

萃取剂的辐射稳定性研究(VI)

苯基磷酸二正丁酯的 γ 辐解

盛怀禹 陈耀焕 史济良 王仕达

(中国科学院有机化学研究所)

磷酸酯是目前核燃料工艺中应用最广泛的萃取剂,但这类磷化合物的辐射及化学稳定性均不高^[1,2],疏水性亦不大,在萃取过程中试剂有损耗,而且它们的辐解和水解产物对萃取剂的纯化系数有影响,并造成萃取系统中相分离的困难。近年来在寻找新的磷型萃取剂中,膦酸酯是一个颇受人注意的类型^[3-6]。膦酸酯比磷酸酯多一种 C—P 键键型,烃基与磷原子直接相接后使磷酰基氧原子电荷密度增加,烷基膦酸酯及芳基膦酸酯均具有较高的路易斯碱性^[6],因此它们的萃取效率均大于相应的磷酸酯。芳香烃基膦酸酯分子中具有芳香烃基团,它们的辐射稳定性亦应优于烷基膦酸酯及相应磷酸酯。但迄今在文献中尚无详细的有关辐射化学研究的报导。华格纳(Wagner)^[7]曾简略地报导过苯基膦酸二正丁酯在快速电子辐照下若干辐解结果,仅报导一个剂量条件(1455瓦·时/升)下, $G_{\text{总气体}}$ (1.04) 及 $G_{\text{总酸性产物}}$ (0.24) 等值。但该文未详细报导辐解产物的分布、原料损耗之 G_{-M} 及高沸点液体产物之 $G_{\text{聚合物}}$ 等结果。本文研究了苯基膦酸二正丁酯之 γ 辐解,测定了在不同剂量条件下的 G_{H_2} , $G_{\text{酸性气体}}$, G_{-M} , $G_{\text{酸性产物}}$, $G_{\text{低沸产物}}$ 及 $G_{\text{聚合物}}$ 等值,并与磷酸三正丁酯的相应 G 值^[8]作了比较。

一、实验部分*

1. 苯基膦酸二正丁酯样品的制备

苯基膦酸二正丁酯系按袁承业等^[6]介绍之方法合成,具体操作亦见文献[8],其合成步骤

表1 苯基膦酸二正丁酯各种物理化学性质的测定结果

沸点*	136—137°C/0.6毫米汞柱	碘值	无
d_4^{25}	1.0351	酸性杂质点滴试验†	无
n_D^{25}	1.4830	残渣试验‡	无
[MR]**	实验值: 74.53 计算值: 74.12	元素分析P, %	实验值: 11.43, 11.65 计算值: 11.48
紫外光谱	$\lambda_{\text{最大}}$ 258, 264, 271 毫微米(乙醇溶液)		
红外光谱 ($\nu_{\text{吸收}}$, 厘米 ⁻¹)	3480, 3060, 2970, 2930, 2880, 1640, 1600, 1460, 1440, 1390, 1260, 1130, 1070, 1025, 980, 905, 840, 800, 780, 770, 750, 700. (薄膜制样)		

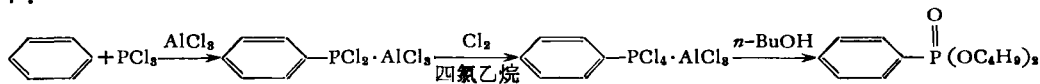
* 温度计用标准温度计校正过。

** 分子折射度实验值系按罗伦兹-罗伦茨(Lorenz-Lorentz)公式计算,计算值系由基团折射度加和法求得^[9]。
† 见文献[2]。

‡ 残渣试验采用高聚物产物分析方法。

* 参加本实验工作者尚有郭惠菊同志。

如下:



合成所需之原料均经一般方法干燥及纯化处理。样品经真空干燥及数次减压分馏纯化,取馏分之中间部分供辐照实验用。样品之各种物理化学性质的测定结果列于表 1。表中数据表明,样品纯度已达到辐化实验之要求。

