

Авторы благодарят Л. М. Крижанского и В. В. Смирнова за обсуждение результатов, В. П. Эйсмонта за предоставленную возможность провести измерения на гамма-спектрометре с кремниевое-литиевым детектором, Е. С. Рожкова и Г. А. Фирсанова за помощь в работе.

Поступило в Редакцию 23/VI 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. Intern. Topical Conf. of Nuclear Track Registration. V. I. Clermont-Ferrand, 1969.
2. Morgan D., Vliet. V. «Contemp. Phys.», 1970, v. 11, p. 173.
3. Гегузин Я. Е. В кн.: Материалы школы по радиационным и другим дефектам в твердых телах. Т. 1. Тбилиси, 1974, с. 258.

4. Бессонов В. А. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 1, с. 52.
5. Александров Б. М. и др. «Атомная энергия», 1975, т. 38, вып. 1, с. 47.
6. Kelsch J., Kammerer O., Buhl P. «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, p. 1475.
7. Александров Б. М. и др. «Атомная энергия», 1972, т. 33, вып. 4, с. 821.
8. Бринкман Г. Действие ядерных излучений на структуры и свойства металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1957.
9. Riehl N. «Kerntechnik», 1961, Bd 3, № 12, S. 518.
10. Гарбер Р. И. и др. «Письма в ЖЭТФ», 1968, т. 7, с. 296.
11. Александров Б. М. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 2, с. 139.

УДК 621.039.524:543.3:547.29

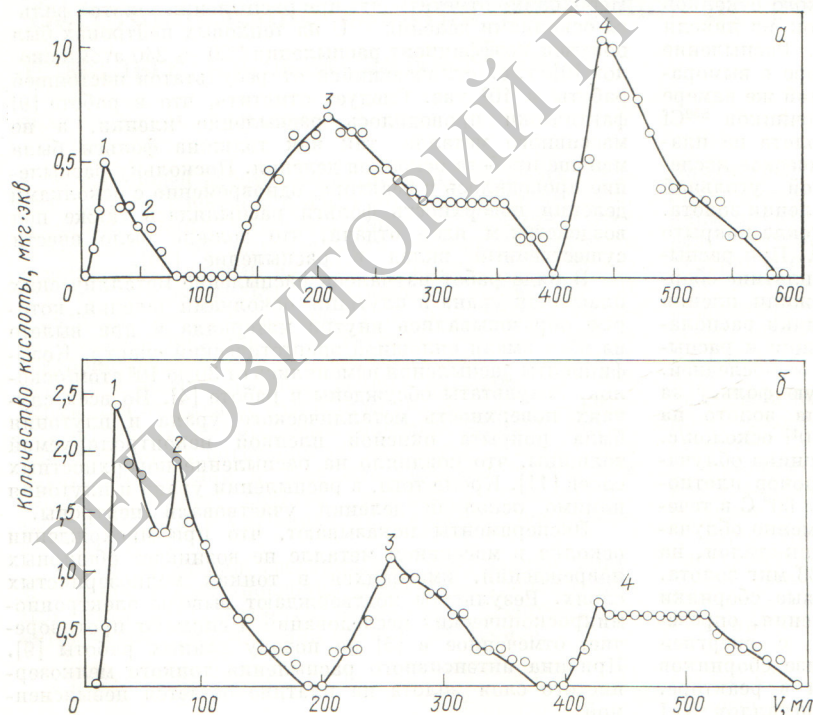
Исследование состава продуктов радиоллиза системы CO₂ — H₂O (D₂O) — масло, образующейся в реакторе КС-150

ЕРМОЛАЕВ М. И., НЕСТЕРОВА А. К., КАПИТАНОВ В. Ф.

В результате радиоллиза H₂O, D₂O, CO₂ и минеральных масел образуется целый ряд органических веществ, в том числе моно-, ди-, три- и оксикарбоновые кислоты [1—3]. В тяжеловодном замедлителе, контактирующем с CO₂, примесями H₂O и масла, находящимися в нем под давлением 65 ат, накапливаются органические кислоты, что резко понижает рD D₂O.

В производственных условиях единственным анализом является определение перманганатной и бихроматной окисляемости D₂O, что недостаточно для контроля за накоплением образующихся кислот, способствующих коррозии конструкционных материалов.

В настоящей работе приведена методика разделения и определения образующихся в микроколичествах лету-



Р и с. 1. Хроматограммы разделения летучих кислот облученной воды (а) и стандартной смеси (б):

1 — н. масляная кислота; 2 — пропионовая кислота; 3 — уксусная кислота; 4 — муравьиная кислота

чих монокарбоновых кислот (без их предварительного концентрирования) с помощью жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Исследование сводилось к хроматографическому разделению монокарбоновых кислот, определению их количества и последующей идентификации выделенной кислоты по спектрам поглощения в инфракрасной области.

