

静态平衡法测定甲基膦酸二甲庚酯 在酸性溶液中的溶解度

任 冰, 唐洪彬, 蒋德祥, 刘金平, 何 辉*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用静态平衡法测定了常压下在 273.15~343.15 K 时甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP)在水和不同浓度硝酸溶液中的溶解度。实验数据表明: DMHMP 在常压 298.15 K 条件下于水中的溶解度 $\delta(\text{DMHMP}) = 166.69 \text{ mg/L}$; 随着温度升高, DMHMP 在水中的溶解度 δ 逐渐增加, 符合 Apelblat 溶解度模型; 用正十二烷稀释 DMHMP 可以降低其在水相中的溶解度; 随着硝酸浓度的增加, DMHMP 在硝酸中的溶解度也随之增加。

关键词: 甲基膦酸二甲庚酯; 磷酸三丁酯; 溶解度; 溶解度模型; 静态平衡法

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)03-0272-06

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018068

Determination of Solubility of Di(1-Methyl-Heptyl) Methyl Phosphonate in Acidic Solution by Static Equilibrium Method

REN Bing, TANG Hong-bin, JIANG De-xiang, LIU Jin-ping, HE Hui*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The solubility of di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate in water and different concentrations of nitric acid solution was measured with static equilibrium method at 273.15-343.15 K under atmospheric pressure. The results show that the solubility of DMHMP in water is 166.69 mg/L at 298.15 K under atmospheric pressure. The solubility of DMHMP in water increases with the increase of the temperature, the experimental data are correlated with Apelblat equation. The solubility of DMHMP in water reduces with the dilution of n-dodecane. The solubility of DMHMP in nitric acid solution increases with the increase of the concentration of nitric acid.

Key words: di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate; tributyl phosphate; solubility; solubility model; static equilibrium method

甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP, 结构式示于 图 1)是一种性能优良的萃取剂, 与磷酸三丁酯

收稿日期: 2018-08-30; 修订日期: 2018-11-30

作者简介: 任 冰(1994—), 男, 辽宁辽阳人, 硕士研究生, 分析化学专业, E-mail: ren_bing_401@163.com

* 通信联系人: 何 辉(1972—), 男, 陕西武功人, 博士, 研究员, 从事核燃料后处理研究, E-mail: hehui@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2019-02-28; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190228.1136.002.html>

(TBP, 结构式示于图 2) 相比较, 其分子中甲基直接与磷原子相连, 甲基的推电子效应使 $P=O$ 键上的电子云密度增大, 因此具有更强的络合能力和萃取能力, 它已成功地被应用于钍铀元素和稀土元素的萃取分离。1964 年, 袁承业等^[1]首次报道了该试剂的合成以及对钍、铀的萃取性能的研究; 1980 年, 郑清远等^[2]研究了用该试剂在室温下自盐酸溶液中萃取钍(IV) 的性质和萃合物组成, 讨论了该试剂萃取钍的机理; 1982 年, 钱和生等^[3]测定了萃合物 $DMHMP \cdot HNO_3$ 和 $DMHMP \cdot 2HNO_3$ 的平衡常数, 并于 1985 年研究了 $DMHMP$ 苯溶液对硝酸铀酰和硝酸钍的萃取机理, 测定了萃取络合物的组成; 1986 年, 王星堂等^[4]比较系统地研究了 $DMHMP$ 对稀土元素的萃取性能。

