

## TBP-煤油体系中痕量 DBP 和 MBP 的气相色谱测定

耿永勤 尹淑瑶

(原子能研究所)

本文应用自制的一个新型碱金属离子化鉴定器测定 30% TBP-煤油体系中的微量 DBP 和 MBP; 给出了两个程序: ①  $1 \times 10^{-5} M - 5 \times 10^{-4} M$  范围内的 DBP 和 MBP 的直接测定。特点是不用任何分离步骤。考查了干扰物质的影响, 提出了一个三次注射定量法, 能够消除 TBP 前未知干扰峰的干扰。② TBP-煤油溶液中痕量 DBP 和 MBP 的分离测定, 特点是灵敏度高, 比以前的方法高约两个数量级, 可以测定  $2 \times 10^{-7} M - 1 \times 10^{-5} M$  范围内的 DBP 和 MBP 样品。给出了分离的条件试验和结果。此外, 本文略述了所试制的新型碱金属离子化鉴定器的操作, 并给出了一个简化的甲基化程序。

### 一、前 言

在核燃料后处理工艺中 TBP 降解产物 DBP 和 MBP 的控制分析一直受到人们的重视, 曾进行过很多工作, 以期找到一个满意的方法。先后提出过电位滴定法, 钼蓝比色法, 红外光谱法和锆分配法等等。这些方法都不同程度地存在着程序长或灵敏度低等缺点。最近十余年来提出并发展了气相色谱法<sup>[1-5]</sup>, 较上述方法有所改进。但是气相色谱法存在着两个问题, 就是灵敏度仍满足不了需要和溶剂峰的干扰。

据文献报道, 用热导池鉴定器只能分析大于  $1 \times 10^{-2} M$  的样品<sup>[1,2]</sup>, 用氢火焰离子化鉴定器只能分析大于  $1 \times 10^{-4} M$  的样品<sup>[3-5]</sup>, 而实际上在后处理工艺中对于再生后的溶剂往往需要测定  $1 \times 10^{-6} M$  甚至含量更低的样品。

文献上解决溶剂峰的干扰有两个途径, 即程序升温<sup>[3,4]</sup>和所谓峰切割技术<sup>[6]</sup>。程序升温可以使溶剂峰与 DBP 和 MBP 峰之间的距离加大, 避免溶剂峰掩盖 DBP 和 MBP 峰, 但是程序升温使分析周期加长, 一次注射长达 60 分钟以上<sup>[4]</sup>。峰切割技术可以部份地把溶剂峰甩掉, 但会使峰与峰之间的分离变坏。对于采用正十二烷作稀释剂的体系用上述方法来抑制溶剂峰的干扰尽管不理想但仍是可行的。但是我国目前均采用煤油作稀释剂, 因煤油中含有长链烃, 用上述方法未必可以奏效。

我们曾试制了一个新的碱金属离子化鉴定器<sup>[6]</sup>, 采用非挥发性的铷玻璃作碱源。它对含

1978年8月3日收到。

磷有机化合物有很高的灵敏度和选择性,一方面能提高分析的灵敏度,同时也能有效地抑制煤油峰的干扰。

本工作改进了甲基化程序;分析周期由原来的50分钟缩短为25分钟;提出了一个三次注射定量法,能够消除TBP中杂质的干扰;找到了一个适当的分离程序,使得DBP和MBP的最低可检测浓度达到 $2 \times 10^{-7} M$ ,与文献上所能达到的最低可检测浓度相比要低约两个数量级<sup>[7]</sup>。方法操作简便快速。

本文提出测定DBP和MBP的两个程序:①30% TBP-煤油体系中 $1 \times 10^{-6} M - 5 \times 10^{-4} M$  DBP和MBP不用任何分离步骤直接测定;②上述体系中 $2 \times 10^{-7} M - 1 \times 10^{-5} M$  DBP和MBP分离后测定。

## 二、实 验

### 1. 仪 器

色谱仪和分离柱:与文献[6]同。

色谱条件:汽化和鉴定器温度 $250^{\circ}C$ ;柱温:直接测定 $140^{\circ}C$ ,分离后测定 $150^{\circ}C$ ;用氮作载气;气流速度:空气400毫升/分,氢气25—40毫升/分之间,氮气:直接测定36毫升/分,分离后测定24毫升/分。

