

二(2-乙基己基)磷酸络合萃取 邻氨基苯酚的机理^①

崔节虎^② 杜秀红^a 郑宾国 王香平 刘军坛

(郑州航空工业管理学院土建学院环境工程教研室 郑州市大学中路 2 号 450015)

^a(河南职工医学院 郑州市 451191)

摘 要 在二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)络合萃取邻氨基苯酚(OAP)实验中,研究了稀释剂种类、溶液的初始 pH 值等因素对 OAP 稀溶液分配比(D)的影响。溶液的初始 pH 值对萃取结果影响较大,当初始 pH 值在 $pK a_1$ 和 $pK a_2$ 之间时,分配比出现峰值;二(2-乙基己基)磷酸主要是通过离子缔合和质子交换来实现萃取的,而稀释剂则主要是物理萃取,在同一浓度下,二(2-乙基己基)磷酸的萃取能力随稀释剂的极性增大而提高,极性环境优于惰性稀释剂环境。红外光谱分析证明萃取过程存在离子交换和离子缔合反应。

关键词 络合萃取, 邻氨基苯酚, 二(2-乙基己基)磷酸。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)02-0177-05

1 引言

络合萃取是 20 世纪 80 年代后期,美国加州大学 King C. J. 教授提出的一种基于可逆络合反应萃取分离极性有机物的新方法,由于其化学键能一般在 10—60 kJ/mol,既能形成络合物,实现相转移,又能使络合剂在反萃时容易再生。因此该方法既保留了化学萃取高效性和高选择性的优点,又克服了其可逆性较差的不足,还吸收了物理萃取操作简便、成本较低、溶质与溶剂能回收利用的显著优点,所以用络合萃取技术分离有机酸、有机碱、两性有机物具有潜在的巨大优势^[1]。尤其是对于工业废水处理和高纯物质的制备具有明显的优势。

近年来,对含单一官能团的 Lewis 酸性和 Lewis 碱性化合物络合萃取研究的报道相对较多,得到了某些指导性的结论^[2-9]。然而此法对两性有机化合物的机理研究相对较少^[10-12]。作者^[13]曾经用二(2-乙基己基)磷酸对对氨基苯酚机理进行了探讨,但对邻氨基苯酚络合萃取机理和结构未见报道。

邻氨基苯酚($H_2N-Ar-OH$, o-aminophenol, 简称 OAP)是一类典型的两性化合物,主要用于染料工业、医药及生物领域。其废水难降解、可生化性差,具有很大的毒性,对环境造成了极大的污染,目前还没有较可行的处理方法,因此采用反应萃取法处理邻氨基苯酚并对其萃取规律性进行探讨,利用红外谱图验证其络合萃取机理,为该类废水处理提供理论依据。

① 郑州航院青年基础项目(Q07E025)

② 联系人, 电话: (0371) 61336649; E-mail: cuijiehu@163.com

作者简介: 崔节虎(1975—),男,河南省濮阳市人,讲师,硕士,主要从事分析化学及环境监测研究。

收稿日期: 2008-08-09; 接受日期: 2008-08-25

2 实验部分

2.1 药品及仪器

二(2-乙基己基)磷酸,工业品,德国 Fluka 公司,结构式 $[(C_4H_9C_2H_5CHCH_2O)_2P(O)OH]$;煤油为磺化煤油(因市售煤油含有活泼烯烃及少量含氮碱性化合物等杂质,所以,使用前需用浓硫酸除去),经测定其密度为 $0.78g/cm^3$ 。氢氧化钠、浓硫酸、异辛醇,均为分析纯。SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海医疗器械厂);UV-250 紫外分光光度计(日本岛津公司);HI9321 精密 pH 计(意大利哈纳公司);AVATAR 360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

