

液液萃取技术在低浓度乙醇水溶液样品检测前处理中的应用

雷志刚, 温翠萍, 李群生, 朱吉钦, 吴晓华, 赵宇静

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用液液萃取技术浓缩水中的低浓度乙醇后, 用气相色谱法进行测定。首先优化以甲基叔丁基醚(MTBE)为萃取剂的萃取条件: 初始乙醇溶液的质量分数 $w_{in} = 1.032\%$ 、水相与有机相的体积比 5:1, 萃取温度 291.2 K, 搅拌速度为 200 r/min。在此基础上, 分别加入固体无机盐和离子液体强化液液萃取过程, 结果表明固体无机盐 K_2CO_3 的盐效应最为明显; 随着盐浓度的增加, 萃取后有机相中乙醇的质量分数 w_o 也随之增大, 从而实现了对乙醇水溶液的显著浓缩作用。盐效应的分离机理进一步通过红外光谱分析和量子化学计算, 从分子结构和分子间相互作用力方面进行解释, 因而实验、理论分析和计算结果保持一致。该样品检测前处理方法具有重现性好、准确度高、快速、简便的特点, 且无工业放大效应, 为分析水中低浓度有机物提供参考价值。本文将化工分离过程强化技术应用于样品检测前处理中, 体现了化学工程与分析化学的跨学科结合。

关键词: 样品前处理; 液液萃取; 分离过程强化; 傅里叶红外; 量子化学计算

中图分类号: TQ028.4; O652.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0053-05

Application of liquid-liquid extraction in sample pretreatment of aqueous solutions containing low-concentration ethanol

LEI Zhi-gang, WEN Cui-ping, LI Qun-sheng, ZHU Ji-qin, WU Xiao-hua, ZHAO Yu-jing

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Low-concentration ethanol in aqueous solutions is firstly concentrated by liquid-liquid extraction technique and then is detected with gas chromatography (GC) method. The operating conditions affecting extraction process using MTBE as the separating agent, are investigated and optimized as follows: 1.032% of initial aqueous ethanol concentration, 5:1 of phase volume ratio, 291.2 K of extraction temperature, 200 r/min of stirring speed. On this basis, the solid salts or ionic liquids are added to the mixture to intensify the conventional liquid-liquid extraction process. It is found that the salting effect of K_2CO_3 is the highest among all the salts investigated. As the salt concentration increasing, the ethanol concentration in the organic phase w_o also increases. The separation mechanism of salting effect is explained from the molecular structure and interaction force by means of FT-IR spectrometry and quantum chemistry calculations. This sample pretreatment method is of good reproducibility, high accuracy, quickness and simplicity, and has no scale-up effect, providing reference values for determination of low concentration organic substances in aqueous solution. This work applies the separation process intensification techniques to sample pretreatment, and thus brings about the combination of interdisciplinary fields between chemical engineering and analytical chemistry.

Key words: sample pretreatment; liquid-liquid extraction; separation process intensification; fourier transform infrared (FT-IR); quantum chemistry calculation

水中低浓度有机物的检测分析主要面向两方面: 一是在环境科学领域中水中优先控制污染物的检测^[1-3]; 二是在运动科学领域中竞技体育运动员可能服用的兴奋剂检测^[4-6]。这些有机物的结构特征包括含苯环和氮原子的弱极性分子如苯胺等, 以及极性较强的分子如乙醇等。但它们共同的特点是: 在水体(或尿样)中浓度很低, 有时难以达到分析仪器的最低检出限, 因而常需对样品进行浓缩前处理。因为极性较强的分子如乙醇与水之间的亲和

力大于弱极性分子如苯胺与水之间的亲和力, 所以前者的分离难度较大。已知少量的乙醇可使人神经兴奋, 故它一直被列为体育运动中的兴奋剂, 即使被检出的浓度很低, 也属于外源型兴奋剂^[6]。因此, 建立简单易行、高效的低浓度乙醇水溶液样品检测前处理技术至关重要。

