

γ 辐照对磷酸三异戊酯 (TiAP) 萃取铀 (VI) 的性能影响

程倩¹ 张晓岚² 包伯荣¹ 吴明红² 叶国安³ 张先业³

¹ (上海大学理学院 上海 200436)

² (上海大学环境化学学院 上海 200072)

³ (中国原子能科学研究院放射化学研究所 北京 102413)

摘要 研究了 γ 辐照纯磷酸三异戊酯 (TiAP) 和用不同稀释剂稀释后的 TiAP 对萃取铀 (VI) 的性能的影响以及酸洗和碱洗 γ 辐照纯 TiAP 有机相对萃 U (VI) 性能的恢复。实验主要考察了辐照情况下吸收剂量、酸度、稀释剂的影响。研究表明, 和 TBP 相比, 该萃取剂有较好的辐照稳定性, 纯萃取剂在吸收剂量达到 50kGy 时, 对 U (VI) 的萃取分配比才有所上升。而 TBP 的辐照分解剂量为 1kGy。为了探讨稀释剂的影响, 考察了 γ 射线对用不同稀释剂稀释后的 TiAP 进行辐照后对萃取 U (VI) 的影响, 发现在煤油中辐照对 TiAP 萃 U (VI) 性能的影响较小; 在 1, 2-二氯乙烷中影响最大。试验表明, 用 10% Na_2CO_3 洗涤辐照有机相可以降低辐照对萃 U (VI) 的影响。

关键词 γ 辐照, TiAP, 溶剂萃取, 铀 (VI)

中图分类号 O645.16

磷酸三丁酯 (TBP) 是核燃料后处理流程中广泛应用的萃取剂, 尽管 TBP 有较好的萃铀能力, 但是 TBP 也有很多的缺点, 比如 TBP 在水中溶解度大; 用直链烷烃化合物作稀释剂时, TBP 萃取较高浓度的 Pu (IV) 和 U (VI) 时, 容易达到饱和, 出现三相; TBP 的辐照降解产物有害等^[1], 这些缺点对工艺流程有一定的影响。从 80 年代起, 磷酸三异戊酯 (TiAP) 开始受到重视, 和 TBP 相比, 它在水中溶解度小, 用直链烷烃作为稀释剂萃取 Pu (IV) 和 U (VI) 不易出现三相, 而且很快达到萃取平衡。文献[2]对磷酸三异戊酯萃取 U (VI) 的性能进行了一些研究, 发现磷酸三异戊酯和 TBP 一样对 U (VI) 有较好的萃取性能, 有望成为工业上能代替 TBP 的一种萃取剂。本工作在此基础上, 研究了 γ 射线辐照对 TiAP 萃取 U (VI) 的性能影响, 这对 TiAP 的工业应用具有很重要的意义。

1 材料和方法

1.1 试剂

TiAP (由中国原子能研究院放射化学研究所提供); 240 # 煤油 (辽宁锦州化工厂提供, 使用前经蒸馏, 收集 130—142℃沸程馏分); 硝酸铀酰, 分析纯 (中国制造); 硝酸, 偶氮胂 (III), 2, 4-二硝

基苯酚, 氢氧化钠, 均为分析纯。

1.2 仪器

自控调速振荡器 (带有自制恒温箱), 江苏省盐城市龙港医疗器械厂产品; 722 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂); 800 型离心分离器 (上海第三分析仪器厂); ^{60}Co 源 (中国科学院上海应用物理研究所)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品辐照 将纯 TiAP、50% (V:V) TiAP-煤油、50% (V:V) TiAP-甲苯、50% (V:V) TiAP-1, 2-二氯乙烷溶液分别用 ^{60}Co 源按所需剂量照射。除稀释剂影响的实验外, 其它实验均只辐照纯的 TiAP, 用煤油稀释成 5% (V:V) 的溶液进行对 U (VI) 的萃取实验。

1.3.2 萃取实验 萃取在 10mL 带磨口的刻度离心管中进行, 有机相和水相的体积比为 1:1, 室温下振荡 10min (由萃取平衡实验决定), 离心分离 5min 后, 以偶氮胂 (III) 作为显色剂^[3,4], 用 722 型分光光度计测定水相中 U (VI) 的浓度, 有机相中 U (VI) 的浓度用差减法计算求得, 分配比 D 为有机相与水相中铀离子的浓度之比。实验温度为 $T=(298.15\pm 1)\text{K}$ 。

第一作者: 程倩, 女, 1979 年 12 月出生, 2002 年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院, 现为上海大学理学院化学系硕士研究生

