

知识介绍

浊点萃取技术及其在分离过程中的应用

黄焱, 秦炜, 戴猷元

(清华大学化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 浊点萃取(CPE)技术是一种新型的环境友好的溶质富集和分离方法,其应用领域已经自最初的样品分析扩展到大规模的分选过程如水处理和生物产品提取。与传统的溶剂萃取技术相比,该技术具有快速、高效、简便、无需大量有机溶剂等特点。本文简要介绍了浊点萃取技术机理研究的新进展和近期报道的分离过程中的应用。

关键词: 浊点萃取技术;表面活性剂;水处理

中图分类号: TQ028.96

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0307-03

Cloud point extraction and its application in separation process

HUANG Yan, QIN Wei, DAI You-yuan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The cloud point extraction (CPE) is an alternative environmental benign separation process. The applications of CPE have extended from preconcentration of solute in sample analysis to large-scale processes such as water treatment and biomaterial separation. CPE is faster, more efficient than the traditional solvent extraction, with simpler sample manipulation. This review describes the principles and latest reports of large-scale CPE processes.

Key words: cloud point extraction; surfactant; water treatment

浊点萃取技术是利用表面活性剂溶液的增溶(solubilization)和分相(phase separation)实现溶质富集和分离的技术。与传统的溶剂萃取过程相比,浊点萃取无需使用大量的有机溶剂,易于操作,对环境的影响较小,能够保护被萃取物质的原有特性(比如生物大分子的活性),同时能够提供很高的富集倍数和提取率,是一种新型、环境友好、高效率的分离技术。作为一种样品前处理方法,目前浊点萃取广泛应用于分析领域,而同时作为一种易于放大、环境友好的分离方法,浊点萃取在水处理和生物物质提取等大规模分离过程中具有潜力。

1 浊点萃取技术

1.1 表面活性剂胶束增溶规律

表面活性剂溶液对于疏水性物质具有增溶作用。微溶的和不溶的有机物能够可逆地与胶束相互作用并与胶束结合;溶液中的可溶性物质,也能够和胶束的亲水部分发生可逆作用而与胶束结合,这是一个主体水相(bulk phase)中的水和胶束亲水层对于可溶性物质的竞争过程。浊点萃取中凝聚相(L_2)

的增溶规律与胶束溶液(L_1)中增溶规律一致且凝聚相中的增溶量远高于稀胶束溶液^[1],凝聚相的增溶规律与凝聚相的结构相关^[2]。近来线性溶剂化自由能关系(LSER)^[3-4]被用来对中性溶质的增溶分配系数进行预测^[5-6]。

1.2 表面活性剂溶液分相特点

非离子表面活性剂是浊点萃取技术使用最早、应用最广泛的表面活性剂。非离子表面活性剂溶液在高于浊点温度时出现分相,即表面活性剂富集的凝聚相和表面活性剂含量很低的水相。Gu等^[7]对于直脂肪链聚氧乙烯烷基醚进行研究,给出了浊点温度与表面活性剂结构之间的经验关系。Huibers等^[8]研究了支链、环链以及含有苯环的聚氧乙烯烷基醚类表面活性剂浊点温度和表面活性剂结构的关系。

向非离子表面活性剂溶液中加入盐析型电解质(比如氯化物或硫酸盐),可以使胶团中氢键断裂脱水,从而降低浊点温度;向非离子表面活性剂溶液中加入盐溶型电解质,如硫氰化物或硝酸盐,可以使浊点温度升高。亲水性的有机物如脂肪醇、脂肪酸、苯

收稿日期: 2005-11-13

基金项目: 北京市科技三项基金(GYYZ 0004029040211)资助项目

作者简介: 黄焱(1980-),男,博士生;秦炜(1964-),女,博士,副教授,长期从事萃取分离、环境化工领域的研究工作,通讯联系人,010-62782748, qinwei@tsinghua.edu.cn。

