

水-煤油萃取实验中苯甲酸浓度不同测定方法的比较

钟亚兰*, 刘业硕[§], 张思巍[§], 王毅楷[§], 黄驰, 王晓玲*

武汉大学化学与分子科学学院, 国家级化学实验教学示范中心(武汉大学), 武汉 430072

摘要: 以自来水为萃取剂, 从煤油中萃取苯甲酸的实验是诸多高校化工基础实验教学中的重要内容。实验中苯甲酸浓度测定一般采用的是滴定分析方法, 该方法分析结果误差大, 物料衡算结果差。本文采用高效液相色谱(HPLC), 以甲醇为流动相分离苯甲酸与煤油, 使用紫外可见(UV-Vis)检测器(波长 227 nm)进行定量分析, 分析结果与滴定分析结果相比, 准确度更高, 物料衡算回收率达到 95%以上。

关键词: 液-液萃取; 高效液相色谱; 物料衡算

中图分类号: G64: O6: TQ01

Method Comparison for Determining the Concentration of Benzoic Acid in the Experiment of Water-Kerosene Extraction

ZHONG Yalan*, LIU Yeshuo[§], ZHANG Siwei[§], WANG Yikai[§], HUANG Chi, WANG Xiaoling*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Wuhan University), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Abstract: In the experiment of extracting benzoic acid from kerosene with tap water as the extractant, the concentration of benzoic acid is usually determined by volumetric titration. The error of this method is large and the material balance is poor. In this paper, a high performance liquid chromatography (HPLC) was used to separate benzoic acid and kerosene with methanol as a mobile phase. The quantitative analysis was made by using UV-Vis detector. Compared with the titration analysis, the accuracy of HPLC was higher and the recovery rate of material balance was up to 95%.

Key Words: Liquid-liquid extraction; High performance liquid chromatography; Material balance

在化工实验中, 以自来水做连续相, 使用萃取塔萃取煤油中的苯甲酸实验能够让学生深刻体会萃取操作实验的基本原理以及仪器设备的结构和特点。因此, 此实验在诸多高校的化工原理实验或化工基础实验课程中广为开设^[1-3]。但是该实验得到的实验数据不理想, 物料衡算结果不好。这主要是因为用滴定法分析苯甲酸浓度时容易出现较大误差, 在 295 r·min⁻¹ 的条件下, 我们进行滴定分析时回收率仅为 65%左右。这样的实验结果容易让学生产生疑惑, 为此, 本文以定量分析手段为主, 结合萃取运行时间, 对该实验的苯甲酸浓度采用高效液相色谱(HPLC)分析, 得到的浓度较为准确, 实验数据进行物料衡算结果较好。

收稿: 2018-07-27; 录用: 2018-11-28; 网络发表: 2018-12-24

*通讯作者, Email: ylzhong@whu.edu.cn; wangxiaoling@whu.edu.cn

[§]2015 级本科生

基金资助: 武汉大学实验技术项目(WHU-2016-SYJS-08); 武汉大学开放实验项目

1 实验内容

以自来水为萃取剂,从煤油中萃取苯甲酸。水相为萃取相,煤油为萃余相,固定两相流量,用酸碱滴定法和高效液相色谱法测定桨叶不同转速下萃取塔进出口的萃取相和萃余相中苯甲酸浓度。通过计算萃取率判断操作时间的合理性;通过做物料衡算计算回收率判断分析结果的准确性;比较两种浓度测定法求出的传质单元数 N_{OE} 、传质单元高度 H_{OE} 及总传质单元系数 K_{YE} 。

1.1 主要仪器与试剂

仪器:转盘萃取塔(天津大学化工基础实验中心制造,塔内径 $D=50\text{ mm}$,塔身高度 $=1000\text{ mm}$,萃取塔有效高度 $H=750\text{ mm}$),常规玻璃仪器,碱式滴定管,UFLC 高效液相色谱仪(岛津 LC-20AT,紫外检测器 SPD-20A),C-18 色谱柱(自制, $200\text{ mm} \times 4.6\text{ mm} \times 2.1\text{ }\mu\text{m}$)。

试剂:苯甲酸、氢氧化钠(均为分析纯,上海国药),甲醇(色谱级,上海星可),航空煤油,酚酞指示剂,去离子水。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。

