

文章编号 : 0253-9950(2004)02-0103-05

羟胺衍生物的辐解研究

. N,N'-二乙基羟胺辐解产生的氢气和 一氧化碳的定性定量分析

王锦花¹, 包伯荣¹, 吴明红¹, 孙喜莲¹,
张先业², 胡景焯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:用 5 Å 分子筛填充柱与热导型检测器联用的气相色谱法, 定性定量分析了 N,N'-二乙基羟胺水溶液辐解产生的氢气和一氧化碳。分析氢气时, 以氦气为载气, 柱温为 85 °C, 检测器温度为 110 °C; 分析一氧化碳时, 以氢气为载气, 柱温为 50 °C, 检测器温度为 80 °C。研究表明: 氢气的体积分数随着吸收剂量的增加而增加, 而与 N,N'-二乙基羟胺浓度的关系不大; 一氧化碳只有在很高吸收剂量时才产生, 且体积分数很低。

关键词: N,N'-二乙基羟胺; 辐射降解; 氢气; 一氧化碳; 气相色谱

中图分类号: O613.61 **文献标识码:** A

N,N'-二乙基羟胺作为一种新型的无盐还原剂, 能快速还原 Pu(IV) 和 Np(V), 并使还原态的 Pu(III) 和 Np(IV) 稳定共存较长时间^[1]; 另一方面, N,N'-二乙基羟胺被氧化后不会产生盐类化合物, 从而降低了处理成本并减少了对环境的影响, 是一种很有应用前景的还原剂^[2]。然而, N,N'-二乙基羟胺在强辐射环境下会发生分解, 这不仅影响还原剂的还原能力, 而且其辐射分解产物可能还会影响整个流程的正常运行。在有空气存在时, N,N'-二乙基羟胺辐解的永久性气体可能有 H₂, O₂, N₂, CH₄ 和 CO, 对于这类气体的分析常采用 5 Å 分子筛色谱柱与热导型检测器联用的气相色谱法^[3~5]。本文采用此法, 分别以 Ar 和 H₂ 为载气, 定性定量分析 N,N'-二乙基羟胺水溶液辐解产生的 H₂ 和 CO, 从而为 N,N'-二乙基羟胺在 PUREX 流程中的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

⁶⁰Co 源装置: 3.6 × 10¹⁵ Bq, 中国科学院上海应用物理研究所提供; GC900A 气相色谱仪、5 Å 分

子筛不锈钢填充柱 (φ 3 mm × 2 m), 上海科创色谱有限公司产品; N2000 色谱工作站, 浙江智能研究所提供; 标准混合气体, 上海计量物理研究所提供, 其组成、N,N'-二乙基羟胺样品的来源及纯度分析同文献[6]。

1.2 样品的准备及辐照

用去离子水配制 0.1, 0.2, 0.3 和 0.5 mol/L 的 N,N'-二乙基羟胺水溶液。取 4 mL 该溶液于 7 mL 的青霉素小瓶中, 盖上橡胶盖及铝盖, 最后用封口机封口。送入 ⁶⁰Co 源装置中进行辐照, 剂量为 10, 50, 100, 500, 1 000 kGy。剂量的测定是用硫酸亚铁剂量计、重铬酸银剂量计和重铬酸钾(银)剂量计。

2 结果和讨论

2.1 气相色谱分析条件的确定

据文献[3~5]报道, 5 Å 分子筛填充柱可以较好地分离 H₂, N₂, O₂, CO, CH₄ 等永久性气体。由于 N₂, O₂, H₂, CO 在氢焰离子化检测器上没有响应, 所以, 一般用通用型检测器——热导型检测器来检测这些组分。由于样品是在空气存在的情况

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2003-10-21

作者简介: 王锦花(1964—), 女, 江苏淮阴人, 副研究员, 在职博士生, 主要从事辐射化学研究。

下辐照,瓶内本来就存在着 N_2 和 O_2 ,所以,对这两种气体不作详细分析; CH_4 在氢焰离子化检测器上有响应,且氢火焰离子化检测器的灵敏度比热导型检测器灵敏度高,所以 CH_4 的定性定量分析采用大口径三氧化二铝毛细柱和氢火焰离子化检测器联用的气相色谱法^[6]。因此,本文主要研究 H_2 和 CO 的定性定量分析。

