

YOUNG TONG
CUIQU HUAXUE

有机物 络合萃取化学

第二版

戴猷元 秦 炜 张 瑾 单欣昌 编著



化学工业出版社

YOUJIWU LUOHE
CUIQU HUAXUE

有机物 络合萃取化学

第二版

戴猷元 秦 炜 张 瑾 单欣昌 编著



化学工业出版社

本书分原理和应用两部分,全面介绍了有机物的溶解特性及萃取过程影响因素、溶剂萃取的基本概念和络合萃取的过程描述、溶剂萃取的相平衡、中性含磷类络合萃取体系、酸性含磷类络合萃取体系、胺类萃取体系、络合萃取体系中重要参数的 QSPR 研究、络合萃取体系的 QSPR 研究、溶剂萃取的过程设计、QSPR 研究在络合萃取体系设计中的应用、络合萃取技术的应用举例等内容。其中重点介绍了络合萃取的化学原理、过程特征、萃取体系、分离工艺及模型预测、应用实例及前景。在有机物络合萃取机理分析和研究日趋深入的基础上,本次对全书进行了系统地修订,并重点对应用实例部分进行了必要的补充。

本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书,也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机物络合萃取化学/戴猷元等编著. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2015. 5
ISBN 978-7-122-23389-9

I. ①有… II. ①戴… III. ①有机化合物-络合物-
溶剂萃取 IV. ①O658. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 056563 号

责任编辑: 张 艳 陈 丽

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 王素芹

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 439 千字 2015 年 6 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

I 前言 I

I FOREWORD I

20 世纪 80 年代初期，出现了有机物络合萃取分离方法，逐步形成了有机物络合萃取技术，并在实践中展现了广阔的应用前景。随着络合萃取技术的发展，对有机物络合萃取的机理分析和研究也不断深入，有机物络合萃取化学原理得以逐步完善，形成了溶剂萃取化学的一个分支方向。

2008 年，《有机物络合萃取化学》一书出版以来，得到了许多读者的反馈，增进了读者与作者之间的交流，对络合萃取技术的工业应用起到了推动作用。近年来，有机物络合萃取分离技术在稀溶液体系、难分离体系和热敏性物质体系分离领域的研究工作不断深入，尤其在有机羧酸制备、精细化工行业的废水资源化等领域的应用研究不断拓展。

最近，由戴猷元主笔，对《有机物络合萃取化学》全书进行了修订，除了保留对“络合萃取技术”等内容的基础性阐述之外，集中补充了应用研究工作的进展。特别是对第 2 章中有机羧酸稀溶液分离、废水处理及资源化的内容做了新的补充，形成《有机物络合萃取化学》（第二版），以期满足读者的需求。

编著

2015 年 3 月

I 第一版前言 I | FOREWORD I

溶剂萃取方法具有分离效率高、能耗低、生产能力大、设备投资少、便于快速连续和安全操作、有丰富的工业运行经验等优点，在化学工业、石油炼制、精细化工、生物化工、医药工业、食品工业、环境工程以及海洋资源利用等领域中得到了广泛的应用，而且一直受到工业界和研究者的重视。现代过程工业的发展，推动了新型分离技术的开发和分离科学的发展。针对极性有机物稀溶液分离体系，20 世纪 80 年代初期出现了基于可逆络合反应的萃取分离方法，并逐步形成了有机物络合萃取技术，展现了广阔的应用前景。络合萃取技术的发展，使有机物络合萃取机理分析和研究日趋深入，有机物络合萃取化学原理得以逐步完善，形成了溶剂萃取化学的一个分支方向。

本书分原理篇和应用篇，包括概述、有机物的溶解特性及萃取过程影响因素、溶剂萃取的基本概念和络合萃取的过程描述、溶剂萃取的相平衡、中性含磷类络合萃取体系、酸性含磷类络合萃取体系、胺类萃取体系、络合萃取体系中重要参数的 QSPR 研究、络合萃取体系的 QSPR 研究、溶剂萃取的过程设计、QSPR 研究在络合萃取体系设计中的应用、络合萃取技术的应用举例共 12 章，系统阐述了络合萃取的化学原理、过程特征、萃取体系、分离工艺及模型预测、应用实例及前景。本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

本书内容主要是在编著者和编著者指导的博士研究生及硕士研究生多年从事极性有机物稀溶液络合萃取机理研究的基础上完成的，书中的许多内容是编著者公开发表的研究成果。这些研究工作一直受到国家自然科学基金重点项目和青年基金项目的支持。除此以外，本书还引用了大量文献资料，对于他们的工作成果，作者在此一并表示感谢。

