

文章编号:1674-2869(2010)01-0039-03

液-液萃取分离甲胺磷原油中的精胺工艺研究

王立¹, 张良均^{1*}, 薛光才², 向维德²

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省荆州沙隆达股份有限公司, 湖北 荆州 434001)

摘要:采用液液萃取方法初步萃取了甲胺磷原油中的精胺,并测定了相同条件下甲胺磷原油在不同萃取剂中的分配系数、分离系数等,同时研究了相比、萃取温度、萃取级数等对萃取效果的影响,确定了最佳萃取剂和适宜的工艺条件:用混合溶剂 $\Lambda(V_{\Lambda 1}:V_{\Lambda 2}=4:1)$ 做为萃取剂,相比为1:1,萃取温度为55℃,经十级萃取,甲胺磷原油总萃取率 $\geq 85\%$,苯余相中精胺含量降至1.710%。

关键词:甲胺磷原油;液液萃取;分离

中图分类号:TQ028.3¹2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.013

0 引言

甲胺磷属于高毒性杀虫剂,也是生产乙酰甲胺磷的主要原料,而乙酰甲胺磷是甲胺磷的低毒化衍生物,毒性比甲胺磷降低30倍,属于低毒性杀虫剂^[1-2]。迄今,中国有五十多家甲胺磷生产厂家,使用的生产工艺基本大同小异,按照这些企业现有工艺生产的甲胺磷,其质量分数普遍在71%左右,精胺是生产甲胺磷的主要原料,在现有工艺生产的甲胺磷原油中精胺质量分数在10%以上^[3]。当今,大多数生产厂家均采用质量分数95%的精胺异构化转位生成甲胺磷,然后通过把甲胺磷乙酰化合成乙酰甲胺磷。目前精胺转位成甲胺磷的收率只有82%左右^[4],且甲胺磷原油中至少有质量分数10%以上的精胺未转位,而生产工艺中精胺并没有采取回收措施,而是直接用于合成乙酰甲胺磷。这样有可能导致原料(精胺)和醋酐发生副反应,增加醋酐投入量,带来副产物乙酰精胺,致使成本增加,转化率降低,而且生成的乙酰精胺直接影响乙酰甲胺磷的产品质量,降低药效,如果利用液液萃取分离技术,提纯甲胺磷含量,回收甲胺磷原油中的精胺,将大大提高乙酰甲胺磷的转化率和减少原料的损耗,提高药效。本文比较了在相同条件下不同溶剂萃取甲胺磷原油的效果,得出萃取效率:萃取剂 Λ >萃取剂C>苯>甲苯>三氯乙烯>萃取剂B(萃取剂 Λ 、B、C为两种溶剂按一定比例混合配制),并研究了相比、萃取

温度和萃取级数对萃取效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲胺磷原油由湖北荆州沙隆达有限公司提供(质量分数71%左右);二甲苯、甲苯、苯、三氯乙烯、石油醚(60~90),均为分析纯,上海国药集团试剂有限公司提供;甲胺磷标样(质量分数98.5%),德国Labor Dr. Ehrenstorfer-Schafers提供;去离子水,自制;萃取剂 Λ 、B、C,自配;甲醇,IIPLC色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司提供。

1.2 实验方法

取适量甲胺磷原油和等体积的溶剂置于100 mL单口圆底烧瓶中,水浴缓慢升温,3 min后保温至50℃,打开磁力搅拌,调整搅拌速度15 r/s,搅拌60 min后,置于水浴锅中静置90 min,此时溶液已明显分层,快速分离两相,并量取两相体积。从两相中分别精确称取0.200 0 g溶液于25 mL容量瓶中,并用有机膜过滤后的色谱级甲醇稀释至刻度,超声分散3 min后于当天采用液相色谱分析,数据均取三次色谱分析的平均值。

1.3 萃取效率^[5-6]