热导型检测器是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,那么,该种组分在热导型检测器上的响应也越大。各种气体的热导系数列表 1。

表 1 永久性气体的热导系数

Table 1 Thermal conductivity of forever gas

t/	He	H_2	CH_4	N_2	CO	Ar
0	34.8	41.6	7.2	5.8	5.6	4.0
100	41.6	53.4	10.9	7.5	7.2	5.2

由表 1 可以看出,He, H_2 的热导系数较大,其它气体的热导系数较小。所以,一般永久性气体的气相色谱分析都以 He, H_2 为载气。由于样品中含有 H_2 ,所以不能用 H_2 作载气。理论上,He 可以用作载气,但因为 H_2 的热导系数比 He 的热导系数大,而其它气体的热导系数都比 He 的小,所以 H_2 将为负峰。另外,据文献[4]报道,He 作载气分析 N_2 , H_2 , CO, CH_4 时, H_2 不但为负峰且峰形不好,而用 Ar 作载气分析 N_2 , H_2 , CO, CH_4 时, H_2 为正峰且各种组分的峰形较好,所以,选择 Ar 作载气。但由于其它组分的热导系数与 Ar 的热导系数相近,故它们在热导检测器上的响应较小。由文献[3,5]可知,用 5Å 分子筛填充柱分析 N_2 , H_2 , CO, CH_4 的最佳气相分析条件为:色谱柱温度, 50 ;气化室温度, 80 ;热导型检测器温度, 80 。采用该条件分析标准混合气体的结果示于图 1。

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个峰。由图 1 可知,在这种条件下,分离情况良好,但只出现 H_2 , N_2 , CH_4 三个峰,无 CO 峰。降低温度,分离效果得到改善,但只有 H_2 , N_2 二个峰。造成这种现象有二个原因:一是温度越低,组分与载气的热导系数相差越小,组分在热导型检测器上的响应也越小;二是温度越低,后出峰的保留时间越长,峰形越差,出峰越困难。

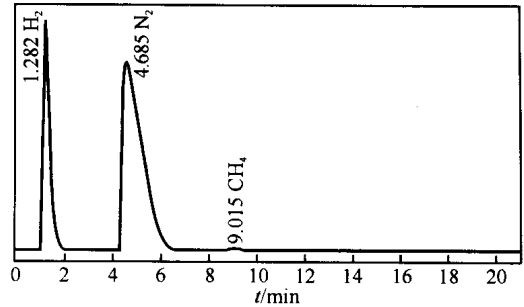


图 1 以氩气为载气时标准混合气体中永久性气体的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of permanent gas in the standard mixed gas employing argon as carrier gas

柱温 (Column temperature) : 50 ,
 检测器温度 (Detector temperature) : 80 ,
 载气流量 (Carrier gas) : 9.2 mL/min

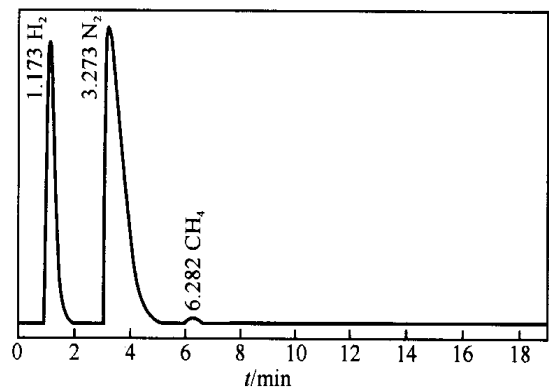


图 2 以氩气为载气时标准混合气体中永久性气体的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of permanent gas in the standard mixed gas employing argon as carrier gas

柱温 (Column temperature) : 70 ,
 检测器温度 (Detector temperature) : 100 ,
 载气流量 (Carrier gas) : 9.2 mL/min

