

[研究简报]

萃取有机相中微乳液的稳定性研究*

沈兴海 李改玲 高宏成
(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

关键词 微乳液, 活化能, 溶剂萃取

除 P507 钾盐外, P507 锂、钠、铵盐和 P204 的锂、钠、钾、铵以及有机铵盐等与醇-油-水在一定条件下都能形成微乳液. 因此, 进一步搞清这些体系形成微乳液的结构、性质和稳定性, 对萃取化学研究是十分重要的. 我们曾对 P507(K)-醇-正庚烷-水四组分体系的结构参数^[1]和物理化学性质^[2]进行过研究, 观察到辅助表面活性剂性质和含水量对微乳液结构有重要的影响. 本文采用测定微乳液电导的变化, 研究含有不同醇和不同量水时, P507(K)在萃取有机相中形成微乳液颗粒的活化能(ΔE), 并用 ΔE 的大小来描述和比较微乳液的界面膜强度和微乳液的相对稳定性, 以进一步探讨醇和含水量对萃取性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯(P507, 上海有机化学研究所产品, 纯度>95%), 正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇和正庚烷等均为 A. R. 级(北京化工厂产品), 金属钾为分析纯, 水为去离子水.

1.2 P507(K)的制备 取 P507 131 g 和正庚烷 123.9 g, 放于圆底烧瓶中, 加入一定量金属钾, 通入氮气, 缓慢加热使其反应. 待反应完毕, 用电位滴定法测得皂化度为 100% 即可. 所得样品中 P507(K)的含量为 54.4%, 正庚烷为 45.6%.

1.3 电导率的测定 在 10.0 g P507(K)-正庚烷样品中, 加入 2.50 mL 醇和 11.5 mL 正庚烷, 再加入一定量水后, 恒温下搅拌至体系呈透明均相, 用 DDS-12A 型数字式电导率仪(萧山市科学仪器厂出品)测定电导率, 直到含水量饱和. 用恒温水浴调节温度(25~55 °C), 恒温控制精度为 0.05 °C.

2 结果与讨论

2.1 微乳液体系电导率与含水量和温度的关系 在 4.538 g P507(K)-醇(2.50 mL)-正庚烷(18.18 mL)-水微乳体系中, 分别测定在不同温度下和不同含水量的电导率. 图 1(A)示出正己醇体系电导率的变化曲线. 对其它体系, 结果相似, 其图从略. 将图中直线部分外推, 与横坐标轴相交点为 V_{H_2O} (即出现渗透现象时水的体积). 现将正己醇、正戊醇在不同温度下测得的 V_{H_2O} 值列于表 1.

Table 1 Value of V_{H_2O} at different temperatures

System	$t/^\circ\text{C}$					
	25	30	35	40	45	50
P507(K)- <i>n</i> -pentanol-heptane-water	12.4	11.4	10.4	9.4	8.4	7.4
P507(K)- <i>n</i> -hexanol-heptane-water			19.0	16.3	14.0	12.0

根据 Einstein 定律, 可以求得活化能 ΔE . 在文献^[3]中, 我们已推导出电导率和温度之间的关系为:

收稿日期: 1996-04-30. 联系人: 高宏成. 第一作者: 沈兴海, 男, 30 岁, 博士, 副教授.

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助课题.

$$\lg \sigma = \lg K - \Delta E / 2.303RT$$

以 $\lg \sigma$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 由其斜率可求出 ΔE 值. 图 1(B) 为正丁醇体系的 $\lg \sigma \sim 1/T$ 部分实验曲线, 其它醇体系的结果相似, 其图从略. 由图 1(B) 可见, 在实验范围之内, $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 由各直线的斜率求得不同含水量时的 ΔE 值.

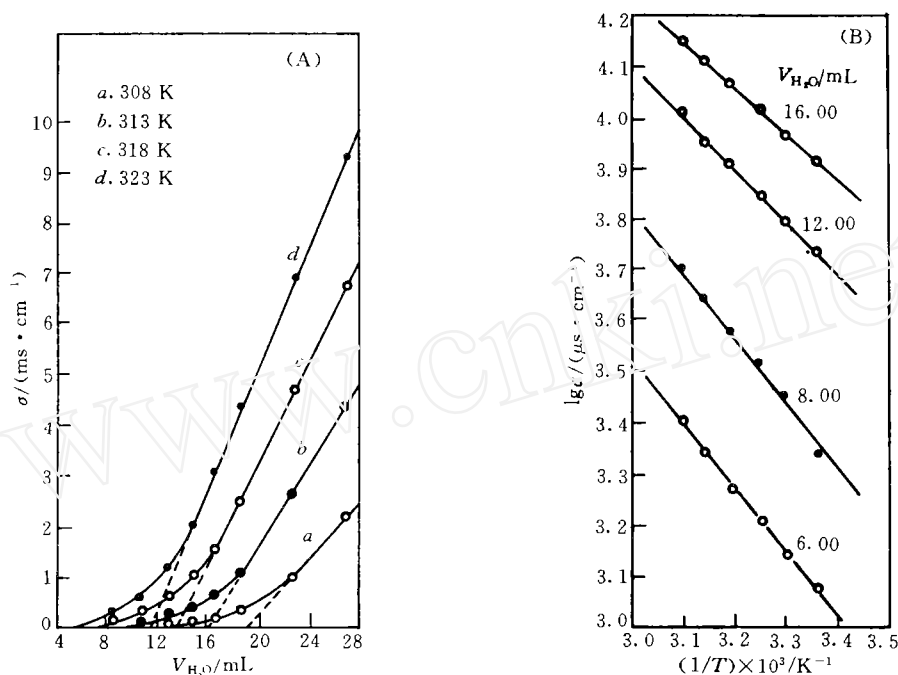


Fig. 1 Relationship between σ and $V_{\text{H}_2\text{O}}$ for the system P507(K)-*n*-hexanol-heptane-water (A) and $\lg \sigma$ versus $1/T$ curves for the system P507(K)-*n*-butanol-heptane-water (B)