分配系数:一定温度下,平衡时溶质在两互不混溶溶剂中的浓度比为一常数。

收稿日期:2009-08-27

作者简介:王立(1985-),男,湖北宜昌人,硕士研究生。研究方向:化学工程。

指导教师:张良均,男,教授,硕士研究导师。研究方向:甲胺磷原油提纯工艺。*通讯联系人

$$K = \frac{[M_o]}{[M_w]}$$

$[M_o]$ 、 $[M_w]$ 被萃取物在有机相和水相中的平衡浓度, K 为分配系数。

分离系数: 表示被萃相中两种物质可被某种萃取剂所分离的难易程度, 它等于这两种物质在相同萃取条件下的分配比之比。

$$\beta = D_A / D_B$$

D_A 、 D_B 为平衡时, 被萃取物在两相中总浓度的比值

$$\text{萃取率: } E = \frac{\text{被萃取物在有机物相中总量}}{\text{被萃取物在两相中的总量}} = \frac{[M_o] \cdot V_o}{[M_o] \cdot V_o + [M_w] \cdot V_w} = \frac{[M_o]}{[M_w] / (\frac{[M_o]}{[M_w]} + \frac{V_w}{V_o})}$$

V_w/V_o 为相比 R , V_o 、 V_w 为有机相和水相体积, 分配比及相比越大, 萃取越完全。

1.4 分析方法

采用浙江福立分析仪器有限公司生产的 FL9500 高效液相色谱, 外标法分析两相中甲胺磷和精胺质量分数^[7,8]。测定条件: 检测器: FL2200-UV 检测器; 色谱柱: Agilent C18 柱; 流动相: $V(\text{甲醇}): V(\text{去离子水}) = 25:75$; 检测波长: 210 nm; 柱温: 35 °C; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 10 μL 。

甲胺磷标样图谱如图 1 所示。甲胺磷在上述条件下的保留时间为 4.536 min, 标样纯度为 98.5%。

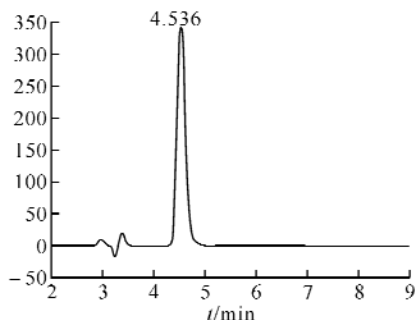


图 1 甲胺磷标样色谱图

Fig. 1 The chromatogram of Mcthamidophos standard sample

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的评选

在相同的实验条件下, 按上述实验方法和分析方法测得甲胺磷原油在不同溶剂中的分配系数和萃取率。从表 1 中可知, 萃取剂 A 和萃取剂 B 做溶剂时分配系数和萃取效率较高, 且萃取剂 A 原料易得, 成本较低。故选择溶剂 A 为萃取剂时效果最好。

表 1 甲胺磷原油在各类萃取剂中的分配系数、分离系数、萃取率

Table 1 Partition coefficients, separation coefficients and extraction rates of methamidophos solution in various extraction solvents

萃取剂	分配系数(K)	分离系数(β)	萃取率/%
二甲苯	0.241 5	2.064	19.45
甲苯	0.308 0	2.837	21.55
苯	0.326 7	3.572	22.63
石油醚	0.041 1	1.685	3.949
三氯乙烯	0.199 4	3.420	16.63
萃取剂 A	0.332 4	4.227	24.95
萃取剂 B	0.187 8	3.343	15.81
萃取剂 C	0.267 6	2.282	23.11

注: * 其中混合溶剂的体积比为 1:1。

2.2 相比对萃取率的影响

以 A 为萃取剂, 在其它条件相同的情况下, 改变相比, 测定不同相比对萃取率的影响。结果如表 2, 随着水相比比例的逐渐增加, 萃取率呈下降趋势。根据“少量多级”原则^[9], 相比为 1:1 时较适宜。混合溶剂 A 中 a_1 含量对萃取率的影响如图 2 所示, 从图中可知: 当 a_1 含量达到 80% 时, 萃取率达到最大值, 故最佳比例为 $V_{a1}: V_{a2} = 4:1$ (a_1, a_2 为萃取剂 A 的两个组分)。