于是,将柱温升高至 70 ,检测器温度升高至 100 ,得到的色谱图示于图 2。从图 2 可以看出,柱温升高后,峰形得到改善,尤其是 CH_4 峰,但无 CO 峰。继续升高柱温,氢气和氮气二峰间的距离越来越小,仍无 CO 峰。造成这种现象的原因是 CO 与载气 Ar 的热导系数相近,而标准混合气体中 CO 体积分数又很低 (0.1%)。上述结果说明,在本实验条件下,不可能同时分析 H_2 和 CO。于是,先考虑 H_2 的分析。通过实验得到:当柱温为 85 ,检测器温度为 110 时, H_2 和 N_2 分离得较好且分析时间很短,其色谱图示于图 3。由表 1 可知, H_2 的

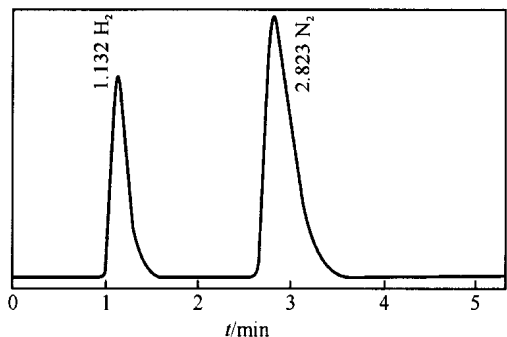


图 3 以氩气为载气时标准混合气体中永久性气体的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of permanent gas in the standard mixed gas employing argon as carrier gas

柱温 (Column temperature) : 85

检测器温度 (Detector temperature) : 110

载气流量 (Carrier gas) : 9.2 mL/min

热导系数较大,如果用 H_2 作载气,CO 在热导型检测器上的响应应该大些,只是这时 H_2 峰将不再出现。在柱温为 50,检测器温度为 80 的条件下得到的结果示于图 4。从图 4 看出,CO 峰出现,且峰形尚可;升高温度,峰形变差。由此可知,在 CO 浓度较低的情况下,用 5Å 分子筛填充柱分析氢气和一氧化碳时,应该分二步走:一是以 Ar 作载气,定性定量分析 H_2 ;二是以 H_2 作载气,定性定量分析 CO。

2.2 N,N-二乙基羟胺辐解产生的氢气和一氧化碳的定性分析

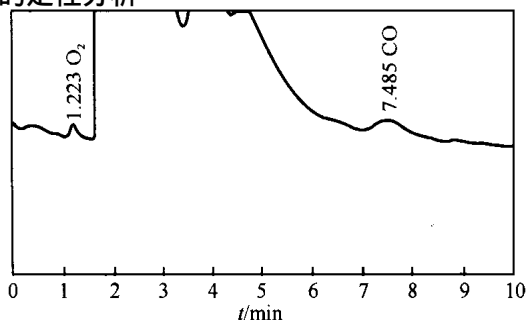


图 4 以氢气为载气时标准混合气体中永久性气体的气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of permanent gas in the standard mixed gas employing hydrogen as carrier gas

柱温 (Column temperature) : 50

检测器温度 (Detector temperature) : 80

载气流量 (Carrier gas) : 19 mL/min

在分别与图 3、图 4 相同的条件下,用气密注射器抽取辐照样品瓶中顶部的气体,注入气相色谱仪中进行分析,得到的典型色谱图示于图 5、图 6。比较图 3 和图 5 可知,N,N-二乙基羟胺辐解产生的气体样品中确实存在 H_2 ,其在给定条件下的保留时间约为 1.1 min。同样,比较图 4 和图 6 可知,N,N-二乙基羟胺辐解产生的气体样品中确实存在 CO,其在给定条件下的保留时间约为 7.4 min。

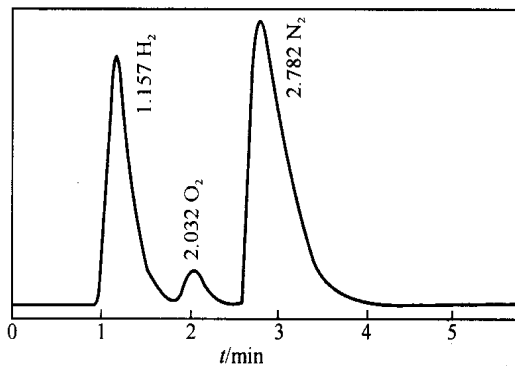


图 5 N,N-二乙基羟胺辐解产生的气体样品的典型气相色谱图

Fig. 5 Typical gas chromatogram of gas sample produced by radiation degradation of N,N-diethyl hydroxylamine solution 实验条件同图 3 (The experiment conditions are the same as Fig. 3)

