

# 正己烷-磷酸三丁酯体系的辐射能量传递——以磷酸三丁酯作“探针”检测正己烷的激发态Ⅱ

潘宪明 袁荣尧 吴季兰

(北京大学)

**摘要** 已经报道,用磷酸三丁酯作“探针”检测正己烷在 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 辐照下激发态的 $G$ 值。本工作研究正己烷-磷酸三丁酯体系 $G(\text{DBP} + \text{MBP})$ 与剂量的关系,得到剂量外推为零时正己烷敏化磷酸三丁酯的曲线,推导了敏化公式,理论和实验相吻合。求得外推剂量为零时,正己烷在 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 辐照下形成的两种激发态的 $G$ 值分别为 $1.0 \pm 0.1$ 和 $0.4 \pm 0.1$ 。

**关键词** 磷酸三丁酯辐解;能量传递;正己烷-磷酸三丁酯体系辐解;正己烷的激发态;磷酸三丁酯辐解的剂量影响。

## 前言

烃类辐解的激发态 $G$ 值及其平均寿命和辐解过程中溶剂与溶质间的能量传递机理是尚未解决的辐射化学基本理论之一<sup>[1~2]</sup>。一些作者<sup>[3~5]</sup>用毫微秒脉冲辐解研究,认为能量传递过程主要是电荷转移,溶质分子的偕离子对(geminate ion pairs)复合生成溶质激发分子。另一些作者<sup>[6]</sup>用 $\gamma$ 辐解研究,认为溶质激发分子的形成是由于溶剂激发分子与溶质分子间发生能量转移而形成的。工作<sup>[7]</sup>研究了 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{—TBP}$ 体系的能量传递,按溶剂激发分子转移能量给溶质分子形成溶质激发分子的机理。用稳定态原理处理,得到理论和实验相一致的结果。但这些实验存在缺点:辐照时间长,总吸收剂量大(约为 $10^{21}\text{eV/ml}$ ),体系辐解产物可能影响能量转移过程,例如在辐照过程中产生的羰基类化合物或不饱和化合物能转移磷酸三丁酯(TBP)部分激发分子能量。因此工作<sup>[7]</sup>中得到的正己烷激发态 $G$ 值可能偏低。本文研究了 $\gamma$ 辐解 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{—TBP}$ 体系在低剂量时 $G(\text{DBP} + \text{MBP})$ (TBP每吸收100 eV能量所分解的DBP和MBP的分子数)和剂量的关系。在剂量外推到零的条件下,得到正己烷对TBP的敏化曲线,求得正己烷激发态的 $G$ 值,并进一步讨论了能量传递机理。

## 实验方法

### 1. 试剂

磷酸三丁酯(TBP):北京化工厂产品,分析纯,减压蒸馏纯化,沸程 $120 \sim 123^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ 。 $n_D^{25} = 1.4230$ 。测得红外光谱和文献一致。部分实验中,此TBP在辐照前再通过一个三氧化二铝柱。得到结果和仅用减压蒸馏一致。

标记 $^{32}\text{P}$ 磷酸三丁酯(TBP( $^{32}\text{P}$ )):按C.E.Higgins<sup>[8]</sup>方法制备。用萃取法分离鉴定,含酸性产

物小于 0.02%。部分实验用扣除本底的方法,部分实验在辐照前再通过一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱, (此时酸性产物小于 0.001%)。两种方法结果一致。

为了进一步除去 TBP 体系中的杂质,将 TBP 辐照  $3 \times 10^{20} \text{eV/ml}$  后蒸馏,其结果和未经辐照处理一致。

正己烷( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ): 北京试剂厂产品。优级纯。用浓硫酸,酸性高锰酸钾处理,水洗至中性。无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,蒸馏纯化。测得红外光谱和文献一致。

甲基异丁基酮(MIBK): 北京化工厂产品。优级纯。经碱性硝酸银处理,蒸馏纯化,沸程  $115 \sim 116^\circ\text{C}$ 。测得红外光谱和文献一致。

## 2. 辐照条件

辐照条件同文献[9],剂量率为  $9 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{eV/ml/min}$ 。总剂量为  $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{21} \text{eV/ml}$ 。

## 3. 分析和计算方法

用示踪法测定 TBP 辐解产物磷酸二丁酯和磷酸一丁酯(DBP + MBP)总量的方法同文献[9]。在低剂量时,平行分析一个未辐照样品。作本底扣除。

测量时控制计数误差在 2.5% 以下,实验结果最大误差不超过 10%。

同时用电位滴定法测定纯 TBP 辐解  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值。样品辐照后称取一定量。在 95% 乙醇溶液中用 NaOH 乙醇溶液滴定。使用 ORION 811 型微处理机 PH/mV 仪。终点明显。

# 结果与讨论

## 1. $\gamma$ 辐解纯 TBP 的 $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$ 值与剂量的关系见图 1。

从图 1-a 可以看出,在剂量小于  $2.5 \times 10^{20} \text{eV/ml}$  时,剂量增加,  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  减小。而剂量大于  $2.5 \times 10^{20} \text{eV/ml}$ ,  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  恒定为 2.6, 不随剂量变化。纯 TBP 体系通  $\text{N}_2$  除氧后,辐解的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值与剂量的关系也有相同趋势,见图 1-b。

