

文章编号:0253-9950(2011)01-0012-06

TBP 萃取体系辐解产物的分析

宋凤丽, 李金英, 周常新, 李辉波, 苏哲, 王孝荣, 林灿生

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:通过红外光谱、气相色谱-质谱联用和液相色谱-质谱联用等分析手段对辐照后的 TBP 萃取体系进行了较全面的定性分析, 推测部分辐解产物可能的分子式, 并对辐照后的 TBP 萃取体系中羰基化合物、异羟肟酸和 DBP、MBP 的含量进行了测定。分析表明, 辐照后的 30% TBP-正十二烷-HNO₃ 体系中存在酮、短链磷酸酯、长链磷酸酯、聚合物、带有醇-OH 的磷酸酯、硝化的磷酸酯和硝基烷等 6 类辐解产物; 随着吸收剂量的增大, 羰基化合物、DBP、MBP 的浓度均增加; 随着酸度的增大, 羰基化合物和 MBP 的浓度增加, 而 DBP 的浓度与硝酸浓度关系不大; 当 $c(\text{HNO}_3) > 1 \text{ mol/L}$ 时, 体系中并没有测到异羟肟酸。

关键词: TBP; 辐解产物; 羰基化合物; 异羟肟酸

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A

Analysis of Radiolytic Products of TBP Extraction System

SONG Feng-li, LI Jin-ying, ZHOU Chang-xin, LI Hui-bo,
SU Zhe, WANG Xiao-rong, LIN Can-sheng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(87), Beijing 102413, China

Abstract: The radiolytic products of TBP extraction system have been analysed qualitatively and quantitatively with infrared spectrophotometer, gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. The possible molecular formulas of the radiolytic products were concluded. The concentrations of carbonyl compounds, hydroxamic acids, dibutyl phosphate and monobutyl phosphate were measured in the extraction system after radiolyzed.

Key words: TBP; radiolytic product; carbonyl compounds; hydroxamic acid

后处理工艺中的磷酸三丁酯(TBP)稀释剂受到射线作用时会发生辐射降解, 生成保留钐的有害辐解产物。曾有报道^[1]称 Purex 流程的共去污循环中使用过的溶剂在洗涤后再返回使用时对钐的去污系数不到 2, 大量 Ru 积累起来加剧了 TBP-稀释剂的辐解, 严重影响了萃取工艺的正常进行。因此对 TBP 萃取体系的辐解产物进行分析研究, 对研究保留钐的强络合辐解产物具有重要意义。

文献[2-4]对 TBP 萃取体系的辐解产物进行了分析, 由于条件所限, 只能进行气相色谱-质谱联用分析。而 TBP 萃取体系的液态辐解产物沸点高, 不能气化, 需要将辐照后的 TBP 萃取体系甲基化后再进行气相色谱-质谱分析, 而且使用的离子源有限, 能量高, 造成碎片峰很多, 质谱图中有时不出现分子离子峰, 这使辐解产物的定性研究存在很多困难。

本工作拟通过红外分析得到 TBP 萃取体系辐解产物的官能团信息,再通过气相色谱-质谱联用(GC/MS)和液相色谱-质谱联用(LC/MS)直接对辐照后的 TBP 萃取体系进行定性分析,并通过编程推测分子式,同时对含量较大或曾引起关注的几种主要辐解产物进行定量测定。采用 LC/MS 分析时,将液相色谱分离后的各组分通过电喷雾质谱分析,可直接得到各组分的分子量,能较准确的推测出辐解产物分子式和分子结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-683 型红外光谱仪,美国 PE 公司;LTQ 液相色谱-质谱联用仪,美国热电公司;DSQ 型气相色谱-质谱仪,美国 Thermo 公司。

磷酸三丁酯(TBP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正十二烷,分析纯,进口分装;实验中使用的其它试剂均为分析纯。

