

●快报●

γ 射线对 N-癸酰基吗啡啉萃取 U(VI) 的影响

杨兴存¹ 包伯荣² 曹卫国²

¹中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

²(上海大学理学院 上海 200436)

摘要 研究了新型酰胺萃取剂 N-癸酰基吗啡啉(DMPHL)在硝酸介质中萃取 U(VI) 的辐照性能,考察了 γ 射线剂量以及在不同的酸度和稀释剂中 γ 射线对萃取 U(VI) 分配比的影响,结果发现,DMPHL 比 TBP 具有较好的耐辐照性能,且其辐照降解产物对 U(VI) 的萃取能力较弱。

关键词 辐照, N-癸酰基吗啡啉, 溶剂萃取

中图分类号 O645.16

在核燃料的后处理过程中,TBP 是广泛应用的萃取剂之一,但因其易受 γ 射线辐照而降解^[1],对工艺流程有一定的影响,因此,研究开发具有良好的耐辐照性能的新型萃取剂是非常必要的。大量的科学实验发现,酰胺具有良好的耐辐照稳定性,在提取放射性元素方面是一类很有前途的萃取剂^[2-6]。为了进一步研究新型酰胺萃取剂的辐照稳定性,我们首次合成了 N-癸酰基吗啡啉,探讨了在 γ 射线作用下对 U(VI) 的萃取性能。

1 材料和方法

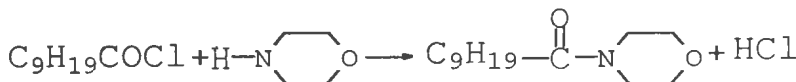
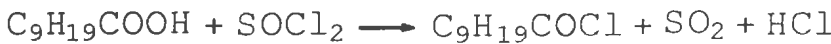
1.1 试剂和仪器

DMPHL 由本实验室合成,经 IR 谱、¹H NMR 谱及元素分析等手段检验;苯,分析纯(联试化工试剂有限公司,上海);硝酸铀酰,分析纯(中国制造);硝酸,分析纯(济南化学试剂厂)。

康氏恒温振荡器(实验室改装);752 紫外光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂);⁶⁰Co 源(上海原子核研究所)。

1.2 实验方法

1.2.1 DMPHL 的合成 DMPHL 的合成步骤如下:



反应所得粗产品经水洗、0.5mol/L Na₂CO₃ 碱洗 3 次、0.5mol/L HCl 酸洗 3 次之后,水洗至中性,常压蒸去溶剂,最后进行减压蒸馏。

1.2.2 萃取 分别取 1mL 一定浓度的硝酸铀酰溶液和一定浓度的 DMPHL 苯溶液(稀释剂影响实验除外),置于 10 mL 的磨口离心试管中,在 298±1K 条件下振荡 25min,离心分离,水相中

第一作者:杨兴存,男,1968 年 9 月出生,1990 年毕业于山东建材学院分析化学专业,工程师,博士生,现从事萃取化学研究

收稿日期:初稿 2001-06-19, 修回 2001-07-11

的 $U(VI)$ 离子浓度用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定,而有机相的 $U(VI)$ 离子浓度运用差减法求得。分配比 D 为有机相 $U(VI)$ 离子浓度与水相 $U(VI)$ 离子浓度之比, ΔD 为辐照前后分配比之差。

1.2.3 辐照实验 将 DMPHL 用 ^{60}Co 源照射 68h, 剂量为 $1 \times 10^6 Gy$ (剂量实验除外), 然后配成溶液做萃取实验。

2 结果和讨论

2.1 DMPHL 经 ^{60}Co γ 射线照射后表现性能的变化

DMPHL 在常温条件下为无色透明的液体,与苯具有良好的互溶性。DMPHL 以 $1 \times 10^6 Gy$ 剂量的 γ 射线照射 68h 后,其质量几乎没有变化,但内有针状晶体析出; $20^\circ C$ 时 $0.2 mol/L$ 的苯溶液稍有浑浊, $25^\circ C$ 时完全消失。照射后的 DMPHL 在萃取 $U(VI)$ 时不发生乳化现象,有机相与水相分层较快。

2.2 不同的吸收剂量对 DMPHL 萃取 $U(VI)$ 的影响

考察了不同的吸收剂量下, DMPHL 萃取 $U(VI)$ 的分配比变化, 结果见图 1。图 1 结果表明, 当吸收剂量小于 $1 \times 10^6 Gy$ 时, DMPHL 萃取 $U(VI)$ 的分配比恒定不变, 表明 DMPHL 在此吸收剂量内不发生辐解; 当吸收剂量接近 $1 \times 10^6 Gy$ 时, 分配比随剂量的增加而降低, 表明萃取剂 DMPHL 开始辐解, 而且其辐解产物对 $U(VI)$ 的萃取能力较 DMPHL 弱。有关研究表明, TBP 的辐解剂量为 $1 \times 10^3 Gy$ [4], 该萃取剂的辐照稳定性能明显优越于 TBP。

