

N,N-二甲基羟胺和甲基胍溶液中 甲基胍的次级反应

李传博, 曹 智, 晏太红, 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: 采用紫外可见光谱和气质联用(GC-MS)法研究了二甲基羟胺-甲基胍(DMHAN-MMH)溶液中 MMH 次级反应中甲醛甲腈的产生过程和性能, 并研究了甲醛甲腈对 30% TBP-正十二烷中 Pu(IV) 的反萃影响。研究表明: 久置的 DMHAN-MMH 硝酸溶液变黄的主要原因是部分甲基胍被空气中的氧气氧化生成甲醛, 生成的甲醛再与 MMH 缩合生成了甲醛甲腈; 低温、密闭和避光可以减少 DMHAN-MMH 硝酸溶液中甲醛甲腈的生成。室温下, 低含量(10^{-3} mol/L)的甲醛甲腈对于 30% TBP-正十二烷中常量 Pu(IV) 的反萃率无明显影响, 但对低浓度 Pu(IV) (< 0.5 g/L) 的反萃率具有影响, 且钚浓度越低其影响越显著。

关键词: 甲基胍; 甲醛甲腈; 二甲基羟胺; Pu(IV)

中图分类号: TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)01-0030-07

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016089

Secondary Reaction of MMH in DMHAN-MMH Solution System

LI Chuan-bo, CAO Zhi, YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang

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

Abstract: Formaldehyde methyl hydrazine, the secondary reaction product of MMH in DMHAN-MMH solution was detected and verified by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) in this research. DMHAN-MMH nitrate solution stored for a long time will be changed yellow. The main reason is that part of MMH is oxidized to be HCHO by oxygen in the air, and then HCHO and MMH is to be methyl hydrazone by condensation reaction. Low temperature, closed environment and dark is conducive to the preservation of DMHAN-MMH nitric acid solution. At room temperature, 10^{-3} mol/L MMH has no significant effect on the stripping ratio of macroconcentration Pu(IV) in 30% TBP-dodecyl hydride, but it has obvious effect on the stripping ratio effect of low concentration of Pu(IV) (< 0.5 g/L) and the lower the concentration of plutonium, the more obvious the effect.

Key words: MMH; formaldehyde methyl hydrazine; DMHAN; Pu(IV)

新型无盐试剂在乏燃料后处理 PUREX 流程中的成功应用, 可以减少废物体积、简化流程, 是

PUREX 流程改进的一个重要方向^[1]。中国原子能科学研究院开发的基于 *N,N*-二甲基羟胺

(DMHAN)和甲基胂(MMH)作为还原体系的先进无盐二循环流程^[2],具有较好的应用前景。

DMHAN-MMH的硝酸溶液还原反萃有机相 $\varphi=30\%$ TBP-煤油中的Pu(IV)后,反萃液中不仅含有剩余的DMHAN和MMH,还含有DMHAN与Pu(IV)的氧化还原产物、MMH与HNO₂的氧化还原产物以及DMHAN及MMH的辐解产物,如甲醇、甲醛、乙醇、甲酸、甲胺和二胺等^[3-4]。Wang等^[5]利用高速摄像机和快速扫描傅里叶转换红外光谱研究了甲基胂与HNO₃的反应。利用甲基胂与HNO₃在不同反应时刻下的产物的红外光谱图中的特征峰对所生成的物质进行定性分析,研究认为反应产物有CH₃ONO、CH₃ONO₂、CH₃-NH₂、CH₃OH、N₂O和CH₄等。Catoire等^[6]研究确认常温下气态MMH与氧气接触时可发生自催化反应,但未给出反应产物。Liu等^[7]利用快速扫描傅里叶转换红外光谱研究了气态甲基胂分子与气态N₂O₄分子的反应,通过甲基胂与N₂O₄在不同反应时刻下产物的红外光谱图中的特征峰对所生成的物质进行定性分析,研究认为反应产物有CH₃N=NH、CH₃NO₂、CH₃ONO₂、CH₃-N₃、CH₃ONO、N₂O和NO等。