2. 辐照样品的制备及辐照

辐照样品的制备技术及辐照容器的式样均见文献[10]。本文样品均在 20000 克镭当量的钴源装置*内室温下进行辐照。剂量率在 9.28×10^{15} 电子伏/克·秒左右。剂量率用硫酸铈剂量法测定^[11], $G_{\text{Ce}^{3+}} = 2.35$, 此值已用硫酸亚铁剂量计(取 $G_{\text{Fe}^{2+}} = 15.6$)作过校正。

3. 辐解产物的分析

(1) **气体产物** 气体产物系用气体色谱法测定^[12](用热导池作鉴定器)。在定量 C_2 — C_4 烃类产物时,均用各产物之热导系数校正过。

(2) 液体产物

(i) **酸性产物** 辐解之酸性产物的定量用一般酸碱电位滴定法测定。所用仪器是国产雷磁 21 型自动电位滴定仪,用 80% 的乙醇作溶剂。在用合成的纯的苯基磷酸—正丁酯及苯基磷酸^[13]已知样品的滴定中,平行实验误差均在 $\pm 1\%$ 左右。

(ii) **纸上层析** 见文献[2]。

(iii) **低沸产物** 辐解低沸产物系在高真空系统中(10^{-5} 毫米汞柱)用真空冷冻(液氮温度)转移技术分离而得。继用气—液色谱^[14]及紫外光谱分析。真空转移技术以苯作模型试验,数次实验误差均在 1% 以内。

(iv) **高沸物及 G_{-M} 值的测定** 高沸物以高真空蒸馏法测定。实验条件如下:温度为 80°C ,真空度在 10^{-5} 毫米汞柱左右。用已知样品作模型试验,结果证明此条件对辐照样品分析结果无影响。

(3) **其他** 碘值及其他辐照样品的物理性质等测定均见文献[2]。

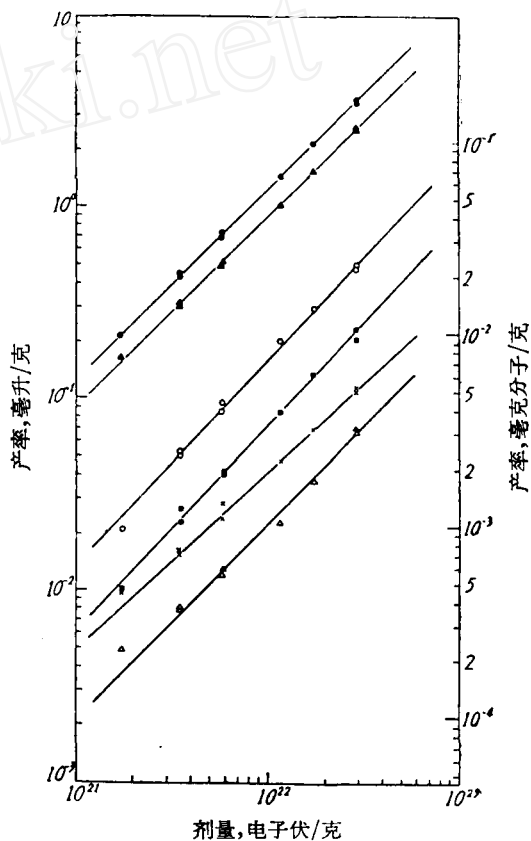


图 1 苯基磷酸二正丁酯辐解各气体产物的产率(毫升/克)与剂量的关系
●—总气体; ▲— H_2 ; ○— $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$;
■— C_3H_8 ; ×— CH_4 ; △— C_2H_6 。

二、实验结果

1. 辐解气体产物分析结果

辐解气体产物中 H_2 为主要组分,各辐解气体产物的产率(毫升/克)与剂量之关系示于图

* 辐照系在上海原子核所钴源装置内进行。

1. 从图中看出,随着剂量的增大,各辐解产物的积累量亦愈多,二者呈对数线性关系。

辐解气体的G值列于表2,从表2中可以看出剂量与G值的关系,随剂量增大, $G_{总气体}$ 及 G_{H_2} 略有下降趋势,而 $G_{n-C_4H_{10}}$ 则稍有上升,其他辐解烃类气体 $G_{C_3H_8}$, G_{CH_4} 及 $G_{C_2H_6}$ 均不受剂

