

文章编号:0253-9950(2009)04-0242-04

甲异羟肟酸-硝酸辐解产生的 H₂ 和 CO

王锦花¹, 王生秀¹, 吴明红¹, 包伯荣¹, 吴君萍¹, 郑卫芳², 张生栋²

1. 上海大学 环化学院 射线应用研究所, 上海 201800;
2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:甲异羟肟酸(FHA)是有望用于乏燃料后处理的新型无盐络合剂。用 5Å 分子筛填充柱与热导池检测器(TCD)联用的气相色谱法研究了 HNO₃-0.2 mol/L FHA 辐解产生的 H₂ 和 CO。H₂ 的分析是以 Ar 作载气,柱温为 85 °C, TCD 温度为 120 °C; CO 的分析是以 H₂ 作载气,柱温为 50 °C, TCD 温度为 80 °C。研究表明, H₂ 的体积分数随剂量的增加而增大,随 HNO₃ 浓度的增大而减小; CO 只有在剂量很高时才产生,且其体积分数远比 H₂ 低, CO 的体积分数随剂量的增加而增加。当 $c(\text{HNO}_3) \leq 0.5 \text{ mol/L}$ 时, CO 体积分数低于 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO, 但当 $c(\text{HNO}_3) \geq 1.0 \text{ mol/L}$ 时, CO 的体积分数大于 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO, 且 CO 体积分数随 $c(\text{HNO}_3)$ 的增大而增大。

关键词: FHA; HNO₃; 辐解; 氢气; 一氧化碳

中图分类号: O613.61 **文献标志码:** A

H₂ and CO Produced by Radiolysis of HNO₃-FHA Solution

WANG Jin-hua¹, WANG Sheng-xiu¹, WU Ming-hong¹, BAO Bo-rong¹,
WU Jun-ping¹, ZHENG Wei-fang², ZHANG Sheng-dong²

1. Shanghai Applied Radiation Institute, School of Environmental and Chemical Engineering,
Shanghai University, Shanghai 201800, China;

2. Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: Formohydroxamic acid (FHA) is a new salt-free complexant which may be used in the reprocessing of spent nuclear fuel. This paper reports on the study of H₂ and CO produced by radiolysis of HNO₃-0.2 mol/L FHA. These analyses were performed by gas chromatography in which a packed 5Å molsieves column and a thermal conductivity detector (TCD) were used. Argon was used as a carrier gas in the analysis of H₂, the temperature of column and TCD was 85 °C and 120 °C respectively; H₂ was used as a carrier gas in the analysis of CO, the temperature of column and TCD were 50 °C and 80 °C respectively. The results show that the volume fraction of H₂ increases with the dose, but decreases with the concentration of nitric acid. CO is only produced at high dose, and the volume fraction of CO is much lower than that of H₂. The volume fraction of CO increases with the dose. When the concentration of nitric acid is not more than 0.5 mol/L, the volume fraction of CO is lower than that produced by 0.2 mol/L FHA aqueous solution; when the concentration of nitric acid is no less than 1.0 mol/L, the volume fraction of CO is higher than that produced by 0.2 mol/L FHA aqueous solution, and the volume fraction of CO increases with the concentration of nitric acid.

Key words: formohydroxamic acid; nitric acid; radiolysis; hydrogen; carbon monoxide