2.2 ΔE 与 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 的关系 将求得的 ΔE 与含水量(加入水的体积 $V_{\text{H}_2\text{O}}$)结果列于表 2. 其中正戊醇和正己醇体系的 $\Delta E-V_{\text{H}_2\text{O}}$ 关系较为典型, 分别在 $V_{\text{H}_2\text{O}}=10$ 和 17 处出现 ΔE 的峰值. 这是由于随含水量的增大, 微乳液中表面活性剂和助表面活性剂的平均聚集数增加, 使得微乳液的颗粒变大, 因而界面层的有效厚度也变大. 按照阳离子导电机理, ΔE 反映的是 K 离子穿过界面膜所需要的能量和克服颗粒之间作用力, 使之碰撞后重新分开而形成带过剩正负电荷时所需要的能量. 因此, ΔE 可以反映出界面膜的强度, 同时也能反映出形成微乳液颗粒的稳定性大小. ΔE 随 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 增加而上升, 表明此时形成的微乳液颗粒稳定性增大, 当达到峰值时, 微乳颗粒最稳定. 峰值之后, 体系随含水量增加, 出现渗透现象. 按照渗透的几何模型, 这时微乳液的结构发生变化, 聚集成束状或层状结构, 它的颗粒状结构受到破坏, 使 ΔE 下降.

Table 2 Activation energies of the system P507(K)-alcohol-*n*-heptane-water $\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

Alcohol	Water content/mL								
	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	16.0	23.0
<i>n</i> -Propanol	18.7	10.8	10	13.9	15.1				
<i>n</i> -Butanol	28.2	26.2	25.0	23.8	23.7	22.5	21.1	17.1	
<i>n</i> -Pentanol	32.4	37.5	45.8	65.5	78.7	80.8	73.6	54.7	
<i>n</i> -Hexanol	33.0	42.1	53.3	81.0	106	130	150	182	137

对正丁醇体系, 其 $\Delta E-V_{\text{H}_2\text{O}}$ 关系呈单调下降趋势. 这是由于正丁醇在水中的溶解度很大而造成的. 在 298 K 时, 正丁醇在水中的溶解度重量比为 7%. 这样, 在微乳的内核中便会含

有正丁醇分子, 它能与表面活性剂分子的极性头缔合而使膜变得松散^[4]. 其次, 膜层中的醇量增多, 也导致膜的强度下降^[5], 造成 ΔE 降低, 使形成的微乳液的稳定性也降低. 正丙醇的碳链更短, 其水溶性比正丁醇还大. 因此, ΔE 下降的趋势更明显, 形成的微乳液更不稳定. 但在 $V_{H_2O} > 4$ mL 后, ΔE 略有增加, 其原因尚待探讨.

从表 2 可见, 从正丙醇到正己醇, ΔE 随醇碳原子数的增加而增大, 含水量越大, 上升的趋势越明显. 说明醇的碳链愈长, 微乳液颗粒界面膜的强度愈大, 微乳液也愈稳定. 因此, 实际的萃取应用中, 为了避免出现第三相, 在萃取有机相中都选择加入正己醇或正辛醇等高碳醇. 有关 ΔE 与萃取能力的关系, 我们将做进一步的研究.

参 考 文 献

- 1 SHEN Xing-Hai(沈兴海), WANG Wen-Qing(王文清), WANG Siuang(王爽) *et al.*. Acta Phys. Chim. Sinica (物理化学学报), 1994, **10**: 585
- 2 LI Gai-Ling(李改玲), PENG Qi-Xiu(彭启秀), GAO Hong-Cheng(高宏成). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1993, **14**: 405
- 3 SHEN Xing-Hai(沈兴海), WANG Wen-Qing(王文清), GAO Hong-Cheng(高宏成). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1993, **14**: 717
- 4 Mathew C., Pavanjali P., Nabi A. *et al.*. Colloids and Surfaces, 1988, **30**: 253
- 5 Leung R., Shah D.O.. J. Colloid and Interface Science, 1987, **102**: 330

Investigation of the Stability of Microemulsion in Extraction Organic Phase of Saponated P507

SHEN Xing-Hai, LI Gai-Ling, GAO Hong-Cheng*

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract The activation energy ΔE can indicate the strength of the interfacial membranes of microemulsion particles, so it could be used to describe and discuss the stability of the formed microemulsion in extraction organic phase. Variations of activation energies with water content for microemulsions formed in the organic phase of saponated P507 (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)-alcohol (*n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol and *n*-hexanol)-heptane-water were determined by measurement of electric conductivity. The curves between ΔE and water content V_{H_2O} were given. It is found that ΔE of butanol system decreases slightly with the increase of water content, while that of pentanol and hexanol systems presents a maximum. It is also found that the activation energy increases with the increase of the length of alcohol chain. These results reveal that the longer the length of alcohol chain, the bigger the strength of the interfacial membranes of particles, and the more stable the microemulsion is. Based on the above results, hexanol or octanol was always used as co-surfactant in extraction process.

Keywords Microemulsion, Activation energy, Solvent extraction

(Ed.: G, X)