表2 苯基磷酸二正丁酯辐解各气体产物的G值

剂量,电子伏/克	G_{H_2}	G_{CH_4}	$G_{C_2H_6}$	$G_{C_3H_8}$	$G_{C_3H_6}$	$G_{C_3H_4}$	$G_{C_4H_8}$	$G_{C_4H_{10}}$	$G_{总气体}$
1.72×10^{21}	0.260	0.015	0.006	0.008	—	0.015	—	0.032	0.335
3.48×10^{21}	0.240	0.012	0.005	0.006	0.001	0.021	0.010	0.040	0.335
3.47×10^{21}	0.241	0.012	0.005	0.006	0.002	0.018	0.021	0.041	0.347
5.80×10^{21}	0.235	0.013	0.004	0.006	0.001	0.019	0.012	0.045	0.336
5.74×10^{21}	0.234	0.011	0.003	0.006	0.001	0.019	0.007	0.040	0.329
1.17×10^{22}	0.233	0.011	0.002	0.005	0.001	0.019	0.008	0.046	0.327
1.74×10^{22}	0.236	0.011	0.001	0.006	0.001	0.021	0.010	0.045	0.330
1.74×10^{22}	0.323	0.011	0.001	0.006	0.001	0.021	0.010	0.047	0.420
2.90×10^{22}	0.235	0.011	0.001	0.005	0.001	0.022	0.007	0.045	0.328
2.90×10^{22}	0.233	0.010	0.001	0.007	0.002	0.019	0.005	0.044	0.322

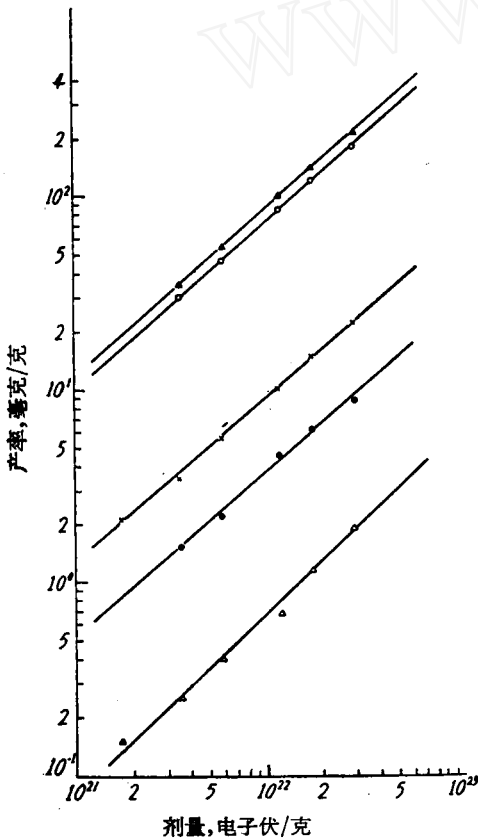


图2 苯基磷酸二正丁酯辐解液体产物产率与剂量之关系

▲——原料破坏; ○——聚合物; ×——一元酸;
●——低沸物; △——二元酸。

* 此处一元酸、二元酸系指苯基磷酸一正丁酯及苯基磷酸。

量影响。

从辐解气体产物的分布来看,在剂量为 1.72×10^{21} — 2.90×10^{22} 电子伏/克范围内, $G_{H_2} \gg G_{n-C_4H_{10}} > G_{C_3H_8} > G_{CH_4} > G_{C_2H_6}$ 。

不饱和烃占量甚少,且G值随剂量增大而减少,估计这现象是由于氙对不饱和烃发生加成反应所致。已知烯烃(如乙烯等)是有效氙原子及自由基的清除剂。上述这种现象在烃类辐解中是常见的^[15,16]。

2. 辐解液体产物分析结果

苯基磷酸二正丁酯辐解所生成的液体产物中有一元酸、二元酸*、低沸点化合物(沸点低于母体化合物)及高沸点化合物,后者沸点大于母体化合物,在辐射化学方面的文献中,它习称为“聚合物”。低沸点化合物及“聚合物”组分复杂,我们仅用气-液色谱及吸收光谱等进行了初步观察,未作各组分的定量分析。

