

30%TBP-煤油-HNO₃体系的 α 辐解行为

Ⅱ. 溶剂辐解生成羰基化合物的规律

苏 哲¹, 李辉波¹, 丛海峰¹, 宋凤丽², 袁洁琼¹,
刘占元¹, 王孝荣¹, 何 辉¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:以分光光度法研究了²³⁸Pu 为 α 源的 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系辐解产物羰基化合物的生成规律, 考察了还原反萃、酸碱洗涤、钚浓度等工艺条件对羰基化合物分析的影响。研究表明:羰基化合物生成量随着 α 辐照剂量率以及吸收剂量的增加而增大, 在剂量率 73.7 Gy/min、吸收剂量 5×10^5 Gy 时, 羰基化合物浓度达到 0.039 mol/L; 吸收剂量在 10^5 Gy 以上时, α 辐照产生的羰基化合物生产量明显高于 γ 辐照; 不同稀释剂对羰基化合物生成量影响不明显。

关键词: α 辐解; ²³⁸Pu; 羰基化合物; 分光光度法

中图分类号: TL271.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)05-0270-05

doi: 10.7538/hhx.2013.35.05.0270

Behaviour of α -Radiolysis of 30%TBP-Kerosene-HNO₃ Extraction System

Ⅱ. Formation of Carbonyl Compounds of Solvent Radiolysis

SU Zhe¹, LI Hui-bo¹, CONG Hai-feng¹, SONG Feng-li², YUAN Jie-qiong¹,
LIU Zhan-yuan¹, WANG Xiao-rong¹, HE Hui¹

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

2. Nuclear and Radiation Safety Center of Ministry Environmental Protection, Beijing 100082, China

Abstract: The property of carbonyl compounds in the extraction system of 30%TBP-kerosene-HNO₃ that irradiated using ²³⁸Pu α -sources were determined by spectrophotometry. And effects of different back-extractant, wash process and plutonium concentration were investigated. Results show that the concentration of carbonyl compounds increases with absorbed dose and dose rate, when absorbed dose is 5×10^5 Gy and dose rate is 73.7 Gy/min, the concentration of carbonyl compounds obtains to 0.039 mol/L. When the radiation dose is less than 10^5 Gy, the concentration of carbonyl compounds in irradiated system by α irradiation is close to by γ irradiation. But when the radiation dose is more than 10^5 Gy, the concentration of carbonyl compounds in system by α irradiation increases more rapid than by γ irradiation.

Key words: α -radiolysis; ²³⁸Pu; carbonyl compounds; spectrophotometry

以磷酸三丁酯(TBP)-稀释剂为萃取溶剂的 Purex 流程是目前世界上唯一商业应用的乏燃料后处理水法流程。溶剂在后处理工艺流程中经过萃取、反萃以及酸碱洗涤等过程再进行循环复用。在上述过程中,尤其是在萃取、反萃过程中溶剂在 α 、 γ 等强辐射与硝酸作用下均会发生辐射降解,从而生成一系列辐解产物。TBP 的辐解产物磷酸二丁酯(DBP)、磷酸一丁酯(MBP)通常可通过酸碱洗涤去除^[1-2],而稀释剂的大多辐解产物(如羰基化合物)却难以通过酸碱洗涤除掉^[3-4],其慢慢累积会降低 TBP 萃取体系的性能,甚至形成 U、Pu 等金属保留,造成 U、Pu 损失。对于溶剂 γ 辐解产物羰基化合物的研究已有报道^[5-6],而关于溶剂 α 辐解产物(DBP、MBP、羰基化合物等)研究的很少^[7-8]。本工作初步研究了 α 辐照溶剂中的羰基化合物生成规律,比较了 α 、 γ 两种辐照方式对羰基化合物生成的影响;探索了有机相中的钚浓度、Purex 流程中的还原反萃、污溶剂复用过程中的酸碱洗涤等条件对羰基化合物分析的影响,为工艺流程中的羰基化合物分析提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

