萃取剂的輻射稳定性研究（II）

磷酸三正丁酯的輻解*

盛怀禹　向才立　陈耀焕　李方琳
（中国科学院有机化学研究所）

中性磷型萃取剂对鈾或鈈均有較好的萃取选择性，它們可用于鈾的純化、裂变产物分离及热鈾处理等工艺，其中磷酸三丁酯是目前最常用之磷型萃取剂，无論是新萃取剂的萃取性能測試，或是它們的化学稳定性及耐輻射性能的測定工作都以磷酸三丁酯为标准进行比較．关于磷酸三丁酯的輻解研究虽已有报道[1-9,15]，但由于輻解工作系在不同之实驗条件下（例如射綫种类、照射之剂量及剂量率、輻射样品之来源及其純化方法等等不同）进行，而且样品在电子射线作用下吸收剂量之計算方法、各种輻解气体及液体产物之分析方法也不相同，故文献上报道之輻解結果亦不一致．

我們在研究各类中性磷型萃取剂的輻解行为时，亦对磷酸三正丁酯的輻照稳定性进行了測試．在本文，我們較詳細地分析了磷酸三正丁酯的各类輻解产物，研究了剂量、剂量率与这些产物的产率及 G 值之关系，并对前人所得的結果进行了討論．

本工作所采用的实驗条件均与前文[9]所述的相同．用气体色譜仪定量測定气体产物[10]．

实　驗　部　分

1. 輻照样品及试剂的制备

磷酸三正丁酯是由正丁醇与氧氯化磷作用而得[11]，它經数次減压蒸餾純化后，$n_D^{25}=1.4219$；沸程为 140—141℃（4 毫米汞柱），用木糖-苯胺作紙上点滴試驗証明无酸性杂质．$C_{12}H_{27}O_4P$ 的磷含量的分析結果为 11.89，11.99%，計算值为 11.63%．紅外光譜（薄膜，$\nu_{高峯}$ 厘米$^{-1}$）：915，1035，1125，1150，1285，1390，1470，2875，2940，2960．

磷酸二正丁酯系由磷酸三正丁酯經碱性水解制得．磷酸一正丁酯由正丁醇与氧氯化磷反应生成之磷酰二氯丁酯（$C_4H_9OPOCl_2$）水解而得．它們之純度均用紙上层析作过鉴定，証明符合要求．

2. 輻　照　过　程

輻照系在 20000 克鐳当量 $Co^{60}\gamma$ 源装置中进行．所采用的剂量率是 4×10^{15}—1×10^{16} 电子伏/克·秒，用鉄剂量法[12]及鈰剂量法[13]測定剂量．鈰剂量法的結果按鉄剂量法校正过．