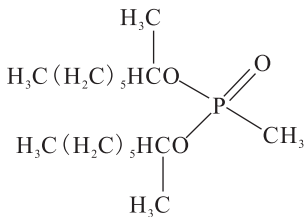


图 1 甲基膦酸二甲庚酯

Fig. 1 Di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate

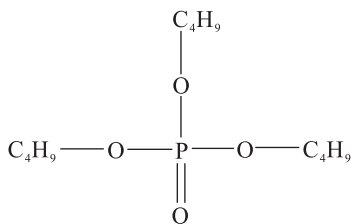


图 2 磷酸三丁酯

Fig. 2 Tributyl phosphate

萃取剂在水相中的溶解度是选择萃取剂的一个重要参数^[5]。溶解度是指固体及液体物质于一定的温度下在 100 g 溶剂里(通常为水)达到饱和状态时所能溶解的质量。很明显, 萃取剂的水溶性越弱越好, 有利于降低萃取剂的损耗、从萃余液中回收萃取剂的能耗和减少二次污染。有关 $DMHMP$ 应用的研究很多, 但目前还没有关于其溶解度研究的相关报道。

测定有机物在水相中溶解度的方法有: 浊度滴定法、合成法、激光监视动态法和静态平衡法。浊度滴定法^[6]是通过测定溶剂在溶液中的浑浊临界点来确定其溶解度, 常用于测定低浓度的体系,

该法所得数据精确度较高但实验条件要求较为严格; 合成法^[7-10]是在以精确测定被测物系组成的条件下, 通过观察物系中固相的消失来确定溶解度, 该方法主要应用于测定溶解平衡较快的体系; 激光监测动态法^[11-12]将激光透射理论应用于溶解度动态测定, 是一种比较客观的测定溶解度的方法, 该方法具备灵敏度和准确度高、适用范围广泛、动态测定快等特点; 静态平衡法^[13]是将被测物系在某一温度下恒温搅拌一定时间, 静置分析水相中的组成以测定该温度下的溶解度, 该方法具备操作简便、简单易行等特点。

鉴于实验条件以及本体系特点, 本研究采用静态平衡法测定 $DMHMP$ 在酸性溶液中的溶解度, 为其在放射性物质分离以及核化工应用等方面提供基础数据支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基膦酸二甲庚酯($DMHMP$), 纯度大于 98%, 自制; 磷酸三丁酯(TBP)、正十二烷, 均为分析纯, 麦克林试剂; 去离子水, 由超纯水机获得; 硝酸, 分析纯, 北京化学试剂公司。

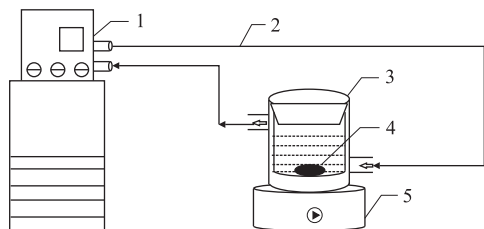
不同体积百分数的萃取剂由 TBP/ $DMHMP$ 和正十二烷按照相应的体积比混合得到; 不同浓度的 HNO_3 由质量分数 65% ~ 68%、浓度为 14.4 mol/L 的浓 HNO_3 在容量瓶中稀释得到, 最后经半自动滴定管滴定, 配制得到的 HNO_3 溶液浓度分别为 10.0、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.0、1.0 mol/L。

JA5003N 型电子天平, 德国赛多利斯集团, 精度为 0.001 g; DC-0506 型低温恒温槽, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; LPD2500 型多管漩涡混合仪, 莱普特科学仪器有限公司; TDL80-2B 型台式电动离心机, 深圳安科高技术股份有限公司; 移液器, 普兰德贸易有限公司; 彩盘磁力搅拌器, IKA 公司; 25 ML 型半自动滴定管, ISOLAB 公司; vario TOC cube 型总有机碳分析仪, DKSH 公司; GM300 型红外测温仪, 上海徐吉电器有限公司; Smart 2 Pure 6 UV 一体式超纯水机, Thermo SCIENTIFIC 公司。