(1) 辐解酸性产物之产率及G值 在酸性产物中,主要是一元酸(苯基磷酸一正丁酯)和二元酸(苯基磷酸)。上两产物均经分离后纸上层析及红外光谱证实。未鉴定出苯基脱落所形成的酸性产物,或可能因其含量很微所致。

一元酸是最主要成分,占总酸性产物产率的90%左右。酸性产物产率随剂量增大而增加(见图

表 3 苯基膦酸二正丁酯辐解酸性产物的产率和 G 值

剂量, 电子伏/克	一元 酸		二元 酸	
	产率, 毫克分子/克	G 值	产率, 毫克分子/克	G 值
1.72×10^{21}	1.02×10^{-2}	0.358	9.50×10^{-4}	0.033
3.48×10^{21}	1.66×10^{-2}	0.287	1.64×10^{-3}	0.028
5.80×10^{21}	2.67×10^{-2}	0.277	2.45×10^{-3}	0.026
1.17×10^{22}	4.84×10^{-2}	0.249	4.43×10^{-3}	0.023
1.74×10^{22}	7.21×10^{-2}	0.249	7.50×10^{-3}	0.026
2.90×10^{22}	1.09×10^{-1}	0.226	1.26×10^{-2}	0.026

2), 但它们的 G 值则随剂量增大而降低(见表 3)。

(2) **低沸产物的鉴定** 我们以高真空转移技术分离低沸点液体产物, 这些低沸点产物当用气-液色谱(用氦焰离子化鉴定器)^[4]进行分析时, 获得一些低沸点化合物组分分布的结果。

由气-液色谱所绘出的谱形中(见图 3), 从峰滞留时间及峰面积来看, 苯是低沸物质中含量最大的成分, 环己烯含量较小(此两产物之滞留时间均用标准样品确定)。当样品进样多时, 在上述两峰之间清晰可见另一很微弱的峰, 它可能是环己二烯, 因含量甚微, 我们未作进一步验证。此外在苯及环己烯之前, 尚有一些滞留时间较短之峰, 它们可能是 C_3-C_6 烃类物, 按峰面积估计, 它们含量极微(色谱仪之氦焰离子化鉴定器对 1ppm 丙烷即有清晰峰出现)。在苯峰之后, 有一吸收性较强的产物, 峰形宽平, 我们用正丁醇标定证明此峰系正丁醇峰, 但它的含量亦是微的。低沸产物中主要产物是苯, 此结果在紫外吸收光谱分析中亦得到反映, 紫外光谱具有明显的苯的特征吸收峰(λ_{max} 为 234, 238, 244, 249, 255, 261 毫微米, 乙醇溶液), 但因低沸产物量甚少, 故未能以分光光度方法来测定苯之精确含量。

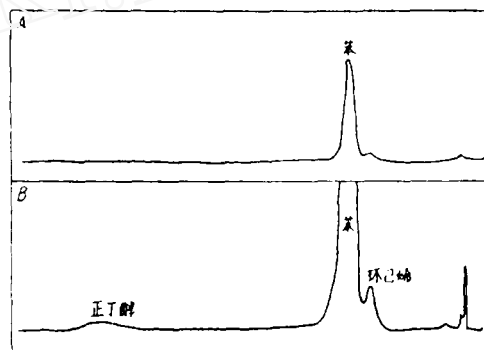


图 3 低沸产物气-液色谱分析结果

A—小量进样; B—较大量进样。

条件: 柱长 2.5 米; 担体为 5701; 固定相为邻苯二甲酸二壬酯; 载气为 N_2 (2.1 厘米流速计压差); 层析温度为 $97.5^\circ C$ 。

(3) **“聚合物”的鉴定** “聚合物”即高沸产物, 成分极为复杂, 鉴定颇为困难。聚合物均为棕黄色极粘稠之液体。对此产物我们仅作了光谱、碘值及元素分析等鉴定。从红外光谱结果看来, 无明显的 P—O—P 之特征吸收($940-970 \text{ 厘米}^{-1}$)。而紫外及元素分析结果(见表 4, 5)表明, 高聚物内尚可能有不含磷之中性高沸物存在。碘值分析结果表明, 高聚物中无一般的不

