

伯胺萃取 Cr(VI) 的光谱学研究

林 晓^{1,2}, 曹宏斌^{1*}, 张 懿¹

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘 要 利用等离子体发射光谱 (ICP-AES), 激光拉曼光谱, 傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 核磁共振 (¹H NMR) 分析技术对伯胺在近中性条件下从水溶液中萃取 Cr(VI) 的过程进行了研究。ICP-AES 对萃取前后水相 Cr(VI) 浓度测试结果显示, 在近中性条件下, 伯胺仍然能够萃取 Cr(VI)。激光拉曼光谱显示, 未经酸化的伯胺从近中性水溶液中萃取 Cr(VI) 后在 890 cm⁻¹ 处出现新峰。红外光谱显示在近中性条件下直接使用伯胺萃取 Cr(VI) 与经酸化处理后按离子交换历程萃取的萃取机理不同, Cr(VI) 进入有机相后在 885 cm⁻¹ 处产生与拉曼光谱对应的新峰。¹H 核磁共振波谱显示, —NH₂ 上的质子峰向低场移动, 伯胺在萃取过程中通过氢键与 Cr(VI) 结合。综合以上不同分析手段得到的结果可以推断, 伯胺在近中性的水溶液中是以溶剂化萃取历程通过氢键结合方式萃取 Cr(VI)。

关键词 伯胺; 萃取; Cr(VI); 红外; 激光拉曼; 核磁共振

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)07-1518-04

引 言

伯胺是一种重要的溶剂化萃取剂, 可在近中性的水溶液中选择性萃取分离多种过渡金属元素^[1-3]。在已报道的伯胺萃取体系中, Cr(VI) 通常被设计成未位萃取的元素留到萃余相中^[1], 但由于其特殊的化学性质, Cr(VI) 经常不可避免地部分共萃取到有机相中, 并影响萃取剂的化学稳定性和萃取特性。因此, 有必要研究 Cr(VI) 与伯胺在萃取过程中的结合方式以便了解引起萃取剂变性的原因并优化萃取过程。已报道的伯胺萃取 Cr(VI) 研究主要集中在高酸度条件下, Cr(VI) 以 Cr₂O₇²⁻ 状态按离子交换机理萃取^[4, 5]。本文借助激光拉曼, FTIR, ¹H NMR 和 ICP-AES 等光谱手段对近中性水溶液中伯胺与 Cr(VI) 的结合方式及萃取机理进行了初步的研究。

1 实验部分

本实验用空白萃取剂均选择四氯化碳(北京化工厂)作稀释剂, 伯胺 LK-N21(自制, 15%)为主萃取剂。18℃下将萃取剂与已调节 pH 的铬酸钠(北京化工厂)溶液等体积混合于锥形分液漏斗中, 然后用康氏振荡器振荡 15 min, 分层完全

后, 取富铬有机相进行有机光谱分析, 萃余水相稀释后用 ICP-AES 分析铬含量^[6]。

硫酸酸化的伯胺萃取实验使用等摩尔比的 H₂SO₄ 与萃取剂振荡 15 min, 分层完全后将有机相与等体积比的铬酸钠(北京化工厂)溶液混合, 用康氏振荡器振荡 15 min, 分层完全后, 取富铬有机相进行有机光谱分析。

ICP-AES(美国 PerkinElmer 公司 Optima 5300 DV)在功率 1.3 kW, 辅助气流量 0.2 L·min⁻¹, 冷却气流量 15 L·min⁻¹, 载气 0.8 L·min⁻¹ 条件下测试; 傅里叶变换红外光谱(Spectrum GX, PerkinElmer 公司)分析中, 液体样品用 KBr 片涂膜测试; 激光拉曼光谱(Thermo Nicolet 公司 Almega XR 研究级激光拉曼光谱仪)分析采用大光路扫描, 实验条件为激发波长 633 nm, 背向散射, 功率 2 mW, 扫描范围 100~4 000 cm⁻¹; 核磁共振(Bruker 公司 AV-400 spectrometer)在室温下测量, 样品溶解于 CDCl₃ 中。

2 结果及讨论

2.1 萃取前后 Cr(VI) 的分配情况

用空白萃取剂按相比 1:1 分别萃取 pH 5 的不同浓度铬酸钠溶液, 萃取前料液、萃取后萃余相和有机相中 Cr(VI) 浓度见表 1。不难看出, 随着料液中 Cr(VI) 浓度增加, 进入

收稿日期: 2007-03-26, 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2006AA06Z369), 中国科学院知识创新重要方向性项目(KZCX2-YW-412)资助