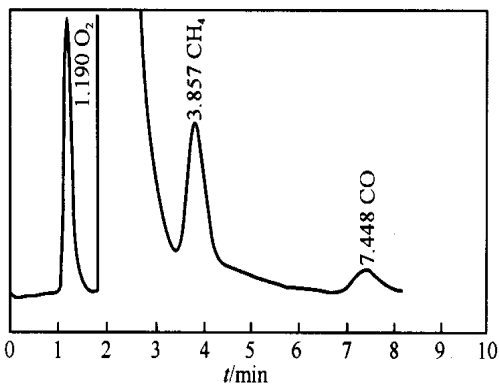


图 6 N,N-二乙基羟胺辐解产生的气体样品的典型气相色谱图

Fig. 6 Typical gas chromatogram of gas sample produced by radiation degradation of N,N-diethyl hydroxylamine solution 实验条件同图 4 (The experiment conditions are the same as Fig. 4)

2.3 N,N-二乙基羟胺辐解产生的 H₂ 和 CO 的定量分析

用外标法定量分析 N,N-二乙基羟胺辐解产

生的 H₂ 和 CO。H₂ 和 CO 的工作曲线分别示于图 7 和图 8。

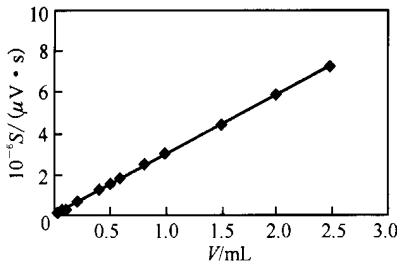


图 7 氢气的工作曲线

Fig. 7 Response curve of hydrogen

$$y = -22\ 611.4 + 1\ 304.1x, \\ r = 0.999\ 8$$

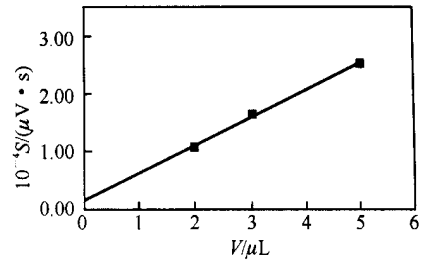


图 8 一氧化碳的工作曲线

Fig. 8 Response curve of carbon monoxide

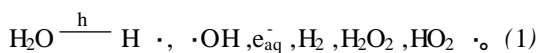
$$y = 1\ 435.1 + 4\ 876.9x, \\ r = 0.997\ 8$$

表 2 不同吸收剂量下,不同浓度的 N,N-二乙基羟胺辐解产生的 H₂ 和 CO 的体积分数

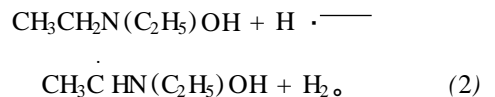
Table 2 Volume fractions of H₂ and CO produced by radiation degradation of N,N-diethyl hydroxylamine with different molar concentration at different absorption dose 10⁻³

D/ kGy	(H ₂)				(CO)			
	c(N,N-二乙基羟胺)/(mol L ⁻¹)				c(N,N-二乙基羟胺)/(mol L ⁻¹)			
	0.1	0.2	0.3	0.5	0.1	0.2	0.3	0.5
10	-	6.266	5.548	5.046	-	-	-	-
50	24.20	21.56	19.37	20.41	-	-	-	-
100	38.85	42.83	42.87	47.60	-	-	-	-
500	153.2	144.8	149.2	131.9	0.345 9	0.871 3	0.272 7	0.411 7
1 000	200.4	237.9	186.5	204.7	0.546 7	1.803	1.340	1.093

