

双酚 A 在盐水中溶解度的测定及关联

岳金彩¹, 朱南南¹, 刘先红²

(1. 青岛科技大学 计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 采用平衡法测定了温度在 293.15 ~ 353.15 K 下双酚 A 在水、5%、10%、15%、20% 和 25% NaCl 溶液中的溶解度. 结果表明 BPA 溶解度随温度升高而增大, 随 NaCl 溶液浓度增加而减小. 分别采用理想溶液模型、 λ - h 方程和 Apelblat 模型对溶解度数据进行了关联, 总平均相对误差分别为 1.88%、2.83%、1.57%, 表明三种模型均适用于含电解质的三元物系, 能较好地关联 BPA 的溶解度数据.

关键词: 双酚 A; 平衡法; 溶解度; 溶解度模型

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.01.014

0 引言

双酚 A (Bisphenol A, 简称 BPA) 是重要的有机化工原料, 广泛应用于聚碳酸酯 (PC)、环氧树脂和聚砜的生产, 还被用作多种塑料的稳定剂和抗氧化剂^[1-2]. BPA 生产及其在工业中的广泛应用都有可能使它进入水环境. 作为一种具有雌激素活性的环境内分泌干扰物质, BPA 对植物生长^[3]、动物和人类的内分泌系统有一定的影响, 造成一定的危害^[4].

PC 生产过程产生大量含有 BPA 的高盐废水, 废水处理成为 PC 生产需要解决的问题. BPA 具有较低的水溶解性, 其溶解度数据很少, 关于固液平衡也未见报导. 笔者研究了 BPA 在水及不同浓度盐水中的固液相平衡, 在不同温度下测定了 BPA 的溶解度数据, 并用理想溶液模型、 λ - h 方程和 Apelblat 模型进行关联, 为研究评价其在环境中的污染行为以及高盐废水的处理提供基础数据.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和分析方法

BPA: 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 天津市大茂化学试剂厂; NaCl: 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为实验室自制去离子蒸馏水.

水浴恒温振荡器 (SHA-C 型, 常州市华普达教学仪器有限公司); 电子天平 (BS224S, 德国赛

多利斯); 高效液相色谱仪 (戴安 P680, 德国戴安公司), Summit HPLCUVD34U 检测器; 色谱柱: Kromasil C-18, $5\ \mu\text{m}$, $250 \times 4.6\ \text{mm}$, 北京康林科技.

样品中的 BPA 含量分析采用液相色谱, 流动相为: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=6:4$, 流速 $1\ \text{mL/min}$.

1.2 溶解度测定方法

测定溶解度的常用方法有热分析法^[5]、平衡法^[6]和合成法^[7]. BPA 熔点高, 达到平衡的时间长, 适合采用平衡法测定其溶解度.

将水或一定浓度的盐水和过量的 BPA 放入锥形瓶中, 于一定温度下在水浴恒温振荡器中振荡一定时间达到平衡后静置, 使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤头对清液过滤后, 分析其中 BPA 含量. 改变温度, 重复上述步骤^[8].

1.3 平衡时间的确定

以质量分数为 10% 的 NaCl 溶液为溶剂, 303.13 K 下每隔 12 h 取样分析, BPA 的溶解度分别为 87.258 9, 102.357 8, 120.457 9, 125.606 2, 125.606 mg/L. 由数据可知: 体系在 48 h 后溶解达到平衡. 为确保溶解平衡的建立, 实验中均采用恒温 48 h 取样分析.

2 实验结果和讨论

2.1 溶解度测定结果

笔者测定了温度在 293.15 ~ 353.15 K 下 BPA 在水以及 5 种 NaCl 溶液中的溶解度 (用溶质 BPA 的摩尔分数 x 表示), 结果见图 1. 由图 1 可知: BPA 在各种溶液中的溶解度均随温度的升

收稿日期: 2013-09-20; 修订日期: 2013-10-20

作者简介: 岳金彩 (1969-), 男, 山东青岛人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要研究方向为过程系统工程.

