

文章编号 : 0253-9950(2003)04-0244-05

羟胺衍生物的辐解研究

I. 羟胺衍生物辐解产物中气态烃类的气相色谱分析

王锦花¹, 包伯荣¹, 吴明红¹, 孙喜莲¹,
张先业², 胡景炘², 叶国安²

1. 上海大学 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:将氧化铝毛细柱与氢火焰离子化检测器(FID)联用,研究了羟胺衍生物辐射降解产物中气态烃类的气相色谱分析方法。通过对柱温采用二阶程序升温,使各类烃得到了有效分离,并找到了最佳气相色谱分析条件:FID温度:250℃;柱温:第一阶:初温40℃,初温保持时间9min,升温速率6℃/min,终温88℃,终温保持时间1min;第二阶:初温88℃,初温保持时间1min,升温速率3℃/min,终温200℃,终温保持时间1min。

关键词: N,N-二甲基羟胺; N,N-二乙基羟胺; 辐射降解; 气相色谱

中图分类号: O613.61 **文献标识码:** A

近年来,以羟胺衍生物为代表的有机无盐还原剂以其较强的还原能力和良好的选择性引起了人们的极大关注^[1~3]。作为NH₂OH的二取代衍生物,N,N-二甲基羟胺,N,N-二乙基羟胺已成功用于Pu(IV)和Np(VI)的还原。但这类还原剂在强放射环境下会发生辐射分解,不仅会影响还原剂的还原能力,而且其辐射分解产物还会干扰放射性核素的分离。文献[4]报道用氧化铝填充柱与热导检测器(TCD)联用的气相色谱分析方法,分离了磷酸三正丁酯各异构体辐射降解产生的气态烃类。结果表明:甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷分离得比较好,但四碳烯烃没有分离开;辛仁轩等^[5]报道了用GDX-102填充柱和火焰离子化检测器(FID)联用的气相色谱法分析了三烷基氧化膦降解产生的气态烃类,方法对甲烷、乙烷、乙烯、和反-2-丁烯分离得比较好,但丙烷和丙烯、正丁烯和顺丁烯及反丁烯都没有完全分离开。目前,有关二甲基羟胺、二乙基羟胺的辐射稳定性研究未见报道。本文试图用氧化铝毛细柱和灵敏度较高的氢火焰离子化检测器(FID)联用的气相色谱法分析以上羟胺衍生物辐解产物中的气态烃类,为无盐还原剂在核燃料后

处理中的使用提供重要参数。

1 实验部分

1.1 仪器

GC900A 气相色谱仪,上海科创色谱有限公司产品;氧化铝石英玻璃毛细柱,φ0.53 mm×50 m,中国科学院兰州化学物理研究所提供;N2000 色谱工作站,浙江智能研究所提供。

1.2 标准混合气体

上海计量物理研究所提供的标准混合气体的组成为:H₂,3.35%;CO,0.097%;CH₄,1.052%;CH₃CH₃,0.954%;C₂H₄,0.099%;C₃H₈,0.049%;C₃H₆,0.046%;n-C₄H₁₀,0.956%;1-C₄H₈,0.053%;cis-2-C₄H₈,0.056%;trans-2-C₄H₈,0.053%;N₂,93.235%。

2 结果和讨论

N,N-二甲基羟胺的分子结构为(CH₃)₂NOH,N,N-二乙基羟胺的分子结构为(CH₃CH₂)₂NOH。受到高能射线辐照时,二者会发生分解,生成氢气、低碳烃类等气体^[6]。其中,低碳烃类主要是由于C—C及C—N键断裂而生