另一方面,甲基胂和N₂O₄被广泛用作火箭发动机推进剂。研究者大多依据量子化学原理,使用计算机模拟的方法对MMH/N₂O₄反应机理和产物进行探讨。Frank等^[8]模拟了MMH/NTO在自燃着火之前的反应过程,指出甲基二氮烯(CH₃N=NH)为该阶段主要产物。Ishikawa等^[9]模拟了NO₂分子夺去MMH分子上H原子的过程,指出产物有CH₃NHNH、CH₂NHNH、H₂C=NNH₂和CH₃NHN。Catoire等^[10]借助量子化学方法计算得到了MMH/N₂O₄着火过程生成的82个组分和403个基元反应的详细机理。

在实际使用过程中发现久置的2BX料液(约0.6 mol/L DMHAN-约0.2 mol/L MMH-约0.4 mol/L HNO₃)和2BXX料液(约0.4 mol/L DMHAN-约0.2 mol/L MMH-约0.3 mol/L HNO₃)会变为黄色,此黄色物质的检测及其对体系还原性能的影响需要进一步研究。本工作主要针对DMHAN-MMH溶液体系中MMH的次级反应进行研究,并考察反应产物对Pu(IV)反萃性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MS4000型GC-MS、VARIAN气质联用仪,美国VARIAN公司;S-3100型分光光度计,韩国SCINCO公司;X荧光仪,中国原子能科学研究院放射化学研究所;单道 α 计数器,北京核分析仪器厂;一次性比色皿,德国BRAND公司。

硝酸钚溶液、二甲基羟胺(纯度大于98%,冰箱存贮),中国原子能科学研究院放射化学研究所;甲基胂,中国航天三院生产,冰箱存储。其余试剂均为国药集团生产,分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 MMH的硝酸溶液与甲醛反应体系紫外可见光谱的测定 在16℃下,分别以MMH的硝酸溶液、DMHAN-MMH的硝酸溶液为参比,测量各自溶液加入HCHO反应20h后的紫外可见吸收光谱。

1.2.2 甲基胂水溶液、硝酸溶液在紫外可见光区域吸光度的测定

1) 以水为参比,测量在室温下避光放置8个月甲基胂水溶液的紫外可见吸收光谱。

2) 以水为参比,测量在16℃下、鼓入空气6h后的甲基胂水溶液的紫外可见吸收光谱。

3) 以水为参比,测量在室温下放置3d的甲基胂硝酸溶液的紫外可见吸收光谱。

1.2.3 MMH-DMHAN-HCHO硝酸溶液、久置MMH水溶液中甲醛甲胺的GC-MS测定

1) 样品处理

用0.01 mol/L NaOH溶液分别将MMH-DMHAN-HCHO硝酸溶液调节至pH=1.3(防止GC-MS测定时引入过多的硝酸);久置MMH的水溶液无需经任何处理。将上述样品,以及原始DMHAN、MMH的水溶液样品分别置于带密封塞的样品瓶中,然后在室温下用氮气分别将样品瓶中的液体样品吹干,再将样品瓶用水浴加热到80℃并保持10min,之后进样分析。

2) 分析条件

进样口温度为250℃,进样量为500 μ L,柱流速1 mL/min;进样方式为分流进样,分流比为10:1;程序升温:柱温为恒温40℃。质量分离器:EI离子源,电子能量70 eV,离子阱温度220℃,传输线温度280℃。溶剂延迟时间为0.1 min,分析器质量扫描范围为20~500 amu。

1.2.4 MMH的硝酸溶液与甲醛反应产物吸光度随时间变化情况 在16℃情况下,分别以MMH的硝酸溶液、DMHAN-MMH的硝酸溶液为参比,测量各自加入HCHO后吸光度随反应时间的变化。

1.2.5 DMHAN-MMH溶液中甲醛甲脎浓度分析 配制1.00 mol/L的MMH·HNO₃盐溶液10.0 mL;3.50 mol/L的HNO₃10.0 mL。分别向编号1—6的6个50.0 mL的容量瓶中加入1.14 mL 3.50 mol/L HNO₃、1.10 mL 13.6 mol/L甲醛水溶液,然后分别加入0、50、100、200、300、500 μL浓度为1.00 mol/L MMH/HNO₃的标准溶液。用去离子水稀释至标准刻度,置于15℃水浴中保持24 h;以1号样品作为参比溶液,测量2—6号样品在340 nm处的吸光度值,做吸光度A随MMH浓度变化的标准曲线,并根据标准曲线计算出不同条件下的0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃溶液中甲醛甲脎的浓度。

