

文章编号:0253-9950(2011)04-0211-09

保留钌的强络合辐解产物

宋凤丽¹, 李金英^{1,2}, 苏哲¹, 李辉波¹, 王孝荣¹, 林灿生¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 华润(集团)有限公司, 北京 100005

摘要:通过简单蒸馏、萃取分离、硅胶柱分离等手段对 TBP 萃取体系进行分离,并对分离的各组分进行钌的萃取保留实验,最终得到保留钌的强络合辐解产物。对强络合辐解产物进行了红外分析、元素分析、气相色谱-质谱和液相色谱-质谱分析,得出强络合辐解产物是含有亚硝酸酯基团的中性磷酸酯,并得出强络合辐解产物中三种组分为: $C_{12}H_{28}O_8P_2$ 、 $C_{81}H_{171}N_2O_{32}P_7$ 和 $C_{78}H_{161}NO_{18}P_4$ 。

关键词:钌;保留;TBP;辐照

中图分类号:TL283 **文献标志码:**A

Main Ru-Retaining Complexing Agents Produced by Radiolysis

SONG Feng-li¹, LI Jin-ying^{1,2}, SU Zhe¹, LI Hui-bo¹, WANG Xiao-rong¹, LIN Can-sheng¹

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

2. China Resources (Holdings) Co., Ltd., Beijing 100005, China

Abstract: The irradiated TBP extraction system is separated by distillation, extraction and silica gel chromatography. The Ru retentions by the resulted fractions were determined. The species that retain Ru most are regarded as main complexing agents. The main complexing agents that can coordinate with Ru were identified by infrared spectrophotometer, element analysis, gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. Nitrous acid ester containing organophosphates are the main complexing agents that can coordinate with Ru. They are responsible for Ru retention. The compounds $C_{12}H_{28}O_8P_2$, $C_{81}H_{171}N_2O_{32}P_7$, and $C_{78}H_{161}NO_{18}P_4$ are deduced to exist in the complexing agents.

Key words: ruthenium; retention; TBP; irradiation

后处理工艺中的 TBP 稀释剂会受到射线作用而发生辐射降解,生成有害的辐解产物。考虑到经济因素和废物最小化,通常将使用过的 TBP 和稀释剂经过酸碱洗涤,将部分有害辐解产物除掉后再循环使用。TBP 萃取体系中的有害辐解产物磷酸二丁酯(DBP)和磷酸一丁酯(MBP)能用传统的酸碱洗涤除去,而另一部分辐解产物不

能用酸碱洗涤除去,会对裂变产物元素造成保留,其中对钌的保留尤其严重。德国卡尔斯鲁厄中间工厂^[1]在使用过的 TBP 萃取体系中发现,钌放射性占总 γ 放射性的 98%,碱洗后仍有 97% 的钌保留在有机相中,每升有机相的放射性高达 185 MBq。保留的 Ru 积累起来加剧了 TBP-稀释剂的辐解,影响了萃取工艺的正常进行。

收稿日期:2010-08-16;修订日期:2011-02-23

作者简介:宋凤丽(1980—),女,河北沧州人,博士,助理研究员,核燃料循环与材料专业

辐照后的 TBP 萃取体系对钚保留严重,但关于保留钚的强络合辐解产物的报道并不多。黄浩新等^[2]认为是中性辐解产物造成了钚的保留,但没有详细研究其组成。德国的 Becker^[3-4]曾用蒸馏和硅胶柱分离了辐解产物,指出中性辐解产物是中性磷酸酯。本工作拟对保留钚的强络合辐解产物进行较完全的分离,并尝试推测其中 3 种组分的分子式和结构式。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙醚、四氯化碳、苯、二氯甲烷、乙酸乙酯,分析纯,北京化学试剂公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;2XZ-1 旋片真空泵,北京中兴伟业仪器有限公司;扩散泵,北京奥博瑞特真空设备有限公司;微量注射泵,保定兰格公司;

VARIO EL III 型元素分析仪,德国 ELEMANTAR 公司;iCAP6300 型 ICP-AES,美国热电公司;DSQ 型气相色谱-质谱仪、LTQ 型液相色谱-质谱仪,美国 Thermo 公司;MWS-3 型微波消解仪,德国 BERGHOF 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 简单蒸馏 真空蒸馏系统示于图 1。待蒸馏的样品置于左侧的圆底烧瓶中,用集热式恒温加热磁力搅拌器加热,同时用电压调节装置控制的加热带加热烧瓶上部的装置,以保持稳定的温度,减小热量的散失。当温度计示数稳定在一定值时,收集馏分。其中各连接部件用真空油密封。将辐照后的 TBP-正十二烷采用简单蒸馏进行分离,首先用真空泵在温度为 110 °C、真空度为 40 Pa 下蒸馏,收集得到低真空馏出液,然后将未蒸出部分用扩散泵在温度为 110 °C、真空度为 5×10^{-3} Pa 下蒸馏,收集得到高真空馏出液。

