

文章编号:0253-9950(2011)05-268-06

Purex 流程中二甲基羟胺与甲基胍的分析

李传博,刘金平,晏太红,张 宇,郑卫芳

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:研究了在测定 1BP 中的 *N,N*-二甲基羟胺(DMHAN)和甲基胍(MMH)的浓度之前用 TODGA 将其中的 Pu(III)萃取出来;并基于所发现的在室温下 pH 为 2.0~5.5 时,Fe³⁺ 只与 DMHAN 反应而不与稀的 MMH 发生反应;以及在室温下 pH 为 0~5.5 时,稀的 I₂ 溶液只与 MMH 发生反应而不与稀的 DMHAN 反应;分别建立了用 Fe³⁺/邻菲罗琳-分光光度法测定 1BP 萃余液中 DMHAN 的浓度,相对偏差小于 1.0%,检测下限为 3.00×10⁻⁶ mol/L;用 I₂ 溶液褪色-分光光度法测定了其中的 MMH 的浓度,相对偏差小于 1.0%,检测下限为 3.00×10⁻⁵ mol/L。并考察了反应时间、甲醇、甲醛和酸度等对结果的影响。该方法不仅适用于测定 1BP 中 DMHAN 和 MMH 的浓度,也适用于 1BX、2BX 和 2BP 中。

关键词:二甲基羟胺;甲基胍;分光光度法;Purex 流程

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A

Analyzing Method of *N,N*-Dimethylhydroxylamine and Methylhydrazine in Purex Process

LI Chuan-bo, LIU Jin-ping, YAN Tai-hong, ZHANG YU, ZHENG Wei-fang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The extraction of Pu(III) with TODGA from 1BP solution prior to the determination of *N,N*-dimethylhydroxylamine (DMHAN) and methylhydrazine (MMH) in it was studied and excellent removal was observed. It was found that Fe³⁺ could react with DMHAN but did not react with MMH in the pH range 2.0-5.5 at room temperature. It was also found that dilute I₂ solution reacted only with MMH but not with dilute DMHAN in the pH range 0-5.5 at room temperature. Based on these findings the determination of DMHAN with Fe³⁺/1, 10-phenanthroline spectrophotometry, and the determination of MMH by iodine fading spectrophotometry were developed. Their detection limits were found to be 3.00×10⁻⁶ mol/L and 3.00×10⁻⁵ mol/L, respectively. Their analytical errors were estimated lower than 1.0%. The influence of reaction time, acidity, and the existence of methanol or formaldehyde on the determination was examined. These methods could also be used to analyze DMHAN and MMH in 1BX, 2BX, and 2BP solutions.

Key words: *N,N*-dimethylhydroxylamine; methylhydrazine; spectrophotometry; Purex process

现今 Purex 流程向着减少液体体积、简化流程的方向发展。新型无盐试剂的研究成为改善流程的一个重要方向^[1]。中国原子能科学研究院对 *N,N*-二甲基羟胺进行了深入的研究,并开发了基于 *N,N*-二甲基羟胺(DMHAN)和甲基胍(MMH)还原体系的先进二循环流程^[2]。所以,该流程中 DMHAN 和 MMH 浓度的分析显得格外重要。

其中 1BX、2BX 中因只含有 HNO_3 、DMHAN 和 MMH,DMHAN 和 MMH 的分析均已有成熟的分析方法^[3-5]。1BP 和 2BP 不仅含有 HNO_3 及剩余的 DMHAN 和 MMH,还含有 DMHAN 与 Pu(IV)和 MMH 与亚硝酸的氧化还原产物,以及 DMHAN 及 MMH 的 γ 辐解产物,如 Pu(III)、甲醇、甲醛、乙醇、甲酸、甲胺和二甲胺等。因为 1BP、2BP 中含有的醇类、醛类和胺类的影响和干扰使得用于分析 1BX、2BX 中 DMHAN 和 MMH 的方法已不能使用。

在分析 DMHAN 和 MMH 浓度时,为尽量减少样品的取样体积和分析时造成的 Pu 的流失,本实验考察了在分析前用 TODGA 将 1BP、2BP 中的 Pu(III)萃取出来;并拟分别建立邻菲罗琳显色-分光光度法测定 DMHAN 的浓度,褪色-分光光度法测定 MMH 的浓度,同时考察反应时间、pH 值、甲醇和甲醛等对测定结果的影响。

