

含 TOA 微胶囊对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 萃取的研究

白光月 王玉洁 孙闻东 吴子生 张河哲

(东北师范大学化学系, 长春, 130024)

摘 要

用乙基纤维素作膜材将三辛胺(简称 TOA)微胶囊化,用于萃取酸性水溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子. 通过搅拌法萃取实验表明, TOA 被微胶囊化后对铬离子仍具有较高的萃取速度. 实验测定渗透系数为 $6.78 \times 10^{-6} \text{m/min}$, 并能有效地防止乳化现象. 将微胶囊制备成填充柱对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 进行萃取实验, 对外相水的流速、微胶囊粒径、柱的重复使用次数与萃取容量的关系进行了研究. 当粒径为 $100\text{--}200\mu\text{m}$ 、流速为 30ml/min 、每毫升微胶囊可萃取铬 47.5mg/ml 、填充柱重复使用 15 次, 芯材 TOA 无明显地损失. 用 NaOH 水溶液对已达到萃取饱和的填充柱进行反萃取, 可以将含铬 190ppm 的溶液浓缩到 $6 \times 10^4 \text{ppm}$ 以上.

关键词: 微胶囊, 萃取, TOA, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

目前对于含水微胶囊研究, 主要是利用胶囊壁的多孔性质对小分子芯材的缓释性和大分子芯材的固定化进行广泛的探讨^[1-3]. 而对于含油微胶囊的研究主要是对芯材封闭性方面. 我们将 TOA 微胶囊化, 构成了固定化萃取剂的萃取体系, 并将其应用于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取.

实 验 部 分

1. TOA 的微胶囊化

首先将 TOA 在水中乳化, 制备成 O/W 型乳状液, 再用水中干燥法^[4]将该乳状液微胶囊化, 得到芯材含 TOA 的乙基纤维素微胶囊. 微胶囊的制备产率约 90%, 芯材中含 TOA 40%, 平均粒径为 $200\text{--}300\mu\text{m}$. 微胶囊的电子显微镜照片如图 1 所示. 芯材在胶囊内分散为多核状态, 核的平均直径约 $40\mu\text{m}$ 左右. 在膜壁上存在许多微孔, 使外相中的六价铬通过这些微孔被萃取进芯材的 TOA 中.

2. 搅拌法对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取

将已制备好的微胶囊利用筛分和比重法分出粒径约 $300\mu\text{m}$ 的微胶囊 50ml , 置于 500ml 含铬 152.5ppm 的六价铬水溶液 ($\text{pH}=1$) 中, 在连续搅拌下定时测定水相中铬浓

* 国家自然科学基金资助项目.

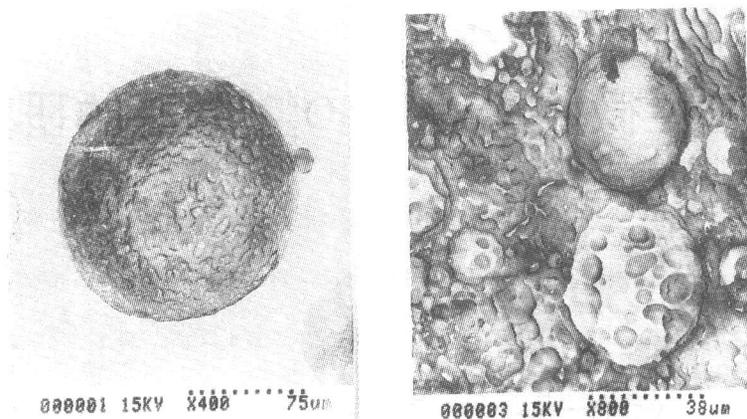


图 1 含 TOA 乙基纤维素微胶囊的电子显微镜照片

(左) 微胶囊的表面, (右) 微胶囊的截面

Fig. 1 The electron micrograph of EC microcapsule containing TOA

度的变化, 直至达到萃取平衡. 平衡后分出水相, 再加入上述水溶液 500ml, 重复萃取操作. 根据萃取实验结果可以计算出离子通过微胶囊壁的渗透系数.

3. 微胶囊填充柱对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取

将制备好的微胶囊填充于内径为 2.3cm、高为 30cm 的玻璃柱中. 填充高度为 24cm, 微胶囊容量为 100ml. 含铬水溶液从柱的下面流入, 通过微胶囊填充层从上部流出, 同时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 通过微胶囊壁的微孔被萃取进入 TOA 中, 构成微胶囊填充柱萃取体系^[5]. 当微胶囊对铬萃取饱和后, 用 NaOH 水溶液进行反萃取, 再经过水洗涤后, 此微胶囊填充柱可重复使用.

4. 实验仪器与药品

S-570 扫描电子显微镜 (日本), LG10-2.4A 高速离心机 (北京医用离心机厂), 721 分光光度计 (四川分析仪器厂). TOA 为分析纯 (Fluka 进口分装, 上海化学试剂站分装厂), 乙基纤维素 (Roth 进口分装, 上海化学试剂采购供应站分装厂), 其他试剂皆为市售分析纯试剂.