1.2 辐照

30% TBP-正十二烷与等体积硝酸溶液振荡平衡 2 次,每次振荡 15 min,静置分离,取有机相于带磨口塞的玻璃辐照管中,在空气气氛进行辐照。照射源为 3.7×10^{15} Bq 的 ^{60}Co 放射源,用重铬酸银剂量计测得辐照点的剂量率为 7.7×10^3 Gy/h,然后对不同吸收剂量下的 TBP-正十二烷进行分析。

1.3 气相色谱-质谱联用分析条件

色谱分析条件:溶剂,环己烷;色谱柱型号, DB-5 ms 30 m 0.25 mm;柱温, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 2 min,以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,再保持 20 min;分流比, 10 : 1;进样口温度, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

质谱条件(EI):离子源温度, $250\text{ }^\circ\text{C}$;电子能量, 70 eV;扫描范围, $m/z = 20 \sim 500$ 。

1.4 液相色谱-质谱联用分析条件

色谱条件: C18 (4.6 mm \times 25 cm) 非极性反相色谱柱; $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 20 : 80$ (50 mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 为流动相;柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

质谱条件(ESI):正离子谱检测/ESI+ (给出 $M+1$ 峰);负离子谱检测/ESI- (给出 $M-1$ 峰)。

1.5 辐解产物定量分析

羰基化合物的分析依照文献[5]中的比色法,异羟肟酸的分析采用文献[6]中的钒酸铵比色法,磷酸二丁酯(DBP)、磷酸一丁酯(MBP)的分析采用文献[7]中的气相色谱法测定。

色谱柱:OV-17;柱温: $230\text{ }^\circ\text{C}$;进样口温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$;检测器温度(FPD): $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 TBP 萃取体系辐解产物的红外分析

图 1 给出了 TBP-正十二烷- HNO_3 体系辐照前后的 IR 谱比较。由图 1 可知,对于 TBP-正十二烷- HNO_3 辐照后出现了 1717 cm^{-1} 处的吸收峰说明有羰基产生; 1268 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰, 1672 cm^{-1} 处为亚硝酸酯($-\text{ONO}$)的吸收峰, 1642 cm^{-1} 处为硝酸酯($-\text{ONO}_2$)的吸收峰, 1550 cm^{-1} 处为硝基烷($-\text{NO}_2$)的吸收峰。说明辐照后生成了磷酸酯、羰基化合物、TBP 或正十二烷的硝化产物(包括硝基烷、硝酸酯和亚硝酸酯)。

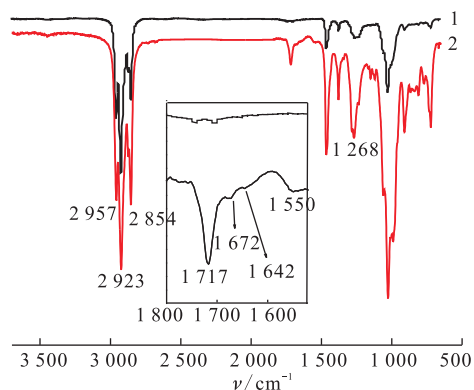


图 1 30% TBP-正十二烷- HNO_3 体系辐照前后的 IR 谱
Fig. 1 Infrared spectrum of the 30% TBP-n-dodecane- HNO_3 extraction system before and after irradiation
1——辐照前(Before irradiation), 2——辐照后(After irradiation)

2.2 TBP 萃取体系辐解产物的 GC/MS 分析

30% TBP-正十二烷- HNO_3 体系辐照后的 GC 图示于图 2。通过谱库检索,保留时间为 12.91、13.14、13.21 min 时的物质为十二酮的 3 种不同的异构体。说明体系辐照后生成十二酮,其它辐解产物不能气化,不能通过色谱柱,因此没有检测到。