收稿日期: 初稿 2004-03-11, 修回 2004-04-12

2 结果和讨论

2.1 辐照后 TiAP 表现性能的变化

TiAP 在常温条件下为淡黄色透明液体, 有一定粘度, 与煤油有良好的互溶性, 稀释后的溶液为无色。纯萃取剂低剂量辐照后表现性能无明显变化, 当辐照剂量 $\geq 50\text{kGy}$ 时, 溶液颜色变为黄色, 且内有气泡放出。辐照后的 TiAP 在萃取 U(VI) 时不发生乳化现象, 有机相与水相能很快分层。

2.2 吸收剂量对 TiAP 萃取 U(VI) 的性能影响

恒定其它条件不变, 对纯萃取剂进行辐照, 然后稀释, 进行萃取实验, 考察了不同吸收剂量下, 5% (V:V) TiAP-煤油在 3mol/L、4mol/L 酸度条件下 D_U (对 U(VI) 的萃取分配比) 的变化情况。实验结果如图 1 所表示。当吸收剂量 $< 50\text{kGy}$ 时, 两种酸度条件下的 D_U 基本保持不变, 表明 TiAP 在此吸收剂量范围内未发生明显的辐解; 当吸收剂量 $\geq 50\text{kGy}$ 时, 随着吸收剂量的增加, TiAP 对 U(VI) 的萃取分配比也相应增加。在本实验条件下, 分配比的变化可能受到两方面因素的影响: 一方面, 在高剂量条件下, 萃取剂受到一定程度的辐解, 使萃取剂的浓度降低, 导致萃取性能降低; 另一方面, 在高剂量条件下, 生成了对 U(VI) 有强络合作用的辐解产物, 使分配比增加, 并且随着吸收剂量的增加, 辐解产物的量也随着增加, 对萃 U(VI) 的分配比的变化越来越明显。由于辐解产物的影响占主导作用, 从而使 TiAP 在高剂量下, 对萃 U(VI) 的分配比在达到 50kGy 时发生明显的突变。已发表的研究结果表明, TBP 的辐照分解剂量为 $1\text{kGy}^{[5]}$ 。TiAP 的辐照稳定性明显优于 TBP。

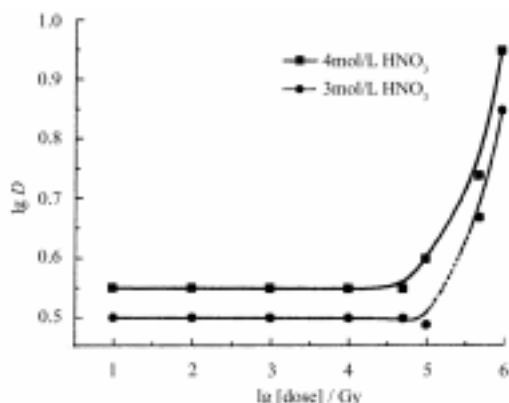


Fig.1 The influence of dose on extraction of U(VI) by TiAP-kerosene
 $C^\circ(\text{UO}_2^{2+})=1\times 10^{-3}\text{mol/L}$
 extractant 5% (V:V)TiAP-kerosene
 $C^\circ_{\text{HNO}_3}=3\text{mol/L}$ or 4mol/L
 $T=(298.15\pm 1)\text{K}$

2.3 酸洗和碱洗对 γ 辐照 TiAP 萃 U(VI) 的影响

图 1 显示出高剂量时 TiAP 萃取 U(VI) 的能力增强, 为了降低其影响, 将辐照后的萃取剂分别用等体积的 1mol/L HNO_3 和 10% Na_2CO_3 洗涤一次, 再用蒸馏水洗涤至中性, 然后进行萃取实验。结果示于图 2, 由图 2 可见, 用酸洗辐照后有机相对降低辐照影响是无效的, 而用碱萃洗后可以显著降低辐照对萃 U(VI) 的影响, 但并不能完全消除辐照的影响。由此可以推测, TiAP 辐解产物含有酸性产物, 如磷酸二异戊酯、磷酸一异戊酯, 在高剂量下, 可能因为辐解产物的增加而导致分配比增加。

