

# 无盐有机还原剂结构与其氧化产物的定量关系

张宁远, 欧阳应根, 肖松涛, 王 妍, 李辉波, 王玲玉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 对羟胺、*N,N*-二甲基羟胺、甲醛肟、氨基羟基脲和对二氨基脲五种还原剂及其氧化产物进行了分析, 并通过分子结构描述符研究了还原剂结构与其相应氧化产物之间的构效关系。结果表明: 还原剂氧化产物包含  $N_2$ 、 $CH_3OH$ 、 $CH_4$ 、 $CH_2O$  和  $CHOOH$  等, 还原剂分子结构描述符与其相应氧化产物构效关系方程拟合良好, 对新还原剂开发具有较强的指导意义; 氨基羟基脲的氧化产物简单, 在 PUREX 流程中具有良好的应用前景。

**关键词:** 还原剂; 氧化还原; 氧化产物; 构效关系

中图分类号: TL241; O641.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)06-0422-09

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016049

## Relationship Between Structure of Salt-Free Organic Reductant and Its Oxidation Products

ZHANG Ning-yuan, OU YANG Ying-gen, XIAO Song-tao,  
WANG Yan, LI Hui-bo, WANG Ling-yu

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

**Abstract:** The quantitative structure-activity relationship(QSAR) between the structure of several salt-free organic reductant that include hydroxylamine, *N,N*-dimethylhydroxylamine, formaldoxime, hydroxysemicarbazide and carbonylhydrazide, and their oxidation products have been studied by molecular structure descriptor, and the partly oxidation products have been detected. The result show that their oxidation products include  $N_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2O$  and  $CHOOH$  etc. The equation has been fitting through the molecular structure descriptors of reductants and their corresponding oxidation products and the linear relation of the equations are very good. They have a strong guidance for the development of new reductants. And hydroxysemicarbazide has good application prospects in PUREX process because its oxidation products meet the special requirements of the nuclear fuel reprocessing.

**Key words:** reductant; redox; oxidation product; quantitative structure-activity relationship

核能的开发利用是人类解决能源供应的主要途径之一。实现核燃料闭式循环, 对有效利用铀、钍等资源, 实现核能可持续发展具有重要意义<sup>[1]</sup>。PUREX 流程是当今世界各国核燃料后处理采用

的主要流程, 它不仅用于动力堆的燃料的后处理, 而且可用于燃耗更深的快中子增殖堆的燃料后处理, 成为目前最有效、最成功的核燃料后处理流程<sup>[2-3]</sup>。

随着核燃料后处理工艺的发展,人们对无盐有机还原剂在 PUREX 流程中的应用进行了深入而广泛的研究。无盐有机试剂无论从其经济性、安全性还是保护环境等方面,具有氨基磺酸亚铁和 U(IV)-胍不可比拟的优势<sup>[4-10]</sup>:(1) Pu(IV)还原反应速率更快,反应更彻底;(2) 不给最终放射性废液引入盐分;(3) 对设备的腐蚀性很小;(4) 使绝大部分 Np 随 Pu 走,避免了 Np 在流程中走向分散;(5) 其与 Pu(IV)的反应不受 Tc 等裂片元素的影响,选择性更高;(6) 还原剂及合成原料生物毒性较小,易于操作;(7) 降低核燃料后处理厂运行成本。

已经进行研究的无盐有机还原剂有胍、羟胺、脲、胍及其衍生物等,其中胍、羟胺已经在国外工业化后处理厂中得到了实际应用,中国原子能科学研究院为了改进核燃料后处理工艺流程,对二甲基羟胺、羟乙基羟胺、短链羟肟酸、羟基脲等无盐试剂在 PUREX 流程中的应用进行了较深入研究。其中 N,N-二甲基羟胺-单甲基胍研究取得了良好的成果,并以此为基础开发了新型先进二循环流程<sup>[3]</sup>(APOR 流程)。

无盐有机还原剂氧化产物是无盐有机还原剂应用可行性综合评价的重要内容之一,对 PUREX 流程中的铀钚分离和钚净化浓缩后续工艺具有重大影响。美国等国家羟胺和胍的氧化产物进行了深入研究,出版了硝酸羟胺的技术报告<sup>[11]</sup>,对羟胺的相关化学反应以及安全使用条件进行了评述,尤其是对 Fe<sup>3+</sup>对羟胺催化分解进行了详细的阐述,并对多次含有羟胺的事件进行了分析。Bengtsson 等<sup>[12]</sup>对 Fe<sup>3+</sup>和羟胺反应动力学进行了研究,发现当 Fe<sup>3+</sup>和羟胺反应摩尔比为 2 时,反应产物主要为 N<sub>2</sub>O,当 Fe<sup>3+</sup>和羟胺反应摩尔比为 1 时,反应产物主要为 N<sub>2</sub>,并取得了 Fe<sup>3+</sup>和羟胺反应动力学方程。文献<sup>[13]</sup>对 Fe<sup>3+</sup>和羟胺反应时 N<sub>2</sub>O 的生成速率及其影响因素进行了研究并探讨了反应机理。文献<sup>[14]</sup>通过量化计算方法对羟胺和 HNO<sub>2</sub> 反应进行了研究,结果表明,在羟胺浓度较低时,未质子化的羟胺形成的自由基主导反应进程;在羟胺浓度较高时,质子化后的羟胺与 NO<sup>+</sup>形成的过渡态主导反应进程。对羟胺衍生物的氧化产物方面研究的报导较少,上海大学王锦花等<sup>[15-17]</sup>对二甲基羟胺、二乙基羟胺等还原剂的辐解产物中的气态烃类进行了定性和定量研究,中国原子能科学研究院陈辉等<sup>[18]</sup>也对二甲基羟胺辐解产物的气相组分和液相组分进行了研究,结果表明辐