我们曾报道<sup>[10~11]</sup>,TBP 受  $\gamma$  射线辐射后存在三种不同的活性粒种,可能为其激发态或离子态。TBP 第 I 种活性粒种的能量可被水或 MIBK 除去,而 MIBK 还可移去第 II 种活性粒种的能量。MIBK 保护 TBP 第 II 种活性粒种的效率与苯相同,都符合直线方程:

$$G_{\text{II}} = G_{\text{II}}^0 (1 - X)$$

式中  $G_{\text{II}}$  是体系中保护剂的摩尔分数为 X 时由 TBP 第 II 种活性粒种所导致的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值,  $G_{\text{II}}^0$  是纯 TBP 中由第 II 种活性粒种所导致的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值。

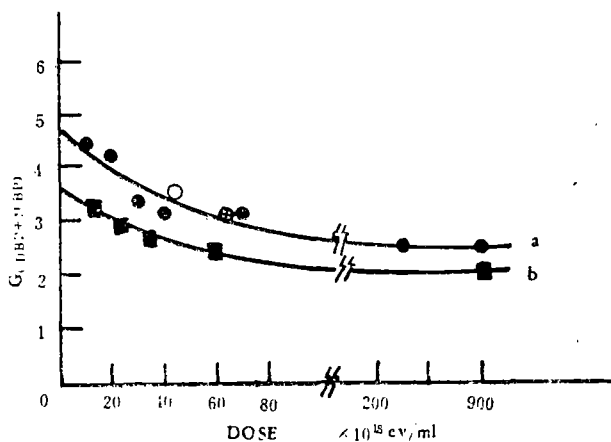


图 1 剂量对纯 TBP 辐解  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值的影响  
a. 含氧(空气饱和)体系; b. 通  $\text{N}_2$  除氧体系  
Fig. 1 Variation of the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  values with the dose absorbed by TBP

a. Saturated by air, b. Deaerated by  $\text{N}_2$  purge.

- 同位素示踪法结果(Results of tracer method)
- 电位滴定法结果(Results of potentiometric titration)
- ⊕ 预辐照处理结果(Results of preirradiation treatment)
- 通  $\text{N}_2$  结果(Results of deaeration by  $\text{N}_2$  purge)

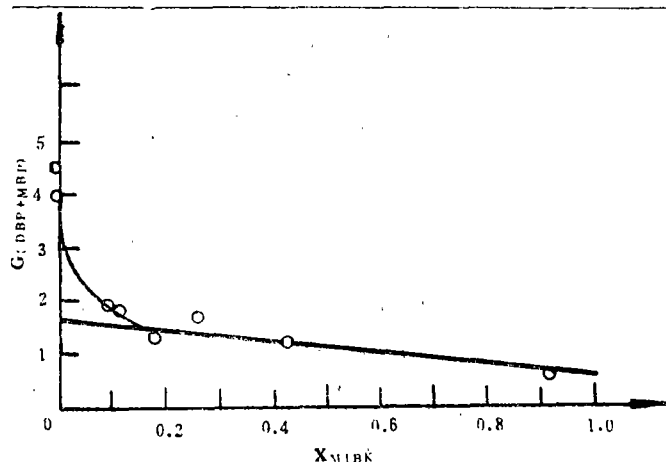


图2 TBP-MIBK 二元体系  $G_{(DBP+MBP)}$  值与  $X_{MIBK}$  (MIBK 摩尔分数) 关系, Dose =  $1.0 \times 10^{19}$  eV/ml

Fig 2 Variation of the  $G_{(DBP+MBP)}$  values with the  $X_{MIBK}$  (mole fraction of MIBK) of the TBP-MIBK binary system. The dose absorbed by TBP is equal to  $1.0 \times 10^{19}$  eV/ml

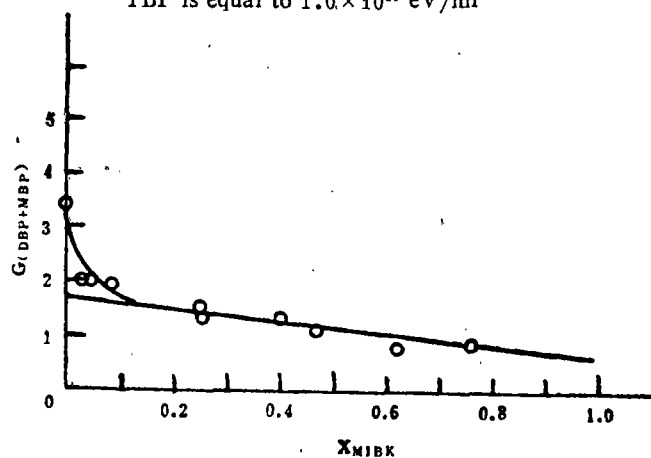


图3 TBP-MIBK 二元体系  $G_{(DBP+MBP)}$  与  $X_{MIBK}$  的关系 Dose =  $3 \times 10^{19}$  eV/ml

Fig 3 Variation of the  $G_{(DBP+MBP)}$  values with the  $X_{MIBK}$  of the binary system. The dose absorbed by TBP is equal to  $3.0 \times 10^{19}$  eV/ml