輻照容器之設計及封样方法均如前文[9]所述．

3. 分　析　方　法

气体分析、酸性产物滴定（用 60% 乙醇作溶剂）、紙上层析、碘值以及原料破坏 G 值之測定

---

* 参加本文工作的还有郭惠菊和曹炽明同志．

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　不同剂量辐照时磷酸三正丁酯辐解气体产物之产率

剂量，电子伏/克	H_2，毫克分子/克	CH_4，毫克分子/克	C_2H_6，毫克分子/克	C_2H_4，毫克分子/克	C_3H_8，毫克分子/克	C_3H_6，毫克分子/克	n-C_4H_{10}，毫克分子/克	C_4H_8，毫克分子/克	总气体，毫克分子/克
7.48×10^{21}	1.72×10^{-1}	6.74×10^{-3}	3.84×10^{-3}	微量	1.59×10^{-2}	—	8.49×10^{-2}	5.09×10^{-3}	2.88×10^{-1}
7.40×10^{21}	1.62×10^{-1}	6.38×10^{-3}	3.62×10^{-3}	微量	1.44×10^{-2}	—	7.66×10^{-2}	7.54×10^{-3}	2.71×10^{-1}
4.10×10^{21}	8.61×10^{-2}	2.59×10^{-3}	2.01×10^{-3}	微量	7.01×10^{-3}	—	4.12×10^{-2}	3.26×10^{-3}	1.42×10^{-1}
3.88×10^{21}	8.27×10^{-2}	2.81×10^{-3}	1.88×10^{-3}	微量	7.01×10^{-3}	—	4.09×10^{-2}	—	1.35×10^{-1}
2.48×10^{21}	4.89×10^{-2}	1.56×10^{-3}	1.07×10^{-3}	微量	3.88×10^{-3}	—	2.33×10^{-2}	1.70×10^{-3}	8.04×10^{-2}
2.47×10^{21}	4.55×10^{-2}	1.61×10^{-3}	1.03×10^{-3}	微量	3.84×10^{-3}	—	2.06×10^{-2}	3.13×10^{-3}	7.57×10^{-2}
2.46×10^{21}	4.78×10^{-2}	1.56×10^{-3}	1.12×10^{-3}	微量	4.06×10^{-3}	微量	2.03×10^{-2}	1.79×10^{-3}	7.66×10^{-2}
4.59×10^{20}	8.79×10^{-3}	3.15×10^{-4}	1.48×10^{-4}	7.41×10^{-5}	5.56×10^{-4}	微量	3.38×10^{-3}	9.38×10^{-4}	1.42×10^{-2}
4.59×10^{20}	9.60×10^{-3}	3.54×10^{-4}	1.67×10^{-4}	1.07×10^{-4}	6.96×10^{-4}	微量	3.48×10^{-3}	2.05×10^{-4}	1.46×10^{-2}
2.29×10^{20}	4.51×10^{-3}	1.29×10^{-4}	4.91×10^{-5}	4.15×10^{-5}	2.58×10^{-4}	微量	2.05×10^{-3}	1.61×10^{-4}	7.20×10^{-3}
2.28×10^{20}	4.60×10^{-3}	1.86×10^{-4}	8.35×10^{-5}	7.90×10^{-5}	2.56×10^{-4}	微量	1.54×10^{-3}	5.36×10^{-4}	7.28×10^{-3}
4.85×10^{19}	9.71×10^{-4}	3.13×10^{-5}	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*

* 未测定。

表 2　不同剂量辐照时磷酸三正丁酯辐解气体产物之 G 值

剂量，电子伏/克	G_{H_2}	G_{CH_4}	$G_{C_2H_6}$	$G_{C_2H_4}$	$G_{C_3H_8}$	$G_{C_3H_6}$	$G_{n-C_4H_{10}}$	$G_{C_4H_8}$	$G_{总气体}$
7.48×10^{21}	1.39	0.05	0.03	—	0.13	—	0.68	0.04	2.32
7.40×10^{21}	1.32	0.05	0.03	—	0.12	—	0.62	0.06	2.20
4.10×10^{21}	1.26	0.04	0.03	—	0.10	—	0.61	0.05	2.09
3.88×10^{21}	1.28	0.04	0.03	—	0.11	—	0.64	—	2.10
2.48×10^{21}	1.19	0.04	0.03	—	0.09	—	0.57	0.04	1.96
2.47×10^{21}	1.11	0.04	0.03	—	0.10	—	0.50	0.07	1.85
2.46×10^{21}	1.17	0.04	0.03	—	0.10	—	0.50	0.04	1.88
4.59×10^{20}	1.16	0.04	0.02	0.01	0.07	—	0.44	0.12	1.86
4.59×10^{20}	1.26	0.05	0.02	0.01	0.09	—	0.46	0.03	1.92
2.29×10^{20}	1.18	0.03	0.02	0.01	0.05	—	0.54	0.04	1.87
2.28×10^{20}	1.21	0.05	0.02	0.02	0.07	—	0.41	0.14	1.92
4.85×10^{19}	1.20	0.04	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*

* 未测定。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与文献[9]所述的相同.

經高真空蒸餾后輻照样品之殘留物,用过量稀碱溶液处理,再以乙醚提出中性部分并蒸除乙醚,于高真空系統中去除低分子化合物部分,用冰点下降法[14]測定中性殘渣的平均分子量.