表 2 不同相比下甲胺磷原油的萃取率

Table 1 The extraction rates of methamidophos solution in different phase ratio

有机相:水相 (体积比)	1.5:1	1:1	2:3	3:7	1:4
萃取率/%	26.51	24.95	24.23	20.99	18.27

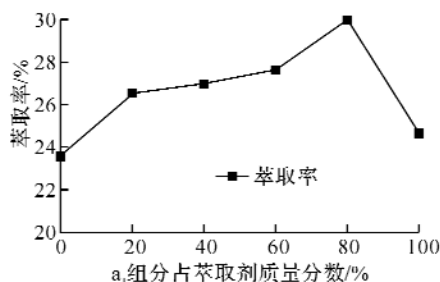


图 2 萃取剂 A 中 a_1 组分含量对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of amount of the a_1 in extraction solvent (A) to the extraction rates

2.3 萃取温度对萃取效果的影响

温度对液液萃取分配系数、分离系数和萃取率等有着较大的影响, 其变化也遵循一定规律。在其它条件相同的情况下, 萃取温度对萃取效果的影响如图 3 所示, 萃取率随温度的升高, 先增加后减少, 温度低于 40 °C 甲胺磷原油粘度偏大, 不利于溶液传质, 萃取率偏低; 当温度高于 60 °C, 溶剂易挥发, 损失较多。而甲胺磷原油生产工艺中反应

温度恒定在 52 ℃,大幅度升温或降温都会增加能耗.图 3 表明,在 55 ℃萃取率,分配系数均达到最大值.因此萃取温度选择 55 ℃时,较为适宜.

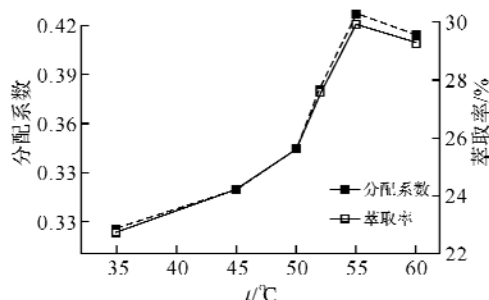


图3 萃取温度与分配系数、萃取率的关系
Fig. 3 Relations of extraction temperature to partition coefficients and extraction rates

2.4 萃取级数的影响

精胺质量分数为 11.80% 的甲胺磷原油,在萃取剂 $A(V_{a1} : V_{a2} = 4 : 1)$,相比为 1 : 1,萃取温度为 55 ℃条件下,萃取级数与萃取相精胺质量分数的关系如图 4 所示.

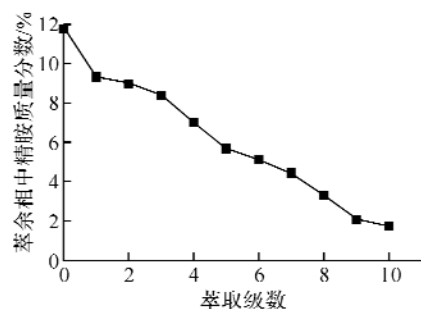


图4 萃取级数与萃取相中精胺含量的关系
Fig. 4 Relations of extraction stages to amount of the spermine in raffinate phase

经十级萃取,总萃取率 $\geq 85\%$,萃取相中精胺

质量分数降至 1.710%.

3 结 语

采用溶剂 $A(V_{a1} : V_{a2} = 4 : 1)$ 做萃取剂,相比为 1 : 1,萃取温度为 55 ℃,经十级萃取,总萃取率大于 85%,萃取相精胺质量分数降至 1.710%.本工艺能有效萃取甲胺磷原油中的精胺,萃取效率较高,原油纯度较大,回收的精胺可再用于甲胺磷的生产,技术成熟,具有良好的经济效益和应用前景.