在剂量为  $1.0 \times 10^{19}$  eV/ml,  $3.0 \times 10^{19}$  eV/ml 和  $5.0 \times 10^{19}$  eV/ml 时用 MIBK 抑制 TBP 辐解, 研究 TBP 辐解时, 三种态随剂量变化关系。其结果见图 2, 3, 4, 和表 1。剂量外推到零时  $G_{(DBP+MBP)} = 4.6$ ,  $G_{I(DBP+MBP)} = 2.8$ ,  $G_{II(DBP+MBP)} = 1.2$ ,  $G_{III(DBP+MBP)} = 0.6$ 。

实验结果表明: 只有第一种态随剂量变化, 第二、三两种态基本不随剂量变化。表中,  $G_{I(DBP+MBP)}$  为由 TBP 的第一种态生成的 DBP + MBP 的 G 值;  $G_{II(DBP+MBP)}$  为由 TBP 的第二种态生成的 DBP + MBP 的 G 值;  $G_{III(DBP+MBP)}$  为由 TBP 的第三种态生成的 DBP + MBP 的 G 值。

## 2. $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系 $G_{(DBP+MBP)}$ 与剂量的关系。

测量了不同  $X_{TBP}$  (TBP 摩尔分数 TBP/(TBP +  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ )) 的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系的  $G_{(DBP+MBP)}$  值与剂量的依赖关系, 见图 5, 图 6, 表 2 列出了剂量外推到零时不同  $X_{TBP}$  的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系  $G_{(DBP+MBP)}$  值。图 6 亦列入了工作[7]报道的剂量为  $9 \times 10^{20}$  eV/ml 的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系  $X_{TBP} \sim G_{(DBP+MBP)}$  值, 两者变化趋势一致。

在  $X_{TBP} = 0.15, 0.037$  的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系中, 以 MIBK 为抑制剂, 在剂量为  $3.0 \times 10^{19}$  eV/ml 时进行分态, 并和文献[7]的值比较。可以看出, 其第二、三

表 1 不同剂量条件下, 由 TBP 的三种态形成的  $G_{(DBP+MBP)}$  值

Table 1 Dependence of the  $G_{(DBP+MBP)}$  values formed by three different states of TBP on doses

| 剂量 ( $\times 10^{19}$ eV/ml) Dose | $G_{(DBP+MBP)}$ | $G_{I(DBP+MBP)}$ | $G_{II(DBP+MBP)}$ | $G_{III(DBP+MBP)}$ |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|
| 1.0                               | 4.4             | 2.7              | $1.2 \pm 0.1$     | $0.5 \pm 0.1$      |
| 3.0                               | 3.6             | 1.9              | $1.2 \pm 0.1$     | $0.5 \pm 0.1$      |
| 5.0                               | 3.2             | 1.4              | $1.2 \pm 0.1$     | 0.6                |
| 90.0                              | 2.6             | 0.8              | 1.2               | 0.6                |
| 外推至零 (Zero)                       | $4.6 \pm 0.1$   | $2.8 \pm 0.1$    | $1.2 \pm 0.1$     | $0.5 \pm 0.1$      |

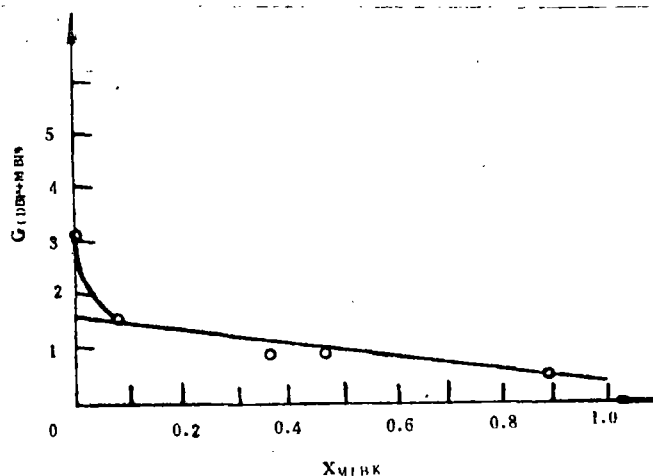


图4 TBP-MIBK 二元体系  $G_{(DBP+MBP)}$  与  $X_{MIBK}$  的关系 Dose =  $5 \times 10^{19}$  eV/ml

Fig 4 Variation of the  $G_{(DBP+MBP)}$  values with the  $X_{MIBK}$  of the TBP-MIBK binary system. The dose absorbed by TBP is equal to  $5.0 \times 10^{19}$  eV/ml

两种态导致的  $G_{(DBP+MBP)}$  不随剂量变化, 只有第一种态导致的  $G_{(DBP+MBP)}$  随剂量变化。见图7、图8、表3-a, 3-b,

### n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-TBP 体系 $\gamma$

#### 辐解能量转移动力学

n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-TBP 体系受  $\gamma$  辐照时, 对某一种态的能量转移动力学可表示如下:

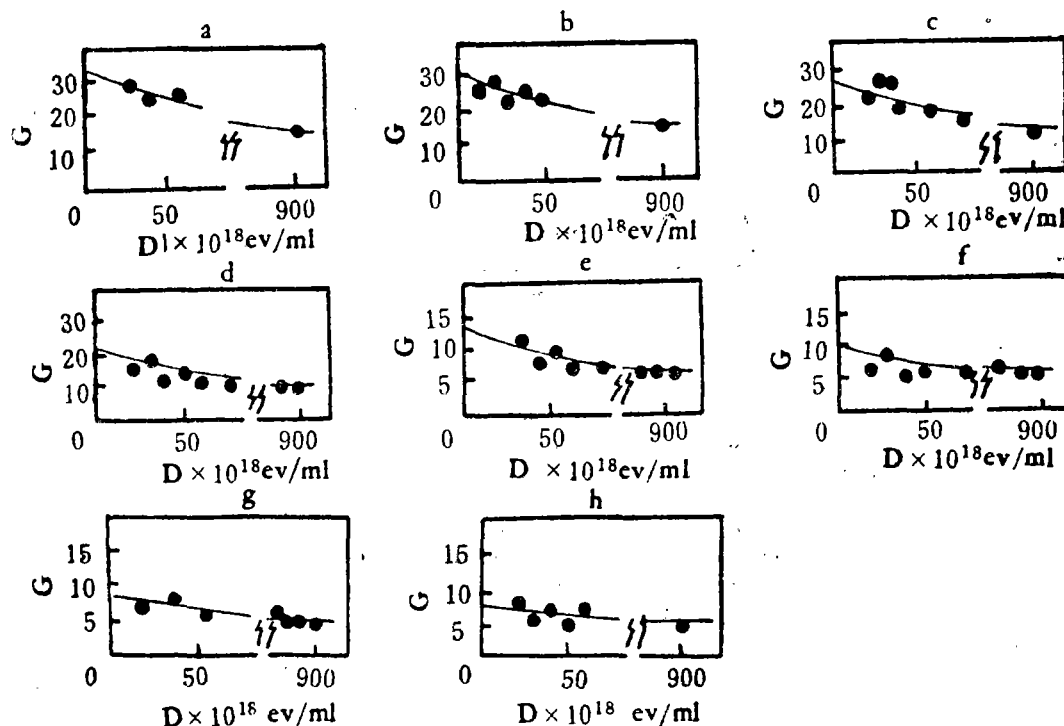
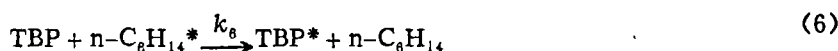
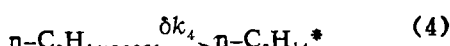
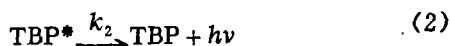
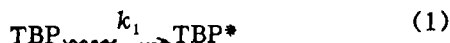


图5 n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-TBP 二元体系  $G_{(DBP+MBP)}$  与剂量关系

Fig 5 Variation of the  $G_{(DBP+MBP)}$  values with the doses absorbed by TBP of the n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-TBP binary system

a.  $X_{TBP} = 1.25 \times 10^{-3}$ ; b.  $X_{TBP} = 2.06 \times 10^{-3}$ ; c.  $X_{TBP} = 5.0 \times 10^{-3}$ ; d.  $X_{TBP} = 1.38 \times 10^{-2}$ ;

e.  $X_{TBP} = 3.8 \times 10^{-2}$ ; f.  $X_{TBP} = 7.4 \times 10^{-2}$ ; g.  $X_{TBP} = 0.105$ ; h.  $X_{TBP} = 0.135$

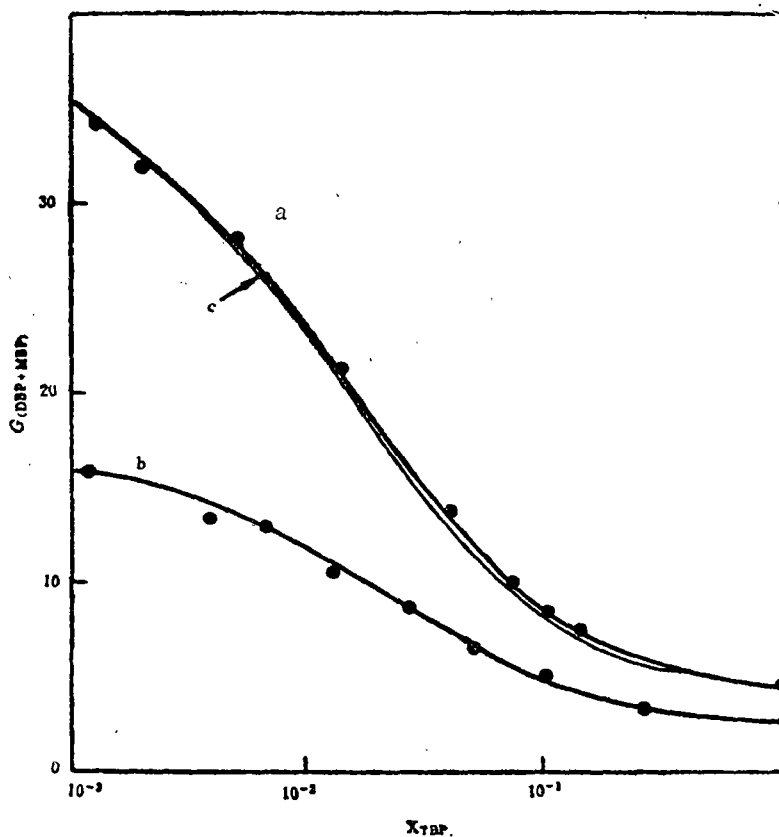


图 6  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  与  $X_{\text{TBP}}$  关系

a. 剂量外推为零,  $k_{\text{diff}}$  为常数; b. 剂量为  $9 \times 10^{20}$  eV/ml; c. 剂量外推为零  $k_{\text{diff}}$  为变数。