表 4 苯基膦酸二正丁酯辐解*样品紫外光谱分析结果

光密度 D 均换算为 1 毫克/10 毫升浓度之值, 乙醇作溶剂

分析样品	D_{238} 毫微米	D_{261} 毫微米	D_{271} 毫微米
纯苯基膦酸二正丁酯	0.221	0.311	0.269
辐照苯基膦酸二正丁酯	0.199	0.268	0.237
“回收原料”**	0.188	0.263	0.229
“高聚物”	0.215	0.236	0.209

* 剂量为 2.90×10^{22} 电子伏/克。

** 见后。

饱和双键存在。

(4) “回收原料”鉴定 高真空蒸馏所得之“回收原料”除了作光谱及元素分析外,还进行了碘值及酸性点滴试验等测定。红外光谱谱带与纯样品相似,仅在 665 厘米⁻¹处出现一吸收峰,但无明显的 P—H 特征吸收(2350—2440 厘米⁻¹)。用苯胺-葡萄糖显色剂所做的点滴试验中,不显出含有酸性杂质的斑点,而且亦无碘值。这些结果表明,“回收原料”中似乎不存在 P—H 键之化合物,亦不存在一般不饱和双键。另外从元素分析及紫外分析结果看来,估计“回收原料”中除了主要为未辐解之苯基磷酸二正丁酯外,尚可能含有极少量烷基磷酸酯及苯基磷酸二烷基(<C₄)酯,而导致磷含量增高及光密度降低。

表5 苯基磷酸二正丁酯辐解“聚合物”及“回收原料”的元素分析(P%)结果

纯苯基磷酸二正丁酯*	“回收原料”***	“聚合物”***
11.43, 11.65	11.89, 12.27	10.86, 10.77

* P(%)的计算值为 11.48%;

** 样品辐照剂量为 2.90 × 10²³ 电子伏/克。

(5) 聚合物及低沸产物产率(Y)的测定 图2示出各液体产物产率(毫克/每克原料)与剂量(电子伏/克)之关系,它们具有良好的对数线性关系。聚合物及低沸产物的产率随剂量增高而显著增加。聚合物是液体产物中的最大组分,二元酸产率最低。

$$Y_{\text{聚合物}} > Y_{\text{-元酸}} > Y_{\text{低沸物}} > Y_{\text{二元酸}}$$

各液体产物之 G 值和原料破坏之 G_M 值均列于表 6。随剂量增高, G_M, G_{聚合物} 及 G_{低沸物} 均下降。

表6 辐解低沸物、高聚合物及原料破坏分析结果

剂量, 电子伏/克	n _D ²⁵	低沸物		高聚合物		原料破坏	
		产率, 毫克/每克样品	G 值*	产率, 毫克/每克样品	G 值**	破坏产率, 毫克/每克样品	G 值
1.72 × 10 ²¹	未测	0.84	0.377	18.51	2.40	21.69	2.81
3.48 × 10 ²¹	1.4836	1.50	0.334	30.40	1.95	35.71	2.29
5.80 × 10 ²¹	1.4839	2.28	0.303	46.77	1.80	55.15	2.12
1.17 × 10 ²²	1.4858	4.77	0.315	86.35	1.64	102.17	1.99
1.74 × 10 ²²	1.4860	6.40	0.284	123.04	1.57	146.02	1.87
2.90 × 10 ²²	1.4892	9.02	0.240	187.37	1.44	221.62	1.71

* G 值按低沸物为苯(C₆H₆)计算;

** G_{聚合物} 定义为每吸收 100 电子伏能量转变为聚合物之苯基磷酸二正丁酯分子数。

3. 其他

苯基磷酸二正丁酯辐照后颜色均有变化,随剂量增高颜色亦相应由淡黄变为深黄色。各种剂量辐照样品之折光率(见表 6)亦随剂量增高而变大,此结果与 TBP 辐解^[19]结果相似。