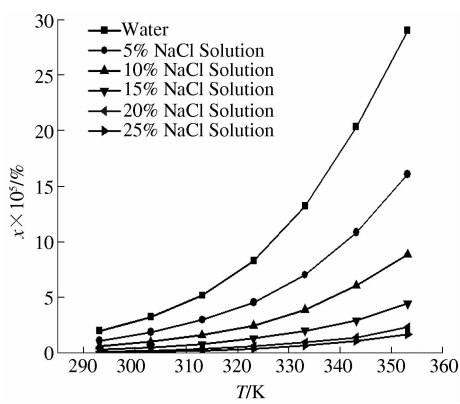


图 1 不同盐水浓度中的 T - x 图

Fig.1 T - x curve for different NaCl solution

高而升高,但趋势有所不同.在水及 5% NaCl 溶液中,溶解度随温度升高增速较快,在高浓度 NaCl 溶液中增速相对缓慢.在同一温度下,随着 NaCl 浓度的增高,BPA 溶解度下降. BPA 为弱极性的大分子化合物,其介电常数小于水,在离子的电场作用下,具有较高介电常数的水分子聚集在 Na^+ 、 Cl^- 的周围,把具有较低介电常数的 BPA 分子从 Na^+ 、 Cl^- 的附近驱出,产生过饱和现象,使过量的

BPA 从水中析出,产生了盐析效应,从而降低了其在 NaCl 溶液中的溶解度.

2.2 关联模型和关联结果

常用的溶解度关联模型有理想溶液模型^[9-10]、 $\lambda-h$ 方程^[11]和 Apelblat 模型等^[12-13],关联式分别如下.

理想溶液模型： $\ln x = \frac{A}{T} + B.$ (1)

$\lambda-h$ 方程： $\ln \left[1 + \frac{\lambda(1-x)}{x} \right] = \lambda h \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right).$ (2)

Apelblat 模型： $\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T.$ (3)

式中: A, B, C, λ, h 分别为方程中的回归参数; T 为温度,K; T_m 为溶质组分熔点,K; x 为溶质摩尔分率.

分别采用式(2)~(4)对图 1 中的实验数据进行关联,实验值 x_{exp} 和计算值 x_{cal} 以及相对误差 RD 列于表 1~6 中. RD 定义为

$RD = \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \times 100\%.$ (4)

表 1 不同温度下 BPA 在水中溶解度

Tab.1 Solubilities of BPA in water under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------------|------------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ |
| 293.15 | 1.985 0 | 1.921 8 | 3.18 | 1.976 3 | 0.44 | 1.960 9 | 1.21 |
| 303.15 | 3.225 4 | 3.257 4 | -0.99 | 3.267 0 | -1.29 | 3.251 5 | -0.81 |
| 313.15 | 5.170 3 | 5.338 2 | -3.25 | 5.246 3 | -1.47 | 5.266 6 | -1.86 |
| 323.15 | 8.281 4 | 8.484 8 | -2.46 | 8.217 7 | 0.77 | 8.349 2 | -0.82 |
| 333.15 | 13.224 4 | 13.116 3 | 0.82 | 12.608 1 | 4.66 | 12.976 1 | 1.88 |
| 343.15 | 20.344 9 | 19.767 5 | 2.84 | 19.029 9 | 6.46 | 19.801 3 | 2.67 |
| 353.15 | 29.011 1 | 29.107 5 | -0.33 | 28.394 4 | 2.12 | 29.707 7 | -2.40 |

注:①模型参数: $A = -4\,689.27, B = 5.136\,48$;②模型参数: $\lambda = 2.397\,41 \times 10^{-3}, h = 1.843\,51 \times 10^6$;③模型参数: $A = -52.020\,9, B = -1\,978.79, C = 8.437\,63$.