### 2. 试 剂

DBP和MBP:与文献[6]同。

煤油:杭炼煤油和锦西240#煤油。

N-甲基-N-亚硝基-对-甲苯基磺酰胺:按文献[8]合成。

磷酸三正丙酯(TPP):北京第五研究所合成,作内标用。

硝酸,碳酸钠,乙醚,二乙二醇乙醚,TBP,正戊醇,正庚烷,氢氧化钾均为化学纯。

### 3. 甲基化程序<sup>[9]</sup>

三个带有侧管的玻璃管如图1所示串联起来,上端用橡皮塞塞紧。管1中放入5毫升乙醚,管2中放入5毫升二乙二醇乙醚,5毫升乙醚,1克N-甲基-N-亚硝基-对-甲苯基磺酰胺,管3是空的。

将要甲基化的样品放在冰水浴中稍冷片刻,管3的支管插入样品的底部,在管2中加入2毫升30% KOH水溶液,立即开启氮气阀门,氮气的大小以能充分搅动管2中的溶液且不致把样品冲出为宜,此时所分解生成的重氮甲烷被氮气流带入样品中使DBP和MBP酯化为三元酯。样品变为淡黄色表示甲基化已完全,大约需时两分钟。

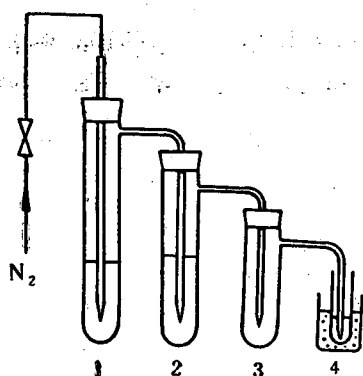


图1 甲基化装置示意图

- 1 —  $\phi 25 \times 200$ 毫米; 2 —  $\phi 25 \times 160$ ;  
3 —  $\phi 25 \times 120$ ; 4 — 冰水浴和样品。

### 三、碱金属离子化鉴定器操作

本鉴定器的结构、检测机理、各项性能指标和铷玻璃的烧制，文献[6]已有论述，本文就操作中的几个问题简述如下：

铷玻璃小球相对于喷嘴和收集极永远保持负电位，在本工作中为负 250 伏。

喷嘴直径（内径）对鉴定器的稳定性有一定影响，似乎较大的喷嘴较为有利。本工作采用的喷嘴直径为  $\phi 0.8$  毫米。

铷玻璃小球的直径直接影响到鉴定器的稳定时间（指点火到基线稳定所需的时间）和使用寿命。球的直径太大稳定时间会拖长，太小会影响使用寿命，一般采用 2—2.5 毫米较好，稳定时间均在 30 分钟之内。

鉴定器的基流和灵敏度有线性关系，为了获得可以重复的结果保持一定的基流是必不可少的。但是由于要调到一个预先选定的基流颇为困难，而用内标法定量则可避免调节基流的困难，因此采用本鉴定器必须要有一个合适的内标物。在本工作中基流保持在  $4 \times 10^{-11}$ — $1 \times 10^{-10}$  安之间。

调节基流的大小是通过调节氢气流速来完成的。

本鉴定器长期停用后初用时灵敏度会明显降低，但点火后经过一段时间（大约两个小时左右）灵敏度便可恢复到原来的水平。

### 四、30%TBP-煤油体系中 DBP 和 MBP 的直接测定

#### 1. 标准曲线的绘制

为了绘制标准曲线，配制一系列浓度的 DBP 和 MBP 的甲苯溶液。取该标准溶液 2 毫升，按前述方法甲基化，加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液（浓度为  $4 \times 10^{-4}$  克/毫升）作内标进行色谱分析，最后用剪纸称重法定量。结果见表 1 和图 2。