液液萃取是一种从水溶液中提取、分离和浓缩有用物质的分离技术, 具有操作简单快速、方法稳定、回收率高、准确度高、成本低等优点, 尤其适用于

收稿日期: 2010-11-11

基金项目: 霍英东教育基金会青年教师基金项目(111074); 中央高校基本科研业务费专项资金(ZZ1002); 国家自然科学基金面上项目(20706005)

作者简介: 雷志刚(1973-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化工过程强化的研究, 010-64433695, leizhg@mail.buct.edu.cn。

实验室研究^[7]。其中,萃取剂 MTBE 已被广泛应用于低浓度有机物水溶液样品检测前处理^[5,8],但其液液萃取分离规律尚未系统研究,尤其是强化 MTBE 萃取过程的方法目前还是空白。笔者将化工分离过程强化技术应用于样品检测前处理之中,建立了以 MTBE 为萃取剂对水中低浓度乙醇进行浓缩的液液萃取方法,并进一步强化萃取过程,优化操作条件。由于水与乙醇的分离机理同水与其他有机物的分离机理相似,因此研究结果也可推广到水中其他优先控制污染物和兴奋剂的分析检测。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

乙醇、MTBE、NaCl、NaBr、NaI、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、乙酸钾(KAc),均为分析纯;离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM][Ac])、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([BMIM][Ac])、1-辛基-3-甲基咪唑醋酸盐([OMIM][Ac])由河北师范大学提供;实验用水为去离子水。江苏太仓市实验设备厂 THZ-C 型恒温振荡器;北京中亚气体仪器研究所 SPGH-300 高纯氢发生器;北京东西分析仪器有限公司 GC4000A Series 气相色谱仪;Nicolet Nexus 670 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)。

1.2 色谱条件

AT.PONA 毛细管(50 m × 0.20 mm, I. D. × 0.50 μm)色谱柱;氢火焰检测器(FID),检测限为 3×10^{-11} g/s;柱温:100℃;汽化室温度:150℃;氢焰温度:150℃;氮气作为载气,流量为 40 mL/min;空气流量为 400 mL/min;氢气流为 30 mL/min;空气流量为 400 mL/min;进样量:0.4 μL。

1.3 实验步骤及分析方法

以去离子水为溶剂配置初始质量分数为 1.032% 的乙醇水溶液,取适量此溶液置于 50 mL 锥形瓶中。当利用盐效应强化萃取过程时,固体无机盐或离子液体按一定比例加入。待盐与水溶液完全互溶,将萃取剂 MTBE 按 5:1 相比(水相 V_a 与有机相 V_o 的体积比,下同)加入锥形瓶中,放于恒温振荡器内,在转速为 200 r/min 的条件下,振摇 30 min,静置分层。萃取达到平衡后,用移液管取上层有机相约 1 mL 于色谱取样瓶中,用 FID 气相色谱仪检测上层有机相中乙醇的质量分数 w_o (%),进而评价不同条件下的萃取效果。

2 结果与讨论

2.1 MTBE 萃取条件的优化

2.1.1 乙醇水溶液的初始质量分数

配制初始乙醇质量分数 w_{in} 分别为 0.801%、1.032%、2.005%、3.003%、4.006%、5.004% 的水溶液,采用 MTBE 萃取剂进行液液萃取,探讨溶液初始质量分数对萃取效果的影响,实验结果如图 1 所示。

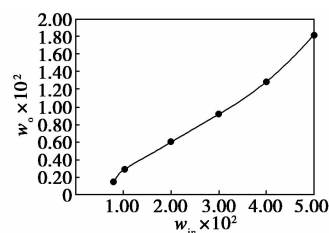


图 1 乙醇初始质量分数 w_{in} 对萃取后有机相中乙醇质量分数 w_o 的影响

由图 1 可知,随着水溶液中乙醇浓度的增大,萃取后有机相中的乙醇浓度逐渐增大,表明 MTBE 可以将水中的乙醇萃取出来。但萃取后有机相中乙醇浓度均小于乙醇初始溶液浓度。这可能是由于 MTBE 分子中的 C—O—C 醚键和饱和烷基相连,没有活泼氢原子,分子之间难以形成氢键,它与乙醇分子之间只具有范德华力。而乙醇与水同为极性分子,且乙醇分子和水分子里都有羟基,可以在两个羟基之间形成氢键,分子间作用力比范德华力强,从而使乙醇与水具有相似相溶性。由于 MTBE 对乙醇分子不如水对乙醇分子的作用力强,所以,它不能对水中的乙醇达到理想的萃取效果。另一种解释为:由于醇是介于 Lewis 酸碱之间的两性物质,且具有强亲水性,因此使得液液萃取的分离效果不是很理想^[9]。