目前，有机物络合萃取化学原理在不断完善，新的观点和新的研究成果在不断出现。本书力求从理论与应用的结合上，对有机物络合萃取化学原理进行较为系统的阐述，以期进行更广泛、更深入的交流和切磋，并殷切希望得到同行专家和读者的赐教和斧正。由于作者自身的学术水平和研究实践的限制，书中难免有不全面乃至错误之处，希望专家、同行和广大读者指正。

编著者

2008 年 3 月

I 目录 I | CONTENTS |

第 1 章 概述	1
1.1 有机物稀溶液分离体系	1
1.2 可逆络合反应萃取分离方法	3
1.3 定量结构-性质关系的研究	4
参考文献	6
第 2 章 有机物的溶解特性及萃取过程影响因素	8
2.1 物质溶解过程的一般描述	8
2.2 有机物在溶剂中的溶解特性	9
2.2.1 有机物在水中的溶解特性	9
2.2.2 有机物在有机溶剂中的溶解特性	11
2.3 有机物萃取的各种影响因素	12
2.3.1 空腔作用能和空腔效应	12
2.3.2 被萃溶质亲水基团的影响	14
2.3.3 溶质与有机溶剂相互作用的影响	16
参考文献	17
第 3 章 溶剂萃取的基本概念和络合萃取的过程描述	18
3.1 溶剂萃取中的基本概念	18
3.1.1 分配定律和分配常数	18
3.1.2 分配系数	19
3.1.3 萃取率	20
3.1.4 相比和萃取因子	20
3.1.5 萃取分离因数	21
3.1.6 萃取平衡线	21
3.1.7 物理萃取与化学萃取	22
3.2 络合萃取过程的描述	23
3.3 络合萃取体系的基本特征	24
3.3.1 分离对象的特性	24
3.3.2 络合剂的特性	24
3.3.3 稀释剂的选择	25
3.3.4 络合萃取的高效性和高选择性	26
3.4 络合萃取体系的重要的特征性参数	26
3.4.1 分离溶质的疏水性参数 $\lg P$	27
3.4.2 分离溶质的电性参数 pK_a	28

3.4.3 络合剂的表观碱(酸)度 $pK_{a,B}$	29
3.4.3.1 络合萃取剂表观碱(酸)度的定义	29
3.4.3.2 络合萃取剂表观碱(酸)度的测定方法	31
3.4.3.3 络合萃取剂表观碱(酸)度的影响因素	32
3.4.4 络合剂相对碱(酸)度 $pK_{a,BS}$	33
3.4.4.1 以被萃溶质为对象的络合萃取剂相对碱(酸)度的定义	34
3.4.4.2 络合萃取剂相对碱(酸)度的测定方法	34
参考文献	36
第4章 溶剂萃取的相平衡	37
4.1 物理萃取的相平衡	37
4.1.1 物理萃取相平衡的一般性描述	37
4.1.2 弱酸或弱碱的萃取相平衡	38
4.1.3 萃取相溶质自缔合的萃取相平衡	40
4.1.4 混合溶剂物理萃取的相平衡	41
4.2 络合萃取的相平衡	42
4.2.1 络合萃取相平衡的一般性描述	42
4.2.2 络合萃取相平衡的质量作用定律分析方法	44
4.2.2.1 有机相中发生反应的络合萃取模型	44
4.2.2.2 界面发生反应的络合萃取模型	46
4.2.3 络合萃取平衡常数和分配系数	47
4.2.4 萃合物化学组成的确定	47
4.2.4.1 斜率法	47
4.2.4.2 等摩尔系列法	48
4.3 表观碱(酸)度、相对碱(酸)度与络合萃取平衡常数	48
4.3.1 表观碱(酸)度与络合萃取平衡常数	48
4.3.2 相对碱(酸)度与络合萃取平衡常数	50
参考文献	52
第5章 中性含磷类络合萃取体系	54
5.1 中性含磷类萃取剂的基本特性	54
5.2 中性含磷类萃取剂的基本反应	56
5.2.1 中性含磷类萃取剂与水分子的反应	56
5.2.2 中性含磷类萃取剂与酸分子的反应	57
5.2.3 中性含磷类萃取剂与醇类的反应	57
5.3 中性含磷类萃取剂碱性的表征	57
5.3.1 中性含磷类萃取剂的表观碱度 $pK_{a,B}$	58
5.3.2 中性含磷类萃取剂的相对碱度 $pK_{a,BS}$	58
5.4 中性含磷类萃取剂对一元脂肪酸稀溶液的络合萃取	61

