

低分子烃类对吐温 80-盐-水液-固析相分离的影响

金 谷*, 阚家义

(中国科技大学化学系, 合肥 230026)

摘 要:报导了环己烷、庚烷等的加溶对非离子表面活性剂(吐温-80)液-固析相分离的影响,使小分子显色剂对甲酰基偶氮变色酸(CApF)、偶氮胂 I (Arsenazo I)和配合物在低温下就易从盐水溶液相富集到表面活性剂固相,萃取率达 95%。并对环己烷、庚烷的加溶机理及温度的作用做了探讨。

关键词:环己烷;庚烷;吐温-80;液-固相相分离

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1000-0720(2001)04-0064-03

聚合物盐水液-固析相分离,是近年来发现并开发的一种新的析相分离体系^[1,2],既保留了溶剂萃取的优点,又避免使用有害的有机溶剂。析相分离时,也不仅限于中性分子。这种分离体系,目前采用的萃取显色剂可分为小分子和高分子两种。小分子试剂的析相分离体系受萃合物的电性影响较大^[3~6],而高分子体系克服了上述缺点,但试剂本身难以精制,应用也受到一定限制^[7~9]。且二者的析相萃取能力都受温度影响,尤其是小分子体系,需在加热到较高温度时(40℃~50℃)才能达到最大萃取率,而且一般也难以达到定量分离的要求。为此,本文研究了低分子烃类对吐温-80 盐水液-固析相分离的影响,实验中采用了加入助表面活性剂丁醇来溶解含有少量烷烃的固相,使之利于测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

WFZ-25 型 UV-Vis 分光光度计(天津光学仪器厂);pHS-3C 型酸度计(上海第二分析仪器厂);721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);1 g/L CApF,1 g/L PV·CApF^[9]和 1 g/L Arsenazo I 水溶液;30% 吐温-80(上海大众制药厂)水溶液;Cu²⁺标准溶液(2.50×10⁻⁵ mol/L),硼砂缓冲溶液(pH 9.5)按常规方法配制;所用庚烷、环己烷、正丁醇等试剂为分析纯,所用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

取 25 mL 具塞比色管,加 3.0 mL pH 9.80 的硼砂缓冲溶液,一定量的金属离子,2.0 mL 质量分数为 0.1% CApF 水溶液,摇匀,放置 10 min,加入 5.0 mL 质量分数为 30% Tween-80,0.1 mL 的烷烃,2.0 g 的 Na₂SO₄(若升温由恒温水浴锅控制,放置 20 min 为宜),振荡 3 min,倒置静止几分钟,水溶液分成液-固两相,小心倾出液相。液相补加 2.0 mL 质量分数为 0.1% 的 CApF,1 mL 正丁醇,用水稀至 25 mL,摇匀。固相补加 3.0 mL pH 9.80 的硼砂缓冲溶液,1 mL 正丁醇,用水溶解后,稀至刻度,摇匀。分别用光度法测定液-固两相的吸光度,并以相同条件下的显色体系作参比,计算萃取率。

2 结果与讨论

2.1 低分子量烃类的选择

在吐温-80-Na₂SO₄-H₂O 体系中,分别研究了庚烷、环己烷、苯、甲苯等对析相分离的影响。发现(用量在 0.1 mL~0.5 mL 之间)都能使体系析相萃取能力有较大提高;而且,当烷烃用量较小(在 0.1 mL~0.2 mL 之间),在低温时,效果更好。但苯与甲苯有较大的毒性,故选取庚烷、环己烷作为添加物。

2.2 酸度对环己烷(或庚烷)-吐温 80-盐-水液-固相析的影响

收稿日期:2000-11-08;修订日期:2001-03-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号 29405038)

作者简介:金谷(1961-),男,副教授

在酸性范围内, $\text{Cu}(\text{II})$ 与 CApF 难以生成络合物, 而基本不被析相萃取。但在弱碱性 ($\text{pH } 9.5 \sim 10.2$) 范围内, $\text{Cu}(\text{II})$ 能与 CApF 生成稳定络合物而被析相萃取; 若无低分子烃类存在, 萃取率低; 若在少量环己烷(或庚烷)存在下, $\text{Cu}(\text{II})$ 络合物析相萃取率在室温时可达 95% 以上, 较原体系有较大提高, 见图 1。