2.1.2 萃取相比

考察相比为 1:1、3:1、5:1、7:1、9:1、10:1 时,MTBE 对水中乙醇浓缩的萃取效果。随着相比的

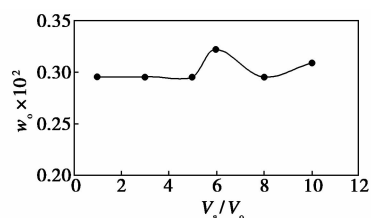


图 2 萃取相比对萃取后有机相中乙醇质量分数 w_o 的影响

增大,萃取后有机相中乙醇的质量分数 w_0 。差别并不大(见图2),因此可以不考虑相比对萃取效果的影响。在以后的液液萃取操作中,当相比不小于 5:1 时,水相和有机相分层明显,取上层液也较方便,故选定 5:1 为操作相比。

2.1.3 萃取温度的选择

考察温度分别为 16、20、25、33、41、49℃ 时对萃取效果的影响,结果如图 3 所示。随着温度的升高,萃取后有机相中乙醇的质量分数 w_0 增大,即增加温度有利于乙醇从水相迁移到有机相中,但同时可能会造成萃取剂和乙醇的大量挥发。另一方面,这也说明了 MTBE 从水中萃取乙醇的过程为吸热过程。

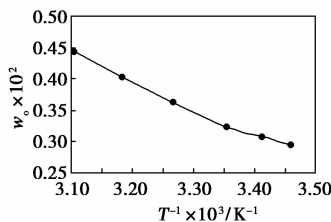
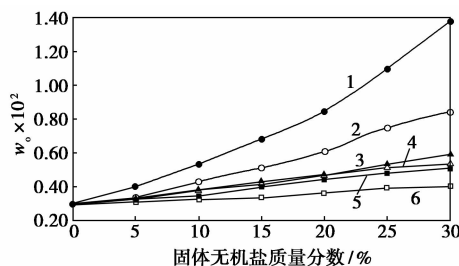


图3 萃取温度对萃取后有机相中乙醇质量分数 w_0 的影响

2.2 萃取过程强化

2.2.1 固体无机盐萃取强化

在上述优化条件下,考察添加固体无机盐 NaCl、NaBr、NaI、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、KAc 对 MTBE 萃取乙醇过程的强化效果。实验结果表明(如图 4 所示),6 种固体无机盐对 MTBE 从水溶液中萃取乙醇盐效应的大小顺序为: $K_2CO_3 > NaCl > KHCO_3 > KAc > NaBr > NaI$ 。实验结果符合 Hofmeister 序列规则^[10-11],同时也说明了阴阳离子半径以及离子价态也对水合作用的强弱有影响。



