

# 30% TBP-正十二烷-1N HNO<sub>3</sub>体系中 辐解强络合物性能研究

尹淑瑶 童天真

(原子能研究所)

本实验证明,在辐照30% TBP-正十二烷-1N HNO<sub>3</sub>体系中,对金属有强保留作用的络合剂,除目前文献上普遍认为的二烷基酸性长链磷酸酯外,还存在另一类单烷基酸性长链磷酸酯。它具有比前者更强的对金属的保留能力,不易被碱所洗脱,又容易使萃取体系产生乳化现象,因此它对萃取体系性能的恶化作用大于二烷基酸性长链磷酸酯。用GC-MS测定了这类单烷基酸性长链磷酸酯的分子量,并由此推测出了它们的分子式。

**关键词** 辐解, TBP, 正十二烷, 络合剂, Hf指数。

## 一、引言

30% TBP-正十二烷-HNO<sub>3</sub>体系辐解后,产生具有强络合性质的物质,在过去二十多年中先后提出过四种不同假设<sup>[1-4]</sup>,认为对裂变产物有强络合性质的物质是羟肟酸、硝基烷、羰基物或酸性长链磷酸酯。西德学者<sup>[4]</sup>将上述辐照体系经萃取分离得到水萃相,进行了分析鉴定,得出强络合剂主要为十几个结构类似的二烷基酸性长链磷酸酯的结论。

我们利用自己研制的硅胶薄层分离方法,将水萃物进一步分离得到四种不同组份,并对其中两种对金属有强保留作用的络合剂,进行各种物化性能测定,并用GC-MS联用方法,测得了其分子量,并推测了它们的可能结构。发现上述体系中除存在二烷基酸性长链磷酸酯外,还存在另一类单烷基酸性长链磷酸酯,它对萃取溶剂的危害作用大于前者。

## 二、实验部分

### 1. 试剂和仪器

TBP:北京化工厂出品,三级,按文献[5]方法纯化。正十二烷:进口分装。其他试剂均为分析纯。

GP-1型单道γ谱仪,580 B红外光谱仪,及Finniga 4021型GC-MS仪。

1983年3月29日收到。

## 2. 实验方法

(1) 辐照用 $^{60}\text{Co}$ 源, 用亚铁剂量法测得剂量率为 $1 \times 10^7 \text{rad/小时}$  (辐照在上海原子核所进行)。

(2) 溶液辐照: 30% TBP-正十二烷与等体积 1N  $\text{HNO}_3$  平衡两次, 除去水相, 有机相在有空气存在下用 $^{60}\text{Co}$ 源辐照, 剂量为 $5 \times 10^8 \text{rad}$ 。

(3) 辐照溶液按文献[4]方法萃取分离, 得到碱萃相, 中性相及水萃相。

(4) 薄层色层分离: 薄层板为 $5 \times 20 \text{cm}$ 的硅胶板, 展开剂为以一定比例配成的正丁醇、甲醇、氯仿及醋酸乙酯混合溶剂。

(5) 铪指数测定按文献[6]方法。

(6) 气相色谱条件: 1.5% OV-17/Chromosorb-W-DMCS, 80--100目; 不锈钢柱长2m,  $\phi 3 \text{mm}$ ; 柱温 $170-230^\circ\text{C}$ , 程序升温 $4^\circ\text{C/分}$ ;  $\text{He}$ 为载气。

(7) 质谱条件: Finniga 4021型仪器, 离子源 $250^\circ\text{C}$ , 电子能量 $70 \text{eV}$ ;  $\text{CH}_4$ 为反应气体。

(8) 红外光谱测定: 580B仪器, 样品涂布在 $\text{NaCl}$ 片上, 红外灯下烘干后测定。

## 三、实验结果与讨论

### 1. 各组份的铪指数测定

将30% TBP-正十二烷-1N  $\text{HNO}_3$  辐照体系, 萃取分离<sup>[4]</sup>成碱萃相, 中性相及水萃相三种组份, 分别测定其铪指数, 同时除去水萃相及中性相中的乙醚, 样品在真空烘箱 $50^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重, 由此计算出各组份在样品中之重量百分数, 结果见表1。