結果与討論

1. 輻解气体产物的測定

(1) 产物分布 磷酸三正丁酯輻解气体产物中,氫气含量最高,其G值約占总气体G值的60%;正丁烷次之,其G值約占总气体G值的30%;其他气体之含量則甚低,其G值占总气体G值:丙烷~4.5%,甲烷~2.5%,丁烯~1.5%,乙烷~1%,乙烯~0.5%;丙烯含量极微(在較高剂量时也不易被鉴定出).

(2) 輻照剂量对輻解气体产率的影响 剂量与磷酸三正丁酯輻解气体产物之关系在文献中还沒有詳細地討論过. 我們在4.85×10^{19}—7.48×10^{21}电子伏/克的剂量范围內輻照磷酸三正丁酯,分析了各气体組分的含量,并計算出单位重量原料輻照后生成产物之量. 結果列于表1.

由表1可見,虽然剂量改变了二个数量級,而气体产物的类型仍未发生变化,对各組分所占的份額亦无显著影响. 乙烯及丙烯則随剂量增大而有減低之趋势,这可能是发生了加成反应之故,但这二种烯烴的产率甚微,因此对气体中各組分的分布及气体总产率均无显著影响.

气体各組分之产率对剂量作图,发現二者之对数值呈綫性关系(图1). 此綫性关系在高剂量及高占份額产物处显得更有規則.

按不同剂量下各气体組分之产量,計算出它們的G值,結果列于表2.

由表2看出,在所选用的剂量范围內,随着剂量的增加各主要气体产物之G值均有微弱增高之趋势,而乙烯G值則有下降之趋势.

(3) 剂量率对輻解气体产率之影响 在10^{15}—10^{16}电子伏/克·秒的剂量率范围內輻照,各气体組分之G值列于表3. 由表3数据看来,在所采用的剂量率范围內,气体产物的G值变化不大.

表3 不同剂量率时磷酸三正丁酯輻解气体产物之G值

剂量在3.8—4.7×10^{21}电子伏/克范围內.

剂量率,电子伏/克·秒	G_{H_2}	G_{CH_4}	$G_{C_2H_6}$	$G_{C_2H_4}$	$G_{C_3H_8}$	$G_{C_3H_6}$	$G_{n-C_4H_{10}}$	$G_{C_4H_8}$	G 总气体
1.1×10^{16}	1.34	0.05	0.03	—	0.09	—	0.50	0.03	2.04
1.0×10^{16}	1.31	0.05	0.03	—	0.09	—	0.52	0.04	2.04
6.7×10^{15}	1.30	0.05	0.02	—	0.12	—	0.61	0.03	2.13
6.4×10^{15}	1.28	0.05	0.03	—	0.11	—	0.59	0.04	2.10
4.4×10^{15}	1.26	0.04	0.03	—	0.10	—	0.61	0.05	2.09
4.1×10^{15}	1.28	0.04	0.03	—	0.11	—	0.64	—	2.10
3.0×10^{15}	1.25	0.04	0.03	—	0.11	—	0.56	0.01	2.00

2. 輻解液体产物的測定

(1) 磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯 磷酸三正丁酯輻解液体产物部分之酸性产物主要为磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯,而以前者为主. 此結論已为許多工作者用各种分析方法进行驗証过. 酸性产物之定量分析一般采用电位滴定法,也有用紙上层析法的[8],但后者之誤差較大.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