解条件下液相组分中甲醛占据较大比重。

本工作对羟胺、N,N-二甲基羟胺、甲醛肟<sup>[19]</sup>、氨基羟基脲<sup>[20]</sup>和对二氨基脲五种无盐有机还原剂结构与其氧化产物的构效关系进行初步探索性研究,其目的为探索无盐有机还原剂物理化学参数与氧化产物生成量之间的关系,为无盐试剂设计提供数据,以推动核燃料后处理先进二循环工艺流程的改进。

同时本工作采用 Ce<sup>4+</sup>作为氧化物代替 Pu<sup>4+</sup>,有几方面的考虑:(1) 其氧化还原电位都比较高,都是单电子转移,反应具有一定的相似性;(2) Ce<sup>4+</sup>的氧化还原电位高于 Pu<sup>4+</sup>,可以缩短其与还原剂反应平衡时间;(3) 由于反应体系中无盐有机还原剂过量氧化剂多倍,与实际工作接近,故氧化还原反应产物具有较好的代表性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪、PerkinElmer λ20 紫外可见分光光度计,珀金埃尔默公司;CIC-100 型离子色谱仪,青岛盛瀚色谱技术公司。

羟胺、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>,分析纯,北京化学试剂公司;甲醛肟,分析纯,东京成化化工株式会社;N,N-二甲基羟胺、氨基羟基脲、对二氨基脲,纯度均大于 99%,自制。其余化学试剂皆为北京化学试剂公司的分析纯产品。

### 1.2 实验方法

Ce<sup>4+</sup>溶液制备:取含 0.20 mol/L HNO<sub>3</sub> 的 0.50 mol/L Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液,用电解池进行氧化。

取 1 mL 含 0.20 mol/L HNO<sub>3</sub> 的 2.0 mol/L 羟胺(羟胺衍生物)于 5.0 mL 青霉素瓶中,密封,注射器注入 1.0 mL Ce<sup>4+</sup>溶液,取气体测 N<sub>2</sub>、甲烷、乙烷的生成量,取液体测定甲醇、甲醛、甲酸的生成量。

### 1.3 分析方法

**1.3.1 N<sub>2</sub> 的分析条件** 用 PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪分析 N<sub>2</sub>,色谱柱为 5A 分子筛,气化室温度 50 °C,检测器温度(TCD)110 °C,柱温 35 °C,载气流速(H<sub>2</sub>)15 mL/min,进样量 10 μL。

**1.3.2 甲醇的分析条件** 用 PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪分析甲醇;色谱柱为 FFAP 毛细管柱;气化室温度 180 °C;检测器温度(FID)200 °C;柱温:程序升温,45 °C 保持 2 min,然后以 20 °C/min 升温至 140 °C,保持 1 min;载气流速

( $N_2$ ) 1.5 mL/min; 进样量 50  $\mu$ L。

**1.3.3 甲烷、乙烷的分析条件** 用 PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪分析甲烷、乙烷, 色谱柱为 GDX-401 填充柱, 气化室温度 90  $^{\circ}$ C, 检测器温度 (FID) 150  $^{\circ}$ C, 柱温 70  $^{\circ}$ C, 载气流速 ( $N_2$ ) 25 mL/min, 进样量 10  $\mu$ L。

**1.3.4 甲醛的测定** 采用乙酰丙酮分光光度法 (GB 13197—91) 测定甲醛。乙酰丙酮显色剂: 将 50 g 乙酸铵、6 mL 冰乙酸及 0.5 mL 乙酰丙酮试剂溶于 100 mL 水中。测定方法: 取适量样品溶液 (含甲醛 80  $\mu$ g 以内) 于 10 mL 容量瓶中, 加入 1.0 mL 乙酰丙酮显色剂, 以水稀释至刻度, 摇匀, 60  $^{\circ}$ C 水浴加热 15 min, 冷却后在 414.6 nm 处测量吸光值。

**1.3.5 甲酸的分析条件** 采用 CIC-100 型离子色谱仪测量甲酸。电导检测器: HW2000 色谱工作站, LKX-A1 型自再生阴离子抑制器; 色谱柱为 NJ-SA-4A-112 $\#$  型阴离子柱 ( $\phi$ 4.6 mm  $\times$  250 mm), 柱压 7.5~8.5 MPa, 淋洗液 6 mmol/L  $Na_2B_4O_7$ , 流速 2.0 mL/min。