TBP, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

乙醇, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基壬基酮, 比利时 Acros Organics 公司; 实验中使用的其他试剂均为分析纯; Lambda 950 型分光光度计, 美国 PE 公司。

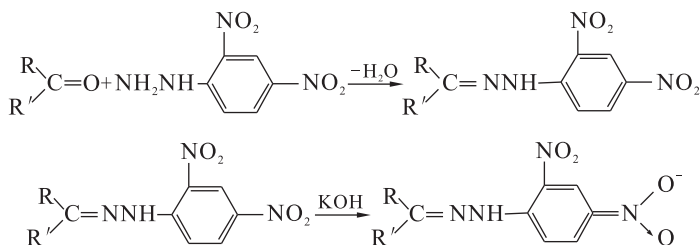
1.2 溶剂的辐照

1.2.1 γ 辐照 30% TBP-煤油与 3 mol/L HNO_3 预平衡 3 次, 将溶剂放置于带磨口塞的玻璃试管中, 在空气气氛中于常温下用 ^{60}Co 源辐照至一定剂量, 用重铬酸钾银剂量计测定辐照点的剂量率, 计算吸收剂量。

1.2.2 α 辐照 30% TBP-煤油经 3 mol/L HNO_3 平衡, 再与含 3 mol/L HNO_3 的 ^{238}Pu 溶液等体积混合, 静置, 辐照至一定时间, 取出少量辐照后溶剂, 用二甲基羟胺-单甲基胍 (DMHAN-MMH) 溶液反萃溶剂中的 ^{238}Pu 。按质量浓度为 1 g/L 的 ^{238}Pu 溶液每分钟吸收的能量为 32.4 J/(L·g) 计算溶剂的吸收剂量^[9]。

1.3 分光光度法分析羰基化合物

1.3.1 基本原理 分光光度法是目前测定羰基化合物的常用方法^[10-11],该方法基本原理:在酸性介质中羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼发生缩合反应,生成相应的苯腙,苯腙进一步与氢氧化钾反应产生酒红色的共轭醌。红色的强度反应了羰基化合物的含量,可用分光光度计进行比色测定。反应式如下:



1.3.2 分析方法 分析羰基化合物的一般过程: 移取一定体积的待测样品于 10 mL 容量瓶中, 加入优级纯乙醇, 使容量瓶中液体总体积为 2.0 mL, 再加入 1 g/L 2, 4-二硝基苯肼溶液 0.80 mL, 在室温下反应 (30 ± 2) min, 用 100 g/L KOH 溶液定容, 溶液几乎为全黑色, 轻摇后立即转呈酒红色, 显色 (12 ± 1) min; 用分光光度计在羰基化合物吸收曲线(图 1)的波谷 490 nm 处进行比色分析。特种煤油是以十二烷为主要成分的直链烷烃混合物, 考虑到烷烃辐解引起的碳原子减少, 选用十一个碳原子的甲基壬基酮为标准物

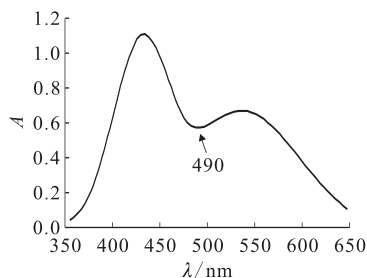


图 1 甲基壬基酮的吸收谱线

Fig. 1 U. V. spectrum of methylnonyl ketone

质^[5],绘制标准曲线,示于图2。根据图2所示拟

合出羰基化合物浓度与吸光度(A)的关系, $c(\text{mol/L})=0.000\ 255\ 2A$, $r^2=0.999\ 2$, 摩尔吸光系数为 $8.71\times 10^3\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

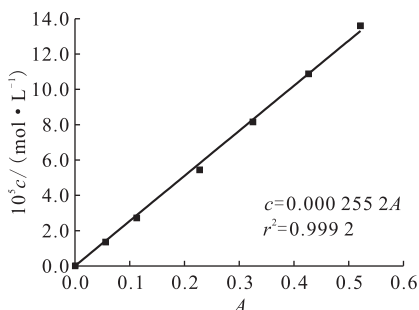


图 2 羰基化合物的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of spectrophotometric determination for carbonyl compounds

