

三辛基氧化膦辐解乳化性质的研究

瞿波 兰萍 吴季兰 王文清 林继龙

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 为了探讨三烷基氧化膦(TRPO)辐射乳化的原因及解决的办法,以三辛基氧化膦(TOPO)为TRPO的模型,对TOPO的 γ 辐解进行了研究。被辐照样品溶于环己烷后,用5%的 Na_2CO_3 和三蒸水萃取分离TOPO的辐解产物。在水萃过程中出现了乳化现象。乳化程度与体系的吸收剂量和pH值有关,随吸收剂量的增大而增大。辐解产物的总G值随吸收剂量的增大而减小。同时,对乳化物的结构分析表明,引起乳化的物质可能主要为TOPO与次磷酸及其酯组成的寡聚物。

关键词 TOPO, γ 辐解, 萃取, 乳化现象, 寡聚体

中图分类号 TL283

在核燃料后处理过程中,乳化现象是一个迫切需要解决的问题。乳化现象的出现,使萃取分离极为困难。乳化物的生成,常对萃取剂造成永久性损伤^[1]。我国研究工作者发现三烷基氧化膦(TRPO)对锶系元素具有优良的萃取性能^[2,3]。文献[4]报道,磷酸三丁脂(TRPO)比相应的磷酸酯具有更好的金属离子络合性和辐射稳定性,因而是一种颇具开发潜力的高放废液后处理的萃取剂。文献[5-7]仅对TRPO的辐射稳定性进行了初步研究,且忽视了对乳化现象的研究。对TBP的 γ 辐解产生的乳化现象曾有较多的报道^[8-10]。文献[11]对TBP γ 辐解的乳化现象进行了研究,分离得到一种强络合酸性产物。文献[12]对其结构的鉴定分析表明,该络合物主要是TBP·TBP·磷酸二丁脂(DBP)三聚体,并对其性质及萃取行为进行了研究。本工作以TOPO为TRPO的模型,进一步研究了TOPO固体 γ 辐解萃取分离过程中的乳化现象。

1 材料和 方法

1.1 试剂

TOPO,分析纯,Aldrich;其余试剂均为分析纯,未经进一步纯化而直接使用。水为三蒸水。

1.2 辐照条件

样品的辐照用北京大学技术物理系⁶⁰Co γ 源,剂量率由硫酸亚铁剂量法标定,取 $G(\text{Fe}^{3+})=15.5, \epsilon_{305}^{2200} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.3 分析方法和仪器

由于辐解产物的酸性较弱,吸收剂量较小时,用滴定的方法来测定酸性产物的产率不够灵敏,用pH计测定酸度的方法误差更大。因此,本实验采用检测磷元素的方法^[13]。红外光谱在美国Perkin-Elmer公司的PE683型红外分光光谱仪上测定;pH值由821型袖珍数字pH离子计测得。碳、氢含量由中国科学院化学研究所分析。

核科学基金(H7196NY002)资助

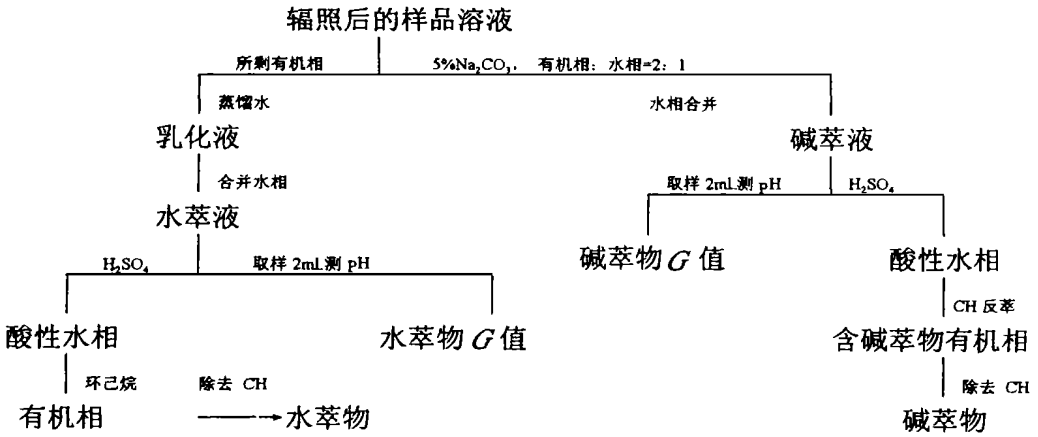
第一作者:瞿波,男,1970年2月出生,2001年毕业于北京大学,博士,无机化学专业