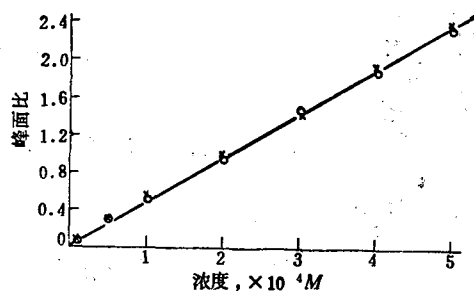


图 2 DBP 和 MBP 直接测定标准曲线

○—MBP/TPP; ×—DBP/TPP

横座标单位为  $10^{-4} M$  ——校后注

表 1 DBP 和 MBP 直接测定标准曲线数据

浓度, $M$	峰 面 比			
	MBP/TPP	相对标准偏差*, %	DBP/TPP	相对标准偏差*, %
$1 \times 10^{-5}$	0.06	7.0	0.06	12.6
$5 \times 10^{-5}$	0.29	6.9	0.30	9.3
$1 \times 10^{-4}$	0.52	3.8	0.57	4.4
$2 \times 10^{-4}$	0.95	2.6	1.00	5.7
$3 \times 10^{-4}$	1.44	4.0	1.42	2.3
$4 \times 10^{-4}$	1.88	3.9	1.93	1.4
$5 \times 10^{-4}$	2.31	7.1	2.38	3.4

\* 计算标准偏差  $n=5-7$ 。

## 2. 干扰物质的影响及其消除

(1) TBP 的影响 TBP 的影响有两个方面。一方面 TBP 的峰很大且拖尾, 使分析周期拖长。为了缩短 TBP 峰的拖尾时间采取两项措施: ①在 DBP 峰出完之后将柱温升至  $180^\circ\text{C}$ , 并在此温度下保持大约 10 分钟; ②适当选择柱条件使之有利于 TBP 的出峰。这样可以使分析周期降低在 25 分钟之内。另一方面在 TBP 峰的前面有三个未知峰, 其中两个分别与 DBP 和 TPP 峰相重合, 分别称为 DBP 和 TPP 干扰峰。DBP 干扰峰的大小相当于  $1 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5} M$  DBP 的峰面积, 当分析  $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4} M$  范围内的 DBP 样品时很容易用差减法消除。而 TPP 干扰峰可用 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液洗涤除掉。但是在工艺条件下 TPP 干扰峰的洗除效果如何尚不清楚。下面提出一个三次注射法可以消除残留的 TPP 干扰峰的影响。

如图 3 所示, 令 DBP 干扰峰的峰面积为  $d$ , DBP 峰为  $D$ ; TPP 干扰峰为  $t$ , TPP 峰为  $T$ 。下标表示注射次数。很明显, 如果能求出比值  $T_3/T_3+t_3$ , 则可将内标峰面积乘以此比值则就消除了 TPP 干扰峰。事实上由图 3 (b) 可求出:

$$\frac{t_2}{D_2+d_2} = A, \quad (1)$$

由图 3 (c) 可求出:

$$\frac{T_3+t_3}{D_3+d_3} = B \quad (2)$$

由 (1) ÷ (2) 得:

$$\frac{t_2}{D_2+d_2} \times \frac{D_3+d_3}{T_3+t_3} = \frac{A}{B} \quad (3)$$

考虑到  $\frac{t_3}{D_3+d_3} = \frac{t_2}{D_2+d_2}$ , (3) 式可以简化为:

$$\frac{t_3}{T_3+t_3} = \frac{A}{B} \quad (4)$$

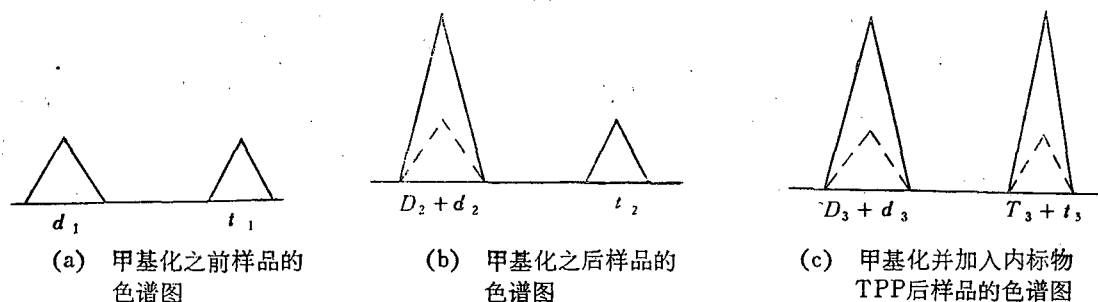


图3 三次注射法原理图

从而可以得到:

$$\frac{T_3}{T_3 + t_3} = \frac{B - A}{B} \quad (5)$$

同样由图 3 (a) 可求出:

$$\frac{d_1}{t_1} = C, \quad (6)$$

由 (4) 和 (5) 可得到:

$$\frac{t_3}{T_3} = \frac{A}{B - A}, \quad (7)$$

考虑到  $\frac{d_1}{t_1} = \frac{d_2}{t_2} = \frac{d_3}{t_3}$ , 则可得到:

$$\frac{d_3}{T_3} = \frac{AC}{B - A} \quad (8)$$

由式 (5) 和 (8) 很容易消除 TPP 和 DBP 干扰峰的干扰。

为了证实上述推理是否正确作了如下实验: 将碱洗不甚充分的 30% TBP 煤油配成  $2 \times 10^{-6} M$  和  $3 \times 10^{-4} M$  DBP 溶液, 取该样品 2 毫升, 用上述三次注射法进行色谱分析, 所得到的结果列于下述表 4 中。结果表明, 用三次注射法消除 DBP 和 TPP 位置上的干扰峰是可行的。

(2) 硝酸的影响 硝酸的影响表现在它会使 DBP 峰增高。碱洗后的 30% TBP-煤油与不同硝酸浓度的水溶液平衡, 甲基化后测定 DBP 的含量结果列于表 2 中。

如果把与 1 N HNO<sub>3</sub> 平衡过的 30% TBP-煤油样品再用等体积的水洗涤一次则测得的 DBP 的浓度可重新回到零。这充分说明这些增高的 DBP 并非在分析之前就已存在而是在分析过程中生成的, 具体地说很可能是在甲基化的过程中生成的。估计硝酸与 TBP 络合使 TBP 的反应活性增加, 再与具有很强的反应性能的重氮甲烷相遇就使得 TBP 中的一个丁基能被一个甲基所取代。

由表 2 可见, 当与 30% TBP-煤油相平衡的水相硝酸浓度低于 0.05 N 时这一影响是微不足道的, 可以忽略不计。注意到在后处理工艺中 1CW 是与 0.01 N 相平衡的 TBP-稀释剂溶液, 而 1CWR 则是已洗至中性的 TBP-稀释剂溶液, 因此, 用本程序不会造成干扰。

表 2 硝酸对30%TBP-煤油体系中DBP测定的影响

与有机相平衡的水相硝酸浓度, $N$	加入DBP的浓度, $M$	测得DBP的浓度, $M$
0	0	0
0.01	0	$<1 \times 10^{-5}$
0.05	0	$1 \times 10^{-5}$
0.10	0	$5 \times 10^{-5}$
1.00	0	$>5 \times 10^{-4}$

(3) 辐照的影响 考虑到核燃料后处理每一循环溶剂所受到的剂量,考查了  $1 \times 10^5$  拉德剂量辐照下对 30%TBP-煤油体系中 DBP 和 MBP 直接测定的影响。为此取经  $^{60}\text{Co}$  源辐照至  $1 \times 10^5$  拉德的辐照样品 2 毫升,甲基化后进行色谱分析,结果列在下述表 10 中。表明用本程序测定辐照 30% TBP-煤油中 DBP 和 MBP 的含量是可行的。

### 3. 方法的精密度

为考查本法的精密度配制  $2 \times 10^{-5} M$  和  $3 \times 10^{-4} M$  DBP 和 MBP 的 30% TBP-煤油溶液。取该溶液 2 毫升按后面给定的程序进行色谱分析,结果列于表 3 和表 4。典型色谱图示于图 4。

表 3 30%TBP-煤油体系中直接测定DBP和MBP的精密度(没有TPP本底峰的情况下)

组 分	加入浓度, $M$	测 得 浓 度, $M$		相对标准偏差, %	
		单 次 测 定 值	平 均 值		
MBP	$2 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$ $1.8 \times 10^{-5}$ $1.5 \times 10^{-5}$ $1.8 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$ $2.0 \times 10^{-5}$ $2.0 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	10.5
	$3 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$ $3.20 \times 10^{-4}$ $2.95 \times 10^{-4}$ $2.90 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$ $3.15 \times 10^{-4}$ $2.95 \times 10^{-4}$	$3.06 \times 10^{-4}$	4.1
DBP	$2 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$ $2.0 \times 10^{-5}$ $1.5 \times 10^{-5}$ $2.0 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$ $2.1 \times 10^{-5}$ $2.2 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	10.5
	$3 \times 10^{-4}$	$2.95 \times 10^{-4}$ $2.80 \times 10^{-4}$ $2.75 \times 10^{-4}$ $2.75 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-4}$ $2.75 \times 10^{-4}$ $2.95 \times 10^{-4}$	$2.85 \times 10^{-4}$	4.0