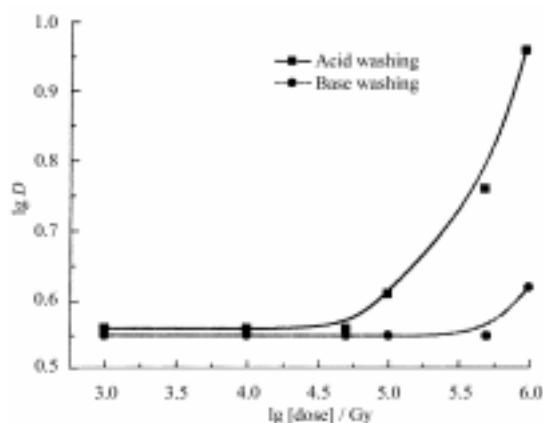


Fig.2 The effect of acid and base washing on distribution ratios by TiAP-kerosene
 $C^\circ(\text{UO}_2^{2+})=1\times 10^{-3}\text{mol/L}$
 extractant 5% (V:V)TiAP-kerosene
 $C^\circ_{\text{HNO}_3}=4\text{mol/L}$,
 $T=(298.15\pm 1)\text{K}$

2.4 不同酸度条件下辐照 TiAP-煤油萃取体系对 U(VI) 萃取的影响

恒定有机相中萃取剂的浓度, 考察水相中硝酸浓度变化对辐照前后 TiAP 萃取 U(VI) 能力的影响, 选择的吸收剂量分别为 100kGy 和 50kGy。结果

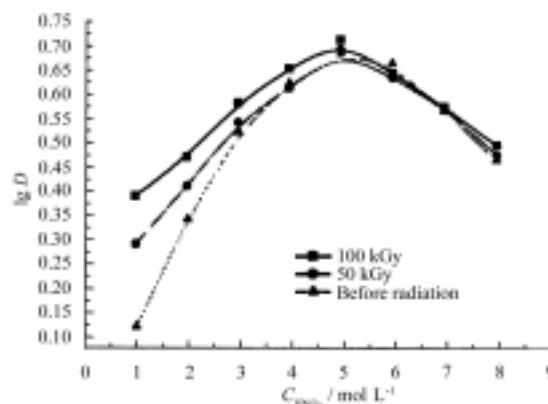


Fig.3 The distribution ratio at various acid concentration
 $C^\circ(\text{UO}_2^{2+})=1\times 10^{-3}\text{mol/L}$
 extract: 5% (V:V)TiAP-kerosene
 $T=(298.15\pm 1)\text{K}$

如图 2 所表示。TiAP 对 U (VI) 的萃取分配比在酸度为 5mol/L 时达到最大值, 这一点在辐照前后并没有发生变化; 低酸度条件下 ($\leq 3\text{mol/L}$), ΔD ($\Delta D = D_{\text{辐照前}} - D_{\text{辐照后}}$) 较大, 即辐照对 TiAP 的萃铀能力影响较大; 高酸度条件下 ($\geq 5\text{mol/L}$), 分配比基本不发生变化。但是辐照前后酸度对 TiAP 萃 U (VI) 的影响趋势并没有发生变化, 说明辐解产物萃 U (VI) 的性能和 TiAP 一样, 其分配比在低酸度下随酸度的增加而增加, 在高酸度下随酸度的增加而降低。

2.5 稀释剂的影响

选择不同的稀释剂, 将萃取剂稀释后再进行辐

照实验, 辐照剂量为 50kGy, 考察了辐照后对萃取 U (VI) 的影响。实验结果见表 1, 表中 $(\Delta D_1)/D_0$ 或 $(\Delta D_2)/D_0$ 愈小, 表明辐解前后对萃取铀的分配比的影响愈小。由表 1 可见, 稀释剂的加入, 降低了萃取剂的辐照稳定性, 使分配比有较大幅度的变化; 不同的稀释剂对 TiAP 萃取能力的影响不同。在选用的 3 个稀释剂中比较 D 的变化率, 煤油作为稀释剂的最小, 甲苯其次, 1, 2-二氯乙烷作为稀释剂的较大。这说明稀释剂的存在会影响 TiAP 的辐解, 不同的稀释剂影响的程度不同。

注: 前面实验均为纯萃取剂辐照经稀释后萃取。

Table 1 Effect of diluents on the partition ratio

(Diluent)	(Toluene) 50%(V:V)	(Kerosene) 50%(V:V)	1,2-ethylidene dichloride 50%(V:V)
$(\Delta D_1)/D_0$	0.22	0.12	0.47
$(\Delta D_2)/D_0$	0.12	0.074	0.25

Note: ΔD_1 , the difference between the distribution of U(VI) by TiAP-diluents after radiation of 50% TiAP-diluents and the distribution of U(VI) by TiAP-diluents before radiation

ΔD_2 , the difference between the distribution of U(VI) by TiAP-diluents after radiation of 100% TiAP and the distribution of U(VI) by TiAP-diluents before radiation