1— K_2CO_3 ; 2—NaCl; 3— $KHCO_3$; 4—KAc; 5—NaBr; 6—NaI

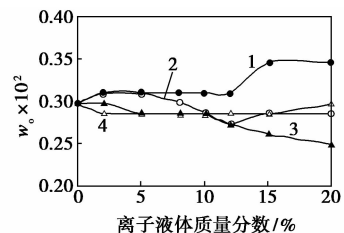
图4 固体无机盐的加入量对萃取后有机相中乙醇质量分数 w_0 的影响

所有固体无机盐均可提高萃取后有机相中乙醇的质量分数 w_0 ,且随着盐浓度的提高, w_0 增加的也越明显。但是, K_2CO_3 不仅体现出最强的盐效应,而

且 w_0 增加的斜率最大,从而实现对乙醇水溶液的显著浓缩作用。

2.2.2 离子液体萃取强化

离子液体是在室温或接近室温下以液体状态存在、由有机阳离子和无机阴离子组成的有机熔融盐。它具有不挥发、不易燃、热稳定性好、绿色安全、环境友好等优点,近年来在萃取分离领域具有广泛的应用^[12-16]。与固体无机盐相对比,考察了添加离子液体 [EMIM][BF_4]、[EMIM][Ac]、[BMIM][Ac]、[OMIM][Ac] 对 MTBE 从水溶液中萃取乙醇的强化效果。实验结果表明(如图 5 所示),离子液体盐效应的大小顺序为: [EMIM][Ac] > [EMIM][BF_4] ≈ [BMIM][Ac] > [OMIM][Ac]。这可能是由于随着咪唑环上烷基碳链长度的增加,由 C_2 到 C_8 ,离子液体的极性降低,疏水性增强;另一方面,按离子液体的分子结构特征,阳离子咪唑环上的 H 原子与阴离子中的原子存在氢键作用,随着阳离子上烷基碳链的增长,其产生的空间位阻效应增大,当水分子与离子液体作用时,空间位阻效应阻碍了两者的相互作用,从而导致萃取效果随着烷基链的增长而降低。对于阳离子相同、阴离子不同的咪唑盐离子液体,亲水性强的阴离子萃取效果好;对于阳离子不同、阴离子相同的醋酸盐离子液体,阳离子上烷基碳链的长度以及分子体积的大小决定其萃取效果的高低。所得的实验结果符合 Hofmeister 序列,即体积较大的单价离子的盐效应也较差^[17]。因此,最优的离子液体具有分子体积小、咪唑环上烷基碳链短的结构特征。此外,与固体无机盐相比,加入 [EMIM][BF_4]、[EMIM][Ac]、[BMIM][Ac] 和 [OMIM][Ac] 4 种离子液体的盐效应并不明显,不能达到与固体无机盐相似的浓缩效果。



1—[EMIM][Ac]; 2—[BMIM][Ac]; 3—[EMIM][BF_4]; 4—[OMIM][Ac]

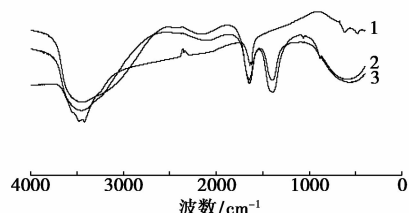
图5 离子液体的加入量对萃取后有机相中乙醇质量分数 w_0 的影响

2.3 红外光谱分析

为进一步研究盐效应的分离机理,对用 K_2CO_3 、

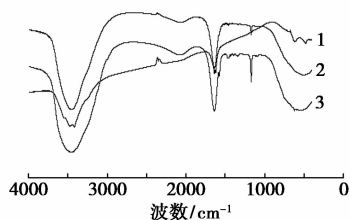
[EMIM][Ac]和[OMIM][Ac]盐效应强化的萃取体系,取水相进行傅里叶红外光谱分析,并将其谱学分析结果与传统的 MTBE 液液萃取体系对比。

图 6 表明, K_2CO_3 的加入将导致 $3\ 500\ cm^{-1}$ 附近的羟基 O—H 伸缩振动吸收峰变宽,同时向高波数方向移动,且随着 K_2CO_3 加入量的增加,这种趋势越来越明显。主要原因是由于 K_2CO_3 与水分子之间形成氢键,两者之间的相互作用力强,从而减弱了乙醇和水分子之间的缔合作用,促使溶质从水相向有机相中的分离浓缩。因此, K_2CO_3 的加入可以实现乙醇从水相向有机相中的显著浓缩,并且水相中 K_2CO_3 浓度越高,分离强化效果越明显。由图 7 和图 8 可见,水相中 [EMIM][Ac] 加入的质量分数从 10% 增大到 20% 时,乙醇的羟基吸收峰变宽,



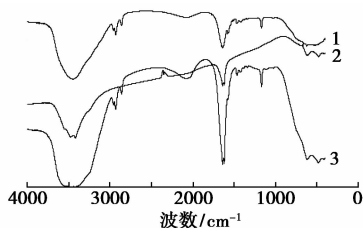
1—不加盐;2—质量分数 10% 的 K_2CO_3 ;
3—质量分数 30% 的 K_2CO_3

