

不同 pH 值羟基乙叉二膦酸的制备和光谱分析研究

庄玉伟*, 郭 辉, 王华芬, 张国宝, 曹 健, 赵根锁

(河南省科学院 高新技术研究中心, 郑州 450002)

摘 要:羟基乙叉二膦酸受 pH 值影响很大. 以质量分数为 25% 的 NaOH 溶液为滴定剂, 制备 pH 值为 2~13 的羟基乙叉二膦酸(HEDP), 研究了各 pH 值时 HEDP 的红外光谱, 用拉曼光谱、等离子体发射光谱进行验证. 光谱研究结果显示, pH 值=2 时主要是以羟基乙叉二膦酸存在, 随着 pH 值升高, 羟基乙叉二膦酸依次以一钠盐、二钠盐、三钠盐、四钠盐存在; 816 cm^{-1} δ_{OH} 吸收峰和 630 cm^{-1} $\nu_{\text{P-C}}$ 吸收峰是羟基乙叉二膦酸及其钠盐的特征吸收峰, α 位碳的羟基变形振动吸收不变, 和氧相连的 $\nu_{\text{P-C}}$ 随 pH 值升高吸收波数逐渐增大.

关键词:羟基乙叉二膦酸; pH 值; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

含磷有机缓蚀阻垢剂由于具有良好的化学稳定性, 兼具缓蚀和阻垢作用, 是工业水处理应用最为广泛的药剂^[1-4]. 羟基乙叉二膦酸(HEDP, 如图 1)是一种具有诸多优良特性的有机膦酸类阻垢缓蚀剂, 能与金属离子形成六元环螯合物, 能溶解金属表面的氧化物, 对碳酸钙、磷酸钙和水合氧化铁等水垢有较好的抑制效果^[5-6]. HEDP 作为缓蚀阻垢剂、酸洗剂、螯合剂、络合剂等的性能效果受 pH 值影响很大^[7-12], 因此对不同 pH 值 HEDP 的快速鉴别显得尤为重要. HEDP 在不同 pH 值的光谱研究尚无文献报道. 红外光谱分析法由于快速、简便等优势广泛应用于无机物和有机物等结构的检测和品种鉴别^[13-15]. 制备了 pH 值为 2~13 的 HEDP, 通过研究其红外光谱, 首次提出判别 HEDP 及其钠盐的特征吸收谱带.

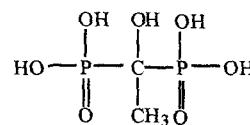


图 1 HEDP 的结构式

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

HEDP 原液, 质量分数为 50%, pH 值为 1~2, 河南省金三角化工有限公司. NaOH, 分析纯, 洛阳市化学试剂厂. 蒸馏水, 市售.

美国 NICOLET 公司 6700 型红外光谱仪; 美国 RAMAN MODULE 拉曼光谱仪; 美国 PE 公司 IRIS 电感耦合等离子体光谱仪.

1.2 样品的制备

量取质量分数为 50% 的 HEDP 原液 20 mL, 用质量分数为 25% 的 NaOH 溶液滴定, 在室温下用 pH 计测定滴定后溶液的 pH 值, 分别制备 pH 值 2~13 的样品.

1.3 红外光谱测试

将样品涂在 KRS-5 锗晶硅窗片上(pH 值为 2、13 时, 用单晶硅窗片), 在红外灯下烤干, 用 Nicolet-6700 红外光谱仪上机测试, 扫描范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 15 次.

1.4 拉曼光谱测试

将样品放入样品管中, 用 FT-Raman Module 拉曼光谱仪上机测试, 扫描范围 $4000\sim500\text{ cm}^{-1}$, 光谱分

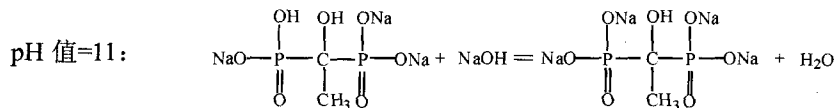
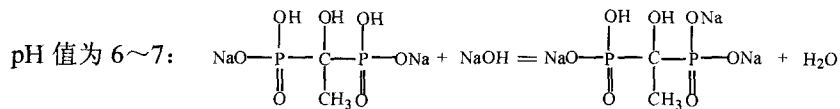
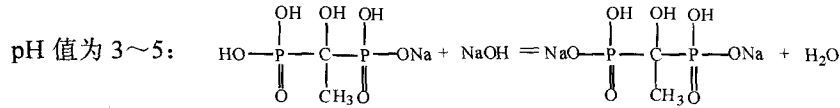
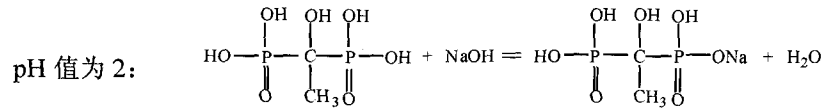
收稿日期: 2015-05-26; 修回日期: 2015-08-16.