D_0 , the distribution ratio of U(VI) by TiAP-diluents before radiation

2.6 在不同剂量下 γ 辐照 TiAP 的红外光谱研究

通过纯 TiAP 试样经辐照后用液膜法获得的红外光谱中可以看出, 1282.84cm^{-1} 的 P=O 峰在吸收剂量从 0Gy 到 50kGy 均未发生明显的变化, 说明 TiAP 在辐照时未造成显著的损伤。对于 3458.84cm^{-1} 和 1650.65cm^{-1} , 一般认为是水中羟基氢键形成的缔合峰^[6,7], 随着吸收剂量的增加, 此两个峰同步增加, 其原因可能是由于辐解产物磷酸二异戊酯和磷酸一异戊脂存在, 使试样吸湿量增加所致, 也可能是二者辐解产物的羟基影响所致, 这一点与 2.3 中所说的辐解产物可能含有酸性产物相一致。另外, 稀释剂的加入可促进 TiAP 的辐解, 这一点也可以从红外光谱中看出, 实验结果发现, 二氯乙烷加入后辐解的红外光谱中可以看出出现了 1233.84cm^{-1} 的峰, 这是磷酸二异戊酯的 P=O 键的峰。

3 结论

(1) 研究结果表明, TiAP 的辐解稳定性比 TBP 好。

(2) 辐照前后 TiAP 萃取 U (VI) 时, 在相同酸度条件下达到最大值, 即硝酸浓度为 5mol/L, 这说明硝酸未对萃取方式产生影响, 只是萃取剂的浓

度发生了变化; 另外, 辐解产物可能因为酸性产物的产生或者辐解产物也对 U (VI) 有一定的萃取能力, 导致萃取分配比有所增加。

(3) 酸洗不能降低 TiAP 辐照对萃 U (VI) 的影响, 而碱洗可显著降低辐照对萃 U (VI) 的影响。

(4) 稀释剂的加入增加 TiAP 的降解程度, 不同的稀释剂对 TiAP 的降解影响的程度不同, 在二氯乙烷中最大, 在煤油中最小。

参考文献

- 1 Gasparini G M, Grossi G M. Sol Extr Ion Exch, 1986, 4(6): 1233-1271
- 2 焦荣州, 韩升印. 原子能科学技术, 1995, 29(2): 160-166
JIAO Rongzhou, HAN Shengyin. Atomic Energy Science and Technology, 1995, 29(2): 160-166
- 3 杨兴存, 包伯荣, 曹卫国. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(4): 299-301
YANG Xingcun, BAO Borong, CAO Weiguo. J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19(4): 299-301
- 4 向群, 包伯荣, 曹卫国, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2003, 21(2): 91-93
XIANG Qun, BAO Borong, CAO Weiguo, et al. J Radiat Res Radiat Process, 2003, 21(2): 91-93
- 5 Danilov N A, Korpuser G V, Vitkina O B. Proceeding of

- ISEC'88, Vol 1. International Solvent Extraction Conference. MOSCOW, USSR. 1988. [S.L]: Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the USSR Academy of Science, 1988. 326-329
- 6 辛仁轩, 梁俊福, 宋崇立, 等. 光谱实验室, 2000, **17**(6): 625-63
- XIN Renxuan, LING Junfu, SONG Chongli, *et al.* Spectrosc Lab, 2000, **17**(6): 625-630
- 7 张平, 梁俊福, 辛仁轩, 等. 原子能科学技术, 2001, **35**(4): 337-342
- ZHANG Ping, LIANG Junfu, XIN Renxuan, *et al.* Atomic Energy Science and Technology, 2001, **35**(4): 337-342

The effect of γ -ray on extraction of U(VI) by tri-isoamyl phosphate

CHENG Qian¹ ZHANG Xiaolan² BAO Borong¹ WU Minghong² YE Guoan³ ZHANG Xianye³

¹(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436)

²(School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

³(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

ABSTRACT The effect of γ -radiation on extraction behavior of U(VI) with TiAP and the extraction performance of U(VI) by acid and base washing were investigated. It was found that TiAP has better radiation stability compared with TBP. When absorbed dose reached 50kGy, the distribution ratio of U(VI) ascended remarkably. The effect of the addition of diluent was discussed, the experimental results show that kerosene is the best among irradiated diluents for U(VI) extraction. The study also suggests that radiation effect may be eliminated by back-extraction with 10% sodium carbonate.

KEYWORDS γ -irradiation, Tri-isoamyl phosphate (TiAP), Solvent extraction, U(VI)

CLC O645.16