表 2 不同温度下 BPA 在 5% NaCl 溶液中溶解度

Tab.2 Solubilities of BPA in 5% NaCl solution under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------------|------------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | $RD/\%$ |
| 293.15 | 1.086 3 | 1.084 3 | 0.18 | 1.092 0 | -0.52 | 1.103 7 | -1.60 |
| 303.15 | 1.862 7 | 1.822 5 | 2.16 | 1.823 9 | 2.08 | 1.819 5 | 2.32 |
| 313.15 | 2.966 1 | 2.963 3 | 0.09 | 2.956 8 | 0.31 | 2.928 3 | 1.27 |
| 323.15 | 4.535 3 | 4.675 5 | -3.09 | 4.672 1 | -3.02 | 4.609 5 | -1.64 |
| 333.15 | 6.995 1 | 7.177 7 | -2.61 | 7.225 5 | -3.29 | 7.110 0 | -1.64 |
| 343.15 | 10.848 6 | 10.747 2 | 0.93 | 10.985 6 | -1.26 | 10.763 1 | 0.79 |
| 353.15 | 16.080 8 | 15.728 0 | 2.19 | 16.500 5 | -2.61 | 16.013 0 | 0.42 |

注:①模型参数: $A = -4\,614.69, B = 4.309\,73$;②模型参数: $\lambda = 1.470\,01 \times 10^{-3}, h = 3.071\,14 \times 10^6$;③模型参数: $A = -46.030\,7, B = -2\,227.47, C = 7.431\,30$.

表 3 不同温度下 BPA 在 10% NaCl 溶液中溶解度

Tab. 3 Solubilities of BPA in 10% NaCl solution under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------|------------------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% |
| 293.15 | 0.573 3 | 0.570 6 | 0.47 | 0.576 0 | -0.47 | 0.579 8 | -1.13 |
| 303.15 | 0.991 7 | 0.969 7 | 2.21 | 0.970 7 | 2.12 | 0.968 3 | 2.36 |
| 313.15 | 1.573 5 | 1.592 9 | -1.23 | 1.586 8 | -0.85 | 1.575 9 | -0.15 |
| 323.15 | 2.459 5 | 2.537 6 | -3.18 | 2.526 6 | -2.73 | 2.505 3 | -1.86 |
| 333.15 | 3.880 4 | 3.931 2 | -1.31 | 3.935 0 | -1.41 | 3.897 8 | -0.45 |
| 343.15 | 6.052 2 | 5.936 6 | 1.91 | 6.021 3 | 0.51 | 5.944 6 | 1.78 |
| 353.15 | 8.846 2 | 8.758 2 | 0.99 | 9.097 0 | -2.84 | 8.901 3 | -0.62 |

注:①模型参数: $A=-4\,712.25$, $B=4.000\,56$;②模型参数: $\lambda=8.493\,13 \times 10^{-4}$, $h=5.413\,63 \times 10^6$;③模型参数: $A=-41.402\,5$, $B=-2\,559.18$, $C=6.702\,44$.

表 4 不同温度下 BPA 在 15% NaCl 溶液中溶解度

Tab. 4 Solubilities of BPA in 15% NaCl solution under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------|------------------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% |
| 293.15 | 0.272 9 | 0.273 9 | -0.37 | 0.273 3 | -0.15 | 0.272 7 | 0.07 |
| 303.15 | 0.471 0 | 0.469 7 | 0.28 | 0.467 8 | 0.68 | 0.469 9 | 0.23 |
| 313.15 | 0.767 9 | 0.778 3 | -1.35 | 0.775 5 | -0.99 | 0.780 6 | -1.65 |
| 323.15 | 1.274 7 | 1.249 9 | 1.95 | 1.251 0 | 1.86 | 1.254 3 | 1.60 |
| 333.15 | 1.982 4 | 1.950 9 | 1.59 | 1.971 7 | 0.54 | 1.955 6 | 1.35 |
| 343.15 | 2.886 8 | 2.967 1 | -2.78 | 3.049 9 | -5.65 | 2.966 1 | -2.75 |
| 353.15 | 4.433 3 | 4.406 9 | 0.60 | 4.653 6 | -4.97 | 4.387 0 | 1.01 |

注:①模型参数: $A=-4\,793.59$, $B=3.54\,405$;②模型参数: $\lambda=4.700\,07 \times 10^{-4}$, $h=1.008\,13 \times 10^7$;③模型参数: $A=16.221\,1$, $B=-5\,394.75$, $C=-1.871\,39$.