络合法和还原法是 PUREX 流程中分离 U, Pu 和 Np 的两种有效方法。短链羟肟酸不仅具有络合性,而且具有还原性^[1],因此有可能用于乏燃料后处理中 U, Pu 和 Np 的分离。另外,由于短链羟肟酸是一种有机物,其辐解不会产生大量的盐,有利于放射性废液的最终处置。研究结果表明^[2-4],短链羟肟酸具有水溶性好、对四价锕系元素配合能力强、不影响 30%TBP/OK 对 U(VI) 的萃取等特点,因此短链羟肟酸是很有应用前景的络合剂。甲异羟肟酸(FHA)是最简单的羟肟酸类化合物,在 HNO₃ 溶液中加热后能完全分解为气体,这样就可简化乏燃料后处理的后续流程,从而降低处理成本。在 PUREX 流程中,首先要用浓 HNO₃ 把 U, Pu 和 Np 等从燃料组件上溶解下来,然后通过改变 HNO₃ 浓度来控制 U, Pu 和 Np 的价态,从而实现 U, Pu 和 Np 的分离。本工作模拟 PUREX 流程,研究 HNO₃-0.2 mol/L FHA 体系辐解产生的 H₂ 和 CO,从而为 FHA 应用于乏燃料后处理提供参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器

⁶⁰Co 源装置,3.6×10¹⁵ Bq,中国科学院上海应用物理研究所;WRS-1B 数字熔点仪,上海精密科学仪器有限公司;GC900A 气相色谱仪,5Å 分子筛不锈钢填充柱(φ3 mm×2 m),上海科创色谱仪器有限公司。

1.2 主要试剂

FHA,中国原子能科学研究院提供。据文献^[5]报道,FHA 为白色片状晶体,而该 FHA 样品呈淡黄色。另外,将该样品 40 ℃真空干燥 12 h 后,WRS-1B 数字熔点仪测得其熔点为 65.3~68.1 ℃,与文献^[6-8]报道的 76~79 ℃相差较大。用沸腾的乙酸乙酯将 FHA 完全溶解,趁热抽滤,滤液自然冷却至室温,抽滤纯化后得到白色片状晶体,40 ℃真空干燥 5 h 后,测其熔点为 78.1~78.8 ℃,与文献相符。

标准混合气体,上海市计量测试技术研究所配制。其组成为:氢气,3.35%;一氧化碳,0.097%;甲烷,1.052%;乙烷,0.954%;乙烯,0.099%;丙烷,0.049%;丙烯,0.046%;正丁烷,0.956%;1-丁烯,0.053%;顺丁烯,0.053%;反丁烯,0.056%;氮气,93.235%。

1.3 样品准备及辐照

含 FHA 0.2 mol/L, HNO₃ 0.2, 0.5 和 1.0 mol/L 的溶液可直接配制。为了防止 HNO₃ 局部过浓而导致 FHA 被氧化, c(HNO₃) > 1.0 mol/L 的溶液用以下方法配制:称取一定量 FHA 样品,用适量去离子水溶解;在冰水浴中边

搅拌边滴加适量 1.0 mol/L HNO₃,然后继续滴加所需 HNO₃,最后在 100 mL 容量瓶中定容,摇匀。配制好的溶液中 FHA 浓度为 0.2 mol/L, HNO₃ 浓度分别为 2.0 和 3.0 mol/L。分别取 3 mL 溶液移入 7 mL 青霉素小瓶中,盖上橡胶盖和铝盖,最后用封口机封口。样品辐照在 3.6×10¹⁵ Bq 的 ⁶⁰Co 源装置中进行,吸收剂量分别为 10, 50, 100, 500, 1 000 kGy。

2 结果与讨论

文献^[9-11]报道,用 5Å 分子筛填充柱和热导型检测器(TCD)联用的气相色谱法可较好分析 H₂, N₂, O₂, CO, CH₄ 等永久性气体。由于样品是在空气存在下辐照,瓶内本来就存在着 N₂, O₂, 所以,对这 2 种气体,不作详细分析;对于甲烷,由于其在氢焰离子化检测器(FID)上也有响应,且 FID 的灵敏度比 TCD 的灵敏度高,所以甲烷的分析采用大口径三氧化二铝毛细柱和 FID 联用的气相色谱法^[12],为此,本工作采用 5Å 分子筛填充柱和 TCD 联用的色谱法,定性定量分析 HNO₃-0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 H₂ 和 CO。

