

文章编号: 0253-9950(2005)01-0019-05

N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 辐解产物研究 · 二丁胺的定性和定量分析

张晓岚^{1,2}, 包伯荣^{1,3}, 杨燕琴², 叶国安⁴, 张先业⁴

1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072;

3. 上海大学理学院, 上海 200072;

4. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用红外、顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用的方法, 研究了萃取剂 N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA) 的液相辐解产物, 并通过与标准物质对照, 确定 TBOPDA 的液相辐解产物中存在二丁胺和 N,N'-二正丁基甲酰胺。采用高效液相色谱、固相微萃取-气相色谱联用方法, 定量分析了在辐照过程中 TBOPDA 的分解情况和二丁胺的产生情况, 分别计算了两者的产额。提出了 TBOPDA 的 3 种可能断裂方式。

关键词: 辐解产物; TBOPDA; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱; 高效液相色谱

中图分类号: O615.11 **文献标识码:** A

N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA) 是一种新合成的萃取剂, 它可以在高酸介质中萃取镧系和铀系元素^[1~3], 在高放废液的萃取处理中具有良好的应用前景。但在萃取过程中由于受到强辐照作用的影响, TBOPDA 会发生不同程度的降解, 影响萃取效率和萃取工艺。文献[4]报道了采用气相色谱方法 (GC) 分析 TBOPDA 辐解后的气相产物, 但对液相产物的研究未见报道。本文拟采用顶空固相微萃取 (SPME)-气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用方法分析 TBOPDA 的液相辐解产物, 对辐解产物进行定量分析, 并结合红外光谱 (IR) 的解析提出 N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺的可能断裂方式, 分析 TBOPDA 的辐解损失率, 为 TBOPDA 在核燃料后处理工艺中的使用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂

TBOPDA, 中国原子能科学研究院提供, 经过 IR, MS, ¹H NMR 和元素分析方法表征, 纯度大于 98%, 使用前未作进一步纯化; 二丁胺, 化学

纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; N,N'-二正丁基甲酰胺, 分析纯, 美国 ACROS 公司生产。

1.2 仪器

HP-5890 / 5972 型 GC-MS 分析仪, HP5890 气相色谱仪, 均为美国惠普公司产品; HP1100 高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司产品; SUPELCO 固相微萃取装置, 100 μm PDMS 萃取头, 美国 SUPELCO 公司产品; PE-1725X 傅立叶变换红外光谱仪, 美国帕金·埃尔默公司产品; ⁶⁰Co 源, 中国科学院上海应用物理研究所提供, 活度为 3.7 × 10¹⁵ Bq, 辐照筒直径为 20 cm, 内设 10 根钴棒, 每根直径 1 cm, 长度 45 cm。

1.3 实验方法和条件

1.3.1 固相微萃取-气相色谱/质谱分析 称取一定量辐照前、后的 TBOPDA 于 4 mL 样品瓶中, 盖上密封盖, 于 100 °C 水浴中加热 10 min 后, 将固相微萃取针管 (SPME) 穿透样品瓶隔垫, 插入瓶中, 使萃取纤维伸入到样品瓶的顶空气体中, 继续保持 100 °C 萃取 30 min。取出 SPME 针管后直接插入 GC 进样口, 伸出纤维头, 样品加热脱附后直接进 GC/MS 分析。GC/MS 分析条件为:

收稿日期: 2004-03-23; 修订日期: 2004-05-03

作者简介: 张晓岚 (1967—), 女, 上海人, 博士研究生, 讲师, 无机化学专业。

采用 HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 在程序升温中, 起始温度为 40 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 220 °C, 保留 2 min; 进样口温度为 250 °C; GC-MS 接口温度为 280 °C; 自动调谐, EMV: 1 864, 扫描范围: 35 ~ 350, 扫描次数: 2.2 scans/min。

1.3.2 固相微萃取-气相色谱分析二丁胺 固相微萃取方法同 1.3.1, 萃取时间为 15 min。采用的色谱柱为 HP-5 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.53 μm); 在程序升温中, 起始温度为 40 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 80 °C, 保持 10 min, 然后以 6 °C/min 的速率升温至 140 °C, 保持 6 min, 再以 20 °C/min 的速率升温至 220 °C, 保持 6 min。

1.3.3 高效液相色谱测定 TBOPDA 分析条件为: 色谱柱, Zorbax SB-C18 (4.6 mm × 250 mm 5-Micron); 柱温, 35 °C; 进样量, 10 μL; 洗脱剂, 70% 甲醇-水溶液; 流速, 1 mL/min; 检测波长, 210 nm。

1.3.4 辐照条件 TBOPDA 在空气条件下封装在玻璃瓶中, 直接进行钴源辐照。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱解析

