术. 化工进展，1991，(1)∶30

[3] 王菊思等，芳香化合物的生物降解性研究. 环境科学学报，1995，**15** (4)∶407

[4] 鲁军等，用络合萃取法对磺酸型有机废水进行预处理的研究. 化工环保，1995，(2)∶67

[5] 仉蕾等，萃取法处理萤光废水. 化工环保，1995，(1)∶28

1996 年 12 月 17 日收到.

EXTRACTION OF SULPHONIC ACIDS BY CHEMICAL COMPLEXATION WITH A TERTIARY AMINE(7301) IN ORGANIC DILUENTS

Yang Yiyan *Sun Yan* *Dai Youyuan*

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

Extraction process based on reversible chemical complexation has high capacity and high selectivity for dilute polar orgnic solution. In this paper, extraction of *p*-toluenesulphonic acid, sulphosalicylic acid with a tertiary amine (7301) in octanol, $CHCl_3$, CCl_4 or kerosene has been studied. The effects of diluents, pH and concentration of a tertiary amine(7301) on the distribution ratio D have been investigated. The composition of complex has been determined.

Keyword: extraction by complexation, *p*-toluenesulphonic acid, sulphosalicylic acid, a tertiary amine (7301).