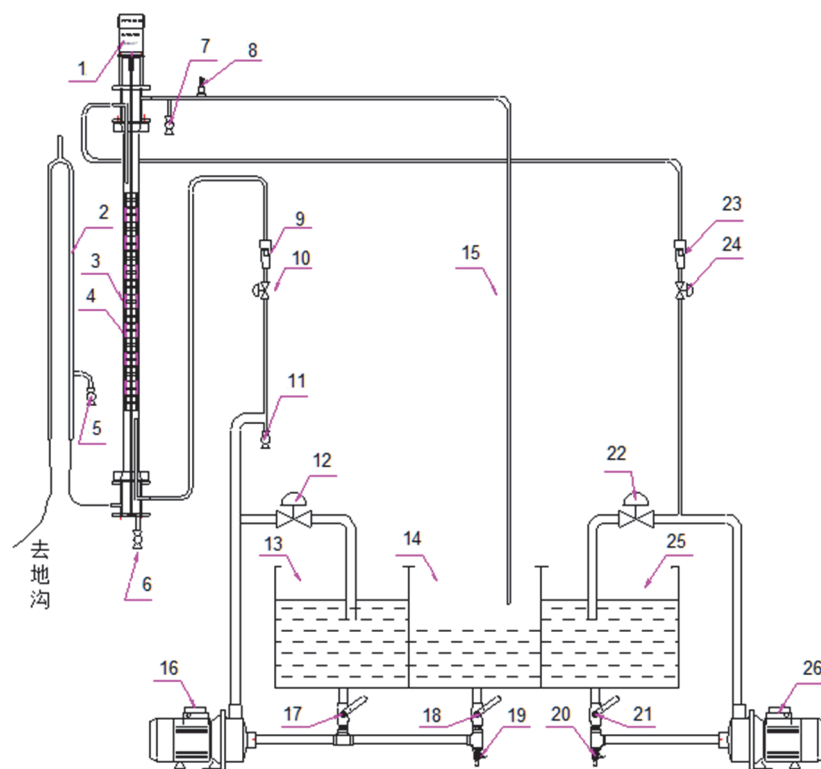


图 1 萃取实验装置流程示意图

1—电机;2— π 型管;3—萃取塔;4—桨叶;5—塔底出料取样阀;6—塔底放料阀;7—塔顶出料取样阀;8—温度传感器;9—煤油流量计;10—煤油流量调节阀;11—塔底进料取样阀;12—煤油回流阀;13—煤油原料箱;14—煤油回收箱;15—回流管;16—煤油泵;17—煤油原料箱放料阀;18—煤油回收箱放料阀;19—煤油放空阀;20—水箱放空阀;21—水箱放料阀;22—水箱回流阀;23—水流量计;24—水流量调节阀;25—水箱;26—水泵

1.3 实验步骤

(1) 在实验装置水箱 25 内放满自来水,在煤油原料箱 13 内放满事先已配制好(浓度为 $0.0015\text{--}0.0020\text{ kg 苯甲酸/kg 煤油}$)的煤油,然后分别打开水泵 26 和煤油泵 16 的电源,并将两相的回流阀 22 和 12 打开,使其循环流动。

(2) 全开进水的转子流量计调节阀 24,将重相自来水(连续相)送入塔内。当塔内水面上升到接近

重相入口与轻相出口中点时,将水的流量调至合适流量 $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,并缓慢改变 π 形管 2 的高度,使塔内液位稳定在重相入口与轻相出口之间中点左右的位置上。

(3) 将调速装置的旋钮调至零位,然后接通电源,开启电机 1 并调至某一固定转速。

(4) 将轻相煤油(分散相)流量调至合适流量 $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,并注意及时调节 π 形管高度。在实验过程中,始终注意保持塔顶分离段两相的相界面位于重相入口与轻相出口之间中点左右。

(5) 操作运行 25 min 后用锥形瓶收集轻相入口和出口样品各 50 mL 以及重相出口处的样品约 100 mL。运行 45 min 后再用锥形瓶收集轻相入口和出口样品各 50 mL 以及重相出口处的样品约 100 mL。

(6) 用容量分析法测定所取各样品的浓度。用移液管分别取煤油相 10 mL、水相 25 mL 样品,以酚酞作指示剂,用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定样品中的苯甲酸。在滴定煤油相时应在样品中加 10 mL 去离子水,滴定中剧烈摇动至终点。