酚和尿素等均能降低非离子表面活性剂溶液的浊点温度。向非离子表面活性剂溶液中加入多元醇,如葡萄糖、蔗糖、甘油等,或加入水溶性聚合物,如聚乙二醇、葡聚糖、聚乙烯吡咯烷酮等,可以明显降低体系的浊点温度。水溶性聚合物的加入对浊点温度的影响不仅取决于聚合物的浓度,而且取决于聚合物的分子量。Blankschtein 等^[9]认为表面活性剂溶液体系中胶团在溶液中均匀分布的熵效应(entropic effect)和溶液中胶团的相互作用(internal energy effect)之间的竞争造成了非离子表面活性剂溶液的浊点分相现象。

近年来出现了采用嵌段共聚物、烷基苷类表面活性剂/水溶性聚合物作为表面活性剂的浊点萃取体系。阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的混合溶液在表面活性剂浓度远高于 CMC(临界胶束浓度)时,能够自动形成两相^[10],利用该类型的表面活性剂混合溶液对牛血清蛋白(BSA)进行萃取,得到了比较好的萃取效果^[10-11]。

1.3 影响浊点萃取平衡的主要因素

影响浊点萃取平衡的主要因素有表面活性剂中官能团的种类与数量、表面活性剂的浓度、电解质、温度和溶液 pH 值等。平衡后水相与凝聚相的体积比随非离子表面活性剂分子中脂肪链的链长减小而增大,随氧乙烯链单元数目增加而增大,随溶液中表面活性剂浓度减小而增大。向非离子表面活性剂溶液中加入电解质可以改变浊点温度,减小凝聚相体积并改变主体水相的密度而影响分相速度。温度的升高通常有利于提高萃取率和富集倍数,对热敏性溶质必须注意温度升高带来的负面影响。对于极性溶质,pH 值能够影响过程的萃取率。

2 分离过程中的浊点萃取

2.1 规模浊点萃取过程和设备

由于规模浊点萃取中必须使用混合表面活性剂和工业级表面活性剂(乳化剂或清洁剂)。Blankschtein 等^[12]研究了混合表面活性剂的和工业表面活性剂胶束行为,采用分子热力学方法预测了工业表面活性剂的浊点和 CMC 等性质。Kula 等^[13]研究了混合聚氧乙烯烷基醚类表面活性剂的浊点,采用 Flory-Huggins 模型对混合表面活性剂的浊点数据进行了回归。对乳化剂 Agrimul NRE 1205 的性能和相图的研究^[14]表明了其相图不同于试剂级表面活性剂,盐类和短链醇均可以导致体系浊点的降低。在 Agrimul NRE 1205 浓度较低时,Kula 等给出了凝

聚相体积和初始体积的关系。

增加初始表面活性剂浓度能够增加凝聚相的黏度,不利于体系的操作。体系的分相过程中,凝聚相的聚并对快速分相起着决定性的作用。由于浊点萃取体系中两相密度差和界面张力往往较小,采用叠盘式离心进行浊点萃取操作很可能导致两相分离速度缓慢,操作效率下降^[14-15]。离心分离时间对回收率的影响不大,重力沉降分离中沉降时间的延长可能减小凝聚相的体积,提高富集率。重力沉降过程中,夹带效应对萃取效率影响显著^[16]。

2.2 表面活性剂再生

与通常的液液萃取过程相同,萃取剂再生是决定浊点萃取方法能否应用于工业过程的关键因素。对于常温下 CMC 较高的表面活性剂,可以采用透析方法进行分离^[17]。对于 CMC 很低的非离子表面活性剂,目前有报道采用吸附^[18]、溶剂萃取^[19]和微波及超声波方法^[17]对溶液中的溶质和表面活性剂进行分离。Johansson 等^[20]对高聚物和表面活性剂的混合体系采用体系的两次分相实现蛋白质的分离和表面活性剂的回收。对于极性溶质,改变 pH 值可以实现反萃^[21],对于挥发性溶质,可采用真空抽提和浮选的方法实现表面活性剂再生。

2.3 浊点萃取在分离过程中的应用

利用浊点萃取和浓缩技术可以萃取各种金属螯合物,如有效地萃取 Mn、Zn、Cu、Ni 的螯合物和 I₂、AsCl₂、SnI₄、各种硫氰酸络合物^[17]。Akita 等^[22]采用 PONPE-7.5,在不加入络合剂的条件下,对含有 Au、Cu、Ni 和 Zn 离子的印刷基片清洗液进行浊点萃取,并采用氯仿进行反萃。结果显示浊点萃取的 Au 回收效率远大于普通萃取以及沉淀方法,约为 98.8%,同时对其他金属离子如铜、镍和锌也具有一定的提取能力。Wongwailikhit 等^[23]改进了这一方法,采用 PONPE-9 作为表面活性剂,并提出 pH 摆动回收金离子的工艺,避免了在过程中引入有机溶剂。回收后金纯度可达 98.01%,但萃取效率为 63.3%。