2.3 TBP 萃取体系辐解产物的 HPLC/MS 分析

为确定 TBP 萃取体系中辐解产物的分子量信息,对辐照后的 30% TBP-正十二烷- HNO_3 体系进行了 HPLC/MS 分析,得到的质谱图为一二级质谱图,每个质谱峰应为一种物质的分子离子峰。30% TBP-正十二烷- HNO_3 辐照后的

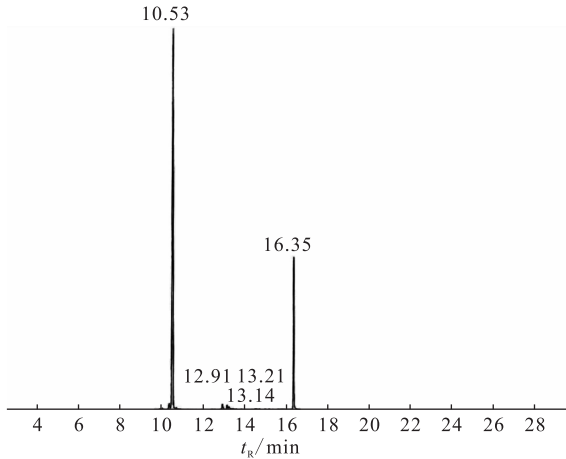


图 2 辐照后 30% TBP-正十二烷-HNO₃体系的 GC 图
Fig. 2 Gas chromatogram of the 30% TBP-n-dodecane-HNO₃ extraction system after irradiation

HPLC 谱示于图 3。由图 3 可知,在正离子模式检测的质谱图中,其中保留时间为 2.92 min 的物质的质谱图中出现了 DBP、MBP 的分子量,保留时间为 7.78 min 的物质的质谱图中出现了 TBP 的分子量。可以推测在液相色谱图中, DBP、MBP 的保留时间为 2.92 min, TBP 的保留时间为 7.78 min。

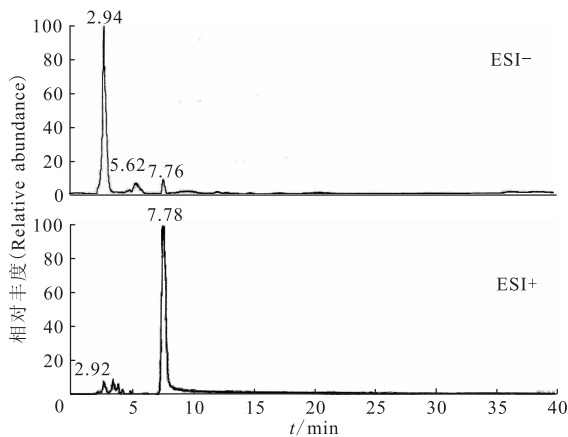


图 3 辐照后 30% TBP-正十二烷-HNO₃体系的 HPLC 谱
Fig. 3 HPLC spectrometry of the 30% TBP-n-dodecane-HNO₃ extraction system after irradiation

在通过分子量推测分子式时,考虑到辐照前体系中存在 TBP 和正十二烷分子,将辐解产物分成两类,其中一类是正十二烷的辐解产物,包括不同碳链长度的酮(分子式为 C_nH_{2n}O)、硝基烷(分子式为 C_nH_{2n+1}NO₂)和硝酸酯(分子式为 C_nH_{2n+1}NO₃);另一类是 TBP 的辐解产物,在

TBP 分子的碳链上加入了不同数目的 4 种官能团分子,分别为 TBP-、-NO₂、-CH₃、-OH,分子量改变分别对应为 264、45、14、16。TBP 的辐解产物采用了 Intel fortran 编译器编写了程序,这样由辐解产物的分子量就可以计算出 TBP 分子上加入的 4 种官能团的数目,进一步得出辐解产物的分子式。由于每个分子量可能对应多种物质,推测后只给出其中一种可能的分子式。