基金项目: 河南省重点攻关项目(142102210088).

第 1 作者简介(通信作者): 庄玉伟(1981-), 男, 河南南阳人, 河南省科学院高新技术研究中心助理研究员, 主要从事高分子化学及精细化工应用研究, E-mail: yuweizhuang0218@163.com.

图 3 中 i、j 光谱分析结果:1 104 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 吸收峰和 HEDPNa_4 、 HEDPNa_3 中 $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ 吸收峰,813 cm^{-1} 为 δ_{OH} 吸收峰,655 cm^{-1} 为与氧相连的 $\nu_{\text{P}-\text{C}}$ 吸收峰,567 cm^{-1} 为 HEDPNa_4 中 $\delta_{\text{O}=\text{P}-}$ 吸收峰。

不同 pH 值条件下 HEDP 的化学平衡式如下:



另外,在研究不同 pH 值下 HEDP 的光谱时发现,随着 pH 值变化, α 位碳的羟基变形振动吸收不变,和氧相连的 P-C 伸缩振动吸收变化不大,见表 1。

表 1 不同 pH 值 HEDP 的 δ_{OH} 峰和 $\nu_{\text{P}-\text{C}}$ 峰值

pH 值	$\delta_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P}-\text{C}}/\text{cm}^{-1}$
原液	816	630
2	818	637
3	816	639
4	816	640
5	816	642
6	813	645
7	816	646
8	817	647
9	817	654
10	813	655
≥ 11	813	656

2.2 拉曼光谱测试结果^[19]

图 4 是 HEDP 原液的拉曼光谱。2 995 cm^{-1} 和 2 942 cm^{-1} 分别为 ν_{asCH_3} -吸收峰和 ν_{sCH_3} -吸收峰,1 456 cm^{-1} 为 δ_{asCH_3} -吸收峰,1 384 cm^{-1} 为 δ_{sCH_3} -吸收峰,1 131 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 吸收峰,1 065 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ 吸收峰,961 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{P}-\text{C}}$ 吸收峰,816 cm^{-1} 为 δ_{OH} 吸收峰,630 cm^{-1} 为与氧相连的 $\nu_{\text{P}-\text{C}}$ 吸收峰,514 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{P}-\text{O}}$ 吸收峰。

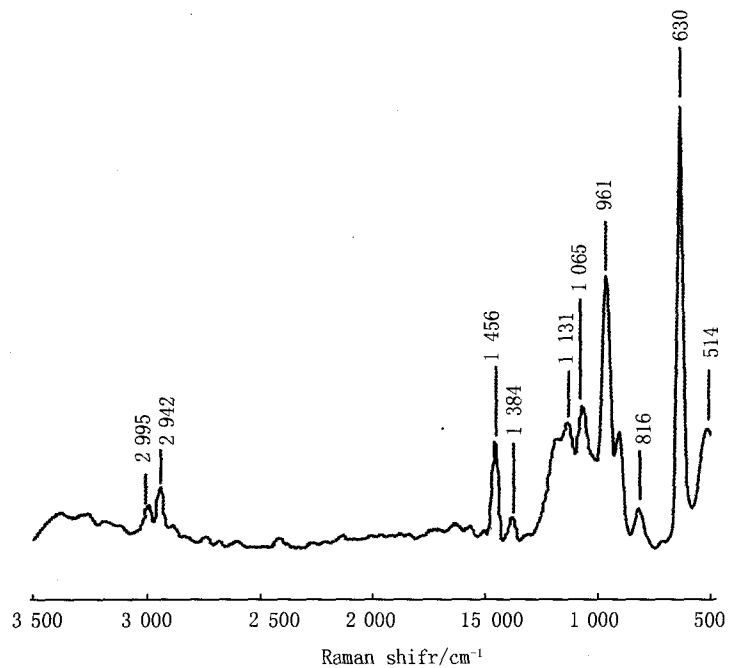


图4 HEDP原液拉曼光谱

2.3 元素分析结果

等离子体发射光谱分析结果显示:pH 值=7 时样品中钠和磷的含量之比为 1/1.08,这和理论值(HEDPNa_3 中钠和磷的含量之比为 1/1.11)基本一致,所以当 pH 值=7 时样品主要是以 HEDPNa_3 存在。

3 结论

当 pH 值=2 时主要是羟基乙叉二膦酸及少量的一钠盐, pH 值=3~5 时主要是羟基乙叉二膦酸二钠盐, pH 值=6~7 时主要是羟基乙叉二膦酸三钠盐, pH 值=8~10 时主要是羟基乙叉二膦酸四钠盐和三钠盐, pH 值 \geq 11 时主要是羟基乙叉二膦酸四钠盐. 拉曼光谱、元素分析结果与红外光谱分析结果一致. 816 cm^{-1} 和 630 cm^{-1} 是 HEDP 及其钠盐的特征吸收峰. 这为利用 FTIR 技术对 HEDP 在工业上应用提供了理论依据.