Fig 6 Variation of the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  values with  $X_{\text{TBP}}$  (mole fraction of TBP) of the  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP binary system

- a. Extrapolated to zero dose absorbed by TBP and suggested that  $k_{\text{diff}}$  equals constant;  
b. Doses absorbed by TBP =  $9.0 \times 10^{20}$  eV/ml; c. Extrapolated to zero dose absorbed by TBP and considered that  $k_{\text{diff}}$  varies with the composition of the binary system

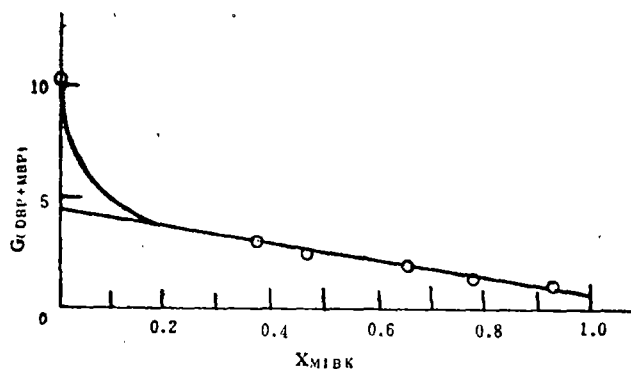


图 7  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP-MIBK 三元体系  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  与  $X_{\text{MIBK}}$  的关系  
 $X_{\text{TBP}} = 0.037$ , Dose =  $3 \times 10^{19}$  eV/ml

Fig 7 Variation of the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  values with  $X_{\text{MIBK}}$  of the  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP-MIBK ternary system, Doses absorbed by TBP =  $3 \times 10^{19}$  eV/ml,  $X_{\text{TBP}} = 0.037$

表 2 不同  $X_{\text{TBP}}$  的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP}$  二元体系剂量外推为零时的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值  
Table 2 The  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  values of the  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP}$  binary system at different  $X_{\text{TBP}}$ , which were obtained by extrapolating to zero dose

| $X_{\text{TBP}}$              | $1.25 \times 10^{-3}$ | $2.06 \times 10^{-3}$ | $5.0 \times 10^{-3}$ | $1.38 \times 10^{-2}$ | $3.80 \times 10^{-2}$ | $7.40 \times 10^{-2}$ | 0.105 | 0.135 |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|
| $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$ | 34.0                  | 32.0                  | 28.0                 | 21.0                  | 13.5                  | 10.0                  | 8.4   | 7.5   |

表 3  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP}$  体系三种态导致的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值与剂量的关系  
Table 3 Variation of the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  values of the three states of TBP with the doses absorbed by TBP in the  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP}$  binary system

3-a  $X_{\text{TBP}} = 0.037$ 

| 剂量 ( $\times 10^{18}\text{eV/ml}$ ) Dose | $G_{\text{I}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ | $G_{\text{II}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ | $G_{\text{III}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ |
|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 30                                       | $6.8 \pm 0.1$                         | $4.0 \pm 0.1$                          | $0.6 \pm 0.1$                           |
| 900                                      | $3.0 \pm 0.1$                         | $4.0 \pm 0.1$                          | $0.6 \pm 0.1$                           |

3-b  $X_{\text{TBP}} = 0.15$ 

| ( $\times 10^{18}\text{eV/ml}$ ) (Dose) | $G_{\text{I}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ | $G_{\text{II}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ | $G_{\text{III}(\text{DBP}+\text{MBP})}$ |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 30                                      | $2.67 \pm 0.1$                        | $2.0 \pm 0.1$                          | $0.6 \pm 0.1$                           |
| 900                                     | $1.49 \pm 0.1$                        | $1.94 \pm 0.1$                         | $0.6 \pm 0.1$                           |

相应的反应速率为:

$$W_1 = k_1 I \text{Ne} \quad (1')$$

$$W_2 = k_2 [\text{TBP}^*] \quad (2')$$

$$W_3 = k_3 [\text{TBP}^*] \quad (3')$$

$$W_4 = \delta k_4 I [1 - \text{Ne}] \quad (4')$$

$$W_5 = k_5 [n\text{-C}_6\text{H}_{14}^*] \quad (5')$$

$$W_6 = k_6 [\text{TBP}] [n\text{-C}_6\text{H}_{14}^*] \quad (6')$$

$$W_7 = k_7 [n\text{-C}_6\text{H}_{14}^*] \quad (7')$$

其中 Ne 为二元体系中 TBP 的核外电子分数,  $1 - \text{Ne}$  为二元体系中  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  的核外电子分数,  $I$  为剂量率,  $\delta$  为  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  的某一种激发态在总激发态中所占分数, 由稳定态原理<sup>[10]</sup> 可得正己烷激发态将能量传递给 TBP, 形成 TBP 第一种激发态, 此激发态分解形成的 DBP 和 MBP 的  $G$  值可用下式表示:

$$G_{\text{I}(\text{DBP}+\text{MBP})} = G_{\text{I}(\text{DBP}+\text{MBP})}^0 \left( 1 + \delta_1 \frac{k_4}{k_1} \times \frac{1 - \text{Ne}}{\text{Ne}} \frac{[\text{TBP}]}{\frac{k_5 + k_7}{k_6} + [\text{TBP}]} \right) \quad (8)$$