#### 1.4 计算方法

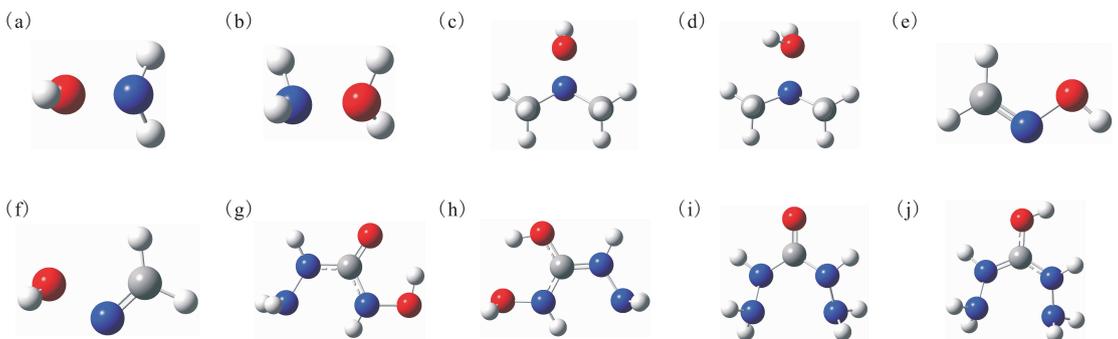
通过 ChemOffice 软件构建化合物初始结构, 并通过 Chem3DUltra 自带的分子力学 MM2 模块对化合物的初始结构进行几何预优化, 得到化合物的最低能量构象。进一步应用 Gaussian03 程序包的密度泛函 (DFT) 中 B3LYP 方法, 在 6-311+(3d, 3p) 基组水平上对羟胺、*N,N*-二甲基羟胺、甲醛肟、氨基羟基脒和对二氨基脒 5 种无盐有机还原剂进行了几何优化和能量计算, 该算法可在满足计算精度的前提下使用较少的计算时

间, 并计算了振动频率, 所有分子结构的振动频率计算值均无虚频, 说明构型是能量最小点而非鞍点。5 种还原剂的分子形态和含  $H^+$  的质子化形态的几何构型和能量均在气相近似下进行, 本工作没有考虑溶剂效应, 一是由于硝酸水溶液体系中分子、离子形态比较复杂, 目前还不能简单的连续介质模型来模拟; 二是由于本工作仅是一个规律探索研究, 而气相体系也具有较好的代表性。利用 HyperChem 软件包计算优化后的分子及质子化离子的疏水性参数、分子折射率、分子体积、分子表面积、分子摩尔质量、分子极化率以及水合能等结构描述符。从上述两个软件的计算结果中提取分子总能量  $E_{total}$ 、最高占据轨道能量  $E_{HOMO}$ 、最低空轨道能量  $E_{LUMO}$ 、轨道跃迁能  $\Delta E$ 、分子偶极距  $\mu$ 、疏水性参数  $lg P$ 、分子折射率  $R$ 、分子体积  $V$ 、分子表面积  $S$ 、分子摩尔质量  $M$ 、分子极化率  $P$  以及水合能  $E$  等结构描述符参数。运用数学统计软件 SPSS 对相关数据进行相关性分析及回归分析, 最终得到具有良好相关性的“结构-效果”关系方程。计算收敛精度均为默认值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子结构

由于后处理相关过程都是硝酸体系, 其质子化影响不可忽略, 但为了深入了解还原剂分子质子化前后对构效关系的影响, 故予以比较。采用 Gaussian03 对化合物结构进行了优化, 优化结构示于图 1。结构优化结果表明:  $H^+$  与还原剂中的氧结合后, 总能量更低, 质子化后的结构更稳定。



红色为氧, 蓝色为氮, 白色为氢

(a)—— $N_2OH$ , (b)—— $N_3OH^+$ , (c)—— $(CH_3)_2NOH$ , (d)—— $(CH_3)_2NOH_2^+$ , (e)—— $CH_2NOH$ , (f)—— $CH_2NOH_2^+$ ,  
(g)—— $N_2H_3CONHOH$ , (h)—— $N_2H_3COHNHOH^+$ , (i)—— $N_2H_3CON_2H_3$ , (j)—— $N_2H_3CON_2H_3^+$

图 1 还原剂结构优化

Fig. 1 Optimized structure of reductants

## 2.2 结构描述符

通过 Gaussian03 程序和 HyperChem 软件取得羟胺、*N,N*-二甲基羟胺、甲醛肟、氨基羟基脒和对二氨基脒 5 种无盐有机还原剂分子和加质子分子的物化参数,结果列于表 1。

表 1 数据表明:还原剂分子和质子化后的分

子在分子物化性质方面具有较大差别,而核燃料后处理 PUREX 流程的工作体系是硝酸水溶液,铀、钚、钷等核素的萃取、还原和分离等都是在硝酸体系中进行,故对这几种还原剂构效关系分析应以其质子化后的结构为主。

