

# 二甲基羟胺与金属离子氧化还原 反应生成胺类产物

李传博, 王 博, 娄付燕, 陈 辉, 杨舒茗, 李 想

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 用离子色谱仪检测了在常温、稀硝酸溶液中相对过量的二甲基羟胺(DMHAN)与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  反应生成的胺类离子产物。研究表明: DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  均可以在酸性条件下生成一定量的胺类离子, 包括  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 。其反应机理为: DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  反应时, 因 DMHAN 中的 N 原子为 -1 价, 它在酸性溶液中既可以显氧化性又可显还原性, 于是部分 DMHAN 被还原为  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ , 其中部分  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  又进一步转为  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 。随着  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的氧化还原电位的增加, DMHAN 转变为胺类离子的比例增加;  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  占总胺类离子的比例减小,  $\text{NH}_4^+$  占总胺类离子的比例增大。这使得在各反应中生成的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的比例也有所不同。

**关键词:** 二甲基羟胺;  $\text{Pu}^{4+}$ ; 胺类衍生物;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$

**中图分类号:** TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)06-0597-07

**doi:** 10. 7538/hhx. 2022. YX. 2021057

## Generation of Ammonium Ions Products From Reaction Between Dimethylhydroxylamine and Metal Ions

LI Chuan-bo, WANG Bo, LOU Fu-yan, CHEN Hui, YANG Shu-ming, LI Xiang

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

**Abstract:** The ammonium ions produced by the reactions of relatively excessive dimethylhydroxylamine(DMHAN) with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  in dilute nitric acid solutions at room temperature were determined by ion chromatographic method. The results show that the reactions between DMHAN and  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  all produce a certain amount of ammonium ramifications under acidic conditions, which includes  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . The reaction mechanism is as follows. When DMHAN reacts with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  respectively, it can be oxidized and reduced simultaneously in the acidic solution for the -1 valence of N atom in DMHAN. Then part of DMHAN is reduced to  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ , and it is further converted into  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  partly. With the increase of redox potential of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$ , the conversion ratio of DMHAN into amine ions increases and the proportion of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  in total amine ions decreases, while the proportion of  $\text{NH}_4^+$  in total amine ions increases.

**Key words:** DMHAN;  $\text{Pu}^{4+}$ ; ammonium ions;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$

PUREX 流程在核燃料水法后处理中一直处于主导地位。在 PUREX 流程中,通过选择适当的还原剂可以将 30% (体积比) 磷酸三丁酯 (TBP)-煤油或正十二烷中的  $\text{Pu}^{4+}$  还原至几乎不被 TBP 萃取的  $\text{Pu}^{3+}$ ,从而实现 U、Pu 分离或者 Pu 的浓缩、纯化。各国乏燃料后处理厂为避免引入金属离子还原剂如  $\text{Fe}^{2+}$  [1]、 $\text{U}^{4+}$  [2],积极采用有机小分子作为还原剂进行 U、Pu 分离和 Pu 纯化研究 [3-5]。通常这些有机小分子只含 C、H、O 和 N 原子,且与  $\text{Pu}^{4+}$  反应速率快、选择性好。中国原子能科学研究院开发了以二甲基羟胺 (DMHAN)-甲基胍 (MMH) 作为还原剂的体系进行 U/Pu 分离和 Pu 浓缩纯化,历经台架温试验 [6] 和热试验运行验证,结果证明,该还原剂体系具有显著特点:(1) 可避免铈的干扰,取消洗铈工序;(2) 铈纯化循环无需回流或蒸发即可得到高浓度的铈产品溶液;(3) 可较为有效地控制  $\text{Np}$  的走向。