$t_R = 4.44$ min 对应物质的 ESI-MS 分析谱图示于图 4。由图 4 可知, TBP 萃取体系的辐解产物很多,对每个物质均进行分析有困难,只能对其中强度较大的几种进行分析。其中信号强度较大的物质的 M+1 为 410,则其分子量为 409,将分子量代入到正十二烷的辐解产物酮、硝基烷和硝酸酯的通式中,没有得到相应的归属。将分子量输入到 TBP 的辐解产物分子式计算程序中(即 $e=409$),运行后得到两种可能,在 TBP 分子的碳链上加入的 TBP-、-NO₂、-CH₃、-OH 等官能团的数目分别为:0、1、7、0 和 1、1、-13、1,只给出其中一种分子结构中不带有羟基的分子式: TBP+NO₂+7C,即 C₁₉H₄₁NO₆P,其分子结构为:

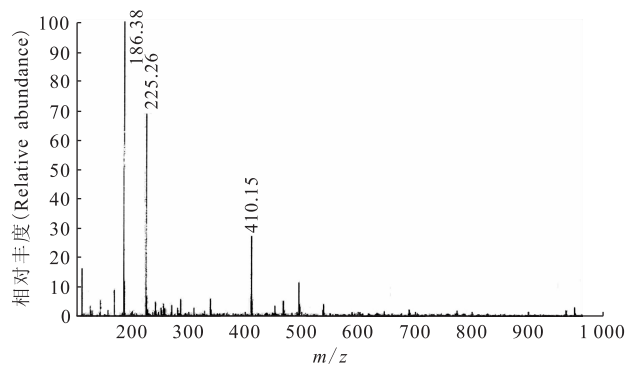
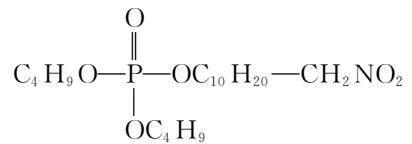


图 4 $t_R = 4.44$ min 对应物质的 ESI-MS 分析
Fig. 4 Mass spectrum of peak at 4.44 min in the gas chromatogram of irradiated TBP extraction system

其它化合物的分析类似,通过分析推测得出 30% TBP-正十二烷-HNO₃辐照后生成了 6 类化合物。(1) TBP 断链后生成的辐解产物: C₉H₂₁O₄P (正离子检测, $t_R = 4.44$ min, $M = 224$), C₁₀H₂₃O₄P (正离子检测, $t_R = 5.14$ min, $M = 238$), C₁₁H₂₅O₄P

(正离子检测, $t_R = 6.26$ min, $M = 252$); (2) 长链磷酸酯: $C_{16}H_{35}O_4P$ (负离子检测, $t_R = 12.05 \sim 12.45$ min, $M = 322$), $C_{20}H_{43}O_4P$ (负离子检测, $t_R = 7.76$ min, $M = 378$), $C_{21}H_{45}O_4P$ (负离子检测, $t_R = 7.76$ min, $M = 392$); (3) 聚合物: TBP · DBP (负离子检测, $t_R = 5.49 \sim 5.69$ min, $M = 474$); (4) 含有醇-OH 的磷酸酯: $C_{12}H_{28}O_5P$ (正离子检测, $t_R = 4.12$ min, $M = 282$); (5) TBP 的硝基化合物: $C_{19}H_{41}NO_6P$ (正离子检测, $t_R = 4.44$ min, $M = 409$); (6) 硝基烷: 硝基三十烷 (正离子检测, $t_R = 4.12$ min, $M = 467$)。

通过 LC/MS 分析, 没有得到十二酮的信息, 可能是由于十二酮的极性小, ESI 源不能检测出造成的。

2.4 辐照 TBP 萃取体系羰基化合物的含量

通过 GC/MS 分析得出辐照后的 TBP 萃取体系中存在十二酮等羰基化合物, 曾有报道^[8]认为羰基化合物是造成金属离子保留的辐解产物。通过测定不同条件下羰基化合物的生成量, 研究了羰基化合物的生成规律。