5.5 中性含磷类萃取剂对二元脂肪酸稀溶液的络合萃取	64
5.6 中性含磷类萃取剂对一元酚稀溶液的络合萃取	66
5.7 中性含磷类萃取剂对多元酚稀溶液的络合萃取	69
5.8 中性含磷类萃取剂对芳香酸稀溶液的络合萃取	71
5.9 中性含磷类萃取剂对醇类稀溶液的络合萃取	73
5.10 中性含磷类萃取剂的碱性与络合萃取平衡常数	77
5.10.1 表观碱度和络合萃取平衡常数	77
5.10.2 相对碱度和络合萃取平衡常数	78
参考文献	80
第6章 酸性含磷类络合萃取体系	81
6.1 酸性含磷类萃取剂的基本特性	81
6.2 酸性含磷类萃取剂的基本反应	82
6.2.1 酸性含磷类萃取剂在两相中的分配	82
6.2.2 酸性含磷类萃取剂在水相中的解离平衡	83
6.2.3 酸性含磷类萃取剂的两相解离平衡常数	83
6.2.4 酸性含磷类萃取剂有机相的自缔合反应	83
6.2.5 酸性含磷类萃取剂与有机物分子的反应	83
6.2.6 酸性含磷类萃取剂与有机物阳离子的反应	84
6.3 酸性含磷类萃取剂的表观酸度	84
6.4 酸性含磷类萃取剂对胺类稀溶液的络合萃取	85
6.4.1 苯胺类稀溶液的络合萃取	86
6.4.2 脂肪胺类稀溶液的络合萃取	91
6.4.3 络合萃取平衡常数的关联	93
6.4.4 络合剂负载有机胺的红外谱图分析	94
6.5 酸性含磷类萃取剂对醇类稀溶液的络合萃取	95
6.6 酸性含磷类萃取剂对氨基酸稀溶液的络合萃取	97
6.6.1 L-苯丙氨酸稀溶液的络合萃取	98
6.6.2 L-异亮氨酸稀溶液的络合萃取	100
6.6.3 L-色氨酸稀溶液的络合萃取	103
6.7 酸性含磷类萃取剂对其他两性官能团有机物稀溶液的络合萃取	107
6.7.1 对氨基酚稀溶液的络合萃取	107
6.7.2 氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取	110
参考文献	113
第7章 胺类萃取体系	115
7.1 胺类萃取剂的基本特性	115
7.2 胺类萃取剂的基本反应	116
7.2.1 胺类萃取剂与有机酸分子的反应	117

7.2.2	胺类萃取剂与酸根阴离子的反应	117
7.2.3	胺盐或季铵盐的自缔合反应	117
7.3	胺类萃取体系的萃取机理探讨	117
7.3.1	胺类萃取体系的反应机制分析	117
7.3.2	胺类萃取体系的萃合物结构	118
7.3.3	胺类萃取体系的两种历程	120
7.3.3.1	胺类萃取剂络合萃取有机羧酸的两种历程	120
7.3.3.2	胺类络合剂络合萃取苯酚的两种历程	121
7.3.4	胺类萃取体系的红外光谱定量分析	121
7.4	胺类萃取剂碱性的表征	125
7.4.1	胺类萃取剂的表观碱度 $pK_{a,B}$	126
7.4.2	胺类萃取剂的相对碱度 $pK_{a,BS}$	127
7.5	胺类萃取剂对一元脂肪酸稀溶液的络合萃取	129
7.5.1	一元羧酸的亲油性参数 $\lg P$ 对络合萃取的影响	132
7.5.2	一元羧酸的 pK_a 值对络合萃取的影响	133
7.5.3	一元羧酸的表观萃取平衡常数及关联	135
7.5.4	表观碱度、相对碱度和一元羧酸的表观萃取平衡常数	140
7.5.4.1	表观碱度和一元羧酸的表观萃取平衡常数	140
7.5.4.2	相对碱度和一元羧酸的表观萃取平衡常数	141
7.6	胺类萃取剂对多元脂肪酸稀溶液的络合萃取	142
7.6.1	TOA 对多元羧酸的络合萃取特性	142
7.6.2	多元羧酸的表观萃取平衡常数及关联	145
7.7	胺类萃取剂对一元酚类稀溶液的络合萃取	147
7.8	胺类萃取剂对多元酚类稀溶液的络合萃取	153
7.9	胺类萃取剂对芳香酸及有机磺酸稀溶液的络合萃取	155
7.9.1	胺类萃取剂对芳香酸稀溶液的络合萃取	155
7.9.2	胺类萃取剂对有机磺酸稀溶液的络合萃取	158
7.10	胺类萃取剂对两性官能团有机物稀溶液的络合萃取	161
7.10.1	对氨基酚稀溶液的络合萃取	161
7.10.2	氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取	163
7.10.3	氨基苯磺酸稀溶液的络合萃取	165
	参考文献	168