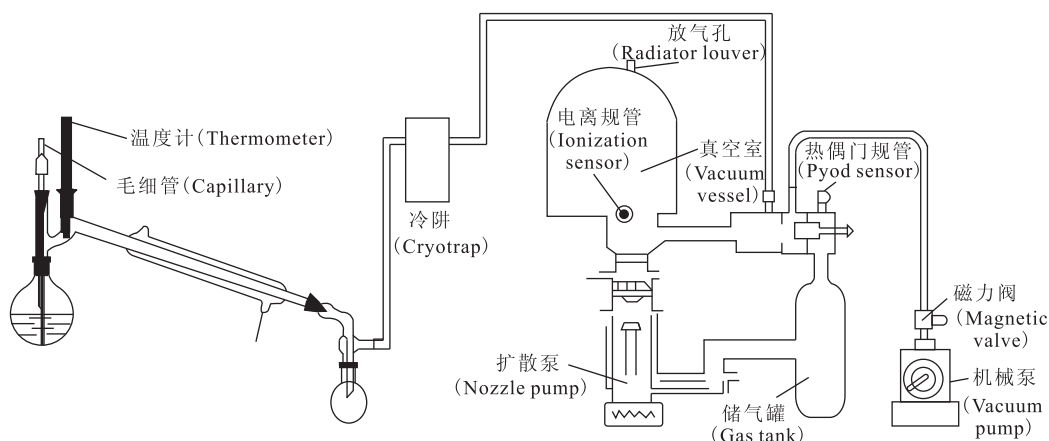


图 1 真空蒸馏系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum distillation system

1.2.2 蒸馏残渣的萃取分离 减压蒸馏后未蒸馏出的部分称为蒸馏残渣,按文献^[3]将蒸馏残渣萃取分离(分离流程见图 2)。将蒸馏残渣 10 mL 溶于 200 mL 乙醚,随后用 200 mL Na_2CO_3 溶液于分液漏斗中振荡反萃,振荡 5 min 后得到浅紫色水相和黄褐色有机相,然后静置分相,待分相完全,取出水相,用 2 mol/L HCl 将水相酸化,用 200 mL 乙醚萃取 3 次,将乙醚萃取液在空气中放置使乙醚挥发完全后再在干燥箱内干燥,剩余物为“ Na_2CO_3 萃取物”,即为“碱萃相”。萃取后分得的有机相用 200 mL 去离子水在分液漏斗中反萃 3 次,此时生成物是稳定的乳化液,只能于小离

心管内分多次进行离心,得到水相和乙醚相,将乙醚相在空气中放置待乙醚挥发完全后再在干燥箱内干燥,剩余物为“中性相”。向水相中加入 2 mol/L HCl,将其中的 Na 盐转化为酸式,再用乙醚萃取 3 次,然后将乙醚相在空气中放置使乙醚挥发完全后再在干燥箱内干燥,剩余物为“水萃物”,即为“水萃相”。

1.2.3 硅胶柱分离中性相 用四氯化碳浸泡粒径为 0.125 ~ 0.149 mm 的硅胶后,将硅胶装成 $\phi 10 \text{ mm} \times 420 \text{ mm}$ 的硅胶柱。取 1 mL 中性相于硅胶柱内,分别用 150 mL 四氯化碳、150 mL 苯、300 mL 二氯甲烷、150 mL 乙酸乙酯、100 mL 丙

