

TBP-煤油体系中痕量DBP和MBP的 气相色谱分析

赵秋雯 张鸿礼 范国樑 丁平

刘爱国 周维义 张韵慧

(天津大学分析中心)

用气相色谱的氢火焰离子化检测器及熔融石英毛细管柱测定在煤油体系中痕量的DBP(磷酸二丁酯)和MBP(磷酸一丁酯)。DBP和MBP的测定范围是从 $(1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$, 给出了分离条件与校正系数和结果, 这是一种方便、快速和可靠的分析煤油体系中DBP和MBP的分析方法。

关键词 痕量, DBP, MBP, TBP-煤油体系, 气相色谱分析。

一、前言

核燃料后处理工艺目前仍普遍采用以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂的普雷克斯流程^[1]。所用30%TBP-煤油体系萃取剂在辐照及水解作用下会产生一系列降解产物。如磷酸二丁酯

(DBP)、磷酸一丁酯(MBP)及 $\text{R}-\text{NO}_2$, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'(\text{H})$ 等。另外还有少量气体产物, 如 H_2 , CH_4 等^[2,3]。由于降解产物的DBP, MBP与 Zr^{4+} 等形成稳定络合物, 会引起U, Pu产品的污染, 同时影响萃取效果。因此许多研究者曾致力于各种条件下MBP, DBP生成情况的研究, 但所用分析方法却各不相同。盛怀禹等^[4]曾利用电位滴定法, 但操作复杂使用不便, 且灵敏度低。耿永勤^[5]试制了碱离子检测器, 虽然对无铀体系灵敏度可达 $2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, 但由于受未知峰干扰, 提出一个三次注射定量法, 且因检测器的特殊性使推广使用受到限制。Kuo Chinghui等^[6]使用氢焰离子化检测器由于柱分离不好, 峰重叠, 提出使用火焰光度检测器来扣除煤油峰, 取得好的效果。但也因检测器的特殊性, 使用受到限制。康锡惠等^[7]曾使用 Fe^{3+} 沉淀比浊法分析光化过程中产生的DBP, MBP总量。Ramendra Shau Rer^[8]也曾报道用La-X。分析DBP和MBP总量的方法, 但操作一般都很复杂, 准确度也差。

本文系用气相色谱法, 使用氢焰离子化检测器, FFAP弹性石英毛细管柱, 选择合适的程序升温方式可以使溶剂, 包括作稀释剂的煤油峰与DBP和MBP的峰很好地分离。灵敏度与文献上使用FID检测器相比要高一个数量级, 可以检测 $(1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$ 范

1987年7月27日收到。

围内的DBP和MBP,而且方法简便、快速,一次分析一个样品仅需20多分钟就可以分析完毕。本研究试图建立一个简单、快速、可靠的分析方法,解决含铈的TBP-煤油体系在光化反应过程中的降解产物DBP和MBP的分析。

二、实 验

1. 仪器与色谱条件

- (1) 仪器 VARIAN VISTA6000型气相色谱仪(北京分析仪器厂制)。
- (2) 检测器 FID, RANGE10~11,ATTEN 2。
- (3) 数据处理机 HP3390A; 纸速 0.2cm/min。
- (4) 载气 高纯氮; 流量 1.2ml/min; 线速度 36.8cm/s; 分流比 22/1; 尾吹 8ml/min。
- (5) 氢气 40ml/min; 空气 400ml/min。
- (6) 汽化温度 250℃; 检测器温度 240℃。
- (7) 柱温 程序升温; 起始温度 110℃, 升温速率 13℃/min至180℃/min。
- (8) 色谱柱 FFAP弹性石英毛细管柱, 40m, $\phi=0.22\text{mm}$ 。Carbowax 20M-2nitro-ferephthalic acid。

2. 试 剂

OK-加氢煤油; 3,4-二甲基苯甲酸,分析纯(日本进口); TBP,分析纯; 无水乙醇,分析纯(天津试剂二厂); DBP-87.5%-MBP12.5%混合试剂; 光照试样; 由天津大学核化工教研室提供。