表1 各组份重量及铪指数比较

组份名称	重量, 克	重量 %	Hf 指数	Hf 指数 %
中性相	5.9812	68.2	$6.93 \times 10^5$	34.9
水萃相	0.4470	5.1	$9.65 \times 10^5$	48.6
碱萃相	2.3481	27.7	$3.27 \times 10^5$	16.4

由表1数据可见, 水萃相重量只占 $\sim 5\%$ , 而铪指数占 $\sim 50\%$ , 可见对铪有保留能力的强络合剂主要集中于水萃相。此水萃相实际上还是一个混合物, 因此必需在此基础上, 采取进一步分离提纯, 才能对上述辐照体系中存在的未知强络合剂的性能与结构有确切的了解。为此, 我们采用制备薄层色层分离方法, 将萃取分离所得的水萃相, 在薄层板上展开分离, 又得到四个组份, 简称为中性<sub>(1)</sub>、酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>、酸<sub>(4)</sub>。薄层板上之中性<sub>(1)</sub>能用丙酮洗脱, 它在丙酮介质中呈透明液体, 其余三种酸性磷酸酯组份酸<sub>(2)-(4)</sub>则不溶于丙酮, 需用强极性溶剂甲醇才能洗脱, 说明中性<sub>(1)</sub>与酸<sub>(2)-(4)</sub>在性质上是不同的。

### 2. 水萃相薄层分离后各组份性能测定

(1) 红外光谱鉴定 水萃物经薄层分离所得四组份的红外光谱中都存在 $1050 \text{cm}^{-1}$ 的

P—O—C特征峰及 $1280\text{cm}^{-1}$ 的P=O峰,证明它们都属于磷酸酯类化合物。酸<sub>(2)</sub>样品还存在 $1710\text{cm}^{-1}$ 的羰基峰。此外,酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>都有 $3100\text{—}3400\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,表明有OH基存在。

(2)  $R_f$ 值测定 对上述四种组份及几种已知磷酸酯测得的 $R_f$ 值列于表2。

表2 各组份 $R_f$ 值测定

已知磷酸酯	$R_f$ 值	水萃物分离所得组份	$R_f$ 值
TBP	0.94	中性 <sub>(1)</sub>	0.94
HDEHP	0.55	酸 <sub>(2)</sub>	0.58
HDBP	0.36	酸 <sub>(3)</sub>	0.02
H <sub>2</sub> MEHP	0.03	酸 <sub>(4)</sub>	0.24
H <sub>2</sub> MBP	0.02		
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OP}(\text{OH})_2$	0.02		

由表2可见中性<sub>(1)</sub>的 $R_f$ 值与TBP接近;酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>的 $R_f$ 值分别与二烷基磷酸酯HDEHP及单烷基磷酸酯H<sub>2</sub>MBP相近;酸<sub>(4)</sub>的 $R_f$ 值比酸<sub>(3)</sub>大些。从薄层板中可看出中性<sub>(1)</sub>及酸<sub>(2)</sub>的含量最多,酸<sub>(3)</sub>量较少,而酸<sub>(4)</sub>量最少,只在样品用量较大时才能测出。

(3) 铈指数及磷含量测定 为了比较薄层分离所得各组份保留金属的能力,进行了铈指数及磷含量测定,结果见表3。

表3 水萃相分离后各组份相对Hf指数及相对磷含量

组份名称	Hf指数	相对Hf指数, %	相对磷含量, %
中性 <sub>(1)</sub>	315	0.1	25.7
酸 <sub>(2)</sub>	$4.22 \times 10^4$	13.1	49.1
酸 <sub>(3)</sub>	$2.57 \times 10^5$	79.9	15.9
酸 <sub>(4)</sub>	$2.22 \times 10^4$	6.9	9.1

酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>的Hf指数%:P%分别为1:4与5:1,表明虽然酸<sub>(3)</sub>的磷含量比酸<sub>(2)</sub>少~3倍,但其Hf指数%却比酸<sub>(2)</sub>大~6倍,说明酸<sub>(3)</sub>保留金属的能力远大于酸<sub>(2)</sub>。从二者性能上的差异,表明它们结构上存在差别。根据上述实验估计酸<sub>(2)</sub>为具有一个OH基的二烷基磷酸酯,酸<sub>(3)</sub>为具有两个OH基的单烷基磷酸酯。

#### (4) 单烷基磷酸酯与二烷基磷酸酯性能比较

① Hf指数比较 为了验证单烷基磷酸酯对金属的保留能力是否确实大于二烷基磷酸酯,下面测定了几种已知单烷基及二烷基磷酸酯的铈指数并进行比较(见表4)。

由表4可见在同样浓度( $1 \times 10^{-3}M$ )下,单烷基磷酸酯的铈指数比二烷基磷酸酯高三个数量级,而单烷基磷酸酯中又以长链单烷基磷酸酯的铈指数最大,可见在对金属的保留能力上,确实是单烷基磷酸酯大于二烷基磷酸酯。

表4 几种已知磷酸酯的铈指数

样品名称		浓度, $M$	Hf 指数
二烷基磷酸酯	HDEHP	$1 \times 10^{-3}$	812
	HDBP	$1 \times 10^{-3}$	953
单烷基磷酸酯	$H_2MEHP$	$1 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^5$
	$H_2MBP$	$1 \times 10^{-3}$	$2.19 \times 10^5$
	$C_{15}H_{31}OP(=O)(OH)_2$	$3.01 \times 10^{-3}$	$1.19 \times 10^6$
		$1.13 \times 10^{-3}$	$6.19 \times 10^5$
		$1.13 \times 10^{-4}$	$7.92 \times 10^4$
	$1.13 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^3$	

② 用5%  $Na_2CO_3$  洗脱情况比较 下面对已知单烷基及二烷基磷酸酯被5%  $Na_2CO_3$  洗脱能力进行了比较, 以观察这两种磷酸酯被碱洗脱的效率, 见表5。

表5 5%  $Na_2CO_3$  对各类磷酸酯的洗脱率

样品名称	浓度, $M$	Hf 指数		洗脱率, %
		5% $Na_2CO_3$ 洗2次	不洗	
HDEHP	$1 \times 10^{-3}$	237	812	71
HDBP	$1 \times 10^{-3}$	25	953	97
$H_2MBP$	$1 \times 10^{-3}$	106	$2.19 \times 10^5$	99
$H_2MEHP$	$1 \times 10^{-3}$	425	$1.01 \times 10^5$	99
$C_{15}H_{31}OP(=O)(OH)_2$	$1.13 \times 10^{-3}$	138	$8.66 \times 10^5$	98
	$1.13 \times 10^{-4}$	302	$7.92 \times 10^4$	99
	$1.13 \times 10^{-5}$	$2.41 \times 10^5$	$6.19 \times 10^5$	61
	$3.0 \times 10^{-3}$	$6.88 \times 10^5$	$1.19 \times 10^6$	42

由表5可见长链单烷基磷酸酯最不易被碱洗脱。

③ 乳化能力比较 对单烷基磷酸酯及二烷基磷酸酯加5%  $Na_2CO_3$  后产生乳化情况进行了比较, 结果见表6。

表6 各类磷酸酯乳化定性试验

磷酸酯浓度, $M$	HDBP-煤油	30% TBP-煤油中			酸 <sub>(2)</sub> $\sim 5 \times 10^{-3} M$	酸 <sub>(3)</sub> $\sim 5 \times 10^{-3} M$
		HDEHP	$H_2MEHP$	$C_{15}H_{31}OP(=O)(OH)_2$		
$1 \times 10^{-4}$	透明	透明	透明	二相间有一薄层界面物	有明显乳化	乳化严重
$1 \times 10^{-3}$	透明	透明	透明	二相间有明显界面物		
$1 \times 10^{-2}$	透明	管壁上有白色物	二相间有界面物	界面物很多, 有白色物产生		

