

文章编号:0253-9950(2006)03-0169-05

混合三烷基氧磷的合成和组分分析

韩 磊,王海荣,王建晨

清华大学 核能与新能源技术研究院,北京 102201

摘要:采用烷基碘磷配合物水解法合成了混合三烷基氧磷,考察了不同原料比对合成产品组分的影响和产品的产率,并使用红外光谱法(IR)及气相色谱法(GC)对产品的组分和分布进行了分析和表征。研究结果表明,该合成方法简单可靠,且能通过调节原料配比来得到期望组分的产品。

关键词: 三烷基氧磷;合成;烷基碘磷配合物水解法;组分分析

中图分类号:O627.51 文献标识码:A

Synthesis and Analysis of Mixed Trialkyl Phosphine-Oxide

HAN Lei, WANG Hai-rong, WANG Jian-chen

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201

Abstract: The synthesis of mixed trialkyl phosphine-oxide(TRPO) by means of the hydrolysis of alkyl phosphine-iodine complex was studied. The effects of different inventory ratios on the composition of products and product yield were discussed. And the different composition of TRPO was also characterized by means of IR and GC. The results show that this synthesized method is simple and credible, and the predicted products can be gotten by controlling the material ratios.

Key words: TRPO; synthesize; hydrolysis of alkyl phosphine-iodine complex; compound analysis

近年来,高放废液的处理一直是人们的关注问题。针对高放废液的分离-嬗变处理法进行研究的分离流程不少^[1-5],中国的 TRPO 流程是目前世界上众多有核国家公认的有良好应用前景的流程之一^[6]。流程采用的萃取剂为三烷基氧磷(TRPO)。目前 TRPO 产品的主要供货来自于国外,但由于不同产地的 TRPO 其组成、性能具有一定的差异^[7],因此研究 TRPO 的合成方法并获得组成、性能稳定的产品,对于 TRPO 今后的工业化生产具有重要意义。TRPO 的合成方法主要

有烯烃-磷法^[8]、格氏试剂-氧氯化磷法^[9]、烷基碘磷配合物水解法。其中烷基碘磷配合物水解法原料易得,操作简单。本文拟采用烷基碘磷配合物水解法合成含不同烷基的混合 TRPO,并进行光谱分析,为指定组分的 TRPO 产品合成和分析提供实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正戊醇,化学纯,北京东环化工厂产品;正

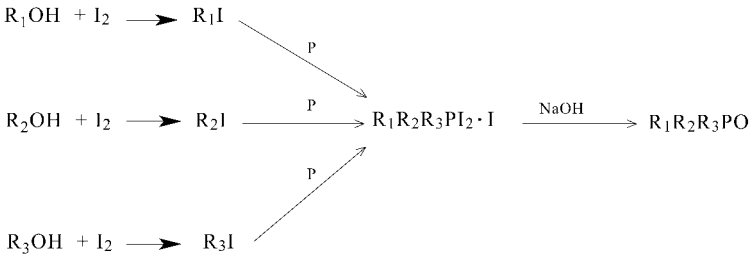
收稿日期:2005-07-07; 修订日期:2006-03-20

基金项目:国家 863 计划新材料领域资助项目(2004AA5108020)

作者简介:韩磊(1982—),男,甘肃嘉峪关人,硕士研究生,化学工程专业。

己醇,化学纯,北京中联试剂公司分装;正丁醇、正庚醇、正辛醇、硝酸,化学纯,北京益利化学品公司产品;红磷,分析纯,北京益利化学品公司产品;碘、氢氧化钾,分析纯,北京化学试剂公司产品。

SGH-300 型高纯氢气发生器,北京市精华苑技术研究所产品;G1530A 6890 型气相色谱仪,



实验按照表 1 中各配比的醇混合进行合成反应,具体合成步骤以产品 A 的摩尔比(正己醇:正庚醇:正辛醇=1:1:1)为例进行说明。

表 1 TRPO 合成中各原料的摩尔比
Table 1 Molar ratios of raw materials
in the synthesis of TRPO

产品 (Product)	摩尔比(Molar ratio)				
	正丁醇 (<i>n</i> -Butanol)	正戊醇 (<i>n</i> -Pentanol)	正己醇 (<i>n</i> -Hexanol)	正庚醇 (<i>n</i> -Heptanol)	正辛醇 (<i>n</i> -Octanol)
A			1	1	1
B			2	1	1
C			1	2	1
D			1	1	2
E		1	1	1	1
F	1	1	1	1	1

