

一套高压紫外在线检测的动力学研究方法

刘元冲, 周永晟, 安学勤, 朱银燕

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[关键词] 高压, 分光光度计, 在线检测, 超临界, 反应动力学

[中图分类号] O 642.5 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)04-0122-03

0 引言

超临界二氧化碳 (scCO_2) 作为一种绿色的、环境友好介质, 因其优良的溶解能力和传质性能, 在中草药有效成分的提取和化学反应溶剂等方面有着非常广阔的应用前景, 相关研究已成为理论和实验工作者探索的热点^[1-3]. 近年来, 文献报道了采用紫外-可见光谱法^[4-7]、HPLC 法^[8]对 scCO_2 介质中反应动力学、固体溶质在 scCO_2 中的溶解度等进行的一些研究, 结果表明, 实验所采用的仪器和建立的研究方法对于超临界流体的研究具有非常重要的意义. 分光光度法是研究溶液反应动力学的常用方法之一, 超临界流体介质的压力一般在几个兆帕以上, 而一般的紫外-可见分光光度计无法满足高压要求, 因此在超临界流体中研究化学反应动力学一直是一个棘手的问题. 目前通常采用的是非在线检测法, 即取样后在常压下用 UV 或者 HPLC 测定, 与在线检测法相比, 后者能更好、更快速地反映体系的真实情况, 具有测定精确、快速、使用样品少等优点. 因此开发一套可实现在线检测的高压紫外-可见分光光度计对于超临界流体的研究非常有必要.

本文报道了自行设计改建的一套高压紫外-可见分光光度计, 可进行超临界流体中反应动力学参数的在线检测、超临界流体内化合物溶解度的实时测定, 还可以通过溶剂化显色探针法测定超临界微乳液中水池的微结构变化等. 本文用此装置进行了 scCO_2 介质中过硫酸钾氧化碘化钾反应的动力学研究.

1 实验方法

1.1 实验装置

改建的高压紫外检测装置包括紫外-可见分光光度计、高压检测池、底座、温控部分、压力检测部分、 CO_2 进气系统及计算机控制系统等 7 部分. 图 1 是此高压紫外-可见分光光度计的结构示意图, 图 2 为该仪器的照片.

根据我们的设计图纸, 由南通华安超临界萃取设备有限公司加工的高压检测池为两面透光的柱状密闭耐高压金属池, 金属的材质为 1Cr18Ni9Ti 合金, 两端透光视窗采用石英玻璃 (最高设计压力 25 MPa, 厚度为 10 mm), 其内部结构如图 3 所示. 高压检测池的内体积为 (4.1 ± 0.2) mL, 光程长为 2.92 cm. 进出样口位于柱体柱面两侧, 接缝处用聚四氟乙烯垫片密封, 能够拆卸彻底清洗. 用于高压体系的紫外在线检测, 高压检测池的照片见图 4.

根据实验要求, 采用北京普析通用仪器有限公司生产的紫外-可见分光光度计 (TU-1800spc) [检

收稿日期: 2006-12-19 修回日期: 2007-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20273032, 20573056, 20673059)、江苏省高新技术 (BG-2005041) 资助项目.

作者简介: 刘元冲 (1982-), 硕士研究生, 主要从事物理化学的学习与研究. E-mail: shanhuje@163.com

通讯联系人: 安学勤 (1951-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: anxueqin@njnu.edu.cn

