维普资讯 http://www.cqvip.com

第 11 期
2003 年 11 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 19, No. 11
Nov., 2003

N, N- 二丁基癸酰胺萃取硝酸有机相结构研究

崔 玉[1,2] 孙国新*,[1] 鲍 猛[1] 张振伟[1] 孙思修[2]

([1] 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

([2] 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

利用界面张力、电导、FT-IR 等研究了不同硝酸浓度下萃取有机相的微结构。利用 Gaussian 曲线拟合处理 N, N- 二丁基癸酰胺(DBDEA)的羰基吸收峰, 结果表明体系中存在多种以氢键结合的物种如 DBDEA · HNO_3、$(DBDEA)_2 \cdot HNO_3$ 等。在较高酸度下有机相中萃取剂分子自组装成小的聚集体 - 反相胶团, 极性核由水、硝酸和萃取剂高电荷密度的极性部分构成。

关键词: N, N- 二丁基癸酰胺 硝酸 有机相 反相胶团

分类号: O652.4

0 引 言

酰胺类萃取剂因其耐辐照、降解产物不影响萃取流程、不产生二次污染而被认为是可能应用于高放废液处理的一类有前途的萃取剂[1,2]。酰胺萃取剂的羰基氧具有很强的碱性, 易萃取硝酸而影响金属离子的萃取, 且硝酸浓度高时具有短烷基链或支链的酰胺体系易出现三相。因此研究酰胺对硝酸的萃取行为有助于金属萃取平衡的定量处理、三相形成过程的认识。

在低的硝酸浓度下一般认为萃合物为 HNO_3 · Amide(Amide 表示任一种酰胺萃取剂)。实验发现随着水相硝酸浓度的增大, 有机相中硝酸的量不断增加, 甚至超过了萃取剂浓度。Kopecni[4]、Condamines[5]、Nigond[6] 等也报道了类似的现象, 认为形成了一个酰胺分子与多个硝酸分子缔合的物种, 如 $2HNO_3$ · Amide、$3HNO_3$ · Amide 等。根据此机理, 随着硝酸浓度的增大, 自由萃取剂浓度应迅速减小, 但我们的研究表明, 即使有机相中负载硝酸浓度超过萃取剂浓度的情况下, 体系中仍然存在大量的游离萃取剂。因此本文利用界面张力、电导、傅里叶变换红外光谱技术及 Gaussian 曲线拟合程序分析了酰胺萃取硝酸有机相的精细结构, 认为高酸度下该体系中形成反相胶团。

收稿日期: 2003-05-05。收修改稿日期: 2003-06-24。

山东省学术骨干基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: sgx@nicmail.ujn.edu.cn

第一作者: 崔 玉, 女, 33 岁, 博士研究生; 研究方向: 溶剂萃取化学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N, N- 二丁基癸酰胺(DBDEA), 本实验室合成, 经红外光谱、元素分析、薄层色谱等检验, 未见有杂质; 环己烷、硝酸均为分析纯。pHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂); Bio-Rad FTS 165 红外光谱仪(美国); DDS-IIA 型电导率仪(上海第二分析仪器厂); 滴体积界面张力测定装置(山东大学化学与化工学院金工室加工制作)。

1.2 实验方法

取等体积(20mL)的 DBDEA 溶液与硝酸水溶液混合置于恒温池中, 充分搅拌 30min, 静置分相, 测定界面张力和有机相的电导值; 取水相用 pH 滴定法分析酸浓度, 有机相中酸浓度先用过量 NaOH 反萃再滴定得到。所有测定均重复三次以上, 实验温度控制在(298 ± 1)K。

将萃取有机相置于 0.025mm AgCl 液池内于 4000 ~ 400cm^{-1} 范围内摄取红外光谱, 扫描次数为 50, 分辨率 2cm^{-1}。取 1520 ~ 1700cm^{-1} 内吸收曲线进行二阶求导, 确定峰位后用 Gaussian 曲线拟合分峰。

维普资讯 http://www.cqvip.com

2 结果与讨论

2.1 界面张力的变化

图 1 为 0.50mol·L^{-1} DBDEA 萃取硝酸平衡后体系界面张力随起始硝酸浓度的变化。由图 1 可见，随硝酸浓度增大，界面张力不断下降，表明萃取剂与硝酸缔合物具有一定的界面活性，随着其浓度增大，占据界面的分子数增多，使得界面张力连续下降。