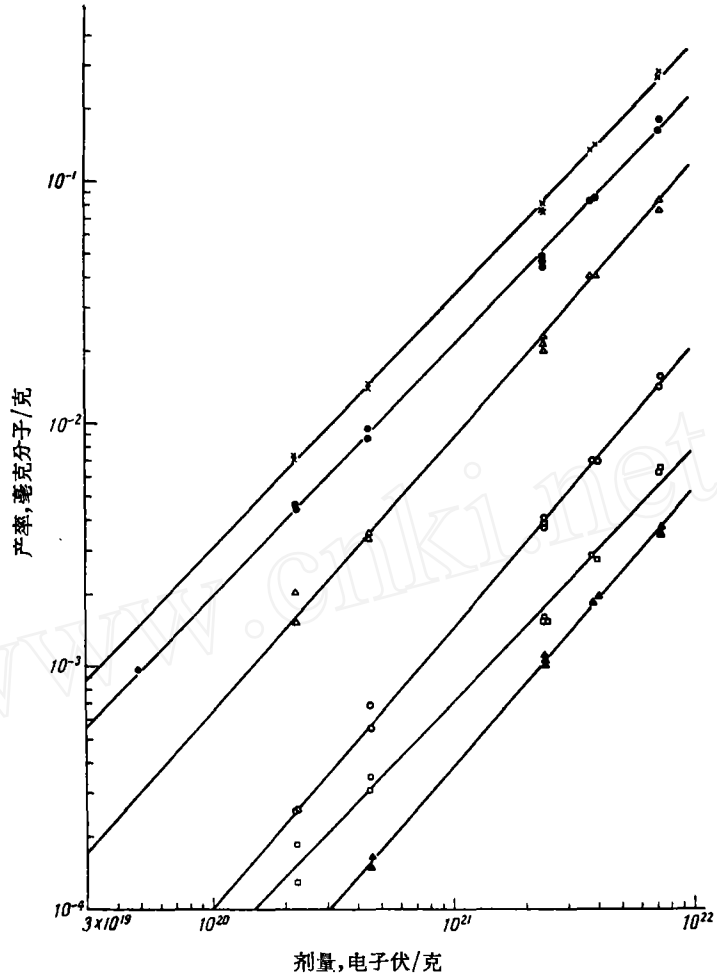

图 1　剂量与气体产率之关系

×——总气体；　●——H_2；　△——n-C_4H_{10}；　○——C_3H_8；　□——CH_4；　▲——C_2H_6。

我們用紙上层析法定性地分析了酸性产物，并用标准样品来对照，証明酸性产物主要是磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯，且后者之斑点顏色較淡，未发現其他明显之酸性化合物斑点。此外，用电位滴定法測定了一元酸及二元酸之含量。所得結果列于表 4，5。

表 4　磷酸二正丁酯之产率及 G 值

剂　量，电子伏/克	产　率，毫克分子/克	G　值
4.85×10^{19}	1.02×10^{-4}	0.13
2.28×10^{20}	5.00×10^{-3}	1.32
2.29×10^{20}	7.42×10^{-3}	1.95
4.59×10^{20}	1.36×10^{-2}	1.78
2.46×10^{21}	6.80×10^{-2}	1.67
2.48×10^{21}	7.18×10^{-2}	1.75
3.88×10^{21}	1.29×10^{-1}	2.01
4.10×10^{21}	1.31×10^{-1}	1.93
7.40×10^{21}	2.40×10^{-1}	1.95
7.48×10^{21}	2.45×10^{-1}	1.97
7.53×10^{21}	2.51×10^{-1}	2.01

表 5　磷酸一正丁酯之产率及 G 值

剂　量，电子伏/克	产　率，毫克分子/克	G　值
4.85×10^{19}	未鉴定出	—
2.28×10^{20}	未鉴定出	—
2.29×10^{20}	微　量	—
4.59×10^{20}	1.89×10^{-3}	0.25
2.46×10^{21}	9.08×10^{-3}	0.22
2.48×10^{21}	7.27×10^{-3}	0.18
3.88×10^{21}	1.13×10^{-2}	0.18
4.10×10^{21}	1.51×10^{-2}	0.22
7.40×10^{21}	3.10×10^{-2}	0.25
7.48×10^{21}	3.09×10^{-2}	0.25
7.53×10^{21}	2.35×10^{-2}	0.19

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表 4，5 看出，磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯之产率随剂量增高而增高，并且单位重量輻照样品中生成之量与吸收剂量二者之对数值呈綫性关系（見图 2）。这与气体产物同剂量之关系相似。磷酸二正丁酯之 G 值有随剂量增高而增大之趋势。而对于磷酸一正丁酯，則未能寻得其 G 值随剂量变化的規律性。