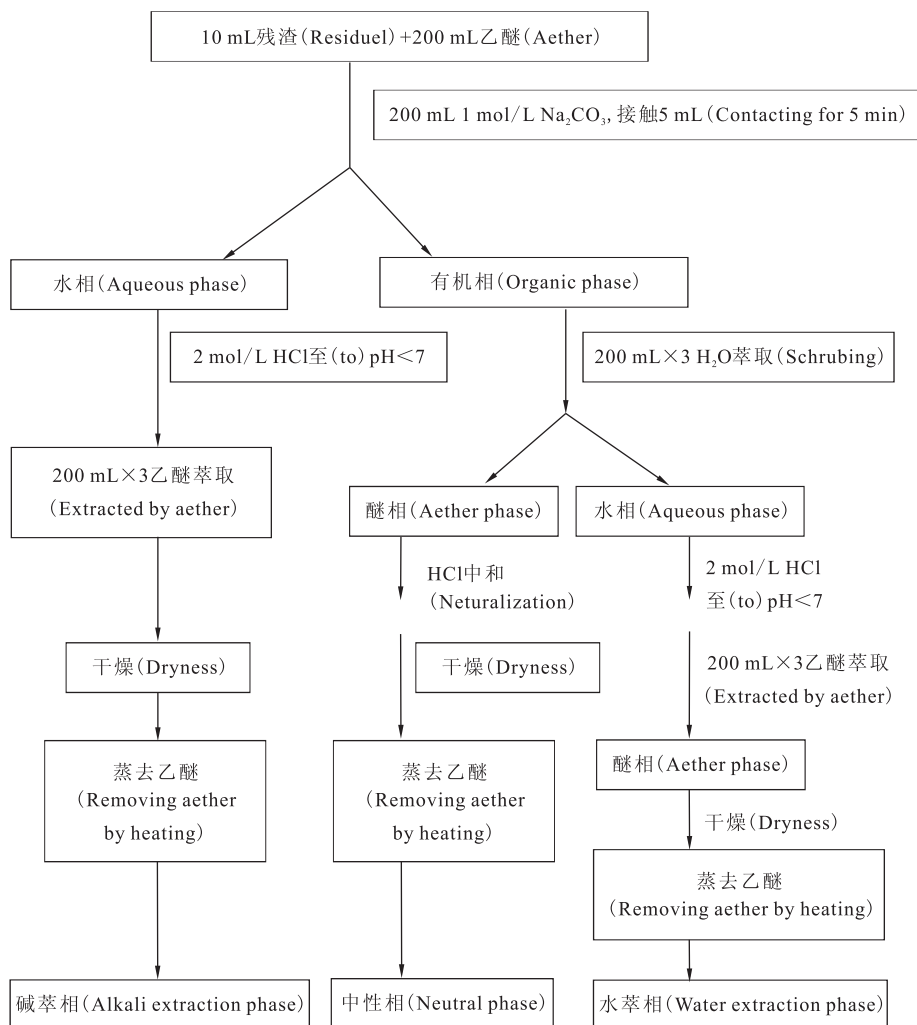


图2 蒸馏残渣的萃取分离流程

Fig. 2 Flowchart of solvent extraction process for separation of the distillation residue

酮、150 mL 甲醇淋洗液相继进行淋洗,采用微量注射泵调节淋洗液的流速为 0.8 mL/min,将淋洗溶剂蒸干后,得到四氯化碳淋洗液、苯淋洗液、二氯甲烷第 1 份淋洗液、二氯甲烷第 2 份淋洗液、乙酸乙酯第 1 份淋洗液、乙酸乙酯第 2 份淋洗液、丙酮第 1 份淋洗液、丙酮第 2 份淋洗液、甲醇第 1 份淋洗液、甲醇第 2 份淋洗液等 10 个组分。

1.2.4 钉萃合物的制备 将乙酸乙酯淋洗液用乙酸乙酯稀释后,与 3 mol/L HNO_3 介质下的 5.4×10^{-2} mol/L 的 RuNO 的硝酸根络合物溶液萃取振荡 18 h 后,再在水浴上蒸去乙酸乙酯,得到乙酸乙酯淋洗液与钉的萃合物。

1.2.5 磷的分析 称取 0.1 g 有机相样品用浓硝酸微波消解,温度 180 $^{\circ}\text{C}$,时间 30 min,然后用 ICP-AES 测定消解后溶液中磷的浓度。

2 结果和讨论

2.1 强络合辐解产物的分离

2.1.1 γ 辐照 TBP 萃取体系的蒸馏 将辐照后的 TBP-正十二烷采用简单蒸馏进行分离,对分离得到的低真空馏出液、高真空馏出液、高真空蒸馏残渣进行萃取保留钉的实验。用有机相体积的 4 倍碱洗涤后,仍然保留在有机相的钉做为钉保留值,钉保留结果列入表 1。由表 1 可知,低真空馏出液和高真空馏出液对钉的保留都很小,而沸点较高的蒸馏残渣对钉的保留很大,与蒸馏前的辐照 TBP 萃取体系对钉的保留相近。说明保留钉的强络合辐解产物是分子量高、难以挥发的高沸点辐解产物,这与文献[1]结果一致,德国卡尔斯鲁厄厂的污溶剂经过蒸馏后,保留钉的强络合辐解产物存在于蒸馏残渣内。

2.1.2 蒸馏残渣的萃取分离 由于蒸馏残渣仍是复杂的混合物,为了进一步确定对钌有强烈络合作用的辐解产物的归属,将蒸馏残渣再萃取分离成中性相、水萃相和碱萃相,对各组分进行钌的萃取保留实验,钌的保留值通过系列相比法^[5]测定。中性相、水萃相和碱萃相对钌的保留结果列入表 2。由表 2 可知,3 种组分对钌均有不同程度的保留,其中中性相对钌的保留最大,与分离前的辐照 TBP 萃取体系对钌的保留相近,结合简单蒸馏实验中高沸点辐解产物对钌的保留最大,说明保留钌的强络合辐解产物主要是高沸点的中性辐解产物。

2.1.3 中性相的柱层分离 由于中性相的成分仍很复杂,为了进一步确定强络合辐解产物的成分,需要再对中性相进行分离。将分离后的 10 个组分分别制成 3 mL 30% TBP-正十二烷溶液,然后进行萃取保留钌的实验,保留结果列入表 3。由表 3 可知,中性相经过硅胶柱分离得到的 10 种组分对钌均有不同程度的保留,其中乙酸乙酯第 2 份淋洗液对钌的保留最大,保留钌的强络合辐解产物在乙酸乙酯第 2 份淋洗液中的可能性较大,重点对其进行分析研究。表 3 中组分 1—10 依次为 CCl₄ 淋洗液、苯淋洗液、二氯甲烷第 1 份淋洗液、二氯甲烷第 2 份淋洗液、乙酸乙酯第 1 份

表 1 蒸馏分离辐照后 TBP 萃取体系的三组分对钌的保留

Table 1 Retention of Ru by the three fractions of TBP-*n*-dodecane-HNO₃ separated by distillation