2.2 实验方法

将 D2EHPA 分别配制成不同体系(D2EHPA-煤油, D2EHPA-异辛醇)、不同浓度(按 D2EHPA 所占的体积比配制: 10%, 20%, 30%, 50%, 100%) 的萃取剂。取 25.00mL 浓度为 $2.29 \times 10^{-3} mol/L$ 的 OAP, 用氢氧化钠水溶液或硫酸水溶液调节其 pH 值, 然后与萃取剂按油水相比为 1:1 混合, 置于恒温水浴摇床中, 在 $25^\circ C$ 、振荡频率为 $200r \cdot min^{-1}$ 时振荡 60min。静止分相后, 取水相测定其平衡 pH 值, 并用紫外分光光度计测其残留 OAP 的浓度, 有机相中 OAP 的浓度由物料衡算求得。实验证明, 该方法误差在 2% 之内。

3 结果与讨论

3.1 邻氨基酚的三种不同存在状态

OAP 分子含有一个羟基和一个氨基, 表现出 Lewis 酸碱两性, 其 $pK_{a1} = 4.74$, $pK_{a2} = 9.66$ 。在水溶液中存在三种形态: H_3N^+ArOH , H_2NArOH , H_2NArO^- (分别表示为 HA^+ , HA , A^-), 在不同 pH 值下, OAP 的存在形式可由图 1 所示, 从图 1 可以看出, 溶液的 pH 值的变化直接影响到 OAP 的存在状态。当 $pH < pK_{a1}$ 时, HA^+ 居多; $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ 时 A 居多; 而当 $pH > pK_{a2}$ 时, 所占比例较大。在某一 pH 下 OAP 的三种存在形式所占摩尔分数不同, 这将直接影响到对其的萃取行为及萃取机理。为此研究萃取机理和萃合物的结构对萃取反应来说非常重要。

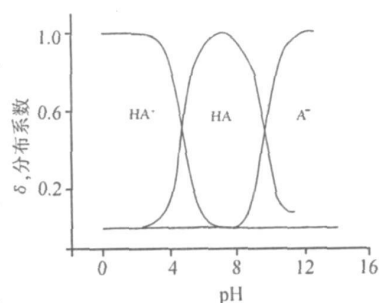


图 1 邻氨基酚在不同 pH 值下存在状态

3.2 pH 值对萃取分配比的影响

按实验方法, 改变不同的 pH 值, 以煤油和异辛醇为稀释剂, 分别测定萃取剂 D2EHPA 体积分数 ϕ 为 10%, 20% 30%, 50%, 100% 时萃取 OAP 的分配比, 结果见图 2 和图 3, 可以看出, 随着 pH 值的增加, 分配比 D 出现一个峰值, 其峰值分配比 D_{max} 大致出现在 pK_{a1} 和 pK_{a2} 范围内。即出现在溶液中的中性分子摩尔分数最大对应的 pH 区域。这说明 D2EHPA 主要与 OAP 的中性分子发生作用。

一般来说, 萃取剂的萃取能力不仅与平衡 pH 值(pH_{eq})有关, 还与初始 pH 值(pH_{in})有关, 尤其在萃取分离工业应用中, 需了解初始 pH 值与平衡特性的关系。比较萃取前后体系的平衡 pH 与初始 pH (图 4 和图 5), 不论是 D2EHPA+ 煤油和 D2EHPA+ 异辛醇体系还是纯 D2EHPA 体系, 体系的平衡 pH 都在 2.5—4 之间, 并且和溶液的初始 pH 顺序一致, 这也为进一步的废水处理提供了参考。

3.3 萃取剂浓度和稀释剂种类对分配比的影响

从图 2 和图 3 中, 可以发现, 随着络合剂 D2EHPA 浓度的增加, 其分配比也随之变大, 且在 D2EHPA-异辛醇体系中更为明显。其原因是萃取剂含量的提高, 即反应物浓度增大, 使反应萃取的倾向性变大, 导致萃取能力增加, D 值变大。但 D2EHPA 浓度较高时, 再增大 D2EHPA 浓度, 其 D 值增加缓慢。如当 D2EHPA 浓度从 50% 升到 100% 时, 其分配比增加的幅度, 就不如 D2EHPA 浓度从 10% 到 30% 增大的明显。这可能是由于 D2EHPA 的物性等因素使得有机相环境不利于萃合物的溶解之故。因此在废水处理中, 萃取剂的浓度不宜过高, 在 20%—30% 之间比较适宜。

