

N-癸酰吗啡啉(DM PHL) 萃取苯酚水溶液

陈蔚燕¹, 包伯荣^{1,2}, 曹卫国^{1,2}, 程 倩¹

(1. 上海大学理学院化学系 上海 200436; 2 中科院上海原子核研究所 上海 201800)

摘 要: 通过吗啡啉与癸酰氯反应生成了酰胺类萃取剂 *N*-癸酰吗啡啉(DM PHL), 并用苯为稀释剂考察 DM PHL 萃取苯酚的性能。研究了萃取剂浓度、苯酚浓度、酸度和温度对萃取苯酚的影响, 计算出萃取反应的平衡常数以及有关的热力学函数, 实验结果表明, DM PHL 对于苯酚有良好的萃取性能。

关键词: *N*-癸酰吗啡啉(DM PHL); 苯酚; 萃取

中图分类号: O 645.16 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2004)01-0014-03

Extraction of Phenol by *N*-Decanymorpholine

CHEN Wei-yan¹, BAO Bo-rong^{1,2}, CAO Wei-guo^{1,2}, CHENG Qian¹

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China;

2. Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai 201800, China)

Abstract: The extraction of phenol in water by *N*-decanymorpholine (DM PHL) was carried out satisfactorily. The dependence of the extraction distribution ratio on the concentration of the extractant and phenol, acidity and temperature was investigated. The composition of the extraction complex was identified to be $C_6H_5OH \cdot DM PHL$, and the related thermodynamic functions were evaluated. The IR spectra showed the presence of intermolecular hydrogen bonding between phenol and DM PHL in the extraction complex.

Key words: *N*-decanymorpholine (DM PHL); solvent extraction; phenol

近年来我国的工业得到了迅速的发展, 但是工业排放的废水却给我们赖以生存的环境带来了严重的影响和极大的危害。人体摄入一定量的含酚废水会出现不同症状的疾病, 因此对于含酚废水进行整治是必须的, 溶剂萃取方法常常用来处理这样的废水。该方法通常采用苯、轻油、醋酸丁酯、甲基异丁基酮、异丙醚、磷酸三丁酯(TBP)、*N,N*-二(1-甲基庚基)乙酰胺(DM HAA, N_{503})等萃取剂^[1-4]。但是由于酮类水溶性较大, TBP 虽然具有良好的萃取脱酚能力, 但是由于 TBP 容易降解, 并且降解产物不能完全燃烧等缺点, 因此本文合成了新萃取剂 *N*-癸酰吗啡啉(DM PHL), 并用它对含酚废水进行萃取, 通过

考察 DM PHL 萃取苯酚的性能, 在不同温度下求得热力学函数, 同时确定萃合物的组成。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

1.1.1 试剂

吗啡啉、癸酰氯(进口试剂)、三乙胺、1,2-二氯乙烷、盐酸、碳酸钠、无水硫酸钠、苯、氨性缓冲液、氢氧化钠、硫酸、铁氰化钾、乙醇、4-氨基安替比林、硝酸、酚酞、氯化钾、邻苯二甲酸氢钾, 以上试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器

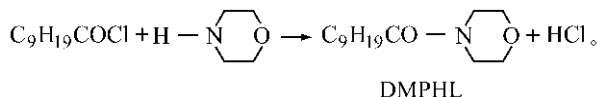
DJZ-2 型康氏恒温振荡器(江苏盐城龙岗医疗

收稿日期: 2003-05-28; 修回日期: 2003-08-28

作者简介: 陈蔚燕(1978~), 女, 硕士生, 主要从事溶剂萃取化学与稀土的分离化学。

器械厂)、7230 型分光光度计(上海雷磁仪器厂)、PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)、W S 70-1 型红外线快速干燥器(上海浦东跃欣仪器厂)、800 型离心分离器(上海第三分析仪器厂)、TG 328B 型半自动电光分析天平(上海第三分析仪器厂)。

1.2 萃取剂的合成



上述反应所得粗产品经过水洗用 0.5 mol/L 碳酸钠洗 3 次, 0.5 mol/L 盐酸洗 3 次之后, 水洗至中性, 常压蒸去溶剂, 最后进行减压蒸馏, 产品经过 IR, ¹H NMR 及元素分析等测试没有发现明显杂质。

1.3 萃取实验方法^[5]

苯酚的萃取在 10 mL 离心试管中进行, 有机相与水相的相比为 1, 在康氏恒温振荡器上振荡 30 min, 然后离心分离 5 min, 分析萃取前后水相中苯酚浓度, 用差减法计算萃取反应后有机相中苯酚浓度, 根据公式计算分配比 *D*, 温度对萃取分配比的影响实验在恒温萃取装置中进行, 苯酚的含量用溴量法(常量)和 α-氨基萘替比林分光光度法(微量)测定。

2 结果与讨论

2.1 酸度对萃取苯酚的影响

考察不同水相 pH 值对 DM PHL-苯萃取苯酚的影响(用 H₂SO₄-NaOH 调节 pH 值), 结果如图 1 所示。在水相 pH < 9 时, pH 值对 DM PHL 萃取苯酚的分配比影响不是很大, 因为苯酚的 p*K*_a = 10 此时苯酚并不离解, 然而当 pH > 9 时, 由于苯酚解离, 分配比显著下降, 说明实际对苯酚萃取时应该在酸性条件下进行萃取, 本文以后的工作均在 pH = 5 条件下进行。