1 加标回收率方法原理

采用加标回收率法对本实验所建立的分析方法的准确度进行检测。加标回收率方法原理为:取两份相同的样品,向其中的一份中加入定量的待测成分的标准物质。将两份样品按相同的分析条件和步骤进行处理、分析。将加入标准物质样品的分析值减去未加入标准物质样品的分析值,其差值同所加入标准物质的实际值之比即为样品加标回收率(Y)。即:加标回收率=(加标试样测定值-未加标试样测定值)÷加入的标准物质量 $\times 100\%$

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV- λ 20 型分光光度计,美国 PE 公司;T50 酸碱滴定仪,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司;单道 α 计数器,北京核分析仪器厂。

N,N,N,N-四辛基-3-氧-戊二酰胺(TODGA)、硝酸钍溶液和二甲基羟胺(纯度大于 98%),中国原子能科学研究院放化所生产;单甲基胍,航天三院生产。其余试剂均为分析纯,国药集团生产。

向 250 mL 容量瓶中加入 0.5112 g 邻菲罗林、0.45 mL 11.10 mol/L 的盐酸和 0.4995 g 硫酸高铁铵,用水稀释至刻度,摇匀,作为显色剂。

配置 0.05 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液,加入少量 NaOH 溶液调剂至 pH=5.0,作为缓冲溶液。

2.2 实验方法

2.2.1 Fe^{3+} 氧化还原-分光光度法测定 DMHAN 浓度的标准曲线 分别向 8 个 10 mL 的容量瓶中加入 2.00 mL 的缓冲溶液,1.20 mL 的显色剂;并分别加入 0、100、150、200、250、300、350、400 μL 浓度为 3.89×10^{-4} mol/L 的 DMHAN 标准溶液。用水稀释至刻度,置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 40 min;以未加 DMHAN 标准溶液的空白样为参比,测各组样品在 510 nm 处的吸光度。绘制标准曲线。

2.2.2 I_2 氧化还原褪色-分光光度法测 MMH 浓度的标准曲线 分别向 7 个 5.00 mL 的容量瓶中加入 0.50 mL 0.50 mol/L HNO_3 和 250 μL 4.13×10^{-2} mol/L 的 I_2 稀溶液;并分别加入 0、50、150、250、350、400、500 μL 浓度为 2.01×10^{-3} mol/L MMH 的标准溶液。用水稀释至标准刻度,置于 20 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中保持 40 min;以去离子水为参比,测量上述样品中未加入 MMH 标准溶液的 I_2 稀溶液(黄色)在可见光波长范围内的吸光度值。以吸光度值为 1.00(吸光度值在 0.2~0.8 之间时测量相对误差较小)时所对应的波长为分析测量波长,以去离子水为参比,测量各样品在波长 λ 处的吸光度值。做吸光度随 MMH 浓度变化的标准曲线。

2.2.3 影响和干扰实验 取一定体积的 3.89×10^{-4} mol/L DMHAN 的标准溶液,与 2.2.1 节实验条件一致,分别考察反应时间、pH 值、加入 MMH、加入甲醇和甲醛等对上述实验的影响和干扰。取一定体积的 2.01×10^{-3} mol/L MMH 的标准溶液,与 2.2.2 节实验条件一致,分别考察反应时间、pH 值、加入 DMHAN、加入甲醇和甲醛等对上述实验的影响和干扰。

2.2.4 1BP 或 2BP 料液中 Pu(III)的萃取 取 200.00 μL 的 1BP 样品,加入 1.00 mL 0.20 mol/L

的 TODGA-十二烷溶液,充分混合、震荡 5 min;重复萃取 2 次,分相。取下层水相 50.00 μL 制样,测其 α 计数;平行 2 次。

3 结果与讨论

3.1 TODGA-十二烷溶液对 Pu(III) 的萃取

将中国原子能科学研究院放射化学研究所 Purex 流程台架温实验 1BP 样品编号为 1BP01—1BP10,其中 Pu^{3+} 的质量浓度为 3.9 g/L。将 1BP01 用 1.00 mL 0.20 mol/L 的 TODGA-十二烷溶液萃取 2 次,取下层水相 50.00 μL 制样,测其 60 s 的 α 计数,平行 2 次;与原始水相的 α 放射性测定值比较,计算出萃取率为 99.994%,水相中绝大多数的 Pu^{3+} 已被萃取。