表 4 30% TBP-煤油体系中直接测定 DBP 的精密度 (残留有 TPP 本底峰, 用三次注射法)

加入 DBP 浓度, $M$	测 得 浓 度, $M$		相对标准偏差, %
	单 次 测 定 值	平 均 值	
$2 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	20
	$1.5 \times 10^{-5}$		
	$2.0 \times 10^{-5}$		
	$1.3 \times 10^{-5}$		
	$2.0 \times 10^{-5}$		
	$1.5 \times 10^{-5}$		
$3 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-4}$	9.3
	$3.1 \times 10^{-4}$		
	$3.2 \times 10^{-4}$		
	$3.0 \times 10^{-4}$		
	$3.15 \times 10^{-4}$		
	$2.45 \times 10^{-4}$		

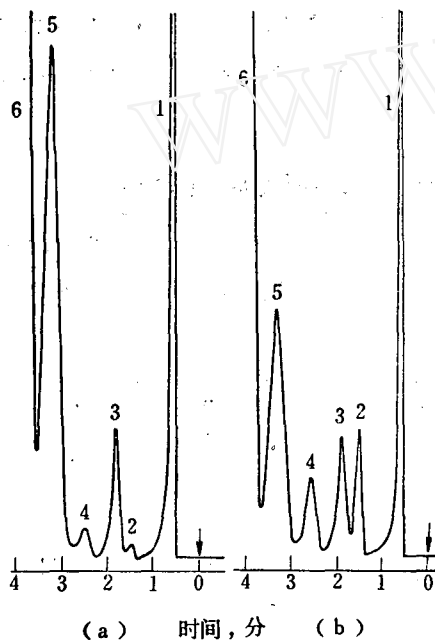


图 4 30% TBP-煤油体系中 DBP 和 MBP 直接测定典型色谱图  
 (a)  $2 \times 10^{-5} M$  DBP 和 MBP, 注射量为 0.1 微升;  
 (b)  $3 \times 10^{-4} M$  DBP 和 MBP, 注射量为 0.1 微升,  
 内标多加一倍; 1—煤油; 2—MBP;  
 3—TPP; 4—DBP; 5—未知峰;  
 6—TBP。

#### 4. 推 荐 程 度

(1) 没有 TPP 干扰峰时的程序 取样品溶液两份, 每份 2 毫升, 其中一份直接加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液 (浓度为  $4 \times 10^{-4}$  克/毫升), 然后作色谱分析, 用剪纸称重法求出比值 DBP/TPP 作为本底值。另一份按前述程序甲基化, 然后加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液 (浓度为  $4 \times 10^{-4}$  克/毫升), 作色谱分析, 同样用剪纸称重法求出 MBP/TPP 和 DBP/TPP 值, 据此在标准曲线上可以查得相应的 MBP 和 DBP 的浓度。对于 DBP 来说需先扣除本底值。

(2) 残留有 TPP 干扰峰时的程序 取样品溶液 2 毫升直接进行色谱分析, 将剩余的样品甲基化再次作色谱分析, 再在所剩余的样品中加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液 (浓度为  $4 \times 10^{-4}$  克/毫升) 作色谱分析。其中每次注射所用去的样品量对于总的 2 毫升体积来说是可以忽略不计的。用剪纸称重, 并算出 MBP/TPP 和 DBP/TPP 值, 据此在标准曲线上便可查得相应的 MBP 和 DBP 含量。

## 五、TBP-煤油体系中痕量DBP和MBP的测定

从上面的讨论中可知,由于 DBP 干扰峰的存在使得用上述程序无法分析低于  $1 \times 10^{-6} M$  的 DBP 和 MBP 样品。为了满足痕量分析的需要本文给出一个分离程序。