在生物物质提取过程中,近期 Kula 等^[24]开发了浊点萃取和阴离子交换色谱相耦合的分离过程。利用这一过程可以使胆固醇氧化酶纯化近 160 倍,提取收率达到 80%。Carcia-Carmona 等^[25]采用 Triton X-114 作为表面活性剂的浊点萃取方法从天然菌类的浸出液中提取出酚类物质,并分离出酪氨酸盐。Minuth 等^[15]采用浊点萃取的方法,对疏水蛋白质进行了中试级分离。值得注意的是,在生物活性物质的提取中,提高待分离溶质与表面活性剂之间

的特殊的相互作用,可以提高浊点萃取分离的选择性。采用亲和配基试剂或对表面活性剂进行亲和改性,可以明显提高浊点萃取的选择性^[17]。Blankschtein等用CTAB和C₁₀E₄(*n*-decyl tetra(ethylene oxide))混合胶束对含glucose-6-phosphate dehydrogenase的发酵液进行萃取,利用CTAB的所带正电荷和酶所带负电荷之间的相互作用实现选择性的富集^[26]。Johansson等^[20]采用HM-EO(cationic hydrophobically modified ethylene oxide polymer)和SDS的混合体系,对牛血清蛋白和溶解酶进行了萃取。由于溶解酶和BSA具有不同的电性,因此在离子强度较低,SDS浓度也较低时,带负电荷的溶解酶被带正电荷的HM-EO吸引进入凝聚相;而随着SDS浓度的增加,带正电荷的BSA则进入凝聚相而非溶解酶。同时研究了不同的盐对平衡的影响。这一方法在其他物质(如极性有机物、金属离子和非极性的环境有害物质)的浊点萃取中也十分具有潜力。

浊点萃取同时也被应用于对环境有害物质的规模富集和分离。Scamehorn等^[27]以Igepal C620作为表面活性剂,采用浊点萃取方法进行含有挥发性芳烃废水处理,用真空抽提方法提取凝聚相中的溶质,并对浊点萃取提取挥发性芳烃衍生物工艺进行了放大研究,考察了操作参数(转盘转动速率和废水/表面活性剂比率)以及平衡参数(温度和盐度)对连续浊点萃取操作的影响^[28]。

3 浊点萃取技术的发展方向

虽然目前浊点萃取技术被广泛应用于样品分析的前处理过程,同时也有一些工业应用的初步研究,但关于浊点萃取的基础研究仍然比较欠缺,有待进一步的深入。在应用方面,新型表面活性剂(嵌段共聚物表面活性剂、两性表面活性剂、离子表面活性剂)浊点萃取体系的开发和研究,以及对于多组分体系的高选择性分离是未来浊点萃取技术研究的重点。将浊点萃取技术应用于工业实践,仍需在反萃技术、过程放大、分相过程、传质行为以及设备选型等方面开展深入的研究。