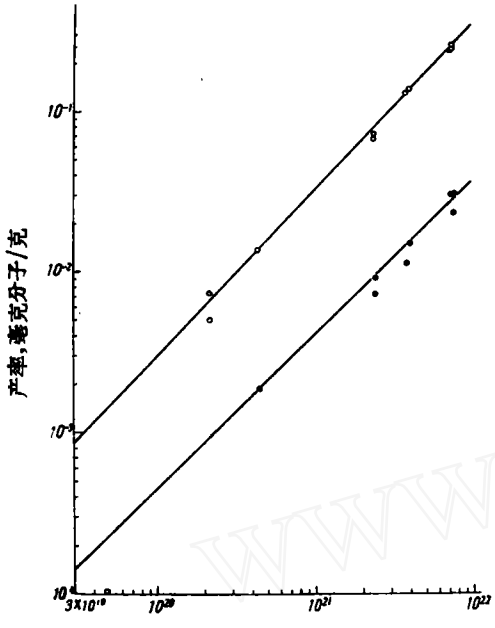

图 2 剂量与酸性产物产率之关系

○——磷酸二正丁酯； ●——磷酸一正丁酯.

选用 4×10^{21} 电子伏/克的吸收剂量时，在不同之剂量率条件下輻照所得結果与气体产物类同，二种酸性产物之 G 值皆无显著的差别(見表6)。

表 6 不同剂量率时酸性产物之 G 值

剂量率，电子伏/克·秒	G_{DBP}	G_{MBP}
1.1×10^{16}	2.04	0.18
1.0×10^{16}	2.01	0.23
6.7×10^{15}	1.95	0.20
6.4×10^{15}	1.90	0.23
4.4×10^{15}	1.93	0.22
4.1×10^{15}	2.01	0.18
3.0×10^{15}	1.86	0.20

(2) 其他輻解产物——中性高沸点輻解产物 輻解液体产物中除酸性产物外，还有相当量的中性大分子化合物。此类产物由于組分复杂，迄今文献中还沒有較詳細地討論过。

測定时一般采用高眞空蒸餾法蒸除原料及低沸点部分，不能除去之殘留物应为磷酸二正丁酯、磷酸一正丁酯及一般称为“聚合物”之中性殘渣。我們按回收磷酸三正丁酯之量計算原料破坏 G 值（G_{-M}），并在考虑了 DBP 及 MBP 的含量后求出聚合物之产率及 G 值，結果列于表 7。由表 7 看出，G_{-M} 及 $G_{聚合物}$ 分别为 5.5±0.5 及3.8 ± 0.5。此 G_{-M} 与柏尔（Burr）[3] 用同位素稀释法測得的磷酸三正丁酯之輻射破坏 G 值（$G_{-M}=5.5\pm1$）甚为接近。

剂量与“中性聚合物”产率之关系类同于酸性产物及气体产物，亦有較好之綫性規律（見图 3）。

用冰点下降法測得輻照样品的蒸餾殘留物的平均分子量为 400 左右（輻照时吸收剂量为

表 7 聚合物之产率、G 值及 G_{-M}

剂量，电子伏/克	剂量率，电子伏/克·秒	聚合物产率，毫克分子/克	$G_{聚合物}$	G_{-M}
4.59×10^{20}	4.87×10^{15}	3.27×10^{-2}	4.29	5.89
2.46×10^{21}	5.21×10^{15}	1.46×10^{-1}	3.57	5.03
3.88×10^{21}	4.12×10^{15}	2.46×10^{-1}	3.82	5.50
4.72×10^{21}	6.74×10^{15}	2.97×10^{-1}	3.79	5.44
4.35×10^{21}	1.07×10^{16}	3.03×10^{-1}	4.19	5.92
7.48×10^{21}	3.96×10^{15}	4.47×10^{-1}	3.60	5.31
7.53×10^{21}	3.99×10^{15}	4.17×10^{-1}	3.34	5.02