第 8 章 络合萃取体系中重要参数的 QSPR 研究 171

8.1	有机物疏水性参数的 QSPR 研究	171
8.1.1	疏水性参数与分子连接性指数	171
8.1.2	有机羧酸的疏水性常数关联式	172
8.1.2.1	一元(直链, 含支链或含取代卤原子)羧酸的疏水性常数关联式	172

8.1.2.2	一元羟基取代羧酸的疏水性常数关联式	173
8.1.2.3	二元羧酸的疏水性常数关联式	174
8.1.2.4	脂肪族羧酸的疏水性常数关联式	175
8.1.3	醇类有机物疏水性常数关联式	178
8.1.4	胺类有机物疏水性常数关联式	180
8.1.5	其他脂肪族有机化合物的疏水性常数关联式	182
8.1.5.1	饱和烷烃的疏水性常数关联式	182
8.1.5.2	醚类有机物疏水性常数关联式	183
8.1.5.3	醛类有机物疏水性常数关联式	184
8.1.5.4	酮类有机物疏水性常数关联式	185
8.1.5.5	酯类有机物疏水性常数关联式	186
8.1.6	脂肪族有机物疏水性常数总 QSPR 模型的建立	187
8.1.7	芳香族有机羧酸疏水性常数关联式	188
8.1.7.1	芳香族有机羧酸疏水性常数模型参数的选择	188
8.1.7.2	芳香族有机羧酸疏水性常数定量模型的建立	190
8.1.8	酚类有机物疏水性常数关联式	193
8.2	有机物 pK_a 的 QSPR 研究	194
8.2.1	影响有机物 pK_a 的因素	194
8.2.2	芳香族衍生物 pK_a 值的定量模型	195
8.2.2.1	描述芳香族衍生物 pK_a 的参数	195
8.2.2.2	取代苯甲酸的 pK_a 的定量模型	197
8.2.2.3	取代苯酚的 pK_a 的定量模型	198
8.2.2.4	取代苯胺的 pK_a 的定量模型	199
8.2.3	脂肪族有机羧酸 pK_a 的定量模型	200
8.2.3.1	描述脂肪族有机羧酸 pK_a 的结构参数	200
8.2.3.2	多元羧酸离子连接性指数的定义和计算	202
8.2.3.3	脂肪族羧酸 pK_a 的定量模型的建立	203
8.2.3.4	脂肪族有机羧酸 pK_a 的 QSPR 模型预测	204
8.3	萃取剂表观碱度 $pK_{a,B}$ 的 QSPR 研究	205
8.3.1	表观碱度 QSPR 模型参数的选择	205
8.3.2	三辛胺-非极性稀释剂体系表观碱度 $pK_{a,B}$ 的 QSPR 模型	206
8.3.3	三辛胺-极性稀释剂体系表观碱度 $pK_{a,B}$ 的 QSPR 模型	208
8.3.4	三辛胺-稀释剂体系表观碱度 $pK_{a,B}$ 的其他 QSPR 模型	210
8.3.5	中性含磷类萃取剂体系表观碱度 $pK_{a,B}$ 的 QSPR 模型	211
8.3.6	酸性含磷类萃取剂体系表观酸度 $pK_{a,A}$ 的 QSPR 模型	212
	参考文献	214