TCD 以气体的热导系数为基础来检测各种气体组分。某种气体组分与载气的热导系数相差越大,则该组分在 TCD 上的响应也越大。H₂, He 的热导系数很大,Ar, N₂, O₂, CO, CH₄ 等有机物的热导系数很小。由于本研究涉及的 H₂ 浓度很高,而 CO 浓度很低,在这种情况下,不能用一种载气同时准确分析 H₂ 和 CO。为提高 H₂ 和 CO 在 TCD 上的灵敏度,分析样品中的 H₂ 时,以 Ar 为载气;而分析样品中的 CO 时,以 H₂ 为载气^[13]。

2.1 HNO₃-0.2 mol/L FHA 辐解产生的 H₂ 和 CO 的定性分析

首先,以 Ar 为载气,定性分析 HNO₃-0.2 mol/L FHA 溶液辐解产生的 H₂。通过摸索,得最佳分析条件为:柱温,85 ℃;载气(Ar)流速,10 mL/min;TCD 温度,120 ℃。图 1(a)为 HNO₃-0.2 mol/L FHA 辐照后的气体样品色谱图。通过与同样条件下的标准混合气体的色谱图比较可知,图 1(a)中保留时间为 1.1 min 左右的峰为 H₂,说明 HNO₃-0.2 mol/L FHA 溶液辐照后的气体样品中含有 H₂。

其次,以 H₂ 为载气,定性分析 HNO₃-0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO。通过摸索,得到最佳分析条件为:柱温,50 ℃;载气(H₂)流速,20 mL/min;TCD 温度,80 ℃。图 1(b)是以 H₂ 为载气、HNO₃-0.2 mol/L FHA 水溶液辐照后的气体样品色谱图。将图 1(b)与同样条件

下的标准混合气体的色谱图比较可知,图 1(b)中保留时间为 7.3 min 左右的峰为 CO,即 HNO_3 -

0.2 mol/L FHA 溶液辐照后的气体样品中含有 CO。

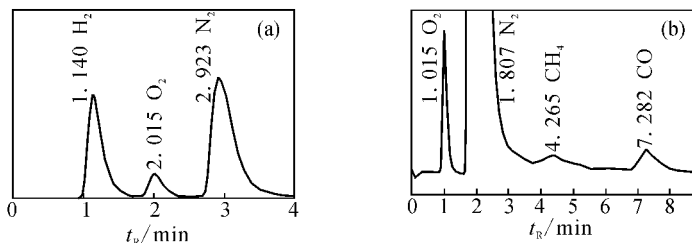


图 1 分别以 Ar (a)和 H_2 (b)为载气, HNO_3 -0.2 mol/L FHA 溶液辐照后的气体样品色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of gas sample of irradiated HNO_3 -0.2 mol/L FHA solution using Ar (a) and H_2 (b) as the carrier gas

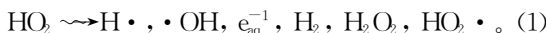
2.2 HNO_3 -0.2 mol/L FHA 辐解产生的 H_2 和 CO 的定量分析

HNO_3 -0.2 mol/L FHA 辐解产生的 H_2 和 CO 的定量分析采用外标法,即定量进样-工作曲线法。 H_2 和 CO 的工作曲线示于图 2。其中, H_2 的工作曲线方程为 $y = 1\,222.5x + 9\,439.9$, $r = 0.9996$; CO 的工作曲线方程为 $y = 2\,753.3x + 2\,664.7$, $r = 0.9976$ 。

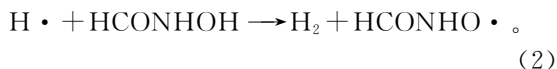
在与图 2 相同的分析条件下,注入一定量的气体样品,再根据测得的 H_2 或 CO 的峰面积(S)、工作曲线及实际进样量,计算出 H_2 或 CO 的体积分数。含不同浓度 HNO_3 的 0.2 mol/L FHA 溶液,在不同吸收剂量下辐解产生的 H_2 的体积分数示于图 3(a)。