1.2.6 DMHAN-MMH溶液中甲醛甲脎对30% TBP-正十二烷中Pu(IV)反萃率影响 将不同存储条件下的DMHAN-MMH溶液反萃负载不同浓度Pu(IV)的φ=30% TBP-正十二烷溶液,反萃2 min后分相,取有机相样,用X荧光法或α计数法测量有机相中剩余Pu(IV)浓度。

2 结果与讨论

2.1 MMH与甲醛反应产物的紫外可见光谱

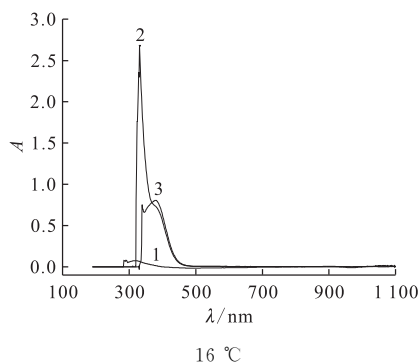
在16℃下,将0.4 mol/L HNO₃-0.4 mol/L MMH(a)溶液作为参比溶液,测定(a)-0.1 mol/L HCHO溶液放置20 h后在200~1100 nm处吸光度值,结果示于图1中曲线2。将0.4 mol/L DMHAN-0.4 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃(b)溶液作为参比溶液,测定(b)-0.1 mol/L HCHO溶液放置20 h后在200~1100 nm处吸光度值,结果示于图1中曲线3。

由图1中曲线1、2、3可知:相对于MMH水溶液,曲线2、3均在340 nm处出现新吸收峰,且为最大值,该吸收峰应为MMH与HCHO缩合生成的甲醛甲脎^[11-12]的吸收峰。用肉眼观察生成的甲醛甲脎稀硝酸溶液为黄绿色,两溶液均在可见光区域中的400~450 nm之间有吸收峰。

2.2 不同体系下的甲基胂溶液在紫外可见光区域吸光度

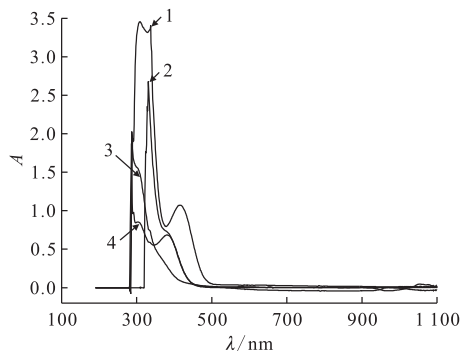
以水为参比,在室温下避光放置8个月甲基

胂水溶液、0.4 mol/L DMHAN-0.4 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃-0.1 mol/L HCHO溶液16℃放置20 h、在16℃时鼓入空气6 h后的甲基胂水溶液、在室温下敞口放置3 d的甲基胂硝酸溶液的紫外可见吸收光谱分别示于图2。由图2可知:曲线2在340 nm处具有最大吸收峰,该峰均为甲醛甲脎的吸收峰。与曲线2相比,曲线1、3、4在340、416 nm处均有一定的吸收峰,说明可能有甲醛甲脎生成;但是曲线1、3、4的最大吸收峰



1—0.4 mol/L MMH 水溶液, 2—0.4 mol/L HNO₃-0.4 mol/L MMH-0.1 mol/L HCHO 溶液放置 20 h, 3—0.4 mol/L DMHAN-0.4 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃-0.1 mol/L HCHO 溶液放置 20 h

图1 MMH的硝酸溶液与甲醛反应产物的紫外可见光谱
Fig. 1 Product ultraviolet-visible spectrum of MMH reacting with formaldehyde in nitric acid solution



1—室温避光放置8个月的0.45 mol/L MMH水溶液, 2—0.4 mol/L DMHAN-0.4 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃-0.1 mol/L HCHO 溶液16℃放置20 h, 3—0.45 mol/L MMH水溶液16℃通入空气6 h, 4—0.40 mol/L MMH-0.40 mol/L HNO₃溶液室温敞口放置3 d

图2 不同体系下的MMH溶液在紫外可见光区域吸光度值

Fig. 2 UV-visible areas absorbance values of solution with MMH under different conditions