3. 甲酯化方法

由于DBP和MBP沸点高,在色谱分析的汽化温度下难以汽化,故在分析前需用重氮甲烷进行甲酯化,以提高其挥发性。酯化装置示于图1。

取10ml饱和氢氧化钾溶液和30ml乙醇加入三口瓶酯化器9中,另取N-甲基-N亚硝基对甲苯磺酰胺的乙醚饱和溶液倒入滴液管7中,按图1装配好、加热,保持水浴温度在50到60℃之间,同时往冷凝管夹套内通入冷却水。在样品管12内加入约50mg左右准备酯化的样品,准确称量。然后加入约4ml左右的内标物3,4-二甲基苯甲酸,并准确称量。加入2ml乙醚到样品管中,插入酯化管11。将样品管浸入盛有冰水的烧杯13中。准备好后,从滴管7里滴加酯化试剂的乙醚饱和溶液到9中,同时开启N₂,调节流量在30ml左右。N₂将瓶9中产生的重氮甲烷带到样品管中进行酯化反应,待酯化管的球形部位能见到黄色气体时,减慢滴加速度,此时样品管12里产生无数小气泡。当酯化接近终点,气泡减少,溶液呈黄色即表明有过量的重氮甲烷,根据这些现象辨别终点。

4. 色谱柱的选择

(1) 填充柱 采用了两种填充柱,玻璃微球60—80目,涂0.2%聚乙二醇2万和GDX-103 60—80目柱,但由于柱效低,TBP的杂质未分离。其色谱图示于图2和图3。

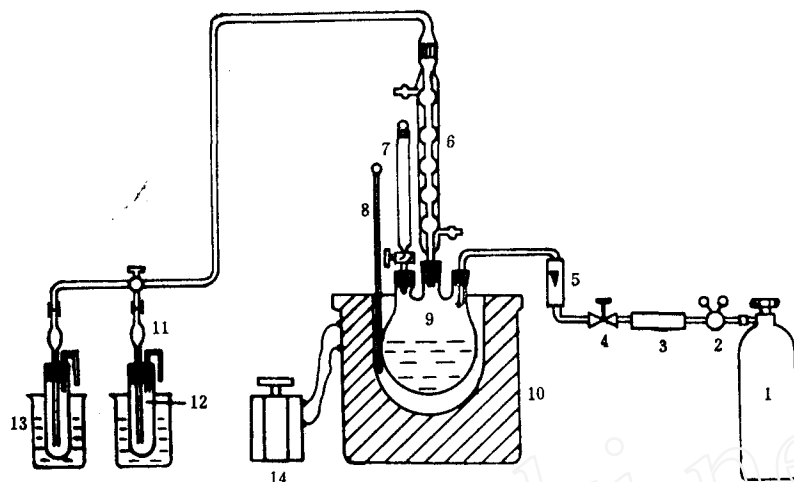


图1 酯化装置

1——氮气钢瓶；2——减压阀；3——干燥管（硅胶）；4——控制阀；5——流量计；6——冷凝器；7——滴液管；8——温度计；9——三口瓶酯化器；10——电热器；11——酯化管；12——样品管；13——烧杯；14——变压器。

