

萃取效率定律的证明

陈 立 徐汉虹

(华南农业大学昆虫毒理研究室, 广州 510642)

摘要 根据分配定律提出了萃取效率定律, 并根据极限法则和拉格朗日中值定理对萃取效率定律进行了证明.

关键词 萃取; 萃取效率; 萃取效率定律; 证明

中图分类号 O64

萃取是从溶液中分离出某一组分的一种物理方法, 它的理论基础是分配定律, 即“在定温定压下, 如果一个物质溶解在两个同时存在的互不相溶的液体里, 达到平衡后, 该物质在两相中浓度之比等于常数”(吉林大学, 1975). 萃取作为一种分离方法, 在稀有金属的冶炼、燃料原料的浓缩以及生物和医药制品的纯化方面, 有着广泛的应用. 尤其在药物学研究领域, 生物活性成分的分离提纯更离不开萃取. 例如从川楝(*Melia toosendan*)皮的沸水浸提液中分离杀虫有效成分川楝素(toosendanin)的方法就是用氯仿萃取(钟朝杰等, 1981). 人们总希望用最少的溶剂最大程度地萃取出有效成分, 这就涉及到萃取效率的问题.

1 萃取效率定律的提出

许多物理化学方面的书籍均有对萃取效率问题的计算和讨论. 例如, 用作萃取的溶剂量有限时, 分成若干份进行多次萃取, 其效果必然要比用全部溶剂进行一次萃取好得多(吉林大学, 1975); 如果用作萃取的溶剂数量有限时, 则将溶剂分为若干份, 分批萃取的效率要比用溶剂一次萃取的效率高(傅献彩等, 1979); 如果所用作萃取的一定量的溶剂分成若干次来进行萃取, 其抽提的效果要比把溶剂一次用完来萃取好得多(华南农学院, 1981). 用公式表达如下:

$$\frac{W_n}{W_1} = \frac{W[KV_1/(KV_1 + V_2)]^n}{W[KV_1/(KV_1 + nV_2)]} = \frac{1 + nV_2/KV_1}{(1 + V_2/KV_1)^n} < 1. \quad (1)$$

式中 V_1 ——某溶液体积; V_2 ——用于萃取的另一互不相溶溶剂的体积; K ——分配常数; W —— V_1 mL 溶液所含某组份 i 的量; W_1 ——用体积为 nV_2 mL 的溶剂进行一次萃取后组份 i 的剩余量; W_n ——每次用体积为 V_2 的溶剂进行 n 次萃取后组份 i 的剩余量.

其实, 这只是萃取效率的特殊形式, 即把 n 次萃取效果和一次萃取效果作比较, 而萃取效率还有其一般形式——萃取效率定律.

如果用作萃取的一定量的溶剂分成若干份进行多次萃取, 次数越多萃取效果越好. 这就是萃取效率定律.

2 萃取效率定律的数学证明

假设现有一有机溶剂 A 从另一极性溶剂 B 的溶液中抽提其中有用的溶质, 假定该溶质在这 2 种溶剂中没有缔合、离解、化学变化等作用. 设在体积为 V_B 的溶液中溶质含量为 W_0 , 溶剂 A 的总量为 V_A , 在每次抽提中其用量为 V_A/n , 经过 n 次抽提后, 溶液中溶质残留量为 W_n .

由分配定律可得, 用溶剂 A 一次萃取得 $W_1/W_0 = V_B/(V_B + K V_A)$ (K 为分配常数, 与 (1) 式中的 K 互为倒数); 用溶剂 A 分 n 次萃取得 $W_n/W_0 = [V_B/(V_B + K V_A/n)]^n$, 即 $W_0/W_n = (1 + K V_A/n V_B)^n$. 这里 K 、 V_A 、 V_B 、 W_0 都是常数, 由此知 W_n 是自然数 n 的函数. 由于 $K V_A/V_B$ 是一个常数, 我们不妨造一个函数 $y = f(x) = (1 + 1/x)^x$, 只要证明它在 $(0, +\infty)$ 上是一个增函数, 就可知 n 越大, W_0/W_n 越大, 萃取效果越好.

很显然 $y = f(x) = (1 + 1/x)^x$, 在 $(0, +\infty)$ 上是可导的, 对它求导得:

$$y' = (1 + 1/x)^x [\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)]$$

已知当 $x > 0$ 时, 有 $1 + 1/x > 0$, 进而有 $(1 + 1/x)^x > 0$.

故只要证明 $\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1) > 0$, 即可知 $y' > 0$, 从而证明函数 $y = (1 + 1/x)^x$ 在 $(0, +\infty)$ 上是增函数.

