

γ 射线辐照磷酸三丁酯气相产物形成机理及其能量转移动力学

张旭家 吴季兰 魏金山 周玉蓉

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本工作通过对 γ 射线辐解 TBP 的气相产物分析, 得到了体系吸收剂量外推接近零时各气相产物的 G 值, 解释了 DBP + MBP 酸性产物和气相产物物料平衡时的差数。还研究了 DPSO-TBP 体系能量转移动力学, 从烃类产物谱中求得的动力学参数与测定酸性产物 (DBP + MBP) 求得的一致。在此基础上进一步探讨了氢气形成途径: 一种可能来源于刺迹 (spur) 反应, 而另一种则为抽氢反应。

关键词 TBP, γ 辐解, 能量转移动力学。

引言

磷酸三丁酯 (TBP) γ 辐解产物谱国内外研究甚多^[1], 但其主要酸性产物的 G 值与气相产物的 G 值存在差值, 并一直未能很好解决。如当体系的吸收剂量为 $\approx 10^2 \text{ eV/ml}$ 时, 真空除氧体系的 $G(\text{DBP} + \text{MBP}) = 2.15$, 但 $G(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.7$, 空气饱和体系 $G(\text{DBP} + \text{MBP}) = 2.6$, 而 $G(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10})$ 也仅为 0.7。物料不平衡的原因可能是由于吸收剂量过大, 积累的不饱和烃产生聚合体或其它反应, 也可能某一形成 DBP 的过程中并不产生烃类化合物。

最近报道了用 TBP 作探针探得环己烷激发态 G 值与 Lipsky 荧光测定法求得的 G 值一致^[2]。但该方法仅以测定 TBP 的酸性产物为基础, 如能将 TBP 辐解形成气相产物的规律研究清楚, 将进一步增加以测定 DBP 的 G 值为基础, TBP 作为探针的可靠性。

实验条件

1. 仪器

(1) 日本岛津 GC-9A 气相色谱仪; (2) 日本 C-R 2A 计算机; (3) 托氏泵; (4) 辐照管: 直径 1.2~1.3 cm, 高 15 cm 玻璃管

2. 试剂

(1) TBP, 分析纯, 用 0.2 mol/L 的 HNO_3 , 1 mol/L 的 NaOH 和水依次各洗涤三次, 减压蒸馏, 在 133.3 Pa 压力下收集 119~120℃ 的馏分。(2) 二苯基亚砷 (DPSO), 分析纯。(3) 高纯氮, 99.999%。

3. 辐照条件

$6.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ (2800 克镭当量) 的 ^{60}Co γ 辐照, 辐照管内样品 5 cm 高, 煤气灯封口。

4. 气相色谱分析

(1) 永久性气体 H_2 、 CH_4 的分析, $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子筛柱: 选取 60~80 目的 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子筛于 400℃ 活化 2 小时, 装入 $\phi 3.2 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$ 的不锈钢柱; 分析条件: 高纯氮作载气, TCD =

120℃ INJ=110℃, COL=70℃, CURR=90, $V_{N_2}=33$ ml/min。

(2) $C_2\sim C_4$ 烃类分析: Apiezon L- Al_2O_3 柱: 130~150 目 Al_2O_3 经 500℃ 活化后, 再涂上 Api-ezon L(重量比), 然后装入 $\phi 3.2$ mm $\times 2$ m 的不锈钢柱。分析条件: 高纯氮作载气, TCD=50℃, INJ=50℃, COL=30℃ CURR=150, $V_{H_2}=33$ ml/min。

5: 托氏泵与气相色谱相联, 定量测定气相产物的产额。(误差<10%)。

结果与讨论

1. TBP 氮气饱和体系与空气饱和体系气相辐解产物 G 值与吸收剂量关系

表 1 TBP 充 N_2 体系*, 气相辐解产物 G 值与吸收剂量的依赖关系

Table 1. Dependence of G values of gas products of TBP saturated with N_2 on absorbed doses