同样, 由正己烷激发态传递能量而形成的 TBP 第二种态分解形成的酸性产物有:

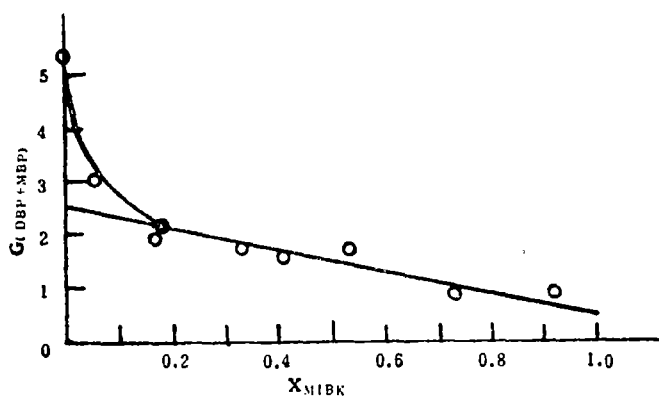


图 8  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP-MIBK}$  三元体系  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  与  $X_{\text{MIBK}}$

( $\frac{\text{MIBK 摩尔数}}{\text{MIBK 摩尔数} + \text{TBP 摩尔数}}$ ) 的关系,

$X_{\text{TBP}} = 0.15$ , Dose =  $3 \times 10^{19}$  eV/ml

Fig 8 Variation of the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  value with  $X_{\text{MIBK}}$  of the  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-TBP-MIBK}$  ternary system, the  $X_{\text{TBP}} = 0.15$ , dose absorbed by TBP =  $3 \times 10^{19}$  eV/ml

$$X_{\text{TBP}} = \frac{\text{mole of TBP}}{\text{mole of TBP} + \text{mole of } n\text{-C}_6\text{H}_{14}}$$

$$X_{\text{MIBK}} = \frac{\text{mole of MIBK}}{\text{mole of MIBK} + \text{mole of TBP}}$$

$$G_{II(DBP+MBP)} = G_{II}^0 (DBP+MBP) \left( 1 + \delta_2 \frac{k_4}{k_1'} \times \frac{1 - Ne}{Ne} \times \frac{[TBP]}{\frac{k_5' + k_7'}{k_6} + [TBP]} \right) \quad (9)$$

这样, 体系辐解形成的总 DBP + MBP 为:

$$G_{(DBP+MBP)} = G_{I(DBP+MBP)} + G_{II(DBP+MBP)} + G_{III(DBP+MBP)} = 4.6 + \frac{1 - Ne}{Ne} [TBP] \times \left[ \frac{\delta_1 \left( \frac{k_4}{k_1'} \right) G_I^0}{[TBP] + \frac{k_5 + k_7}{k_6}} + \frac{\delta_2 \left( \frac{k_4}{k_1'} \right) G_{II}^0}{[TBP] + \frac{k_5' + k_7'}{k_6}} \right] \quad (10)$$

式中右下标“Ⅰ”、“Ⅱ”、“Ⅲ”分别表示 TBP 的三种态, 右上标“0”表示纯 TBP, “ $\delta_1$ ”、“ $\delta_2$ ”分别表示两种正己烷激发态各自所占的分数。将表 2 中的数据代入(10)式, 可求得待定方程(10)的参数为:

$$\delta_1 \frac{k_4}{k_1'} = 0.39; \quad \delta_2 \frac{k_4}{k_1'} = 0.34; \quad \frac{k_5 + k_7}{k_6} = 0.16 \text{ mol/l}; \quad \frac{k_5' + k_7'}{k_6} = 0.083 \text{ mol/l}$$

将上述值代入(10)式计算, 理论曲线和实验数据吻合很好, 见图 6。

由于

$$\begin{aligned} \delta_1 + \delta_2 &= 1 \\ k_1 : k_1' &= 2.8 : 1.2 \end{aligned} \quad (11)$$

算得

$$\delta_1 = 0.73; \quad \delta_2 = 0.27$$

工作[7]用同样的双分子碰撞模型获得  $\frac{k_5 + k_7}{k_6} = 0.82 \text{ mol/l}$ , 这是因为所用剂量较大, 只部分地反映了 TBP 第一种激发态, 故得到的  $\frac{k_5 + k_7}{k_6}$  比值偏大。

上述计算表明,  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照正己烷时, 产生两种激发态。如能量传递为扩散控制反应, 取  $k_{\text{diff}} = 2 \times 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ , 则正己烷的二种激发态寿命分别为  $\tau_1 = 0.3 \times 10^{-9} \text{ s}$ ,  $\tau_2 = 0.7 \times 10^{-9} \text{ s}$