由表 6 可见各类酸磷酸酯的乳化现象次序为： $C_{15}H_{31}O\overset{O}{\parallel}P-(OH)_2 > H_2MEHP > HDEHP > HDBP$ ，即单烷基磷酸酯比二烷基磷酸酯易产生乳化，单烷基磷酸酯中长链磷酸酯的乳化能力最强，这是因为它的钠盐在水中的溶解度小而不能有效的洗除，因而容易产生乳化。酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>二者进行比较，酸<sub>(3)</sub>的乳化情况比酸<sub>(2)</sub>严重得多，这进一步证实了酸<sub>(3)</sub>的性能与长链单烷基磷酸酯相似。

上述实验证明，单烷基磷酸酯，尤其是长碳链单烷基磷酸酯在保留金属能力、产生乳化及被碱洗脱作用等方面都比二烷基磷酸酯严重与困难。我们分离所得强络合剂——酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>在上述三方面性能上，分别与二烷基及单烷基磷酸酯性能上的差别相一致。因此我们认为在 30% TBP-正十二烷-1N HNO<sub>3</sub> 体系中，辐解产生的强络合剂，除了文献上目前普遍认为存在的二烷基酸性长链磷酸酯外，还存在另一种单烷基酸性长链磷酸酯，虽然它的量比二烷基磷酸酯少，但在后处理工艺中它对体系造成的危害更大。尤其在今后处理高燃耗快堆元件中，当溶剂受到相当高的剂量时，长碳链单烷基磷酸酯的量就占有重要地位，由它所产生的危害性也就更值得予以重视。

### 3. 强络合物酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>结构鉴定

为了进一步证实酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub>的结构，用气相色谱-化学电离质谱联用方法，对色谱分离所得每个组份进行了质谱分子量测定，分析前样品用 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 进行酯化。同时用电子轰击质谱对每个组份进一步确定其结构。分析结果表明，酸<sub>(2)</sub> 样品有质量数为 113 的强峰及 169 的次强峰（见图 1、2）证明它确实为二烷基磷酸酯，其结构式为

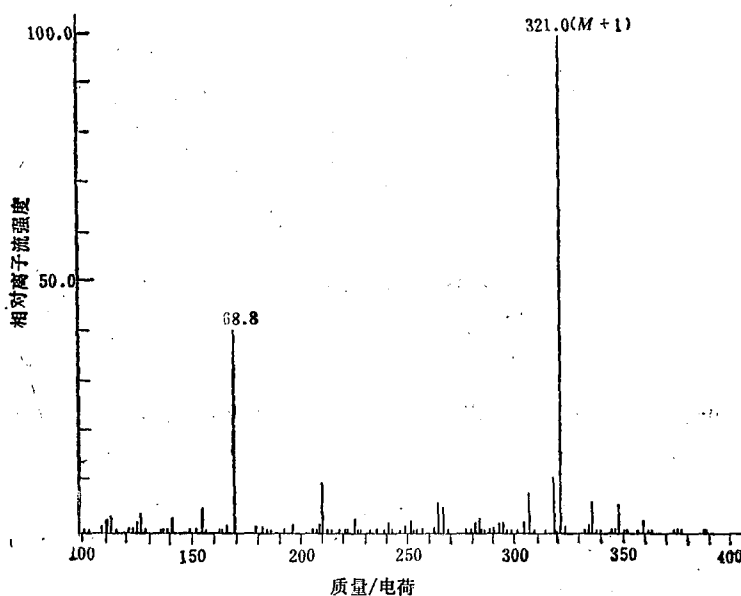
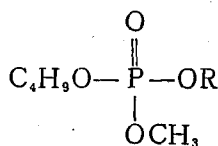


图 1 酸<sub>(2)</sub>样品化学电离质谱图  
 $M.W. = 320$

酸<sub>(2)</sub>样品中测得下面几种化合物及其分子量 (*M.W.*):