2.1 根据极限法则(同济大学应用数学系, 1987)证明

不妨设函数 $t = \ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)$ [它在 $(0, +\infty)$ 上是可导的], 则:

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} [\ln(1 + \frac{1}{x}) - \frac{1}{x+1}] = \lim_{x \rightarrow +\infty} \ln(1 + \frac{1}{x}) - \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{1}{x+1} = 0,$$

$$t' = \frac{x}{x+1} (-\frac{1}{x^2}) + \frac{1}{(x+1)^2} = \frac{1}{(x+1)^2} - \frac{1}{x(x+1)} = \frac{1}{x(x+1)^2} < 0.$$

故函数 $t = \ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)$ 是减函数. 又因它的极限为 0, 所以在 $(0, +\infty)$ 上有 $\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1) > 0$.

因此知 $y = (1 + 1/x)^x$ 的导数 $y' = (1 + 1/x)^x [\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)] > 0$, 函数 $y = (1 + 1/x)^x$ 在 $(0, +\infty)$ 上是增函数得证.

2.2 根据拉格朗日中值定理(同济大学应用数学系, 1987)证明

设 $t = 1/x$, 则 $\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)$ 变为 $\ln(1+t) - t/(1+t)$, 其中 $t \in (0, +\infty)$.

又设函数 $f(t) = \ln(1+t)$, 显然 $f(t)$ 在区间 $[0, t]$ 上满足拉格朗日中值定理的条件, 根据定理应有:

$$f(t) - f(0) = f'(\xi)(t-0), \text{ 其中 } 0 < \xi < t.$$

由于 $f(0) = 0$, $f'(\xi) = 1/(1+\xi)$, 因此上式即为 $\ln(1+t) = t/(1+\xi)$.

又由 $0 < \xi < t$, 有 $t/(1+t) < t/(1+\xi) < t$, 即 $t/(1+t) < \ln(1+t) < t$,

所以 $\ln(1+t) - t/(1+t) > 0$, 也就是 $\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1) > 0$.

因此知 $y = (1 + 1/x)^x$ 的导数 $y' = (1 + 1/x)^x [\ln(1 + 1/x) - 1/(x+1)] > 0$, 函数 $y = (1 + 1/x)^x$ 在 $(0, +\infty)$ 上是增函数得证.

由于系数 $K V_A/V_B$ 不影响函数 $f(x) = (1 + 1/x)^x$ 的单调性, 故当 n 取自然数时, $W_0/W_n = (1 + K V_A/n V_B)^n$ 随着 n 的增大而增大, 即萃取次数越多, 效果越好.

3 最大萃取效率 (maximum of extracting efficiency, E_{\max}) 的计算

$$\text{萃取效率 } E = \frac{W_0 - W_n}{W_0} = 1 - \frac{W_n}{W_0} = 1 - \frac{1}{(1 + K V_A / n V_B)^n}.$$

$$\begin{aligned} \text{最大萃取效率 } E_{\max} &= \lim_{n \rightarrow +\infty} E = \lim_{n \rightarrow +\infty} \left[1 - \frac{1}{(1 + K V_A / n V_B)^n} \right] \\ &= 1 - \frac{1}{\lim_{n \rightarrow +\infty} (1 + K V_A / n V_B)^n} = 1 - \frac{1}{e^{K V_A / V_B}} = 1 - e^{-K V_A / V_B} \end{aligned}$$

可见最大萃取率与分配常数 K 和用于萃取的有机溶剂的体积 V_A 有关.

参 考 文 献

- 吉林大学. 1975. 物理化学基本原理(上册). 北京: 人民教育出版社, 126 ~ 130
 同济大学应用数学系. 1987. 高等数学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1 ~ 106, 245 ~ 249
 华南农学院. 1983. 物理化学. 北京: 农业出版社, 97 ~ 99
 钟朝杰, 陈云彩, 顾月翠. 1981. 连续溶剂萃取法从川楝皮水浸液中提取川楝素. 中草药, 12(2): 14 ~ 17
 傅献彩, 陈瑞华. 1979. 物理化学(上册). 第3版. 北京: 人民教育出版社, 265 ~ 268

DEMONSTRATION OF LAW OF EXTRACTING EFFICIENCY

Chen Li Xu Hanhong

(Lab. of Insect Toxicology, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

A law of extracting efficiency was put forward according to the law of distribution, and demonstrated with limitation regulation and Lagrange's middle value theorem.

Key words extraction; extracting efficiency; law of extracting efficiency; demonstration

[责任编辑 张 砾]