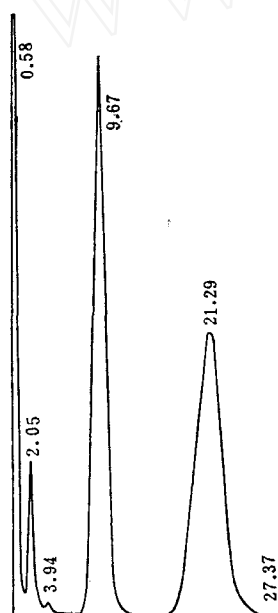


图2 30% TBP-煤油体系中的DBP和MBP的色谱图

玻璃微球60—80目；0.2%聚乙二醇2万柱。
自左至右的色谱峰：煤油；正十六烷（内标）；MBP；DBP+杂质；TBP+杂质。

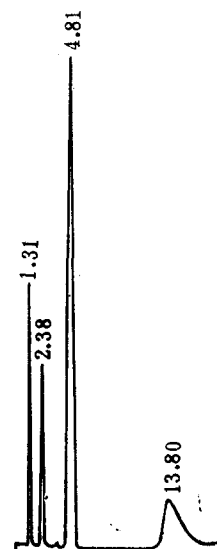


图3 GDX-103柱30% TBP-煤油体系中的DBP和MBP的色谱图

自左至右的色谱峰：
未知物；MBP；DBP；TBP+杂质；
煤油在TBP峰后，用反吹技术顶出。

(2)毛细管柱 因待测的物质是极性化合物，而溶剂或煤油稀释剂则是非极性化合物，故选择极性柱合适。因此采用了新型熔融弹性石英毛细管柱 FFAP，煤油首先出峰，其次是 MBP，DBP，TBP 等，其色谱图示于图4（色谱条件如二-1.所述）。

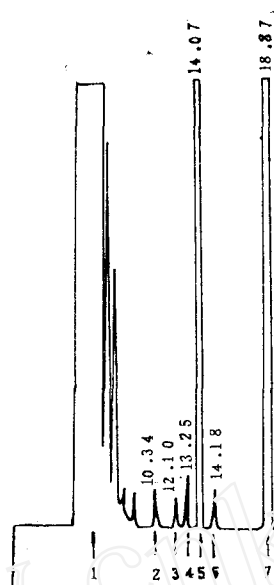


图4 FID-AP-毛细管柱分离30%TBP-煤油体系中的DBP和MBP的色谱图

**聚乙二醇20M与2-硝基对苯二甲酸的反应产物

峰1——煤油；峰2——MBP；峰3, 6, 8, 未知物；峰4——3, 4-二甲基苯甲酸；峰5——DBP；峰7——TBP。

三、30%TBP-煤油体系中的DBP和MBP的直接测定

(1) **DBP和MBP的校正因子** 准确称取3, 4-二甲基苯甲酸、DBP, MBP用重氮甲烷进行酯化, 然后做气相色谱分析, 测得的校正因子结果列入表1。

表1 DBP和MBP的相对重量校正因子

样品号	3, 4-二甲基苯甲酸	磷酸二丁酯 (DBP)	磷酸一丁酯 (MBP)
1	1	0.797	23.23
	1	0.804	19.20
	1	0.827	19.45
2	1	0.838	19.64
	1	0.917	19.43
	1	0.880	
3	1	0.852	
	1	0.830	
	1	0.842	
4	1	1.02	
	1	1.05	
	1	0.88	
平均值		0.878	20.19
标准偏差		0.081	1.71

(2) 定量方法 定量方法是根据相对重量校正因子公式

$$f_D' = \frac{m_D / A_D}{m_{内} / A_{内}} \quad \text{或} \quad m_D = \frac{f_D' \cdot A_D \cdot m_{内}}{A_{内}} \quad (1)$$

式中 f_D' — DBP 的相对重量校正因子; m_D — DBP 的重量 (g); $m_{内}$ — 3,4-二甲基苯甲酸 (内标物) 的重量; A_D — DBP 的峰面积; $A_{内}$ — 3,4-二甲基苯甲酸的峰面积。

如式 (1) 除以 DBP 的摩尔质量 213.32g, 则变成摩尔数, 当 m_D 样品稀释至 10ml, 则摩尔浓度 M_D 按下式计算:

$$M_D = \frac{f_D' \cdot A_D \cdot m_{内}}{213.32 \times 10 A_{内}} \times 1000 \quad (2)$$

由 (2) 式可知, 求摩尔浓度只需在数据处理机上把内标法的样品量改输入 DBP 的摩尔质量, 并输入内标量和 DBP 的校正因子, 即可由计算机打印出摩尔浓度, 而不是百分浓度或 ppm 值。当计算 MBP 时, 输入 MBP 的摩尔质量和校正因子即可。

(3) 方法的精密度 为考查本方法的精密度配制了 $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $5.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 的 DBP 和 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 的 MBP 在 30% TBP-煤油溶液中, 采用上述校正因子, 用内标法进行色谱分析, 其结果列入表 2。