由图 3(a)可知, HNO_3 -0.2 mol/L FHA 溶液辐解产生的 H_2 体积分数随剂量的增大而增大。加入 HNO_3 后,辐解产生的 H_2 体积分数明显减少,且随 HNO_3 浓度增大, H_2 体积分数降低。

有机物稀水溶液的辐射化学效应主要是水辐解产生的活性粒子与溶质间的反应所引起^[14]。在 FHA 水溶液中,溶剂水受到 γ 辐射时,发生反应产生 $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , H_2 , H_2O_2 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等活性粒子:

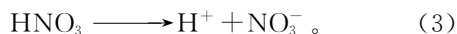


其中 $\text{H}\cdot$ 和 FHA 反应产生 H_2 :



随着剂量的增大,由式(1)产生的 $\text{H}\cdot$ 浓度也逐渐增大,那么由式(2)产生的氢气也就越多,所以 H_2 的体积分数随剂量的增大而增大。

当溶液中含有 HNO_3 时,由于 HNO_3 是强电解质,在水中完全电离:



H^+ 能与 e_{aq}^- 反应生成 $\text{H}\cdot$:



当 HNO_3 浓度较高时, NO_3^- 可进入刺迹清除 $\text{H}\cdot$ ^[14]:



这样体系中的 $\text{H}\cdot$ 浓度就会降低;另一方面, FHA 是中等强度的还原剂, HNO_3 是氧化剂,当 HNO_3 浓度较高时, HNO_3 可能将 FHA 氧化,那么, FHA 的浓度就会降低。由于 $\text{H}\cdot$ 和 FHA 浓度的降低,那么由式(2)产生的 H_2 的体积分数也就相应减少,所以 H_2 的体积分数随 HNO_3 浓度的增加而降低。

HNO_3 -0.2 mol/L FHA 辐解产生的 CO 的体积分数示于图 3(b)。

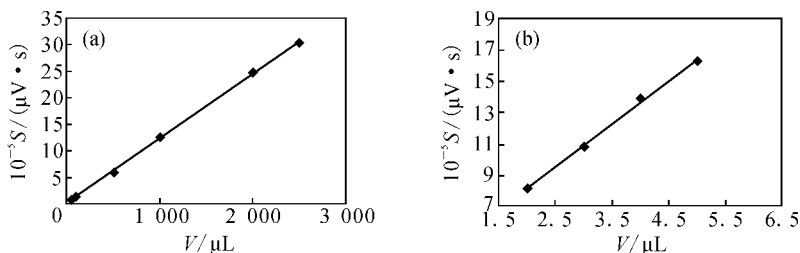


图 2 H_2 (a)和 CO (b)的工作曲线

Fig.2 Calibration curves of H_2 (a) and CO (b)

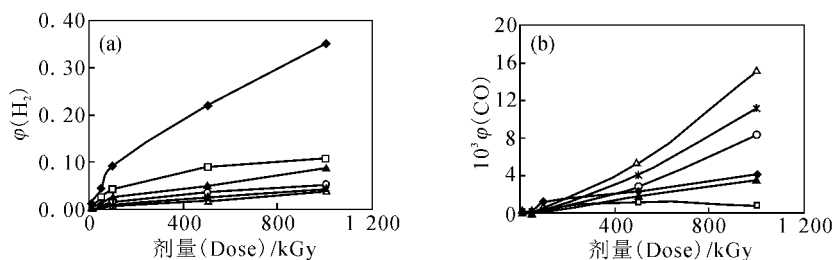


图3 HNO_3 -0.2 mol/L FHA 溶液辐解产生的 H_2 (a)和 CO (b)体积分数与剂量的关系

Fig.3 Volume fractions of H_2 (a) and CO (b) produced by radiation degradation of HNO_3 -0.2 mol/L FHA at different dose $c(HNO_3)$, mol/L: \blacklozenge —0, \square —0.2, \blacktriangle —0.5, \circ —1.0, $*$ —2.0, \triangle —3.0