2.4.1 羰基化合物与吸收剂量的关系 将 3 mol/L HNO_3 平衡的 30% TBP-正十二烷在不同剂量下进行辐照, 其羰基化合物的浓度与剂量的关系示于图 5。由图 5 可知, 随着吸收剂量的增大, 羰基化合物的浓度增加, 即 TBP 和正十二烷氧化越严重。

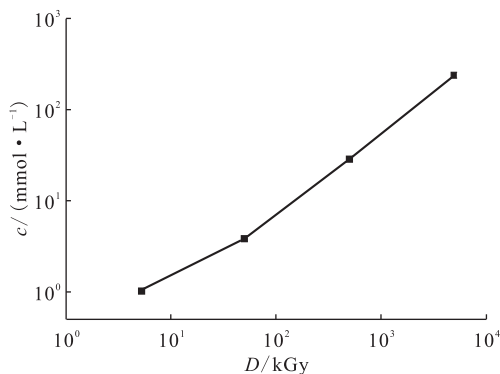


图 5 吸收剂量对辐照 TBP 萃取体系的羰基化合物浓度的影响

Fig. 5 Effect of the absorbed dose on the concentration of the carbonyl compounds

2.4.2 羰基化合物与 HNO_3 浓度的关系 将不同浓度 HNO_3 平衡的 30% TBP-正十二烷体系在 7.32×10^5 Gy 剂量下进行辐照, 其羰基化合物的

浓度(c)与辐照前预平衡硝酸浓度($c_0(HNO_3)$)的关系示于图 6。由图 6 可知, 随着酸度的增加, 羰基化合物的浓度增加, 即 TBP 和正十二烷氧化越严重。

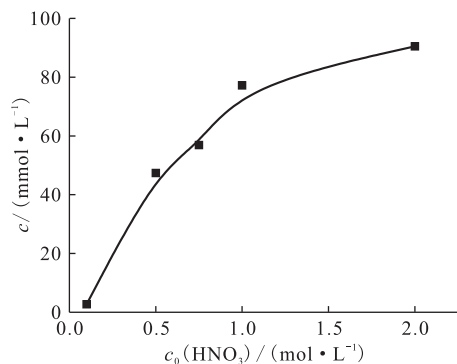


图 6 辐照 TBP 萃取体系的羰基化合物浓度随酸度的变化

Fig. 6 Effect of nitric acid on the concentration of carbonyl compounds
 $D = 7.32 \times 10^5$ Gy

2.5 辐照 TBP 萃取体系中异羟肟酸的含量

在 TBP 萃取体系的辐解产物相关报道中, 关于异羟肟酸的争论较多。已经证实异羟肟酸对四价金属离子锆、铪的保留很严重, 黄浩新^[9]曾报道了异羟肟酸对钨有保留作用。但是在真实流程中是否存在异羟肟酸, 研究者又有不同的观点。本工作通过测定不同条件下异羟肟酸的生成量, 研究了异羟肟酸的生成规律。

2.5.1 异羟肟酸与剂量的关系 由于后处理工艺中水相酸度一般为 3 mol/L HNO_3 , 所以需要测定在 3 mol/L HNO_3 平衡的 TBP 萃取体系辐解产物中异羟肟酸的含量。测定了吸收剂量为 5×10^3 、 5×10^4 、 5×10^5 、 5×10^6 Gy 时, 体系中异羟肟酸的浓度。结果在分析过程中没有测到异羟肟酸, 这主要是由于体系中辐解生成的亚硝酸高于 10^{-3} mol/L, 它能使 10^{-3} mol/L 的异羟肟酸被破坏到检测限以下。