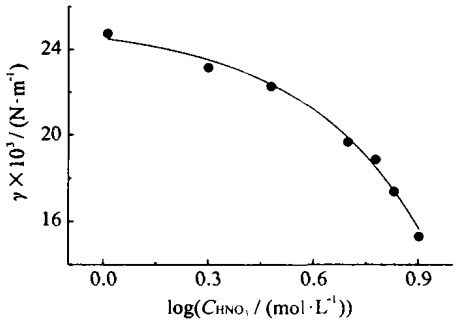

图 1 界面张力随水相硝酸浓度的变化

Fig. 1 Influence of the aqueous concentration of nitric acid on the interfacial tension

C_{DBDEA} = 0.50mol·L^{-1}

2.2 有机相的电导

在低硝酸浓度下电导增加缓慢，表明有机相中只有极少量的水和硝酸增溶；当硝酸浓度达到一定值后（约 5mol·L^{-1}），电导率迅速增加，表明有机相中形成反相胶团[7,8]。界面活性物种不断聚集，形成胶团个数增多，聚集数增大，胶团间的碰撞几率增大，进而形成导电链，引起电导迅速上升[9]。

2.3 负载硝酸有机相的 FT-IR

考察了不同酸度下酰胺溶液的红外光谱，如图 3 所示。

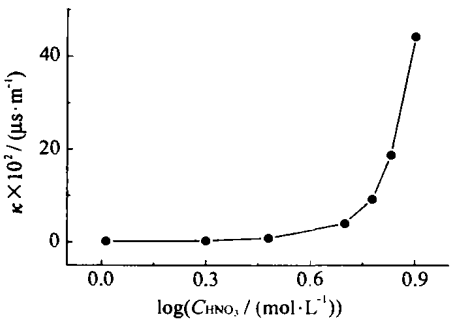

图 2 不同硝酸浓度对有机相电导率的影响

Fig. 2 Electronic conductivity of organic phase at different aqueous HNO_3 concentrations

C_{DBDEA} = 0.50mol·L^{-1}

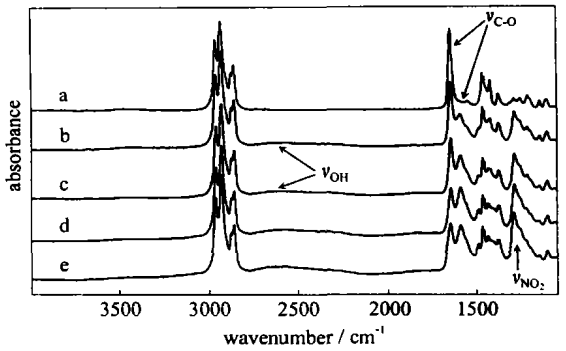

图 3 不同酸度下负载硝酸有机相的 FT-IR

Fig. 3 FT-IR spectra of the loaded organic phase as a function of nitric acid concentration

Nitric acid concentration in organic phase (mol·L^{-1}): a: 0.037; b: 0.174; c: 0.302; d: 0.453; e: 0.576

在 3000cm^{-1} 以上吸收极弱，表明萃取硝酸后有机相中含水量很低，低酸度下被萃硝酸基本不含缔合水。这与 Condamines 等[5]的萃取数据相一致。

2400～2800cm^{-1} 范围内出现一宽峰，且随着酸度的增大，峰强度也增大，这是形成氢键的硝酸分子的 ν_{OH} 吸收峰。与萃取剂相比，低波数区域出现新的吸收峰，1291.3cm^{-1} 处尖而高的峰为配位硝酸 NO_2 对称伸缩振动吸收峰，随着水相硝酸浓度的增大，峰高明显增大，表明有机相中酸的量增多，与萃取分析数据一致。值得指出的是即使水相酸度达 10mol·L^{-1}，有机相中也有相当部分的自由萃取剂（1645cm^{-1} 峰），并没有如 Condamines 等[5]描述的那样，随着酸度的增加自由萃取剂浓度急剧减小。

羰基伸缩振动频率及强度对 C=O 基环境的变化极为敏感，不同组成不同结构的配位形式应有不同的振动频率和强度。图 4(a) 为有机相硝酸浓度 0.576mol·L^{-1} 时有机相的红外光谱及其二阶导数谱，可以看出在 1700～1520cm^{-1} 范围内存在多个峰的叠加，利用 Gaussian 曲线拟合处理，结果见图 4(b)。采用同样的方法处理得到不同酸度下吸收峰强度相对比值（表 1）（均以 1645cm^{-1} 峰高为 1 计算相对强度）。