组分 (Fractions)	钌有机相浓度与 水相浓度比值 (Concentration ratio of Ru in the organic phase to the aqueous phase)	萃取酸洗涤后钌 保留值(Ru retention after washing with extracting nitric acid)/%	稀酸洗涤后钌 保留值(Ru retention after washing with diluted nitric acid)/%	碱洗涤后钌 保留值(Ru retention after washing with sodium carbonate)/%
低真空馏出液 (Distillate at low vacuum)	0.01	17	6.7	1.7
高真空馏出液 (Distillate at high vacuum)	0.005 4	25	11	6.7
蒸馏残渣 (Residue after distillation)	1.11	93	81	59
蒸馏前 TBP 萃取体系 (TBP extraction system before distillation)	0.66	85	85	54

表 2 蒸馏残渣分离的 3 种组分对钌的保留

Table 2 Retention of Ru by the three portions separated from the distillation residue

组分 (Fractions)	钌有机相浓度与 水相浓度比值 (Concentration ratio of Ru in the organic phase to the aqueous phase)	萃取酸洗涤后 钌保留值 (Ru retention after washing with extracting nitric acid)/%	稀酸洗涤后 钌保留值 (Ru retention after washing with diluent nitric acid)/%	碱洗涤后 钌保留值 (Ru retention after washing with sodium carbonate)/%	水洗涤后 钌保留值 (Ru retention after washing with water)/%
碱萃相 (Alkali extraction phase)	0.1	60	50	4.6	
水萃相 (H ₂ O extraction phase)	0.16	57	62	16	7.7
中性相 (Neutral phase)	0.56	86	83	58	50

表 3 中性相分离的 10 种组分对钌的保留

Table 3 Retention of Ru by the ten eluate portions collected from the chromatographic separation of the "neutral phase"

组分 (Fractions)	钌有机相浓度与水相浓度比值 (Concentration ratio of Ru in the organic phase to the aqueous phase)	萃取酸洗涤后钌保留值 (Ru retention after washing with extracting nitric acid)/%	稀酸洗涤后钌保留值 (Ru retention after washing with diluent nitric acid)/%	碱洗涤后钌保留值 (Ru retention after washing with sodium carbonate)/%
1	0.21	65	62	3.3
2	0.21	78	74	7.0
3	0.20	72	69	5.0
4	0.19	67	63	2.2
5	0.20	71	67	4.4
6	0.30	81	77	13
7	0.18	69	65	1.8
8	0.24	75	72	8.9
9	0.19	69	65	3.2
10	0.24	76	74	9.3

淋洗液、乙酸乙酯第 2 份淋洗液、丙酮第 1 份淋洗液、丙酮第 2 份淋洗液、甲醇第 1 份淋洗液、甲醇第 2 份淋洗液。

2.2 强络合辐解产物及钌萃合物的分析

为了确定保留钌的强络合辐解产物的官能团信息,对硅胶柱分离得到的乙酸乙酯第 2 份淋洗液及其与钌的萃合物进行了红外分析,并对乙酸乙酯第 2 份淋洗液与其它几种组分的 IR 图进行了比较,且将乙酸乙酯组分进行了甲酯化,对其甲酯化前后的 IR 图进行比较。再通过气相色谱-质谱联用和液相色谱-质谱联用分析得出强络合辐解产物的分子量,结合红外得出分子式和结构式。

2.2.1 强络合辐解产物及钌萃合物的红外分析

(1) CCl_4 淋洗液

图 3 给出了 CCl_4 淋洗液的 IR 图。由图 3 可知, CCl_4 淋洗液主要包含以下官能团:① $1\ 716\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;② 在 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰。 $1\ 465$ 、 $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ 和其它峰均为 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰。因此推测 CCl_4 淋洗液为长链烷烃和酮。

(2) 苯淋洗液

图 4 给出了苯淋洗液的 IR 图。由图 4 可知,苯淋洗液中也存在羰基($1\ 713\ \text{cm}^{-1}$)和烷基($2\ 956\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 854\ \text{cm}^{-1}$),另外还包含以下官能团:① $3\ 391\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为吸附水的吸收峰;

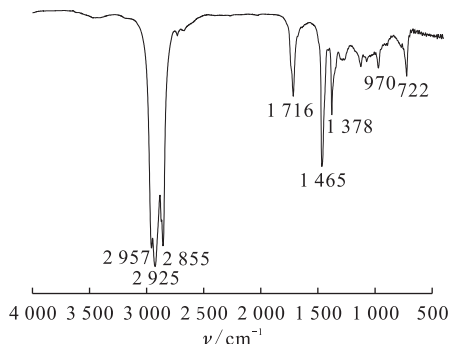
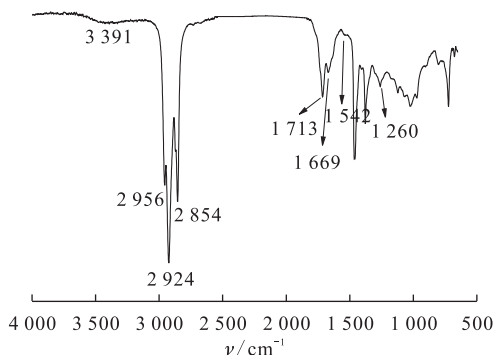
图 3 CCl_4 淋洗液的 IR 图Fig. 3 IR spectrum of the eluate obtained by elution with CCl_4 