结 果 与 讨 论

1. 搅拌法对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取

微胶囊壁为多孔性固体膜, 孔内充满芯材 TOA, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 通过微孔被萃取进入微胶囊内. 萃取过程按下列步骤进行:

- (1) 水相中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 H^+ 向微胶囊表面的扩散;
- (2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 H^+ 在微胶囊表面与 TOA 作用生成络合物;
- (3) 络合物通过微孔向微胶囊内扩散.

在上述萃取过程中, 步骤 (1) 可以通过搅拌消除, 步骤 (2) 为快速的化学反应, 步

骤 (3) 是传质速度的控制步骤. 络合物在微胶囊壁内的扩散速度可以用渗透系数衡量. 渗透系数 P 的计算式为^[1]:

$$P = \frac{2.303C_t V_{mc}}{C_0 \cdot A} \cdot S \quad (1)$$

式中, C_t 和 C_0 分别为水相中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的平衡浓度和原始浓度; V_{mc} 和 A 分别为微胶囊的体积和表面积; S 为 $\lg(C_0 - C_t)$ 对时间 t 作图所得直线的斜率; C_t 为 t 时刻水相中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度.

图 2 所示为络合物的渗透曲线. 外水相含铬原始浓度为 152.5ppm, pH 为 1, 体积为 500ml, 微胶囊体积为 50ml. 图中曲线 1 为新制备的微胶囊对铬萃取时, 水相中铬浓度随时间的变化曲线; 曲线 2 是在微胶囊用于第一次萃取后, 未经过反萃取, 再继续用于萃取实验的铬浓度随时间的变化曲线. 由于微胶囊内铬络合物的量是累积萃取的总和, 因此水相中铬的平衡浓度高于曲线 1 的平衡浓度. 曲线 3—6 分别为重复 3—6 次萃取的实验结果. 曲线 1'—6' 分别为由曲线 1—6 计算的 $\lg(C_0 - C_t)$ 对 t 的渗透曲线, 由公式 (1) 计算出的渗透系数如图题所示. 从图中可见, 重复萃取实验的次数越多, 水相中铬的平衡浓度越高, 但是 $\lg(C_0 - C_t)$ 与 t 之间能够保持较好的线性关系, 渗透系数的数值近似相等, 平均值为 $6.78 \times 10^{-6} \text{m/min}$. 可见渗透系数的大小是由微胶囊的多孔性决定的, 而与核内络合物的浓度无关. 实验结果与理论计算的一致说明渗透过程确实是萃取的控制步骤.

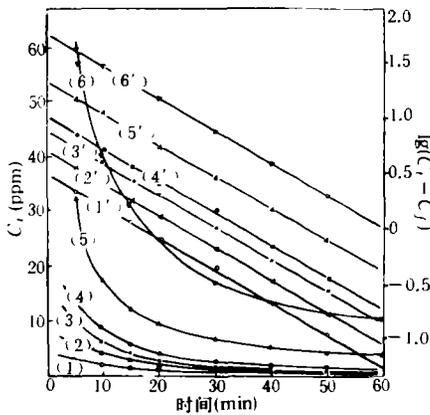


图 2 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot (\text{TOA})$ 络合物的渗透曲线
 $P_1 = 6.79 \times 10^{-6} \text{m/min}$; $P_2 = 6.95 \times 10^{-6} \text{m/min}$;
 $P_3 = 6.74 \times 10^{-6} \text{m/min}$; $P_4 = 6.79 \times 10^{-6} \text{m/min}$;
 $P_5 = 6.68 \times 10^{-6} \text{m/min}$; $P_6 = 6.91 \times 10^{-6} \text{m/min}$.

Fig. 2 The permeable curves of $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot (\text{TOA})$ complex

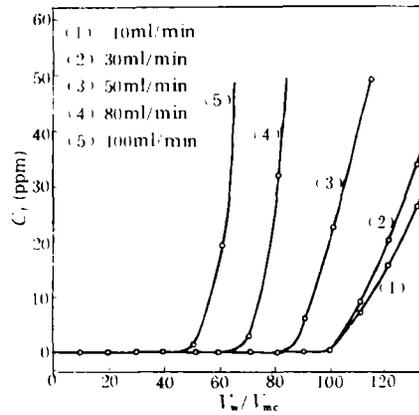


图 3 不同水相流速下排出液浓度和单位体积微胶囊萃取容量的关系
 Fig. 3 Relation between the concentrations of the release solution and the extraction capacities per volume microcapsule under various velocities of water phase

2. 微胶囊填充柱对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取

将芯材为 TOA 的乙基纤维素微胶囊填充于分离柱中, 使含铬水溶液流过紧密堆积的

微胶囊,控制水相流速,使排出液中含铬浓度低于 0.05ppm. 同时微胶囊的粒径大小和重复使用次数是影响分离柱对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 富集分离的重要因素.