参照文献[10～12]指认 1645cm^{-1}、1635cm^{-1}、1590cm^{-1} 附近的吸收峰分别为自由萃取剂、$(DBDEA)_2\cdot HNO_3$（即 2:1）、$(DBDEA)\cdot HNO_3$（即 1:1）的羰基吸收峰。由表 1 可以看出，随着酸度的增加，自由羰

维普资讯 http://www.cqvip.com

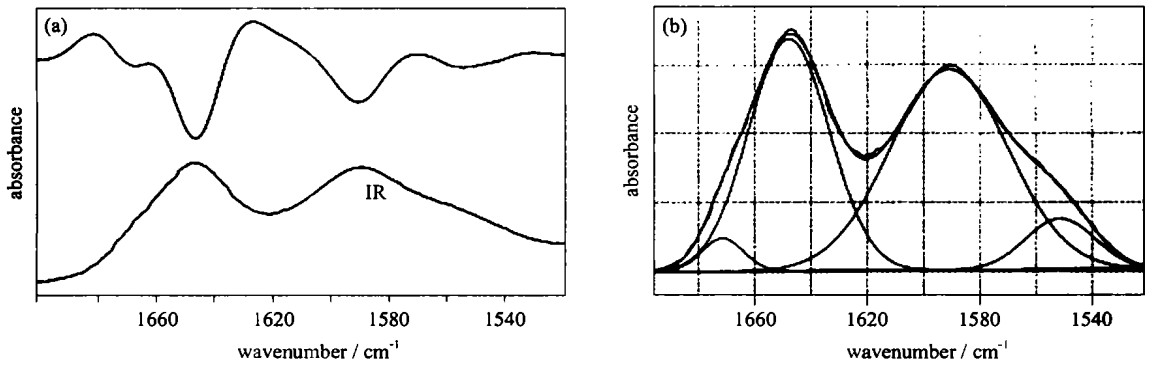

图 4　样品的红外光谱及其二阶导数谱(a)和红外光谱的 Gaussian 拟合结果(b)

Fig. 4　IR and Second-order derivative spectroscopy of sample in 1700 ~ 1520cm^{-1} range (a) and Gaussian curve fitting result of IR (b) Nitric acid concentration in organic phase is 0. 576mol · L^{-1}.

表 1　不同硝酸浓度下吸收峰峰高

Table 1　Relative Intensity of the Bands at Different Nitric Acid Concentrations

nitric acid concentration/(mol · L^{-1})		bands/cm^{-1}			
organic	initial aqueous	1645	1635	1590	1555
0. 037	1. 0	1	0. 18	—	—
0. 174	3. 0	1	0. 40	0. 36	—
0. 302	5. 0	1	—	0. 63	0. 16
0. 453	7. 0	1	—	0. 85	0. 21
0. 576	10. 0	1	—	0. 91	0. 26

"—", too small

基吸收峰强度减小, 1635cm^{-1} 附近峰也是逐渐减小并消失, 1:1 形式的物种在研究酸度范围内均占有重要的比例。当水相酸度超过 5mol · L^{-1}, 1555cm^{-1} 处峰高逐渐增大, 表明形成新的物种或相, 根据界面张力和电导结果, 该峰应为胶束内壳层中萃取剂的羰基峰。

上述的数据表明随着酸度的不断增加, 有机相中首先形成 $(DBDEA)_2 \cdot HNO_3$, 进一步以 DBDEA · HNO_3 为主, 这种缔合物具有两极结构, 憎水和憎油作用以及氢键作用能够驱动这种缔合物聚集, 高酸度下有机相中超过化学计量比的硝酸的存在进一步促进大的有序聚集体的形成, 即形成反相胶束。由萃取数据和红外光谱分析, 内核中应为硝酸和少量水。胶束界面上紧密排列的萃取剂与硝酸缔合, 表面活性大大增强, 酰胺官能团的刚性结构以及烷基链的空间效应、极性基团的排斥阻止了萃取剂分子的进一步靠拢, 这样大量硝酸分子聚集在胶束的油水界面层中, 使得每一个羰基有机会与更多硝酸分子的羟基相互作用, 导致羰基红外吸收进一步红移。