收稿日期:2003-02-27; 修订日期:2003-08-08

作者简介:王锦花(1964—),女,江苏淮阴人,副研究员,在职博士生。

成的^[7]。对 N,N-二甲基羟胺而言,只能发生 C—N 断裂而生成自由基 $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ 可能与 N,N-二甲基羟胺辐解产生的 H $\cdot$ 反应生成 CH_4 , 也可能发生自身自由基重合反应而生成 CH_3CH_3 ; N-二乙基羟胺既能发生 C—C 键断裂,生成自由基 $\text{CH}_3\cdot$, 也能发生 C—N 键断裂,生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 。与 N,N-二甲基羟胺体系相似, $\text{CH}_3\cdot$ 可发生进一步反应生成 CH_4 和 CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\cdot$ 也可能与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 反应而生成 C_3H_8 。而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 除了能与 H $\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ 反应生成 CH_3CH_3 和 C_3H_8 外,也可能发生自身自由基重合反应而生成 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 。综上所述, N,N-二甲基羟胺和 N,N-二乙基羟胺辐解后,可能生成的饱和烃主要为: CH_4 , CH_3CH_3 , C_3H_8 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 。而 CH_3CH_3 , C_3H_8 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 经进一步辐照可生成相应的烯烃,即 C_2H_4 , C_3H_6 和 C_4H_8 ^[8]。其中,丁烯比较复杂,若双键在旁边,则为 1- C_4H_8 , 若双键在中间,则有顺反异构体 *cis*-2- C_4H_8 和 *trans*-2- C_4H_8 。所以, N,N-二甲基羟胺和 N,N-二乙基羟胺受到高能射线辐照时,可能生成的烃类产物主要为: CH_4 , CH_3CH_3 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 ,

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 1- C_4H_8 , *cis*-2- C_4H_8 和 *trans*-2- C_4H_8 。

根据这两类羟胺衍生物的结构和有机物辐射分解的机理,推测了可能生成的各类烃的浓度,配制了标准混合气体,并以此为基础,采用保留时间对照法,和加入纯物质增加峰高法定性分析各类气态烃峰,并研究了色谱柱温度对分离 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 的影响。为了让样品中的各组分分离,柱温不能设置得太高;但为了使样品中的水分子不吸附在色谱柱上,又要求柱温必须设置得高些,为此实验采取了程序升温的方法。首先,采用一阶程序升温,具体的分析条件和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烃类的气相色谱图示于 1。由图 1 可知,各个组分基本分开了,但甲烷、乙烷、乙烯的保留时间相隔仅 0.4 min 左右。考虑到这几个组分是主要组分且将要研究的体系比较复杂,组分可能较多,因此,希望前几个组分尽量分得开些。为此,本文改变分析条件,具体的分析条件为:降低色谱柱的初温至 50 °C,延长初温保持时间为 10 min,降低程序升温中的升温速率为 2 °C/min,终温为 150 °C;同时降低检测器的温度至 200 °C,使之与色谱柱温度相匹配,其气相色谱图示于图 2。

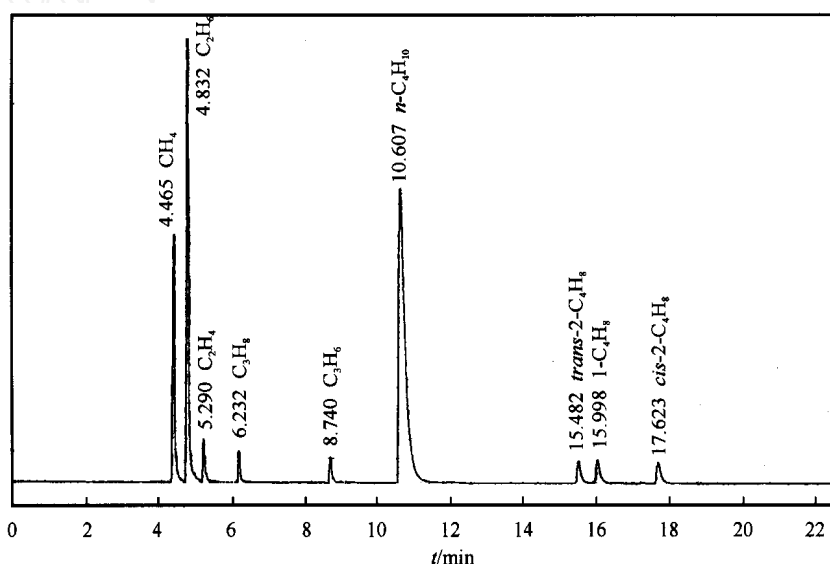


图 1 以氧化铝毛细柱为色谱柱, $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烃类的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of $\text{C}_1\text{--C}_4$ hydrocarbons obtained on the 50 m Al_2O_3 plot column
初温 (Initial temperature): 70 °C, 初温保持时间 (Initial isothermal period): 2 min,
升温速率 (Programmed heating rate): 3 °C/min, 终温 (Final temperature): 200 °C,
终温保持时间 (Final isothermal period): 1 min,
检测器温度 (Detector temperature): 250 °C