联系人:吴季兰 收稿日期:初稿2000-06-28, 修回2000-08-07

2 结果和讨论

2.1 主要辐解产物的分离与乳化现象

固体样品经辐照后溶于 40mL 环己烷(CH)中,按以下流程先后用 5%Na₂CO₃,水萃取分离。



所得辐解产物的 G 值与萃取次数的关系曲线见图 1 和图 2。

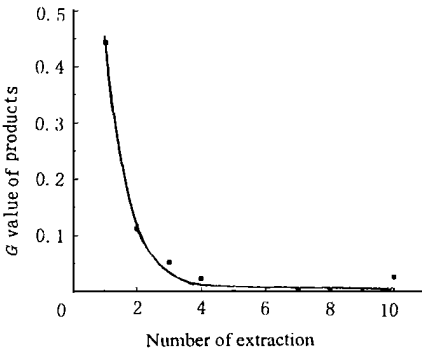


Fig. 1 Numer of extraction
Dose:920kGy

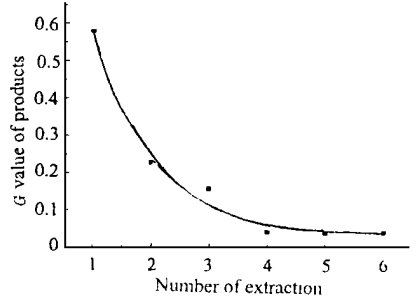


Fig. 2 Number of extraction
Dose:920kGy

在碱萃过程中,分层迅速而清晰。TOPO 辐解酸性产物能被 Na₂CO₃ 水溶液萃取,经 5 次或 6 次碱液萃取后,碱水相磷值已达到本底水平,8 次萃取基本上能将酸性产物分离出来。但随后用水洗涤有机相时,发生了乳化现象,分层很慢,需较长时间静置才能见到明显的相界面,静置时间随水洗次数的增加而增大(见表 1)。

Tab.1 The times needed to reach evident demixion in the process of water extraction (min)

	Number of times							
	1	2	3	4	5	6	7	8
t/min	2	7	9	15	25	24	20	19

Dose:920kGy

我们测得了其中两个乳化样品在水洗有机相过程中水洗液的 pH 值的变化如表 2 所示。在此过程中,体系 pH 值逐渐趋近于 7,从而导致了静置分层时间的延长。

Tab-2 The pH values of aqueous phase of two emulsifying samples in the process of water extraction

	First, 3 times	4th times	5th times	6th times	7th times	8th times
Sample 1	9.59	8.12	7.83	7.34	7.48	7.16
Sample 2	9.70	8.18	7.97	7.26	7.46	7.28

Dose of sample 1 is 1200 kGy, Dose of sample 2 is 1600kGy, Both air saturated

如辐照样品先直接水洗,其酸性产物的 G 值及水洗液的 pH 变化如表 3 所示。水洗液的 pH 值在 2-4 之间,而未辐照的 TOPO 直接水洗,水洗液的 pH 值约为 7,说明辐解产物呈酸性。在辐照后的 TOPO 的甲醇溶液电位滴定实验中,发现电位变化缓慢,无明显突跃,表明产物的酸性很弱。直接水洗的整个过程中都没有乳化现象发生,说明水洗产生乳化的前提是必须先碱洗。碱洗时,水相钠离子浓度较高,由于盐析作用,使较长碳链的弱酸性辐解产物的钠盐进入有机相^[12],在随后的水洗过程中,一部分钠盐又进入水相,正是由于它的作用,使得水洗时发生了乳化现象。

Tab-3 The values of pH and G of aqueous phase in the process of extraction with distilled water directly after irradiated

	Number of times										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
G	0.044	0.033	0.0046	0.034	0.039	0.024	0.002	0.008	0.011	0.023	0.017
pH	2.91	3.06	3.17	3.22	3.28	3.34	3.41	3.44	3.52	3.58	3.59

Dose = 7×10^5 Gy, Air saturated

乳化现象与吸收剂量的关系如表 4 所示。碱萃物的 G 值随吸收剂量的加大而明显减小,水萃物的 G 值由于乳化的影响而呈现不规则的变化,然而,其辐解产物的总 G 值随吸收剂量的增大而减小。同时,吸收剂量越大,生成的乳化物质的量就越多,乳化就越剧烈。乳化物质的 G 值在 0.9-1.6 之间,而魏根栓等的工作^[12]得到 TBP 辐解产生的乳化物的 G 值仅为 0.1,说明 TOPO 辐解产物的乳化现象比 TBP 严重得多,这与 TOPO 结构中具有较长的碳链相一致,也进一步说明了乳化物质是长链的含磷弱酸性辐解产物的钠盐。