魏艳等 [7] 研究了 DMHAN 在  $\text{HNO}_3$  介质中的稳定性。何辉 [8]、双红莹 [9] 采用紫外可见分光光度法进一步研究了  $\text{HNO}_2$  对 DMHAN 与  $\text{HNO}_3$  反应的催化作用。张虎等 [10] 更进一步研究了在电解下  $\text{HNO}_2$  对 DMHAN 与  $\text{HNO}_3$  反应的催化作用,并且经气相色谱检测认为反应产物中有  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和甲醇。王锦花等 [11] 使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细柱与氢火焰离子化检测器联用的气相色谱法对 DMHAN 的水溶液在  $^{60}\text{Co}$  源  $\gamma$  辐照下的气态烃类产物进行了分析研究,研究认为产物有甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯和正丁烷。陈辉 [12] 对 DMHAN 的硝酸溶液在  $^{60}\text{Co}$  源  $\gamma$  辐照下的辐解产物进行了分析,研究认为 DMHAN 的辐解产物有甲醇、甲醛、甲酸和甲胺等物质。

通常认为这些有机小分子还原剂与  $\text{Pu}^{4+}$  反应不生成胺类离子产物。现有研究报道表明: $\text{Pu}^{4+}$  与羟胺 [13-14]、甲基羟胺 [15]、二甲基羟胺 [16-17]、二乙基羟胺 [18]、羟乙基乙基羟胺 [19] 的氧化反应方程式中产物为醇、醛或羧酸类等中型小分子有机物和  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{NO}$  气体,均无胺类离子产物的报道。甚至  $\text{Np(V)}$  与羟胺 [20]、甲基羟胺 [21]、二甲基羟胺 [22]、二乙基羟胺 [23]、羟乙基乙基羟胺 [24] 反应方程式中也无胺类离子产物。铵离子在酸性水溶液中较为稳定,但是固态硝酸胺在 200~260  $^{\circ}\text{C}$  即可分解,并且硝酸可在硝酸胺分解中起催化作用,容易发生爆炸 [25]。乏燃料后处理厂中的中、低放废液通常采用蒸发浓缩方法尽量减少

废液体积,可能存在的盐分在蒸发浓缩中将变为固态析出并累积。因此,为确定二甲基羟胺与金属离子是否生成胺类衍生物离子,增大二甲基羟胺在未来后处理厂使用的安全性,本工作拟采用离子色谱法分析检测二甲基羟胺与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  的氧化还原产物。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

T50 酸碱滴定仪,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司;5000+ 离子色谱(用于非放样品测量)、IC1100 型离子色谱(用于放射性样品测量),Thermo Fisher 公司;单道  $\alpha$  计数器,北京核分析仪器厂。

硝酸铈溶液,中国原子能科学研究院提供;二甲基羟胺 (DMHAN),纯度大于 98%,自制,冷藏存贮。其余试剂均为分析纯,国药集团。

### 1.2 实验方法

1)  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  离子色谱标准吸收峰及浓度标准曲线

在 20  $^{\circ}\text{C}$  下,分别配制  $2.01 \times 10^{-7}$ 、 $2.01 \times 10^{-6}$ 、 $2.01 \times 10^{-5}$ 、 $1.01 \times 10^{-4}$ 、 $2.01 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$  溶液;配制  $1.48 \times 10^{-7}$ 、 $1.48 \times 10^{-6}$ 、 $7.74 \times 10^{-6}$ 、 $1.22 \times 10^{-5}$ 、 $1.48 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  溶液;配制  $1.23 \times 10^{-7}$ 、 $1.23 \times 10^{-6}$ 、 $1.23 \times 10^{-5}$ 、 $6.15 \times 10^{-4}$ 、 $1.23 \times 10^{-4}$  mol/L  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  溶液;分别用 5000+ 离子色谱、IC1100 型离子色谱仪进行分析检测,两种离子色谱仪对  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的检测下限均为  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L。5000+ 离子色谱分析检测条件为:CS12A 阳离子柱(戴安公司), $\phi 4.0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ,淋洗液为 20 mmol/L 甲基磺酸,流速 1.0 mL/min,温控 30  $^{\circ}\text{C}$ 。IC1100 型离子色谱分析检测条件为:CG 12A 型阳离子柱(戴安公司), $\phi 4.0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ,淋洗液为 8 mmol/L 甲基磺酸,流速为 1.0 mL/min,温控 30  $^{\circ}\text{C}$ 。分别测得  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的吸收峰位置,并根据各吸收峰面积值做出  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  浓度随峰面积值的标准曲线图。