剂量 (Dose) $\times 10^{19}$ eV/ml	0.4	0.78	1.8	3.9	4.2	12.4	36.2	70.5	76.2
$G(H_2)$	2.9	2.5	2.6	2.3	2.02	1.45	1.42	1.37	1.47
$G(CH_4)$	-	0.10	-	-	0.09	-	0.09	0.11	0.10
剂量 (Dose) $\times 10^{19}$ eV/ml	0.38	2.2	10.7	20.5	70.5	76.1			
$G(C_2H_4)$	-	0.08	-	0.06	0.05	0.06			
$G(C_2H_6)$	-	0.09	-	0.05	0.06	0.06			
$G(C_3H_6)$	0.07	-	0.05	0.04	0.02	0.02			
$G(C_3H_8)$	0.25	-	0.15	0.13	0.09	0.09			
$G(C_4H_8)$	0.65	0.52	0.46	0.28	0.23	0.21			
$G(C_4H_{10})$	1.05	0.92	0.78	0.68	0.65	0.62			

注*: 用毛细管插入溶液底部, 氮气经毛细管通入, 通气时间为 25 min, 在不断通气情况下封管。

表 2 TBP 空气体系, 气相辐解产物 G 值与吸收剂量的关系

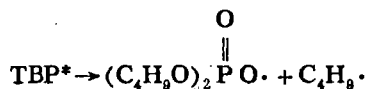
Table 2. Dependence of G values of gas products of TBP saturated with air on absorbed doses

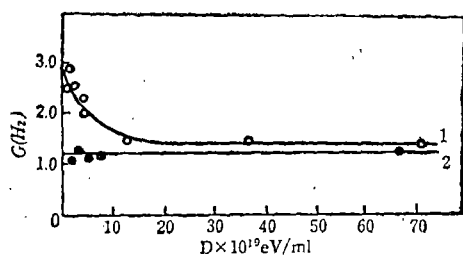
剂量 (Dose) $\times 10^{19}$ eV/ml	1.7	2.5	5.1	7.0	66.0	73.2
$G(H_2)$	1.08	1.3	1.1	1.15	1.3	1.5
剂量 (Dose) $\times 10^{19}$ eV/ml	2.3	4.7	6.5	19.2	33.8	62.5
$G(C_2H_4 + C_2H_6)$	—	—	—	—	0.07	0.07
$G(C_3H_6)$	—	—	0.06	—	0.02	0.02
$G(C_3H_8)$	—	—	0.14	—	0.12	0.14
$G(C_4H_8)$	0.68	0.61	0.47	0.33	0.31	0.29
$G(C_4H_{10})$	0.53	0.57	0.56	0.52	0.54	0.53

将上述结果作 G-D 图(图 1.2.3), 可求得当吸收剂量 $D \rightarrow 0$ 时, 气相辐解产物的 G 值。分析以上结果, 可以得到下面结论:

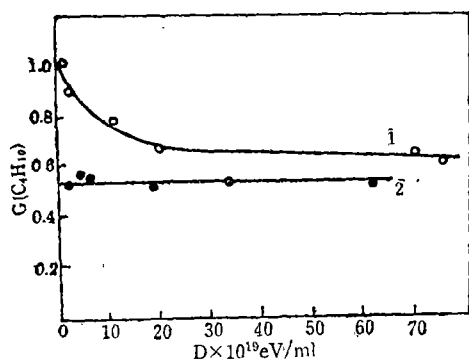
(1) TBP 激发分子可以直接分解成分子产物^[10], 该过程不受氮气的影响, 即 $TBP^* \rightarrow DBP + C_4H_8$ 。

(2) TBP 激发分子分解也可以经过自由基过程, 该过程受氧气的影响。

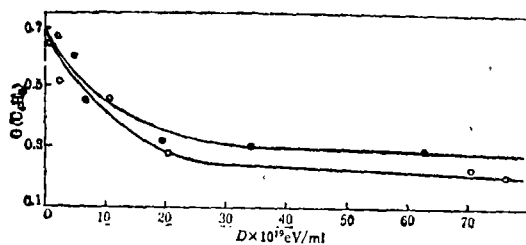


图1 $G(\text{H}_2)$ 随 TBP 吸收剂量变化

1. 氮气饱和; 2. 空气饱和

Fig. 1 Variation of the $G(\text{H}_2)$ values with the dose adsorbed by TBP图2 $G(\text{C}_4\text{H}_{10})$ 随 TBP 吸收剂量变化

