

# 辐照后 30% TRPO-煤油体系气态降解产物 中氢气含量的气相色谱测定

张平 辛仁轩\* 梁俊福 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院 北京 100084)

**摘要** 建立了辐照后 30% TRPO-煤油体系中氢气含量的气相色谱测定方法, 测定了辐照不同剂量后的萃取剂体系产生的辐解气体中氢气的含量, 计算了其辐射化学产额 (G 值)。

**关键词** 辐照 TRPO 气态产物 氢气含量 气相色谱

## 1 引言

核燃料后处理过程中萃取剂及其降解产物的气相色谱分析方法已有不少报道, 但多为磷酸三丁酯 (TBP)、磷酸二丁酯 (HDBP)、磷酸一丁酯 (H<sub>2</sub>MBP) 以及 TBP 辐解气态产物的分析方法<sup>[1-2]</sup>。也有文章报道了二乙基己基磷酸 (HDEHP)、二辛基氧化膦 (TOPO)<sup>[3]</sup>、酰胺甲基氧化膦 (CMPO)<sup>[4]</sup> 等萃取剂的气相色谱分析方法。混合三烷基氧化膦 (TRPO) 是近年来发展起来的一种用于核燃料后处理过程中超铀元素萃取的新型优良萃取剂<sup>[5-6]</sup>, 有关其本身及降解产物的分析刚刚展开, 文献<sup>[7-9]</sup>分别报导了 TRPO 成分、辐照后产生的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 的烷烃及 TRPO 的酸性降解产物一烷基膦酸和二烷基膦酸的气相色谱分析方法。氢气是这一类萃取剂降解产物中含量最高的组分, 本文应用气相色谱法, 测定了 TRPO 在不同剂量下辐照后的降解产物中氢气的含量, 并计算出了其辐射化学产额 (G 值)。结果表明要比磷酸三丁酯辐解产生的氢气的 G 值小, 在一定程度上说明 TRPO 比 TBP 的耐辐照稳定性好。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器

SP-3400 型色谱仪, 热导池检测器 (TCD), 北京分析仪器厂制造

5A 分子筛不锈钢填充柱, 自己填充

### 2.2 主要试剂

混合三烷基氧化膦 (TRPO), 核工业部五所产品

加氢煤油, 锦州 240#, 经重蒸取 180℃ ~ 220℃ 馏分。

### 2.3 样品准备及辐照

将 TRPO 配制成 30% (v/v) 的煤油溶液, 分别用 5% (m/m) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 1mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤, 再用去离子水洗涤至中性。为了模拟实际使用条件, 再将其与 1mol/L HNO<sub>3</sub> 平衡三次, 使其酸度在 0.5 ~ 0.6mol/L 之间。

将处理后的试剂装入总体积为 170mL 的浆瓶, 用带硅橡胶垫的顶空螺旋瓶盖密封, 不排除里面的空气, 在有氧条件下辐照。辐照在北京师范大学放化系钴源进行, 总辐照剂量分别为 1 × 10<sup>4</sup>, 5 × 10<sup>4</sup>, 1 × 10<sup>5</sup>, 5 × 10<sup>5</sup>, 1 × 10<sup>6</sup>Gy, 剂量率为 7000Gy/h。

## 3 实验方法与结果讨论

### 3.1 辐解气体产物中氢气的分析方法

#### 3.1.1 氢气的定性

对辐解产生的气体, 我们采用已知纯物质与未知样品对照法定性, 即对比标准气体中某组分与欲测气体中组分在特定色谱柱上的保留时间来定性。这是气相色谱分析中最可靠的定性方法。由于 TRPO 的基本结构为 R<sub>3</sub>P = O (其中 R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 在 γ 射线的作用下, 键

\* 通讯联系人, 电话: (010) 62787225 (h); 62770238-414 (o)

的断裂多发生在 C—C 键及 C—H 键上, 因此其气态降解产物为氢气及低碳的烃类化合物。对其其它含磷萃取剂的气态产物的分析结果也证明了这一点。参考其它中性磷萃取剂的气态降解产物的组成, 配制了包括氢气及 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 的烃类在内的混合标准气体, 其组成及含量见表 1。

表 1 标准气体组成

组分	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
含量/%	2	0.2	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05
组分	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	c-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub>		
含量/%	0.1	0.05	0.1	0.05	余		