(1) 碘化。将摩尔比 1:1:1 的正己醇-正庚醇-正辛醇混合物与适量的碘及催化剂红磷在冰水浴及磁力搅拌的情况下加入三口瓶中进行反应,控制升温速度,在 120 ℃ 左右回流反应 2~3 h,静置分层后取液相即得到碘代烷。

(2) 烷基碘磷配合物的制备。将碘代烷与红磷置于反应器中搅拌均匀,加入催化量的碘后加热反应 5~6 h,得到黑色的粘稠液体烷基碘磷配合物。

(3) 水解。用一定浓度的 NaOH 溶液使烷基碘磷配合物水解,重复数次后,用硝酸氧化,用稀碱液中和,最后静置取液相即得到粗制产品。

安捷伦科技有限公司产品;Magna750 II 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产品。

1.2 合成方法

本实验采用烷基碘磷配合物水解法进行合成操作。其流程包括以下 3 步:碘化、烷基碘磷配合物的制备、水解。合成路线如下(R₁,R₂,R₃ 分别代表原料醇连接的烷基):

粗制产品经重复真空蒸馏(真空度 5 Pa 左右,取 90~160 ℃ 馏分),最终得到近于白色的固体。

2 结果和讨论

2.1 红外分析

对用不同配比原料合成的 TRPO 产品 B,C,D 进行红外分析,结果示于图 1。从图 1 看出,不同 TRPO 产品的红外谱图基本一致,2 960,2 920,2 850 cm⁻¹ 左右处的 3 个吸收峰分别由甲基的对称伸缩振动、亚甲基不对称伸缩振动及亚甲基对称伸缩振动引起,表明甲基和亚甲基的存在;1 140 cm⁻¹ 的强吸收峰是 P=O 键伸展振动所引起,证明了膦酰基的存在;1 465 cm⁻¹ 的吸收峰是由甲基的不对称弯曲振动和亚甲基剪式弯曲振动所引起;720 cm⁻¹ 处的中等强度吸收峰是包括 P—C 和 C—H 键在内的若干吸收峰耦合的结果,3 400 和 1 640 cm⁻¹ 附近出现的强吸收峰据推测可能是 P=O 键与烷烃上的 H 缔合的结果,具体原因尚待研究。最终分析结果与文献[10]中的 TRPO 红外分析数据相吻合,产品可以定性为 TRPO。

2.2 气相色谱分析

根据文献[11]使用的以邻苯二甲酸二癸酯(DDP)为内标的峰面积内标法进行气相色谱(GC)分析。设定色谱条件如下:色谱柱,φ 0.32 mm×30 m 熔融硅胶毛细管柱(包被 0.25 μm DB1) HP-5;氢火焰检测器(FID);载气,高纯氮气;出口速度,100 mL/min;柱速度,4.3 mL/min;分流比(指气化样品进入检测器的比例),23/1;检测器