图9。由图9可知,MMH-HCHO-硝酸溶液和DMHAN-MMH-HCHO-硝酸溶液反应平衡后

340 nm处吸光度平均值分别为2.7和1.3,说明DMHAN对于甲醛甲脎的生成具有抑制作用。

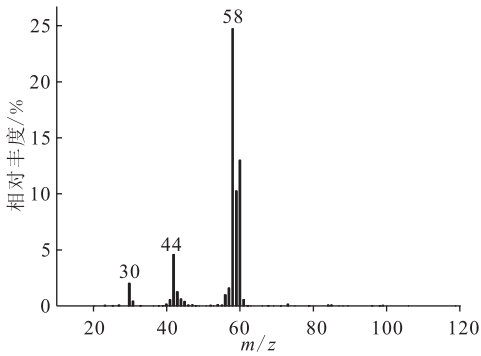


图7 图5中1.75 min处分子质谱图

Fig. 7 Mass spectra of 1.75 min molecular in Fig. 5

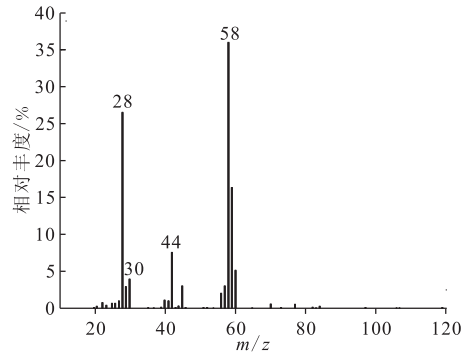
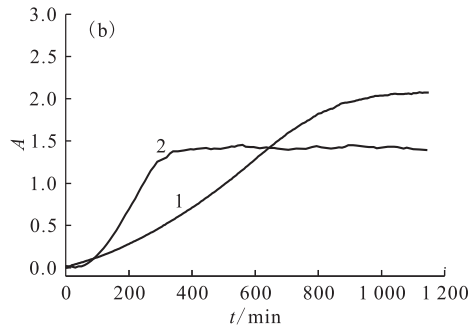
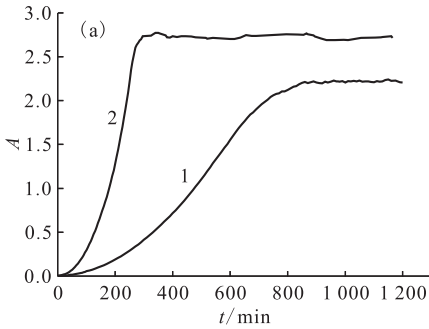


图8 图6中1.75 min处峰所对应物质的质谱图

Fig. 8 Mass spectra of 1.75 min molecular in Fig. 6



1—416 nm, 2—340 nm

(a)—0.4 mol/L HNO₃-0.4 mol/L MMH-0.2 mol/L HCHO,

(b)—0.4 mol/L DMHAN-0.4 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃-0.2 mol/L HCHO

图9 MMH与甲醛反应产物吸光度随时间变化情况

Fig. 9 Effect of time on product absorbance values of MMH reacting with formaldehyde

由图9还可以看出:340 nm处吸光度在300 min后便已达到平衡,416 nm处吸光度在950 min后才趋于稳定。这说明在此两种溶液中除甲醛甲脎外尚有其它物质,此生成物还需进一步研究确定。

2.5 甲醛甲脎对30%TBP-正十二烷烃中Pu(IV)反萃率的影响

按1.2.5节所做的标准曲线示于图10。在10~12℃密封、避光放置50 d的0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃溶液(c)经观察已变为黄色,在340 nm处的吸光度为0.84;由标准曲线得该溶液中的甲醛甲脎的浓度为 3.31×10^{-3} mol/L,其中有1.66%的甲基胍生成了甲醛甲脎。在25℃敞口、避光放置45 h的该溶液在340 nm处的吸光度随时间的变化示于图11;30 h后吸光度为1.20,由标准曲线得该