图 4 苯淋洗液的 IR 图

Fig. 4 IR spectrum of the eluate obtained by elution with benzene

② 1542 cm^{-1} 处的峰为硝基烷的吸收峰, 1669 cm^{-1} 处的峰为亚硝酸酯的吸收峰; ③ 1260 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰。推测苯淋洗液为羰基、磷酸酯、硝基烷和亚硝酸酯等硝化产物。

(3) 二氯甲烷淋洗液

图 5 给出了二氯甲烷淋洗液的 IR 图。由图 5 可知, 二氯甲烷淋洗液中存在羰基(1713 cm^{-1})、烷基(2959 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1}) 和吸附水(3432 cm^{-1}), 另外还包含以下官能团: ① 1547 cm^{-1} 处的峰为硝基烷的吸收峰, 1673 cm^{-1} 处的峰为亚硝酸酯的吸收峰; ② 1263 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰。推测二氯甲烷淋洗液为羰基化合物、磷酸酯、硝基烷和亚硝酸酯等硝化产物。

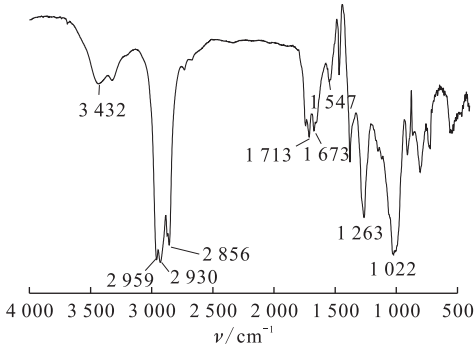


图 5 二氯甲烷淋洗液的 IR 图

Fig. 5 IR spectrum of eluate obtained by elution with dichloromethane

(4) 丙酮淋洗液

图 6 给出了丙酮淋洗液的 IR 图。由图 6 可知, 丙酮淋洗液中存在烷基(2957 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1})、吸附水(3285 cm^{-1})、亚硝酸酯(1668 cm^{-1})、硝基烷(1548 cm^{-1}) 和 $\text{P}=\text{O}$

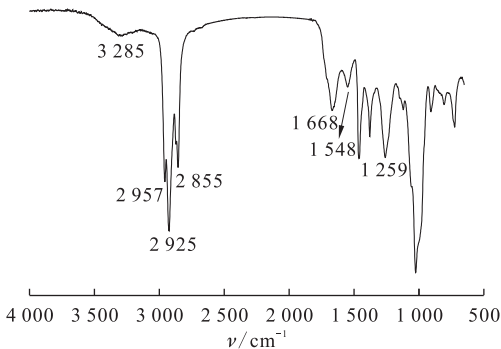


图 6 丙酮淋洗液的 IR 图

Fig. 6 IR spectrum of the eluate obtained by elution with acetone

(1259 cm^{-1}) 的吸收峰, 但是不存在羰基的吸收峰。推测丙酮淋洗液为磷酸酯、硝基烷和亚硝酸酯等硝化产物。

(5) 甲醇淋洗液

图 7 给出了甲醇淋洗液的 IR 图。由图 7 可知, 甲醇淋洗液中存在羰基(1709 cm^{-1})、烷基(2956 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1})、吸附水(3256 cm^{-1})、硝基烷(1567 cm^{-1})、亚硝酸酯(1666 cm^{-1}) 的吸收峰, $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰在 1218 cm^{-1} 。文献[6]认为是生成了酸性磷酸酯。推测甲醇淋洗液为酸性磷酸酯、羰基化合物、硝基烷和亚硝酸酯等硝化产物。

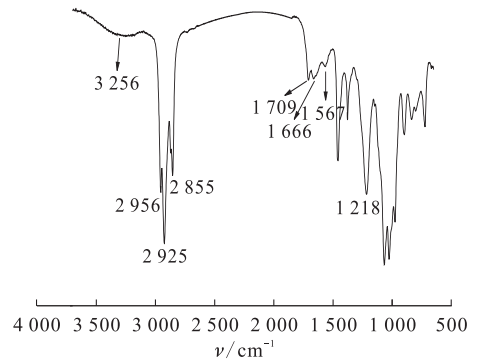


图 7 甲醇淋洗液的 IR 图

Fig. 7 IR spectrum of the eluate obtained by elution with methanol

(6) 乙酸乙酯淋洗液

由图 3 可见, CCl_4 淋洗液中不存在硝基烷、亚硝酸酯和磷酸酯, 由图 6 可见丙酮淋洗液中不存在羰基化合物, 而乙酸乙酯淋洗液中(如图 8)存在硝基烷(1540 cm^{-1})、亚硝酸酯(1671 cm^{-1})、 $\text{P}=\text{O}$ (1258 cm^{-1})、羰基化合物(1712 cm^{-1})。