作者简介: 林 晓, 1983 年生, 中国科学院过程工程研究所硕士生 *通讯联系人 e-mail: hbcao@home.ipe.ac.cn

有机相的 Cr(VI) 浓度也在明显增加,说明 Cr(VI) 在近中性环境中可以被部分萃取。

Table 1 The concentration of Cr(VI) and pH before and after solvent extraction by a mine

料液 Cr(VI) 浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃余相中 Cr(VI) /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平衡 pH	进入有机相的 Cr(VI) / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
9.958	5.766	7.94	4.192
6.016	3.616	7.86	2.400
2.032	1.566	7.78	0.466

由铬的水溶液化学^[7,8]可知:当 $\text{pH} > 7.5$ 时, Cr(VI) 以 CrO_4^{2-} 的形式存在于水溶液中,所以在本实验的平衡 pH 下,萃取平衡后萃余相中铬将以 CrO_4^{2-} 存在。

2.2 伯胺萃取 Cr(VI) 前后的激光拉曼光谱

图 1 是伯胺萃取 Cr(VI) 前后的激光拉曼光谱(萃取后,有机相中铬含量为 $4.192 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。萃取 Cr(VI) 后,在 890 cm^{-1} 处出现了明显的新峰。铬酸根属于四面体构型的 MO_4 型化合物,拉曼光谱上 $\nu_1 \sim \nu_4$ 都有响应, ν_1 和 ν_3 两个伸缩频率通常是 $\nu_3 > \nu_1$,也就是说 ν_3 更容易被观察^[9-11],文献^[12]报道铬酸根在 Raman 光谱上有 $\nu_3 = 890 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰,文献^[13]报道水溶液中铬酸根的 Raman 光谱 $\nu_3 = 884 \text{ cm}^{-1}$ 。结合文献分析, 890 cm^{-1} 处出现的新峰应该是铬酸根被伯胺萃取而产生的特征峰。伯胺萃取 Cr(VI) 过程中一些重要的特征拉曼频率见表 2。

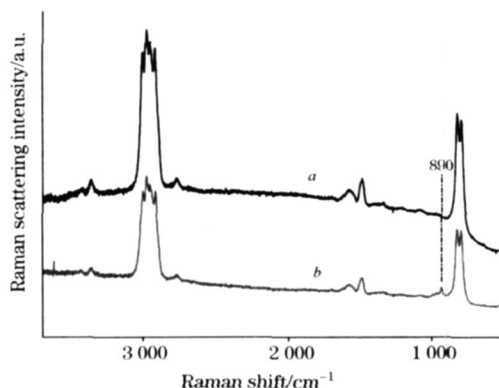


Fig 1 Laser Raman spectrum of primary a mine (a) before and (b) after Cr(VI) extraction

Table 2 Some important Raman characteristic peaks in the process of Cr(VI) solvent extraction by primary a mine

频率/ cm^{-1}	振动
3 300	N—H 的伸缩振动
2 960~2 870	碳链上的伸缩振动
1 445	C—H 变形振动
890	Cr(VI) 与伯胺结合产生的

2.3 红外光谱谱图

2.3.1 Cr(VI) 结合量对萃取剂红外光谱的影响

图 2a, b, c, d 分别为空白萃取剂、萃入 $0.466 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 后的富铬萃取剂、萃入 $2.400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 后的富铬萃取剂、萃入 $4.192 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 后的富铬萃取剂的红外光谱图。

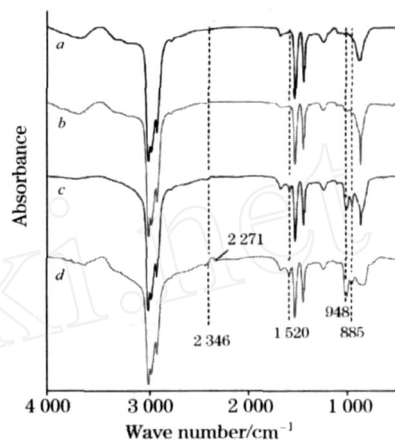


Fig 2 FTIR spectra of primary a mine (a) before and (b) after extracting $0.466 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) , (c) after extracting $2.400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) , (d) after extracting $4.192 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI)

不难看出,伯胺萃取 Cr(VI) 后,其原有的特征吸收峰基本没有变化,只是 815 cm^{-1} 附近较宽较强的 N—H 面外弯曲振动吸收带^[14]向低波数移动到 790 cm^{-1} 附近,说明 N—H 键减弱了。同时,在不同位置出现了新的吸收峰: 2346 和 2271 cm^{-1} 处出现了一个新的弱吸收带, 1520 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰,而 $948, 931 \text{ cm}^{-1}$ 则出现两个强度接近的吸收峰,并随着 Cr(VI) 的浓度加大不断加强,很可能是铬酸根进入有机相后 Cr—O 和 Cr=O 产生的吸收峰。 885 cm^{-1} 附近出现的新峰,与激光拉曼谱图彼此对应,可能是伯胺上 —NH_2 与铬酸根结合的振动特征峰。