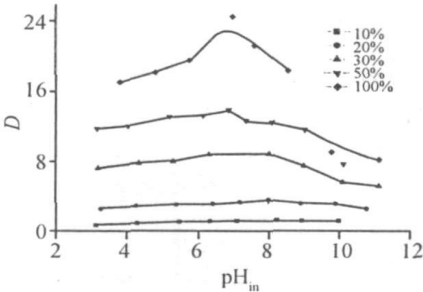


图 2 D2EHPA+ 煤油萃取 OAP 的行为

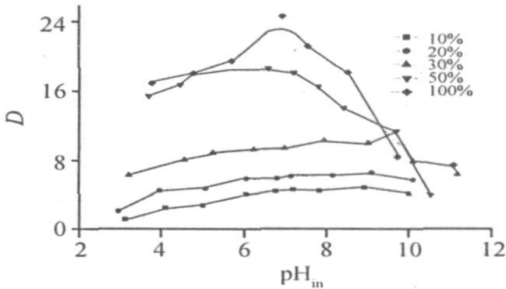


图 3 D2EHPA+ 异辛醇萃取 OAP 的行为

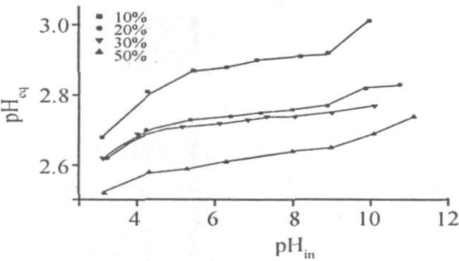


图 4 D2EHPA-煤油体系初始 pH 与平衡 pH 比较

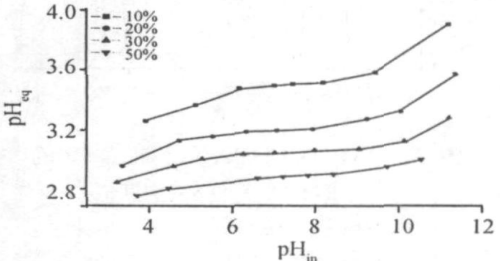


图 5 D2EHPA-异辛醇体系初始 pH 与平衡 pH 比较

一般来说, 稀释剂主要通过稀释剂本身对溶质的物理溶解能力以及稀释剂对于萃合物的溶解能力来实现对萃取平衡的影响。从图 2 和图 3 中可以看出, 极性溶剂异辛醇做稀释剂要比惰性溶剂煤油做稀释剂要好。是因为极性稀释剂在极性环境中能为萃合物提供更好的存在的环境, D2EHPA 与 OAP 形成的离子型萃合物是具有一定的极性的有机离子对, 稀释剂的极性越强, 对极性萃合物的溶解能力越强的缘故。

3.4 络合萃取的红外谱图分析

许多研究者认为, D2EHPA 对有机碱的萃取是按阳离子交换反应进行的(式 2), 体系中 H^+ 的存在会参与同 H_2A^+ 的竞争, 进而影响 H_2A^+ 的萃取。在本文研究的 pH 范围内, 水溶液中三种离子都有, 但由于 D2EHPA 的离解造成的酸性环境, OAP 在水相以 H_2A^+ 、HA 形式为主。

