

环烷酸 酸性磷酸酯 庚烷体系萃取有机相的红外光谱研究

尹文萱^{1,2}, 刘玉峰¹, 张元福¹, 翁诗甫¹, 吴瑾光^{1*}

1 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008

摘要 将环烷酸(NA)与2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(PC88A)混合,以浓KOH溶液皂化,研究了高皂化度(80%)油包水型微乳萃取过程的有机相的结构变化。通过红外光谱分析,发现萃取过程随着负载率增加,COOH伸缩振动吸收峰、COO⁻的反对称峰及P=O伸缩振动吸收峰的峰位均向低波数移动。结果表明:皂化NA和PC88A的混合体系萃取过程,NA与PC88A存在相互作用;它们都与Nd³⁺作用,但PC88A作用较环烷酸完全,萃取有机相中,P-O-H伸缩振动吸收峰消失,还残留部分COOH没有完全转化为COO⁻;环烷酸、PC88A与钕之间形成的萃合物具有复杂结构。

主题词 混合萃取剂;微乳;萃取有机相;FTIR

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0825-03

引言

环烷酸、PC88A皆为重要的萃取剂,两种萃取剂广泛地应用于稀土离子的萃取,以浓碱皂化得到的钠盐或钾盐作为萃取剂,萃取过程形成油包水型微乳结构。我们曾经提出并证明了皂化环烷酸、PC88A等是形成w/o型微乳液的过程,稀土离子的溶剂萃取过程伴随这种w/o型微乳液聚集态的复杂变化^[1,2]。溶剂萃取过程中w/o微乳液的形成,在金属离子及生物分子的萃取过程中具有重要作用,并已应用于各领域^[3-9]。将环烷酸与PC88A混合,研究皂化形成微乳中二者的相互作用以及混合萃取剂萃取过程的协同作用,对于微乳液在实际生产中的应用及对生命体系的复杂过程的认识有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂

环烷酸,工业纯(上海生产),减压蒸馏提纯,成品为淡棕色,用NaOH滴定测得其平均分子量为269;PC88A为北京化工厂产品,纯化后用NaOH滴定测得纯度为99.7%。正庚烷、KOH为分析纯试剂。

1.2 仪器

5, 2 mL具塞离心管,定量取样器 Finnpiptette Digital

5~40 μ L,美国BIO-RAD公司生产的傅里叶变换红外光谱仪,型号FTS-65A,ATR附件。

1.3 样品的制备

(1)混合萃取剂:将2 mol·L⁻¹环烷酸(NA)的庚烷溶液与1 mol·L⁻¹PC88A的庚烷溶液等体积混合。

(2)皂化混合萃取剂:用10 mol·L⁻¹KOH的水溶液皂化(1)所得混合萃取剂,皂化度为110%,得到清莹透明的w/o型微乳体系。

(3)萃取稀土离子:等体积(1 mL)的(2)微乳液,与不同体积的0.623 mol·L⁻¹NdCl₃进行萃取平衡,得到一系列不同负载率的萃取有机相。

(4)红外光谱测量:含稀土离子的有机相用BIO-RAD的FTIR光谱仪(型号为FTS-65A)的ATR附件进行红外光谱测量,扫描次数为16,分辨率为4 cm⁻¹,波数范围4 000~650 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 皂化混合萃取剂的微乳红外光谱表

图1中a和b分别为混合萃取剂皂化80%前后的红外光谱图。a中1 703 cm⁻¹是COOH中C=O的伸缩振动的吸收峰,1 199 cm⁻¹是P=O键的振动吸收峰,978 cm⁻¹是P-O-H键的振动吸收峰,1 034 cm⁻¹是P-O-C键的复合振动吸收峰。