2 结果与讨论

2.1 后处理工艺条件对羰基化合物测定的影响

2.1.1 钚浓度对测量的影响 Purex 流程中使用的溶剂经反萃/洗涤过程后难免残留一定量的钚, 因此考察了有机相中钚浓度对羰基化合物分析的影响。 γ 吸收剂量为 $5\times 10^5\ \text{Gy}$ 的含钚溶剂中羰基化合物测量值示于图 3。由图 3 可以看出, 钚 (^{239}Pu) 质量浓度为 $0.000\ 1\sim 0.1\ \text{g/L}$, 测量偏差小于 2%, 说明有机相中的钚对羰基化合物分析几乎没有影响, 可直接进行羰基化合物浓度分析。

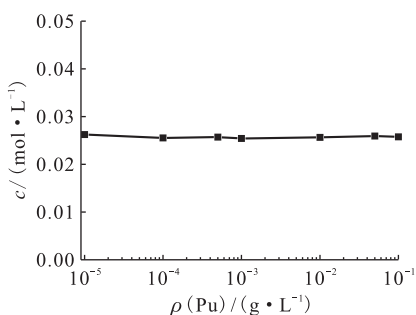
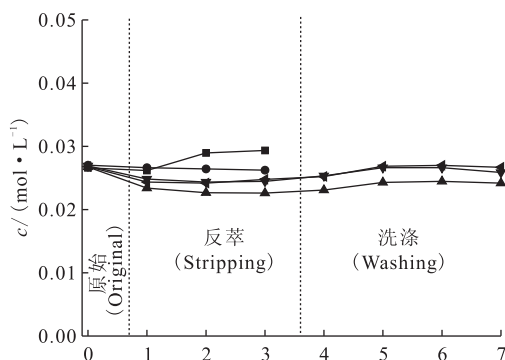


图 3 Pu 质量浓度对分析的影响

Fig. 3 Effect of the mass concentration of plutonium on the concentration of carbonyl compounds

2.1.2 还原反萃过程对测量的影响 后处理流程中常用的反萃剂包括传统还原剂氨基磺酸亚铁($\text{Fe}(\text{SA})_2$)、主流工艺中应用的还原剂 $\text{U}(\text{IV})$ 、先进无盐还原剂 DMHAN、硝酸羟胺(HAN)等, 本实验以 γ 辐照溶剂为对象考察了以上还原反萃剂

对羰基化合物分析的影响。吸收剂量为 $5\times 10^5\ \text{Gy}$ 的 γ 辐照溶剂, 分别用不同的还原剂等体积反萃 3 次, 每次反萃后羰基化合物测量值示于图 4。由图 4 可以看出, 用 $\text{U}(\text{IV})$ 反萃辐照后溶剂, 发现 $\text{U}(\text{IV})$ 被萃取至有机相, 第一次反萃后羰基化合物测量值与原始样浓度接近, 而第二、三次反萃后羰基化合物测量值比原始样高, 通过实验验证了含 $\text{U}(\text{IV})$ 的溶剂与 2,4-二硝基苯酚有明显的显色反应, 说明溶剂中的 $\text{U}(\text{IV})$ 干扰羰基化合物的测定, 需要将 $\text{U}(\text{IV})$ 分离后再以分光光度法测定羰基化合物浓度。 $\text{Fe}(\text{SA})_2$ 三次反萃后羰基化合物测量值偏差小于 2%, 但在系统误差之内, 可认为无影响。经 HAN 反萃 3 次后, 溶剂中的羰基化合物测量值降至原来的 82.7%, 可能由于 HAN 与部分羰基反应所致。DMHAN 反萃洗涤过程与 HAN 趋势一致, 反萃后羰基化合物