图 6 K_2CO_3 萃取强化后水相的红外光谱图



1—不加盐;2—质量分数 10% 的 [EMIM][Ac];
3—质量分数 20% 的 [EMIM][Ac]

图 7 [EMIM][Ac] 萃取强化后水相的
红外光谱图



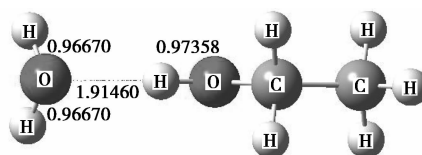
1—质量分数 20% 的 [OMIM][Ac];2—不加盐;
3—质量分数 10% 的 [OMIM][Ac]

图 8 [OMIM][Ac] 萃取强化后水相的
红外光谱图

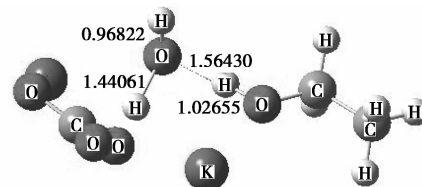
羟基的吸收变强,这表明乙醇与水分子之间缔合的氢键变弱,有利于乙醇分子被萃取到有机相中。而对于 [OMIM][Ac],乙醇的羟基吸收峰变窄,羟基的吸收变弱,乙醇与水分子之间缔合的氢键变强,水中游离的乙醇分子减少,不利于乙醇分子被萃取到有机相中。

2.4 量子化学计算研究

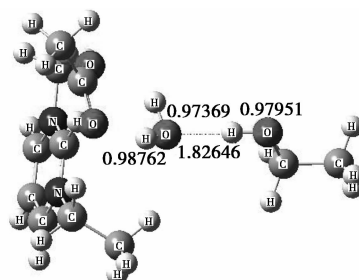
以量子化学理论计算为基础,采用密度泛函最常用的计算方法 B3LYP/6-31g,利用 GAUSSIAN 03 计算软件^[18-20],对所研究的盐和和被分离体系进行优化模拟,探讨加盐强化前后体系的结合能以及体系分子间结构的变化。计算结果表明:如图 9(a)和图 9(b)所示, K_2CO_3 加入后,水分子中 O—H 键长变长,由 $(0.96670, 0.96670)\ \text{\AA}$ 增长至 $(0.96822, 1.44061)\ \text{\AA}$;而乙醇分子中 O—H 键长也变长,由



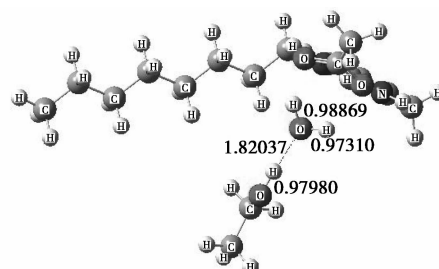
(a) 水 + 乙醇



(b) 水 + 乙醇 + K_2CO_3



(c) 水 + 乙醇 + [EMIM][Ac]



(d) 水 + 乙醇 + [OMIM][Ac]

图 9 量子化学计算优化的分子结构

0.97358 Å 变化为 1.02655 Å。如图 9(c) 和图 9(d) 所示,离子液体加入后,水分子中 O—H 键长增长,而乙醇分子中 O—H 键长无明显变化。对于 [EMIM][Ac],水分子中 O—H 键长由 (0.96670, 0.96670) Å 变化至 (0.97369, 0.98762) Å,乙醇分子中 O—H 键长由 0.97358 Å 变化至 0.97951 Å;对于 [OMIM][Ac],水分子中 O—H 键长由 (0.96670, 0.96670) Å 变化至 (0.97310, 0.98869) Å,乙醇分子中 O—H 键长由 0.97358 Å 变化至 0.97980 Å。水分子中 O—H 键长变化的程度表明体系内氢键作用的强弱,其结果与红外光谱图中羟基 OH—伸缩振动的变化趋势保持一致。