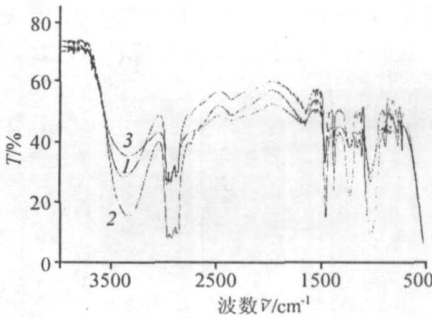


图 6 负载邻氨基酚的红外谱图
(D2EHPA+ 异辛醇)

pH 值在 1—2.97/2.78; 2—7.38/3.07;
3—10.22/3.15。

从图 6 可以看出, 反应萃合物结构的特征峰与体系达到相平衡的 pH 值条件无关。对比水相平

平衡 pH 值在 7.38/3.07 处的有机相样品红外谱图与空白有机相的红外谱图(图 6), 可以看出, 酸性络合剂 D2EHPA 在 1685.0cm^{-1} 处的 P—OH 伸缩振动峰消失, 而在 1653.54cm^{-1} 处出现 —NH_3^+ 非对称伸缩振动峰。证明酸性络合剂 D2EHPA 和 OAP 的 —NH_2 之间存在着较强的离子缔合成盐机制。比较 OAP 与负载 OAP 的有机相红外谱图(图 7), 还可以发现 1637.50cm^{-1} 处的 NH_2 处弯曲振动峰消失, 同时在 1653.54cm^{-1} 处出现 —NH_3^+ 的非对称伸缩振动峰。据文献 [7], 一般与苯环相连的 —NH_3^+ 非对称伸缩应该出现在 1635cm^{-1} 处, 该吸收峰向高波数移动是由于形成的离子缔合物受到离子缔合物中阴离子的影响。

分析 OAP+ D2EHPA+ 正庚烷体系(为了更准确地分析萃合物结构用正庚烷代替煤油)不同水相平衡 pH 值条件下负载 OAP 的有机相红外谱图(图 8), 可以发现红外谱图中反应萃合物结构的特征峰与样品达到相平衡的 pH 值条件同样无关。从图 8 可以看出, 在 1685.0cm^{-1} 处 P—OH 伸缩振动峰, $3600\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 的 —NH_2 伸缩振动峰以及 1604.78cm^{-1} 处 —NH_2 弯曲振动峰消失, 而在 1650cm^{-1} 左右出现微弱 —NH_3^+ 非对称伸缩振动峰。但在 1229.18cm^{-1} 处 P=O 基本没有偏移, 证明反应确实为离子缔合, 而不是氢键缔合。

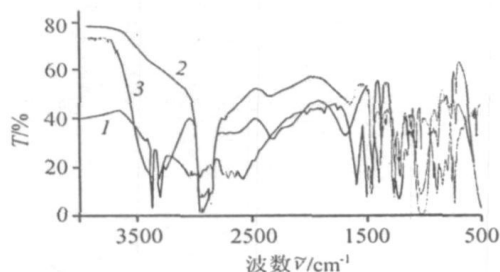


图 7 OAP, D2EHPA 和负载 OAP 的 D2EHPA 的红外谱图

1——OAP; 2——D2EHPA;

3——负载 OAP 的 D2EHPA (pH= 7.38/3.07)

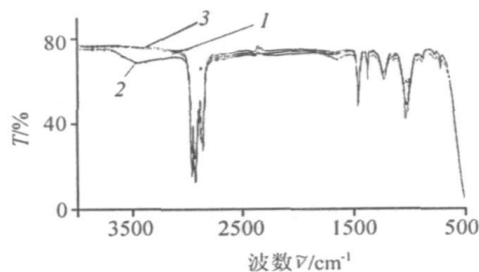


图 8 D2EHPA+ 正庚烷负载邻氨基酚的红外谱图

pH 为 1——3.41/2.57; 2——7.35/2.94;

3——10.26/3.36。

根据以上分析, 可以认为在本文研究的 pH 范围内, D2EHPA 萃取 OAP, 不论在极性或惰性环境下, 同时存在离子交换和离子对成盐反应, 生成相同结构的萃合物。而 A^- 则没有参与反应。也就是说 D2EHPA 与 OAP 的络合主要发生在阳离子 (HA^+) 和中性分子 (A) 之间。若用 $(\text{HP})_2$ 代表 D2EHPA, $(\text{HP})_2$ 代表 D2EHPA 二聚体, 上划线代表有机相中相应的组分, 则络合反应可表示为:



4 结论

D2EHPA 主要与 OAP 的 —NH_2 发生反应, 体系的平衡 pH 值降低, 主要是 D2EHPA 本身离解释放出 H^+ 的缘故; 随着 D2EHPA 浓度的增加, 分配比逐渐增大; 极性环境更有利于络合萃取反应的进行; 红外谱图证明, 萃取反应存在离子交换和离子缔合两种机制, 生成相同结构的萃合物; D2EHPA 主要与 HA^+ 、A 发生络合反应。

参考文献

- [1] 李德亮, 崔节虎, 秦炜. 络合萃取技术在极性有机物稀溶液中的应用进展[J]. 化工进展, 2004, **23**(6): 600—604.
- [2] 李振宇. 三辛胺络合萃取有机羧酸的机理性研究[D]. 北京: 清华大学, 2001.
- [3] 苏海佳, 徐丽莲, 戴猷元. 有机胺类稀溶液的络合萃取[J]. 化工学报, 1997, **48**(6): 713—720.
- [4] 刘阳生, 戴猷元, 王家鼎等. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-苯丙氨酸[J]. 化工学报, 1999, **50**(3): 287—293.
- [5] 刘阳生, 张瑾, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-异亮氨酸的研究[J]. 高校化学工程学报, 2000, **14**(5): 415—419.
- [6] 刘阳生, 张瑾, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取氨基苯甲酸的相平衡分配系数[J]. 高校化学工程学报, 2000, **14**(2): 123—127.
- [7] 刘阳生, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-色氨酸[J]. 化工学报, 2001, **52**(3): 216—221.
- [8] Ihara Y, Kurose S, Koyama T. Extraction of Unprotected Amino Acids by Mixed-Ligand Nickel(II) and Copper(II) Chelates[J]. *Monatshefte für Chemie*, 2001, **132**: 1433—1438.
- [9] 罗学辉, 秦炜, 符钰等. 络合萃取法处理磺酸类染料中间体工业废水的研究[J]. 化学工程, 2003, **31**(2): 51—54.
- [10] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基氧膦萃取对氨基苯酚的性能[J]. 化工学报, 2003, **54**(3): 339—342.
- [11] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基胺与二(2-乙基己基)磷酸协同萃取对氨基苯酚[J]. 化工学报, 2003, **54**(7): 1017—1020.
- [12] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基氧膦与二(2-乙基己基)磷酸协萃对氨基苯酚的研究与应用[J]. 化学工程, 2004, **32**(2): 1—5.
- [13] 崔节虎, 李德亮, 张凌. 二(2-乙基己基)磷酸络合萃取对氨基苯酚[J]. 光谱实验室, 2005, **22**(2): 307—312.

Study on Complexation Extraction Mechanism of *o*-AminophenolCUI Jie-Hu DU Xiu-Hong^a ZHENG Bin-Guo WANG Xiang-Ping LIU Jun-Tan

(Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, P.R. China)

^a(Medical College for Staff and Workers, Zhengzhou 451191, P. R. China)

Abstract Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid was used as the extraction agent for the extraction of *o*-aminophenol in 2-octanol and kerosene. Equilibrium data for active and inactive diluents were obtained at various di(2-ethylhexyl) phosphoric acid concentrations. Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extracted both neutral and positive forms of *o*-aminophenol. A maximum distribution coefficient occurred between pK_{a1} and pK_{a2} . The initial pH values have a large effect on D values, but effects of diluents on D are due to the physics extraction. At the given concentration extractabilities of di(2-ethylhexyl) phosphoric increased as the polarity of diluents agents. By Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) proved that reaction exist it iron-association and iron-exchange reaction existed in process.

Key words Complexation Extraction, *o*-Aminophenol, Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>