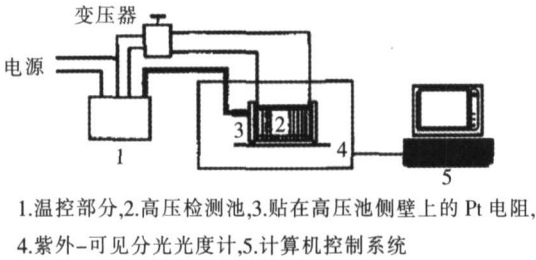


图 1 高压紫外-可见分光光度计示意图

Fig.1 The sketch map of the high pressure UV-vis spectrophotometer

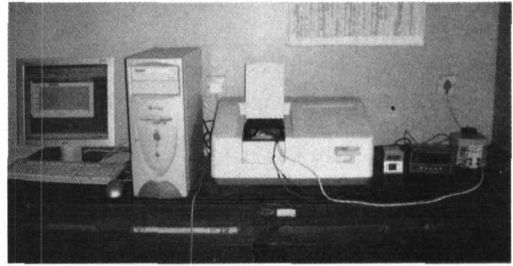


图 2 高压紫外-可见分光光度计照片

Fig.2 The photo of the high pressure UV-vis spectrophotometer

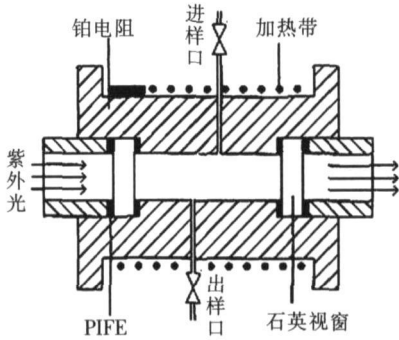


图 3 高压检测池的结构示意图

Fig.3 The structural sketch map of the high pressure tank

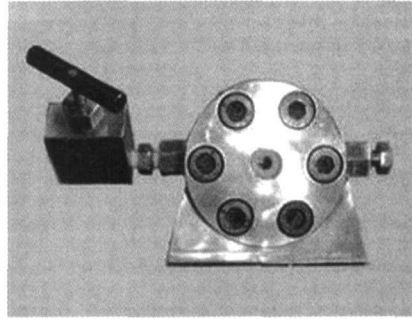


图 4 高压检测池的照片

Fig.4 The photo of the high pressure tank

测波长范围 190~ 1 100 nm, 光谱带宽 2 nm, 波长准确度指标为 ± 0.5 nm, 波长重复性指标为 0.2 nm, 光度准确度 ± 0.004 Abs (0.5~ 1.0 Abs), 重复性 0.002 Abs (0.5~ 1.0 Abs), 拆除了原配 8 联池及传动轨道, 用自制的带凸点 (两个定位螺丝) 的不锈钢支架固定高压检测池, 使发射光能够垂直入射通过检测池, 保证了不同批次测定的可重复性。

高压检测池的控温部分由数显温度调节仪 (XMTD2002 型, 余姚市工业仪表二厂, 配有薄片 Pt100 温度传感器, 量程为 0~ 99.9℃)、加热带和接触式调压变压器组成。将温度传感器紧贴检测池柱体的侧面, 均匀缠绕加热带, 手动调节变压器的输出功率进行加热和对环境热损失进行补偿, 高压检测池的温度可控制在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围内。压力指示部分由压力传感器和单输入通道数字式智能显示仪表组成, 在 0~ 35 MPa 范围内, 测量精度为 ± 0.03 MPa。进气时, 通过手动调节阀门, 控制进气流量, 达到所需压力。

1.2 实验方法

实验时, 先用空气扫基线, 再分别将所需试液加入高压检测池中, 之后安放控温装置, 密封反应器, 与高压进气装置连接, 检漏后用放气阀排空 2 次, 待超临界光谱池的温度达设定温度后, 用 J-W 型柱塞计量泵打入 CO_2 至指定压强, 手工摇匀检测池内流体使呈均一透明一相, 之后立即放入高压紫外-可见分光光度计内开始时间扫描并记录结果。

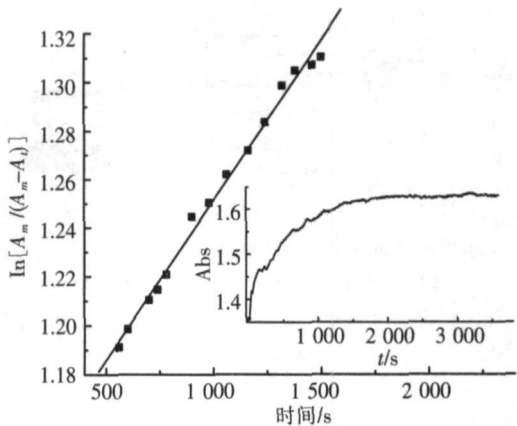
2 结果和讨论

超临界流体内化学动力学研究中, 因分光光度法检测要求被测物必须盛放在比色皿里面, 而普通的比色皿不能满足高压的要求, 在线检测根本无法实现, 文献 [8] 中采用的是先取样再检测的间接方法, 但此方法对快速反应明显不适用, 而且取样过程中肯定会改变反应液的相组成而带来误差。本文采用改建的高压紫外-可见分光光度计很好地解决了高压在线检测的问题。初步实验的结果重复性较好, 数据误差在仪器本身的重复性指标范围内, 说明用这套仪器进行高压下化学反应的动力学研究是准确可行的。

