

# 同位素示踪法测定 水在有机溶剂中的溶解度

杨燕东 胡怀忠

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

以氙水为示踪剂, 测定了氙在有机相和水相间的分配比。给出了以分配比计算水在有机溶剂中的溶解度的关系式。据此, 测定了水在几种常见溶剂中的溶解度, 并测定了不同浓度的 TBP/煤油中水的溶解度, 得到了水的溶解度与 TBP 浓度的关系式。

**关键词** 氙 同位素示踪法 有机溶剂 水的溶解度

**中图分类号** O 615. 45

水在有机溶剂中的溶解度是重要的物化数据之一。溶剂中的含水量对某些有机合成和工业生产有重要意义。

测定有机溶剂中含水量的方法很多, 如化学法、电化学及电子学方法(电解法、电容法、微波法等)、光学法(红外、紫外等)及气相色谱法等<sup>[1]</sup>。其中以化学法中的卡尔·费休法及气相色谱法应用最多。前者是一经典方法, 具有灵敏、准确和测定范围较广等优点, 但所用试剂多为有毒物质, 且易受环境温度影响, 易变质, 对试剂配制和操作要求较高。气相色谱法的操作较复杂, 对标准水样要求很高。

同位素示踪法近三、四十年来已广泛用于许多研究和生产领域<sup>[2, 3]</sup>。该法操作简单, 用于分析测定时灵敏度高。如以氙水为示踪剂来测定有机溶剂中的含水量, 估计探测下限可达  $\text{ng/L}$  以下, 测定灵敏度比化学法和气相色谱法高。

从测氙的萃取分配比入手来算得水在有机溶剂中的溶解度(饱和含水量)的方法目前似未见诸报道。本文以核燃料后处理中最常用的溶剂和几种常见溶剂为例来实际应用这一测定方法。

## 1 原理

在一定温度和介质条件下, 某一溶质的萃取分配比为一常数。

以氙水作为水的示踪剂时, 显然有

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = D^3_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H},\text{O}}}{\rho_{\text{H},\text{A}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{A}}} \quad (1)$$

式中:  $\rho$  表示浓度(可用任何单位), 下标“O”表示有机相, “A”表示水相,  $D$  为分配比。由此得

$$\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{O}} = D^3_{\text{H}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} \quad (2)$$

对纯水有

$$\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3)$$

因此, 只要测得氘在有机溶剂和水之间的分配比  $D^3_{\text{H}}$ , 即可由式(2)和(3)算出水在该有机溶剂中的溶解度  $\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{O}}$  ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 即

$$\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{O}} = 1000D^3_{\text{H}} \quad (4)$$

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂和仪器

TBP, 北京化工厂产, 分析纯; 煤油, 锦州炼油厂特制加氢煤油; 甲苯、二甲苯及正丁醇, 北京 52952 化工厂产; 800 型电动离心机, 上海手术器械十厂产品; LS600QLL 型液体闪烁谱仪, 美国 Backman 公司产品。

### 2.2 分析方法

用液闪计数器测定有机溶剂和水相样品中氘的比活度。闪烁液的组成为 3.0 g PPO、0.3 g POPOP、50 g 萘, 用 1, 4-二氧环烷溶解成 500 mL。

### 2.3 实验方法

取 5%、10%、20%、30% 的 TBP/煤油、纯 TBP、煤油、甲苯、二甲苯、正丁醇各 4 mL, 分别与 4 mL 水混合振荡 24 h, 使各有机溶剂为水饱和, 再分别加入几滴氘水, 振荡 10 min 后, 离心分层。取适量水相和有机相, 加入闪烁液, 用液体闪烁谱仪进行氘的比活度测量。

## 3 结果和讨论

### 3.1 水在几种有机溶剂中的溶解度

于 18℃ 下, 测定出的水在几种有机溶剂中的溶解度如下:

有机溶剂	煤油	纯 TBP	甲苯	二甲苯	正丁醇
溶解度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1	63	3.5	0.2	280

可以看出, 水在正丁醇中的溶解度相当大, 由此可以推测, 正丁醇在水中也具有一定的溶解度。用这种方法来测定正丁醇中的水含量, 误差比较大。本方法更适于测量含水量较低的样品。例如, 煤油中的饱和水含量测量, 采用该方法可能会比别的方法测得更准确。

文献[4]给出纯 TBP 中水的溶解度为  $64 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这与本文的测定值  $63 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  很接近。

### 3.2 水在不同浓度的 TBP/煤油中的溶解度

于 18℃ 下测得水在不同浓度的 TBP/煤油中的溶解度如下:

$\varphi(\text{TBP})/\%$	100	30	20	10	5
$\rho(\text{H}_2\text{O})/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	63	7.5	3.6	0.89	0.34

以  $\rho_0(\text{H}_2\text{O})$  对  $\varphi(\text{TBP})$  在双对数坐标上作图得一直线(图 1)。二者的关系可表示为:

$$\lg \rho_0(\text{H}_2\text{O}) = n \lg \varphi(\text{TBP}) + a \quad (5)$$

或

$$\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = A \varphi^n(\text{TBP}) \quad (6)$$

对纯 TBP,  $\varphi(\text{TBP}) = 100\% = 1$ , 此时, 由式(6)得  $A = \rho_0(\text{H}_2\text{O}) = 63 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即  $A$  的意义为纯 TBP 中的饱和水含量。