1.2 实验方法

图 3 为溶解度测定实验装置图。在图 3 装置中采用静态平衡法测定相关数据。以常压 298.15 K 条件下 $DMHMP$ 在水中的溶解度测

定为例,方法如下:调节恒温水槽至所需温度;用移液器量取 5 mL 水至反应釜中,再量取 1 mL DMHMP,调节磁力搅拌器转速为 1 000 r/min,恒温搅拌;分别在 10 s、30 s、1 min、5 min、10 min、20 min、30 min、60 min 后对样品进行取样分析,确定溶解平衡时间;待体系达到平衡后高速离心分相 1 min,快速取出上层有机相保存待回收,再次高速离心分相以消除部分残留有机相,然后再快速取出水相,为确保实验准确性,在取出水相后用红外测温仪快速测定体系温度;取样之后用 TOC 分析仪测出 TOC 值 (mg/L),即下式中 $\rho_{\text{aq}}(\text{C})$ 。



1——低温恒温槽,2——橡胶管,3——反应釜体,
4——搅拌子,5——磁力搅拌器

图 3 溶解度测定实验装置图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus for measuring solubility

DMHMP 在水和硝酸溶液中的溶解度(δ)计算公式如下:

$$\delta = \frac{\rho_{\text{aq}}(\text{C})M_r(\text{L})}{12 \times 17} \quad (1)$$

式中: $\rho_{\text{aq}}(\text{C})$ 代表水相中总有机碳含量,mg/L; $M_r(\text{L})$ 表示萃取剂的相对分子质量;“ 12×17 ”为萃取剂中碳的相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 溶解平衡时间的确定

采用上述方法测得 DMHMP 在水中的溶解量与溶解时间的关系,鉴于 TBP 是目前乏燃料后处理工业中最常用的萃取剂,采用同样方法测得 TBP 在水中的溶解量与溶解时间的关系进行对比,所得数据绘制图 4。由图 4 可知,DMHMP 和 TBP 均是在 3 min 左右即达到溶解平衡状态,为确保溶解完全平衡,后面的实验中均选择 15 min 作为溶解时间。

为了验证本实验装置及方法测定溶解度数据的可靠性,测得 TBP 在常压 298.15 K 条件下于

水中的溶解度 $\delta(\text{TBP})$ 为 413.28 mg/L,与文献报道的 $\delta(\text{TBP}) = 390 \text{ mg/L}^{[14]}$ 相差不大,偏差在 $\pm 5.97\%$ 范围内,故证明此实验装置及方法可用于测定 DMHMP 在酸性溶液中的溶解度。本实验测得 DMHMP 在常压 298.15 K 条件下于水中的溶解度 $\delta(\text{DMHMP}) = 166.69 \text{ mg/L}$ 。

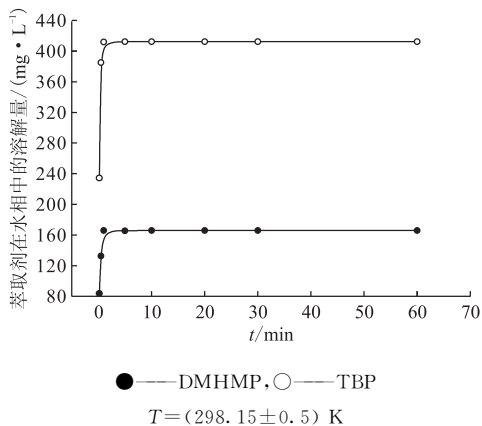


图 4 萃取剂在水相中的溶解量与溶解时间的关系

Fig. 4 Relationship between solubility and dissolution time of extractant in aqueous phase

2.2 DMHMP 在有机稀释剂和水中的溶解平衡

在工业应用中通常不采用纯 DMHMP 萃取分离金属,而是采用煤油、正十二烷、甲苯、二甲苯等稀释剂稀释后再萃取。本实验采用正十二烷作为稀释剂,实验证明,有机稀释剂正十二烷的加入并不会影响萃取剂在水相中的溶解平衡时间,因此,仍选择 15 min 作为溶解时间。测定常压 298.15 K 条件下 DMHMP 和 TBP 在有机稀释剂正十二烷和水间的溶解平衡相关数据,以有机相中萃取剂的体积百分数 φ 为横坐标,以溶解度 δ 为纵坐标,结果示于图 5。由图 5 可知:在纯萃取剂中加入相对于水来说可视为绝对惰性的稀释剂(正十二烷)后,均会减弱其在水相中的溶解,这说明正十二烷对 DMHMP 和 TBP 的溶剂化作用或亲和性比水的大。根据相似相容原理,加入绝对惰性的稀释剂后,稀释剂和水之间产生一种竞争关系,绝大部分萃取剂均会进入稀释剂中,故可以减弱萃取剂在水中的溶解。