2.3.2 硫酸酸化后伯胺萃取的红外谱图

图 3a, b, c 分别代表空白萃取剂、经硫酸酸化的伯胺萃取剂和酸化后萃取 Cr(VI) 的红外谱图。经硫酸酸化后,伯胺萃取剂变化较大,在 $3300 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 形成了强且宽的“铵谱带”(铵盐的伸缩振动带),并与 C—H 的伸缩振动吸收峰重合,说明酸化后,伯胺萃取剂已形成伯胺盐^[14, 15]。伯胺的硫酸盐是较强的电解质,伯胺盐的萃取将以离子交换历程进行^[16-19]。硫酸酸化后的萃取剂萃 Cr(VI) 后(图 2c), 948 cm^{-1} 左右也出现了铬酸根的强吸收双峰, 1190 和 1220 cm^{-1} 处的强双峰消失, 1115 cm^{-1} 处的峰则大大加强,红外吸收的变化与未经酸化的萃取过程大不相同。

对比图 2 和图 3 发现,伯胺在近中性条件下的 Cr(VI) 是与离子交换萃取不同的萃取过程,伯胺萃取前后成键方式基本不变,同时出现一些新的吸收峰,伯胺和 Cr(VI) 很可能是以氢键结合以溶剂化方式萃取,这与于淑秋^[2]等的结果一致。伯胺萃取 Cr(VI) 过程中一些重要的红外光谱基团归属见表 3。

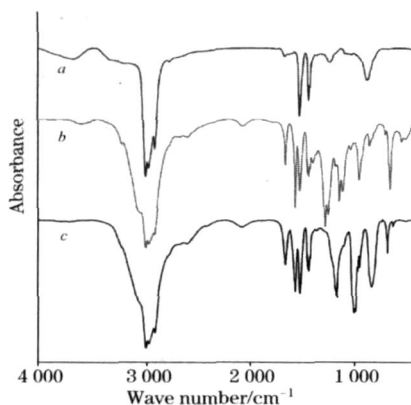


Fig 3 FTIR spectra of (a) control primary a mine, (b) primary a mine after H_2SO_4 treated, (c) H_2SO_4 treated primary a mine extracting Cr(VI)

Table 3 Some important infrared absorption characteristic bands in the process of Cr(VI) solvent extraction by primary a mine

波数/ cm^{-1}	基团归属
3 300~2 700	铵盐的伸缩振动带,“铵谱带”
3 000~2 840	C—H 键的伸缩振动
2 021	伯胺盐的合频振动
1 615	N—H 面内变形振动
1 180	C—N 的伸缩振动
815	N—H 面外弯曲振动
948, 931	铬酸根在有机相中的振动吸收峰
885	伯胺与铬酸根结合的振动特征峰

2.4 伯胺萃取 Cr(VI) 前后的核磁共振波谱

图 4 表示伯胺萃取铬前后的 ^1H NMR 谱图。结果表明,伯胺 $-\text{NH}_2$ 上的质子化学位移在 1.30 处,在萃取 Cr(VI) 后,原有伯胺氮原子上的质子峰相低场移动,在 3.23 处出现了宽的信号,说明形成了氢键,这与 FTIR 的结果一致。相

对于已报道的其他金属的萃取过程^[19], Cr(VI) 引起 $-\text{NH}_2$ 上质子的化学位移变化量较小,形成氢键后活泼质子产生的峰强度较弱,说明 Cr(VI) 与伯胺的氢键结合较弱。

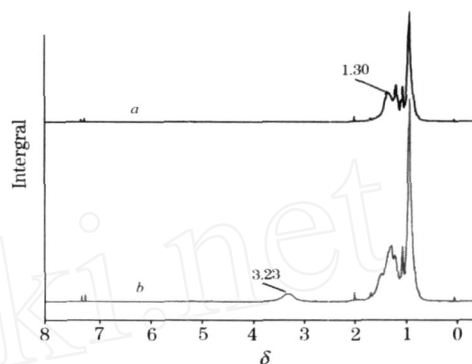


Fig 4 ^1H NMR spectra of primary a mine (a) before and (b) after extracting Cr(VI)

正因为 Cr(VI) 与伯胺结合并不牢固,使得部分 Cr(VI) 以游离状态存在于有机相中。这部分游离态的 Cr(VI) 具有强氧化性,可能是造成含 Cr(VI) 伯胺萃取剂变性的主要原因,更为详细的研究我们将会在后续文章中予以报道。