3.2 Fe^{3+} 氧化还原-分光光度法测定 DMHAN 浓度

3.2.1 标准曲线的绘制 根据 2.2.1 节实验条件所测,当 DMHAN 浓度为 $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.90 \times 10^{-5}$ mol/L 时,DMHAN 的浓度与吸光度呈现良好的线性关系,标准曲线方程为: $y=0.04468x-0.03051$, $r^2=0.9997$,如图 1 所示。

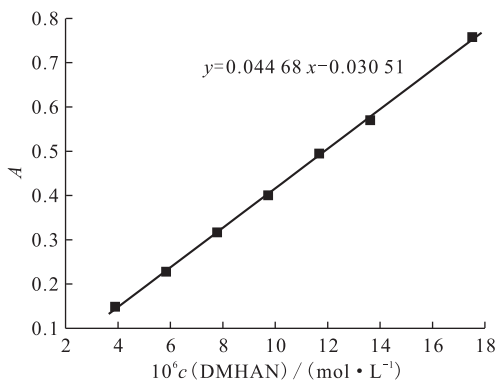


图 1 用 Fe^{3+} /邻菲罗林分光光度法测定 DMHAN 的标准曲线

Fig. 1 Calibration curve for spectrophotometric determination of DMHAN with Fe^{3+} /1,10-phenanthroline

3.2.2 影响和干扰实验

(1) 反应时间的影响

与 2.2.1 节实验条件一致,当反应时间大于 25 min 时,DMHAN 与 Fe^{3+} 氧化还原反应速率开始变缓,A 以 0.002/min 的速率递增。图 2 为一定量的 DMHAN 与 Fe^{3+} 氧化还原反应随时间的变化曲线。本实验选择反应时间为 40 min。

(2) pH 的影响

Fe^{2+} 与邻菲罗琳形成稳定的配合物,在 pH 为

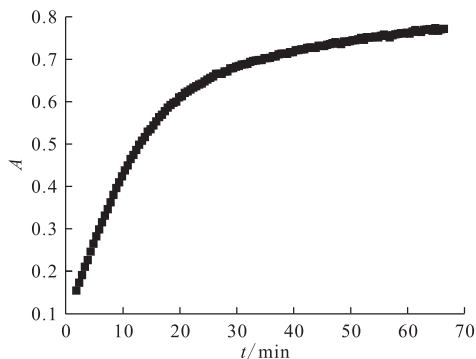


图 2 反应时间对一定浓度 DMHAN 与 Fe^{3+} 反应后吸光度的影响

Fig. 2 Effect of color reaction time on the absorbance created by mixing a certain concentration of DMHAN with Fe^{3+}

2~9 时溶液的吸光度保持恒定。经实验验证,与 2.2.1 节实验条件一致,当 pH 为 3~5.5 时,pH 吸光度随 DMHAN 浓度变化的标准曲线无影响。

(3) MMH 存在时的干扰情况

与 2.2.1 节实验条件一致,当 MMH 的浓度小于 5.0×10^{-3} mol/L 时,MMH 与 Fe^{3+} 不发生反应。当 DMHAN 的浓度为 7.8×10^{-6} mol/L,MMH 的浓度为 $0 \sim 2.50 \times 10^{-5}$ mol/L 时,反应 40 min 的吸光度值随 MMH 浓度的变化保持恒定,如图 3 所示,说明在此实验条件下 MMH 与 Fe^{3+} 不发生反应。

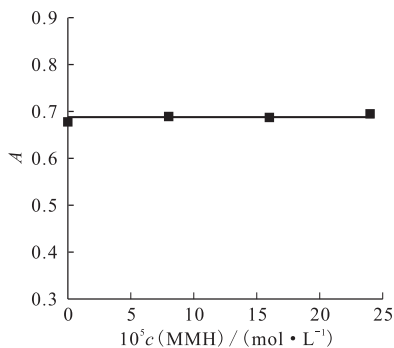


图 3 MMH 浓度对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of MMH concentration on absorbance $c(\text{DMHAN})=7.8 \times 10^{-6}$ mol/L