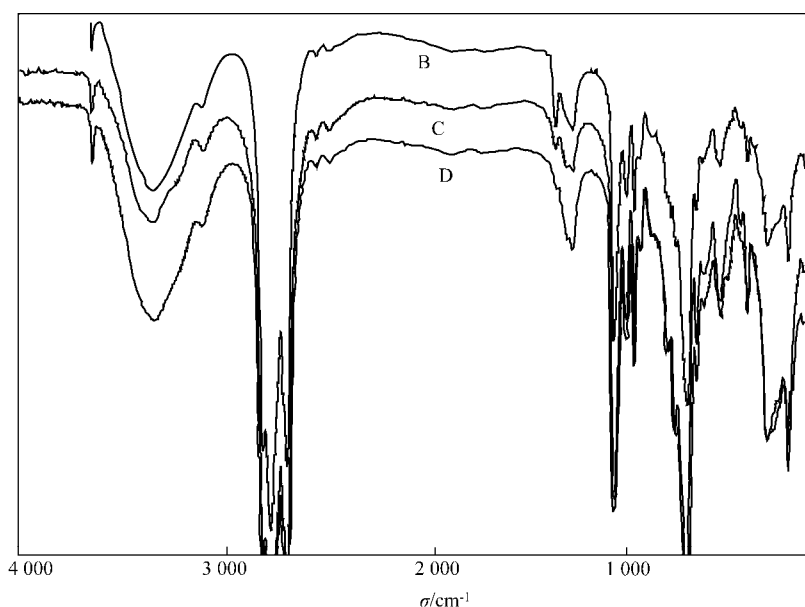


图 1 B,C 和 D 产品的红外谱图

Fig.1 IR spectra of products B, C and D

温度, 340 °C; 进样口, 340 °C; 柱温, 220~330 °C; 程序升温, 10 °C/min。

该色谱条件测定的相对标准偏差为 0.31%, 线性相关系数为 1.000 0, 检测限为 1.4 mg/mL, 测得各产品主要成分(w)列入表 2, 括号内的数值是依据概率计算得到的各组分的质量分数。

对表 2 中的数据分析可得:

(1) A, B, C, D 各产品的组分分布随所连接碳原子数变化而成概率分布, 其气相色谱所得数据与依概率分布计算值比较接近。由此可知, 当反应物醇中烷基碳原子数 ≥ 6 时, 磷原子在反应中对于不同烷基的选择性很微弱。反应最终产品的组分分布依各原料中不同烷基醇摩尔比呈概率分布。这也证明了可以采用调节原料配比来得到期望的组分分布产品。

(2) E, F 产品的组分分布与概率分布计算值有一定差距。具体主要表现在含短碳链($n=4$ 或 5)的组分测定值低于计算值, 而含中长碳链($n=6, 7, 8$)的组分测定值高于计算值。推测这种现象是由于短碳链烷基形成的 TRPO 有较大的水溶性而易损失掉。这一推测在产率分析中也得到了一定印证。

(3) 同分异构物质虽然结构不同, 但由于分

子量相同, 实验中选用的色谱柱不能将其分离并分析各自含量, 需要重新确定色谱条件进行检测分析。

2.3 产率分析

称重各产品, 并由气相色谱得到的各产品组分数据计算平均分子量及产率, 结果列入表 3。

由表 3 看出, 由碳原子数低的醇合成的 TRPO, 其产率略低; 由碳原子数高的醇合成, 其产率较高。推测其原因为: 虽然碳原子数高的烷基由于空间位阻更难于连接至磷原子上, 但由于所形成的 TRPO 水溶性小, 合成过程中损失较少, 因此产率较高; 而碳原子数低的烷基易于连接, 但所形成的 TRPO 水溶性较大, 因此产率略低。这同时也说明了低碳原子数烷基醇合成的 TRPO 在萃取应用上会受到水溶性大的不良影响。

3 结 论

用烷基碘磷配合物水解法合成 TRPO, 具有方法简单可靠、产品纯度较高、且能以调节原料配比得到产品组分分布等优点。相信在优化反应操作条件后将能进一步提高产品产率。同时气相色谱方法简便快捷, 重复性好, 适合于 TRPO 微量组分的测定。