参考文献:

- [1] Desai V C, Erdman D T. Improved process for the production of an n-acyl derivative of O, S-dialkylphosphorothioate; EP, 0984017 [P]. 2000-03-08.
- [2] 邱玉娥. 甲胺磷生产工艺的改进[J]. 化学工程师, 2002, 91(4): 51-53.
- [3] 李坚. 高含量甲胺磷的制备方法; CN, 1727352A [P]. 2006-02-01
- [4] 艾秋红, 龚书斌, 殷宏, 等. 异构反应-分子蒸馏分离合成 O, S-二甲基硫代磷酸酯[J]. 精细化工, 2008, 25(4): 351-353.
- [5] 朱屯, 李洲. 溶剂萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7-8.
- [6] 汪家鼎, 陈家鏊. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 2-4.
- [7] 国家技术监督局. GB 15954-1995 甲胺磷原药[S]. 沈阳: 中国标准出版社, 1995.
- [8] 于力. 甲胺磷高效液相色谱分析方法的研究[J]. 农药, 1996, 45(10): 11-12.
- [9] 李洲. 液液萃取过程和设备[M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 8.

(下转第 60 页)

- natural samples by flow cytometry [J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(1): 45-52.
- [7] Brussaard C P D. Optimization of procedures for counting viruses by flow cytometry [J]. Appl Environ Microbiol, 2004, 70(3): 1506-1513.
- [8] Shen C F, Meghrouh J, Kamen A. Quantitation of baculovirus particles by flow cytometry [J]. J Virol Methods, 2002, 105(2): 321-330.
- [9] Finey D J. Statistical Method in Biological Assay [M]. 3rd ed. London: Charles Griffin & Co., 1978: 394-401.
- [8] Shen C F, Meghrouh J, Kamen A. Quantitation of

Rapid titration of baculovirus by flow cytometry

XU Peng, YANG Yi, PENG Ji-ming, CHEN Long, JING Zhi-qiang,
WEI Wei, MA Jing, QIN Qin, ZHANG You-hong

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To develop a rapid and accurate method for baculovirus titration, flow cytometry (FCM) was adopted to quantitate baculovirus directly after staining with SYBR Green I. The effects of different treatment steps (fixation, permeabilization, staining, etc.) were examined. The linearity and the reproducibility of the developed method were evaluated. The optimum dyeing conditions were shown: viral samples fixed with 0.1% paraformaldehyde for 30 min at 4 °C, stained with SYBR Green I (1×10^{-4} commercial concentration) for 10 min at 80 °C. The CV value of results is 2.4% ($n=8$), R^2 value of different dilutions is 0.999 8. The entire procedure is shortened to 1 h compared with the 7-10 d of end-point dilution method.

Key words: flow cytometry; baculovirus; SYBR Green I

本文编辑:张 瑞



(上接第 41 页)

Separation of spermine from methamidophos solution by liquid-liquid extraction

WANG Li¹, ZHANG Liang-jun¹, XUE Guang-cai², XIANG Wei-de²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Shalongda Ca Ltd, Jingzhou 434001, China)

Abstract: In this paper, the primary separation of the spermine in methamidophos solution was taken by Liquid-Liquid extraction, the partition coefficients and the separation coefficients of methamidophos solution in different extraction solvents were determined in the same conditions, the influencing factors of extraction effect such as phase ratio, temperature and extraction stages on Liquid-Liquid separation were studied, the best extraction solvent and the suitable process conditions were confirmed: the best extraction solvent was component solvent named A ($V_{a1} : V_{a2} = 4 : 1$), phase ratio was 1 : 1, the temperature was 55 °C, after extracting ten times, the total extraction rate of methamidophos solution was greater than or equal 85%, and the amount of the spermine in raffinate phase was reduced to 1.710%.

Key words: methamidophos solution; liquid-liquid extraction; separation

本文编辑:张 瑞