### 1. 分离条件试验

(1) 碱浓度的影响 取含  $2 \times 10^{-6} M$  DBP 和 MBP 的 30% TBP-煤油溶液 2 毫升,用不同浓度的  $Na_2CO_3$  水溶液 2 毫升反萃,离心分离弃去有机相,水相用 0.5 毫升正庚烷洗涤,弃去有机相后在水相中加入 0.2 毫升浓硝酸酸化,用正戊醇萃取两次(每次 1 毫升)。以上接触时间和离心分离均为 5 分钟。有机相合并一起按前述程序甲基化,加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液(浓度为  $1 \times 10^{-5}$  克/毫升)进行色谱分析,用剪纸称重法定量。结果列于表 5 中。

表 5 碱浓度的影响

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 浓度 %	峰 面 比	
	MBP/TPP	DBP/TPP
3	0.29	0.54
4	0.35	0.52
5	0.34	0.48
7	0.33	0.55

从表 5 结果可见,当  $Na_2CO_3$  浓度超过 4 % 时结果基本上与碱浓度无关,我们取 5 % 的  $Na_2CO_3$  浓度。

(2) 洗涤液体积的影响 取含  $2 \times 10^{-6} M$  MBP 和 DBP 的 30% TBP-煤油溶液 2 毫升,用 2 毫升 5%  $Na_2CO_3$  水溶液反萃,弃去有机相后水相用不同体积的正庚烷洗涤,以下步骤以及萃取时间离心时间均与碱浓度试验相同。结果见表 6。

表 6 洗涤液体积的影响

正庚烷体积, 毫 升	峰 面 比	
	MBP/TPP	DBP/TPP
0	0.37	1.14
0.5	0.32	0.55
1.0	0.30	0.58

从表 6 结果可见不经洗涤结果偏高,故选定用 0.5 毫升正庚烷洗涤。

(3) 酸化条件的影响 按上述程序取 2 毫升含  $2 \times 10^{-6} M$  MBP 和 DBP 的 30% TBP-煤油溶液,碱反萃,用 0.5 毫升正庚烷洗涤,然后用不同量的浓硝酸酸化,以下步骤与碱浓度试验相同。结果列在表 7。



从表 7 结果可见用 0.18 毫升浓硝酸酸化已足够, 我们采用 0.2 毫升浓硝酸酸化。

表 7 酸化条件的影响

加入浓硝酸体积, 毫升	峰 面 比	
	MBP/TPP	DBP/TPP
0.11	0	0.12
0.18	0.32	0.55
0.25	0.27	0.51
0.31	0.36	0.54

(4) 萃取次数的影响 取含  $2 \times 10^{-6} M$  MBP 和 DBP 的 30% TBP-煤油溶液 2 毫升, 用 2 毫升 5%  $Na_2CO_3$  水溶液反萃, 0.5 毫升正庚烷洗涤, 加入 0.2 毫升浓硝酸酸化, 最后用 2 毫升正戊醇萃取。采用不同的萃取次数进行实验。萃取一次时用 2 毫升正戊醇; 萃取两次时每次用 1 毫升正戊醇; 萃取三次时第一次用 1 毫升、第二次和第三次均用 0.5 毫升。以下甲基化和色谱分析同前。结果见表 8。

由表 8 结果可见萃取两次已经足够。

采用正戊醇作萃取剂是因为 MBP 和 DBP 在  $HNO_3$ -正戊醇体系中有较高的分配系数。据报道<sup>[10]</sup>, 其中  $E_{MBP}$  为 2.9,  $E_{DBP}$  为 1000, 比目前所知的任何其他试剂都要好。

表 8. 萃取次数的影响

萃取次数	峰 面 比	
	MBP/TPP	DBP/TPP
1	0.19	0.32
2	0.27	0.53
3	0.30	0.44

## 2. 工作曲线的绘制

为了绘制工作曲线配制一系列含有不同浓度的 MBP 和 DBP 的 30% TBP-煤油溶液。取该溶液 2 毫升用下述推荐程序进行分离和分析。结果见表 9 和图 5。典型色谱图见图 6。