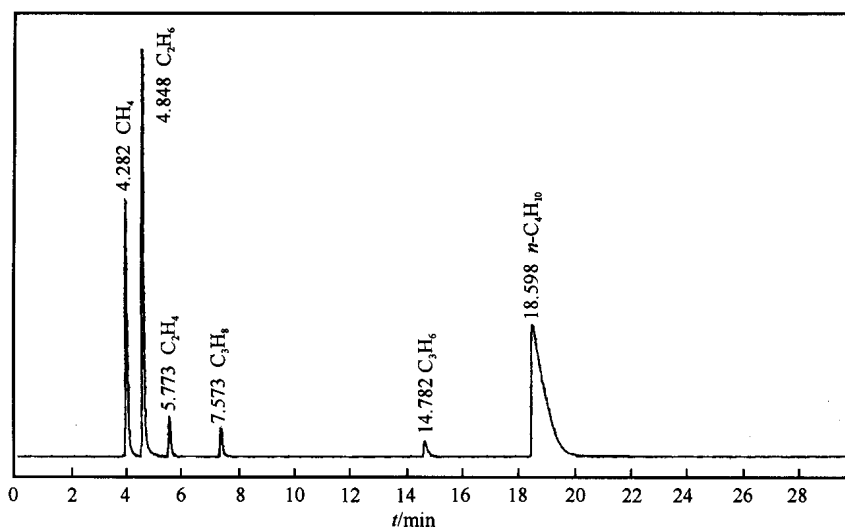


图 2 以氧化铝毛细柱为色谱柱, C_1 - C_4 烃类的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of C_1 - C_4 hydrocarbons obtained on the 50 m Al_2O_3 plot column
 初温 (Initial temperature) : 50 °C, 初温保持时间 (Initial isothermal period) : 10 min ,
 升温速率 (Programmed heating rate) : 2 °C/min, 终温 (Final temperature) : 150 °C,
 终温保持时间 (Final isothermal period) : 1 min ,
 检测器温度 (Detector temperature) : 200 °C