表 2 30% TBP-煤油体系中直接测定 DBP 和 MBP 的精密度

样品号	组 分	已知浓度, mol/l	测得浓度, mol/l	平 均 值	标准偏差	相对标准偏差, %
1	DBP	6.8×10^{-3}	6.9×10^{-3} 6.8×10^{-3} 6.2×10^{-3} 6.4×10^{-3}	6.6×10^{-3}	0.33×10^{-3}	5.0
2	DBP	5.9×10^{-4}	5.4×10^{-4} 5.4×10^{-4} 6.1×10^{-4} 5.6×10^{-4}	5.6×10^{-4}	0.33×10^{-4}	5.9
3	DBP	6.3×10^{-5}	6.3×10^{-5} 6.3×10^{-5} 6.0×10^{-5} 6.1×10^{-5}	6.2×10^{-5}	0.15×10^{-5}	2.4
4	MBP	1.3×10^{-3}	9.8×10^{-4} 1.3×10^{-3} 1.3×10^{-3} 1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	0.16×10^{-3}	13.2
5	MBP	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3} 1.1×10^{-3} 1.0×10^{-3} 1.14×10^{-3}	1.1×10^{-3}	0.06×10^{-3}	5.4

从表 2 可知 DBP 分析的标准偏差小于 0.4×10^{-3} , 相对标准偏差小于 6.0%, MBP 分析的标准偏差小于 0.2×10^{-3} , 相对标准偏差小于 14.0%。方法是可行的。

(4) 样品的分析误差 天津大学核化工教研室科研样品的实测分析误差结果列入表3。

表3 核化工样品的实测分析误差

组 分	测得浓度, mol/l	平 均 值	标准偏差	相对标准偏差, %
DBP	7.1×10^{-3} 6.5×10^{-3} 6.3×10^{-3} 6.1×10^{-3}	6.5×10^{-3}	0.43×10^{-3}	6.6
MBP	2.2×10^{-4} 2.2×10^{-4} 2.4×10^{-4} 2.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	0.15×10^{-4}	6.5

(5) 经光照的30%TBP-煤油- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ 体系中DBP含量的测定 将样品经浓磷酸洗涤, 测得有机相中的DBP含量, 结果列入表4, 色谱图示于图5。

表4 含铀的30%TBP-煤油体系光照120分钟测得有机相中的DBP含量

测 得 值, mol/l	平均值, mol/l	相对偏差, %
2.1×10^{-5} 2.0×10^{-5} 2.3×10^{-5} 2.0×10^{-5}	2.1×10^{-5}	0 -4.8 9.5 -4.8

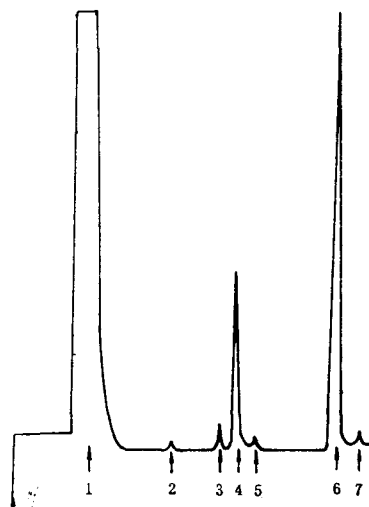


图5 经光照的30%TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ 体系中浓磷酸洗涤后, 有机相中DBP的色谱图
1——煤油峰; 2,3——杂质峰; 4——内标峰; 5——DBP; 6——TBP; 7——杂质峰。