对比图 5 中的两条曲线可知:TBP 在体积百分数较低时基本呈现线性变化,说明 TBP 于较低体积百分数条件下在有机稀释剂和水两相间的分布接近理想状态;而 DMHMP 则呈现曲线变化,可能与萃取剂的聚集有关。

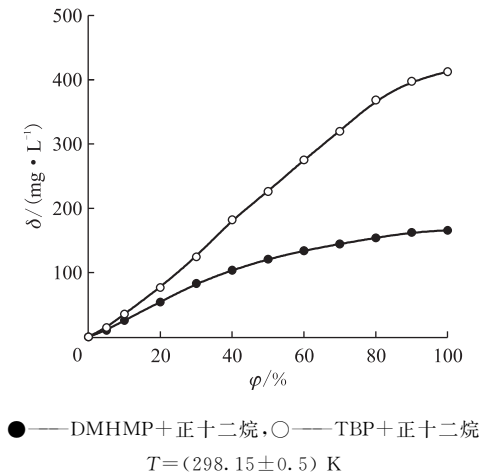


图 5 萃取剂在水相中的溶解与萃取剂体积分数的关系

Fig. 5 Relationship between solubility of extractant in aqueous phase and volume percentage of extractant

萃取剂在水相和有机相间达到溶解平衡状态时,萃取剂在水相和有机相间的分配比 D 列于表 1。

表 1 萃取剂在水相和有机相间的分配比 D 和萃取剂体积分数 φ 的关系

Table 1 Relationship between distribution ratio(D) of extractant in aqueous phase and organic phase and volume percentage(φ) of extractant

DMHMP+正十二烷		TBP+正十二烷	
$\varphi/\%$	D	$\varphi/\%$	D
5	2.24×10^{-4}	5	3.02×10^{-4}
10	2.81×10^{-4}	10	3.66×10^{-4}
20	2.96×10^{-4}	20	3.95×10^{-4}
30	3.02×10^{-4}	30	4.27×10^{-4}
40	2.83×10^{-4}	40	4.68×10^{-4}
50	2.65×10^{-4}	50	4.75×10^{-4}
60	2.45×10^{-4}	60	4.72×10^{-4}
70	2.26×10^{-4}	70	4.70×10^{-4}
80	2.11×10^{-4}	80	4.64×10^{-4}
90	1.97×10^{-4}	90	4.54×10^{-4}

由表 1 可知:DMHMP 和 TBP 在水相和有机稀释剂间的分配比均是随着萃取剂体积分数增大而逐渐增大,当达到某一极值时再逐渐减小。

这是因为随着萃取剂体积分数的增大,有机稀释剂对萃取剂进入水相的竞争效果减弱,所以萃取剂在两相间的分配比随着萃取剂体积分数增大而逐渐增大;而随着萃取剂体积分数的持续增大,萃取剂和水相间的界面活性增强,易形成分子有序聚集体,文献[15]等对此做过相关研究工作,有序聚集体的形成将导致萃取剂在水相和有机相间的分配比降低。

2.3 DMHMP 在水中的溶解度与温度的关系

温度对任何物质在水相中的溶解度均有影响。测定常压 273.15~343.15 K 间,萃取剂在水中的溶解度 δ 与温度 T 的关系,结果示于图 6。由图 6 可知,随着温度的升高,纯 DMHMP、TBP 和稀释剂稀释后的 DMHMP、TBP 在水中的溶解度 δ 均逐渐增大。