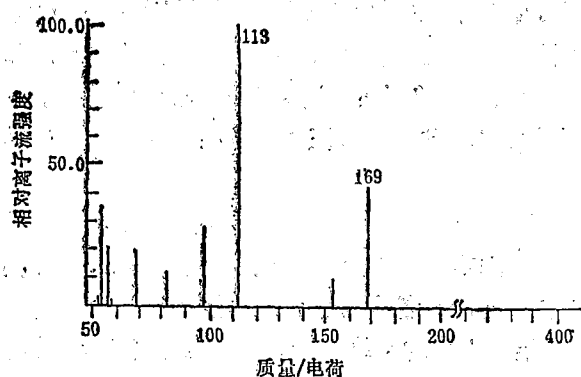
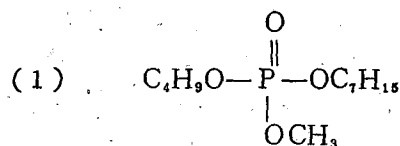
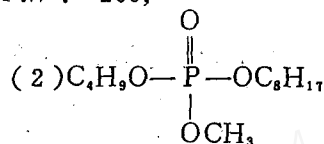


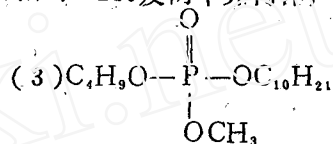
图2 酸<sub>(2)</sub>样品电子轰击质谱图  
*M.W.* = 320。



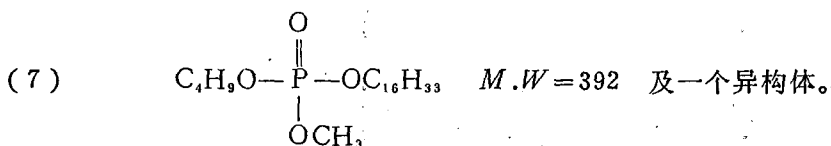
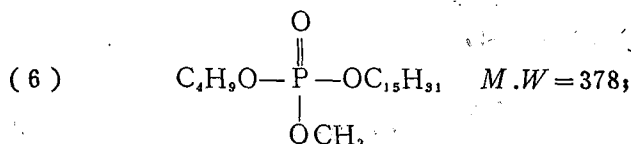
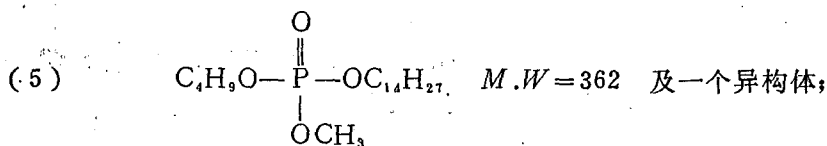
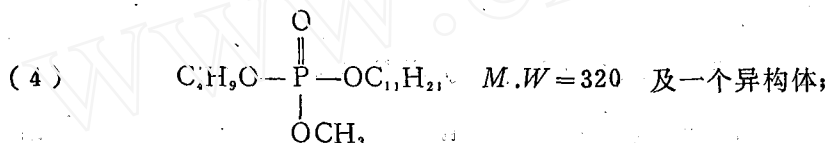
*M.W.* = 266;



*M.W.* = 280及两个异构体;

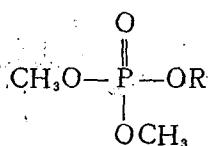


*M.W.* = 308;



此外,在保留时间较短处出现*M.W.* = 228的峰,结构分析证明它为  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{array}$  脂肪酸化合物。

酸<sub>(3)</sub>样品分析结果见图3、4,表明有质量数为127及109的强峰与次强峰,证明它确为单烷基磷酸酯,其结构为



酸<sub>(3)</sub>中测得下面几种化合物及其分子量;