第 9 章 络合萃取体系的 QSPR 研究	215
9.1 概述	215
9.2 络合萃取平衡常数的 QSPR 模型描述	216
9.3 有机羧酸络合萃取体系的 QSPR 研究	218
9.3.1 三辛胺(TOA)络合萃取一元羧酸的 QSPR 研究	218
9.3.2 三辛胺(TOA)络合萃取二元羧酸的 QSPR 研究	221
9.3.3 三烷基氧膦(TRPO)络合萃取一元羧酸的 QSPR 研究	223
9.3.4 三烷基氧膦(TRPO)络合萃取二元羧酸的 QSPR 研究	225
9.4 酚类有机物络合萃取体系的 QSPR 研究	226
9.5 芳香酸络合萃取体系的 QSPR 研究	228
9.6 胺类有机物络合萃取体系的 QSPR 研究	229
9.6.1 芳香胺有机物络合萃取体系的 QSPR 研究	229
9.6.2 脂肪胺类有机物络合萃取体系的 QSPR 研究	231
9.7 两性官能团有机物络合萃取的探讨	232
参考文献	235
第 10 章 溶剂萃取的过程设计	236
10.1 萃取剂的选择	236
10.1.1 萃取剂选择的一般原则	236
10.1.2 物理萃取溶剂的选择	237
10.1.3 络合萃取剂的选择	240
10.2 溶剂萃取的过程设计	242
10.2.1 单级萃取过程	242
10.2.2 多级错流萃取过程	243
10.2.3 多级逆流萃取过程	244
10.2.4 萃取反萃交替过程	246
10.2.5 微分接触式逆流萃取过程	249
10.3 萃取剂的再生方法	252
10.3.1 温度摆动效应	253
10.3.2 pH 摆动效应	254
10.3.3 稀释剂组成摆动效应	258
10.3.4 挥发性有机碱的 pH 摆动效应	259
参考文献	263
第 11 章 QSPR 研究在络合萃取体系设计中的应用	265
11.1 络合萃取平衡的两种预测模型	265
11.1.1 络合萃取平衡的 D-pH 模型	265
11.1.2 双组分络合萃取平衡模型	267
11.2 $\text{pH} > \text{pK}_a$ 条件下实现分离的络合萃取体系设计	270

11.2.1	乳酸稀溶液络合萃取体系的设计	270
11.2.2	丙酸稀溶液络合萃取体系的设计	272
11.2.3	中高 pH 值苯酚稀溶液络合萃取体系的设计	274
11.3	双组分稀溶液分离的络合萃取体系设计	275
11.3.1	乳酸/乙酸双组分分离的络合萃取体系设计	275
11.3.2	丙酸/乙酸双组分分离的络合萃取体系设计	282
11.3.3	乙醛酸/草酸双组分分离的络合萃取体系设计	286
11.3.4	乙醛酸/乙醇酸双组分分离的络合萃取体系设计	291
11.3.5	苯甲酸/乙酸双组分分离的络合萃取体系设计	294
11.3.6	丙烯酸/乙酸双组分分离的络合萃取体系设计	296
11.3.7	有机羧酸双组分分离的络合萃取体系的选择	300
	参考文献	302
第 12 章	络合萃取技术的应用举例	303
12.1	醋酸稀溶液的络合萃取回收	303
12.2	有机物废水的络合萃取处理	311
12.2.1	取代羧酸废水的络合萃取处理	311
12.2.2	苯甲酸废水的络合萃取处理	312
12.2.3	磺酸类废水的络合萃取处理	315
12.2.4	含酚废水的络合萃取处理	319
12.2.4.1	N_{503} -碱法萃取脱酚工艺	322
12.2.4.2	QH-1 型溶剂络合萃取脱酚工艺	323
12.2.4.3	其他含酚废水的络合萃取处理	325
12.2.5	苯胺废水的络合萃取处理	327
12.2.6	硝基苯废水的络合萃取处理	329
12.2.7	两性官能团有机物废水的络合萃取处理	329
12.2.7.1	对氨基酚废水的络合萃取处理	329
12.2.7.2	对氨基苯磺酸的络合萃取处理	331
12.3	萃取发酵耦合过程	331
12.3.1	发酵反应过程中的产物抑制	332
12.3.2	萃取发酵耦合过程的特点	332
12.3.3	$pH > pK_a$ 条件下的萃取	333
12.3.4	萃取剂的生物相容性	334
12.3.5	萃取发酵过程中操作条件的影响	334
12.3.6	萃取与反应耦合过程的应用前景	336
	参考文献	337
附录	分子连接性指数的计算方法	339
	参考文献	349

第1章

概述

分离过程与技术是化学工程学科的重要分支之一。它在化学工业、石油炼制、矿物资源的综合利用、核燃料的加工和后处理、海洋资源利用和医药工业、食品工业、生物化工以及环境工程中得到了广泛的应用。随着现代过程工业的发展，人们对分离技术提出了越来越高的要求。高纯物质的制备、各类产品的深加工、资源的综合利用、环境治理严格标准的执行，大大地促进了分离过程和技术的发展。在传统的精馏、吸收、萃取、吸附等单元操作的基础上，出现了许多新的单元操作过程或多种单元操作联合使用的过程，如泡沫吸附过程、膜分离过程、反应精馏过程、反应萃取过程（包括有机物络合萃取过程）、膜萃取过程、超临界萃取过程、双水相萃取过程等。

1.1 有机物稀溶液分离体系

多样化的产品分离及高纯物质提取的任务是现代过程工业的精细化带来的。在这些任务中有许多属于极性有机物（包括稀溶液体系、难分离体系和热敏性物质体系）分离的范畴。极性有机物稀溶液的分离是一个很有价值但难度很大的课题。