将少量未辐照及在不同剂量下辐照后的 TBOPDA 分别直接滴加在 KBr 盐片上, 进行红外光谱测试, 结果示于图 1。从图 1 可见, 比较明显的变化出现在 3 480, 1 650 cm^{-1} 附近。3 480 cm^{-1} 为 N—H 键的伸缩振动频率, 说明在辐照条件下, 有 N—H 键产生。吸收剂量为 10 kGy 时, 吸收峰并不十分明显; 当吸收剂量 100 kGy 时, 出现了两个明显的吸收峰。1 650 cm^{-1} 为羰基的特征吸收, 辐照前后均存在, 但辐照后, 峰出现了分裂, 吸收剂量越大, 分裂出现的峰越多, 峰宽也明显增大。这说明辐照并没有使羰基断裂, 只是形成了不同取代环境下的羰基, 使羰基的特征吸收发生了微小的位移, 在 1 650 cm^{-1} 附近产生了多个羰基吸收峰。1 122 cm^{-1} 处是醚键的特征吸收, 该峰位置在辐照前后无明显变化。

2.2 固相微萃取-气相色谱/质谱定性分析液相辐解产物

恒定固相微萃取和气相色谱条件, 辐照前后 TBOPDA 的总离子流示于图 2(a)、(b)。对照图 2(a), 分析辐照后 (图 2(b)) 出现的新离子峰, 经过计算机谱图库匹配, 匹配度达到 85% 以上的有 4 种, 结果列入表 1。通过与标准物质比对, 可确定 2 种辐解产物: 二丁胺和 N,N-二正丁基甲酰胺。而 N,N-二正丁基乙酰胺等还有待标准物质

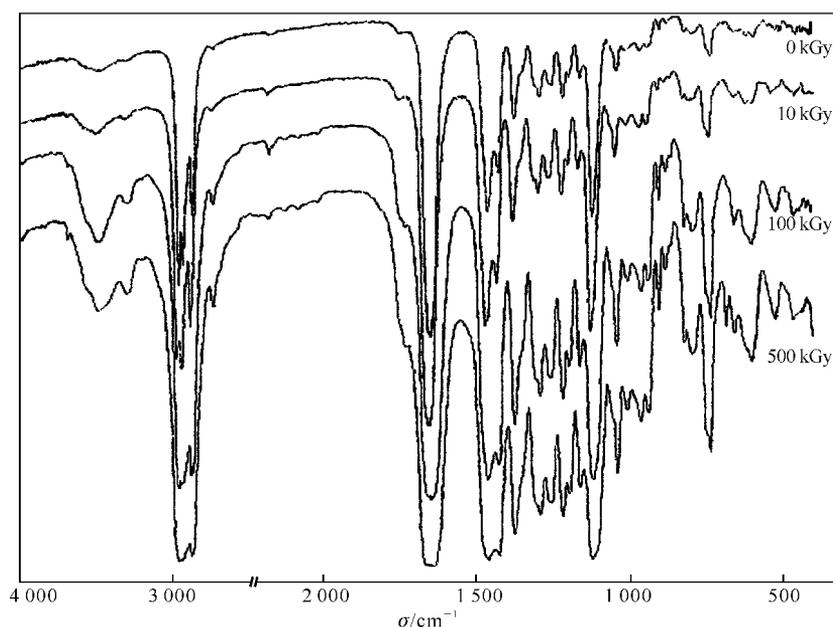


图 1 辐照对 TBOPDA 红外光谱图的影响

Fig. 1 Influence of irradiation on infrared absorption spectrum of TBOPDA

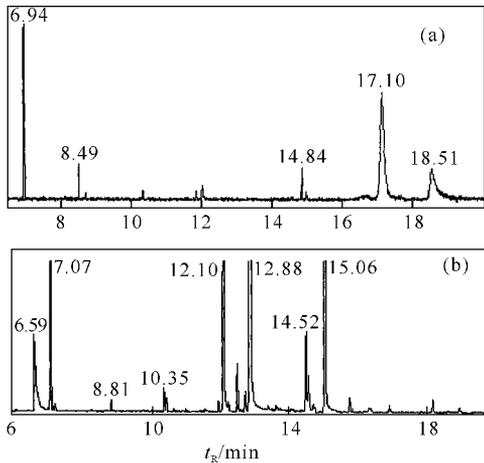


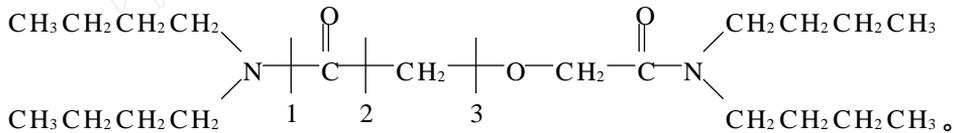
图 2 TBOPDA 的总离子流图

Fig. 2 Total ionic current chromatogram of TBOPDA

(a) ——辐照前 (Before irradiation),
 (b) ——辐照后 (After irradiation, 1 MGy)