因为对气态产物的组成不能确定, 其中有些组分在氢火焰检测器 (FID) 上有响应, 而有些永久性气体在热导检测器 (TCD) 上有响应, 显然氢气不能用 FID 检测, 我们选用了 TCD。分离柱的固定相经分析对比选择了 5A 分子筛, 在 360℃ 下活化 4h 后装柱。用配制的标准气体中的氢气作为标准物质来定性 TRPO 辐解产物中的氢气。

### 3.1.2 气体的定量

气体定量方法选择了外标法, 即定量进样—标准曲线法。在一定的操作条件下, 用微量注射器打进定量的标准气体, 得到其中氢气的响应值, 绘制出响应讯号 (峰高或峰面积)—氢气体积曲线, 然后在同样条件下, 打进一定量的辐解气体, 得到其中氢气的响应值, 从标准曲线上查出其相应的体积, 就可求出该气体组分在所测气体混合物中的体积百分含量。

## 3.2 色谱条件的选择与确定

### 3.2.1 用于氢气分析的色谱条件确定

对于要分析的气体混合物, 在 TCD 上可测的组分有 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>, 由于本实验中以氮气作载气, 所以标准气体中的氮气在 TCD 上也没有响应, 只需考虑氢气与氧气的分离效果。在不同的条件 (主要是柱温和载气流速) 下, 它们的分离效果不同。分别选择柱温为 40℃ ~ 90℃, 柱前载气压力为 (1.38 ~ 3.45) × 10<sup>5</sup> Pa, (即 20 ~ 50 psig), 比较两者在不同条件下的分离效果并计算分离度, 以确定适宜的色谱条件。

经条件实验确定的色谱条件如下:

柱温: 50℃, 进样器温度: 80℃, 检测器温度: 80℃,

热丝温度: 100℃ 载气柱前压力 (2.07 - 2.76) × 10<sup>5</sup> Pa (即 30 ~ 40 psig)

### 3.2.2 标准曲线

用配制的标准气体, 作进样量 ~ 响应讯号 (峰面积) 标准曲线, 见图 1。

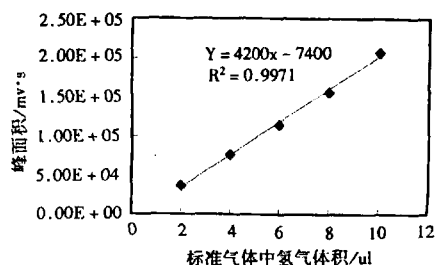


图 1 标准气体中氢气体积与响应信号 (峰面积) 的关系

## 3.3 辐照后样品中氢气含量的测定

在以上条件实验确定了合适的分析条件的基础上, 从装有辐照不同剂量的 30% TRPO-煤油的顶空瓶中用微量进样器抽出基中同样体积的气体进样。由测得的峰面积从图 1 得出氢气的体积, 从而得到辐解气体中的氢气含量, 结果见图 2。

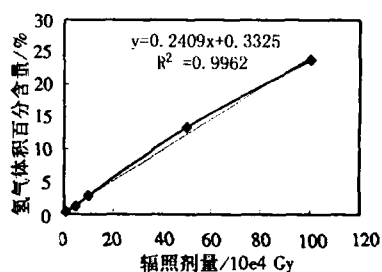


图 2 辐照剂量与气态产物中氢气含量的关系

由图 2 可见, 在所辐照的剂量范围内, 辐解气体中的氢气含量随辐照剂量的增加而增加, 且近似呈现线性关系。

## 3.4 氢气辐射化学产额 (G 值) 的计算

G 值表示物质在吸收某一单位的射线能量 (100eV) 后其中的各类分子、原子、自由基、电子等的产生或损失<sup>[10]</sup>。它可以统一地比较不同萃取剂辐解产生的某一种产物的量的变化, 并进而比较其稳定性。

氢气 G 值的计算如下:

(1) 产生的 H<sub>2</sub> 的总分子数 N

$$N = \omega \times V \times \rho \times 6.023 \times 10^{23} / M$$

式中  $\omega$ : 测定的 H 的体积百分比

V: 辐解气体占有的总体积, L

$\rho$ : 氢气密度, g/L

$6.023 \times 10^{23}$ : 阿佛加德罗常数

M: 氢气摩尔质量, 2g/mol

(2) 吸收的总能量

$$E = D \times m \times 6.242 \times 10^{13}$$

式中: D 吸收剂量, rad

m TRPO 质量, g

$6.242 \times 10^{13}$ , 换算系数

(3) G 值

$G = N/E \times 100$  计算结果见表 3。

表 3 氢气的辐射化学产额

样品吸收剂量 (Gy)	TRPO 质量 (g)	顶空体积 (ml)	G 值	G 平均值
$1 \times 10^4$	21.1846	145.8	0.9202	
$5 \times 10^4$	20.6084	146.6	0.7236	
$1 \times 10^5$	22.2023	144.8	0.7927	0.7554
$5 \times 10^5$	23.6406	143.1	0.7013	
$1 \times 10^6$	23.1633	143.7	0.6393	