表 1 显示高酸度下有机相中仍然存在大量的"游离"萃取剂, 但再增加水相酸度, 有机相中的酸度增加明显减缓, 因此推测未缔合的 DBDEA 参与了胶束聚集体。由于内壳层中的酰胺分子中含有一个壬基和两个丁基, 受羰基成键结构的限制, 这些朝外的烷基间具有较大的空隙, "游离"DBDEA 分子的长链烷基极有可能嵌入。由于每对 $-CH_2-\cdots-CH_2-$ 范德华引力约为 3kJ · mol^{-1}, 因此若未缔合 DBDEA 与胶束壳层中 DBDEA 采取"头 - 尾逆向嵌入", 烷基间的作用力可达 27 ~ 51kJ · mol^{-1}, 考虑到 DBDEA 分子的极性以及微环境的影响, 分子间的作用力可能更大。即胶团化作用使"游离的 DBDEA 分子"不自由, 这样形成的胶团壳层紧密牢固, 有利于稳定胶团结构。当有机相酸度达到一定值时, "游离的萃取剂分子"浓度太小, 不足以保持胶团的硬壳层结构, 或者分子中烷基太小不足以稳定胶团结构, 大量的胶团聚集形成第二有机相(三相)。

3　结　论

酰胺类萃取剂羰基氧具有较强的碱性, 能与硝酸形成氢键缔合物。随着酸度的不断增加, 有机相中首先形成 $(DBDEA)_2 \cdot HNO_3$, 进一步以 DBDEA ·

维普资讯 http://www.cqvip.com

HNO_3 为主，憎水和憎油作用以及氢键作用驱动这种缔合物聚集，高酸度下有机相形成反相胶束，有机相中大部分的硝酸和水存在于胶束的内核中，未缔合的 DBDEA 采取“头 - 尾逆向嵌入”使胶团壳层紧密牢固。处于胶束微环境中的硝酸分子均以缔合形式存在，未发现游离的硝酸根离子。

参 考 文 献

[1] SUN Guo-Xin(孙国新), YAO Ming-Ming(姚明明), CUI Yu(崔 玉) et al *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico-Chimica Sinica*), **2000**, **16**(8), 749.

[2] HE Long-Hai(何龙海), SONG Chong-Li(宋崇立), XU Jing-Ming(徐景明) et al *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue* (*J. Nucl. Radiochem.*), **1993**, **15**(1), 12.

[3] CHEN Wen-Jun(陈文浚), ZHU Lin(祝 霖), DING Song-Dong(丁颂东) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chemical J. Chinese University*), **1998**, **19**(11), 1724.

[4] Kopeci M. M., Petkovic D. M. *Solvent Extraction Ion Exch.*, **1986**, **4**(3), 435.

[5] Condamines N., Musikas C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1988**, **6**(6), 1007.

[6] Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1994**, **12**(2), 261.

[7] Nieuwkoop J. Van, Snoei G. *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, **103**(2), 417.

[8] Andrew C. Law, Robert S. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, **120**(1), 42.

[9] SONG Xin-Yu(宋新宇), YIN Zhi-Lei(印志磊), ZHANG Wei-Min(张卫民), YU Hai-Yun(俞海云), SUN Si-Xiu(孙思修) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chemical J. Chinese University*), **2002**, **23**(6), 1177.

[10] WU Jin-Guang(吴瑾光) *Later-day Techniques and Applications of FT-IR, Vol.* 2(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷)), Beijing: Science and techniques Reference Press, **1994**, p262.

[11] Smith R. H., Leu M. T., Keyser L. F. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 5924.

[12] Charbonnel M. C., Musikas C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1988**, **6**(3), 461.

Structural Studies of Organic Phase of N, N-dibutyldecanamide Loaded Nitric Acid

CUI Yu[1,2] SUN Guo-Xin*[,1] BAO Meng[1] ZHANG Zhen-Wei[1] SUN Si-Xiu[2]

([1] *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan* 250022)

([2] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan* 250100)

The micro-structure of the organic phase of N, N-dibutyldecanamide (abbr. DBDEA) loaded nitric acid was investigated by interfacial tension, percolative conduction and FT-IR spectroscopy under different nitric acid concentrations. The carbonyl stretching band was selected and a theoretical fitting of some Gaussian curves to the experimental profile of $\nu(C=O)$ band has been performed. The data concluded in the existence of species having different stoichiometries: DBDEA · HNO_3, $(DBDEA)_2 \cdot HNO_3$, which are involved in hydrogen bonding. The extractant molecules self-assemble into small aggregates-reversed micelle at higher nitric acid concentration. The polar core is formed of water, nitric acid and the polar parts of the extractant molecules with high electron density. The extractant molecules on the interface can interact with more nitric acid molecules due to the ordered arrangement of HNO_3 molecules in the microstructure of reversed micelle.

Keywords: **N, N-dibutyldecanamide** **nitric acid** **organic phase** **reversed micelle**