各体系结合能的计算结果如表 1。 K_2CO_3 与水的强结合能为 -158.98584 kJ/mol,其绝对值远大于乙醇与水的结合能 -24.55604 kJ/mol,说明水相中大部分水分子被 K_2CO_3 束缚,使得乙醇分子易于向有机相迁移,对水相中低浓度乙醇的富集浓缩起到明显的强化效果。因此,固体无机盐 K_2CO_3 的盐效应最为明显。研究结果从实验、理论分析和计算三方面都保持一致。

表 1 含盐、水、乙醇体系的结合能

体系	结合能/ kJ·mol ⁻¹	体系	结合能/ kJ·mol ⁻¹
K_2CO_3 + 水	-158.98584	K_2CO_3 + 乙醇	-160.45743
[EMIM][Ac] + 水	-27.79013	[EMIM][Ac] + 乙醇	-28.83167
[OMIM][Ac] + 水	-53.56200	[OMIM][Ac] + 乙醇	-58.19368
水 + 乙醇	-24.55604	[EMIM][Ac] + 水 + 乙醇	-35.45554
K_2CO_3 + 水 + 乙醇	-85.83810	[OMIM][Ac] + 水 + 乙醇	-30.18879

参考文献

- [1] 周文敏,付德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究,1991,4(6):31-33.
- [2] Kataoka H. Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis[J]. Journal of Chromatography A,1996,733(1/2):19-34.
- [3] Zhu J P, Aikawa B. Determination of aniline and related mono-aromatic amines in indoor air in selected Canadian residences by a modified thermal desorption GC/MS method[J]. Environment International,2004,30(2):135-143.
- [4] 杨树民. 兴奋剂与兴奋剂检测[J]. 大学化学,2008,23(2):13-21.
- [5] Lei Z G, Chen B H, Li C Y. COSMO-RS modeling on the extraction of simulant drugs from urine sample by the double actions of supercritical carbon dioxide and ionic liquid[J]. Chemical Engineering Science,2007,62(15):3940-3950.
- [6] 柴国墟. 化工百科全书[M]. 北京:化学工业出版社,1998:425-436.
- [7] 余益军,苏冠勇,林汉华,等. 阳离子表面活性剂 Aliquat 336 对水中双酚 A 的浊点萃取及作用机制[J]. 分析化学,2009,37(12):1717-1721.
- [8] 魏建荣,姜丽娟,韩志宇. 液-液萃取气相色谱法测定饮用水中消毒副产物检测方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2004,10(5):542-543.
- [9] 齐江,戴猷元. 醇类稀溶液溶剂萃取的盐效应[J]. 清华大学学报,2000,40(6):6-8.
- [10] Hofmeister F. Zur lehre von der wirkung der salze;Zweite mittheilung[J]. Arch Exp Pathol Pharmacol,1888,24(1):247-260.
- [11] Zhang Y J, Cremer P S. Interactions between macromolecules and ions;the Hofmeister series[J]. Current Opinion in Chemical Biology,2006,10(6):658-663.
- [12] Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Reviews,1999,99(8):2071-2084.
- [13] Lei Z G, Arlt W, Wasserscheid P. Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria,2006,241(1/2):290-299.
- [14] 孙楠,姬登祥,宋旭东,等. 咪唑类 [PF₆]⁻ 型离子液体萃取胺类化合物[J]. 环境工程学报,2009,3(8):1399-1404.
- [15] Marsh K N, Boxall J A, Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures; A review[J]. Fluid Phase Equilibria,2004,219(1):93-98.
- [16] Lei Z G, Chen B H, Li C Y, et al. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids[J]. Chemical Reviews,2008,108(4):1419-1455.
- [17] Collins K D. Ions from the Hofmeister series and osmolytes; Effects on proteins in solution and in the crystallization process[J]. Methods,2004,34(3):300-311.
- [18] 徐光宪,黎乐民,王德民. 量子化学基本原理和从头计算法[M]. 北京:科学出版社,1999:1-99.
- [19] Yang J, Zheng A M, Zhang M J, et al. Brønsted and Lewis acidity of the BF₃/γ-Al₂O₃ alkylation catalyst as revealed by solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2005,109(27):13124-13131.
- [20] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical Review B,1988,37(2):785-789. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。