参考文献

- [1] Sakuwongyai S, Trakultumapatam S, Scamehorn J F, *et al*. Use of a surfactant coacervate phase to extract of chlorinated aliphatic compounds from water: Extraction of chlorinated ethanes and quantitative comparison to solubilization in micelles[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 8226 - 8230.
- [2] Wang Z, Zhao F, Li D. Determination of solubilization of phenol of coacervate phase in cloud point extraction[J]. *Colloid Surf A*, 2003, 216: 207 - 214.
- [3] Abraham M H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicalchemical and biochemical processes[J]. *Chem Soc Rev*, 1993, 22: 73 - 83.
- [4] Abraham M H, Chadha H S, Dixon J P, *et al*. Factors that influence the distribution of solutes between water and sodium dodecylsulfate micelles[J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1995, 2: 887 - 892.
- [5] Quina F H, Alonso E O, Farah J P S. Incorporation of nonionic solutes into aqueous micelles: a linear solvation free energy relationship analysis[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99: 11708 - 11714.
- [6] Gu T, Sjöblom J. Surfactant structure and its relation to the krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships[J]. *Colloids Surf*, 1992, 64(1): 39 - 46.
- [7] Huibers P D T, Shah D O, Katvizky A R J. Predicting surfactant cloud point from molecular structure[J]. *Colloid Interface Sci*, 1997, 193(1): 132 - 136.
- [8] Liu C L, Nikas Y J, Blaukschtein D. Novel bioseparation using two-phase aqueous micellar systems[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1996, 52: 185 - 192.
- [9] Zhao G X, Xiao J X. Aqueous micellar two-phase systems for protein separation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 177: 513 - 518.
- [10] Xiao J X, Sivars U, Tjerneld F. Phase behavior and protein partitioning in aqueous two-phase systems of cationic-anionic surfactant mixtures[J]. *J Chromatogr B*, 2000, 743: 327 - 338.
- [11] Reif I, Mulqueen M, Blankschtein D. Molecular-thermodynamic prediction of critical micellar concentrations of commercial surfactants[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 5801 - 5812.
- [12] Inoue T, Ohmura H, Murata D. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 258: 374 - 382.
- [13] Selber K, Müller S, Geiren H, *et al*. Physical properties of detergent-based aqueous two-phase systems[J]. *Bioseparation*, 2002, 10: 243 - 253.
- [14] Minuth T, Gieren H, Pape U, *et al*. Pilot scale processing of detergent-based aqueous two-phase systems[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 55: 339 - 347.
- [15] Liu C L, Kamei D T, King J A. Separation of proteins and viruses using two-phase aqueous micellar systems[J]. *J Chromatogr B*, 1998, 711: 127 - 138.
- [16] Quina F H, Hinze W L. Surfactant-mediated cloud point extraction: an environmentally benign alternative separation approach[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 4150 - 4168.
- [17] Klint D, Bovin J O. Absorption of Triton X-100 on ultra-stable zeolite Y[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, 53: 69 - 73.
- [18] Cheng H, Sabatini D A, Kibbey T C G. Solvent extraction for separating micellar solubilized contaminants and anionic surfactants[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2995 - 3001.
- [19] Theodosios I, Sikalos T, Paleologs E K. Cloud point extraction coupled with microwave or ultrasonic assisted back extraction as a preconcentration step prior to gas chromatography[J]. *Anal Chem*, 2005, 77: 2544 - 2549.

S. Cortés 等^[4]研究了中性条件下,低浓度的 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 对 O_3 氧化氯苯的催化作用。催化作用的结果如表 1 所示。

表 1 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对于氯苯的催化臭氧化结果

| 催化剂 | COD 去除率/% | TOC 去除率/% | 氧化产物 |
|------------------|-----------|-----------|----------|
| O_3 | 18 | 5 | 甲醛、甲基乙二醛 |
| Fe^{2+} | 55 | 40 | 甲醛、乙二醛 |
| Mn^{2+} | 66 | 40 | 乙二醛 |

注:1.5 g(O_3)/1 g(TOC)、 6×10^{-5} mol/L Fe^{2+} 、 6×10^{-5} mol/L Mn^{2+} 。

乙二酸是一种很难与 O_3 发生氧化反应的物质,它与 O_3 反应的速率常数非常低, $k_{\text{O}_3} = 0.04 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, D. S. Pines^[5]等发现痕量的 Co^{2+} (2×10^{-6} mol/L) 即可以提高 O_3 对乙二酸的氧化率,认为弱酸性条件下 Co^{2+} 对 O_3 氧化乙二酸的催化过程可以分为 2 步:首先生成了 Co^{2+} -oxalate 络合物,随后 Co^{2+} -oxalate 络合物被 O_3 氧化为 Co^{3+} -oxalate 络合物,然后 Co^{3+} -oxalate 络合物分解生成一个 $\cdot\text{C}_2\text{O}_4^-$ 和一个 Co^{2+} (见图 1)。在络合物的反应中, Co^{2+} 被认为是反应的活性中心, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 外层电子云向 Co^{2+} 偏离使络合物相对于自由的 Co^{2+} 离子更易被 O_3 进攻。见图 1。