横坐标为 0 处对应的原始样中羰基化合物测量值, 横坐标 1—3 分别代表 3 次反萃后的样品羰基化合物测量值, 4—6 为 3 次碱洗、7 为酸洗后的样品羰基化合物测量值 (Abscissa 0 represents the original concentration of carbonyl compounds. Abscissa 1-3 represent the concentration of carbonyl compounds after three times strip. Abscissa 4-6 and 7 represent the concentration of carbonyl compounds after three times wash with sodium carbonate and one time nitric acid wash, respectively)

- — 12.5 g/L $\text{U}(\text{IV})$ -0.1 mol/L HAN (Hydrazine nitrate)-1 mol/L HNO_3 ,
- — 0.5 mol/L $\text{Fe}(\text{SA})_2$,
- ▲ — 0.35 mol/L HAN-0.1 mol/L MMH-0.35 mol/L HNO_3 ,
- ▼ — 0.35 mol/L DMHAN-0.1 mol/L MMH-0.35 mol/L HNO_3 ,
- ◀ — 0.35 mol/L DMHAN-0.1 mol/L MMH-0.35 mol/L HNO_3 -Pu

图 4 不同还原反萃剂的影响

Fig. 4 Effect of different reductant stripping on the concentration of carbonyl compounds

测量值为初始量的 91.6%，而含钚（1.5 g/L ²³⁹Pu）溶剂的 DMHAN 反萃过程曲线（DMHAN-Pu）与不含钚的 DMHAN 曲线基本重合，再次证明了钚在羰基化合物分析中影响较小。

2.1.3 洗涤过程对测量的影响 后处理流程中使用后的溶剂，一般需要进行酸碱洗涤后循环使用。为模拟此过程将 DMHAN、HAN 反萃后的溶剂再进行酸碱洗涤操作，依次用 5% Na₂CO₃ 溶液等体积洗涤 3 次，0.1 mol/L HNO₃ 溶液洗涤 1 次。每次洗涤后羰基化合物测量值示于图 4，由图 4 可以看出，碱洗后羰基化合物测量值有所上升，酸洗后测量值几乎不变。

2.2 辐照后 TBP 萃取体系羰基化合物的含量

2.2.1 α 吸收剂量的影响 辐照剂量率为 73.7 Gy/min 时，α 吸收剂量对 30% TBP-煤油中羰基化合物浓度影响示于图 5。由图 5 可以看出，吸收剂量在 10⁵ Gy 以下，羰基化合物浓度随剂量缓慢增加；10⁵ Gy 以上，羰基化合物浓度随剂量迅速增加，在 5×10⁵ Gy 羰基化合物浓度达到 0.039 mol/L。可能由于在 10⁵ Gy 以下，吸收剂量较低，主要为初级辐解产物（如 DBP、MBP、硝基烷等）的生成阶段，次级辐解产物生成较少；而当吸收剂量大于 10⁵ Gy 以后，足够多的初级产物加速了次级辐解产物（羰基化合物）的生成。

2.2.2 α 与 γ 辐照对比 相同辐照剂量率（20.1 Gy/min）下，α 与 γ 辐照对比示于图 6。由图 6 可以看出，吸收剂量低于 10⁵ Gy 时，α 与 γ 辐照所产生的羰基化合物浓度接近；吸收剂量高于 10⁵ Gy 时，α 辐照产生了更多的次级辐解产物——羰基化合物。可能由于在吸收剂量为 10⁵ Gy 以上，α 与 γ 辐照的线性能量转换值差别才

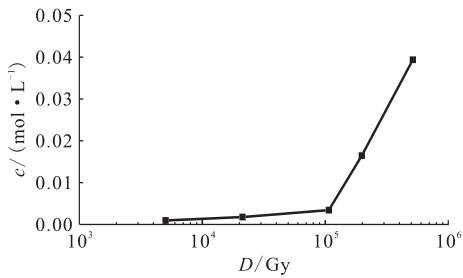


图 5 α 吸收剂量的影响
Fig. 5 Effect of absorbed dose of α irradiation on the concentration of carbonyl compounds