2) DMHAN 原始溶液中胺类离子检测

在 20  $^{\circ}\text{C}$  下,将 3.20 mol/L 的 DMHAN 原始溶液和 1.50 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液配制成 0.80 mol/L  $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3 + 0.40 \text{ mol/L } \text{HNO}_3$  溶液。取 1.0 mL 含 0.80 mol/L  $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3 + 0.40 \text{ mol/L } \text{HNO}_3$  溶液用 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  稀释 1 600 倍,

用 5000+ 离子色谱分析检测其中是否含有  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 。将含  $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4^+$  +  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  +  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  +  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3$  的水溶液按上述色谱柱分析条件用 IC1100 型离子色谱进行分析。

### 3) DMHAN 与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应生成物中胺类离子检测

为与 DMHAN 在乏燃料后处理中的使用量保持一致, DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$  反应时使 DMHAN 相对过量, 以下与  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$  反应 DMHAN 也均过量。在  $20^\circ\text{C}$  下, 将 2.0 mL 含 0.40 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  + 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液加入至 2.0 mL 含 0.80 mol/L  $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3$  + 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中, 混合均匀。反应 30 min 后, 取样 0.5 mL 溶液用 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  稀释 2 500 倍, 用 5000+ 离子色谱检测生成的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  浓度。

### 4) DMHAN 与 $\text{Ce}^{4+}$ 反应生成物中胺类离子检测

在  $20^\circ\text{C}$  下, 将 2.0 mL 含 0.40 mol/L  $\text{Ce}^{4+}$  + 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液加入至 2.0 mL 含 0.80 mol/L  $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3$  + 0.40 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中, 混合均匀。反应 30 min 后, 取 0.5 mL 溶液用 0.40 mol/L

$\text{HNO}_3$  稀释 2 500 倍, 用 5000+ 离子色谱检测生成的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  浓度。

### 5) DMHAN 与 $\text{Pu}^{4+}$ 反应生成物中胺类离子检测

在  $20^\circ\text{C}$  下, 将 4.0 mL 含 2.71 g/L  $\text{Pu}^{4+}$  + 3.30 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液用 2.0 mL 30% TBP/煤油充分萃取, 离心分相, 分离出上层有机相。用 2.0 mL 的 0.20 mol/L  $\text{DMHAN} \cdot \text{HNO}_3$  + 0.30 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液反萃含钚有机相, 离心分相, 分离出下层水相。用 2.0 mL 0.10 mol/L  $N,N,N',N'$ -四辛基-3-氧杂戊二酰胺 (TODGA)/煤油溶液萃取水相, 离心分相, 分离出下层水相; 再用 2.0 mL 0.10 mol/L TODGA/煤油溶液萃取一次, 离心分相, 分离出下层水相。用 IC1100 型离子色谱分析水相中生成的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$ 离子色谱标准吸收峰及浓度标准曲线

在  $20^\circ\text{C}$  下, 按照上述 1.2 节实验方法, 用 5000+ 离子色谱测得反应物 DMHAN 与  $\text{H}^+$  配合物  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  以及反应产物  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  和  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的吸收峰位置, 结果示于图 1。由图 1 可知:  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$ 、