参 考 文 献

- [1] NOWACK B. Environmental chemistry of phosphonates[J]. Water Resaerch, 2003, 37(11): 2533-2546.
- [2] 黄良取, 张宏波, 毕亚凡. 缓蚀阻垢剂(HEDP)的制备工艺研究[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 108-111.
- [3] 王 霞, 白媛丽, 罗全民, 等. 水处理剂 ATMP 和 HEDP 的协同效应研究[J]. 应用化工, 2013, 42(1): 4-7.
- [4] 吴 俊, 魏松波, 颜家保, 等. 阻垢剂协同效应及阻垢复配方案的研究[J]. 燃料与化工, 2012, 43(2): 40-42.
- [5] 陈红霞. 锅炉水处理中高效阻垢剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [6] 河南省科学院高新技术研究中心. 一种反渗透水处理剂及其制备方法[P]. 中国: ZL201010181811. 8, 2012.
- [7] 黄金营, 许立铭, 吴建军, 等. HEDP 在中央空调酸洗中的缓蚀剂评价[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(2): 43-44.
- [8] 胡克伟, 戴友芝, 高宝钗, 等. CaCl_2 螯合沉淀-Fenton 氧化联合处理 HEDP 镀铜废水[J]. 水处理技术, 2010, 36(4): 71-74.
- [9] 杨艳芹, 熊劲松, 王金湘. 羟基乙叉二膦酸无氰镀铜工艺技术研究[J]. 表面工程资讯, 2013, 13(5): 17-19.
- [10] 庄瑞舫. 羟基乙叉二膦酸电解液镀铜的研究和生产应用(I)(待续)——镀铜工艺和电沉积机理[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(8): 10-13.
- [11] 逢锦江, 刘忠, 石瑜, 等. 羟基乙叉二膦酸用于纸浆漂白过程螯合处理的可能性探讨[J]. 中国造纸, 2013, 32(6): 7-10.
- [12] 解庆范, 董喜林. HEDP 与 Ge(IV) 固体配合物的研究[J]. 化学与粘合, 2003(1): 8-9.
- [13] LSG Teixeira, FS Oliveira, HC dos Santos, et al. Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline[J]. Fuel, 2008, 87: 346-352.
- [14] 张利萍, 马家轩, 赵玉芬, 等. 羟基乙叉二膦酸的快速定性与定量分析[J]. 化学试剂, 2009, 31(5): 359-361.
- [15] 张春梅. 水处理药剂 HEDP 与 PBTCA 入厂质量检验中存在的问题及探讨[J]. 广东化工, 2005, 32(4): 46-47.
- [16] Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies[M]. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd., 1980: 121-125.
- [17] 荣国斌译. 波谱数据表——有机化合物的结构解析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 245-312.
- [18] 柯以侃, 董蕙茹. 分析化学手册(第三分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 928-1114.
- [19] 多林希 F R, 佛特利 W G, 本特利 F F. 有机化合物的特征拉曼频率[M]. 朱自莹译. 北京: 中国化学会, 1980: 1-6.

1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid at Different pH Values: Preparation and Spectra Analyses

ZHUANG Yuwei, GUO Hui, WANG Huafen, ZHANG Guobao, CAO Jian, ZHAO Gensuo

(High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: 1-Hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) is much affected by pH values. In the present paper, HEDP was prepared at different pH values ranging from 2 to 13, by NaOH solution with 25% of mass fraction as titrant. The FTIR spectra of HEDP at different pH values were studied and validated by Raman and plasma emission spectroscopy. The results show that HEDP is the main product at pH=2 while its monosodium, disodium, trisodium and tetrasodium salts exist in turn with increasing pH; the δ_{OH} band at 816 cm^{-1} and $\nu_{\text{P-C}}$ band at 630 cm^{-1} are the characteristic bands of HEDP and its sodium salt. In addition, the deformation vibration band of δ_{OH} band at α position remains unchanged whereas the intensity of $\nu_{\text{P-C}}$ band attached to oxygen increases gradually with increasing pH values.

Keywords: HEDP; pH value; infrared spectra; raman spectra