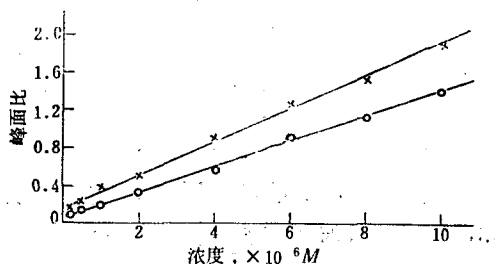


图 5 痕量 MBP 和 DBP 分离测定工作曲线  
×——DBP/TPP; ○——MBP/TPP。

表 9 痕量 MBP 和 DBP 分离测定工作曲线数据

浓 度 $M$	峰 面 比			
	MBP/TPP	相对标准偏差*, %	DBP/TPP	相对标准偏差*, %
$2 \times 10^{-7}$	0.093	13.3	0.16	17
$5 \times 10^{-7}$	0.15		0.24	
$1 \times 10^{-6}$	0.18	12.7	0.39	16.7
$2 \times 10^{-6}$	0.33		0.51	
$4 \times 10^{-6}$	0.57		0.92	
$6 \times 10^{-6}$	0.92		1.24	
$8 \times 10^{-6}$	1.12	7.9	1.52	5.6
$1 \times 10^{-5}$	1.39		1.91	

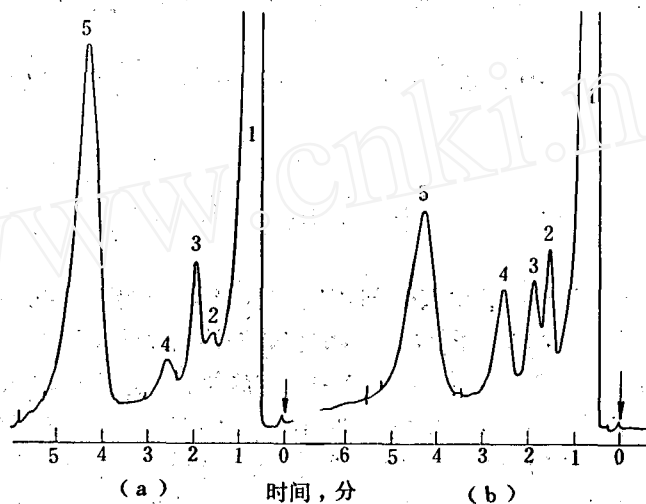
\* 计算相对标准偏差  $n=5 \sim 7$ 。

图 6 分离测定的典型色谱图

(a)  $1 \times 10^{-6} M$  MBP 和 DBP, 注射量为 1 微升; (b)  $8 \times 10^{-6} M$  MBP 和 DBP, 注射量为 1 微升; 1——正戊醇; 2——MBP; 3——TPP; 4——DBP; 5——TBP。

### 3. 推 荐 程 序

取样品溶液 2 毫升, 用 2 毫升 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液反萃, 离心分离弃去有机相后水相用 0.5 毫升正庚烷洗涤一次, 加入 0.2 毫升浓硝酸酸化, 用正戊醇萃取两次 (每次用 1 毫升), 合并有机相按前述程序甲基化, 加入 0.2 毫升 TPP-甲苯溶液 (浓度为  $1 \times 10^{-5}$  克/毫升) 进行色谱分析, 用剪纸称重法定量。其中反萃、洗涤和萃取时间和离心时间均为 5 分钟。

## 六、两个程序彼此校核实验

为了进一步说明上述两个程序的可靠性, 取辐照至  $1 \times 10^6$  拉德的 30% TBP-煤油样品用两个程序分别测定, 结果列在表 10 中。

表 10 辐照 30% TBP-煤油体系 MBP 和 DBP 对照实验结果

直接测定 (三次注射法)			分离后测定					
DBP 浓度, $M$	平均浓度, $M$	相对标准偏差, %	MBP 浓度, $M$	平均浓度, $M$	相对标准偏差, %	DBP 浓度, $M$	平均浓度, $M$	相对标准偏差, %
$6 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	17.8	$2.7 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-6}$	12.6	$5.5 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$	9.4
$6 \times 10^{-5}$			$2.8 \times 10^{-6}$			$5.1 \times 10^{-5}$		
$5 \times 10^{-5}$			$2.8 \times 10^{-6}$			$4.8 \times 10^{-5}$		
$4 \times 10^{-5}$			$3.5 \times 10^{-6}$			$4.6 \times 10^{-5}$		
$4 \times 10^{-5}$			$2.7 \times 10^{-6}$			$5.5 \times 10^{-5}$		
$5 \times 10^{-5}$			$3.5 \times 10^{-6}$			$5.8 \times 10^{-5}$		
						$4.6 \times 10^{-5}$		