合成后再进一步确定。根据这几种辐解产物, 可以很容易地解释红外吸收光谱的变化 (N—H 的

出现和 C=O 类型的增加)。由此推测, N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺的辐照降解途径可能有以下 3 种:



上述推测与文献 [5] 的结果一致。从峰面积的大小来看, 吸收剂量为 1 MGy 时, 第 3 种降解途径可能性较大。

2.3 辐照对 TBOPDA 的影响

TBOPDA 的标准工作曲线示于图 3。将一定量辐照前后的 TBOPDA 配成甲醇溶液, 进行高效液相色谱测定, 结果列入表 2。表 2 中辐照前的样品质量直接称量, 辐照后的样品稀释后进行高效液相色谱测定, 根据色谱峰的峰高, 通过标准曲线计算 TBOPDA 质量。从表 2 可知, 随着吸收剂量的增加, 萃取剂的辐解损失率也增大, 但增加的幅度不同。当吸收剂量 500 kGy 时, 辐解损失明显增加, 辐解损失率最高可以达到 33%。辐解损失和辐照后的 TBOPDA 萃取轴的分配比 *D* 变化示于图 4。从图 4 可以看出, TBOPDA 辐照分解的程度和分配比下降趋势基本相同, 这说明 TBOPDA 辐照分解的产物中没有萃取轴的物质。辐照使 TBOPDA 萃取能力改变的原因显然是由于 TBOPDA 分解造成的。

表 1 TBOPDA 体系的 SPME-GC/MS 解析结果

Table 1 Analysis of compounds in TBOPDA after irradiation

| <i>t_R</i> /min | 匹配物质 (Compound) | 匹配度 (Similarity)/% | 峰面积 (Peak area) |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 6.59 | 二丁胺 (Dibutylamine) | 90 | 1.6 × 10 ⁶ |
| 10.35 | 三丁胺 (Tributylamine) | 90 | 1.9 × 10 ⁵ |
| 12.10 | N,N'-二正丁基甲酰胺 (N,N'-dibutylformamide) | 94 | 2.9 × 10 ⁶ |
| 12.88 | N,N'-二正丁基乙酰胺 (N,N'-dibutylacetamide) | 87 | 3.7 × 10 ⁷ |

注 (Note): *D* = 1 MGy

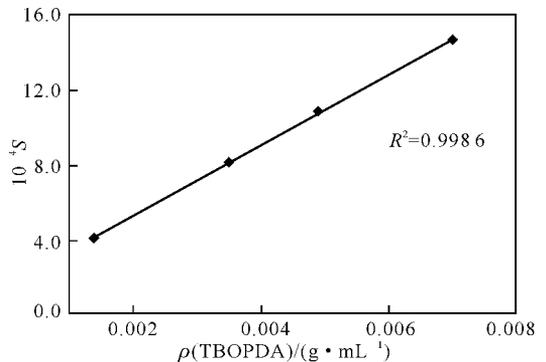


图 3 TBOPDA 的标准曲线

Fig. 3 Standard curve of TBOPDA

表 2 辐照对 TBOPDA 的影响

Table 2 Influence of irradiation on TBOPDA

| <i>D</i> /kGy | <i>m</i> (TBOPDA)/g | | <i>Y</i> /% |
|---------------|--------------------------|-------------------------|-------------|
| | 辐照前 (Before irradiation) | 辐照后 (After irradiation) | |
| 10 | 0.177 8 | 0.162 6 | - 8.5 |
| 100 | 0.186 2 | 0.171 0 | - 8.2 |
| 500 | 0.178 9 | 0.139 9 | - 21.8 |
| 1 000 | 0.177 0 | 0.118 0 | - 33.3 |

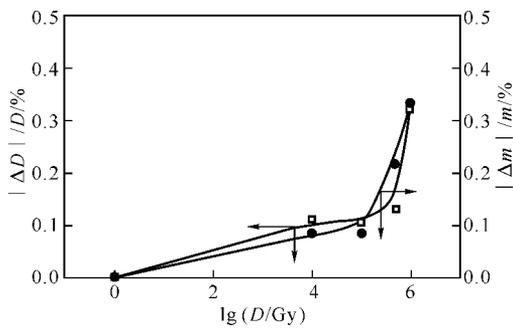


图 4 辐照对 TBOPDA 辐解和萃取铀的分配比的影响

Fig. 4 Influence of irradiation on TBOPDA and distribution ratio of uranium

2.4 吸收剂量对二丁胺产生的影响

采用固相微萃取-气相色谱方法得到的二丁胺标准工作曲线示于图 5, 该方法的检测灵敏度可以达到 0.3×10^{-6} 。通过标准加入法测定不同吸收剂量下 TBOPDA 产生的二丁胺量, 结果列入表 3。表 3 结果表明, 随着吸收剂量的增加, 二丁胺的质量也相应增加。