还值得提出的是正己烷激发态与 TBP 的能量转移双分子反应在广泛的浓度范围内 ( $10^{-2} \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ ) 似有恒定的速率常数  $k$ , 如为扩散控制反应, 这是矛盾的。因二元体系的粘度随组分改变而改变。但由于 TBP 浓度较小时, 对体系的粘度影响很小, 而在较高浓度时, 虽然体系的粘度变化较大, 使  $\frac{k_5 + k_7}{k_6}$  的比值增大, 但此时由于 TBP 浓度增大, 分母项  $[TBP] + \frac{k_5 + k_7}{k_6}$  中,  $[TBP]$  的权重也增大。同时, TBP 浓度大时,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  敏化 TBP 使其辐解的  $G$  值在总  $G$  值中所占比例变得很小,  $k$  的变化对(10)式计算结果影响更小。本实验中  $G$  值的精度不能反应这种变化。因而表现上仍近似服从式(10)。图 6 中的 c 线是按  $k_6$  变化算得的  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -TBP 二元体系的  $G$  值与  $X_{\text{TBP}}$  的关系。

### 正己烷激发态 $G$ 值计算

假设体系各组份吸收的剂量与核外电子分数成正比, 通过换算可求得在不同  $X_{\text{TBP}}$  时正己烷激发态  $G$  值:

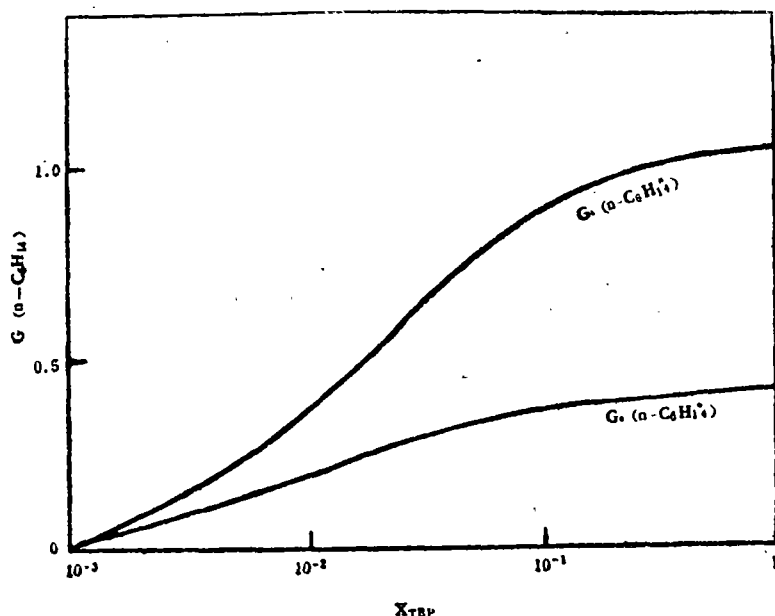


图9 剂量外推为零时, 正己烷激发态  $G$  值与  $X_{\text{TBP}}$  的关系  
Fig 9 Variation of the  $G$  values of the excited state of  $n$ -hexane with the  $X_{\text{TBP}}$ , Extrapolating to zero doses absorbed by TBP

表4 正己烷激发态的  $G$  值——理论计算与实验结果比较  
Table 4 The comparison of the experimental and calculated results of the  $G$  values of the excited  $n$ -hexane

|       | $X_{\text{TBP}}$  | $G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$ | $G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$ | $G_{\text{总}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$ |
|-------|-------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0.15  | 理论计算值(calculated) | 0.93                                        | 0.38                                         | 1.31                                        |
|       | 实验值(experimental) | 0.93                                        | 0.41                                         | 1.34                                        |
| 0.037 | 理论计算值(calculated) | 0.70                                        | 0.31                                         | 1.01                                        |
|       | 实验值(experimental) | 0.70                                        | 0.31                                         | 1.01                                        |

$$G(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*) = \Delta G_{(\text{DBP}+\text{MBP})} \times 2.92 \times \frac{X_{\text{TBP}}}{1 - X_{\text{TBP}}} \quad (12)$$

式中  $X_{\text{TBP}}$  表示 TBP 摩尔分数。 $\Delta G$  是二元体系  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  和纯 TBP 的  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  值之差。2.92 是一个与核外电子数有关的换算系数。将(8)(9)(10)式代入可求得  $G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$ 、 $G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$  和  $G_{\text{总}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$  (正己烷激发态的总  $G$  值)的表达式:

$$G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} = 2.92 \frac{X_{\text{TBP}}}{1 - X_{\text{TBP}}} \frac{1 - \text{Ne}}{\text{Ne}} [\text{TBP}] \frac{2.8 \times 0.39}{0.15 + [\text{TBP}]} \quad (13)$$

$$G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} = 2.92 \frac{X_{\text{TBP}}}{1 - X_{\text{TBP}}} \frac{1 - \text{Ne}}{\text{Ne}} [\text{TBP}] \frac{1.2 \times 0.34}{0.083 + [\text{TBP}]} \quad (14)$$

$$G_{\text{总}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} = G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} + G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} \quad (15)$$

作图(9), 在  $X_{\text{TBP}} \rightarrow 1$  时, 得  $G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} = 1.04$ 、 $G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)} = 0.40$ 。由图可见, 当  $X_{\text{TBP}} > 0.1$  时,  $G_{\text{I}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$ 、 $G_{\text{II}(n-\text{C}_6\text{H}_{14}^*)}$  变化很小, 说明这时正己烷的激发态已基本上全部将能量转