(7) 保持煤油流量和水流量不变,改变转盘塔桨叶转速,重复(5)–(6)步骤。

(8) 使用 HPLC 测定所取各样品的浓度。

2 用 HPLC 分析样品浓度的方法

2.1 HPLC 分离煤油中苯甲酸的色谱条件优化

首先配制任一稀浓度的苯甲酸的甲醇溶液,以 100% 甲醇作为流动相,设置流速为 $0.200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,苯甲酸在 227–230 nm 处对紫外光有强吸收^[4,5],设置检测波长为 227 nm。得到如图 2 所示色谱图,苯甲酸的保留时间为 1.8 min。

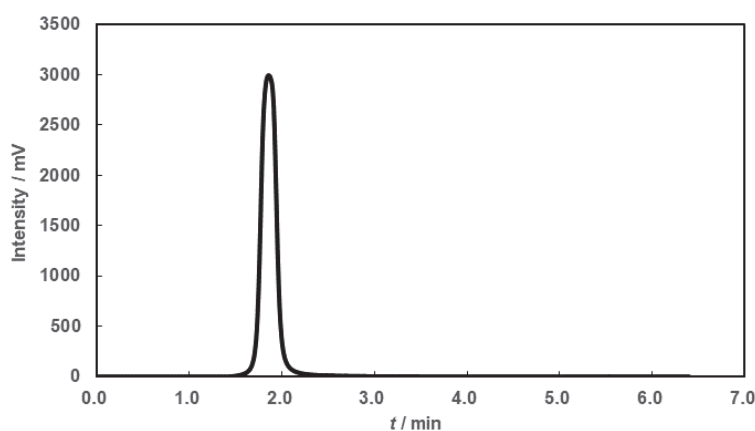


图 2 苯甲酸的甲醇溶液色谱图

选择水和甲醇的混合溶液作为流动相,调整其比例,改变流动相的组成分别查看分离情况。流速均设置为 $0.200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 227 nm。具体情况可见表 1。

表 1 HPLC 分析流动相组成的优化

流动相的组成(甲醇:水, 体积比)	分离情况
0 : 1	苯甲酸的峰掩盖在煤油的峰之中
1 : 2	出现两个峰,但不能完全分离
1 : 1	苯甲酸与煤油峰仍有重叠
1 : 0	苯甲酸与煤油组分能够基线分离(图 3)

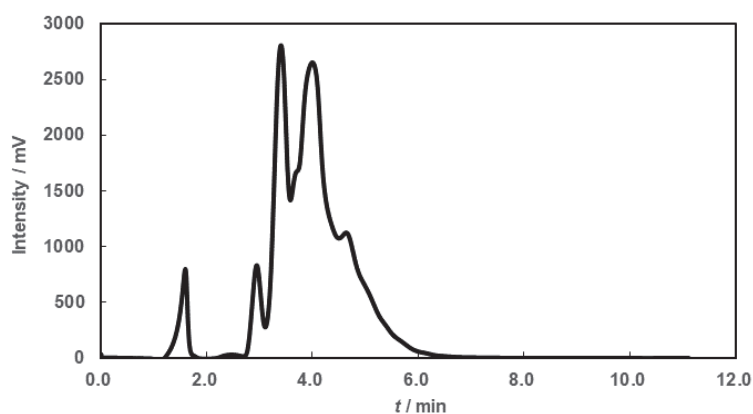


图3 苯甲酸与煤油分离色谱图

综上所述可知,在流速为 $0.200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、检测波长为 227 nm 、流动相为 100% 甲醇的条件下,苯甲酸与煤油可以得到较好的分离。

2.2 标准曲线绘制

配制一系列苯甲酸的甲醇标准溶液(51.3 、 104.3 、 155.7 、 207.0 、 310.5 、 $414.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),测得标准溶液的峰面积 y (每个标样测 3 次,取平均值)与浓度 x 之间的线性关系如图 4 所示($414.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度太大,已经不在线性范围,舍去),拟合的线性公式为: $y = 88134x + 545707$, $R^2 = 0.9978$ 。