溶液中的甲醛甲脎的浓度为 4.74×10^{-3} mol/L,其中有2.37%的甲基胍生成了甲醛甲脎。

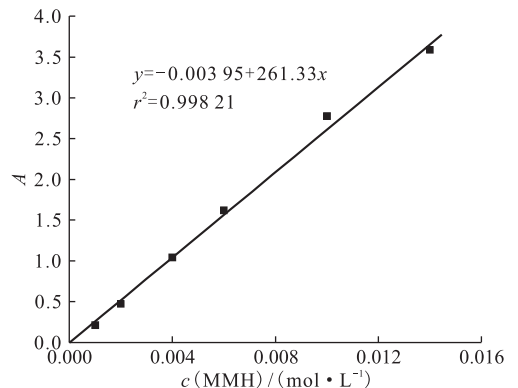


图10 甲醛甲脎吸光度随其浓度变化的标准曲线图

Fig. 10 Calibration curve for concentration on absorbance of formaldehyde methyl hydrazine

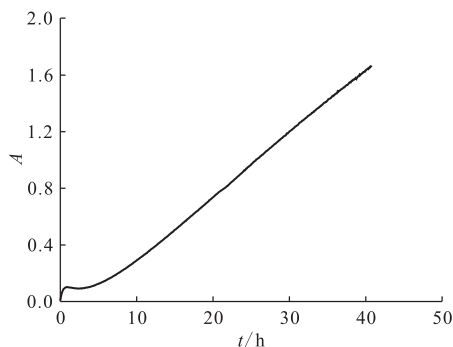


图 11 0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃ 溶液 25 °C 敞口、避光放置时 340 nm 处吸光度随时间变化图

Fig. 11 Effect of time on absorbance of 0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃ solution in air in 25 °C

将不同存储条件下的 c 溶液反萃负载不同浓度 Pu(IV) 的 $\varphi=30\%$ TBP/正十二烷溶液, 反萃

2 min 后分相, 取有机相样, 用 X 荧光法或 α 计数法测量有机相中剩余 Pu(IV) 浓度, 各初始条件和反萃结果列于表 1。由表 1 可知: 1) 对于 c 溶液密闭保存更有利于阻止甲醛甲脎的生成, 密闭有利于阻止甲基胂与氧气接触并反应; 2) 低含量 ($<5 \times 10^{-3}$ mol/L) 的甲醛甲脎对 DMHAN 反萃 $\varphi=30\%$ TBP-正十二烷中的常量 Pu(IV) 反萃率无明显影响, 但会降低 DMHAN 对低浓度 Pu(IV) (<0.5 g/L) 的反萃率, 且钷浓度越低影响越明显。

在实际实验中, 为尽量降低 MMH-DMHAN-硝酸溶液中甲醛甲脎的生成量, 减少其对 Pu(IV) 反萃率的影响, 所配置的 2BX 料液 (约 0.6 mol/L DMHAN-约 0.2 mol/L MMH-约 0.4 mol/L HNO₃) 和 2BXX 料液 (约 0.4 mol/L DMHAN-约 0.2 mol/L MMH-约 0.3 mol/L HNO₃) 需即配即用, 料液所处温度应小于 15 °C、避光、不敞口存放, 每 24 h 更换一次新鲜料液。

表 1 0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃ 溶液中甲醛甲脎浓度及其对 $\varphi=30\%$ TBP-正十二烷中 Pu(IV) 反萃率的影响

Table 1 Effect of formaldehyde methyl hydrazine concentration of 0.5 mol/L DMHAN-0.2 mol/L MMH-0.4 mol/L HNO₃ solution on stripping ratio of Pu(IV) from $\varphi=30\%$ TBP-dodecyl hydride

$\theta/^\circ\text{C}$	30%TBP-正十二烷中 $\rho(\text{Pu}(\text{IV})) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\varphi=30\%$ TBP 中 $c(\text{HNO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	还原剂	甲醛甲脎浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	o/a 相比	反萃率/%
20	8.26	0.13	c 溶液 15 °C, 新鲜配制	$<10^{-4}$	1:1	88.98%
			c 溶液: 在 10~12 °C 密封、 避光放置 50 d	3.31×10^{-3}	1:1	88.98%
25	0.48	0.18	c 溶液 15 °C, 新鲜配制	$<10^{-4}$	4:1	91.01%
			c 溶液: 在 25 °C 敞口、 避光放置 30 h	4.74×10^{-3}	4:1	86.01%
	6.0×10^{-5}	0.16	c 溶液 15 °C, 新鲜配制	$<10^{-4}$	4:1	81.95%
			c 溶液: 在 25 °C 敞口、 避光放置 30 h	4.74×10^{-3}	4:1	65.83%