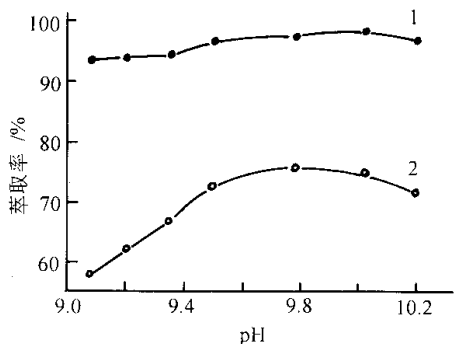


图 1 pH 对 Cu^{2+} - CApF 析相萃取率的影响

Fig. 1 Effect of pH on extraction rate of Cu^{2+} - CApF phase separation

1—0.2 mL 环己烷; 2—无环己烷; 其它条件与实验方法同

2.3 烷烃和正丁醇用量对 Cu^{2+} - CApF 吸收值和析相萃取率的影响

研究了环己烷用量对吸光值和析相萃取率的影响, 发现在正丁醇用量和烷烃用量比值为 $2 \sim 10:1$ 时, 且后者用量在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mL}$ 范围内, 体系可稳定 30 min 以上, 其变动都不超过 3%。庚烷也有相同的结果。若体系组成百分比为环己烷(或庚烷): 正丁醇: 吐温-80: 水 = $0.004:0.04:0.06:0.896$ 时, 体系更稳定, 吸光值可保持 1 h 不变。

2.4 温度对烃类-吐温 80-盐-水液-固析相分离的影响

由图 2 可知, 在添加庚烷、环己烷、甲苯的情况下, 新体系能在较低的温度下获得很高的析相萃取率, 对 Cu^{2+} - CApF 而言可达到 95% 以上, 明显优于原体系, 甚至优于高分子显色剂 $\text{PV} \cdot \text{CApF}$ 与 Cu^{2+} 形成的络合物在低温时的析相萃取率。在图 2 中还可看出, 烷烃量较大时, 其 $E\%$ (析相萃取率)- T 曲线能在宽的温度内维持高的析相萃取率。

2.5 低分子烃类添加剂对高分子显色剂体系析相萃取率的影响

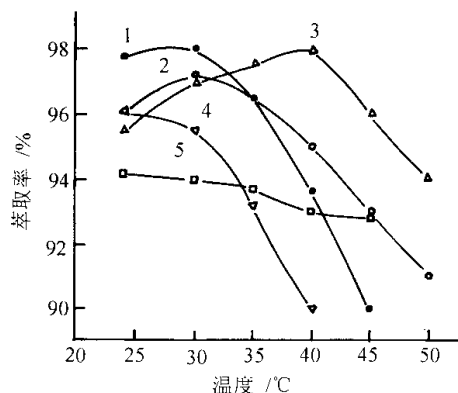


图 2 温度对含烃类新体系析相萃取率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on extraction rate of phase separation in presence of alkane

1—0.1 mL 环己烷; 2—0.4 mL 环己烷; 3—0.5 mL 庚烷; 4—0.2 mL 庚烷; 5—0.3 mL 甲苯

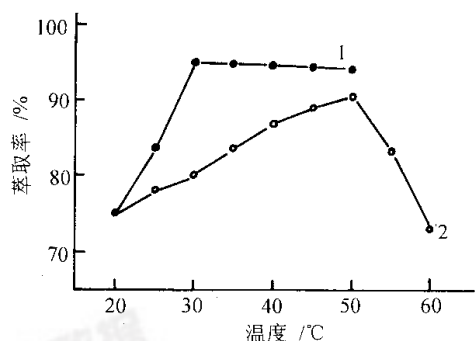


图 3 温度对小分子和高分子析相萃取体系的影响

Fig. 3 Effect of temperature on extraction rate of Cu^{2+} - CApF and Cu^{2+} - PV

1— $\text{Cu}(\text{II})$ 与高分子 $\text{PV} \cdot \text{CApF}$ (1:1) 络合物; 2— $\text{Cu}(\text{II})$ 与 CApF 的络合物

相分离性能的影响

添加低分子量烃类时, 在一定酸度范围内, $\text{Cu}(\text{II})$ 的小分子配合物的析相萃取率在室温时能达到 95% 以上, 远大于未添加烃类时的析相萃取率。这说明新体系的析相分离性能有了较大的提高。这与体系的析相分离机理有关。本文认为非离子表面活性剂析相分离过程, 是胶团形成、聚集、长大析相的过程。增溶作用是表面活性剂的一个重要性质, 与胶团的形成直接相关。增溶作用有夹心型、