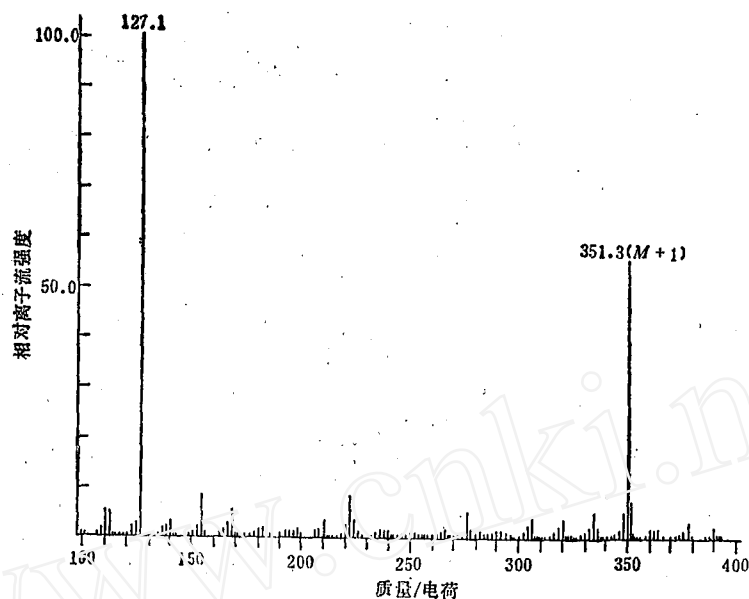


图3 酸(3)样品化学电离质谱图  
 $M.W. = 350$ 。

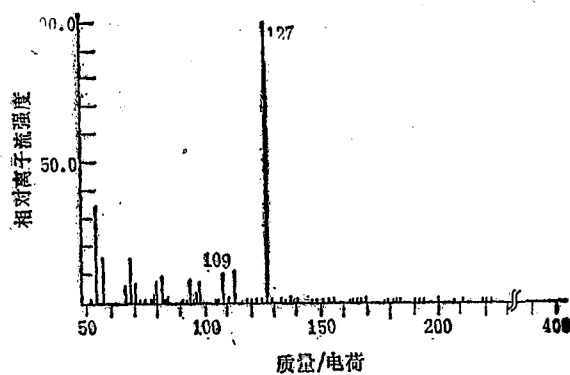
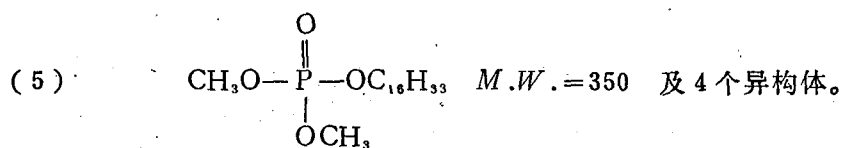
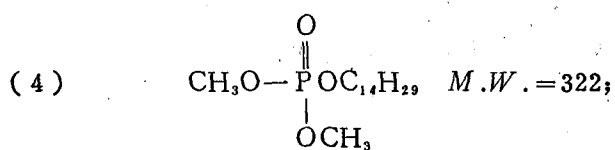
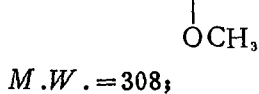
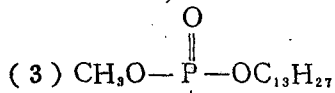
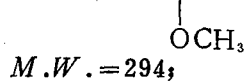
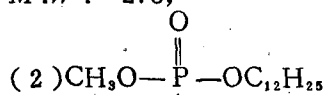
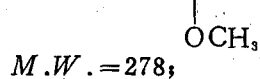
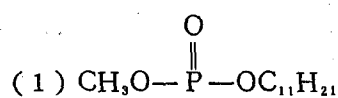


图4 酸(3)样品电子轰击质谱图  
 $M.W. = 350$ 。

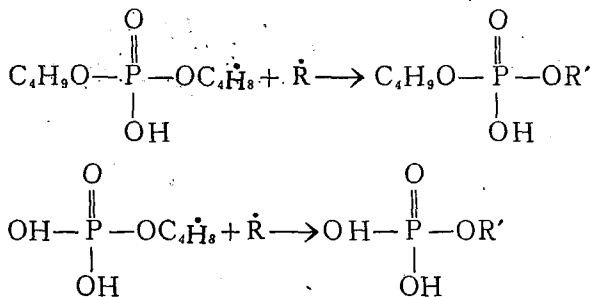
西德学者<sup>[1]</sup>报道的水萃物的质谱分析结果中未测得单烷基磷酸酯, 其色谱图中 20 个峰