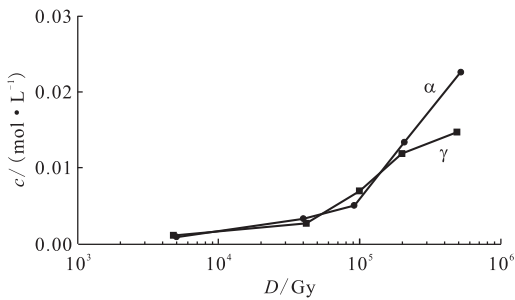


图 6 α 与 γ 辐照对比
Fig. 6 Comparison α with γ irradiation on the concentration of carbonyl compounds

得以体现，α 辐照次级辐解产物增加更为迅速。

2.2.3 剂量率的影响 在吸收剂量分别为 10⁵、5×10⁵ Gy 时，对比研究了 α 与 γ 辐照剂量率对羰基化合物生成的影响，结果示于图 7。由图 7 可以看出，α 与 γ 辐照趋势一致，在吸收剂量为 10⁵ Gy，剂量率对羰基化合物生成影响不明显，而在吸收剂量达到 5×10⁵ Gy 时，随 α/γ 辐照剂量率的升高，羰基化合物浓度显著升高，且相同条件下 α 辐照产生更多的羰基化合物，同样说明了

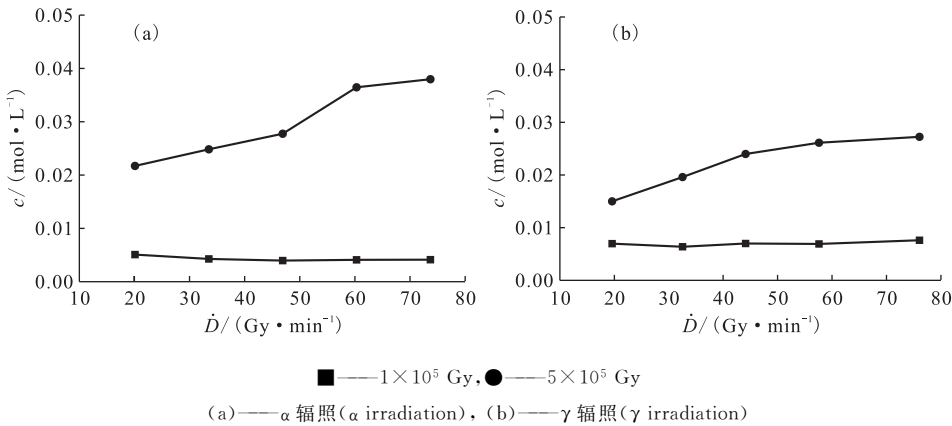
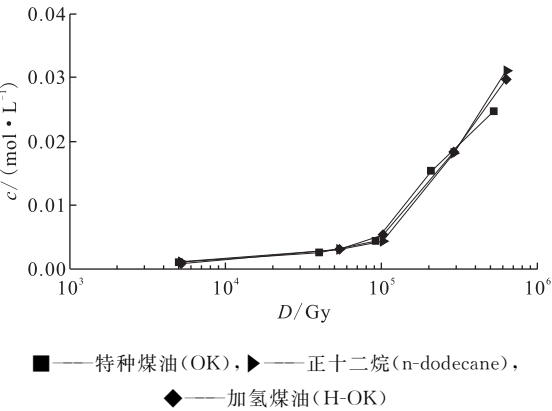


图 7 辐照剂量率的影响
Fig. 7 Effect of absorbed dose rate on the concentration of carbonyl compounds

α 与 γ 辐照线性能量转换值的差异。

2.2.4 不同稀释剂对羰基化合物生成量的影响 考察了不同稀释剂对萃取体系羰基化合物产生量的影响,其中包括特种煤油、正十二烷、加氢煤油等稀释剂,结果示于图 8。由图 8 可以看出,在相同的条件下,3 种稀释剂对羰基化合物生产量影响不明显。