Tab-4 G values of acidic products and the dependence of emulsification extent on dose absorbed

	D/kGy					
	97.9	290	590	920	1200	1600
G products extracted with basic solution	1.19	0.95	0.89	0.65	0.38	0.42
G products extracted with water	1.42	1.58	0.95	1.1	1.2	1.3
Emulsification after 6 times water extraction	Disappeared		Weakened		Violent	

另外,我们用冲淡法对乳状液类型进行了研究,结果表明本体系乳状液为 O/W 型。在乳化体系中加入几滴 5% Na_2CO_3 (pH=13) 或浓 H_2SO_4 (pH 为 1-2) 振摇后静置,立即出现清晰分

层的两相, 乳化消失。进一步研究表明, $\text{pH} > 12$ 时无乳化现象, 洗去乳化活性物质的最佳 pH 值为 10–11。

2.2 乳化物的结构鉴定

2.2.1 红外光谱分析 碱萃物和水萃物的显微红外光谱如图 3、4 所示。碱萃物与水萃物的 IR 谱比较, 都具有 2950cm^{-1} 、 920cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 附近的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1465cm^{-1} 、 1411cm^{-1} 、 1378cm^{-1} 分别为 ρ_{CH_2} 、 δ_{CH_2} 和 δ_{CH_2} 的峰, 720cm^{-1} 附近为碳链骨架振动吸收峰; 1710cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 特征 IR 峰; 1140cm^{-1} 的 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰和 966cm^{-1} 的 $\text{P}-\text{OH}$ 吸收峰, 表明具有 $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ 的结构单元; $1000-720\text{cm}^{-1}$, 尤其是 880cm^{-1} 附近的弱峰可能是 $\nu_{-\text{O}-\text{O}-}$ 的吸收峰, 说明有过氧化物生成。

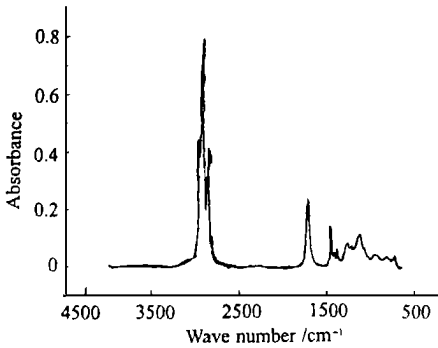


Fig. 3 IR spectra of products extracted with 5% Na_2CO_3
Dose: 920kGy, Air saturated

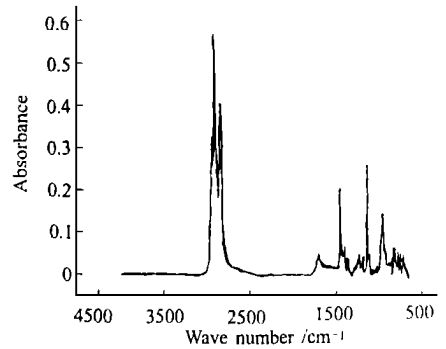


Fig. 2 IR spectra of products extracted with water
Dose: 920kGy, Air saturated

除以上共同点外, 它们的 IR 谱还有极大不同。在碱萃物的红外光谱中, $\text{P}-\text{C}$ 吸收峰中 776cm^{-1} 和 757cm^{-1} 的峰消失, 同时 821cm^{-1} 附近的峰减弱, 表明碱萃物以长链次磷酸为主。而水萃物红外光谱中又出现 821cm^{-1} 、 776cm^{-1} 、 757cm^{-1} $\text{P}-\text{C}$ 吸收峰, 说明水萃物中, 除了次磷酸结构单元外, 还包括 TOPO 的结构单元。此外, 在水萃物中 966cm^{-1} 为强峰, 表明还存在 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 结构^[14], 这表明水萃物可能是次磷酸及其酯与 TOPO 组成的寡聚体。这与文献 [10] 对 TBP γ 辐解乳化物鉴定为 2TBP·DBP 的研究结果相类似。