醋酸和酚类是重要的化工原料，有关产品生产过程中会排放出含醋酸和酚类（质量分数在5%以下）的废水，如果不加回收和处理就任意排放，不但造成经济上的损失，还会对环境造成污染。由于极性物质易与水形成氢键，采用常规的方法来处理，不但能耗大，而且效果差。因此，寻找一种高效节能的方法处理极性有机物稀溶液的分离问题，成为一个既有理论研究价值，又有实际应用背景的课题。

有机羧酸是重要的化工原料，在化工、染料、食品及医药等领域有着广泛的用途。有机羧酸的重要制法之一是发酵法，其特点是原料的利用及转化率较高。由于分离对象通常为多元组分的稀溶液，分离费用一般占整个产品成本的50%~60%。例如，乳酸发酵液中除乳酸和葡萄糖外，还有乙酸、丁二酸、酒石酸、柠檬酸等常见的有机羧酸，其中约含乳酸3.5%，乙酸1.0%。此外，发酵法制备乳酸存在着明显的产物抑制现象，发酵液中的乳酸浓度过高将直接影响过程速率。选择新的有机羧酸分离方法，保证在有利于发酵过程的条件下有效地分离发酵液

中的有机羧酸，已经成为近年来稀溶液分离技术的热门课题。

两性官能团化合物由于分子中具有两种不同性质的官能团，因此，在水溶液中存在着多个解离平衡。在不同的水相酸度下，溶液中的溶质分别以阳离子（如 A^+ ）、荷电中性分子（ $A^\pm$ ）或中性分子（ A ）以及阴离子（如 A^- ）形态存在。通常认为荷电中性分子极性较强，在水中的活度系数小，水溶液中荷电中性分子的存在大大增加了萃取分离这类物质的难度。例如，对氨基苯酚、氨基苯磺酸以及氨基苯甲酸等都是重要的中间体，广泛应用于染料和医药工业。然而，这类有机物生产中排放的废水毒性很大，且可生化性很差，分离难度也较大，亟待治理。又如，氨基酸是一类重要的两性官能团化合物，广泛地应用于食品工业和医药工业。氨基酸产物分离过程中，往往需要调节发酵母液的 pH 值，利用阳离子或阴离子交换方法分离氨基酸。这一过程的实现导致大量的物耗和对环境的污染。因此，寻求中等 pH 值条件下对两性官能团化合物的荷电中性分子的新分离方法，不仅是对分离过程基本原理的补充和完善，而且对开发高效、经济的分离工艺十分有益。

目前，国内外对极性有机物稀溶液的主要分离方法包括沉淀法、精馏法、吸附法、膜分离法、液体离子交换法、物理萃取法和化学萃取法等。

沉淀法目前应用于工业上回收乳酸和柠檬酸等工业过程^[1]。发酵液中的酸产物回收是通过加入氢氧化钙和碳酸钙与酸作用生成不溶于水的钙盐，然后再用硫酸还原处理来实现的。沉淀法的缺点在于需消耗大量的化学物质，结晶困难，排出物需要处理以及产生的大量钙盐而带来的酸产物损失。

精馏法对于挥发性的有机羧酸，如醋酸^[2]，是可以采用的分离方法。目前商业化的方法是恒沸精馏和恒沸精馏加溶液晶萃取。但是，当醋酸浓度较低时，醋酸和水的相对挥发度接近于 1，传统精馏方法并非是最好的选择。目前商业化的方法是恒沸精馏和恒沸精馏加溶剂萃取。对于非挥发性有机羧酸稀溶液，精馏方法则是不可行的。

吸附法利用活性炭、大孔树脂等具有大表面积的多孔固体吸附剂分离极性有机物。吸附法包括离子交换法、可逆络合吸附法、非湿吸附法等。在许多场合下，吸附法都是具有优势的分离方法。固体吸附剂由于不会影响产物的生物活性而比溶剂萃取法更具潜在优势。吸附法对于分离极稀溶液更为有效^[3~6]。但是，吸附法的使用也有一些不便之处，如料液需预处理、生产强度有限等。

膜分离法^[7~11]是以物质之间迁移速度的差别为基础来实现物质间分离的。该方法效率高，无返混，可连续生产，是一种很有前途的方法。目前，膜的生产和应用上存在的问题，如膜的制备、寿命、污染、溶胀等，使拓展这一方法的应用还需要做进一步的工作。