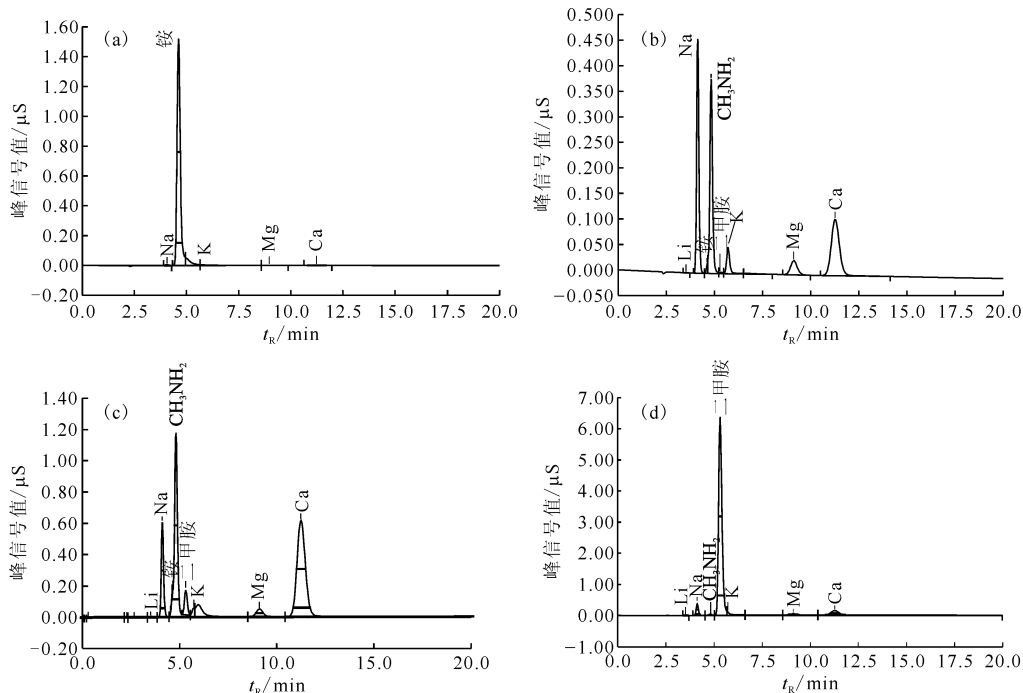


图 1  $\text{NH}_4^+$  (a)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (b)、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  (c)、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  (d) 吸收峰位置

Fig. 1 Location of absorption peaks of  $\text{NH}_4^+$  (a),  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (b),  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  (c) and  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  (d)

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  特征吸收峰位置(除 Na 之外的最高峰,其余峰为杂质峰)分别在 4.61、4.83、4.81、5.31 min;按上述色谱分离条件三种胺类离子的吸收峰可彼此分开,互不干扰,但是  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  与  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  的吸收峰几乎重叠;因为 4.81—4.83 min 处吸收峰值为  $0.229 \mu\text{S}$  时对应的  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  浓度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  ( $0.80 \text{ mol/L DMHAN} \cdot \text{HNO}_3 + 0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  反应液稀释 1 600 倍),而对应的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  浓度仅为  $7.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ;即相同浓度的  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  在 4.8 min 附近出现吸收峰值,前者远远小于后者。因此可将  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  在 4.8 min 附近处的吸收峰值扣除掉而得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  浓度值,其中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  与 DMHAN 的反应计量比均按 2 : 1<sup>[9]</sup> 计算。

用 IC1100 型离子色谱测得  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的吸收峰位置,结果示于图 2。由图 2 知: $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  的吸收峰位置分别为 7.57、8.63、10.41、11.72 min,表明按 1.2 节中第 5) 小节的分离条件三种胺类离子及  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{OH}$  的吸收峰均可以彼此分开,互不干扰。

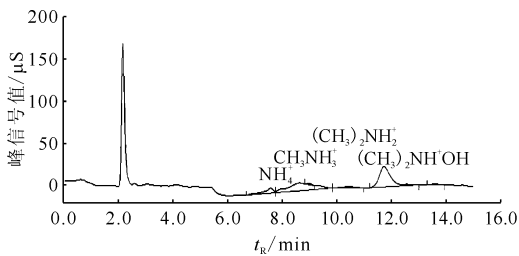


图 2 胺类离子和 DMHAN·HNO<sub>3</sub> 的吸收峰位置  
Fig. 2 Location of absorption peaks of ammonium ramifications and DMHAN·HNO<sub>3</sub>