表 5 不同温度下 BPA 在 20% NaCl 溶液中溶解度

Tab. 5 Solubilities of BPA in 20% NaCl solution under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------|------------------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% |
| 293.15 | 0.109 4 | 0.107 2 | 2.01 | 0.109 3 | 0.09 | 0.109 2 | 0.18 |
| 303.15 | 0.193 3 | 0.193 4 | -0.05 | 0.193 7 | -0.21 | 0.193 0 | 0.16 |
| 313.15 | 0.326 6 | 0.335 6 | -2.76 | 0.331 6 | -1.53 | 0.331 4 | -1.47 |
| 323.15 | 0.556 5 | 0.563 0 | -1.17 | 0.551 0 | 0.99 | 0.554 7 | 0.32 |
| 333.15 | 0.939 9 | 0.915 6 | 2.59 | 0.892 5 | 5.04 | 0.906 6 | 3.54 |
| 343.15 | 1.390 5 | 1.447 6 | -4.11 | 1.415 4 | -1.79 | 1.449 8 | -4.26 |
| 353.15 | 2.303 6 | 2.229 9 | 3.20 | 2.209 2 | 4.10 | 2.272 1 | 1.37 |

注:①模型参数: $A=-5\,236.19$, $B=4.116\,14$;②模型参数: $\lambda=2.661\,97 \times 10^{-4}$, $h=1.899\,67 \times 10^7$;③模型参数: $A=-48.323\,7$, $B=-2\,749.42$, $C=7.74\,122$.

表 6 不同温度下 BPA 在 25% NaCl 溶液中溶解度

Tab. 6 Solubilities of BPA in 25% NaCl solution under different temperatures

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 10^5$ | 理想溶液模型 ^① | | $\lambda-h$ 方程 ^② | | Apelblat 模型 ^③ | |
|--------|------------------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% | $x_{\text{cal}} \times 10^5$ | RD/% |
| 293.15 | 0.059 72 | 0.056 77 | 4.94 | 0.059 09 | 1.05 | 0.057 78 | 3.25 |
| 303.15 | 0.103 6 | 0.109 7 | -5.89 | 0.109 6 | -5.79 | 0.109 5 | -5.69 |
| 313.15 | 0.201 3 | 0.203 2 | -0.94 | 0.195 6 | 2.83 | 0.200 8 | 0.25 |
| 323.15 | 0.356 3 | 0.362 3 | -1.68 | 0.337 8 | 5.19 | 0.357 2 | -0.25 |
| 333.15 | 0.636 7 | 0.624 0 | 1.99 | 0.566 9 | 10.96 | 0.618 2 | 2.91 |
| 343.15 | 1.060 1 | 1.041 2 | 1.78 | 0.928 8 | 12.39 | 1.042 8 | 1.63 |
| 353.15 | 1.677 6 | 1.687 7 | -0.60 | 1.493 3 | 10.99 | 1.718 2 | -2.42 |

注:① $A=-5\,852.92$, $B=5.583\,91$;② $\lambda=2.249\,68 \times 10^{-4}$, $h=2.429\,77 \times 10^7$;③ $A=-44.4561$, $B=-3\,479.95$, $C=7.386\,95$.