液体离子交换法^[12~15]是利用季铵盐等化合物作为载体分子，通过离子交换实现有机物各组分的分离。同离子交换吸附树脂一样，液体离子交换剂在再生过程中会消耗化学试剂。

物理萃取法^[16]是不涉及化学反应的物质传递过程，它利用溶质在两种互不相

溶（或部分互溶）的液相中不同的分配关系达到分离目的。极性物质的物理萃取相平衡分配系数 D 值一般较低。若提高溶剂的极性以增大 D 值，则溶剂在水中的溶解度增大，造成较大的溶剂损失。因此，对于有机物稀溶液分离体系，此类方法的使用受到了限制。

化学萃取法^[17~25]是伴有溶质与络合剂之间的化学反应的传质过程。基于可逆络合反应的萃取分离方法对极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性，日益受到国内外研究者的关注。近年来，极性有机物稀溶液的络合萃取分离方法已成为化工分离工程研究领域的一个重要的研究方向。

1.2 可逆络合反应萃取分离方法

萃取过程以其分离效率高、生产能力大、能耗低、便于快速连续和安全操作等一系列优点获得了十分广泛的应用，也一直受到研究者的重视。萃取分离可分为物理萃取和化学萃取两大类。

选择物理萃取溶剂的首要原则是“相似相溶”规则，即在不形成化合物的条件下，两种物质的分子大小、组成、结构越相似，它们之间的相互溶解度就越大。然而，对于极性有机物稀溶液分离体系，溶质和水都是极性物质。若选择极性大的溶剂，提高溶质的物理萃取分配系数 D ，则萃取溶剂在水中溶解度也大，工艺过程中会出现较大的溶剂损失或加重残液脱溶剂的负荷。十分明显，物理萃取分离方法对极性有机物稀溶液分离体系常常是不理想的。

与物理萃取不同，许多液液萃取体系，特别是若干金属的溶剂萃取过程，多伴有化学反应，即存在溶质与萃取剂之间的化学作用，这类过程是伴有化学反应的传质过程，一般称作化学萃取。

为了解决极性有机物稀溶液的分离问题，King 等^[17]提出了一种新的分离方法——基于可逆络合反应的萃取分离方法。可逆络合反应萃取分离（简称络合萃取法）的工艺过程是溶液中的待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂（由络合剂、助溶剂、稀释剂组成）相接触，络合剂与待分离溶质反应形成络合物，使其转移到萃取溶剂相内达到分离的目的。第二步则是通过温度变化或 pH 值变化等方式（称为摆动效应^[26]）使反应逆向进行，从而使萃取溶剂再生并循环使用，溶质则得以回收。利用络合萃取分离方法可以为极性有机物稀溶液的分离提供一条新的分离途径。

络合萃取方法分离极性有机物稀溶液的研究工作首先是从工艺研究开始的。近年来，国内外的研究者主要针对有机羧酸稀溶液、酚类稀溶液、有机胺类稀溶液、醇类稀溶液和两性官能团化合物稀溶液等体系进行了研究。在这五类实验体系中，前两类属于典型的 Lewis 酸，胺类属于 Lewis 碱，而醇类、两性官能团化合物则介于 Lewis 酸与 Lewis 碱之间。研究工作主要围绕络合剂的选择、络合剂

的含量对萃取分配系数的影响、稀释剂的选择、稀释剂的含量对萃取分配系数的影响、络合萃取过程中的萃水量、络合萃取溶剂的再生方法等方面进行。研究工作提供了一批诸如萃取相平衡等温线、萃取平衡分配系数分布曲线等有益的实验数据,提出了针对醋酸、丙酸、丁酸、丁二酸、乙醛酸、苹果酸等有机酸稀溶液、酚类稀溶液、胺类稀溶液的具有较强萃取分离能力的工艺过程。但是,较多的研究工作仍仅停留在实验室工艺研究阶段。

值得注意的是,与络合萃取方法分离极性有机物稀溶液的工艺性研究相比,有关络合萃取法分离极性有机物稀溶液的机理性研究工作还有待进一步开展。无机酸、金属离子(或金属络离子)等的化学萃取曾经是十分活跃的研究领域,有关该类过程的化学萃取机理已形成了比较成熟的系列成果,并汇集于多本溶剂萃取化学的专著和数以万计的各类科学论文之中。然而,极性有机物这类待分离溶质的络合萃取过程机理则有其特定的复杂性。例如,由于络合剂之间、络合剂与稀释剂之间、络合剂与待分离溶质之间、络合剂与水分子之间都有出现氢键缔合的可能,这就使有机相内萃合物组成的确定十分复杂。又如,络合萃取法分离过程中的络合剂、稀释剂及待分离溶质都是有机化合物,这些有机化合物分子所拥有的特殊官能团带来的诱导效应、共轭效应以及空间位阻效应等都将影响萃合物的成键机理等。