表 1 5 种无盐有机还原剂分子和加质子分子的物化参数

Table 1 Parameters of 5 kinds of reductants

编号	化合物名称	结构式	分子最高占据轨道能/a. u.	分子最低未占据轨道能/a. u.	轨道跃迁能/a. u.
1	羟胺	$N_2OH$	-0.274	0.010	0.283
		$N_3OH^+$	-0.571	-0.279	0.292
2	<i>N,N</i> -二甲基羟胺	$(CH_3)_2NOH$	-0.240	0.000	0.240
		$(CH_3)_2NOH_2^+$	-0.492	-0.281	0.211
3	甲醛肟	$CH_2NOH$	-0.283	-0.029	0.254
		$CH_2NOH_2^+$	-0.581	-0.304	0.277
4	氨基羟基脒	$N_2H_3CONHOH$	-0.245	-0.020	0.225
		$N_2H_3COHNHOH^+$	-0.479	-0.202	0.277
5	二氨基脒	$N_2H_3CON_2H_3$	-0.244	-0.007	0.237
		$N_2H_3CON_2H_4^+$	-0.448	-0.201	0.246

结构式	分子总能量/a. u.	分子偶极矩 Debye	$-\lg P$	分子摩尔折射率	分子摩尔体积
$N_2OH$	-131.773	0.597	-0.18	7.56	167.61
$N_3OH^+$	-132.053	2.577	-0.99	6.88	180.47
$(CH_3)_2NOH$	-210.418	0.874	-0.05	16.17	280.36
$(CH_3)_2NOH_2^+$	-210.722	2.436	-0.86	15.49	292.74
$CH_2NOH$	-169.879	0.359	-0.02	10.66	206.94
$CH_2NOH_2^+$	-170.165	1.445	-0.84	9.98	223.01
$N_2H_3CONHOH$	-355.881	4.853	-1.10	18.1	301.88
$N_2H_3COHNHOH^+$	-356.233	1.870	0.36	22.5	312.88
$N_2H_3CON_2H_3$	-336.020	3.441	-1.33	22.11	321.67
$N_2H_3CON_2H_4^+$	-336.375	1.357	-0.14	25.51	329.83

结构式	Approx 分子表面积	Grid 分子表面积	分子摩尔质量/amu	分子极化率	水合能/(kcal · mol <sup>-1</sup> )
$N_2OH$	144.92	147.55	33.03	2.76	-24.63
$N_3OH^+$	150.46	157.32	34.04	2.51	-24.8
$(CH_3)_2NOH$	144.34	214.97	61.08	6.43	-8.00
$(CH_3)_2NOH_2^+$	153.85	219.75	62.09	6.18	-8.56
$CH_2NOH$	174.87	173.05	45.04	4.18	-15.99
$CH_2NOH_2^+$	181.89	182.16	46.05	3.93	-16.69
$N_2H_3CONHOH$	264.72	225.87	91.07	8.18	29.87
$N_2H_3COHNHOH^+$	258.12	235.77	92.08	8.00	24.32
$N_2H_3CON_2H_3$	249.18	241.43	90.08	8.10	34.03
$N_2H_3CON_2H_4^+$	237.01	243.93	91.09	8.71	29.79

## 2.3 Ce<sup>4+</sup> 与羟胺及其衍生物反应终点的确定

在室温条件下,取 1.0 mL 2.0 mol/L 的还原剂于 5 mL 青霉素瓶中,密封,取 1.0 mL 0.50 mol/L 的 Ce<sup>4+</sup> 溶液加入,测不同时间的氮气生成量以确定反应进行的程度,结果列于表 2,其误差在 ±0.3% 以内。

由表 2 可见,随着氧化还原反应的进行,气体中 N<sub>2</sub> 的体积分数在逐渐增加,当反应进行 10 min 后,氮气含量在误差范围内基本不再变化,认为反应基本完成,其中对二氨基脒略有增加,但经分析认为也基本反应完全,故反应 10 min 后取样进行产物分析。

表2 不同反应时间产生 N<sub>2</sub> 所占百分比  
Table 2 Relationship between content of N<sub>2</sub> and time

还原剂	$\varphi(\text{N}_2)/\%$					
	0.5 min	2 min	5 min	10 min	30 min	60 min
羟胺	81.31	81.87	82.47	82.51	82.56	82.7
N,N-二甲基羟胺	80.01	80.15	80.44	80.66	80.63	80.60
甲醛肟	80.55	81.67	82.89	83.01	83.06	82.98
氨基羟基脒	83.09	83.39	83.45	83.60	83.67	83.61
对二氨基脒	83.19	83.22	83.50	83.23	83.33	83.67

注:实验室空气中氮气体积分数为 79.69%

## 2.4 Ce<sup>4+</sup> 与羟胺及其衍生物反应气体生成量

用乳胶管连接两支 10 mL 的移液管下端,在其中一支移液管上端连接塑料管,塑料管另一端接乳胶管,乳胶管端头绑上进样针头,制成量气管(图 2)供测试时使用,连接时应保证接口处不漏气。

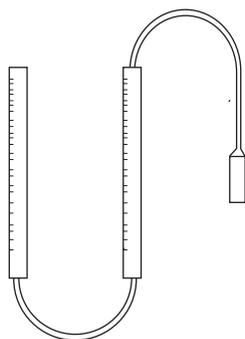


图 2 量气管结构示意图

Fig. 2 Sketch map of aerometer

测试前先将两支移液管的液面对齐,读左边移液管的刻度值。随后将进样针头插入发生反应的密封瓶中,释放出的气体将使右边移液管液面降低,将两支移液管的液面重新对齐,再次读左边移液管的刻度值。将两次读数的差值根据当时的大气压和室温校正到标准状态时的体积,即为气体生成量。