(6) 含铀的30%TBP-煤油体系中DBP的添加试验 用添加法在含铀的30%TBP煤油体系中加入已知量DBP测其回收率, 结果列入表5

表5 DBP的添加和回收试验

样品号	原光照样含 DBP量, mol/l	加入已知 DBP量, mol/l	测 得 DBP量, mol/l	平均值, mol/l	相对误差, %	回收率, %
1	2.4×10^{-5}	9.6×10^{-3}	9.7×10^{-3}	9.4×10^{-3}	1.0	101.0
			1.0×10^{-2}		4.2	104.2
			9.5×10^{-3}		-1.0	99.0
2	2.4×10^{-5}	1.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	9.1	109.1
			1.08×10^{-2}		-1.8	98.2
			1.1×10^{-2}		0	100
3	2.4×10^{-5}	9.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	9.9	109.9
			9.9×10^{-4}		8.8	108.8
			1.0×10^{-3}		9.9	109.9

四、结果与讨论

本文提出的采用FFAP弹性石英毛细管柱,以程序升温方式能使30% TBP-煤油体系中DBP和MBP很好的分离和分析。溶剂峰,杂质峰和DBP, MBP都能达到基线分离,而且峰形对称,没有干扰。因此无须使用三次注射定量法,并且分析时间短,一个样品仅用21分钟,比以往的分析方法简便、快速,精密度也较为满意。

本文对含铀的TBP-煤油体系用添加法加入已知量的DBP测得回收率在99.0~109.0%。关于内标物除3,4-二甲基苯甲酸外,也可选用正二十烷,其峰位置在TBP之前;曾选用正十六烷,则对煤油峰有些干扰。

对DBP和MBP可检测到 1×10^{-6} mol/l。如采用大口径FFAP毛细管柱,加大进样量,则可提高灵敏度。

本文承蒙时其昌、康锡惠等先生的多方指教,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 核燃料后处理工艺编写组,核燃料后处理工艺,原子能出版社,北京,1978年,第12—14页。
- [2] Lane, E.S., *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 620—625 (1963) .
- [3] Burger, L.L. et al., *Nucl. Technol.*, 50, 153 (1958) .
- [4] 盛怀禹等,原子能科学技术, (5), 585 (1981) .
- [5] 耿永勤等,核化学与放射化学, 1 (1), 68 (1979) .
- [6] Kuo Chinghui, et al., *Analyst*, 107; 1279; 1190 (1982) .
- [7] 康锡惠等,核化学与放射化学, 6 (1), 6 (1984) .
- [8] Ramendra, S. R., *Talanta*, 19, 1270 (1972) .

GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF DBP AND MBP IN TBP-KEROSENE SYSTEM

ZHAO QIUWEN ZHANG HONGLI FAN GUOLIANG DING PING
LIU AIGUO ZHOU WEIYI ZHANG YUNHUI

(*Analytical Center of Tianjin University*)

ABSTRACT

Trace amount of DBP and MBP in TBP-kerosene system is determined by gas chromatography with FID (Flame Ionization Detector) and fused silica capillary column. The range for determination of DBP and MBP is from 1×10^{-5} mol/l to 1×10^{-4} mol/l. The separation conditions, correction factor and results are given. This is a convenient, rapid and reliable analytical method for DBP and MBP in TBP-kerosene system.

Key words Trace amount, DBP, MBP, TBP-kerosene system, Gas chromatography.

(科技信息)

电医化学治疗恶性肿瘤

在我国著名胸外科专家辛育龄教授的领导和主持下,中国原子能科学研究院李开华题目组开展了电医化学治疗肿瘤的研究工作,研制成功电针并同本院应用所乌如恭桑同志合作研制了癌症治疗仪。经中日友好医院进行动物实验和临床治疗均取得良好效果。

在辛育龄教授领导下,先后于1988年10月22日和12月20日举办了“全国电医化学治疗肿瘤”训练班。参加训练班的代表有来自全国各地的教授、主任医生和副主任医生等。会上辛教授作了电医化学治疗癌症的综述报告,李开华同志作了有关机理的研究报告。现场示教13病例,其中肺癌7例,黑色肿瘤2例,乳腺癌3例,肝癌1例,均取得良好效果。

目前,癌症治疗仪已小批量生产。国内相当一部分省、市医院有我院生产的L-系列癌症治疗电针、WL-A型治疗仪,并已为近百名癌症病人进行治疗。我们确信,随着这一技术的推广和普及,将会给癌症患者带来福音。

(供稿人 李开华)