总之,络合萃取分离有机物稀溶液的工艺性研究和机理性研究具有重要的意义。它们不仅对认识络合萃取分离过程本身有着促进作用,而且对于强化萃取分离工艺,实现其工程应用具有重要的指导作用。

1.3 定量结构-性质关系的研究

在化学、环境科学及药理学等研究领域中,人们常常会关心分子结构与理化性质或生物活性的相互关系问题。早在19世纪,人们对化学结构有了初步认识之后,就有人开始设法建立化合物的理化性质或生物活性与结构的关系。到了20世纪60年代,Hansch^[27]运用统计方法并借助计算机技术建立了结构-活性关系表达式,标志着定量结构-性质关系QSAR(quantitative structure-activity relationship)/QSPR(quantitative structure-property relationship)时代的开始,定量结构-性质关系研究成为一个相当活跃的前沿领域。

定量结构-性质关系的研究是对大量新出现的化学品进行评价的需要。据美国《化学文摘》(CA)统计,化学物质已达千万种,而且已有十多万种化学物质进入了人类环境。这些化学物质的理化性质和生物活性都需要进行实验测定或定量的模型预测。然而,要对所有化合物进行全面指标的测试,几乎是无法做到的。因此,必须找到一种行之有效的方法进行定量计算和近似估计,定量结构-性质关系的研究可以做到这一点。另一方面,科学研究的发展需要对事物从定性认识向定

量认识过渡,从描述性向推理性过渡,从宏观状态到微观结构发展,从经验性向理论性发展。研究分子的基本结构特征和其理化性质及生物活性的关系,就可以根据已经得到的定量结构-性质关系,为设计、筛选或预测新化合物的性质提供方法。QSAR/QSPR 将现代合成化学、药物化学、环境化学、计算化学及农药学等推进到一个新的高度,它的应用范围还在进一步拓展。

目前,人们对于物质的微观结构已经有了较为深入的了解。一般认为,物质的许多理化性质及生物活性可以用分子为主体来表示和解释。分子是由通过化学键相连接的若干原子组成的,分子中原子及化学键的性质决定了分子的结构和性质。分子中某些结构或组成的变化对于其物理、化学及生物活性都有很大的影响。QSAR/QSPR 的研究定量描述有机物的分子结构与其生物活性或理化性质之间的关系,不仅可以预测有机物的化学行为,而且使计算机辅助设计合成具有特定生物活性的有机分子成为可能,也进一步促进了分子结构研究的深入。定量结构-性质关系(QSAR/QSPR)的研究已经取得了一系列重要的突破,在化学、药学、环境科学等领域中得到了广泛而有效的应用^[28~33]。

分子是构成物质的基本单位。研究物质的理化性质,必须以分子为主体来解释。化合物分子结构中包含哪些信息,这些信息用什么结构参数来表征,这些参数如何实现量化,用何种方法在结构信息参数与物质理化性质间建立定量相关关系,解决这些问题,是进行 QSPR 研究的关键一步。

分子是构成物质的基本单位。分子结构中可以包含对各种性质有贡献的特殊功能基的类型及数目、分子中原子的空间位置和相互联系、化合物的电子结构和物理化学性质等。无论是化合物的局部特征(特殊功能基,一定的取代常数),还是总体特征(分配系数、偶极矩、电离势等),对于表达化学结构都十分有用。

在 QSPR 中常用的结构表示方法,主要有如下几种^[32,33]:

- ① 基团取代常数和其物理化学参数;
- ② 结构碎片,包括各种代表化学结构的碎片符号,最简单的结构碎片是利用分子中不同位置上的取代类型来表示的;
- ③ 拓扑参数,例如,化学图连接矩阵以及以此为基础产生的更易处理的结构表达式,分子连接性指数就是一种平面拓扑参数;
- ④ 量子化学参数,例如,分子的波函数及其推导常数,如原子电荷、电离势、各种反应指数等;
- ⑤ 立体结构,包括化学的和实验测得的化合物的几何构型等;
- ⑥ 用特殊实验测得的化合物的理化性质。

在有机物 QSPR 分析研究中,原则上能反映各种分子性质的参数都可用作结构参数,但最常用的参数大致可以分为三类:与有机物溶解度有关的疏水性参数、与取代基有关的电性参数和反映有机物分子空间结构的拓扑参数。

分子连接性指数方法是由 Kier 和 Hall 等人根据拓扑理论,在 Radic 的分子分