(4) 甲醛、甲醇存在时的干扰情况

与 2.2.1 节实验条件一致,当样品中未加入 DMHAN,并且分别含有 0.10 mol/L 的甲醛和 0.10 mol/L 甲醇时,两样品的吸光度值分别为 0.00817 和 0.00248。结果表明,当样品含有甲

醛、甲醇时对该方法无干扰。

3.3 I₂氧化还原褪色-分光光度法测定 MMH 浓度

3.3.1 标准曲线的绘制

根据 2.2.2 节的实验条件,检测未加 MMH 标准溶液的样品,即 I₂ 溶液,呈黄色,在 450 nm 到 480 nm(黄色物质的吸收波长范围)处的吸光度值,如图 4 所示,此时水溶液中含 2.07×10^{-3} mol/L 的 I₂。当 I₂ 溶液中加入 MMH 后,两者反应会使得 I₂ 溶液颜色变淡,为使反应后的溶液的吸光度值大约为 0.2~0.8,选择 458 nm(在 458 nm 时吸光度为 1.00)为检测波长,并检测各样品在 458 nm 的吸光度值。根据上述实验条件所测,当 MMH 浓度为 $3.00 \times 10^{-5} \sim 3.50 \times 10^{-4}$ mol/L 时,MMH 的浓度与(1-A)呈现良好的线性关系,标准曲线方程为 $y = 0.203\ 68x - 0.059\ 92$, $r^2 = 0.999\ 5$,如图 5 所示。

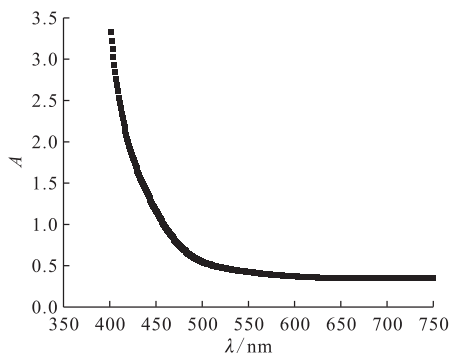


图 4 I₂ 溶液的吸光度与 400~750 nm 处波长关系

Fig. 4 Absorbance of I₂ solution in the wavelength range of 400-750 nm

$c(I_2) = 2.07 \times 10^{-3}$ mol/L

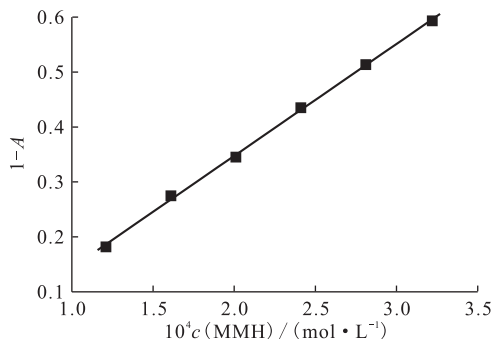


图 5 在 458 nm 处 MMH 的标准曲线

Fig. 5 Calibration curve at 458 nm

3.3.2 影响和干扰实验

(1) 反应时间的影响

与 2.2.2 节实验条件一致,当反应时间大于

20 min 时,MMH 与 I₂ 的反应已停止,图 6 为当 MMH 初始浓度为 2.01×10^{-4} mol/L 时,MMH 与 I₂ 的氧化还原反应的(1-A)值随反应时间变化图。本实验选择反应时间为 40 min。

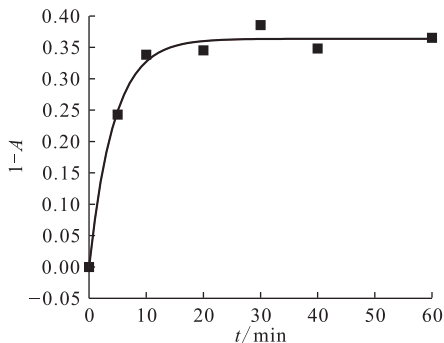


图 6 反应时间对(1-A)的影响

Fig. 6 Effect of time on (1-A)

$c_0(\text{MMH}) = 2.01 \times 10^{-4}$ mol/L

(2) pH 的影响

与 2.2.2 节实验条件一致,当 MMH 初始浓度为 2.01×10^{-4} mol/L, pH 为 0.7~3.5 时,溶液的(1-A)值随 pH 的增加而缓慢下降,如图 7 所示;当 pH 从 0.7 下降到 3.5 时,(1-A)值减小 5.6%。说明在上述实验中,pH 对上述标准曲线略有影响。