比较测得的氢气产额与文献报导的 TBP 辐解产生的氢气产额 ( $1.02 - 2.02$ )<sup>[1]</sup>, 再考虑到 TRPO 中 H 原子及其中 C-H 键的数目, 可以认为, 从辐解产生的氢气的 G 值的角度来看, TRPO 的耐辐照稳定性要优于 TBP。

#### 4 结论

本实验建立了测定 30% TRPO-煤油辐照后气态产物中氢气含量的气相色谱法, 确定的色谱分析条件为柱温: 50℃, 进样器温度: 80℃, 检测器温度: 80℃, 热丝温度 100℃, 载气柱前压力 ( $2.07 - 2.76$ )  $\times 10^5$  Pa (即 30 ~ 40 psig)。在此条件下, 氢气与氧气分离效果良好。测定了辐照不

同剂量的 30% TRPO-煤油溶液的气态降解产物中氢气的含量, 这一含量与辐照剂量呈现线性关系。计算出氢气的辐射化学产额为  $0.7554 \pm 0.1660$ , 低于文献报导的 TBP 辐解产生的氢气的 G 值。

#### 参考文献

- [1] W. W. Schulz, J. D. Narratil, Science and Technology of Tributylphosphate, Vol. 1 CRC Press Inc., Boca, Florida, 1984
- [2] 盛怀禹, 钱溶吉, 方文仪等, 辐解产物的气体色谱, 原子能科学技术, 1964, 7, 868
- [3] shoichi Tachimori, Radiation damage of organic extractant in partitioning of high level liquid waste J. Nuclear Science and technology, 16(1)49 ~ 56, 1979.
- [4] K. L. Nash, R. C. Gathrone, G. A. Clark, et al, Hydrolitic and Radiolytic Degradation of O<sub>2</sub>D(iB) CMPO, Separation Science and Technology, 23, 1355 ~ 1372, 1988.
- [5] 朱永贍, 十年来高放废液中锕系元素去除的进展, 核化学与放射化学, Vol. 11(4), 1989.
- [6] M. L. P. Reddy, R. Luxmi Varma, T. R. Ramamohan, Cyanex 923 as an extractant for trivalent lanthanides and yttrium, Solvent Extra. & Ion Exch., 16(3), 795 ~ 812, 1998.
- [7] 辛仁轩, 陈洁业, 梁俊福等, 三烷基氧磷成分的气相色谱研究, 光谱实验室, 1999, 16(3), 233 ~ 236.
- [8] 辛仁轩, 张平, 梁俊福等, 三烷基氧磷辐解气体产物的气相色谱研究, 化学分析计量 2000. NO3
- [9] 辛仁轩, 梁俊福, 焦洁心等, 三烷基氧磷辐解产物的气相色谱研究, 光谱实验室, 1999, 16(5), 498 ~ 502.
- [10] A. J. 斯沃罗, 辐射化学导论 北京: 原子能出版社, 1985 年 10 月第一版.

## Determination of Hydrogen in the gaseous products of irradiated 30% TRPO-Ordeless Kerosene

Zhang Ping Xin Renxuan Liang Junfu Song Chongli

Institute of Nuclear Energy Technology, TsingHua University, Beijing, 100084

**Abstract** A gas chromatography method for determination of the yield of hydrogen, which is generated by radiolysis of trialkylphosphine oxide (TRPO), a new extractant, is developed. The preferred GC condition is that the temperature of column, injection, detector and filament is 50℃, 80℃, 80℃, and 100℃, respectively. The pressure of the carrier gas before column is ( $2.07 - 2.76$ )  $\times 10^5$  Pa (20 ~ 50 psig). The yield of H<sub>2</sub> in the gaseous radiolytic products is determined using the method. The results show that the yield increase ilnearly with the increasing of the radiation dose. Based on this results, the radiation chemical yield (G) was calculated.

**Key words** TRPO radiation H<sub>2</sub> yields GC determination