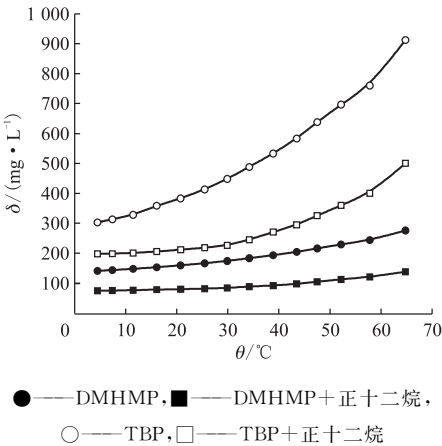


图 6 萃取剂在水相中的溶解与温度的关系

Fig. 6 Relationship between solubility of extractant in aqueous phase and temperature

当达到溶解平衡状态时,恒压条件下,假设溶液的热焓随温度线性变化,Apelblat 根据 Clausius-Clapeyron 方程推导出溶解度随温度的变化规律,即 Apelblat 溶解度模型:

$$\ln x = \frac{DS^T}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \tag{2}$$

其中: x 为萃取剂的溶解度(摩尔分数); DS^T 为萃取剂在 T_m 下的溶解熵; T 为绝对温度; T_m 为萃取剂的熔点; R 为气体常数。

在一定温度内把式(2)合并常数整理得:

$$\lg \delta = A + \frac{B}{T} \tag{3}$$

其中: A 、 B 为常数; δ 为萃取剂的溶解度。

将图 6 中的数据用式(3)处理得:

① 纯 DMHMP 在水中的溶解度与温度的关系式:

$$\lg \delta = 3.72 - 441.80 \frac{1}{T} \quad (4)$$

② DMHMP+正十二烷在水中的溶解度与温度的关系式:

$$\lg \delta = 3.24 - 389.64 \frac{1}{T} \quad (5)$$

③ 纯 TBP 在水中的溶解度与温度的关系式:

$$\lg \delta = 5.12 - 740.31 \frac{1}{T} \quad (6)$$

④ TBP+正十二烷在水中的溶解度与温度的关系式:

$$\lg \delta = 4.38 - 596.15 \frac{1}{T} \quad (7)$$

由(4—7)式可知:加入稀释剂后,DMHMP和TBP在水相中的溶解均降低,同时减少了温度对萃取剂在水相中溶解的影响。对比(4)式和(6)式可知:式(6)中的温度系数740.31大于式(4)中的温度系数441.80,由此可知,温度对TBP在水相中溶解的影响大于对DMHMP在水相中溶解的影响。

2.4 DMHMP在硝酸溶液中的溶解度与硝酸浓度的关系

在常压298.15 K条件下,测定DMHMP和TBP在不同浓度硝酸溶液中的溶解度,结果示于图7。由图7可知,DMHMP和TBP在硝酸溶液中的溶解度均随着硝酸浓度的增加而逐渐增大。对比图7中的两条曲线可知,硝酸浓度的变化对TBP在水中溶解度的影响大于对DMHMP在水

中溶解度的影响。

3 结 论

根据本研究结果,可以得到如下结论:

(1) 在常压下采用静态平衡法测定了DMHMP在水中的溶解与DMHMP的体积百分数的关系,并求出萃取剂在两相间的分配比;结合与TBP的对比可知:加入稀释剂后可明显降低萃取剂在水相中的溶解,随着萃取剂体积百分数的逐渐增大,萃取剂在两相间的分配比逐渐增大,达到某一极值后再逐渐减小,这是由于两相界面处有序聚集体的形成导致的;

(2) 在常压下采用静态平衡法测定了DMHMP在水中的溶解与温度的关系,用Apelblat溶解度模型进行关联得出其关系式: $\lg \delta = 3.72 - 441.80 \frac{1}{T}$; DMHMP在298.15 K条件下于水中的溶解度 $\delta(\text{DMHMP}) = 166.69 \text{ mg/L}$;