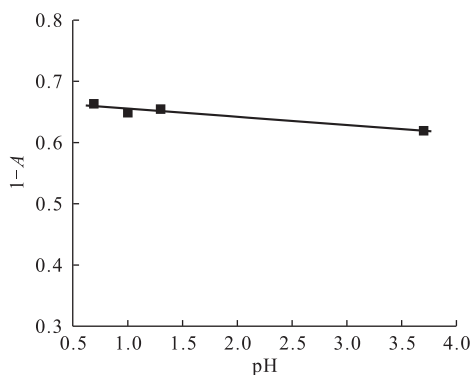


图 7 pH 值对(1-A)值的影响

Fig. 7 Effect of pH on (1-A)

(3) DMHAN 存在时的干扰情况

与 2.2.2 节实验条件一致,当 DMHAN 的浓度小于 1.0×10^{-2} mol/L 时,I₂ 不与 DMHAN 发生氧化还原反应。当 MMH 初始浓度为 2.01×10^{-4} mol/L, DMHAN 浓度为 $0 \sim 1.00 \times 10^{-3}$ mol/L 时,(1-A)随 DMHAN 浓度的变化

保持恒定,如图 8 所示,说明在此实验条件下, I_2 未与 DMHAN 发生氧化还原反应。

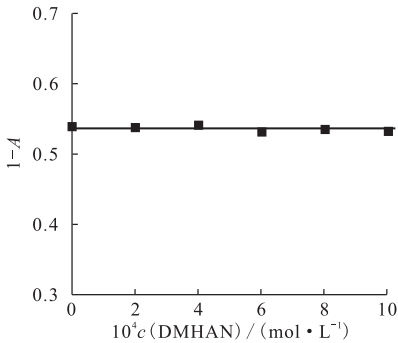


图 8 DMHAN 浓度对(1-A)的影响

Fig. 8 Effect of DMHAN concentration on (1-A)
 $c_0(\text{MMH}) = 2.01 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(4) 甲醛、甲醇存在时的干扰情况

与 2.2.2 节实验条件一致,当样品中未加入 MMH,并且分别含有 0.10 mol/L 的甲醛和

0.10 mol/L 甲醇时,经 40 min 后,两样品的(1-A)值分别为 0.002 17 和 0.001 48。结果表明,当样品含有甲醛、甲醇时对该方法无干扰。

3.4 1BP 样品中 MMH 和 DMHAN 浓度的分析

利用本研究所建立的分析方法,对 1BP 样品中的二甲基羟胺与甲基胍进行了分析测定;并且,为确定该分析方法对 1BP 样品中各种副产物的抗干扰性,利用加标回收率法对该分析方法的准确度进行了检测。

3.4.1 MMH 浓度测定 配制 0.297 mol/L 的 MMH 标准溶液;将样品 1BP01、1BP02、1BP03 中 Pu(III) 萃后的萃余液分别稀释 25 倍编号为 1BP01-1、1BP02-1、1BP03-1;取一定体积的 MMH 标准溶液加入到 1BP01-1、1BP02-1、1BP03-1 样品中。分别如 2.2.2 节制样,测得各组样品的吸光度值并根据标准曲线算出其中 MMH 的浓度,结果列入表 1。由表 1 可知各样品测量值的相对偏差和加标回收率。

表 1 I_2 溶液褪色-分光光度法测 1BP 样品中 MMH 的加标回收率

Table 1 Sample recovery rate for determination of MMH in 1BP by iodine fading spectrophotometry

样品 (Samples)	V/mL	$c_{\text{det}}(\text{MMH})/$ (mol · L ⁻¹)	$c_{\text{add}}(\text{MMH})/$ (mol · L ⁻¹)	相对偏差 (Relative error)/%	Y/%
1BP01-1	400	0.130			
MMH 标准溶液 (Standard solution) + 1BP01-1	300 + 200	0.429	0.299	0.67	100.07
1BP02-1	400	0.148			
MMH 标准溶液 (Standard solution) + 1BP02-1	400 + 200	0.446	0.298	0.34	100.04
1BP03-1	400	0.113			
MMH 标准溶液 (Standard solution) + 1BP03-1	200 + 200	0.412	0.299	0.67	100.07