三、讨论

有机化合物分子中引入芳环是增加该化合物辐射稳定性的一个有效方法。这种 A-D 型化合物(A 即能量接收体, D 为能量供给体)辐射保护机制是目前辐射化学研究的重要课题^[17,18]。苯基磷酸二正丁酯中苯环的辐射内保护作用亦很明显。表 7, 8 对磷酸三正丁酯^[19]与苯基磷酸二正丁酯在相近辐照剂量下各种产物的 G 值作了比较。

从表 7 和表 8 看出,由于苯环的存在,苯基磷酸二正丁酯之各项产物的 G 值均比磷酸三正

表 7 苯基磷酸二正丁酯(1)与 TBP (2)辐解气体产物 G 值的比较

	剂量, 电子伏/克	G_{H_2}	G_{CH_4}	$G_{C_2H_4}$	$G_{C_2H_6}$	$G_{C_3H_6}$	$G_{C_3H_8}$	$G_{C_4H_8}$	$G_{n-C_4H_{10}}$	$G_{总气体}$
(1)	1.72×10^{21}	0.260	0.015	0.006	0.008	—	0.015	—	0.032	0.335
	3.48×10^{21}	0.240	0.012	0.005	0.006	0.001	0.021	0.010	0.040	0.335
	5.80×10^{21}	0.235	0.013	0.004	0.006	0.001	0.019	0.012	0.045	0.336
(2)	2.46×10^{21}	1.17	0.04	—	0.03	—	0.10	0.04	0.50	1.88
	3.88×10^{21}	1.28	0.04	—	0.03	—	0.11	—	0.64	2.10
	4.10×10^{21}	1.26	0.04	—	0.03	—	0.10	0.05	0.61	2.09

表 8 苯基磷酸二正丁酯(1)与 TBP (2)辐解液体产物 G 值的比较

	剂量, 电子伏/克	$G_{-元磷}$	$G_{二元磷}$	$G_{聚合物}$	G_{-M}
(1)	1.72×10^{21}	0.358	0.033	2.40	2.81
	3.48×10^{21}	0.287	0.028	1.95	2.29
	5.80×10^{21}	0.277	0.026	1.80	2.12
(2)	2.46×10^{21}	1.67	0.22	3.57	5.03
	3.88×10^{21}	2.01	0.18	3.28	5.50
	7.53×10^{21}	2.01	0.19	3.34	5.02

丁酯低, 但各辐解产物之分布仍保持不变。

$$G_{H_2} > G_{n-C_4H_{10}} > G_{C_3H_8} > G_{CH_4} > G_{C_4H_8} > G_{C_2H_6} > G_{C_3H_6}$$

和

$$G_{聚合物} > G_{-元磷} > G_{二元磷}$$

由于苯基磷酸二正丁酯比磷酸三正丁酯多一种 C—P 键, 苯环与磷原子之间的键对辐射的稳定性颇引人注意。我们在低沸点产物中发现苯, G 值约为 0.30, 这是由于 C—P 键在辐解过程中断裂的结果。聚合物含磷量降低, 其原因之一可能系 C—P 键断裂后苯基重合而成高沸点联苯类化合物, 它们混杂在聚合物内, 使后者磷含量降低。

从上表 7, 8 还可观察到另一现象, 即苯基磷酸二正丁酯辐解之 $G_{总气体}$, $G_{-元磷}$ 及 $G_{二元磷}$ 值均比磷酸三正丁酯小五倍以上, 但前者之 G_{-M} 值仅比后者小一倍左右, 这种差异主要系苯基磷酸二正丁酯辐解的“聚合物”G 值较大, 因而使 G_{-M} 值增大。这结果与苯辐解相似, 苯辐解之聚合物 G 值亦较大(0.9)^[20]。苯基磷酸二正丁酯辐解之聚合物的性质及其形成机理如何, 我们均未进行深入研究。但我们认为苯环在此不只是起着能量转移作用(即内保护作用), 而且 C—P 键断裂后生成之苯基自由基 $C_6H_5\cdot$ 及含磷之断裂产物均能参与次级反应, 因而使聚合物产率增加。