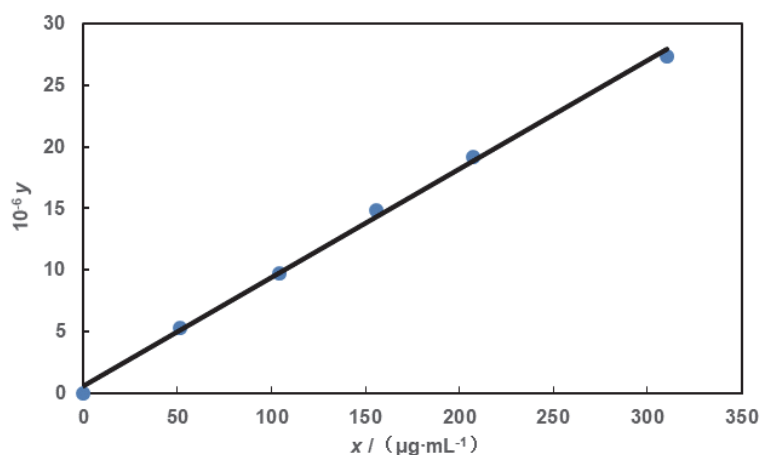


图4 标样峰面积-浓度的标准曲线

2.3 实验样品的浓度分析

通过酸碱滴定分析已经大致可以知道样品的浓度,为了使所测样品浓度在线性范围内且不对色谱柱造成伤害,我们将待测的水相和油相样品用色谱级甲醇稀释 5–10 倍后再进行 HPLC 分析。

3 分析结果及讨论

3.1 用酸碱滴定法得到的浓度及萃取操作稳定运行时间的确定

以酚酞作指示剂,用 $0.01158 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定样品中的苯甲酸^[3]。

衡量萃取操作效果,我们可以用萃取率来表示:

$$\text{萃取率} = \frac{\text{单位时间内萃取相中苯甲酸量}}{\text{单位时间内原油中苯甲酸量}} \times 100\% \quad (1)$$

或

$$\text{萃取率} = \frac{\text{单位时间内原油中苯甲酸量} - \text{萃余相中苯甲酸量}}{\text{单位时间内原油中苯甲酸量}} \times 100\% \quad (2)$$

表 2 是水流量 $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、煤油流量 $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (校正后流量为 $4.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)、桨叶转速 $295 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下装置运行 25 min 和 45 min 时分别得到的各样品浓度、平行实验相对标准偏差 RSD 及用式(2)萃余相浓度计算的萃取率。

表 2 容量分析法得到的样品浓度(桨叶转速 $295 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

运行时间 /min	原料油浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	原料油浓度 的 $RSD/\%$	萃取相浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取相浓度 的 $RSD/\%$	萃余相浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃余相浓度 的 $RSD/\%$	萃取率/%
25	1.1608	2.14	0.2025	2.13	0.3673	5.44	68.40
45	1.1608	2.14	0.2829	1.03	0.3744	2.67	67.70

由表 2 可知, 萃取塔运行 25 min 和 45 min, 轻相(萃余相)浓度差别不大, 重相(萃取相)差别也不大, 萃取率在误差范围内几乎相同, 说明条件一定时装置运行 25 min 即已接近稳定平衡, 所以教学实验中在操作条件一定时运行半小时取样是合适的。

表 3 是桨叶转速分别为 190、295 和 $349 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 萃取塔运行 25 min 时用式(2)计算的萃取率比较。

表 3 不同桨叶转速下萃取率的比较

桨叶转速 /($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	原料油浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	原料油浓度 的 $RSD/\%$	萃取相浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取相浓度 的 $RSD/\%$	萃余相浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃余相浓度 的 $RSD/\%$	萃取率/%
190	1.4234	0.35	0.03391	0	1.102	1.28	22.60
295	1.1608	2.14	0.2025	2.13	0.3673	5.44	68.40
349	1.1938	1.57	0.3193	1.25	0.1413	5.00	88.20

由表 3 可以看出, 桨叶转速增大, 萃取率增大。这是因为桨叶转速增大, 分散相(萃余相)被搅成更小的液滴分散在连续相中, 连续相(萃取相)与分散相间的接触面积增大, 相间传质速率增大。

3.2 HPLC 法分析结果及其与容量分析结果的比较

表 4 是萃取塔运行 45 min 时所取样品用 HPLC 法测得的浓度及其与容量分析法测得的样品浓度的比较。可以看出两种方法测得的结果差别较大。

我们通过物料衡算可以衡量数据结果的准确性。在单位时间内对萃取塔内苯甲酸做物料衡算, 则:

$$\begin{aligned} \text{进入塔的苯甲酸质量} &= \text{离开塔的苯甲酸质量} \\ X'q_B &= Xq_B + Yq_s \end{aligned} \quad (3)$$