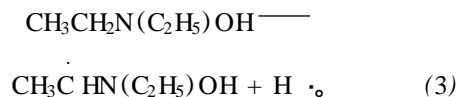
在与分析标准混合气体相同的条件下,注入一定量的气体样品,就可得到气体样品中某组分的峰面积。根据某组分的响应面积及该组分的工作曲线方程式,就可计算出注入的气体样品中含该组分的体积相当于多少标准混合气体中所含的该组分的体积,然后再根据该组分在标准混合气体中的含量及气体样品的实际进样量,计算出该组分在气体样品中的体积分数。不同吸收剂量下,不同浓度的二乙基羟胺辐解产生的 H₂ 和 CO 的体积分数列入表 2。从表 2 可以看出, H₂ 的体积分数随吸收剂量的增大而增大,而与 N,N-二乙基羟胺浓度的关系不大。这是因为有机物水溶液的辐射化学效应主要是溶剂辐解产生的活性粒子与溶质间的反应所引起^[7]。在 N,N-二乙基羟胺水溶液中,溶剂水受到高能辐照时,发生反应产生 H·, OH, e_{aq}⁻, H₂, H₂O₂ 和 HO₂ 等活性粒子。



其中, H· 与 N,N-二乙基羟胺发生抽氢反应而生成 H₂ :



吸收剂量越大,产生的氢自由基的浓度越大,生成 H₂ 的体积分数也就越大。当有机物的浓度较高时,溶质可以直接作用生成氢自由基:



N,N-二乙基羟胺水溶液浓度越高,反应式(3)生成的氢自由基的浓度也就高;但 N,N-二乙基羟胺水溶液浓度越高,溶剂的浓度也就越低,反应式(1)生成的氢自由基的浓度也就越低。如果反应式(3)增加的氢自由基的浓度大于反应式(1)减少的氢自由基的浓度,则 N,N-二乙基羟胺水溶液浓度的增加将引起总的氢自由基浓度的增加,

H₂ 浓度也将增加;反之,H₂ 的浓度则减少。实验数据表明,当 N,N'-二乙基羟胺的浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时,H₂ 的浓度变化不大,说明反应式(3)增加的氢自由基的浓度与反应式(1)减少的氢自由基的浓度相当。

从表 2 还可以看出:当吸收剂量小于 100 kGy 时,没有 CO 产生,当剂量高于等于 500 kGy 时,才有 CO 产生,且浓度很低。

3 结 论

(1) 用 5Å 分子筛填充柱与热导型检测器联用的气相色谱法,定性定量分析了 N,N'-二乙基羟胺水溶液辐解产生的 H₂ 和 CO。

(2) H₂ 的体积分数随着吸收剂量的增加而增加,与 N,N'-二乙基羟胺浓度的关系不大。

(3) CO 只有在很高吸收剂量时才产生,且体积分数很低。

参考文献:

- [1] 张安运,胡景焯,张先业,等. N,N'-二乙基羟胺与 Np() 氧化还原反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1999,33(2):97~103.
- [2] 张安运,胡景焯,张先业,等. 有机还原剂与 Np() 和 Pu() 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 王锦花,包伯荣,吴明红,等. 羟胺衍生物的辐解研究. N,N'-二乙基羟胺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.
- [7] 吴季兰,戚生初. 辐射化学[M]. 北京:原子能出版社,1993. 156~198.

Study on Radiation Degradation of Hydroxylamine Derivatives

. Qualitative and Quantitative Analysis of Hydrogen and Carbon Monoxide Produced by Radiation Degradation of N,N'-diethyl Hydroxylamine

WANG Jin-hua¹, BAO Bo-rong¹, WU Ming-hong¹, SUN Xi-lian¹,
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: The qualitative and quantitative analysis of hydrogen and carbon monoxide produced by radiation degradation of N,N'-diethyl hydroxylamine is performed on a 2 m column packed with 5Å molecular sieve and equipped with a thermal conductivity detector. The analysis of hydrogen employs argon as a carrier gas, the column temperature is 85 °C and the detector temperature is 110 °C; the analysis of carbon monoxide employs hydrogen as a carrier gas, the column temperature is 50 °C and the detector temperature is 80 °C. The results show that the volume fraction of hydrogen is increased with the increase of dose, but has little relationship with the concentration of N,N'-diethyl hydroxylamine. Carbon monoxide is only produced when the absorption dose is very high and the volume fraction is very low.

Key words: N,N'-diethyl hydroxylamine; radiation degradation; hydrogen; carbon monoxide; gas chromatogram