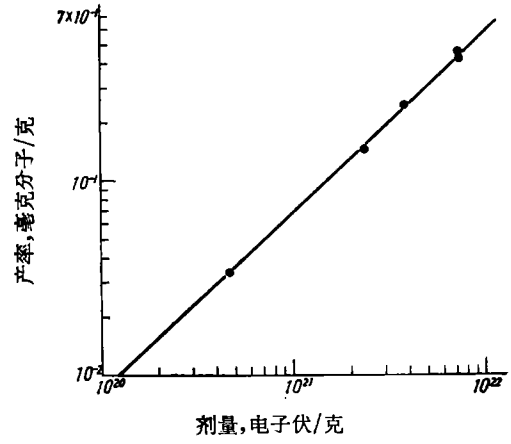

图 3 剂量与聚合物产率之关系

2.46×10^{21}—7.48×10^{21} 电子伏/克）。元素定量分析結果，磷含量为 11.98%。考虑了殘渣含

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有之磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯后，可求得"中性聚合物"部分之磷含量，将其与磷酸三正丁酯、磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯之磷含量比較(見表 8)，可以推測，"中性聚合物"部分可能有不含磷之大分子化合物.

表 8　"中性聚合物"及磷酸酯之磷含量

名　称	"中性聚合物"	磷酸三正丁酯	磷酸二正丁酯	磷酸一正丁酯
含磷量，%	10.45	11.63	14.74	20.10

用稀碱除去酸性部分，可以分离此种"中性聚合物". 測得其平均分子量为 700 左右.

以上所述說明了"中性聚合物"之組分較为复杂，除可能存在—P—O—P—結合之多磷酸酯外，还可能有—C—C—結合之聚合体.

(3) 在不同剂量下磷酸三正丁酯折光率的变化　輻照过的磷酸三正丁酯的折光率較未輻照的高，而且随輻射剂量之增加而增高 (見表 9).

表 9　不同剂量下磷酸三正丁酯的折光率

剂　量，电子伏/克	折　光　率 (n_D^{25})	折光率变化 (Δn_D^{25})
0	1.4219	0.0000
4.59×10^{20}	1.4223	0.0004
2.46×10^{21}	1.4233	0.0014
4.10×10^{21}	1.4242	0.0023
7.40×10^{21}	1.4256	0.0037

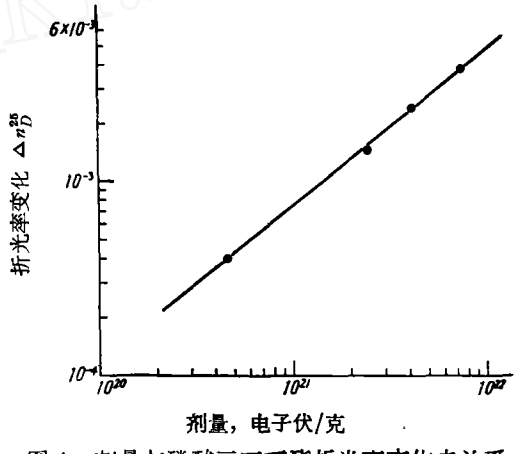

图 4　剂量与磷酸三正丁酯折光率变化之关系

图 4 繪出了此种剂量与折光率变化之相应关系.

(4) 样品受輻照后之红外光譜及碘值的測定結果　磷酸三正丁酯受輻照后之紅外光譜与前文[9]报导的相同，即于 1650 厘米$^{-1}$ 处增加了一个強度很弱的吸收峯，而 3500 厘米$^{-1}$之 OH 特征吸收峯則显著加強.

在所用剂量范围內輻照过之磷酸三正丁酯均未測出碘值，說明液相产物中沒有不飽和鍵存在.

3. 本文所得结果与前人工作的比较及討论

已发表文献中的有关磷酸三正丁酯輻解产物的測定結果及本文所得結果均列于表 10. 由表 10 可以看出，某些产物的 G 值有显著的差别，这种差别在輻解气体产物(特别是在正丁烷的 G 值)方面最为显著.