位, 已测出分子量的有11个, 并认为它们都属于二烷基磷酸酯化合物  $C_4H_9O-P(=O)(OCH_3)-OR$ ,  
 $R=C_5-C_{14}$ , 分子量由 238—364。其中  $R=C_{7,8,10,11,14}$  几种化合物, 在我们酸<sub>(2)</sub>样品的质谱分析  
 中也证实了它们的存在; 此外西德学者的分析中也有保留时间短的脂肪酸  $RC(=O)OCH_3$   
 存在, 证明在酸<sub>(2)</sub>样品中除了主要为二烷基磷酸酯外, 还混有少量脂肪酸类化合物 (它对保  
 留不起作用)。这可能就是在红外光谱分析中, 发现有  $1710\text{cm}^{-1}$   $C=O$  吸收峰的原因, 而  
 酸<sub>(3)</sub>样品红外光谱无羰基吸收峰出现, 质谱鉴定中也无这种化合物结构存在, 二者结果相一  
 致。

#### 4. 强络合物生成机理的探讨

关于 TBP-溶剂体系辐解生成对金属有保留的强络合剂结构, 至今仍有不同的假设与观  
 点, 对其可能的结构尚未最后确定, 因此文献上对其生成机理尚无详细报道。

我们所研究的体系中除 TBP 外, 还有正烷烃 (十二烷) 存在, 烃类在有氧存在下被辐照  
 时会产生辐射氧化作用, 在一系列反应过程中产生大量烃类自由基 ( $\dot{R}$ ), 因此在辐照 TBP-  
 正十二烷- $HNO_3$  体系中, 有活性物质 TBP、正十二烷的激发分子、离子及其自由基等; 初  
 级产物有 HDBP、 $H_2MBP$ 、羰基物、硝基物、羧酸等。根据 GC-MS 分析证明酸<sub>(2)</sub>、酸<sub>(3)</sub> 为  
 具有长链的酸性磷酸酯, 而羰基物、硝基物等对金属无络合能力, 因此我们初步认为在 TBP-  
 正十二烷- $HNO_3$  辐照体系中, 对金属有保留作用的强络合剂——二烷基及单烷基酸性长链  
 磷酸酯, 可能是通过初级产物 HDBP,  $H_2MBP$  产生的自由基及  $\dot{R}$  自由基反应而生成的。



上式中的  $R'$  包括碳数大于 7 的烷烃及其异构体, 以及具有双键的烯烃等。

## 四、结 论

30% TBP-正十二烷-1N  $HNO_3$  体系辐解生成的强络合剂, 除存在文献上所报道过的二  
 烷基酸性长链磷酸酯外, 实验表明还存在另一种单烷基酸性长链磷酸酯, 它比前者易产生乳  
 化, 对金属的保留能力大, 又不易被  $Na_2CO_3$  所洗脱, 因此它在后处理工艺中的危害性大于  
 二烷基酸性长链磷酸酯。当体系吸收剂量较大时, 由 DBP、MBP 生成的长链酸性磷酸酯就



占有重要地位, 这一点对于后处理工艺来说是值得重视的, 尤其是在处理高燃耗的快堆元件时, 萃取溶剂所受到的剂量是相当高的, 由此而产生的永久性损伤也就比较严重。所以在今后寻找新的净化溶剂方法中, 必需考虑到清除长链单烷基磷酸酯的方法, 才能起到有效净化溶剂的作用。

致谢: 本工作的 GC-MS 分析由感光所康志泉同志协助进行。质谱鉴定及谱图解析由化学所方一苇同志协助, 红外光谱由本所顾振芳同志协助, 在此谨致感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] C. A. Blake et al., *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 626 (1963).
- [ 2 ] E. S. Lane, *ibid.*, 17, 620 (1963).
- [ 3 ] L. Stieglitz. *Proc. ISEC-71*, 155 (1971).
- [ 4 ] R. Becker et al., *KFK-1373* (1973).
- [ 5 ] K. Alcock et al., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 39 (1956).
- [ 6 ] 尹淑瑶等, *科技*, 4, 358 (1980).