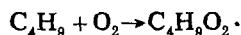
1. 氮气饱和; 2. 空气饱和。

Fig. 2 Variation of the $G(\text{C}_4\text{H}_{10})$ values with the dose absorbed by TBP图3 $G(\text{C}_4\text{H}_8)$ 随 TBP 吸收剂量变化● 系统为空气饱和; ○ 系统为 N_2 饱和Fig. 3 Variation of the $G(\text{C}_4\text{H}_8)$ values with the dose absorbed by TBP

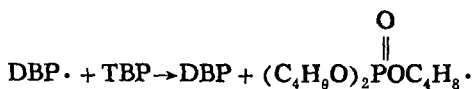
种可区分的激发态, 而其第二种激发态生成 DBP 时并无气相产物生成, 以及形成 H_2 的途径, 进行了二苯基亚砷抑制 TBP 辐解的研究。将表 5、6 作 $G \sim X_{\text{DPSO}}$ 图(图 4、5)。

将图 4 与 DPSO 抑制 TBP 形成 DBP 的值对照^[3,7], 可得 TBP 三种激发态形成烃类产物的 G 值。

由表 7 可以看到, TBP 三种激发态形成 DBP 的机理各不相同。

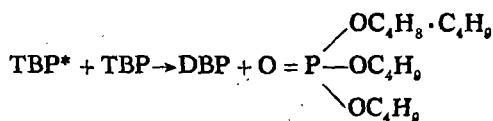


因此, $G(\text{C}_4\text{H}_{10})$ 在 N_2 体系中为 1.1, 而在有氧体系仅为 0.53。按自由基反应机理, DBP· 自由基可能发生抽氢反应:



(3) 烃类辐解产物与 DBP 等酸性产物 G 值对比

当吸收剂量增大时, 由于不饱和烃等辐解产物的积累, 使体系复杂化, 不能得到理想的物料平衡。当吸收剂量趋于零时, 在有氧体系中, 由于 $\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 \cdot$, 烃类辐解产物与 DBP 也不可能物料平衡。在通 N_2 除氧体系, 从表观上看烃类辐解产物与 TBP 酸性产物物料仍不平衡, 但文献 [4]、[5] 报道, 根据聚合物成份的分析及动力学分析, TBP 第二种激发态(可能为三重态)可能存在双分子反应:



即第二种激发态不产生烃类产物。根据这一分析, $D \rightarrow 0$ 时, $\Sigma \text{C}_3 + \text{C}_4 + 2 \text{C}_8 \approx G_1^0(\text{DBP}) + G_2^0(\text{DBP}) = 2.2 \sim 2.3$

[4] 氢气的生成机制: 在 TBP 通 N_2 除氧体系中, $D \rightarrow 0$ 时, $G(\text{H}_2) = 3.0$, 随剂量增大或在有氧条件下, $G(\text{H}_2)$ 恒定于 1.2~1.5 之间, 表明氢气来源于两种过程: 一是刺迹(spur)反应, 它不受氧气影响, 该过程为分子过程, 其 G 值为 1.2~1.5, 而另一过程为原子过程, 由于氧气的存在, $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \cdot$, 使氢气 G 值下降。

2. TBP 气体辐解产物 G 值对 DPSO 浓度的依赖关系

为了进一步证明 TBP 辐照过程中可形成三种可区分的激发态, 而其第二种激发态生成 DBP 时并无气相产物生成, 以及形成 H_2 的途径, 进行了二苯基亚砷抑制 TBP 辐解的研究。将表 5、6 作 $G \sim X_{\text{DPSO}}$ 图(图 4、5)。

将图 4 与 DPSO 抑制 TBP 形成 DBP 的值对照^[3,7], 可得 TBP 三种激发态形成烃类产物的 G 值。

由表 7 可以看到, TBP 三种激发态形成 DBP 的机理各不相同。

表 3 $D \rightarrow 0$, TBP 气相辐解产物谱Table 3 G values of gas products of TBP Dose: $D \rightarrow 0$

体系	产物 G								
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂
氮气体系 (N ₂ saturated)		0.10	0.09	0.08	0.08	0.27	0.70	1.10	3.0
空气体系 (Air saturated)		—	—	—	0.08	0.14	0.70	0.53	1.2

表 4 $D \rightarrow 0$, 烃类辐解产物与 DBP + MBP G 值比较

Table. 4 Comparison of G values between hydrocarbons and acid products

体系	产物 G	$\Sigma C_3 + C_4 + 2 C_8$	(DBP + MBP)*		
			G ₁ ⁰	G ₂ ⁰	G ₃ ⁰
氮气体系 (N ₂ saturated)		2.23	1.7	1.5	0.6
空气体系 (Air saturated)		1.45	2.8	1.2	0.6