我們所得結果与柏格 (Burger) 之实驗結果較为接近，他的工作也是应用鈷源作为輻射源. 什維道夫(Шведов)虽亦采用鈷源装置进行輻照，但未报道气体分析結果. 其他利用靜电加速器作为輻射源之工作所得結果彼此間相差較大. 其中威廉斯(Williams)[2,4] 所得的結果与我們工作結果相近. 由此看来，上述諸工作所得結果之不同可能是由以下几方面造成的: (1)輻照样品之純度不同; (2)輻射形式(γ 及电子射綫)及吸收剂量計算方法不同; (3)采用之剂量率不同; (4)样品所受之剂量不同; (5)采用之輻解产物分析方法不同.

文献上关于对輻照样品之处理及純度鉴定情况均无詳細报道. 关于杂質存在对磷酸三正

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 10 本文与前人工作之比较

文献	辐射源	剂量	G_{DBP}	G_{MBP}	G_{H_2}	G_{CH_4}	C_2		C_3		C_4		$G_{聚合物}$	G_{-M}
							$G_{C_2H_6}$	$G_{C_2H_4}$	$G_{C_3H_8}$	$G_{C_3H_6}$	$G_{n-C_4H_{10}}$	$G_{C_4H_8}$		
本文	Co^{60} 源 (20000 克镭当量)	2.5×10^{21} 电子伏/克	1.75	0.18	1.19	0.04	0.03	少量	0.09	—	0.57	0.04	3.8 (±0.5)	5.5 (±0.5)
[2]	静电加速器 (1兆电子伏)	3.5×10^{19} 电子伏/克	1.5	0.17	1.05	0.05	0.2		0.4				—	—
[3]	静电加速器 (1.66 兆电子伏)	6.9×10^{22} 电子伏/毫升*	2.44	0.14	1.73	0.07	0.07	0.11	0.10	0.03	0.26	0.27	2.47	5.5 (±1)
[6]	Co^{60} 源 (2100 克镭当量)	6.24×10^{21} 电子伏/克	1.7—1.8	0.3	2.5	0.05	0.02		0.05		0.08		—	—
[7]	静电加速器 (1兆电子伏)	3.19×10^{22} 电子伏/克	2.25	0.39	1.59	0.07	0.07	0.05	0.16	0.02	0.38	0.19	0.91	—
[4]	静电加速器 (1.25 兆电子伏)	5.15×10^{20} 电子伏/毫升	1.52	0.12	1.11	0.05	0.24		0.45				—	—
[8]	Co^{60} 源 (2000 克镭当量)	4×10^{21} 电子伏/克	2.2	0.15	—	—	—		—		—		—	—

* 原文为电子伏，我们推测可能是电子伏/毫升.

丁酯輻解的影响已有报导[2,6,9]，由于磷酸三正丁酯中的微量杂质尤其是水分甚难去除，需考虑純化方法. 我們所处理之样品在輻照前均用紅外光譜分析、紙上层析、碘值測定及其他分析方法鉴定过，以求尽可能避免杂质的影响.

按以往輻射化学工作之經驗：不同輻射形式(例如 γ 射綫及 β 射綫)对有机物质引起的輻解产物差异不大，但往往由于吸收剂量的計算方法不同而带来了数据間的差异. 威廉斯[4] 在比較他所得数据与柏尔[3] 及瓦格訥[7] 报道的数据之差异时，亦归結于吸收剂量的計算方法不同所致. 样品受輻照的均匀程度在这二种輻射源中也有差异，这种差异亦会影响輻解結果.

我們发現，剂量率(在 3×10^{15}—1×10^{16} 电子伏/克·秒范围內)对磷酸三正丁酯輻解产物 G 值影响不大，因此初步認为，剂量率的不同不是产生輻解数据間差异的主要原因.

关于不同剂量对磷酸三正丁酯輻解产物 G 值的影响，文献中很少报导. 我們在工作中采用了不同剂量(剂量范围 4.9×10^{19}—7.5×10^{21} 电子伏/克)，結果初步表明，輻解产物 G 值均随剂量的变化而变化. 因此表 10 中各文献的結果亦可能因采用之剂量不同而各有差异.