(3) 在常压下采用静态平衡法测定了DMHMP在硝酸溶液中的溶解与硝酸浓度的关系,与TBP的相关数据进行对比可知:硝酸浓度的变化对TBP在水中溶解的影响大于对DMHMP在水中溶解的影响。

本工作为DMHMP作为优良萃取剂的应用提供了基础实验数据支持,有利于其在放射性物质分离以及核化工应用等方面得到更好地研究和发展。

参考文献:

- [1] 袁承业,张荣余,谢继发,等.有机萃取剂的研究(XI):甲基膦酸二烷基酯的化学结构与对铀、钍萃取性能的关系[J].原子能科学技术,1964,6(6):677-677.
- [2] 郑清远,罗重庆.用甲基膦酸二甲庚酯(P₃(350))自盐酸溶液中萃取钍的研究[J].中南矿冶学院学报,1980(3):92-97.
- [3] 钱和生,夏源贤.甲基膦酸二(1-甲基)庚酯萃取硝酸的平衡常数[J].核化学与放射化学,1982,4(2):115-121.
- [4] 王星堂,孙都成,张正方,等.P₃(350)萃取稀土元素的性能与机理[J].稀土,1986(3):27-33.
- [5] 李洲,秦炜.液-液萃取[M].北京:化学工业出版社,2013:2-29.
- [6] 詹先成,李成蓉,钟术光,等.浊度滴定法[J].分析化学,2002,30(9):1112-1114.
- [7] Brandani S, Brandani V, Flammini D. Solubility of

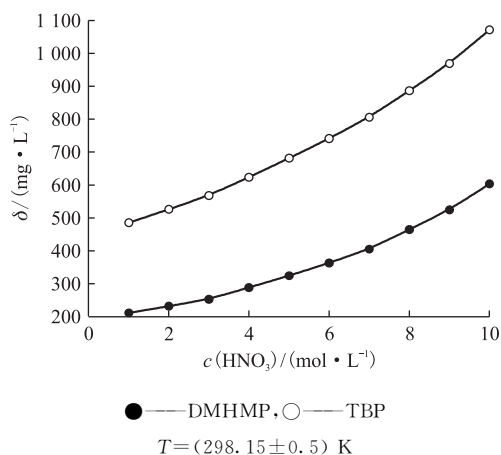


图7 萃取剂在水中的溶解与硝酸浓度的关系
Fig. 7 Relationship between solubility of extractant in water and concentration of nitric acid

- trioxane in water[J]. J Chem Eng Data, 1994, 39(2): 201-202.
- [8] Zvaigzne A I, Acree W E. Solubility of anthracene in binary alkane+3-methyl-1-butanol solvent mixtures[J]. J Chem Eng Data, 1994, 39(1): 541-543.
- [9] Roberts K L, Rousseau R W, Teja A S. Solubility of long-chain n-alkanes in heptane between 280 and 350 K[J]. J Chem Eng Data, 1994, 39(4): 793-795.
- [10] Hua C, Ma P S, Xia S Q, et al. Solubility of methane in the mixture of ethanol+hexane at high pressures[J]. Chinese J Chem Eng, 2005, 13(1): 144-148.
- [11] Shi X, Zhou C, Gao Y, et al. Measurement and correlation for solubility of S-(+)-2, 2-dimethyl-cyclopropane carbox amide in different solvents[J]. Chinese J Chem Eng, 2006, 14(4): 547-550.
- [12] Zhou C R, Wang H F, Jiang D G. Solubility of trans-1, 2-cyclohexanediol in some solvents[J]. Chinese J Chem Eng, 2005, 13(4): 560-563.
- [13] 袁飞,何琳,丁沐淦,等. 静态法与动态法测定药物水中溶解度的探讨[J]. 广东药科大学学报, 2010, 26(5): 462-465.
- [14] 戴猷元,秦炜,张瑾,等. 有机物络合萃取化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008: 54-56.
- [15] 李雪梅,邵华,印志磊,等. 萃取体系中的分子有序现象及其对萃取的影响[J]. 化学通报, 2001, 64(9): 559-563.