其中, q_s 为水流量($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$), q_B 为煤油流量($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$), Y 为下层水相(萃取相)苯甲酸浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), X 为上层油相(萃余相)苯甲酸浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), X' 为进入萃取塔的原料油浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

由于实验误差的原因, 二者并不完全相等。我们通过回收率 E 来评价实验结果与实际值(物料平衡)之间的差距。

$$E = \frac{Xq_B + Yq_s}{X'q_B} \times 100\% \quad (4)$$

E 越接近 100% (理想值), 说明数据越接近真实值, 表明测定的结果越准确。

表4 HPLC 法分析及与容量分析结果的比较

桨叶转速 ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	原料油浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	原料油浓度 的 $RSD/\%$	萃取相浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	萃取相浓度 的 $RSD/\%$	萃余相浓 度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	萃余相浓度 的 $RSD/\%$	回收率 $E/\%$
190	1.4537 (1.4234)	1.24 (0.35)	0.1791 (0.0264)	0.46 (6.19)	1.1803 (1.1267)	0.94 (1.33)	97.60 (81.60)
295	1.2691 (1.1608)	1.78 (2.14)	0.6314 (0.2829)	5.47 (1.03)	0.4056 (0.3744)	0.86 (2.67)	98.30 (64.70)
349	1.0985 (1.1938)	2.08 (1.57)	0.6381 (0.4662)	0.51 (1.71)	0.2068 (0.1872)	1.80 (2.67)	96.30 (67.80)

括号()中为容量分析法测得的数据

由表4可知, HPLC 法测得的结果更接近物料平衡, 说明 HPLC 测得的数据更准确。

通过比较式(2)油相算出的萃取率和式(1)水相算出的萃取率(运行 45 min) (表5)也可以知道, 在 HPLC 法中, 用萃取相(水相)计算的萃取率和用萃余相(油相)计算的萃取率差别不大, 而酸碱滴定法则差别很大, 进一步说明用 HPLC 法测得的结果误差较小, 更接近真实值。

表5 两种测定方法得到的萃取率比较

桨叶转速($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	以油相计算的萃取率/%	以水相计算的萃取率/%
190	18.8 (20.8)	16.4 (2.5)
295	68.0 (67.7)	66.3 (32.5)
349	81.2 (84.3)	77.5 (52.1)

括号()中为容量分析法测得的数据

3.3 按萃取相计算的传质单元数、传质单元高度和体积总传质系数

按萃取相计算传质单元数公式为:

$$N_{\text{OE}} = \int_{Y_{\text{Et}}}^{Y_{\text{Eb}}} \frac{dY_{\text{E}}}{Y_{\text{E}}^* - Y_{\text{E}}} \quad (5)$$

Y_{Et} 为进入塔顶时萃取相中苯甲酸质量比组成, kg 苯甲酸/ kg 水(本实验中 $Y_{\text{Et}} = 0$);

Y_{Eb} 为离开塔底时萃取相中苯甲酸质量比组成, kg 苯甲酸/ kg 水;

Y_{E} 为在塔内某一高度处萃取相中苯甲酸质量比组成, kg 苯甲酸/ kg 水;

Y_{E}^* 为在塔内某一高度处与萃余相中苯甲酸组成 X_{R} 成平衡的萃取相中的苯甲酸质量比组成, kg 苯甲酸/ kg 水。

利用 $Y_{\text{E}}-X_{\text{R}}$ 图上的分配曲线(平衡曲线)与操作线, 通过 Excel 进行积分求出传质单元数 N_{OE} 。

按萃取相计算的传质单元高度 $H_{\text{OE}} = H/N_{\text{OE}}$, H 是萃取塔有效高度。

按萃取相计算的体积总传质系数 $K_{\text{YE}} = q_{\text{s}}/(H_{\text{OE}} \cdot A)$, 其中 q_{s} 为水的流量(kg 水 $\cdot\text{h}^{-1}$), A 为萃取塔截面积(m^2), K_{YE} 单位为 kg 水 $\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

将通过两种测定方法计算得出的 N_{OE} 、 H_{OE} 和 K_{YE} 列于表6。

可见, 用两种浓度测定方法得出的结果差别很大, 特别是在桨叶低转速时。随着桨叶转速增大, 传质单元数增大, 体积总传质系数增大。从变化趋势看两种测定方法均与理论相符合。