由表1~6计算得到3种关联模型的总平均相对误差分别为1.88%、2.83%、1.57%,理想溶液模型、 $\lambda-h$ 方程和Apelblat模型均可以较好地用于BPA溶解度的关联,三种模型对含电解质的三元物系同样适用。比较而言, $\lambda-h$ 方程比另外两种模型的误差稍大,分析其原因可能是:理想溶液模型和Apelblat模型是单纯的以温度为函数的经验方程,针对性和实用性强;而 $\lambda-h$ 方程除了与体系温度有关外,还与饱和溶液中溶质分子的平均缔合度及单位溶质的溶解焓有关,针对性和实用性较弱^[8]。

3 结论

(1) 笔者采用平衡法测定了293.15~353.15 K下,BPA在水、质量分数为5%、10%、15%、20%以及25% NaCl溶液中的溶解度,结果表明,BPA在这6种溶液中的溶解度均随温度的升高而增大,且其溶解度随着NaCl溶液的浓度增加而减小。

(2) 采用理想溶液模型、 $\lambda-h$ 方程和Apelblat模型对溶解度数据进行关联,实验值和计算值吻合较好,总平均相对误差分别为1.88%、2.83%、1.57%。

(3) 理想溶液模型、 $\lambda-h$ 方程和Apelblat模型对含电解质三元物系同样适用。

参考文献:

- [1] 孙卫玲,倪晋仁,郝鹏鹏,等. 泥沙对双酚A的吸附及其影响因素研究[J]. 环境科学学报,2004,24(6): 975-977.
- [2] 王燕春,刘启凯,赵庆祥. 双酚A废水的污染状况及处理技术[J]. 城市环境与城市生态,2005,18(4): 15-16.

- [3] SUN Hai, WANG Li-hong, ZHOU Qing. Effects of bisphenol A on growth and nitrogen nutrition of roots of soybean seedlings[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(1): 174-180.
- [4] MARI S G, KATHERINE L W, FARLA L, et al. Bisphenol A: Developmental Toxicity from Early Prenatal Exposure[J]. Birth Defects Research (Part B), 2010, 89(6): 441-466.
- [5] 黎文超,宣爱国,吴元欣,等. 固液平衡的研究进展[J]. 石油化工,2007,36(10): 1067-1069.
- [6] ZVAIGZNE A I, ACREE J W. Solubility of anthracene in binary alkane + 3-methyl-1-butanol solvent mixture[J]. Chem Eng. Data, 1994, 39(4): 708-710.
- [7] ROBERTS K L, ROUSSEAU R W, TEJA A S. Solubility of long-chain n-alkanes in heptane between 280 and 350K[J]. Chem. Eng. Data, 1994, 39(4): 793-795.
- [8] 李玉刚,孔令启,马磊,等. 间苯二甲腈在四种溶剂中溶解度的测定及关联[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 390-394.
- [9] WALAS S M. 化工相平衡[M]. 韩世钧,译. 北京: 中国石化出版社,1991.
- [10] 江燕斌,李凯霞,张扬,等. β -萘甲醚在五种有机溶剂中溶解度的测定与关联[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 911-915.
- [11] BUCHOWSKI H, KSIAZCAK A. Solvent activity along saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids[J]. J Phys Chem, 1980, 84(9): 975-979.
- [12] APELBLAT A, MANZUROLA E. Solubilities of O-acetylsalicylic, 3, 5-dinitrosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from T = (278 to 348) K[J]. J Chem Thermodyn, 1999, 31(1): 85-91.
- [13] 任保增,袁晓亮,唐大惠,等. 三聚氰酸在二甲基亚砷中溶解度的测定与关联[J]. 郑州大学学报:工学版, 2004, 25(1): 57-59.

Measurement and Correlation of the Solubilities of BPA in NaCl Solution

YUE Jin-cai¹, ZHU Nan-nan¹, LIU Xian-hong²

(1. Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The solubilities of BPA in water, 5%, 10%, 15%, 20% and 25% NaCl solution at 293.15~381.15 K were measured with the equilibrium method. According to the experimental data, the solubilities of BPA in above mentioned 6 solvent systems increased with the increase of temperature, but decreased with the increase of concentration of NaCl solution. The experimental data were correlated with ideal solution model, $\lambda-h$ equation and Apelblat model, respectively. The average relative deviations are 1.88%, 2.83%, 1.57%, respectively. The results showed that ideal solution model, $\lambda-h$ equation and Apelblat model could well correlate the solubility data of BPA, and the three models also can be applied to the ternary system containing electrolyte.

Key words: BPA; equilibrium method; solubility; solubility model