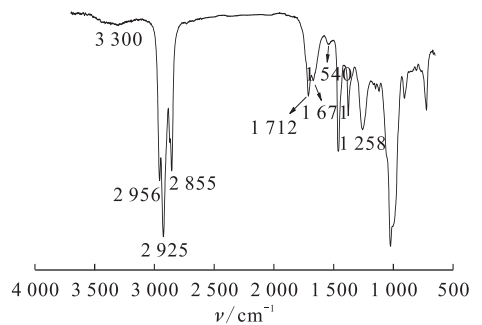


图 8 乙酸乙酯淋洗液的 IR 图

Fig. 8 IR spectrum of the eluate obtained by elution with ethyl acetate

根据几种分离组分对钉的保留大小顺序,即 CCl_4 淋洗液 $<$ 丙酮淋洗液 $<$ 乙酸乙酯淋洗液,可以推测羰基、硝基烷、亚硝酸酯和 $\text{P}=\text{O}$ 对络合钉都有贡献。乙酸乙酯淋洗液可能是含有硝基、亚硝酸酯基的磷酸酯和羰基化合物。在辐照后的纯 TBP、TBP-正十二烷和 TBP- HNO_3 的 IR 图中均发现了羰基化合物,但这 3 种体系对钉的保留均很小,说明羰基化合物对保留钉的贡献相对较小,说明强络合辐解产物是硝化的磷酸酯,与文献[5]一致。

由乙酸乙酯淋洗液甲酯化样品的 IR 图(如图 9)中可知,其甲酯化的红外图与未甲酯化的红外图差别不大。由于甲酯化主要是将化合物中的一 OH 转化为一 OCH_3 ,可见,乙酸乙酯淋洗液中的强络合辐解产物不是酸性磷酸酯,结合萃取分离实验中得到中性相对钉的保留最大,认为强络合辐解产物是中性磷酸酯。综合所有分析,强络合辐解产物是硝化的中性磷酸酯。

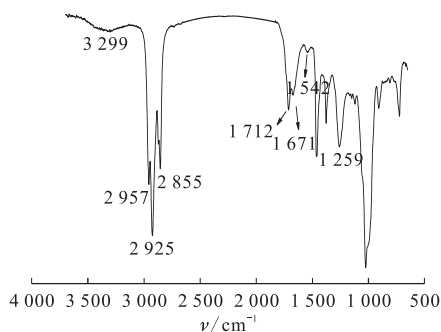


图 9 乙酸乙酯淋洗液甲酯化后的 IR 图

Fig. 9 IR spectrum of the methyl-esterified products of the eluate obtained by elution with ethyl acetate

(7) 强络合辐解产物与钉萃合物

通过萃取钉前后的乙酸乙酯淋洗液的 IR 图(图 10)可以看出,萃取后的淋洗液在 1900 cm^{-1} 处出现了 NO^+ 的吸收峰,亚硝酸酯的峰位由萃取前的 1671 cm^{-1} 变为 1631 cm^{-1} ,向低波数方向移动了 40 cm^{-1} 。而硝基烷和 $\text{P}=\text{O}$ 的峰位向高波数方向移动。

由于配位基团和金属离子形成配位键^[7-9],会使其配位基团的峰位红移,即向低波数方向移动。萃取前后亚硝酸酯峰位的移动表明,萃取后亚硝酸酯与钉形成了配位键,造成钉保留。说明对钉有强烈络合作用的辐解产物主要是含有亚硝酸酯基团的中性磷酸酯。而硝基烷和 $\text{P}=\text{O}$ 峰位移动

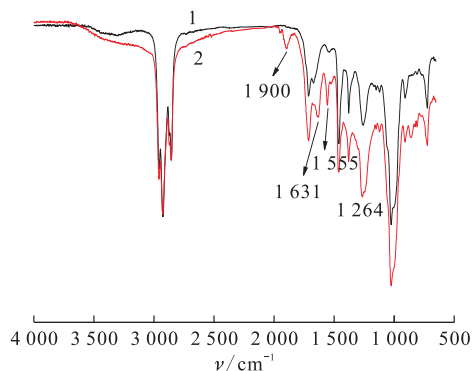


图 10 乙酸乙酯淋洗液萃钉前、后的红外分析比较
Fig. 10 IR spectra of the eluate obtained by elution with ethyl acetate and the same eluate after loading with Ru

1——萃钉前(The eluate obtained by elution with ethyl acetate),
2——萃钉后(The eluate obtained by elution with ethyl acetate after loading with Ru)

的原因有待进一步研究。

2.2.2 强络合辐解产物的元素分析 为了确定强络合辐解产物中各元素的含量,通过元素分析得出乙酸乙酯淋洗液中的元素 C、H、N 的含量,通过 ICP-AES 分析得出 P 元素的含量。分析结果如下,C,65.18%;H,10.88%;N,2.200%;P,75.5 mg/g(即 7.75%),则 O 含量是 14.19%。根据各元素质量百分比,得出强络合辐解产物各元素 C、H、N、P、O 的原子个数比为 69.2 : 139 : 2 : 3.06 : 11.3。

