

Распределение ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в системе декан — водный раствор триэтанолamina

В. С. СМЕЛОВ, В. П. ЛАНИН

УДК 66.061.5:546.18-32

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) широко применяется при экстракционном методе выделения и очистки некоторых радиоактивных элементов [1—3]. В связи с этим представляет интерес вопрос о получении экстрагента высокой степени чистоты. Техническая Д2ЭГФК содержит значительные количества таких примесей, как моно-2-этилгексил-, три-2-этилгексил-, ди-2-этилгексилпирофосфаты и изо-октанол.

Отделение моно- и пиропроизводных от Д2ЭГФК можно осуществить способом, описанным в работе [4]. Интересна работа английских исследователей [5], в которой для отделения диалкилфосфата от нейтральных органических соединений (средний алкилфосфат, спирт, разбавитель) предлагается использовать водные или этиленгликолевые растворы низших алкиламина. Однако применение этиленгликолевых растворов, по-видимому, нецелесообразно, так как имеются сведения о переходе жирных спиртов из алифатических разбавителей в этиленгликоль [6].

Для очистки ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, вероятно, лучше использовать алкил- или алканол-амины, плохо растворимые в органических соединениях. В предварительных опытах было показано, что наименьшей растворимостью обладает триэтаноламин (ТЭА). Это хорошо согласуется с литературными данными [7].

Реактивы и методики проведения опытов

Декан, ТЭА и изо-октанол представляли собой индивидуальные вещества марки х. ч.

Д2ЭГФК была получена из технического продукта путем отделения от моно-2-этилгексил- и ди-2-этилгексилпирофосфатов по известной методике [4], а от нейтральных органических примесей переводом диалкилфосфата в водную фазу с помощью ТЭА. Полученная кислота представляла собой продукт 99,5%-ной чистоты со следующими параметрами: $n_{20}^{20} = 1,4418$, $d_{20}^{20} = 0,98$ г/см³. Ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, меченную P³², синтезировали по методике, предложенной в работе [8]. Чистоту препарата контролировали по коэффициенту распределения между эфиром и этиленгликолем [4], который в данном случае был равен 13.

Технический трибутилфосфат (ТБФ), который имитировал в данной работе три-2-этилгексилфосфат, очищали кипячением с 5%-ным раствором едкого натра и последующей вакуумной перегонкой ($p = 10$ мм рт. ст., $t = 155^\circ$), после чего его параметры были: $n_{20}^{20} = 1,9231$, $d_{20}^{20} = 0,97$ г/см³.

Опыты по распределению Д2ЭГФК между органическими и водными растворами проводили в стеклянных

Зависимость степени выделения (F, %) органических соединений нейтрального характера от свободной концентрации ТЭА в водной фазе

Концентрация, М			Свободная концентрация ТЭА, М								
Д2ЭГФК	ТБФ	i-C ₈ H ₁₈ O	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
0,15	—	—	100 *	100 *	100 *	99	100	100	99	100	100
	0,14	—	100 *	100 *	100 *	100	100	100	100	100	100
	0,27	—	98 *	98 *	98	96	97	99	100	100	100
	0,39	—	96 *	97 *	96	98	98	100	100	100	100
	0,39	0,11	93 *	94 *	96	97	99	100	100	100	100
	0,39	0,33	92 *	93	95	96	97	99	99	100	100
0,30	0,39	0,52	92	93	95	97	98	99	99	100	100
	—	—	92 *	94 *	95	96	95	96	97	97	98
	0,14	—	86 *	88 *	90	92	94	95	96	97	98
	0,27	—	77 *	80 *	84	88	91	92	93	94	95
	0,39	—	75 *	78 *	82	85	86	86	87	88	89
	0,39	0,11	ГС	76	80	83	86	87	87	88	88
1,25	0,39	0,33	ГС	72	76	81	83	85	85	86	86
	0,39	0,52	ГС	ГС	69	75	79	79	80	80	80
	—	—	31	37	45	53	60	69	73	75	76
	0,14	—	16	24	34	42	49	60	67	69	70
	0,27	—	ГС	ГС	16	27	36	51	61	65	67
	0,39	—	ГС	ГС	ГС	17	27	43	55	61	63
0,39	0,11	ГС	ГС	ГС	ГС	ГС	38	48	55	59	
	0,33	ГС	ГС	ГС	ГС	ГС	23	37	47	54	
	0,39	0,33	ГС	ГС	ГС	ГС	23	37	47	54	
	0,39	0,52	ГС	ГС	ГС	ГС	28	40	49		