图 2 的结果表明,前几个组分的峰间距确实增大了些,分离效果得到了改善,但第 6 个峰明显拖尾,且 30 min 时,后 3 个峰还没有出现。为了

进一步改善分离效果,同时缩短分析时间,采取了二阶程序升温的方法,具体的分析条件和分离效果见图 3。

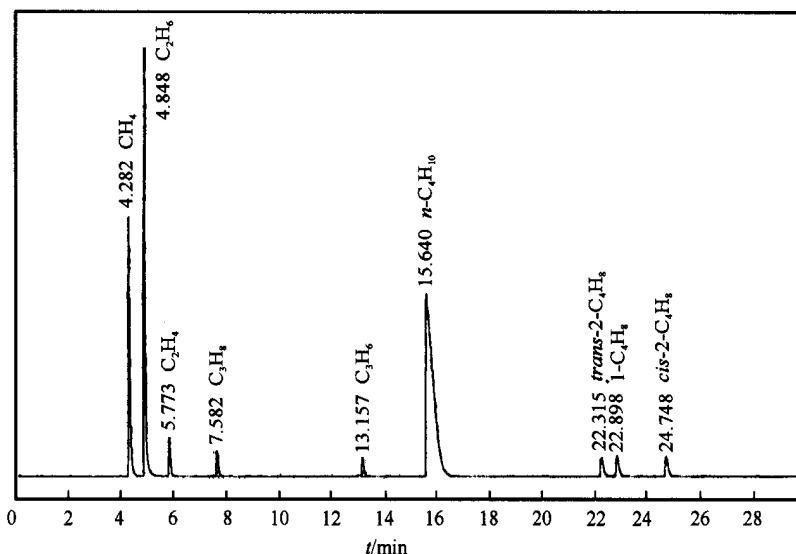


图 3 以氧化铝毛细柱为色谱柱, C_1 - C_4 烃类的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of C_1 - C_4 hydrocarbons obtained on the 50 m Al_2O_3 plot column
 第一阶 (First step) : 初温 (Initial temperature) : 50 °C, 初温保持时间 (Initial isothermal period) : 8 min ,
 升温速率 (Programmed heating rate) : 6 °C/min, 终温 (Final temperature) : 86 °C,
 终温保持时间 (Final isothermal period) : 1 min ;
 第二阶 (Second step) : 初温 (Initial temperature) : 86 °C, 初温保持时间 (Initial isothermal period) : 1 min ,
 升温速率 (Programmed heating rate) : 3 °C/min, 终温 (Final temperature) : 200 °C,
 终温保持时间 (Final isothermal period) : 1 min ;
 检测器温度 (Detector temperature) : 250 °C

由图3看出,各组分的分离比较好,分析时间也不长。进一步将色谱柱的初温降低为40℃,以使前4个峰分离得更好。具体实验条件和C₁-C₄

烃类的气相色谱图示于图4。图4中的所有峰都分离得很好,总的分析时间也不长。

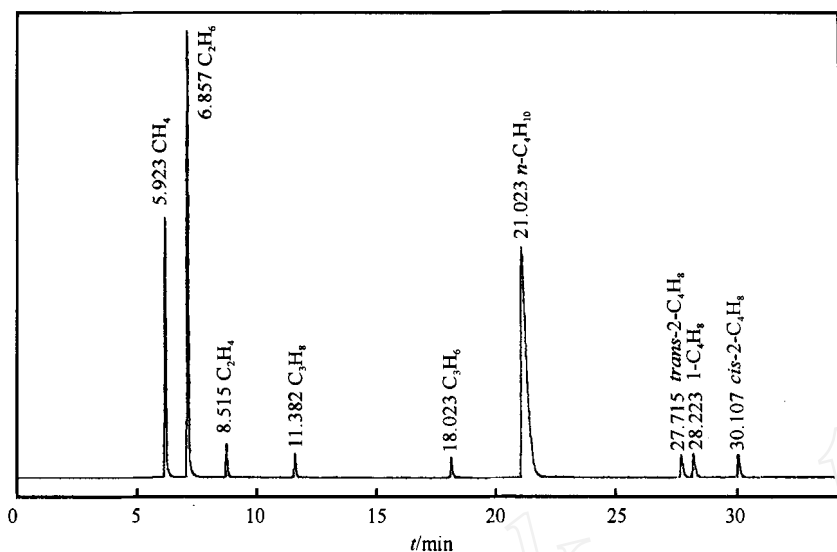


图4 以氧化铝毛细柱为色谱柱,C₁-C₄ 烃类的气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of C₁-C₄ hydrocarbons obtained on the 50 m Al₂O₃ plot column

第一阶(First step):初温(Initial temperature):40℃,初温保持时间(Initial isothermal period):9 min,

升温速率(Programmed heating rate):6℃/min,终温(Final temperature):88℃,

终温保持时间(Final isothermal period):1 min;

第二阶(Second step):初温(Initial temperature):88℃,初温保持时间(Initial isothermal period):1 min,

升温速率(Programmed heating rate):3℃/min,终温(Final temperature):200℃,

终温保持时间(Final isothermal period):1 min;

检测器温度:250℃

3 结 论

(1)建立了高效氧化铝毛细管分离柱与高灵敏度氢火焰离子化检测器(FID)联用,分析羟胺衍生物辐解降解可能产物中气态烃类的气相色谱分析方法。

(2)采用二阶程序升温,使得各类气态烃得到有效的分离,且分析时间不太长。

(3)找到了最佳的气相色谱分析条件:FID检测器温度:250℃;柱温:二阶程序升温:第一阶:初温:40℃,初温保持时间:9 min,升温速率:6℃/min,终温:88℃,终温保持时间:1 min;第二阶:初温:88℃,初温保持时间:1 min,升温速率:3℃/min,终温:200℃,终温保持时间:1 min。

参考文献:

[1] 张安运,胡景新,张先业,等.有机还原剂与Np(VI)和Pu(IV)的化学反应动力学研究进展[J].原子能

科学技术,2001,35(1):83~90.