2.5.2 异羟肟酸与硝酸的关系 测定了在不同平衡酸度下, TBP 萃取体系辐解产物中异羟肟酸的浓度, 结果列入表 1。由表 1 可知, 当 $c(HNO_3) > 1$ mol/L 时, 体系中的异羟肟酸浓度低于检测下限 1.08×10^{-6} mol/L; 但当 $c(HNO_3) < 1$ mol/L 时, 体系中的异羟肟酸浓度随酸度的增加而增大。硝酸浓度大于 1 mol/L 时, 体系中并没有测定异羟肟酸, 可

能的原因是体系中生成的亚硝酸破坏了异羟肟酸。硝酸浓度小于 1 mol/L 时,由于随着酸度的增加,硝酸辐解生成的硝基自由基增多,硝基烷的浓度也增

加,转化生成的异羟肟酸也越来越多,而辐解生成的亚硝酸小于异羟肟酸的生成量,从而使体系中的异羟肟酸随酸度的增加而增大。

表 1 不同酸度下辐照 TBP 萃取体系的异羟肟酸浓度

Table 1 Concentration of the hydroxamic acid at different concentrations of the nitric acid

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	异羟肟酸的浓度(Hydroxamic acid concentration)/(mmol · L ⁻¹)	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	异羟肟酸的浓度(Hydroxamic acid concentration)/(mmol · L ⁻¹)
0.50	0.409	1.50	0
0.75	0.648	2.00	0
1.00	1.700	3.00	0

2.6 辐照 TBP 萃取体系 DBP 和 MBP 的含量

曾有报道^[10]认为 DBP 的存在会使 TBP 对钚的萃取分配比增加,有报道^[11]曾制备了 DBP、MBP 和钚的萃合物。本实验通过测定不同条件下 DBP、MBP 的生成量,来考察 TBP 辐解生成 DBP、MBP 的情况。

2.6.1 不同吸收剂量下 30% TBP-正十二烷中的 TBP、DBP 和 MBP 的含量 当平衡酸度为 3 mol/L HNO₃、TBP 辐照前浓度为 1.09 mol/L 时,分别测定了不同吸收剂量下 30% TBP-正十二烷中的 TBP、DBP 和 MBP 的浓度,结果示于图 7。由图 7 可知,随着吸收剂量的增大,辐照 TBP 萃取体系中的 DBP、MBP 的浓度均增加,且 DBP、MBP 始终是 TBP 辐解的主要产物,其它含磷辐解产物浓度较小。

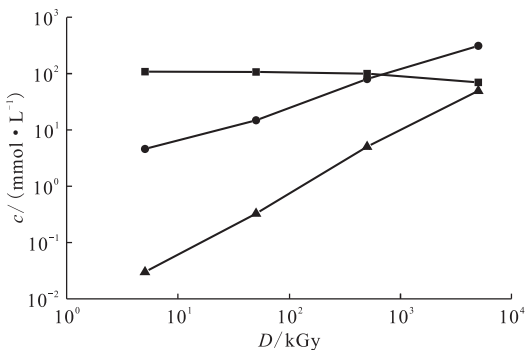


图 7 吸收剂量对 TBP 萃取体系的 TBP、DBP、MBP 浓度的影响

Fig. 7 Effect of absorbed dose on the concentration of TBP, DBP and MBP

$c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/L}$

■ — TBP, ● — DBP, ▲ — MBP

2.6.2 不同平衡酸度下 30% TBP-正十二烷中的

TBP、DBP 和 MBP 的含量 当吸收剂量为 $7.32 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时,分别测定了不同平衡酸度下 30% TBP-正十二烷中的 TBP、DBP 和 MBP 的浓度,结果列入表 2。由表 2 可知,在所研究的酸度范围内,辐照 TBP 萃取体系中的 DBP 浓度随预平衡 HNO₃ 浓度的变化不明显,而 MBP 浓度随预平衡 HNO₃ 浓度的增加而有增加趋势。