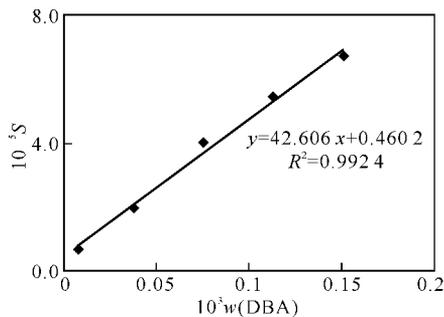


图 5 二丁胺的标准工作曲线

Fig. 5 Standard working curve of dibutylamine

3 结论

(1) TBOPDA 的液相辐解产物中含有二丁胺、三丁胺、N,N-二正丁基甲酰胺和 N,N-二丁基乙酰胺, 质谱鉴定匹配度均在 85% 以上; 通过与标准物质比对, 确定主要辐解产物有二丁胺和 N,N-二正丁基甲酰胺。

(2) N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺有 3 种可能的辐照降解途径。

(3) 随着吸收剂量的增加, 二丁胺的生成量也相应增加, 产额 (G , 分子数/100 eV) 为 0.20 ~ 0.33。

(4) 随着吸收剂量的增加, TBOPDA 的辐解损失也增大, 辐解损失和分配比的变化情况基本一致。

(5) 采用固相微萃取的方法可以富集辐解产物中的微量成分, 提高分析的灵敏度和选择性, 避免萃取剂对测定的干扰。

表 3 辐照对二丁胺产生的影响

Table 3 Influence of irradiation on dibutylamine

| $D/k Gy$ | $m(DBA)/mg$ | G |
|----------|-------------|------|
| 1 | — | — |
| 10 | — | — |
| 50 | 0.044 | 0.33 |
| 100 | 0.055 | 0.20 |
| 500 | 0.29 | 0.22 |
| 1 000 | 0.59 | 0.22 |

注 (Note): $m(TBOPDA) = 0.2 g$

参考文献:

- [1] 叶国安, 何建玉, 姜永青, 等. 酰胺类对 Am() 和 Eu() 的萃取行为研究. 萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65 ~ 72.
- [2] 叶国安, 罗方祥, 姜永青, 等. 酰胺类对 Tc() 的萃取行为研究[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(6): 528 ~ 533.
- [3] 张荣锁, 陈文浚, 黄忠良, 等. 酰胺化合物对 U(), Eu(), Sr() 和 Fe() 的萃取[J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(2): 87 ~ 91.
- [4] 逯迎冬, 何永克. 酰胺 N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA) 气相辐解产物的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(3): 183 ~ 186.
- [5] Sugo Y, Sasaki Y, Tachimori S. Studies on Hydrolysis and Radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-diamide[J]. Radiochim Acta, 2002, 90(3): 161 ~ 165.

Study on Radiolysis Products of N,N,N',N'-tetrabutyl -3-oxa-pentanediamide

. Qualitative and Quantitative Analysis of Dibutylamine

ZHANG Xiao-lan^{1,2}, BAO Bo-rong^{1,3}, YANG Yan-qin², YE Guo-an⁴, ZHANG Xian-ye⁴

1. Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
3. School of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
4. Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26) Beijing, 102413, China

Abstract: The study on radiolysis products of gamma-irradiated N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide (TBOPDA) is very useful towards the extractant stability. IR and headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) are used in the research. By comparisons with standard substances, dibutylamine and N,N-dibutylformamide are confirmed to be the major radiolysis products. The influences of irradiation on TBOPDA and dibutylamine are quantitated by using headspace SPME-GC and HPLC. According to the experiment results, the possible ways of degradation are also proposed.

Key words: radiolysis products; TBOPDA; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography/mass spectrometry; HPLC

新书介绍

抗肿瘤药物研究与开发

甄永苏主编, 2004年9月出版。

本书从与新药研究、开发和应用密切相关的4个方面入手进行阐述。包括: 研究现状与发展趋向。对于肿瘤药物治疗与抗肿瘤新药研究相关的基础和临床领域的研究现状与发展趋向进行较全面的概括与探讨; 药物靶点与筛选方法。对于抗肿瘤药物分子靶点的理论依据及其检测方法进行较深入的介绍与讨论; 药物来源与研制技术。对于药物筛选样品的来源与制备技术进行阐述, 同时专门设置章节介绍了与药物研制中密切相关的网络资源; 药物评价的指导原则与方法。对包括药效学、毒理学研究在内的新药评价的指导原则与方法进行说明, 并对药动力学基础内容进行阐述。

摘自《科技新书目》第698期