3 结论

(1) 在稀硝酸溶液中甲基胂与甲醛可以缩合生成甲醛甲脎, 并经 GC-MS 检测、验证, 所生成的甲醛甲脎为黄色, 在可见光区域的 400 ~ 450 nm 处具有吸收峰, 并在紫外区域 340 nm 处具有最大吸收峰;

(2) 久置的 MMH 水溶液和酸溶液、MMH-DMHAN-硝酸溶液均会变黄, 其主要原因是部分甲基胂与空气中的氧气反应生成甲醛, 甲醛与

MMH 缩合生成了甲醛甲脎; 溶液中加入 DMHAN 对甲醛甲脎的生成具有一定的抑制作用。

(3) 在实际实验中, 为尽量降低 MMH-DMHAN-硝酸溶液中甲醛甲脎的生成量, 减少其对 Pu(IV) 反萃率的影响, 所配置的 2BX 料液 (约 0.6 mol/L DMHAN-约 0.2 mol/L MMH-约 0.4 mol/L HNO₃) 和 2BXX 料液 (约 0.4 mol/L DMHAN-约 0.2 mol/L MMH-约 0.3 mol/L HNO₃) 需即配即用, 料液所处温度应小于 15 °C、避光、不敞口存放。

(4) 在实际实验中,通常使 MMH-DMHAN-硝酸溶液中的硝酸浓度不高于 0.4 mol/L,即配即用,料液所处温度在 10~20 °C,并且每次不超过 24 h 重新更换一次新鲜料液,其中的甲醛甲脞量不会超过 5×10^{-3} mol/L。对于 $\varphi=30\%$ TBP-正十二烷中几 g/L 的常量 Pu(IV),微量的甲醛甲脞($< 5 \times 10^{-3}$ mol/L)对 DMHAN 反萃铀的反萃率几乎没有影响;对于 $\varphi=30\%$ TBP-正十二烷中低浓度 Pu(IV)(< 0.5 g/L),微量的甲醛甲脞($< 5 \times 10^{-3}$ mol/L)会显著降低 DMHAN 对铀的反萃率,且铀浓度越低影响越显著。

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 Pu(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, 23(2): 65-71.
- [3] Koltunov V S, Baranov S M. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives IV: Reaction between Pu(IV) and *N, N*-dimethylhydroxylamine[J]. Radiochem, 1994, 35(4): 422-428.
- [4] 陈辉. *N, N*-二甲基羟胺、甲基胍辐解行为和机理研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2010.
- [5] Wang S Q, Thynell S T. An experimental study on the hypergolic interaction between monomethylhydrazine and nitric acid[J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 438-447.
- [6] Catoire L, Ludwig T, Bassin X. Kinetic modeling of the ignition delays in monomethylhydrazine/oxygen/argon mixtures[J]. Symposium (International) on Combustion, 1998, 27(2): 2359-2365.
- [7] Liu Weiguang, Wang Shiqing, Dasgupta S. Experimental and quantum mechanics investigations of early reactions of monomethylhydrazine with mixtures of NO₂ and N₂O₄[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(5): 970-981.
- [8] Frank I, Hammerl A, Klapötke T M, et al. Processes during the hypergolic ignition between monomethylhydrazine (MMH) and dinitrogen tetroxide (N₂O₄) in rocket engines[J]. Propell Explos Pyrot, 2005, 30(1): 44-52. doi: 10.1002/prep.200400084.
- [9] Ishikawa Y, McQuaid M J. Reactions of NO₂ with CH₃NHNH and CH₃NNH₂: a direct molecular dynamics study[J]. J Mol Struct-Theochem, 2007, 818(1-3): 119-124. doi: 10.1016/j.theochem.2007.05.014.
- [10] Catoire L, Chaumeix N, Pichon S, et al. Visualizations of gas-phase NTO/MMH reactivity[J]. J Propul Power, 2006, 20(1): 120-126.
- [11] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 455.
- [12] 陈清宇, 徐志通, 范兆贵, 等. GB/T 14375—1993 水质-甲基胍的测定对二甲胺基苯甲醛分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.