参照文献 [9, 10] 的处理方法, 进行 scCO_2 /乙醇/水混合流体介质内, 过硫酸钾氧化碘化钾反应的动力学研究, 由图 5 可以求出反应的准一级速率常数, 图 5 中小图是产物吸收波长处 A 的时间扫描曲线, 从图中可以看出对于这类较快的反应, 通过非在线取样法难以获得可用的结果。

3 结论

实验表明, 我们建立的这套高压紫外在线分光光度计可适用于超临界流体中反应动力学研究. 该装置操作简单、拆卸方便, 可以灵活设定温度和压力且可以在线检测, 相比其它间接方法优势明显. 该装置还可以用于超临界流体内化合物溶解度的测定和超临界微乳液中水池微结构的研究, 为超临界萃取提供试验数据. 相关研究正在进行中.



$T=308.65\text{ K}, p=14.80\text{ MPa}, [\text{I}^-]=9.76\times10^{-4}\text{ M}, [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]=4.88\times10^{-5}\text{ M},$
 $k=5.62\times10^{-5}\text{ s}^{-1}, R=0.996\ 35$

图 5 $\ln[A_m/(A_m-A_t)]$ 与时间 t 的关系
Fig.5 Plot of $\ln[A_m/(A_m-A_t)]$ vs. t

[参考文献]

[1] Mendes R L, Reis A D, et al Supercritical CO₂ extraction of γ- linolenic acid (GLA) from the cyanobacterium Arthrospira (Spirulina) maxima experiments and modeling[J]. Chemical Engineering Journal 2005, 105(3): 147-151.

[2] Dean J R, Liu B Supercritical fluid extraction of chinese herbal medicines investigation of extraction kinetics[J]. Phytochem Anal 2000, 11(1): 1-6

[3] Chialvo A A, Cummings P T, Kalyuzhnyi Yu V. Solvation effect on kinetic rate constant of reactions in supercritical solvents [J]. A ChE Journal 1998, 44(3): 667-680

[4] Cott D J, Ziegler K J, Owens V P, et al Diels- alder reactions between maleic anhydride and furan derivatives in supercritical CO₂ [J]. Green Chem, 2005, 7(2): 105-110

[5] Hiroyuki Ohde, Marko Ohde, Franklin Bailey, et al Water- in- CO₂ microemulsions as nano reactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO₂ [J]. Nano Lett 2002, 2(7): 721-724

[6] 刘士军, 陈启元, 舟桥重信. 超临界二氧化碳中卟啉与钴(II)、镍(II)、锌(II)配合物反应动力学[J]. 物理化学学报, 2005, 21(8): 893-897

[7] 闻利群, 张树海, 张景林. 黑索今炸药在超临界二氧化碳中溶解特性的实验研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 178-180

[8] Fernandez Cid M V, Van Der Kraan M, Veugeliers W J T, et al Kinetics study of a dichlorotriazine reactive dye in supercritical carbon dioxide[J]. J of Supercritical Fluids 2004, 32(1/3): 147-152

[9] Hutton B H, Perera J M, Griener E, et al Investigation of AOT reverse microemulsions in supercritical carbon dioxide[J]. Colloids and Surfaces A, 1999, 146(1/3): 227-241.

[10] 安学勤, 王涛, 沈伟国. 微乳液体系中过硫酸钾氧化碘离子的动力学研究[J]. 化学学报, 2002, 60(6): 980-984

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 121 页)

[5] Pang D W, Abruna H D Micro method for the investigation of the interactions between DNA and redox active molecules [J]. Anal Chem, 1998, 70(15): 3 162- 3 169.

[6] Latham G J, Lloyd R S Deoxynucleotide polymerization by H IV-1 reverse transcriptase is terminated by site specific styrene oxide adducts after translesion synthesis [J]. J Biol Chem, 1994, 269(46): 28 527- 28 530

[7] Chen J, Bao J C, Cai C X, et al Electro catalytic oxidation of DNA at an ordered carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Anal Chim Acta 2004, 516(1): 29- 34

[8] Liu S N, Cai C X. Immobilization and characterization of alcohol dehydrogenase on single-walled carbon nanotubes and its application in sensing ethanol [J]. J Electroanal Chem, 2007, 602(1): 103- 114

[9] Carter M T, Rodriguez M, Bard A J Voltammetric studies of the interaction of metal chelates with DNA. 2. Tris-chelated complexes of cobalt(III) and iron(II) with 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine [J]. J Am Chem Soc 1989, 111(24): 8 901- 8 911.

[责任编辑: 顾晓天]