2.2.3 强络合辐解产物的气相色谱-质谱联用(EI-MS)分析 为了确定强络合辐解产物中沸点较低各组分的分子量信息,将乙酸乙酯淋洗液进行了气相色谱-质谱联用分析。由于对钉有强烈络合作用的辐解产物是含有亚硝酸酯基团的中性磷酸酯,在通过分子量推测分子式时,在 TBP 分子的碳链上加入了不同数目的 3 种官能团分子,分别为 TBP—、—ONO—、— CH_3 ,分子量改变分别对应为 264、45、14,采用 Intel fortran 编译器编写的程序进行计算。气相色谱条件同文献[10],由强络合辐解产物的气相色谱图(如图 11)可以看出,强络合辐解产物中沸点较低的物质很多,通过谱库检索只能得出保留时间为 11.29 min 的物质为 TBP,其它物质不能通过检索得出其结构,在此只对其中含量比较大、信号比较强的一种物质进行分析。保留时间为 17.72 min 的物质对应的质谱图示于图 12,其分子离子峰为 362。

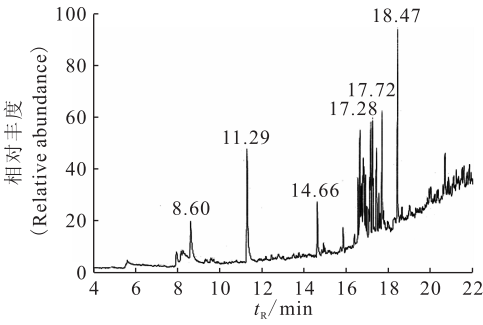


图 11 强络合辐解产物气相色谱图
Fig. 11 Gas chromatographic profiles of complexing agents coordinating with Ru

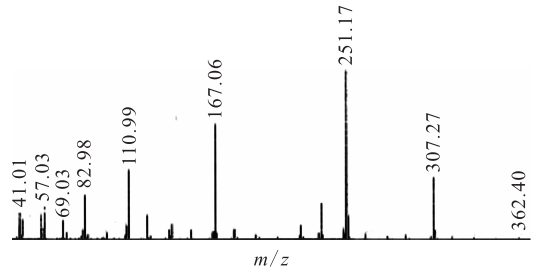
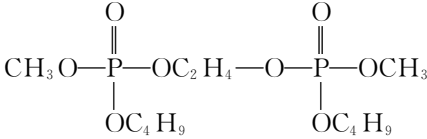


图 12 $t_R=17.72$ min
对应物质的 EI-MS 分析

Fig. 12 EI-MS of the radiolytic products emerged at 17.72 min in the gas chromatogram

通过程序计算,推测其可能的分子式是 2TBP-12C(即 $C_{12}H_{28}O_8P_2$),可能的结构式如下:



2.2.4 强络合辐解产物的液相色谱-质谱联用(HPLC)分析

为了确定强络合辐解产物中沸点较高、难以挥发各组分的分子量信息,对乙酸乙酯淋洗液进行了液相色谱-质谱联用分析,液相色谱条件同文献[10]。由强络合辐解产物的液相色谱图(如图 13)可以看出,其中强度比较大的峰的两种物质的保留时间分别为 2.57 min 和 4.81 min。保留时间为 2.57 min 的物质对应的质谱图示于图 14(a),其 $M-1$ 峰为 1897,其余峰的丰度很小,可认为是杂质峰。保留时间为 4.81 min 的物质对应的质谱图示于图 14(b),其 $M-1$ 峰为 1522,其余

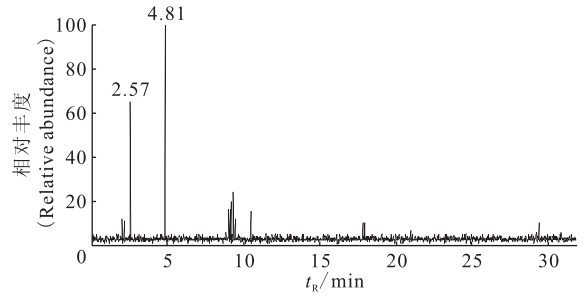
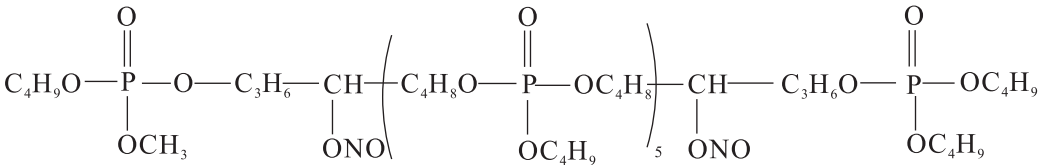
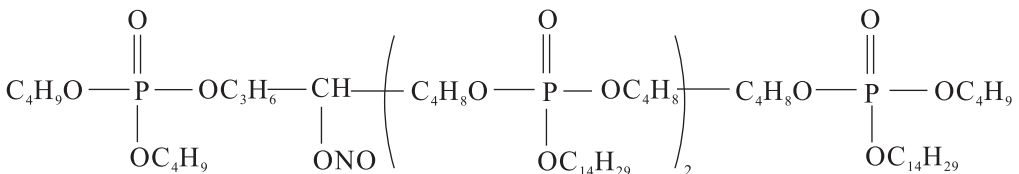


图 13 强络合辐解产物的液相色谱图
Fig. 13 HPLC profiles of complexing agents capable of coordinating with Ru

峰的丰度很小,可认为是杂质峰。可见,强络合辐解产物中存在分子量为 1898 和 1523 的两种高沸点的化合物。通过程序计算,推测其中 $M=1898$ 的化合物可能的分子式是 7TBP+2ONO-3C(即 $C_{81}H_{171}N_2O_{32}P_7$),其可能的结构式如下:



$M=1523$ 的化合物可能的分子式是 4TBP+ONO+30C(即 $C_{78}H_{161}NO_{18}P_4$),可能的结构式如下:



这两种化合物的分子量很大,与辐照 TBP 萃取体系的简单蒸馏实验中推测强络合辐解产物的分子量大、沸点高、难以挥发等结论一致。在文献[10]

中分析辐照 TBP 萃取体系时并未检测出这几种化合物,可能是当时样品并未分离浓缩,其浓度太低,没能检测出来。

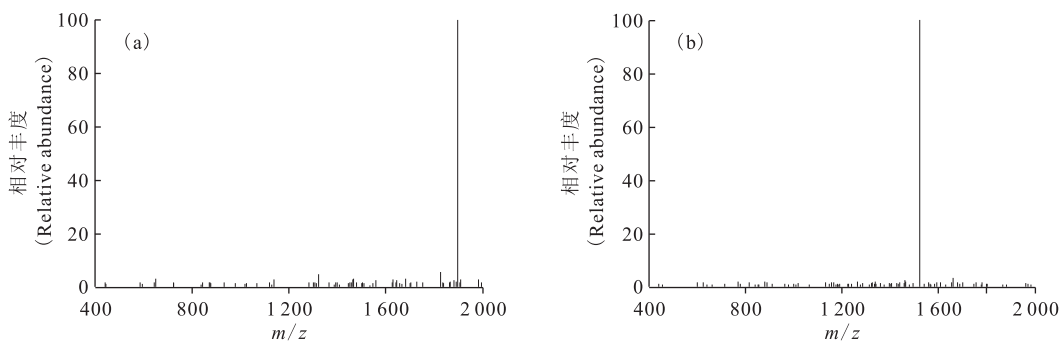


图 14 $t_R=2.57$ min(a) 和 $t_R=4.81$ min(b) 对应物质的 ESI-MS 分析

Fig. 14 ESI-MS of the radiolytic products emerged at 2.57 min(a) and at 4.81 min(b)

3 结论

(1) γ 辐照后的 TBP-正十二烷- HNO_3 首先通过简单蒸馏分离成高沸点馏出液、低沸点馏出液和蒸馏残渣,再将保留钚最强的蒸馏残渣进行萃取分离,分离得到碱萃相、水萃相和中性相,然后将保留钚最强的中性相进行硅胶柱分离,得到保留钚最强的乙酸乙酯淋洗液。

(2) 通过比较乙酸乙酯淋洗液萃钚前后的红外光谱,发现亚硝酸酯由于和钚形成配位,峰位向低波数移动。对钚有强络合的辐解产物主要是带有亚硝酸酯基团的中性磷酸酯。

(3) 对分离后得到的保留钚最强的乙酸乙酯淋洗液进行了气相色谱-质谱联用和液相色谱-质谱联用分析,由分子量进行分子式推测,得出强络合辐解产物中含有 3 种化合物,其中 $M=362$ 的化合物可能的分子式是 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2$, $M=1898$ 的化合物可能的分子式是 $\text{C}_{81}\text{H}_{171}\text{N}_2\text{O}_{32}\text{P}_7$, $M=1523$ 的化合物可能的分子式是 $\text{C}_{78}\text{H}_{161}\text{NO}_{18}\text{P}_4$ 。

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,特此表示感谢。

参考文献:

[1] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子

能出版社,2006:265.

- [2] 黄浩新,侯淑彬. γ 辐照后 TBP-煤油对 RuNO 络合物的萃取行为[J]. 原子能科学技术,1988,22(3):257-262.
- [3] Becker R. Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System 20% vol. Tributylphosphat-Dodekan-Salpetersäure II. Produktanalyse, KFK-1373[R]. German: Karlsruhe, 1973.
- [4] Becker R. Zur Aufkl Rung von Komplexbildenden Radiolyseprodukten des Purex-Systems (20% TBP-Dodekan- HNO_3), KFK-2304[R]. German: Karlsruhe, 1978.
- [5] 宋凤丽,李金英,苏哲,等. 辐照 TBP-正十二烷萃取体系对钚的保留行为[J]. 核化学与放射化学,2011,33(3):148-155.
- [6] 魏根栓,吴季兰. ^{60}Co 辐照磷酸三丁酯形成三聚酸性磷酸酯的研究[J]. 核化学与放射化学,1984,6(3):161-165.
- [7] 黄春辉. 中性磷(膦)类稀土萃合物的结构研究(IV)[J]. 中国稀土学报,1987,5(4):1-8.
- [8] 王世范. 2,2'-(1,4-亚乙二氧基)-二苯甲酰异羟肟酸合铁(III)配合物的合成与结构研究[J]. 华东冶金学院学报,1998,15(3):251-253.
- [9] 杨静武. 苯二酰异羟肟酸及其过渡金属配合物的合成[J]. 天津师范大学学报,2003,23(2):7-9.
- [10] 宋凤丽,李金英,周常新,等. TBP 萃取体系辐解产物的分析[J]. 核化学与放射化学,2011,33(1):12-17.