Для разделения н. масляной, пропионовой, уксусной и муравьиной кислот носителем был выбран оксид кремния (IV) (ГОСТ 9428—60) с размером частиц 16—60 меш. Он высушивался при 110—120° С в течение 2 сут в отличие от силикагеля, применявшегося в работах [4, 5]. Неподвижной фазой служила H_2O , необходимая для эффективного разделения. Максимальное количество H_2O равно 37% массы носителя. Оптимальное соотношение носителя и объема исследуемой пробы соответствовало 7 : 1. Элюирование н. масляной и пропионовой кислот осуществлялось бензолом. Уксусная кислота вымывалась соответственно 1%-ным, а муравьиная — 2%-ным растворами бутанола в бензоле; отбирались фракции по 10 мл и определялось алкалометрически содержание кислоты в них.

В исследованной облученной воде концентрации н. масляной и пропионовой кислот оказались равной $1,7 \cdot 10^{-6}$, уксусной $10,8 \cdot 10^{-6}$ и муравьиной $6,6 \cdot 10^{-6}$ г·экв/мл с относительной погрешностью, не превышающей 10%. Хроматограммы исследуемой воды и стандартной смеси кислот приведены на рис. 1.

Разделение летучих монокарбоновых кислот определялось на двух стандартных смесях. Первая смесь содержала по 12,5 мкг·экв. н. масляной, пропионовой, уксусной и муравьиной кислот в 1 мл; вторая — кроме указанных кислот — по 9,1 мкг·экв. щавелевой, янтарной, аконитовой, гликолевой, винной, яблочной и лимонной кислот (в том же объеме).

Идентификация н. масляной, пропионовой, уксусной и муравьиной кислот, содержащихся в облученной воде, проводилась ИК-спектроскопически следующим образом. Сумма кислот отделялась от других продуктов радиолиза элюированием 2%-ным раствором бутанола в бензоле. С помощью 0,01 н. водного раствора NaOH осуществлялась рекстракция суммы кислот из слоя растворителя, последний отделялся, а щелочной экстракт упаривался до сухого остатка при 60—70° С, смешивался с бромидом калия, а на инфракрасном спектрометре UR-20 снимался спектр поглощения выделенных кислот в интервале 3900—400 cm^{-1} .

Идентификацию проводили сравнением полученного спектра (рис. 2) со спектрами стандартных натриевых солей, так как спектры поглощения солей более специфичны, чем спектры кислот [6]. В качестве характеристических использовались полосы поглощения, соответствующие частотам у формиата натрия 770, у ацетата натрия 462 и дуплет с максимумами поглощения при 625 и 650 cm^{-1} , у пропионата натрия 510 и 817, у бутирата натрия 485, 700 и 750 cm^{-1} .

Анализ спектров поглощения показал, что в продуктах радиолиза системы $CO_2-H_2O(D_2O)$ — масло присутствуют уксусная и пропионовая кислоты (см. рис. 2). Наличие н. масляной и пропионовой кислот методом ИК-спектроскопии не подтверждено, так как их содержание в пробе, найденное хроматографически, на порядок меньше.

Поступило в Редакцию 4/XI 1975 г.

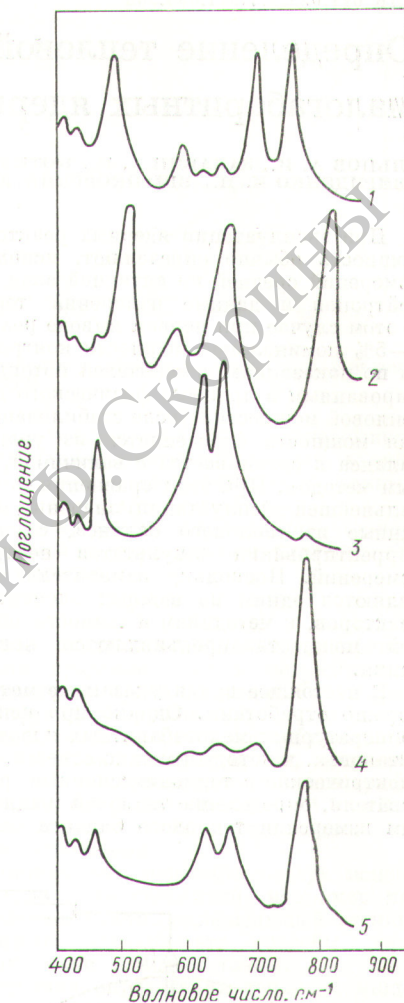


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения смеси натриевых солей летучих кислот, выделенных хроматографически из облученной воды и стандартных солей н. масляной, пропионовой, уксусной и муравьиной кислот:

1 — бутират натрия; 2 — пропионат; 3 — ацетат; 4 — формиат; 5 — облученная вода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Госатомиздат, 1963.
2. Линд С. Радиационно-химические процессы в газах. М., Атомиздат, 1965.
3. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложения. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Страдомская А. Г., Гончарова И. А. Гидрохимические материалы. Л., Гидрометеиздат, 1965, т. XXXIX, с. 169.
5. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1971.
6. Childers E., Strathers G. «Anal. Chem.», 1955, v. 27, p. 737.