注*: G₁⁰, G₂⁰, G₃⁰ 分别代表 TBP 第一、二、三种激发态形成 DBP + MBP 的 G 值^[3]。

表 5 DPSO-TBP 氮气和体系气体辐解产物 G 值与 DPSO 摩尔分数关系

Table. 5 Dependence of G values of gas products in TBP-DPSO system saturated with N₂ on mole fraction of DPSO

X _{DPSO}	产物 G						
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	$\Sigma(C_3 + C_4)$
0		0.08	0.07	0.25	0.52	0.93	1.77
0.003		0.05	0.06	0.15	0.45	0.52	1.22
0.006		0.08	0.07	0.13	0.43	0.40	1.03
0.007		0.05	0.06	0.10	0.40	0.37	0.93
0.011		0.07	0.06	0.14	0.33	0.27	0.80
0.024		0.06	0.04	0.12	0.32	0.19	0.67
0.034		0.03	0.03	0.08	0.28	0.21	0.60
0.07		0.03	0.03	0.12	0.22	0.19	0.56
0.08		0.04	0.04	0.08	0.23	0.21	0.56

注 1. X_{DPSO} 为二苯基亚砷摩尔分数; 2. 体系吸收剂量为 $2.0 \times 10^{19} \text{eV/ml}$

表 6 DPSO-TBP 体系, H₂、CH₄ 的 G 值 随 DPSO 摩尔分数的变化Table. 6 G values of H₂ and CH₄ in TBP-DPSO system

X _{DPSO}	0	0.0010	0.0026	0.0081	0.013	0.018	0.027	0.070	0.13	0.21
G(CH ₄)	0.12	—	0.09	0.07	0.09	0.09	0.11	—	0.12	0.08
G(H ₂)	2.6	2.3	2.1	1.9	1.8	1.7	1.5	1.4	1.2	0.9

注: 体系为充氮除氧, 吸收剂量为 $2.0 \times 10^{19} \text{eV/ml}$

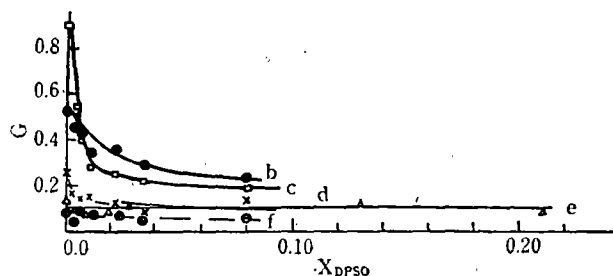
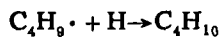
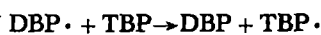
图4 烃类产物G值与 X_{DPSO} 依赖关系

Fig. 4 The variations of G values of hydrocarbons versus mole fraction of DPSO

b: C_4H_8 c: C_4H_{10} d: C_3H_8
e: CH_4 f: C_2H_4 , C_3H_6

TBP 第一种激发态(TBP 单重态^[8])分解

时, 以自由基反应为主:



TBP 第三种激发态分解时, 自由基反应和分子重排反应权重相近:



TBP 第二种激发态分解时, 不形成烃类化合物, 可能为一双分子反应^[4]

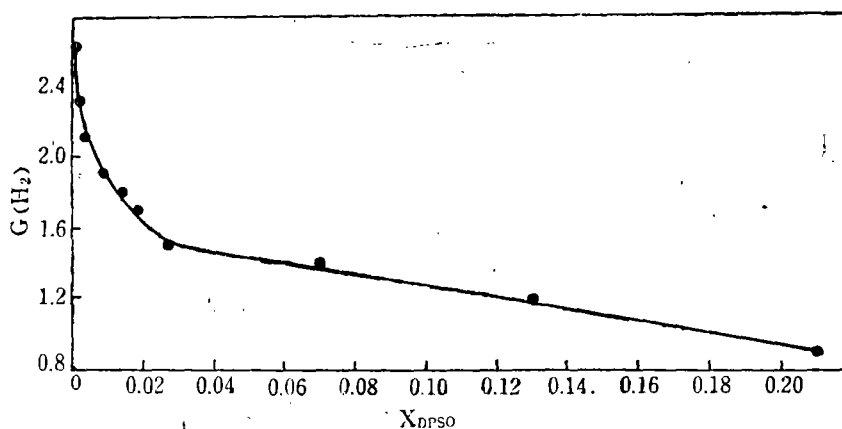
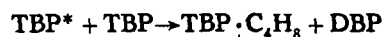
图5 $G(\text{H}_2)$ 与 X_{DPSO} 依赖关系