比较 G_{H_2} , $G_{C_1-C_8}$, $G_{磷性产物}$, $G_{苯}$ 及 $G_{正丁酯}$ 值后可粗略看出, 在苯基磷酸二正丁酯辐解中,

表 9 苯基磷酸二正丁酯辐解中各种键型初级断裂几率的比较

剂量, 电子伏/克	G_{H_2}	$G_{C_1-C_8}^*$	$G_{磷性产物}^{**}$	$G_{苯}^\dagger$	$G_{正丁酯}^\ddagger$
3.48×10^{21}	0.240	0.045	0.343	0.334	微量
2.90×10^{22}	0.235	0.041	0.240	0.240	微量
平均 G 值	0.238	0.043	0.315	0.287	微量

* $G_{C_1-C_8}$ 是(C+C 断键产物);

** $G_{磷性产物} = G_{-元磷} + 2G_{二元磷}$ (P—O+C 断键产物);

† $G_{苯}$ 按低沸点均为苯计算值(C+P 断键产物);

‡ 正丁酯在低沸点产物中占量甚微, 未精确定量(P+O—C 断键产物)。

各种键型的初级断裂几率是不同的(见表9)。从表9 G值来看,下列四种键之断裂几率大小如下:



四、结 论

1. 苯基磷酸二正丁酯之辐射稳定性优于磷酸三正丁酯。
2. 苯基磷酸二正丁酯辐解的 $G_{\text{总气体}}$, $G_{-\text{元磷}}$ 及 $G_{-\text{二元磷}}$ 均比磷酸三正丁酯小五倍以上,而 G_{-M} 则小一倍左右。
3. 发现有 C—P 键断裂现象,这可由辐解产物中苯的存在来证明。 G_{*} 为 0.30 左右。
4. 辐解产物之产率[毫升(克)/每克样品]与剂量关系亦具有与 TBP 相似之 $Y = aD^b$ 关系^[19],但 a , b 值不同(Y 为产率, D 为剂量, a , b 为特征常数)。

* * *

本实验工作中,得到叶伟贞、钱溶吉同志的帮助;本所第五、六室同志代作样品元素分析及光谱分析,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 袁承业,原子能科学技术,第12期,908(1962)。
- [2] 盛怀禹、向才立、陈耀焕,原子能科学技术,第7期,767(1964)。
- [3] C. A. Blake et al., Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, vol. 15, p. 1550.
- [4] L. L. Burger, Nucl. Sci. Eng., 16, 428—439 (1963).
- [5] L. L. Burger, J. Phys. Chem., 62, 590 (1958).
- [6] 袁承业、叶伟贞、葛明娟、周莉影,化学学报,第5期,458(1964)。
- [7] R. M. Wagner et al., Ind. Eng. Chem., 51(1), 45 (1959).
- [8] G. M. Kosolapoff and W. F. Huber, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2020 (1947).
- [9] E. Л. Гэфреп, Фосфорорганические мономеры и полимеры, стр. 138, Изд-во Акад. Наук. СССР, 1960.
- [10] 盛怀禹、向才立、李渝青、陆惠宝,原子能科学技术,第7期,603(1965)。
- [11] 李方琳等,未发表。
- [12] 钱溶吉、盛怀禹、方文仪、郭惠菊,原子能科学技术,第7期,868(1964)。
- [13] 盛怀禹、陈耀焕、史济良、王仕达,未发表。
- [14] 钱溶吉、盛怀禹,未发表。
- [15] T. G. Hardwick, J. Phys. Chem., 65, 101 (1961).
- [16] R. A. Holroyd, J. Phys. Chem., 66, 730 (1962).
- [17] 林念芸,原子能科学技术,第7期,819(1964)。
- [18] Ю. Н. Молин и др., Кинетика и катализ, 2, 192 (1961).
- [19] 盛怀禹、向才立、陈耀焕、李方琳,原子能科学技术,第6期,500(1965)。
- [20] S. Gordon et al., J. Phys. Chem., 62, 20—24 (1958).

(编辑部收稿日期 1965年5月10日)