可以看出, TBP 的浓度降低, 水的溶解度随之降低。如作为稀释剂的煤油是绝对惰性的, 则 30% TBP 中水的溶解度应是纯 TBP 中水的溶解度的 30%, 即应达  $18.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而实测仅为  $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这说明煤油对 TBP 的溶剂化作用或亲和力比水的大。显然, 不同的稀释剂的这种亲和力也会是不同的。式(6)中的  $n$  反映的正是这种亲和力或溶剂化作用的影响, 即  $n$  值随不同的稀释剂而异。S·尼塞的专著<sup>[5]</sup>中曾提到, 对煤油,  $n = 1.6$ , 对  $\text{CCl}_4$ ,  $n = 2$ 。

由  $\varphi(\text{TBP}) - \rho_0(\text{H}_2\text{O})$  数据回归, 得  $n = 1.8$ 。由此, 式(6)具体化为

$$\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = 63 \varphi^{1.8}(\text{TBP}) \quad (7)$$

### 3.3 其它应用

以上测定的为水在有机溶剂中的溶解度, 即有机溶剂中水的饱和含量。如测一般的含水量, 则可应用同位素稀释法, 其计算公式有所不同。

如能适当标记有机溶剂, 则用同样的原理和方法, 可测有机溶剂在水中的溶解度。

## 3 结论

1) 用同位素示踪法, 以氙作为示踪剂, 测定水在煤油、5% TBP-煤油、10% TBP-煤油、20% TBP-煤油、30% TBP-煤油、纯 TBP、甲苯、二甲苯、正丁醇中的溶解度, 其操作简便, 准确度高。水的溶解度与 TBP 浓度的关系式为

$$\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = 63 \varphi^{1.8}(\text{TBP})$$

2) 用此法测量对水溶解度低的样品, 其结果更准确。

3) 用氙示踪法还可测定有机溶剂中的非饱和含水量。

## 参 考 文 献

- 1 王维通 痕量水份分析. 北京: 科学出版社, 1982
- 2 华脱斯 WJ, 布特 JL. 放射性同位素 汤良知译 上海: 科学技术出版社, 1959 286—348
- 3 中国医学科学院第七研究室 同位素技术及其在生物医学中的应用 北京: 科学出版社, 1979 385—391
- 4 McKay HAC, Healy TV. Tri-*n*-butyl Orthophosphate (TBP) as an Extracting Solvent In: Bruce FR,

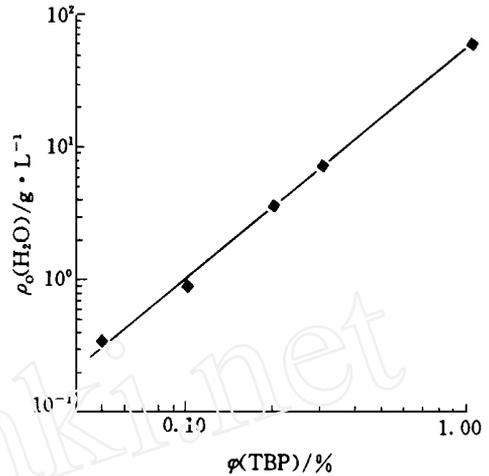


图 1 水在不同浓度 TBP 中的溶解度曲线  
Fig. 1 A plot of solubility of water in TBP against the TBP-kerosene concentration

Fletcher JM, Hyam n HH, eds Nuclear Energy Progress, Series III, Vol 2, Progress Chem istry New York: Pergamon Press, 1958 546

5 尼塞 S, 贝尔 M, 诺曼 D. 辐照核燃料的萃取加工 赵国芳译 北京: 原子能出版社, 1975 46

## DETERM INATION OF SOLUBL IITY OF WATER IN ORGANIC SOL VENT BY ISO TOPIC TRACER METHOD

Yang Yandong Hu Huaizhong

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

### ABSTRACT

Using tritiated water as tracer, the distribution ratios of tritium between organic phase and aqueous phase are determined. The relative formula for counting the solubility is presented directly from the definitions of distribution ratio. Accordingly, aqueous solubilities in some of common solvents as well as tributyl phosphate/kerosene in various concentration are also determined. The relationship between aqueous solubility and concentration of tributyl phosphate can be written as

$$\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = 63 \varphi^{0.8} (\text{TBP})$$

**Key words** Tritium Isotopic tracer method Organic solvent Solubility of water

## 材料特性和化学分析指南(第2版)

### A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis

编者: Sibilia, John P.。1996年VCH 出版公司出版。

本书以简明易懂的方式介绍了化学分析以及材料评估和试验方面的最新技术, 并就材料样品要求及其基本的化学、物理原理进行了讨论。

本书目次如下: 1. 材料特性和化学分析导论; 2. 分子谱学; 3. 磁共振谱学; 4. 质谱; 5. 分离技术; 6. 元素和化学分析; 7. X 射线分析; 8. 显微镜术; 9. 成像分析; 10. 表面分析; 11. 材料的热特性; 12. 聚合物的流变学与分子量; 13. 粒子和聚合物的物理特性; 14. 应用力学与物理实验; 15. 科学计算结果。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》