对 DBP 来说, 用两个程序测定的结果符合得很好。MBP 的浓度比 DBP 低大约一个数量级, 与文献值一致<sup>[11]</sup>。

此外, 粗略地计算了 DBP 生成的  $G$  值,  $G_{\text{DBP}}=1.67$ , 而文献值为  $G_{\text{DBP}}=1.52-2.44$ <sup>[11]</sup>, 与文献值符合。

## 七、讨 论 和 小 结

本文所提出的 30% TBP-煤油体系中 MBP 和 DBP 直接测定程序的主要特点是不用任何分离步骤。用所试制的碱金属离子化鉴定器能有效地抑制煤油峰的干扰, 用三次注射法能消除 TBP 杂质峰的干扰, 一次注射仅用 25 分钟。在简便和快速方面均优于以往的方法。当与有机相平衡的水相硝酸浓度超过  $0.05N$  时不能应用本程序, 当 TPP 干扰峰大于 TPP 内标峰时或 DBP 干扰峰大于  $3 \times 10^{-5}M$  时会造成较大的误差, 尤其是 MBP 和 DBP 含量低的样品, 在这种情况下可用本文所提出的分离测定程序。此外, 由于条件限制本工作没有考查金属离子的影响。

TBP-煤油体系中痕量 MBP 和 DBP 测定程序的主要特点是灵敏度高, 比文献上的方法可高大约两个数量级。它在简便和精密度方面也较满意。两个程序互相配合使用可以满足后处理工艺中 MBP 和 DBP 控制分析的需要。本工作没有给出  $1 \times 10^{-5}-5 \times 10^{-4}M$  范围内 MBP 和 DBP 分离测定的工作曲线, 但估计不会存在什么障碍。

## 参 考 文 献

- [1] A. Brignocchi et al., *Anal. Letters*, 6, 523 (1973).
- [2] A. Brignocchi et al., AEC-tr-7587 (1973).
- [3] A. D. Horton, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 125 (1972).
- [4] B. G. Brodda et al., *Z. Anal. Chem.*, 273, 113 (1975).
- [5] J. C. Seay, *J. Chromatogr.*, 87, 57 (1973).
- [6] 耿永勤等, *科技*, 3, 306 (1977).
- [7] 兰州近代物理所, TBP 中低浓 DBP 和 MBP 的萃取比色测定, 内部报告 (1970).

- [8] N. Rabjohn et al., *Organic Syntheses, Coll. 4*, John Wiley & Sons Inc., 1963, p. 943.
- [9] T. A. Taulli, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 671 (1969).
- [10] D. C. Stewart et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1377 (1951).
- [11] L. Salomon, ORNL-tr-1901 (1967).

## GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF DBP AND MBP IN THE TBP-KEROSENE SYSTEM

GENG YONG-QIN YIN SHU-YAO

(*Institute of Atomic Energy*)

### ABSTRACT

Using a new type of alkali flame ionization detector (AFID) for the determination of trace amounts of DBP and MBP in the system of 30% -kerosene, two procedures are given:

(1) Direct determination of DBP and MBP in the range of  $1 \times 10^{-6}$  to  $5 \times 10^{-4} M$ . The effect of interfering materials has been investigated. A quantitative method of "three sample injections" is proposed to eliminate the interference of unknown peak.

(2) The separate determination of trace amounts of DBP and MBP can be measured in the range  $2 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-6} M$ .

The separation conditions and results are given. The operation of AFID is described, and a simplified methylating procedure is presented.

---

简讯 今年七月在芬兰召开了“放射性废物地下处置国际会议 (International Symposium on Underground Disposal of Radioactive Wastes), 会上瑞典关于处理高放废物的多层障碍物体系引起予会者很大兴趣。该体系是将高放玻璃固化块用不锈钢、铅和钛包裹三层后, 再用大量皂土 (bentonite) 填充在岩石孔和这包裹物之间 (见 *Nuclear News* 1979 年 9 月份即第 11 期 78—79 页及本刊核放消息 4)。