Fig. 5 Variation of $G(\text{H}_2)$ with X_{DPSO}

将TBP单重态分解时产生的 $\Sigma\text{C}_3 + \text{C}_4$ 总烃值对DPSO摩尔浓度以Stern-Volmer法作图(图6), 可求得TBP单重态的寿命为 $5 \pm 1 \times 10^{-8}\text{s}$, 与测定DBP时求得值相同。

从图5 DPSO对TBP辐解产生的氢气抑制曲线中, 可以看到氢气的形成有两个过程。当DPSO浓度较大时, $G(\text{H}_2)$ 按线性规律递减, 外推可得 $G_0(\text{H}_2) = 1.6$, 符合 $G_1(\text{H}_2) = G_0(\text{H}_2) \cdot (1 - nx)$ 方程

表7 TBP三种激发态形成烃类产物的G值

Table. 7 The G values of hydrocarbons form different excited state of TBP

Dose: $2.0 \times 10^{19}\text{eV/ml}$

激发态种类 (Kind)	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}	$\Sigma\text{C}_3 + \text{C}_4$	DBP + MBP
第一种 (first)	0	0.04	0.04	0.04	0.15	0.29	0.73	1.21	1.21
第二种 (second)	0							0	1.3
第三种 (third)	0.09	0.04	0.04	0.04	0.10	0.23	0.20	0.57	0.6

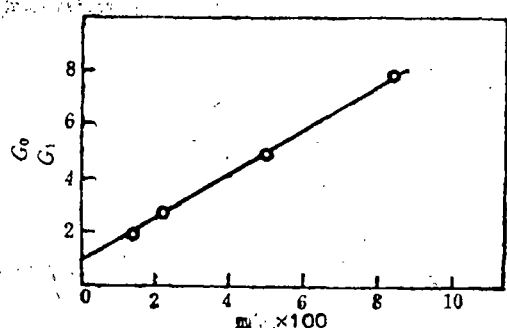
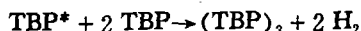


图6 $\Sigma C_3 + C_4$ 的 G_0/G_1 对 DPSO 摩尔浓度依赖关系

Fig. 6 Variation of G_0/G_1 value of total hydrocarbons ($\Sigma C_4 + C_3$) formed in 1st kind excited state versus DPSO mole concentration

$n = 1.9$ 这与 DPSO 抑制 TBP 生成 DBP 的规律很好符合, 证实了 TBP 第二种激发态既分解形成 DBP, 又能释放 H_2 。这一部分 H_2 的形成, 可能为径迹分子反应, 因为 $G(H_2)$ 恒定在 1.2~1.5 之间, 不受剂量和气氛的影响, 或影响小。这一反应可以下式表示:

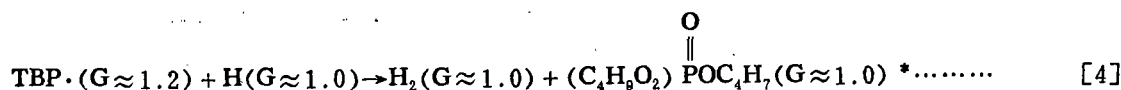
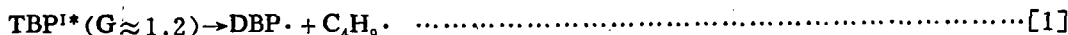


由于 TBP(N_2) 综合体 $G(-TBP)$ 值为 4, 且聚合物的生成与 TBP 单重态无关^[9], 按上式应生成 2.6~2.7 分子氢气, 而径迹分子反应 $G_0(H_2) = 1.6$, 在此剂量下, 总 $G(H_2) = 2.6$ 即尚有 1 个分子氢由另一途径生成, 可能为自由基过程。