移给 TBP。

在  $X_{\text{TBP}} = 0.15, 0.037$  时, 用(13)(14)(15)计算得到  $G_{\text{I}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)}$ 、 $G_{\text{II}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)}$  和  $G_{(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)}$ 。与分态实验结果相比, 两者吻合, (见表4)。表4实验结果是用图7、8分态实验结果代入(12)式计算。其中  $\Delta G_{\text{I}}$  使用外推剂量到零结果。

用  $G_{\text{I}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)} = 1.04$ 、 $G_{\text{II}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)} = 0.40$  和图7的实验结果都可算得  $\delta_1 = 0.73$ 、 $\delta_2 = 0.27$ , 与(11)式计算结果一致, 进一步证明了上述计算是正确的。

## 小 结

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$  辐照  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ —TBP 含氧(空气)体系, TBP 被  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$  敏化, 较大剂量时, 辐解产物能部分抑制 TBP 的辐解。本工作创立了在剂量外推为零时, 观察  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$  敏化 TBP 的实验方法并得到了敏化曲线, 推导出动力学公式:

$$G_{(\text{DBP}+\text{MBP})} = G^{\circ}_{(\text{DBP}+\text{MBP})} + \frac{1-\text{Ne}}{\text{Ne}} [\text{TBP}] \times \left( \frac{\delta_1 \left( \frac{k_4}{k_1} \right) G_{\text{I}}^{\circ}}{\frac{k_5+k_7}{k_6} + [\text{TBP}]} + \frac{\delta_2 \left( \frac{k_4}{k_1} \right) G_{\text{II}}^{\circ}}{\frac{k'_5+k'_7}{k'_6} + [\text{TBP}]} \right)$$

求出了公式中的动力学常数。理论计算与实验结果一致。

实验发现, 正己烷有两种激发态可敏化 TBP。  $G_{\text{I}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)} = 1.0 \pm 0.1$ ,  $G_{\text{II}(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)} = 0.4 \pm 0.1$ ,  $G_{\Sigma(\text{n-C}_6\text{H}_{14}^*)} = 1.4 \pm 0.2$ 。如能量传递过程为扩散控制反应, 则可估算出这两种激发态的寿命分别为  $0.3 \times 10^{-9} \text{ S}$ 、 $0.7 \times 10^{-9} \text{ S}$ 。与微微秒脉冲辐解得出的正己烷单重态寿命接近<sup>[2]</sup>。

本工作受中国科学院科学基金资助, 特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] S. Tagawa, Y. Katsumura and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 19, 125(1982).
- [2] Y. Katsumura, Y. Yoshida, S. Tagawa and T. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 21, 103(1983).
- [3] J. K. Thomas, Radiat. Phys. Chem., 8, 1(1976).
- [4] J. Baxendale and P. Wardman, Radiat. Phys. Chem., 3, 377(1971).
- [5] Y. Katsumura, S. Tagawa and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 19, 243(1982).
- [6] W. Rothman, F. Hirayama and S. Lipsky, J. Chem. Phys., 58, 1300(1973).
- [7] Yuan Rongyao, Pan Xianming and Wu Jilan, China Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry Shanghai Region, 4, 39(1983).
- [8] C. E. Higgins and W. H. Baldwin, J. Org. Chem., 21, 1156(1956).
- [9] 吴季兰, 袁荣尧, 哈鸿飞, 核化学与放射化学, 2, 17(1980).
- [10] 吴季兰, 哈鸿飞, 袁荣尧, 核化学与放射化学, 1, 19(1979).
- [11] 袁荣尧, 吴季兰, 核科学与工程, 3, 2 p (1983).

(1984年2月13日收到)

## ENERGY TRANSFER OF n-HEXANE—TRIBUTYL PHOSPHATE(TBP) BINARY SYSTEM, USING TBP AS A PROBE FOR THE DETECTION OF EXCITED STATE OF n-HEXANE(II)

Pan Xianming    Yuan Rongyao    Wu Jilan

(Department of physics Technical Peking University, Beijing)

**ABSTRACT** It has been investigated that TBP labeled with  $^{32}\text{P}$  was used as a probe for detecting the excited species of n-hexane produced under  $\gamma$  irradiation of  $^{60}\text{Co}$ . This paper studies the relationship between the  $G_{(\text{DBP}+\text{MBP})}$  and dose of the binary system of n-hexane—TBP. In the condition of extrapolating the dose to zero, the curve and the kinetic equation of sensitization of TBP by n-hexane have been obtained. Theoretical calculation was in harmony with experimental results.

It has been found that TBP can be sensitized by two species of excited state of n-hexane. The  $G$  values of excited n-hexane species equal 1.04 and 0.4 respectively and the life time can be estimated by diffusion controlled rate constant,  $\tau_1 = 0.3 \times 10^{-9}$ ,  $\tau_2 = 0.7 \times 10^{-9}$ .

**KEY WORDS** Irradiation of TBP; Energy transfer; Irradiation of n-hexane—TBP, Excited states of n-hexane; Dependence of radiolysis of TBP on dose.