图 3 所示为不同水相流速下流量与排出液中铬浓度的关系曲线. 其中横坐标为单位体积微胶囊对水相萃取的体积. 实验中微胶囊的平均直径为 $300\mu\text{m}$, 水相中铬的原始浓度为 190ppm. 从图中结果可见, 当流速为 $\leq 30\text{ml}/\text{min}$ 时, 若保持排出液浓度小于 0.05ppm, 每毫升微胶囊可分离水相 102ml, 而当流速增加到 $100\text{ml}/\text{min}$ 时, 水相流量减少一半. 其原因是水相流速太快, 不能达到两相萃取平衡, 而且也容易形成沟流或短路.

表 1 所示为水相流速 $30\text{ml}/\text{min}$ 时, 微胶囊的平均直径与单位体积微胶囊对铬的萃取容量 (Y) 的关系. 对于同样体积的微胶囊, 粒径越小, 萃取容量越大. 与图 2 结果比较, 在填充柱中, 由于萃取剂被固定化, 因此填充柱萃取相当于多级萃取体系, 萃取容量远远高于一般的液相萃取的结果.

表 1 微胶囊平均粒径和萃取容量的关系

Table 1 The relation between the average diameters and the extraction capacities

$d(\mu\text{m})$	100—200	200—300	300—500	1000
$V_w(\text{ml})$	25000	15000	10700	3000
V_w/V_{mc}	250	150	107	30
$Y(\text{mg}/\text{ml})$	47.5	28.5	21.3	5.7

* $C_0 = 190.0\text{ppm}$, $V_{mc} = 100\text{ml}$

微胶囊填充柱的重复使用次数是填充柱法是否具有使用价值的重要因素. 在反复的萃取与反萃取的过程中, 难免有少部分 TOA 流失, 这样就使萃取容量降低. 其中水相流速的大小、反萃取液浓度及反萃取率都影响微胶囊的重复使用次数. 表 2 所示为微胶囊填充柱重复使用次数与萃取容量的关系. 为了减少 TOA 损失, 保持反萃取率为 75% 左右, 结果重复使用 15 次萃取容量无明显变化.

表 2 微胶囊重复使用次数与萃取容量的关系

Table 2 The relation between the repeatedly used times and the extraction capacities

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_w(\text{ml})$	10700	7560	7565	7530	7925	7800	7570	7520
V_w/V_{mc}	107	75.6	75.7	75.3	79.3	78.0	75.7	75.2
$Y(\text{mg}/\text{ml})$	23.0	14.4	14.4	14.3	15.1	14.8	14.4	19.3
n	9	10	11	12	13	14	15	
$V_w(\text{ml})$	7532	7480	7560	7450	7300	7350	7200	
V_w/V_{mc}	75.3	74.8	75.6	74.5	73.0	73.5	72.0	
$Y(\text{mg}/\text{ml})$	19.3	14.2	14.4	14.2	13.9	14.0	13.7	

3. 微胶囊填充的反萃取

为了提高反萃率, 减少反萃液体积, 在实验中采取三个微胶囊填充柱并联萃取, 串联反萃取. 反萃取剂为 20% 的 NaOH 水溶液. 用反萃液依次流过三个已饱和了铬的填充柱, 回收液中铬浓度可高达 61850ppm, 是原料液中铬浓度的 300 倍. 再用两份与微胶囊

等体积的蒸馏水洗涤,微胶囊填充柱可重复使用.

根据以上萃取与反萃取的实验结果,微胶囊填充柱用于分离富集 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,萃取容量大,操作简单,是一种有效的分离技术.

参 考 文 献

- [1] 张河哲,王玉洁,白光月,1993.共缩聚聚酰胺胶囊的制备及其性质的研究.物理化学学报,9(1):85
- [2] 张河哲,王玉洁,白光月,严忠,1992.含浸 P204 胶囊的芯材缓释与功能性研究.高等学校化学学报,13(11):1482
- [3] 千畑一郎,1981.固定化酶.河北人民出版社,石家庄,p66
- [4] Nixon J R, 1976. Microencapsulation. Marcel Dekker Inc., New York, p27
- [5] 张树正,1984.酶制剂工业,科学出版社,北京,p378

1993年6月9日收到.

STUDY ON EXTRACTION OF $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ WITH THE MICROCAPSULE CONTAINING TOA

Bai Guangyue Wang Yujie Sun Wendong Wu Zisheng Zhang Hezhe

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

ABSTRACT

Triocetyl amine (TOA) was microencapsulated with Et-cellulose for the film material. And the microcapsule was used in extraction of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in acid solution. The results show that the microcapsule containing TOA has high extractive efficiency to the ion and its permeable coefficient to the ion was about $10^{-6} \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. Therefore, it is available to prevent the water and TOA from emulsification. The microcapsule was stuffed into a column and used for extraction of the ion. We investigated the relation between flowing velocities of the water phase, the diameters of the microcapsule, and the repeatedly used time of the column, and extraction capacities. When the diameters were 100 to 200 μm , the flowing velocity was $30 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, the extraction capacity was about $47.5 \text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. After the microcapsule was used repeatedly 15 times, the lost amount of TOA is ignore. The results of stripping of the ion from TOA into NaOH solution show that it could concentrated chromium of 190ppm to over $6 \times 10^4 \text{ppm}$.

Keyword: microcapsule, extraction, TOA, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.