在 DPSO 浓度较小时, $G(H_2)$ 下降很快, 这一易受抑制生成 H_2 的过程, 其 $G'_0(H_2)$ 恰为 1.0。根据这部分抑制曲线, 用能量转移动力学处理:

$$G'_0(H_2) = G_0(H_2) \left(\frac{1}{1 + K_{ET}\tau[DPSO]} \right)$$

可求得 $K_{ET}\tau \approx 100$, 如 K_{ET} 为扩散控制速率常数 $2.0 \times 10^9 M^{-1}S^{-1}$, 则 $\tau = 5 \times 10^{-8} s$, 即单重态的寿命。但有实验证明^[9], TBP 的单重态不参与形成聚合物放氢气。TBP 单重态的主要分解过程可能是:



按上述机理反应, 氢原子由 TBP 聚合过程所释放, 按反应[4], TBP 单重态仍为氢气的前身(precursor), 因此, $G(H_2)$ 的下降也服从 TBP 单重态能量转移规律。

小 结

(1) 测定了在充空气, 氮气条件下, TBP γ 辐解气相产物谱, 其 G 值随剂量的变化, 并求得在 $D \rightarrow 0$ 时各气相产物的 G 值。

(2) 研究了 DPSO-TBP 体系的能量转移动力学, 用测定酸性产物(DBP + MBP)所求得的动力学参数与用烃类产物谱求得的相一致, 进一步证明了 TBP γ 辐解时存在三种可区分的激发态。

(3) TBP γ 辐解时 H_2 的形成存在两种机理: 一种为氢分子过程, 可能在刺迹(spur)内生成。另一种为原子过程, 可发生抽氢反应, 该过程受自由基清除剂如氧气、不饱和烃的影响。

参 考 文 献

- [1] a) 盛怀禹, 向才立, 陈耀焕, 李方琳, 史济良, 吴甫炳, 曹炯明, 王三益, 王仕达, 磷类萃取剂辐射化学, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告选编 p 9-13. 上海科学技术出版社, 1983.

注*: 已测出此不饱和的 TBP 的 G 值 ≈ 1.0

- b) J. G. Burr, *Radiation Res.* 8, 214 (1958).
- [2] 袁荣尧、吴季兰, *科学通报* 3, 182~185 (1986)。
- [3] Wu Jilan, Recent advance in studying energy transfer kinetics by using TBP as chemical probe The 2 ND Japan-China Bilateral Symposium on Radiation Chemistry OSAKA Region, P 285~304 (1985). The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University.
- [4] 哈鸿飞, 吴季兰, *原子能科学技术*, 3, 349~355 (1981)。
- [5] 吴季兰, 袁荣尧, 哈鸿飞, *核化学与放射化学*, 1, 17~27 (1980)。
- [6] 朱建华, 北京大学技术物理系研究生毕业论文, (1981)。
- [7] Wu Jilan et al, *Radiation phys. chem.* 23(5), 601~606 (1984)。
- [8] 潘宪明, 吴季兰, *北京大学学报(自然科学版)*, 3, 105~113 (1986)。
- [9] [a] 潘宪明, 北京大学技术物理系研究生毕业论文, (1984)。
[b] 潘宪明, 袁荣尧, 吴季兰, *辐射研究与辐射工艺学报*, 2, 35~44 (1984)。
- [10] Chapiro, *聚合物高分子化学*, p. 49, 1961。

(稿件收到日期: 1986年9月9日)

THE FORMATION MECHANISM OF GAS RADIOLYTIC PRODUCTS OF TBP AND ITS ENERGY TRANSFER KINETICS

Zhang Xujia Wu Jilan Wei Jinshang Zou Yurong
(Technical Physics Department, Beijing University)

ABSTRACT (1) The actual G values of gas radiolytic products of TBP (saturated with N₂ and air) were obtained when the absorbed dose approaches to zero. The formation mechanism of gas radiolytic products has been discussed.

(2) The energy transfer kinetics of TBP-DPSO system under γ -irradiation has been investigated. The kinetic parameter obtained by determining the G values of acid products is equivalent to that of gas radiolytic products of TBP.

(3) The mechanism of formation of hydrogen under γ -irradiation has been discussed. It is evident that there are two different pathways of formation if hydrogen exists. One may be molecular process taken place in spur and the other may be hydrogen abstraction reaction initiated by H atom.

KEY WORDS TBP; Radiolysis; Energy transfer kinetics.