由图3(b)可知, CO 只有在剂量较高时才产生, 且其体积分数远比 H_2 低。 CO 体积分数随剂量的增加而增加。当 HNO_3 浓度为 0.2 和 0.5 mol/L 时, HNO_3 -0.2 mol/L FHA 溶液辐解产生的 CO 的体积分数比 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO 的体积分数低; 但当 $c(HNO_3) \geq 1.0$ mol/L 时, CO 的体积分数大于 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO , 并且随着 $c(HNO_3)$ 的增加, CO 的体积分数增大。

3 结论

本工作定性定量地研究了含不同浓度 HNO_3 的 0.2 mol/L FHA 溶液辐解产生的 H_2 和 CO 。结果表明, H_2 的体积分数随剂量的增加而增大, 但随 HNO_3 浓度的增大而减小。 CO 只有在剂量很高时才产生, 其体积分数远比 H_2 低; CO 的体积分数随剂量的增加而增加。当 $c(HNO_3) \leq 0.5$ mol/L 时, CO 的体积分数低于 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO , 但当 $c(HNO_3) \geq 1.0$ mol/L 时, CO 的体积分数大于 0.2 mol/L FHA 水溶液辐解产生的 CO , 并且 CO 的体积分数随 $c(HNO_3)$ 的增大而增大。

参考文献:

[1] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 152-158.
 [2] May I, Taylor R J, Brown G. The Formation of Hydrophilic Np (IV) Complexes and Their Potential Application in Nuclear Fuel Reprocessing[J]. J Alloys Compd, 1998, 271-273: 650-653.
 [3] 郑卫芳, 江浩, 朱健民, 等. 短链羟肟酸对 Pu (IV) 的配位、还原及反萃[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25 (2): 65-68.
 [4] Taylor R J, May I, Wallwork A L. The Applications of Formo- and Aceto-Hydroxamic Acids in

Nuclear Fuel Reprocessing [J]. J Alloys Compd, 1998, 271-273; 534-537.

[5] 王喜梅, 施开良. 甲酰异羟肟酸铁(III)配合物的结构和性质[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(6): 57-61.
 [6] Fishbein W N, Daly J, Streeter C L. Preparation and Properties of Stable and Carbon-14 and Tritium-Labeled Short-Chain Aliphatic Hydroxamic Acids[J]. Anal Biochem, 1969, 28: 13-24.
 [7] Bernhard S A, Shalitin Y, Tashjian Z H. The Reaction of Formohydroxamic Acid With Acyl Derivatives in Neutral Aqueous Solution[J]. Ibid, 1964, 86: 4 406.
 [8] Fersht A R, Requena Y. Free Energies of Hydrolysis of Amides and Peptides in Aqueous Solution at 25 °C [J]. J Am Chem Soc, 1971, 93(14): 3 499-3 504.
 [9] 张平, 辛仁轩, 梁俊福, 等. 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[J]. 现代仪器, 2000, 5: 10-12.
 [10] Havenga W J, Rohwer E R. Rapid Analysis of Coke Oven Gas by Capillary Gas Chromatography[J]. J High Resolut Chromatogr, 1992, 15 (6): 381-386.
 [11] 钱溶吉, 盛怀禹, 方文仅, 等. 辐解产物的气体分析[J]. 原子能科学技术, 1964, 7: 868-872.
 [12] 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 羟肟酸衍生物的辐解研究 II. N, N'-二乙基羟肟酸辐解产物中气态烃类的定性定量分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 48-52.
 [13] 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 羟肟酸衍生物的辐解研究 III. N, N'-二乙基羟肟酸辐解产生的氢气和一氧化碳的定性定量分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(2): 103-107.
 [14] 吴季兰, 戚初生. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 156-157, 197.