2.3 ^{60}Co γ 射线在不同酸度下对 DMPHL 萃取 $U(VI)$ 的影响

^{60}Co γ 射线在不同酸度下对 DMPHL 萃取 $U(VI)$ 的实验结果见图 2。图 2 中曲线 A 为 DMPHL 经 γ 射线照射后萃取 $U(VI)$ 的分配比变化曲线, 而曲线 B 为 DMPHL 未经 γ 射线照射时萃取 $U(VI)$ 的分配比变化曲线。

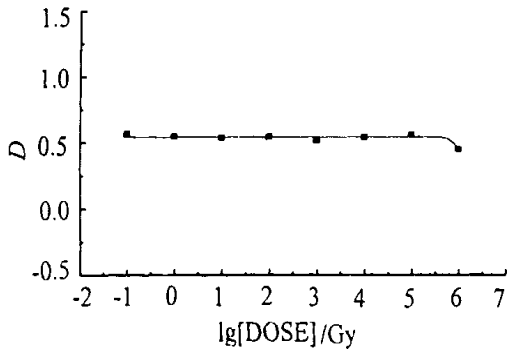


Fig.1 The influence of dose of ^{60}Co γ ray on extraction of $U(VI)$ by DMPHL
[UO_2^{2+}] $=5 \times 10^{-4} mol/L$, [HNO_3] $=3.0 mol/L$, [DMPHL] $=0.2 mol/L$, $T=298K$

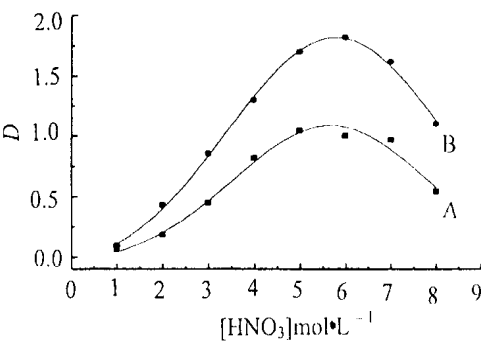


Fig.2 Effect of γ ray on the extraction of $U(VI)$ by DMPHL at various acidity (curve—A)
[UO_2^{2+}] $=5 \times 10^{-4} mol/L$, [DMPHL] $=0.2 mol/L$; $T=298 K$

从图 2 可以看出, D 随硝酸浓度变化的趋势在 γ 射线照射前后并未发生变化, 只是相应的 D 值有所降低, 而且 ΔD 随硝酸浓度的变化而变化, 在硝酸浓度为 $6 mol/L$ 时达到最大值, 说明该萃取剂的辐解作用和环境酸度有着密切的关系; 辐解产物萃取 $U(VI)$ 的性能也和 DMPHL 一样, D 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。

2.4 ^{60}Co γ 射线对不同稀释剂中 DMPHL 萃取 U(VI) 的影响

实验结果见表 1。由表 1 可见, DMPHL 以 $1\times 10^6\text{Gy}$ 的剂量经 γ 射线照射 68h 之后, 其萃取 U(VI) 的分配比的降低率随稀释剂的变化而不同。在所选用的 3 个稀释剂中, 在环己烷中降低率较小, 而在苯及煤油中较大。稀释剂对萃取性能的影响较为复杂, 其详细作用机理有待于进一步研究。

Tab.1 Effect of γ -Ray on the extraction of U(VI) by DMPHL in various diluents

Diluent	Bzene	Kerosene	Cyclohexane
$\Delta D/D_0$	0.29	0.28	0.086

致谢 上海原子核研究所的姚思德、李祖光先生在本课题的研究过程中给予热情指导和帮助, 在此特表感谢。

参 考 文 献

1 Gasparini G M, Grossi G M. Sol Extr Ion Exch, 1986, **4**(6): 1233—1271
2 BAO B R, SHEN C H, BAO Y Z. J Radio Chem Nucl Chem, 1994, **178**(1): 99—107
3 Gasparini G M, Grossi G M. Sep Sci Technol, 1980, **15**(4): 825—844
4 Thiollet C Musikas. Sol Extr Ion Exch, 1989, **7**(5): 813—819
5 Pathak P N, Veeraraghavan R, Prabhu D R. Sep Sci Technol, 1999, **34**(13): 2601—2614
6 John S, Preston, Anna C du Preez. Sol Extr Ion Exch, 1995, **13**(3): 391—413

EFFECT OF γ RAY ON N-DECANOYLMORPHOLINE
AS EXTRACTANT FOR U(VI)

YANG Xingcun¹ BAO Borong² CAO Weiguo²

¹(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

²(School of Science, Shanghai University, Shanghai, 200436)

ABSTRACT The radiation stability of N-decanoylmorpholine used as novel extractant for U(VI) from aqueous nitric acid medium was studied for the first time. The effects of radiation dose, concentration of nitric acid and diluente on the distribution ratio of U(VI) were discussed. It was founded that DMPHL has better radiation stability compared with TBP and the extraction abilities of the radiolytic products for U(VI) were lowered than DMPHL.

KEYWORDS Irradiation, N-Decanoylmorpholine, Solvent extraction

CLC O645.16