[2] 张安运,厉凯,何辉,等.N,N-二甲基羟胺与U(V)氧化还原反应动力学及机理研究[J].应用化学,2001,18(3):180~183.

[3] 张安运,胡景新,张先业,等.N,N-二乙基羟胺与Np(VI)氧化还原反应动力学研究[J].原子能科学技术,1999,33(2):97~103.

[4] 钱溶吉,盛怀禹,方文仪,等.辐解产物的气体分析[J].原子能科学技术,1964,7:868~872.

[5] 辛仁轩,张平,梁俊福,等.三烷基氧化膦辐照分解气态烃类的气相色谱测定[J].化学分析计量,2000,9(2):18~19.

[6] 吴季兰,戚生初.辐射化学[M].北京:原子能出版社,1993.217~234.

[7] 盛怀禹,向才立,陈耀焕.萃取剂的辐射稳定性研究(I)磷酸三丁酯各异构体辐解产物的比较[J].原子能科学技术,1964,7:767~773.

[8] 斯沃罗A.J.辐射化学导论[M].陈文绣,贾海顺,包华影,译.北京:原子能出版社,1985.198~206.

STUDY ON RADIATION DEGRADATION OF HYDROXYLAMINE DERIVATIVES

I. GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF GAS HYDROCARBONS PRODUCED BY RADIATION DEGRADATION OF HYDROXYLAMINE DERIVATIVES

WANG Jin-hua¹, BAO Bo-rong¹, WU Ming-hong¹, SUN Xi-lian²
ZHANG Xian-ye², HU Jing-xin², YE Guo-an²

1. Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

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

Abstract: This paper reports the gas chromatographic analysis of gas hydrocarbons possibly produced by the radiation degradation of N,N-dimethylhydroxylamine and N,N-diethylhydroxylamine, porous layer open tubular column coated with aluminum oxide and flame-ionization detector are used. The best gas chromatographic analysis condition is as follow: column temperature: two steps programmed temperature: first step: initial temperature: 40 °C, initial isothermal period: 9 min, programmed heating rate: 6 °C/min, final temperature: 88 °C, final isothermal period: 1 min; second step: initial temperature: 88 °C, initial isothermal period: 1 min, programmed heating rate: 3 °C/min, final temperature: 200 °C, final isothermal period: 1 min; detector temperature: 250 °C

Key words: N,N-dimethylhydroxylamine; N,N-diethylhydroxylamine; radiation degradation; gas chromatogram

专利介绍

中子相衬层析成像装置

公开日:2003.08.06 分类号:G01N23/202 公开号:1434291

申请号:03115585.5 申请日:2003.02.28 申请人:中国科学院上海光学精密机械研究所

文摘:一种中子相衬层析成像装置,包括转动平台、闪烁体、铅镜、CCD相机、计算机和暗箱,所说的闪烁体、铅镜和 CCD 相机放在暗箱中,中子束入射到放置在转动平台上的样品上,中子被样品的衍射中子垂直入射,被闪烁体接收,转化为含有样品信息的可见光,被铅镜反射进入到 CCD 相机上,数字化后转入到计算机,其特征是:(1)在转动平台之前还设有互相垂直放置的、具有一定曲率的单晶铝和单晶铝构成的单色聚焦器;(2)所述转动平台的步进马达受到计算机的指令而转动,驱动转动平台旋转或上、下运动。本中子相衬层析成像装置兼备了相衬和层析的各自优点,能高分辨率地重构成待测样品的三维空间位相分布。