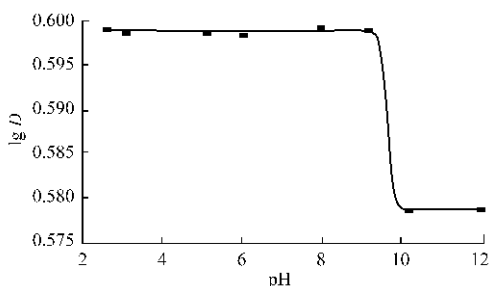
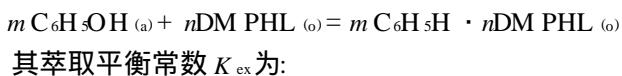


图 1 $CHNO_3$ 浓度与分配比的关系 ($c_{DM PHL} = 0.4 \text{ mol/L}$, $c_{\text{苯酚}} = 0.5 \text{ mg/mL}$, $T = 298.15 \text{ K}$, 相比为 1, $t = 30 \text{ min}$)

2.2 萃合物组成的测定

(1) 斜率法: 由于苯酚在水中酸性解离常数较

小, 可以忽略, 因此将 DM PHL 萃取苯酚的反应假定为:



$$K_{ex} = [m C_6H_5OH_{(a)} n DM PHL_{(o)}] / [C_6H_5OH_{(a)}]^m [DM PHL_{(o)}]^n$$

$$\text{则 } \lg D = \lg K_{ex} + (m - 1) \lg [C_6H_5OH]_{(a)} + n \lg [DM PHL]_{(o)}$$

用 0.1 mol/L DM PHL-苯萃取 0.005~0.5 mg/mL 苯酚溶液, 并且以 $\lg D$ 对 $\lg [C_6H_5OH]$ 作图, 得到两条斜率为 0 的直线。即 $m - 1 = 0, m = 1$ 。再用 0.05~0.4 mol/L DM PHL-苯萃取 0.5 mg/mL 苯酚, 用 $\lg D$ 对 $\lg [DM PHL]$ 作图如图 2, 亦得到一条直线, 由最小二乘法计算其斜率 $n = 1.21$ 。所以可以认为 DM PHL 萃取苯酚所形成萃合物为 $C_6H_5OH \cdot DM PHL$, 组成为 1:1, 萃取平衡常数, $K_{ex} = 15.9 \text{ L/mol}$ 。

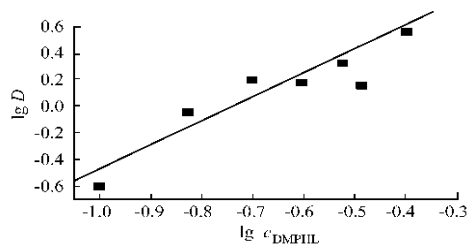


图 2 $c_{DM PHL}$ 浓度与分配比 *D* 的关系 ($c_{\text{苯酚}} = 0.5 \text{ mg/mL}$, $T = 298.15 \text{ K}$, 相比为 1, $t = 30 \text{ min}$, $pH = 5$)

(2) 连续变量法: 保持 DM PHL 浓度与水相苯酚浓度之和为 0.5 mol/L 恒定不变, 连续改变两相浓度比, 在相比为 1 条件下萃取, 分别测定平衡水相苯酚浓度, 用差减法计算萃入有机相的苯酚浓度, 如图 3 所示。

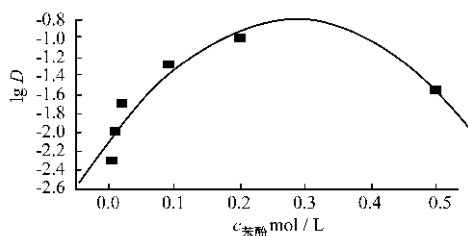


图 3 c_{phenol} 浓度与分配比的关系 ($c_{DM PHL} = 0.1 \text{ mol/L}$, $T = 298.15 \text{ K}$, 相比为 1, $t = 30 \text{ min}$)

当 $[DM PHL]_{(o)} [C_6H_5OH]_{(a)} = 1:1$ 时, 即 $c_{DM PHL} = c_{\text{苯酚}} = 0.25 \text{ mol/L}$, 萃取苯酚的分配比最大, 所得结果与斜率法一致。从图 3 结果可以将萃取平衡反应表示为: $C_6H_5OH_{(a)} + DM PHL_{(o)} = C_6H_5OH \cdot DM PHL_{(o)}$