几种还原剂 C、H、N、O 所占的原子百分数列于表 3。1.0 mL 含 0.20 mol/L HNO<sub>3</sub> 的 2.0 mol/L 还原剂与 1 mL 0.50 mol/L Ce<sup>4+</sup> 溶液反应产生的气体量列于表 4,测量误差在 ±0.1 mL,满足实验目的。

采用 SPSS 软件对五种还原剂气体产生量和已经计算出的分子结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1) 由于二甲基羟胺氧化反应基本不产生气体,故不适宜作为目标化合物

进行还原剂-氧化产物气体生成量构效关系研究;(2) 取得定量构效关系为  $Y = 2.381 + 0.592X$ , X 为分子偶极距,回归系数的显著性水平  $\text{sig.} = 0.007 < 0.05$ ,回归模型的拟合优度为 0.986,调整的拟合优度为 0.979,98% 以上的变动可以被该模型解释,拟合优度较高;(3) 本回归方程中平方和为 5.077,残差平方和为 0.073,总平方和为 5.150, F 统计量的值为 138.621,  $\text{sig.} = 0.007 < 0.05$ ,故所建立的回归方程有效。

表 3 还原剂的各元素含量  
Table 3 Content of various elements of reductants

还原剂	原子百分数/%			
	C	H	N	O
羟胺	-	9.1	42.4	48.5
N,N-二甲基羟胺	39.3	11.6	22.9	26.2
甲醛肟	26.7	6.7	31.1	35.5
氨基羟基脒	13.2	5.5	46.1	35.1
对二氨基脒	13.3	6.7	62.2	17.7

表 4 室温反应后气体产生量  
Table 4 Volume of gas in the reaction at room temperature

还原剂	$w(\text{N})/\%$	产生的气体量/mL
羟胺	0.411	2.8
N,N-二甲基羟胺	0.225	≈0.1
甲醛肟	0.304	2.6
氨基羟基脒	0.456	5.4
对二氨基脒	0.615	4.2

同样采用 SPSS 软件对五种还原剂气体产生量和已经计算出的质子化分子的结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1) 由于二甲基羟胺氧化反应基本不产生气体,故同样不适宜作为目标化合物进行还原剂-氧化产物气体生成量构效关系研究;(2) 取得定量构效关系为  $Y =$

$4.577+2.045X'$ ,  $X'$  为疏水性参数, 回归系数的显著性水平  $\text{sig.} = 0.014 < 0.05$ , 回归模型的拟合优度为 0.972, 调整的拟合优度为 0.958, 97% 以上的变动可以被该模型解释, 拟合优度较高; (3) 本回归方程中平方和为 5.006, 残差平方和为 0.144, 总平方和为 5.150,  $F$  统计量的值为 69.490,  $\text{sig.} = 0.014 < 0.05$ , 故所建立的回归方程有效。

对还原剂分子和质子化分子的逐步回归分析结果进行分析, 两个构效关系方程影响因素各不相同, 但方程总体结构相似及自变量个数相同, 都可通过含相应的分子描述符的构效方程对氧化产物气体生成量进行预测, 并进行分子设计。

## 2.5 $\text{Ce}^{4+}$ 与羟胺及其衍生物反应甲醇生成量

甲醇的分析采用气相色谱法, 见 1.3.2 节, 其色谱图示于图 3, 其保留时间约为 3 min。绘制甲醇的色谱工作曲线示于图 4。

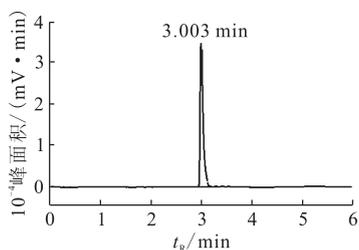


图 3 甲醇水溶液的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of methanol

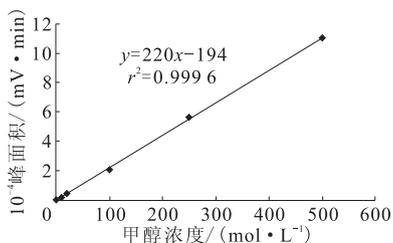


图 4 气相色谱法分析甲醇的工作曲线

Fig. 4 Methanol correction curve of peak area to concentration

各还原剂产物中未见乙醇的产物峰, 其甲醇含量列于表 5。

采用 SPSS 软件对五种还原剂甲醇产生量和已经计算出的分子结构描述符进行数据处理, 逐步回归分析结果表明: (1) 由于羟胺不含有甲基, 氧化反应基本不产生甲醇, 故不适宜作为目标化合物进行还原剂-甲醇生成量构效关系研究;

(2) 取得定量构效关系为  $Y = 133.165 + 200.248X_1 - 470.248X_2 - 0.438X_3$ ,  $X_1$  为分子最低未占据轨道能、 $X_2$  为分子轨道跃迁能、 $X_3$  为分子水合能, 回归系数的显著性水平  $\text{sig.} = 0.000 < 0.05$ , 回归模型的拟合优度为 1.000, 说明该模型可以完全解释还原剂氧化后甲醇生成量, 拟合相当完美; (3) 本回归方程中平方和为 184.059, 残差平方和为 0.000, 总平方和为 184.059, 故所建立的回归方程有效。