3 结 论

通过激光拉曼, FTIR, ^1H NMR, ICP-AES 等分析手段对伯胺萃取 Cr(VI) 的机理进行了研究,确定在近中性的条件下,伯胺以溶剂化历程通过氢键与 Cr(VI) 结合进行萃取。有机光谱的分析表明,激光拉曼, FTIR, ^1H NMR 都能提供有效的信息,但单独一种手段难以作出肯定的判断,需要多种手段结合才可获得相对完整的结果,其中红外光谱能提供最全面的信息。激光拉曼光谱在检定 Cr(VI) 与伯胺结合特征峰上优势明显,受干扰最少。液体核磁共振方法在氢键及其强弱的确定上能提供较为确信、直观的信息。

参 考 文 献

- [1] YU Shu-qiu(于淑秋). Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 1989, 13(1): 4.
- [2] YU Shu-qiu, CHEN Jia-yong(于淑秋, 陈家镛). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1982, 18(2): 187.
- [3] YU Shu-qiu, MENG Xiang-sheng, CHEN Jia-yong(于淑秋, 孟祥胜, 陈家镛). Science in China(中国科学), 1982, 11(1): 11.
- [4] GE Zhan-qin, YANG Yong-hui, SUN Si-xiu, et al(葛战勤, 杨永会, 孙思修, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1995, 12(3): 211.
- [5] GUO Yu-feng, CUI Jian-sheng, LI Jing-yin, et al(郭玉凤, 崔建升, 李景印, 等). Environmental Science and Technology(in Chinese)(环境科学与技术), 2003, 26(5): 15.
- [6] LI Yu-ping, ZHANG Yi, QI Tao, et al(李玉平, 张懿, 齐涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1428.
- [7] YANG Jiao-yong, LIU Da-xing(杨俊庸, 刘大星). Extraction(萃取). Beijing: Metallurgic Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1988. 250.
- [8] WANG Jia-ding, CHEN Jia-yong(汪家鼎, 陈家镛). Handbook of Solvent Extraction(溶剂萃取手册). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2001. 526.
- [9] Kazuo Nakmoto. Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing(黄德如, 汪仁庆, 译). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and

- Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 144.
- [10] Schmidt K H, Miller A. Coordination Chemistry Reviews, 1974, 14(2): 115.
- [11] Gonzalez F, Griffith W P. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1972, (13): 1416.
- [12] Weinstock N, Schulze H, Muller A. Journal of Chemical Physics, 1973, 59: 5063.
- [13] Kepert D L. Isopolyanions and Heteropolyanions in Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon, 1973. 607.
- [14] ZHU Hui-wu(朱淮武). Organic Molecular Structure Spectrum Analysis(有机分子结构波谱解析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 57.
- [15] SHI Yao-zeng, SUN Xiang-zhen, JIANG Yan-hao, et al(施耀曾, 孙祥祯, 蒋燕灏, 等). Organic Compounds Spectra and Chemical Identification(有机化合物光谱和化学鉴定). Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press(南京: 江苏科学技术出版社), 1988. 121.
- [16] Nekovar P, Schrotterova D. Chemical Engineering Journal, 2000, 79(3): 229.
- [17] Lozano L J, Godinez C. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 291.
- [18] Lozano L J, Juan D. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, 19(4): 659.
- [19] LI De-qian, LIU Da-chun(李德谦, 刘大春). Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)(有色金属·冶炼部分), 1988, (3): 29.

Study on Spectrum of Solvent Extraction of Chromium(VI) by Primary Amine

LIN Xiao^{1,2}, CAO Hong-bin^{1*}, ZHANG Yi¹

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The Cr(VI) solvent extraction in near neutral aqueous solution by primary amine was experimentally studied by the inductively couple plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), laser Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR). The ICP-AES analysis of the aqueous phase before and after solvent extraction showed that primary amine could extract Cr(VI) from nearly neutral solution. Laser Raman spectroscopy of loaded organic phase showed that a new peak appeared at 890 cm⁻¹ after Cr(VI) was extracted by primary amine. FTIR showed the process that primary amine extracted Cr(VI) from nearly neutral aqueous solutions was different from anion exchange mechanism, and the Cr(VI) extracted into the organic phase resulted in the appearance of the peak at 885 cm⁻¹ of FTIR which justified that the peak at 890 cm⁻¹ of Raman was caused by Cr(VI). The ¹H NMR spectroscopy showed that the value of chemical shift of protons of —NH₂ decreased after extraction, and it is believed that primary amine was associated with Cr(VI) through hydrogen bonding. On the basis of the spectroscopic analysis results above, the mechanism of Cr(VI) extraction by primary amine from nearly neutral aqueous solutions was believed to be solvation with molecular association between primary amine and Cr(VI) through hydrogen bonding.

Keywords Primary amine; Solvent extraction; Cr(VI); FTIR; Laser Raman; NMR

(Received Mar. 26, 2007; accepted Jun. 28, 2007)

* Corresponding author