2.2.2 元素分析 碱萃物、水萃物的 C、H 含量由中国科学院化学研究所元素分析仪测定, P 含量用钼蓝法测定。测出碱萃物各元素百分含量为: $\text{C}=72.2$, $\text{H}=12.3$, $\text{P}=8.7$, $\text{O}=6.8$, 计算得实验式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{PO}_{1.7}$, 这与次磷酸 $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{PO}_2$ 相近; 测出水萃物各元素百分含量为 $\text{C}=70.4$, $\text{H}=12.6$, $\text{P}=6.0$, $\text{O}=11.4$, 计算得实验式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{65}\text{PO}_{3.68}$, 但乳化物的结构比较复杂, 有待于进一步研究。

综上所述, 碱萃物主要是次磷酸, 部分还含有羰基和过氧化物结构, 而水萃物以次磷酸及其酯与 TOPO 组成的寡聚体为主, 部分寡聚体还含有羰基和过氧化物结构。

3 结论

TOPO γ 辐解产生含磷酸性乳状物质, 经分析鉴定为次磷酸与 TOPO 等组成的寡聚体, 它的生成使在水洗有机相的过程中发生了乳化。乳化程度与体系吸收剂量和 pH 值有关, 随吸收剂量的增大而增大, 而辐解产物的总产率随吸收剂量的增大而减小。同时, TOPO 辐解产生的乳状物质的 G 值大于 1, 远大于 TBP 的 0.1。

参 考 文 献

- 1 Bur J G. *Radiat Res*, 1955, **8**:214—221
- 2 梁俊福, 张伟, 焦荣洲等. 核化学与放射化学, 1982, **4** (3):129—138
LIANG J F, ZHANG W, JIAO R Z *et al.* *J Nucl Radiochem*, 1982, **4** (3):129—138
- 3 焦荣洲, 杨大助, 张维博. 核科学与工程, 1995, **15**(1):92—96
JIAO R Z, YANG D Z, ZHANG W B. *Nucl Sci Eng*, 1995, **15**(1):92—96
- 4 盛怀禹, 何永海, 王执中 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, **7**(2):42—49
SHENG H Y, HE Y H, WANG Z Z *et al.* *J Radiat Res Radiat Proc*, 1989, **7**(2):42—49
- 5 钟广义, 焦荣洲, 梁俊福 等. 核科学与工程, 1998, **18**(2):153—159
ZHONG G G, JIAO R Z, LIANG J F. *Nucl Sci Eng*, 1998, **18**(2):153—159
- 6 冯孝贵, 梁俊福, 宋崇立 等. 核化学与放射化学, 1998, **20**(2):96—102
FENG X G, LIANG J F, SONG C G *et al.* *J Nucl Radiochem*, 1998, **20**(2):96—102
- 7 Wagner R M, Kinderman E M. AECU—4054, 1959
- 8 Cathers G I. *PUAE*, 1955, **7**:490—521
- 9 Blake A C. *Nucl Sci Eng*, 1963, **17**:626—637
- 10 Healy T V. IAEA—SM—207/23, 1977
- 11 朱建华, 张钰华, 魏根栓 等. 核科学与工程, 1982, **2**(4):343—350
ZHU J H, ZHANG Y H, WEI G S *et al.* *Nuclsci Eng*, 1982, **2**(4):343—350
- 12 魏根栓, 吴季兰. 核化学与放射化学, 1984, **6**(3):161—165
WEI G S, WU J L. *J Nucl Radiochem*, 1984, **6**(3):161—165
- 13 兰州大学等编, 有机微量定量分析, 1978, 214—217
Lanzhou University, Shanghai Medical Institute of the Chinese Academy of Science. *Organic Micro—Quantitative Analysis*. Beijing: Science Press, 1978, 214—217
- 14 Kosolapoff G M, Maier L. *Organic Phosphorus Compounds*, Vol.7. New York: Wiley—Interscience, 1976. 107

A STUDY ON THE EMULSIFICATION PROPERTY OF THE γ RADIOLYSIS OF TOPO

QU Bo LAN Ping WU Jilan WANG Wenqing LIN Jilong
(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

ABSTRACT Trioctyl phosphine oxide (TOPO) was used as the model of TRPO and its γ radiolysis was studied. The irradiated samples were dissolved in cyclohexane (CH), then extracted with 5% Na_2CO_3 and subsequently extracted with distilled water. Emulsification appeared in the process of water extraction. The extent of emulsification depended on the dose absorbed and pH of the system. It increased with the increasing of the dose absorbed, but the total G value decreased. The structures of radiolysis products were identified by IR spectra, UV spectra and element analysis. The results demonstrated that it was the oligomer of TOPO, phosphinic acid and its ester that induced emulsification.

KEYWORDS TOPO, γ radiolysis, Extraction, Emulsification, Oligomer

CLC TL283