表 5 反应产物中甲醇含量

Table 5 Concentration of methanol in reaction products

还原剂	甲醇峰面积/ ( $\text{mV} \cdot \text{min}$ )	甲醇浓度/ ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	甲醇的生成量与 还原剂消耗量 之比/%
羟胺	-	-	-
<i>N,N</i> -二甲基羟胺	5009	23.65	0.047
甲醛肟	3050	14.75	0.030
氨基羟基脒	2030	10.12	0.020
对二氨基脒	962	5.25	0.011

同样采用 SPSS 软件对五种还原剂甲醇产生量和已经计算出的质子化分子的结构描述符进行数据处理, 逐步回归分析结果表明: (1) 由于羟胺不含有甲基, 氧化反应基本不产生甲醇, 故不适宜作为目标化合物进行还原剂-甲醇生成量构效关系研究; (2) 取得定量构效关系为  $Y = 5.744 - 26.336X_1 + 8.912X_2 - 0.205X_3$ ,  $X_1$  为分子轨道跃迁能、 $X_2$  为分子偶极距、 $X_3$  为分子水合能, 回归系数的显著性水平  $\text{sig.} = 0.000 < 0.05$ , 回归模型的拟合优度为 1.000, 说明该模型可以完全解释还原剂氧化后甲醇生成量, 拟合相当完美; (3) 本回归方程中平方和为 184.059, 残差平方和为 0.000, 总平方和为 184.059, 故所建立的回归方程有效。

对还原剂分子和质子化分子的逐步回归分析结果进行分析, 两个构效关系方程影响因素有部分不相同, 方程总体结构及自变量个数完全相同, 拟合均相当完美, 均可通过含相应的分子描述符的构效方程对氧化产物气体生成量进行预测, 并进行分子设计。

## 2.6 $\text{Ce}^{4+}$ 与羟胺及其衍生物反应甲烷、乙烷的生成量

取一定体积的甲烷、乙烷、乙烯标准混合气体

在上述条件下进样分析,结果示于图5。采用保留时间对照法定性分析各个峰,可知甲烷、乙烷、乙烯的出峰时间分别为1.14、2.25、1.94 min。

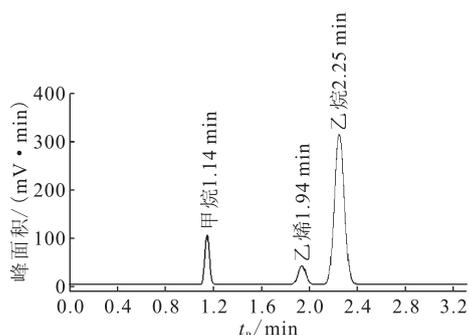


图5 甲烷、乙烷、乙烯气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram of methane, ethane and ethylene

各还原剂产物中甲烷、乙烷含量列于表6。

表6 反应产物中甲烷、乙烷的含量

Table 6 Content of methane and ethane

还原剂	甲烷峰面积/ (mV·min)	乙烷峰面积/ (mV·min)
羟胺	-	-
N,N-二甲基羟胺	268	-
甲醛肟	714	54.3
氨基羟基脲	256	-
对二氨基脲	1 593	-

仪器本底甲烷的峰面积为292 mV·min,由表6可见:除对二氨基脲和甲醛肟还原产物中有微量的甲烷产生,其余还原剂的产物中基本无甲烷产生;基本不生成乙烷。由于样本数量过少,故不适用于建立构效关系模型,但值得注意的是二甲基羟胺的氧化产物没有甲烷产生,其氧化反应机理有待深入研究。

## 2.7 Ce<sup>4+</sup>与羟胺及其衍生物反应甲醛的生成量

甲醛的测定采用乙酰丙酮分光光度法(GB 13197—91),标准曲线示于图6。

反应体系中各还原剂氧化产物中醛类的最终含量列于表7。

采用SPSS软件对五种还原剂甲醛产生量和已经计算出的分子结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1)由于羟胺不含有甲基,氧化反应基本不产生甲醛,故不适宜作为目标化

合物进行还原剂-甲醛生成量构效关系研究;(2)取得定量构效关系为 $Y=0.109+1.491X_1+0.432X_2-0.006X_3$ , $X_1$ 为分子最低未占据轨道能、 $X_2$ 为分子轨道跃迁能、 $X_3$ 为分子水合能,回归系数的显著性水平 sig. =0.000<0.05,回归模型的拟合优度为1.000,说明该模型可以完全解释还原剂氧化后甲醛生成量,拟合相当完美;(3)本回归方程中平方和为0.070,残差平方和为0.000,总平方和为0.070,故所建立的回归方程有效。

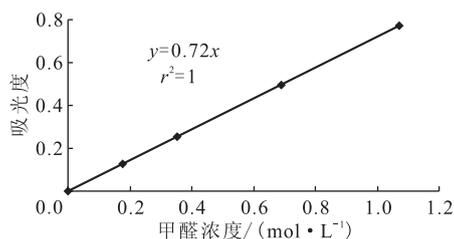


图6 乙酰丙酮分光光度法测定甲醛标准曲线

Fig. 6 Formaldehyde correction curve of absorbency to concentration

表7 反应产物中甲醛浓度

Table 7 Concentration of formaldehyde

还原剂	甲醛浓度
羟胺	-
N,N-二甲基羟胺	0.26 mol/L
甲醛肟	0.27 mol/L
氨基羟基脲	0.006 mmol/L
对二氨基脲	0.006 mmol/L