表 2 产品主要成分的气相色谱分析
Table 2 GC analysis of main components in the products

分子式 (Molecular formula)	M_r	结构式 (Structural formula)	$w/\%$					
			A	B	C	D	E	F
$C_{12}H_{27}PO$	218	$(C_4H_9)_3PO$						0 (0.8)
$C_{13}H_{29}PO$	232	$(C_4H_9)_2(C_5H_{11})PO$						0 (2.4)
$C_{14}H_{31}PO$	246	$(C_4H_9)_2(C_6H_{13})PO$ 等(et al)						2.50 (9.6)
$C_{15}H_{33}PO$	260	$(C_5H_{11})_3PO$ 等(et al)					0 (1.6)	4.45 (8.0)
$C_{16}H_{35}PO$	274	$(C_5H_{11})_2(C_6H_{13})PO$ 等(et al)					1.83 (4.7)	7.90 (12.0)
$C_{17}H_{37}PO$	288	$(C_5H_{11})(C_6H_{13})_2PO$ 等(et al)					4.61 (9.4)	11.71 (14.4)
$C_{18}H_{39}PO$	302	$(C_6H_{13})_3PO$ 等(et al)	3.87 (3.7)	9.96 (12.5)	1.58 (1.6)	0 (1.6)	9.57 (15.6)	15.12 (15.2)
$C_{19}H_{41}PO$	316	$(C_6H_{13})_2(C_7H_{15})PO$ 等(et al)	11.10 (11.1)	19.10 (18.8)	8.63 (9.4)	4.87 (4.7)	15.78 (18.8)	6.34 (14.4)
$C_{20}H_{43}PO$	330	$(C_6H_{13})(C_7H_{15})_2PO$ 等(et al)	22.50 (22.2)	27.80 (28.1)	23.28 (23.4)	13.62 (14.1)	18.92 (18.8)	15.04 (12.0)
$C_{21}H_{45}PO$	344	$(C_7H_{15})_3PO$ 等(et al)	26.50 (25.9)	22.60 (20.3)	32.42 (31.3)	21.70 (20.3)	19.73 (15.6)	15.54 (8.0)
$C_{22}H_{47}PO$	358	$(C_7H_{15})_2(C_8H_{17})PO$ 等(et al)	22.35 (22.2)	14.30 (14.1)	24.10 (23.4)	27.60 (28.1)	16.11 (9.4)	11.84 (4.8)
$C_{23}H_{49}PO$	372	$(C_8H_{17})_2(C_7H_{15})PO$	10.29 (11.1)	4.90 (4.7)	8.75 (9.4)	21.43 (18.8)	9.33 (4.7)	6.72 (2.4)
$C_{24}H_{51}PO$	386	$(C_8H_{17})_3PO$	3.39 (3.7)	1.34 (1.6)	1.24 (1.6)	10.78 (12.5)	4.12 (1.6)	2.84 (0.8)

注(Note):括号里的数值由概率计算得到(The data in the parenthesis are calculated by probability distribution)

表 3 产品的平均相对分子质量和产率
Table 3 Average relative molecular mass
and yield of products

产品(Product)	A	B	C	D	E	F
$\overline{M}_r$	343.6	334.5	346.0	355.1	335.6	320.2
$Y/\%$	63.47	56.04	69.48	70.42	52.83	50.99

参考文献:

[1] 焦荣洲,朱永贍,宋崇立,等. 从高放废液中分离锕系元素流程进展[J]. 核科学与工程,2002,22(1): 63-70.

[2] Zhu Y J, Song C L. Recovery of Neptunium, Plutoniu

m and Americium From Highly Active Waste by Trialkyl Phosphine Oxide Extraction [C]//Morss L R, Fuger J, eds. Transuranium Element Symposium 1990. Washington: American Chemical Society, 1992:318.

[3] Horwitz E P, Schulz W W. TRUEX Process; a Vital Tool for Disposal of U. S. Defense Nuclear Waste[M]//Cecille L, Casarci M, Pietrelli L. New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Applications. London UK: Elsevier, 1991:21.

[4] Cuillardier C, Musikas C, Hoel P, et al. Malona-

- mides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions[J]. Sep Sci Technol, 1991, 26(1): 1 229-1 237.
- [5] Kubaota M, Yamayuki I, Yamagishi I, et al. Development of a Partitioning Process for the Management of High Level Waste [C]//American Nuclear Society. Global 93 Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear System; Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Option. Washington; La Grange Park, III, 1993;588-594.
- [6] Bush R P, Mills A I, Stearn M I. Comparison of the Plant Requirements, Process Performance and Waste Arising for Potential Processes for the Partition of HLW[C]//Global 95, Proceeding of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear System, Versailles, France, September 10-14. Vol 1. 1995;232-239.
- [7] 辛仁轩. 混合三烷基氧膦组成和性能的研究[J]. 光谱实验室, 2001, 18(5): 685-688.
- [8] Richelton W A, Boyle R J. Solvent Extration With Organo Phosphines-Commercial & Potential Application[J]. Sep Sci Technol, 1998, 23 (12&13): 1 127-1 250.
- [9] 徐光宪, 袁承业. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京: 科学出版社. 1987;223-224.
- [10] 辛仁轩, 梁俊福, 宋崇立, 等. γ 辐照三烷基氧化膦的红外光谱研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(6): 625-630.
- [11] 辛仁轩, 陈洁业, 梁俊福, 等. 三烷基氧膦成分的气相色谱研究[J]. 光谱实验室, 1999, 16(3): 233-236.