輻解产物的分析方法不同会带来 G 值数据間的差异. 例如气态烴类(特别是碳原子数較多的烴类)在磷酸三正丁酯中有一定的溶解度，气体分析时易造成誤差. 我們在气体分析时特别注意了这种溶解气体的收集問題，因此正丁烷收集較完全，$G_{n-C_4H_{10}}$ 較高，这是合理的. 柏尔[3]和威廉斯[4]均应用质譜进行輻解气体的分析，他們的分析数据間有差异. 柏尔报导，同一样品交送二个质譜实驗室进行气体定量分析，結果亦未能一致. 我們采用气体层析法所得結果与威廉斯的相近，但組分之分析更为詳細. 应用酸度滴定来确定磷酸二正丁酯及磷酸一正丁酯含量时，尤应注意所采用的方法. 磷酸三正丁酯輻解(尤其在低剂量下輻解)时，酸性产物中磷酸一正丁酯的滴定誤差較大，这是由于其含量极微的緣故. 若用紙上层析来測定酸性产物之 G 值，則更要考虑用此方法測定时所带来的誤差.

4. 經驗方程式

磷酸三正丁酯各輻解产物的数据的处理过程中，我們发現，在对数坐标上，无論气体或液

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体产物之产率皆与剂量呈綫性关系. 因此,可以得到对各輻解产物皆适用的經驗方程:

$$Y = aD^b,$$

式中: Y 为产物之产率; D 为吸收剂量; a, b 为特性常数(見表 11).

表 11　各輻解产物之 a, b 值

輻解产物	a	b
H_2	1.2×10^{-22}	1.03
CH_4	1.3×10^{-25}	1.10
C_2H_6	4.4×10^{-27}	1.16
C_3H_8	8.3×10^{-30}	1.32
n-C_4H_{10}	8.2×10^{-25}	1.11
总气体	1.3×10^{-22}	1.04
一元酸	2.4×10^{-22}	1.02
二元酸	7.4×10^{-23}	0.95
聚合物	3.0×10^{-21}	0.89

实际上常数 a 为化合物吸收 1 电子伏特能量时产物之产率. 因此它标征着生成此产物之难易程度. 各产物的 a 值之总和, 可以說明化合物之輻射稳定性.

常数 b 描述剂量与产物产率之关系. 当 $b = 1$ 时, G 值与剂量无关; 当 $b > 1$ 时, G 值随剂量之增大而升高, b 值愈大, 此种 G 值升高的趋势愈显著; 当 $b < 1$ 时, G 值則随剂量之增大而減小.

因此, a, b 二个参数可全面地描述化合物之輻射稳定性. 但此經驗方程的适用范围还有待进一步驗証.

*　　*　　*

北京化工研究院在輻照方面給予帮助, 特此致謝.

参　考　文　献

[1] G. I. Carther, Proc. 1st Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, 1955, Vol. 7, p. 490.
[2] R. W. Wilkinson, T. F. Williams and T. Rigg, *Nature*, **179**, 540 (1957).
[3] J. G. Burr, *Radiation Research*, 8, 214 (1958).
[4] R. W. Wilkinson and T. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4098 (1961).
[5] J. H. Goode, *Nucleonics*, **15**, 68 (1957).
[6] L. L. Burger and E. D. McClanchan, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 153 (1958).
[7] R. M. Wagner, E. M. Kindermen and L. H. Towle, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 45 (1958).
[8] В. П. Шведов и С. П. Росямов, *ЖФХ*, **35**, 595 (1961).
[9] 盛怀禹、向才立、陈耀焕, 原子能科学技术, 第 7 期, 767 (1964).
[10] 钱溶吉、盛怀禹、方文仪、郭惠菊, 原子能科学技术, 第 7 期, 868 (1964).
[11] A. H. Blatt, Organic Synthesis, Collective Vol. 2, p. 109, John & Sons., New York, 1947.
[12] 张石玉, 私人通讯.
[13] И. В. Верещинский и А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Издательство Академии Наук СССР, Москва, стр. 343, 1963.
[14] F. Daniel, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Co., Inc., p. 84, 1949.
[15] J. Canva and M. Pages, *Bull. Soc. Chim. France*, 909 (1964).

(编輯部收稿日期 1965 年 1 月 7 日)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net