收稿日期:2004-11-12,修订日期:2005-02-26

基金项目:国家重点基础研究发展规划(200CCA01900),国家自然科学基金(30371604,50203001)和教育部博士点基金资助项目

作者简介:尹文萱,女,1964年生,北京大学化学与分子工程学院访问学者,中国矿业大学化工学院副教授 * 通讯联系人

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

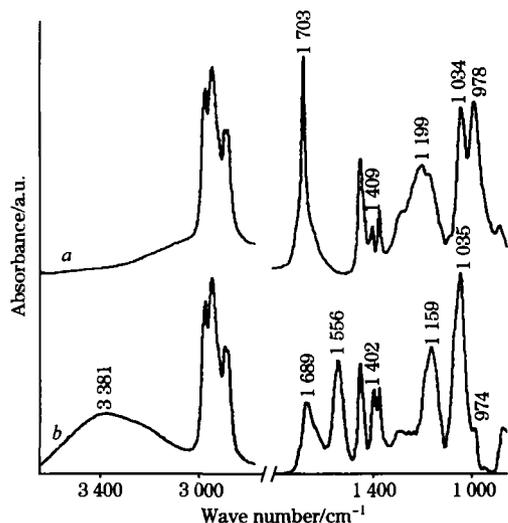


Fig 1 IR spectra of NA PC88A Heptane solution *a* and microemulsion saponified NA PC88A Heptane solution *b*

从 80% 皂化后的红外谱图 *b* 可以观察到, 用浓 KOH 皂化环烷酸与 PC88A 混合萃取剂, 出现 COO^- 的反对称峰 1556 cm^{-1} 及对称峰 1402 cm^{-1} ; $\text{P}=\text{O}$ 的峰位由 1199 移至 1159 cm^{-1} ; $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 的吸收峰由 978 cm^{-1} 移至 974 cm^{-1} , 同时伴随着强度的变化——由强峰降为肩峰; 3381 cm^{-1} 峰与 1689 cm^{-1} 峰的峰高比小于 5, 说明 1689 cm^{-1} 并不是单纯的水羟基的弯曲振动的吸收峰^[10], 而是残留的 COOH 伸缩振动吸收峰与水羟基的弯曲振动吸收峰的叠加。

以上结果表明在微乳体系中 NA 的 COOH 和 PC88A 的 $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{H}$, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 都与 K^+ 作用。

2.2 微乳萃铈有机相的红外光谱表征

图 2 为不同负载率萃铈有机相的红外光谱图。从图中可以看出, 随着有机相中铈离子含量的增加, 水峰消失, 说明有机相发生破乳, 聚集态结构发生变化。残留的 COOH 的伸缩振动吸收峰由 1689 移至 1697 cm^{-1} , COO^- 的反对称伸缩振动吸收峰由 1556 降为 1534 cm^{-1} , COO^- 的对称伸缩振动吸收峰由 1402 移至 1421 cm^{-1} , 表明 COO^- 从与 K^+ 作用转变为与 Nd^{3+} 作用。 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的吸收峰 (1035 cm^{-1}) 发生分裂, 这是其参与铈离子配位的结果; $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰随负载率升高而由 1159 降为 1134 cm^{-1} , 这说明 PC88A 和