同样采用SPSS软件对五种还原剂气体产生量和已经计算出的质子化分子的结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1)由于羟胺不含有甲基,氧化反应基本不产生甲醛,故不适宜作为目标化合物进行还原剂-甲醛生成量构效关系研究;(2)取得定量构效关系为 $Y=0.428-0.874X_1-0.016X_2-0.006X_3$ , $X_1$ 为分子轨道跃迁能、 $X_2$ 为分子偶极距、 $X_3$ 为分子水合能,回归系数的显著性水平 sig. =0.000<0.05,回归模型的拟合优度为1.000,说明该模型可以完全解释还原剂氧化后甲醛生成量,拟合相当完美;(3)本回归方程中平方和为0.070,残差平方和为0.000,总平方和为0.070,故所建立的回归方程有效。

对还原剂分子和质子化分子的逐步回归分析

结果进行分析,两个构效关系方程影响因素有部分不相同,方程总体结构及自变量个数完全相同,拟合均相当完美,均可通过含相应的分子描述符的构效方程对氧化产物气体生成量进行预测,并进行分子设计。

## 2.8 $Ce^{4+}$ 与羟胺及其衍生物反应甲酸的生成量

将一定浓度的甲酸、乙酸的混合标准溶液在上述条件下进样分析,结果示于图 7。采用保留时间对照法定性分析各个峰,可知甲酸、乙酸的出峰时间分别为 2.675、2.217 min。

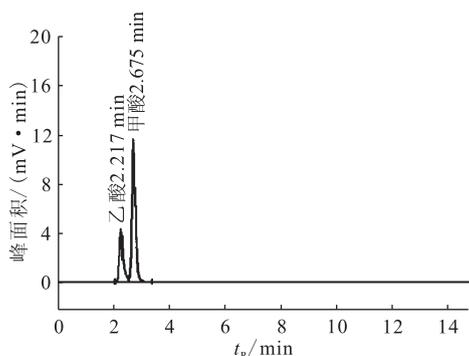


图 7 甲酸、乙酸离子色谱图

Fig. 7 Ion chromatogram of mixture of formic acid, acetic acid

配制一系列甲酸标准溶液,在上述分析条件下进样,做出峰面积对各物质浓度的工作曲线,结果示于图 8。

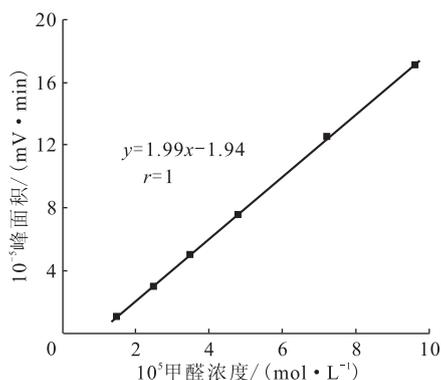


图 8 HCOOH 工作曲线

Fig. 8 HCOOH correction curve of peak area to concentration

甲酸、乙酸分析采用离子色谱法,反应体系中各还原剂氧化产物中未见乙酸峰,其甲酸含量列于表 8。

表 8 反应产物中甲酸浓度

Table 8 Concentration of formic acid	
还原剂	甲酸浓度/(mmol · L <sup>-1</sup> )
羟胺	-
N,N-二甲基羟胺	9.70
甲醛肟	2.72
氨基羟基脒	18.96
对二氨基脒	2.72

由表 8 可见:2.0 mol/L 的还原剂与 0.50 mol/L 的  $Ce^{4+}$  溶液等体积反应,生成的甲酸量占总反应物质量的 0.54%~3.8%;不生成乙酸。

采用 SPSS 软件对五种还原剂甲酸产生量和已经计算出的分子结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1) 由于羟胺不含有甲基,氧化反应基本不产生甲酸,故不适宜作为目标化合物进行还原剂-甲酸生成量构效关系研究;(2) 取得定量构效关系为  $Y = 259.797 - 191.556X_1 - 1051.143X_2 - 0.273X_3$ ,  $X_1$  为分子最低未占据轨道能、 $X_2$  为分子轨道跃迁能、 $X_3$  为分子水合能,回归系数的显著性水平  $sig. = 0.000 < 0.05$ ,回归模型的拟合优度为 1.000,说明该模型拟合相当完美;(3) 本回归方程中平方和为 177.666,残差平方和为 0.000,总平方和为 177.666,故所建立的回归方程有效。

同样采用 SPSS 软件对五种还原剂甲酸产生量和已经计算出的质子化分子的结构描述符进行数据处理,逐步回归分析结果表明:(1) 由于羟胺不含有甲基,氧化反应基本不产生甲酸,故不适宜作为目标化合物进行还原剂-甲酸生成量构效关系研究;(2) 取得定量构效关系为  $Y = -84.87 + 221.625X_1 + 20.283X_2 + 0.186X_3$ ,  $X_1$  为分子轨道跃迁能、 $X_2$  为分子偶极距、 $X_3$  为分子水合能,回归系数的显著性水平  $sig. = 0.000 < 0.05$ ,回归模型的拟合优度为 1.000,说明该模型拟合相当完美;(3) 本回归方程中平方和为 177.666,残差平方和为 0.000,总平方和为 177.666,故所建立的回归方程有效。