4 结果与讨论

由以上实验及数据处理结果可以得出, 对于用自来水萃取煤油中的苯甲酸实验(液-液萃取实验):

1) 萃取塔桨叶转速太低时, 萃取率太小, 操作没有太大意义。转速在 $300-450 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 萃取效果

表6 HPLC 法分析及与容量分析得到的 N_{OE} 、 H_{OE} 和 K_{YE} 的比较

桨叶转速/($r \cdot min^{-1}$)	传质单元数	传质单元高度/m	体积总传质系数
190	0.19 (0.026)	3.95 (28.85)	775 (106)
295	1.29 (0.46)	0.58 (1.63)	5258 (1875)
349	1.83 (1.07)	0.41 (0.70)	7460 (4361)

括号()中为容量分析法测得的数据

较好, 但转速太高如 $450 r \cdot min^{-1}$ 以上时, 水与油形成乳液, 水相与油相不易分离。

2) 在实验条件一定时, 本装置稳定运行 25 min 以上达到平衡。这时萃取塔的进出口重相和轻相浓度基本不再变化。

3) 用酸碱滴定法测定苯甲酸浓度误差较大。由文献^[6]可知, 室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下苯甲酸的电离常数为 6.28×10^{-5} , 经过理论计算, 可以得出在该实验浓度下苯甲酸滴定突跃(滴定分数 $\alpha = 1.000 \pm 0.001$)的 pH 范围约为 7–11^[7], 突跃范围较宽。酚酞指示剂的变色范围为 8.0–10.0, 在滴定的突跃范围内, 符合滴定要求, 滴定的相对标准偏差最大为 6.18%, 满足实验要求。在全国各高校的同类实验中, 大家均采用自来水作为萃取剂, 可以大幅度降低实验成本。由于自来水中已含有一定量的阴离子和阳离子, 可能会干扰滴定结果的准确性。通过配制一定浓度的苯甲酸-自来水溶液和苯甲酸-去离子水溶液做滴定对比实验可得知, 自来水溶液通过滴定确定的苯甲酸滴定浓度与配制浓度的偏差达 59.6%, 而去离子水溶液通过滴定确定的浓度与配制浓度的偏差只有 1.4% (表 7), 可见自来水中离子的存在对滴定结果影响很大。

表7 苯甲酸-自来水与苯甲酸-去离子水浓度滴定分析对比

分析对象	配制浓度/($mol \cdot L^{-1}$)	滴定浓度/($mol \cdot L^{-1}$)	RSD/%	偏差/%
苯甲酸-自来水	0.002802	0.001132	2.74	59.60
苯甲酸-去离子水	0.002229	0.002198	0.72	1.40

4) HPLC 法也不是十全十美, 由于自来水样品和煤油样品成分复杂, 容易对色谱柱造成一定的损伤, 所以随着样品测量的进行, 柱压越来越高, 苯甲酸的保留时间延长, 苯甲酸与煤油的分离效果会变差。需要通过清洗色谱柱以恢复柱子的好分离效果, 但这样势必会延长实验时间。

5 结语

用 HPLC 法分析苯甲酸浓度比酸碱滴定法更准确, 特别是测萃取相(水相)浓度, 用酸碱滴定法误差很大, 所以有条件的实验室用 HPLC 法测浓度更好。但由于 HPLC 法成本较高, 分析时间较长, 从实验教学的角度, 现有的容量分析滴定法快捷、方便, 数据结果从定性的角度也能达到教学效果。

参考文献

- [1] 马江权, 魏科年, 韶晖, 冷一欣. 化工原理实验. 上海: 华东理工大学出版社, 2016.
- [2] 王喆, 窦梅, 南碎飞. 高效化学工程学报, **2016**, 30 (4), 822.
- [3] 张金利, 郭翠梨. 化工基础实验. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] 祝伟霞, 魏蔚, 杨冀刘, 刘亚凤. 中国国境卫生检疫杂志, **2005**, 28 (5), 280.
- [5] 袁磊, 林芳, 张丽, 王一欣, 王豆. 食品科学技术学报, **2017**, 35 (4), 72.
- [6] 傅献彩. 大学化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [7] 柳玉英, 王平, 刘青, 蔺红桃. 大学化学, **2016**, 31 (9), 43.