NA 均与铈作用。这些结果表明, 皂化的混合萃取剂萃铈有机相形成自组织的超分子结构, 环烷酸和 PC88A 都与铈作用。

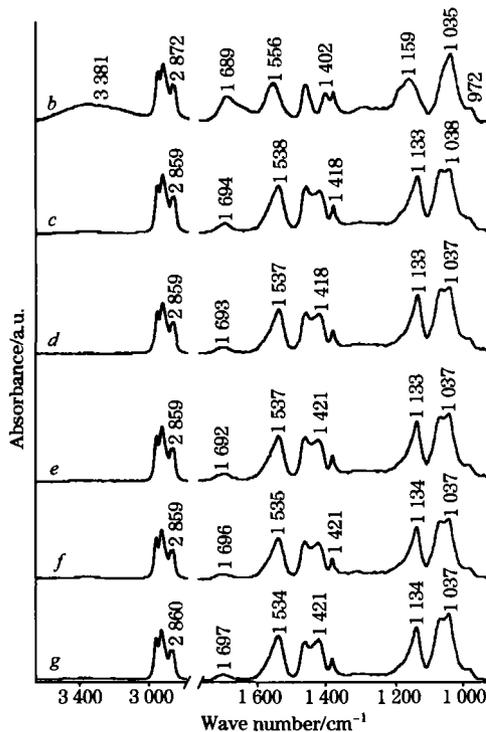


Fig 2 IR spectra of organic phases with different loading of Nd^{3+}

b: Loading 0%; *c*: Loading 15%;
d: Loading 27%; *e*: Loading 37%;
f: Loading 57%; *g*: Loading 65%

3 结论

从红外光谱来看, 浓 KOH 溶液皂化环烷酸-PC88A 混合体系, 环烷酸和 PC88A 均与 K^+ 作用, 形成的 *w/o* 型微乳液并不是简单的酸与盐的混合物, 酸与盐之间存在着强烈的相互作用而形成酸盐体系。此微乳液萃铈为环烷酸和 PC88A 萃铈过程存在复杂的相互作用, 环烷酸与 PC88A 共同与铈作用对铈萃取。

参 考 文 献

- [1] WU Chir kwan g, KAO Hung cheng, CHEN Tien, et al. 1980 Conference of ISEC, Held in Liege, Belgium, Paper No. 80.
- [2] WU Jir guang, GAO Hong cheng, CHEN Dian, et al. Scientia Sinica 1980, 23(12): 1533.
- [3] Osseø Asare K. Separation Science and Technology, 1988, 23(12&13): 1269.
- [4] WU Jir guang, ZHOU Nai fu, WANG Du jin, et al. Science in China(Series B), 1998, 41(1): 36.
- [5] YAO Shu xin, WANG Du jin, ZHOU Wei jin, et al(姚淑心, 王笃金, 周维金, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报) 1995, 53: 616.
- [6] SHEN Yu hua, WANG Du jin, WU Jir guang(沈玉华, 王笃金, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(3): 32.
- [7] LI Yan, LI Quan, ZHOU Wei jin, et al(李彦, 李泉, 周维金, 等). Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 1998, 14(9): 794.
- [8] MA Gang, WENG Shi fu, WU Jir guang(马刚, 翁诗甫, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(2): 161.
- [9] ZHOU Nai fu, LI Quan, WU Jir guang, et al. Langmuir, 2001, 17: 4505.
- [10] WENG Shi fu, WU Jir guang, XU Guang xian. SPIE, 1985, 553: 431.

FTIR Investigation of Organic Phase Containing Rare Earth Ion in Naphthenic Acid-Phosphonate Ester Heptane System

YIN Wei xuan^{1,2}, LIU Yu feng¹, ZHANG Yuan fu¹, WENG Shi fu¹, WU Jir guang^{1*}

1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2. College of Chemical Engineering, China University of Mining Technology and Engineering, Xuzhou 221008, China

Abstract Naphthenic acid (NA) was mixed with PC88A in heptane, and 10 mol·L⁻¹ KOH aqueous solution was used to saponify the solution subsequently. The transparent and clear appearance of the obtained solution indicated the formation of w/o micell and microemulsion. In the present study, micell with high saponification percentage (80%) was used to extract neodymium. The organic phase structure was characterized using FTIR spectroscopy in the extraction process. IR spectra indicate that the characteristic peaks of $\nu(\text{COOH})$, $\nu_s(\text{COO}^-)$ and $\nu(\text{P=O})$ shift to lower wavenumbers as the loading of Nd in organic phase increases. The results demonstrated that Nd(III) are coordinated to P=O and COO⁻ groups simultaneously, and the supramolecules with self assembly structure was formed containing PC88A and NA, which were binding with Nd(III) in the extracted organic phase.

Keywords Mixed extraction; Microemulsion; Extracted organic phase; FTIR

(Received Nov. 12, 2004; accepted Feb. 26, 2005)

* Corresponding author