2.3 温度对萃取苯酚的影响

在不同温度(15~45)下, 用 0.2 mol/L DM PHL 萃取苯酚(0.5 mg/mL), 测定其分配比, 用

lgD 对 1000/T 作图得到图 4。

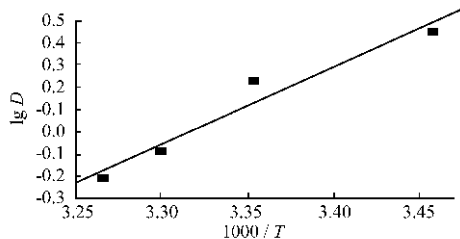


图 4 温度与分配比的关系 ($c_{DM\ PHL} = 0.2\ mol/L$, $c_{苯酚} = 0.5\ mg/mL$, 相比为 1, $t = 30\ min$)

根据 Van't Hoff 方程: $a\ lgD / a\ lg(1/T) = -\Delta H^0 / 2.303R$, 可以求得萃取反应热 $\Delta H^0 = -65.67\ kJ/mol$, 这就表明 DM PHL 萃取苯酚是放热反应, 分配比随着温度的升高而降低。

2.4 盐析剂对萃取苯酚的关系

恒定萃取剂 DM PHL 浓度为 $0.2\ mol/L$, 苯酚浓度为 $0.5\ mg/mL$, 维持 $pH = 5.0$ 条件下, 加入盐析剂 NH_4Cl , 随着盐析剂浓度的变化 DM PHL 萃取苯酚分配比的关系示于图 5。

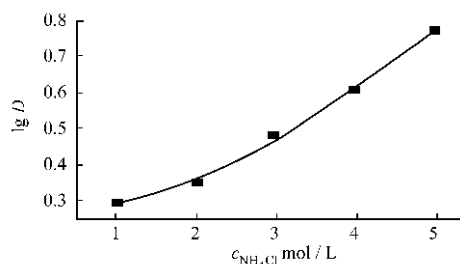


图 5 盐析剂浓度与分配比关系 ($c_{DM\ PHL} = 0.2\ mol/L$, $c_{苯酚} = 0.5\ mg/mL$, 相比为 1, $t = 30\ min$, $T = 298.15\ K$, $pH = 5.0$)

2.5 红外光谱的研究

DM PHL 的 $\nu_{C=O}$ 为 $1650\ cm^{-1}$, 在萃合物中位移至 $1635\ cm^{-1}$, 与苯酚中 $\nu_{C=O}$ 吸收峰相重合, 而 ν_{O-N} 没有明显的变化, 说明萃取过程中 $C=O$ 起主要作用。苯酚中 ν_{OH} 原来在 $3300\ cm^{-1}$ 处, 由于 $C=O$ 与 HO 的缔合作用, 使得苯酚中自由羟基振动变弱, 吸收峰移向低波数 $3090.46\ cm^{-1}$ 处。故 DM PHL 萃取苯酚时是以 $C=O-OH$ 结合而成萃合物的。

3 结论

结果表明 DM PHL 在废水中对苯酚具有较好的萃取性能, 该萃取剂对苯酚进行萃取时应在酸性条件下进行, 通过斜率法和连续变量法可以初步的断定苯酚与 DM PHL 的萃合物组成为 $C_6H_5OH \cdot DM\ PHL$, 该萃取反应是放热反应。

参考文献:

- [1] Wum H J. Proceedings of the 23rd in industrial waste conference[C] May 7, 1968: 1054
- [2] 哈尔滨建筑工程学院水处理研究室 含酚废水的回收利用急处理[J]. 化学通报, 1974, 7: 13
- [3] 李 珍. N-辛酰吡咯烷萃取铀(V D)及苯酚的物理化学研究[D]. 上海: 上海大学, 2001: 53-58
- [4] Bao Changnian (包昌年), Li Dewen (李德文), Xia Quan (夏泉) et al. 磷酸三丁酯萃取苯酚的研究[J]. Huaxuexuebao (化学学报), 1988, 46: 184-186
- [5] 吕玉光, 石春本, 黄亚辉, 等. 工业含酚废水的水质分析[J]. 黑龙江医药科学, 2001, 4(24): 2

(上接第 21 页)

参考文献:

- [1] Barrer D A, Zylstra E, Cansburg P T, et al. Synthesis and RGD peptide modification of a new biodegradable copolymer[J]. J Am Chem Soc 1993, 115: 11010
- [2] Sadamoto M, Nakayama M, Obuchi S, et al. Controlled release agrochemical formulation [P]. JP11-286 403[99286403]. 1999-10-19
- [3] 麦杭珍, 赵耀明, 陈军武. 聚乳酸的成型加工及其降解性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 28-30
- [4] 徐超群, 廖工铁, 张志荣. 米托蒽醌聚乳酸缓释毫微粒针剂的制备[J]. 中国医药工业杂志, 1999, 30(5): 207-209

红外光谱应用技术 协作组举行报告会

红外光谱应用技术协作组于 2003 年 9 月 24 日在学会会所举行报告会。

南京理工大学王俊德教授作《遥感付里叶变换红外光谱领域中的前沿学科》。

南京理工大学黄中华教授作《遥感付里叶变换红外光谱的大气层析技术》。

南京理工大学李燕博士作《人工神经网络在谱图解析中的应用》。

南京理工大学袁凯平先生作《空气化学污染远程遥测分析系统》等报告。

会议由红外协用组主任吴天明高工主持。会后, 将组织会员去南京进行实地考察。

红外光谱应用技术协用组