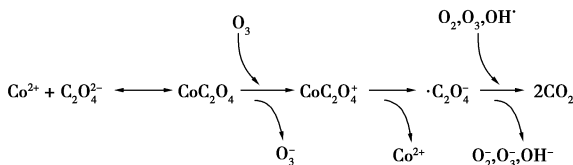


图 1 $\text{Co}^{2+}/\text{O}_3$ 体系对草酸的氧化过程

当 pH 值从 7 降至 5.3 时,乙二酸的降解率和 O_3

的分解率都随着 pH 值的降低而升高。这个现象与单独 O_3 氧化过程中 pH 值对 O_3 分解的影响规律是相反的,从而说明 Co^{2+} 催化臭氧化过程中的反应机理与高 pH 条件下 OH^- 引发 O_3 自分解产生 $\cdot\text{OH}$ 过程不一样。

在均相催化臭氧化过程中引入紫外辐照可以提高催化效率, Piera 等^[6-7]报道了在 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 和 Fe^{2+}/UV 体系中, 2,4-D 得到了较好的去除 (pH = 3); 然而只有在 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中, 2,4-D 能被完全矿化。同样 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系对苯胺以及 2,4-二氯酚也有相当好的去除率。该研究者认为 $\cdot\text{OH}$ 为该过程中的主要活性物质。

总的来说均相催化臭氧化反应的机理可能有 2 种:过渡金属离子促进 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 或者与有机物分子形成更易参与反应的络合物从而被 O_3 氧化。

2 异相催化臭氧化

均相催化臭氧化虽然具有较好的催化效率,但是催化物质在反应中随水流而流失,因此提高了处理成本;并且被处理水中最终引入了金属离子,带来了后续金属离子的去除问题,在饮用水处理中不便应用。故采用金属氧化物作为催化剂的异相催化臭氧化对于实际应用无疑具有重要意义。所用催化剂多为过渡金属的氧化物,它们一般都具有分解 O_3 气体的能力,也常被用于处理 O_3 尾气。

2.1 锰氧化物

Mn^{2+} 在均相催化臭氧化反应中表现出了良好的催化性能,同样 MnO_2 也具有较强的异相催化性能。已有研究报道, MnO_2 对于莠去津^[8-10]、草

(上接第 309 页)

- [20] Akita S, Takeuchi H. Cloud point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30:833-836.
- [21] Akita S, Rovira M, Sastra A M, et al. Cloud point extraction of gold (III) with nonionic surfactant fundamental studies and application to gold recovery from printed substrate[J]. Sep Sci Technol, 1998, 33(14):2159-2177.
- [22] Wongwailikhit K, Tasakorn P, Prasassarakich P, et al. Gold recovery by pH switching process via cloud point extraction[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38(14):3591-3607.
- [23] Minuth T, Thömmes J, Kula M R. A closed concept for purification of the membrane-bound cholesterol oxidase from Nocardia rhodochrous by surfactant-based cloud-point extraction, organic-solvent extraction and anion-exchange chromatography[J]. Biotechnol Appl Biochem, 1996, 23:107-116.

- [24] Nunez D E, Bru R, Sanchez F A. Triton X-114 aided purification of latent tyrosinase[J]. Biomed Appl, 1996, 680(1/2):105-112.
- [25] Rangel-Yagui C O, Lam H, Kamei D T, et al. Glucose-6-phosphate dehydrogenase partitioning in two-phase aqueous mixed (nonionic/cationic) micellar systems[J]. Biotechnol Bioeng, 2003, 82(4):445-456.
- [26] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Removal of volatile aromatic contaminants from wastewater by cloud point extraction[J]. Sep Sci Technol, 2002, 37(6):1291-1305.
- [27] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Scaling up cloud point extraction of aromatic contaminants from wastewater in a continuous rotating disk contactor: I. Effect of disk rotation speed and wastewater to surfactant ratio[J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(3):479-499.
- [28] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Scaling up cloud point extraction of aromatic contaminants from wastewater in a continuous rotating disk contactor: II. Effect of operating temperature and added electrolyte[J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(3):501-516. ■