栏栅型、吸附型、在亲水基氧乙烯链之间增溶等 4 种模型^[10]理论上短链烷烃以夹心型增溶为主。即进入胶团内核表面活性剂疏水端增溶,使胶团胀大,并使析相过程中表面活性剂的排列更为规律,低温时减少了泡沫,这样有利于小分子极性配合物进入扩大的有序的亲水基氧乙烯链栅栏层中发生键合,从而增加其增溶量,提高析相萃取率。因此,添加低分子量烷烃的析相分离体系即使在常温下也有比原体系高得多的析相萃取率。这与铬天青 S (CAS)在庚烷和助表面活性剂存在下,在胶束内核增溶的结论一致^[11]。

对于聚氧乙烯型非离子表面活性剂,温度对增溶量的影响取决于增溶物的极性。当增溶物为非极性物质时,属于夹心型增溶,温度升高增溶量增大^[12]。当增溶物为极性物质时,属栅栏型增溶。开始升高温度增溶量增大,是由于胶团中表面活性剂分子热运动,使胶团增大,氧乙烯醚更舒展,易与极性物键合,增溶量有较小的或中等程度的增加,再继续升高温度则导致聚氧乙烯链卷缩得更紧密,从而栅栏层空间减小,增溶量也随之降低。以上两种因素相互作用的结果,使得有较多量烷烃体系的 % *E-T* 曲线在更宽的温度内维持高的析相萃取率,而量小者则 % *E-T* 曲线下降更快。

2.6 低分子烃类添加物对不同小分子变色酸析相分离体系的作用

在 0.2 mL 的庚烷存在下,本工作研究了偶氮胂 I 与 Cu(Ⅱ)的配合物在吐温-80-Na₂SO₄-H₂O 析相分离体系,并与 CApF 体系作了比较,见表 1。

表 1 庚烷对不同小分子显色体系的析相分离能力比较
Tab. 1 Separation of small molecular system in the presence of heptane or without heptane

显色剂	pH 范围	析相萃取率(<i>E</i> ¹)%	析相萃取率(<i>E</i> ²)%
CApF	9.5~10.2	76	98.5
偶氮胂 I	6.0~9.0	66	90

*E*¹:0 mL 庚烷;*E*²:0.2 mL 庚烷

变色酸类小分子体系的析相萃取率。这对拓宽表面活性剂液-固析相分离方法的应用有积极意义。

参考文献

[1] Wantanabe H and Tanake H. *Talanta*,1978,25:585
[2] Zvarva T I and Shkine V M. *Microhimica Acta* Ⅲ, 1984,499
[3] 李步海,杨波. *科学通报*,1990,3:192
[4] Chen X G,Wang X J and Hu Z D. *Anal Lett*,1996, 29:1003
[5] Sun X M,Li B H and Fu K J. *Microhimica Acta* Ⅲ, 1990,101
[6] Li B H and Meng R G. *Talanta*, 1990,37:885
[7] 金谷,阚家义,聂磊. *分析科学学报*,1999,15: 274
[8] Jin G,Chen B,ZHu Y R. *Indian Journal of Chemistry*,1998,37A:1115
[9] 金谷,程彬,江万权. *分析化学*,1997,25(7):811
[10] 赵国玺编著. *表面活性剂物理化学(修订版)*. 北京:北京大学出版社,1990,186
[11] 朱霞石,郭荣,戚文彬. *分析化学*,1998,23:989
[12] Gerd Olofsson. *J Phys Chem*,1983,87:4000

Effect of small molecule hydrocarbon on liquid-solid separation of Tween 80-salt-water JIN Gu and KAN Jia-yi (Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026), *Fenxi Shiyanshi*,2001,20(4):64~66

Abstract:Effect of solubilizing of cyclohexane and heptane on liquid-solid liberation of phase separation Tween-salt-water system was reported. In low temperature, small molecule developer (*p*-formbenzenylazo chromotropic acid and arsenazo I) and its complex were easily extracted and enriched into surfactant phase. The mechanism of liberation phase separation of non-ionic surfactant was studied.

Keywords: Hydrocarbon; Tween-80; Liquid-solid extraction