对还原剂分子和质子化分子的逐步回归分析结果进行分析,两个构效关系方程影响因素完全相同,方程总体结构及自变量个数完全相同,拟合均相当完美,均可通过含相应的分子描述符的构效方程对氧化产物气体生成量进行预测,并进行分子设计。

### 3 结 论

研究了硝酸体系中羟胺、*N,N*-二甲基羟胺、甲醛肟、氨基羟基脲和对二氨基脲的氧化产物(由于实验仪器条件限制,不能分析产物气体中的CO和CO<sub>2</sub>含量)以及氧化产物与分子结构描述符之间的构效关系,结果表明:

(1) 还原剂分子和质子化分子的结构描述符虽然数值有一定差距,但通过数学处理均可较好地描述其与氧化产物的构效关系;

(2) 二甲基羟胺过量情况下,其氧化反应产物基本不含气体,则应对其无盐性质进行深入研究,以确定其是否可应用于PUREX流程;

(3) 通过分析结果表明氨基羟基脲液相氧化产物简单,在PUREX流程中具有良好的应用前景,可对其进行综合性的深入研究;

通过本工作可以得到无盐有机还原剂氧化产物与其结构之间的基本关系,其对新型无盐有机还原剂的开发及设计有较强的参考意义。

### 参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1991:99-104.
- [2] Streetone R J W, Jenkins N. The preparation, stabilization and analysis of uranium(IV) nitrate solution, AERE-R3938[R]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 1962.
- [3] Schlea C S, Caverly M R, Henry H E. Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for plutonium(IV) in the Purex process, DP-808 [R]. Aiken, SC: E. I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, 1963. doi: 10.2172/4651247.
- [4] 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.
- [5] Koltunov V S, Baranov S M. Organic derivatives of hydrazine and hydroxylamine in future technology of spent nuclear fuel reprocessing[C]. Global'95, Versailles, France, 1995: 577.
- [6] Yarbro S L, Schreiber S B, Ortiz E M, et al. Reducing Pu(IV) to Pu(III) with hydroxylamine in nitric acid solutions[J]. Separ Sci Technol, 2005, 39: 1295. doi: 10.1007/bf02385931.
- [7] Barney G S. A kinetic study of the reaction of plutonium(IV) with hydroxylamine[J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 38: 1677. doi: 10.1016/0022-1902(76)80660-4.
- [8] Koltunov V S, Baranov S M. Organic derivative of hydrazine and hydroxylamine in future technology of spent fuel reprocessing[J]. Radiokhimiya, 1993, 35: 11.
- [9] Yan T H, Zhen W F, Ye G A. Synthesis of dihydroxyurea and its application to the U/Pu split in the PUREX process[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 279(1): 293-299. doi: 10.1007/s10967-007-7289-1.
- [10] Zhang A Y, Hu J X, Wang F D, et al. Hydroxylamine derivative in Purex process Part IV: a study on the kinetics of the oxidation-reduction reaction between *N,N*-diethylhydroxylamine and plutonium(IV)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 252: 565. doi: 10.1023/A: 1015867107219.
- [11] Harlow D G, Felt R E, Agnew S, et al. Technical report on hydroxylamine nitrate[R]. US: U. S. Department of Energy, 1998.
- [12] Bengtsson G, Fronæus S, Bengtsson-Kloo L. The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III)[J]. Chem Soc, Dalton Trans, 2002: 2548-2552. doi: 10.1039/b201602h.
- [13] Butler J H, Gordon L I. Rates of nitrous oxide production in the oxidation of hydroxylamine by iron(III)[J]. Inorg Chem, 1986, 25: 4573-4517.
- [14] Raman S, Ashcraft R W, Vial M, et al. Oxidation of hydroxylamine by nitrous and nitric acids: model development from first principle SCRF calculations[J]. Phys Chem A, 2005, 109: 8526-8536.
- [15] 王锦花,包伯荣,吴明红,等. *N,N*-二甲基羟胺辐解产生的气态烃类的定性和定量分析[J]. 核技术, 2004, 27(4): 301-304.
- [16] 王锦花,包伯荣,吴明红,等. 羟胺衍生物的辐解研究 II: *N,N*-二乙基羟胺辐解产物中气态烃类的定性定量分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 48-52.
- [17] 王锦花,王秋云,包伯荣,等. *N,N*-二乙基羟胺辐解产生气态烃的研究[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 249-252.
- [18] 陈辉,何辉,叶国安,等. 二甲基羟胺水溶液的脉冲辐解研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2010, 28(3): 138-143.
- [19] 肖松涛,叶国安,罗方祥,等. 甲醛肟在 Purex 流程铀钚分离中的应用[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(2): 73-79.
- [20] 肖松涛,叶国安,潘永军,等. 氨基羟基脲在 Purex 流程铀钚分离中的应用[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(1): 27-33.