* В данных точках наблюдается стойкое эмульгирование. ГС — гомогенная система.

измерительных сосудах, позволяющих следить за изменением объема фаз. Время контактирования фаз составляло 30 мин и было достаточным для достижения состояния равновесия, что проверяли определением коэффициента распределения ДЭГФК при процессах экстракции и рекстракции.

Содержание ДЭГФК в исходных растворах определяли титрованием 0,1 н. раствором NaOH в среде изо-пропанола, в опытах по распределению — по β -активности R^{32} , а концентрацию ТЭА — титрованием 0,1 н. раствором HCl.

Обсуждение результатов

Из данных, представленных в таблице, видно, что увеличение концентрации ДЭГФК в исходном органическом растворе приводит к уменьшению степени выделения* нейтральных органических соединений (разбавитель, средний алкилфосфат, алканол). Это, по-видимому, связано с ростом растворимости нейтральных органических соединений в водной фазе при повышении в ней содержания ди-2-этилгексилфосфата триэтаноламмония.

Увеличение свободной концентрации ТЭА в водной фазе ведет к росту F . При малом содержании свободного (не связанного в соль с ДЭГФК) ТЭА для 0,15—0,30 М растворов ДЭГФК наблюдается образование стойких эмульсий.

При небольшой концентрации ДЭГФК (0,15 М) влияние нейтральных органических соединений (ТБФ,

* $F = \frac{V_3}{V_1 - V_2} \cdot 100\%$, где V_1 , V_2 , V_3 — соответственно объем исходного органического раствора, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, перешедшей в водную фазу, и выделившихся ТБФ, изо-октанола и разбавителя.

изо-октанола) на значение F невелико. С повышением содержания ДЭГФК присутствие этих соединений приводит к заметному уменьшению степени выделения. Следует заметить, что для органических растворов, содержащих ДЭГФК в количестве 1,25 М, а также ТБФ и $i = C_8H_{18}O$, характерно образование гомогенных систем при концентрациях ТЭА ниже 1,5 М.

Изучение распределения ДЭГФК между несмешивающимися фазами показало, что практически вся ди-2-этилгексилфосфорная кислота находится в водной фазе (β -активность органической фазы во всех случаях не превышала 1% от исходной ее величины).

На основании полученных результатов можно высказать предположение о возможности отделять ДЭГФК от присутствующих вместе с ним в органическом растворе среднего алкилфосфата и спирта, используя водные растворы ТЭА.

Поступило в Редакцию 14/XII 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Horner et al. Nucl. Sci. and Engng, 17, 234 (1963).
2. R. Burns, W. Schulz, L. Bray. Nucl. Sci. and Engng, 17, 566 (1963).
3. F. Butler. Analyt. Chem., 35, 2069 (1963).
4. D. Peppard. Inorg. and Nucl. Chem., 5, 141 (1957).
5. B. Field, E. Lane. Патент № 941791, кл. С2 (С07f), Англия, реф. ж. «Химия», 1965, 3Л41Н.
6. Л. Б. Ицксон. «Ж. физ. химии», 41, 409 (1967).
7. Справочник химика. Под ред. Б. П. Никольского. Т. 2. М., Госхимиздат, 1963.
8. Ю. Б. Клетеник, И. А. Быховская. «Заводск. лаборатория», 29, 1306 (1963).