表 2 不同平衡酸度下 30% TBP-正十二烷中的 TBP、DBP 和 MBP 的浓度

Table 2 Concentration of TBP, DBP and MBP at different concentration of nitric acid

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{TBP})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{DBP})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{MBP})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
0.1	1.06	74.6	2.41
0.5	1.08	87.0	8.42
0.75	0.961	82.3	4.03
1.0	0.975	83.7	4.86
1.5	1.03	70.9	7.75
2.0	0.947	78.2	9.04

注(Note): $D = 7.32 \times 10^5 \text{ Gy}$

3 结论

(1) 红外、GC/MS 和 LC/MS 分析表明,辐照后的 30% TBP-正十二烷-HNO₃ 体系中存在酮,短链磷酸酯,长链磷酸酯,TBP、DBP、MBP 的聚合物,带有醇-OH 的磷酸酯,TBP 的硝基化合物和硝基烷。

(2) 随着吸收剂量的增大,TBP 萃取体系辐解产物中的羰基化合物、DBP、MBP 的浓度均增加,其它含磷辐解产物浓度较小;随着酸度的增大,羰基化合物的浓度增加;在所考察的酸度范围

内, TBP 辐解生成 DBP 与 HNO_3 浓度关系不大, 而 MBP 浓度随预平衡 HNO_3 浓度的增加而有增加趋势。

(3) 当 $c(\text{HNO}_3) > 1 \text{ mol/L}$ 时, 体系中并没有测到异羟肟酸; 但当 $c(\text{HNO}_3) < 1 \text{ mol/L}$ 时, 体系中的异羟肟酸浓度随酸度的增大而增加。

致谢: 本研究得到中国原子能科学研究院放射化学研究所 31 室六组同志的大力支持, 特此感谢!

参考文献:

- [1] Donald A. Purex Process Performance Versus Solvent Exposure and Treatment[J]. Nucl Sci Eng, 1963, 17: 593-612.
- [2] Becker R. Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System 20% vol. Tributylphosphat-Dodekan-Salpetersäure II. Produktanalyse, KFK-1373[R]. German; Karlsruhe, 1973.
- [3] Becker R. Zur Aufklärung von Komplexbildenden Radiolyseprodukten des Purex-Systems (20% TBP-Dodekan- HNO_3), KFK-2304 [R]. German; Karlsruhe, 1978.
- [4] 魏金山. Purex 过程中影响分离的萃取剂辐解产物的研究[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15(1): 33-39.
- [5] 叶良华. 30% TBP-煤油-硝酸- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 萃取体系的 γ 辐解产物中羰基的比色测定[J]. 原子能科学技术, 1989, 23(1): 53-60.
- [6] Pilbeam A. Estimation of Hydroxamic Acids Formed in TBP/OK During Reprocessing, AERE-R-1065[R]. UKAEA Document, UK; Berkshire, 1973.
- [7] Ali M A, Al-Ani A M. 煤油中 TBP、HDBP 和 H_2MBP 的气相色谱测定[J]. 化学分析计量, 1992, 1(1): 44-46.
- [8] Stieglitz L. Investigation on the Nature of Degradation Products in the System 20vol. % Tributyl Phosphate-Dodecane-Nitric Acid I. Enrichment of Complexing Products and Infra-Red Study, Proc. ISEC-71[R]. USA; Washington, 1971: 155-159.
- [9] Huang Hao-xin. Retention of Ruthenium Nitrosyl Complexes in 30% TBP-Kerosene-Laurohydroxamic Acid[J]. Radiochimica Acta, 1989, 46: 159-162.
- [10] Pruett D J. The Solvent Behavior of Ruthenium-The Nitric Acid-Tri-N-Butyl Phosphate System[J]. Radiochim Acta, 1980, 27(2): 115-120.
- [11] Wallace R M. Nitrosyruthenium-Organophosphorous Complexes[J]. Nucl Sci Eng, 1964, 19 (3): 296-299.