■——特种煤油(OK), ►——正十二烷(n-dodecane),
◆——加氢煤油(H-OK)
 α 辐照样品羰基化合物浓度按 DMHAN-MMH 反萃 3 次后
所剩比例(91.6%)计算得出
(After 3 times strip with DMHAN-MMH,
the value has been calibrated
as the measured concentration of carbonyl compounds
is 91.6% of the original concentration)

图 8 不同稀释剂对羰基化合物的影响

Fig. 8 Effect of absorbed dose on the concentration
of carbonyl compounds in different dilutes

3 结 论

(1) Purex 流程中的还原反萃、污溶剂的复用洗涤等工艺条件对羰基化合物测定有一定的影响:其中 U(IV)反萃、5%Na₂CO₃洗涤等过程会使羰基化合物测量值偏高;Fe(SA)₂反萃、0.1 mol/L HNO₃洗涤过程几乎不影响羰基化合物测量;而 DMHAN、HAN 反萃 3 次后,溶剂中羰基化合物测量值分别降至 91.6%、82.7%;溶剂中 0.000 1~0.1 g/L 范围内的钚对羰基化合物测量几乎无干扰。

(2) 随着 α 辐照剂量的增大,30%TBP-煤油中产生的羰基化合物含量增加,在 5×10^5 Gy 时羰基化合物浓度达 0.039 mol/L;吸收剂量低于

10^5 Gy 时, α 与 γ 辐照效果接近,且剂量率影响较小;吸收剂量高于 10^5 Gy 时, α 辐照会产生更多的羰基化合物,吸收剂量达到 5×10^5 Gy 时,随 α/γ 辐照剂量率的升高,羰基化合物浓度均显著升高;本工作所用 3 种稀释剂对羰基化合物生产量影响不明显。

参考文献:

[1] Tahraqui A, Morris H. Decomposition of Solvent Extraction Media During Nuclear Reprocessing[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(12): 2603.
[2] Lee Y C, Ting G. Determination of Dibutyl and Monobutyl Phosphates in Tributyl Phosphate Kerosene Mixtures by Solvent Extraction and Gas Chromatography[J]. Anal Chim Acta, 1979, 106: 373.
[3] Adamov V M, Andreev V I. Radiolysis of an Extraction System Based on Solutions of Tri-n-Butylphosphate in Hydrocarbon Diluents[J]. Solv Radiochem, 1988, 29: 775-781.
[4] Stieglitz L. Investigation on the Nature of Degradation Products in the System 20vol. % Tributyl Phosphate-Dodecane-Nitric Acid I: Enrichment of Complexing Products and Infrared Study[C]// Proc ISEC-71. 1971: 155-159.
[5] 叶良华. TBP-煤油-HNO₃-UO₂(NO₃)₂ 萃取体系 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] 宋凤丽, 李金英, 周常新, 等. TBP 萃取体系辐解产物的分析研究[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(1): 12-17.
[7] 李辉波, 苏哲, 丛海峰, 等. 30%TBP-煤油-硝酸体系的 α 和 γ 辐照行为[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(5): 281-285.
[8] 丛海峰, 李辉波, 苏哲, 等. 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系的 α 辐解行为 I. 溶剂辐解生成 DBP/MBP 的规律[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(4): 222-227.
[9] 刘金平, 宋鹏, 陈辉, 等. ²³⁸Pu 溶液 α 吸收剂量率的测定[J]. 核化学和放射化学, 2013, 35(3): 156-159.
[10] 邱娟, 崔爱红, 于朋玲, 等. GB-T 6324.5—2008 有机化工产品中羰基化合物含量的测定[S]. 2008: 1-5.
[11] ASTM E411-05. Standard Test Method for Trace Quantities of Carbonyl Compounds With 2, 4-Dinitrophenylhydrazine[R]. US: ASTM, 2005: 1-4.