注 (Note): $c_{\text{stand}}(\text{MMH}) = 0.297 \text{ mol/L}$

3.4.2 DMHAN 浓度测定 配制一定浓度的 DMHAN 标准溶液;将样品 1BP01—1BP04 中 Pu(III) 萃取后的萃余液分别稀释 2 500 倍并编号为 1BP01-2、1BP02-2、BP03-2、1BP04-2;分别取一定体积的 DMHAN 标准溶液加入到 1BP01-2、1BP02-2、BP03-2、1BP04-2 中。分别如 2.2.1 节制样,测得各组样品的吸光度值并根据标准曲线算出其中 DMHAN 的浓度,结果列入表 2。由表 2 可知各样品测量值的相对偏差和加标回收率。

4 结论

(1) 用 1.00 mL 0.20 mol/L 的 TODGA-十

二烷溶液将 1BP 样品萃取 2 次,萃取率可达 99.994%。TODGA-十二烷溶液对 Pu(III) 具有极好的萃取效果。

(2) 用邻菲罗琳显色-分光光度法测定 1BP 萃余液中 DMHAN 的浓度,当 DMHAN 浓度为 $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.90 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,DMHAN 的浓度与吸光度呈现良好的线性关系,误差小于 1.0%。甲醛、甲醇、甲酸、二甲胺、甲胺和乙醇等均对该方法无干扰。

(3) 用褪色-分光光度法测定 1BP 萃余液中 MMH 的浓度,当 MMH 的浓度为 $3.00 \times 10^{-5} \sim 3.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,MMH 的浓度与(1-A)呈

表 2 Fe^{3+} /邻菲罗琳显色-分光光度法测定 1BP 样品中 DMHAN 的加标回收率Table 2 Sample recovery rate for determination of DMHAN in 1BP by Fe^{3+} /1, 10-phenanthroline spectrophotometry

样品(Samples)	V/mL	$c_{\text{det}}(\text{DMHAN})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{add}}(\text{DMHAN})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 (Relative error)/%	Y/%
1BP01-2	1 000	0.0929			
1BP01-2+DMHAN 标准溶液(Standard solution)	1 000+100	0.195	0.102	0.97	99.03
1BP02-2	1 000	0.0883			
1BP02-2+DMHAN 标准溶液(Standard solution)	1 000+100	0.192	0.104	0.97	100.97
1BP03-2	1 000	0.102			
1BP03-2+DMHAN 标准溶液(Standard solution)	1 000+100	0.204	0.102	0.97	99.03
1BP04-2	1 000	0.103			
1BP04-2+DMHAN 标准溶液(Standard solution)	1 000+100	0.206	0.103	0	100

注(Notes): $c_{\text{stand}}(\text{DMHAN})=0.103 \text{ mol/L}$

现良好的线性关系,误差小于 1.0%。甲醛、甲醇、甲酸、二甲胺、甲胺和乙醇等均对该方法无干扰。

(4) 本实验所建立的 DMHAN 与 MMH 的分析方法不仅可用于 1BP 中,还可以应用于 1BX、2BX 和 2BP 中。

参考文献:

- [1] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 152-158.
- [2] 何辉, 胡景忻, 张先业, 等. N, N -二甲基羟胺对 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的还原反萃和相应的计算机模型[J]. 核化学与放射化学, 2001, (02): 65-71.
- [3] 肖松涛, 欧阳应根. 间接分光光度法测定单甲基胂、

二甲基羟胺[R]. 中国核科技报告, 2008(1): 68-72.

- [4] 国家环境保护局. GB/T 14375—1993 水质-二甲基胂的测定对二甲胺基苯甲醛分光光度法[S].
- [5] 曹希, 汪南杰, 张涛, 等. 容量法测定硝酸胂和铀(IV)的含量[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(01): 55-60.
- [6] 何辉. N, N -二甲基羟胺在铀钚分离中的应用和计算机程序的开发[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [7] 陈辉. N, N -二甲基羟胺、甲基胂辐解行为和机理研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2010.
- [8] 魏艳, 丛海峰, 矫海洋, 等. 单甲基胂与亚硝酸的反应动力学[M]. 中国原子能科学研究院年报, 2006: 12.