## STUDY ON PROPERTIES OF STRONG COMPLEXING COMPOUNDS IN IRRADIATED 30% TBP-DODECANE- 1*N* HNO<sub>3</sub> SYSTEM

YIN SHUYAO TONG TIANZHEN

(*Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing*)

### ABSTRACT

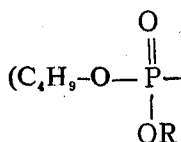
The nature and structures of strong complexing compounds formed during the irradiation of 30% TBP-dodecane-1 *N* HNO<sub>3</sub> with a dose of 500 Mrads in a <sup>60</sup>Co facility at a dose rate of 1 × 10<sup>7</sup> rads/h are studied by means of TLC, IR and gas chromatography-mass spectrometry.

The results of TLC indicate that there are four phosphates components in the phase of water extraction: one neutral phosphate (called neutral (1)) and three acidic phosphates (called acid (2), acid (3) and acid (4) respectively). It is found that the value of Hf index of neutral (1) is so small, and the amount of acid (4) is so insignificant, that the determination of various properties only of acid (2) and acid (3) are carried out.

IR spectra of acid (2) and acid (3) show vibration characteristic for P=O, P-O-C, P-OH and alkanes, indicating that the products investigated are derivatives of phosphates.

Determination of Hf index indicates that the hafnium complexing ability of acid (3) is larger than acid (2). Acid (3) is difficultly scrubbed by 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution and it easily induces emulsion and interface compounds. In spite of the fact that the amount of acid (3) is much less than acid (2), it plays a much worse role in the deterioration of solvent properties than acid (2). Identification by MS of acid (2) shows intensive peaks at mas

numbers of 169, 113, which indicates the similarity of the structure acid (2) to dialkylphosphate



mass numbers 127, 109, which indicates the similarity of the structure of acid (3) to mono-

alkylphosphate ( $\text{HO-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P-OH)}\text{-OR}$ ), which has not been described in the literature at present.

GC-chemical ionizing MS and GC-electronic ionizing MS identification are applied in order to obtain molecular formula and molecular weight. Before analysis the samples are methylated by means of  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

Analysis of acid (2) indicates that there are seven dialkyl long chain acidic phosphates. In acid (3) there are five monoalkyl long chain acidic phosphates.

Finally a mechanism for the formation of the strong complexes acid (2) and acid (3) through radicals of HDBP,  $\text{H}_2\text{MBP}$  and  $\dot{\text{R}}$  is proposed.

**Key words** Degradation, TBP, Dodecane, Complexing agent, Hf index.

(上接封三, Continued from inside back cover)

Radiolytic Products of  $\text{K}^{14}\text{CN}$  Solutions by Paper Chromatography 5 (2) 159

Sun Yongjun, Tian Weizhi, Xiao Jiazui, Zhou Yuzhen

Multielemental Neutron Activation Analysis of an Apollo-17 Lunar Mare Basalt Sample Using Instrumental and Radiochemical Methods 5 (2) 167

Ouyang Rongtian, Yuan Chuanming, Li Qianren

Indirect Determination of Thorium Using Cupric Ion Selective Electrode 5 (2) 186

Yin Jinyao, Sun Zhufang

Study and Application of Complex Cation Selective Electrode for Determination of Uranium 5 (2) 188

Lin Cansheng, Zhu Guohui, Ping Peizhen  
Radiochemical Determination of Burnup of Nuclear Fuel with  $^{137}\text{Cs}$  as Monitor 5 (3) 233

Qin Dafang, Jia Shuyuan

Direct Determination of Uranium in Technological Solution Containing Plutonium by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence 5 (3) 243

Jiang Shufu, Jiang Hongming, Hu Xuguang  
A Spectrophotometric Study of Uranium-Chromazurol S-Triton X-100 Ternary Complex Compound 5 (4) 291

Yu Yufu, Tang Jingjuan, Ye Minglu  
A Study on Extraction of Thorium with PMBP-Loaded Polyurethane 5 (4) 314