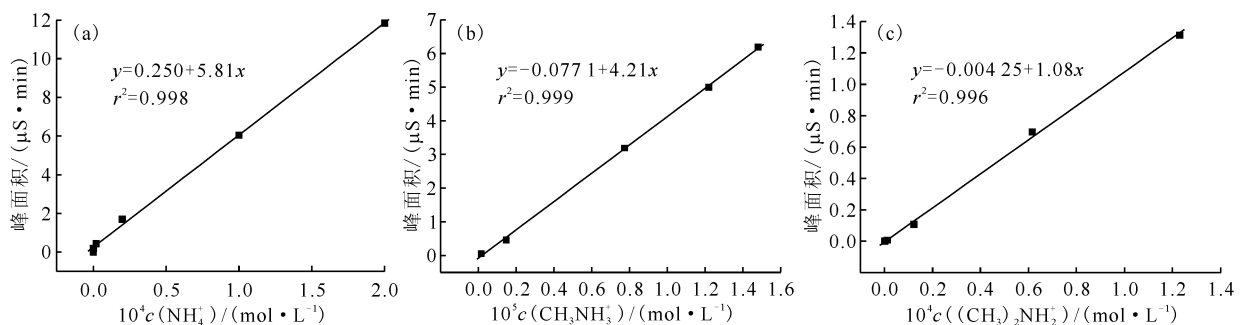


图 3  $\text{NH}_4^+$  (a)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (b) 和  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  (c) 的吸收峰面积随浓度变化的标准曲线图

Fig. 3 Standard curves of  $\text{NH}_4^+$  (a),  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (b) and  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  (c) absorption peak area with concentration

CS12A、CG12A 型阳离子柱比较适用于复杂体系下的一价离子(如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ )、二价阳离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )以及胺类离子的分离。由图 1、2 可知:使用甲磺酸作为洗脱液,采用柱可以有效地将含 0~2 个不同 C 原子数的胺类离子分开。其中用 5000+ 离子色谱测得不同浓度的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的吸收峰面积与各自浓度的标准曲线图示于图 3。由图 3 可知:各标准曲线的线性较好; $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的测量下限可分别达到  $1.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-7}$ 、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

## 2.2 DMHAN 原始溶液中胺类离子检测

在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下,将含  $0.80 \text{ mol/L DMHAN} \cdot \text{HNO}_3 + 0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液用  $0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  稀释 1 600 倍,用 5000+ 离子色谱分析其中的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,结果示于图 4。由图 4 可得:该溶液中  $c((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 3.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NH}_4^+)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$  均小于仪器的检测下限( $10^{-7} \text{ mol/L}$ )。DMHAN 原始溶液中含有微量  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的原因可能如下:在配制过程中,将  $2.50 \text{ mol/L DMHAN}$  加至  $1.50 \text{ mol/L HNO}_3$  中时,由于 DMHAN 浓度相对较高,反应活性较大,且 DMHAN 与  $\text{HNO}_3$  发生酸碱反应使得溶液局部温度升高;以上因素共同作用,使得极少量的 DMHAN 与  $\text{HNO}_3$  局部发生了氧化还原反应。

## 2.3 DMHAN 与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应生成胺类离子检测

在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下,将  $2.0 \text{ mL}$  含  $0.40 \text{ mol/L Fe}^{3+} + 0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液与含  $0.80 \text{ mol/L DMHAN} \cdot \text{HNO}_3 + 0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液按体积比 1 : 1 充分反应后,用  $0.40 \text{ mol/L HNO}_3$  稀释 2 500 倍,用 5000+ 离子色谱检测生成的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,结果示于图 5。由图 5 可知:与  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  的吸收峰-浓度标准曲线比对,可得溶液中生成的  $c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $c((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 0.034 \text{ mol/L}$ 。化学反应计量比:  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 9.5 \times 10^{-4} : 8.5 \times 10^{-2}$ 。

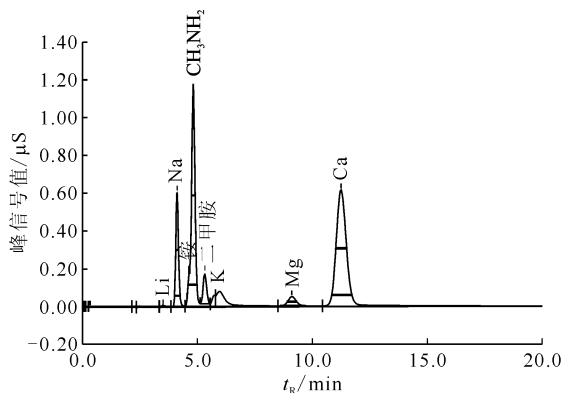


图4 DMHAN·HNO<sub>3</sub>原始溶液离子峰图

Fig. 4 Ion peaks of original DMHAN·HNO<sub>3</sub> solution

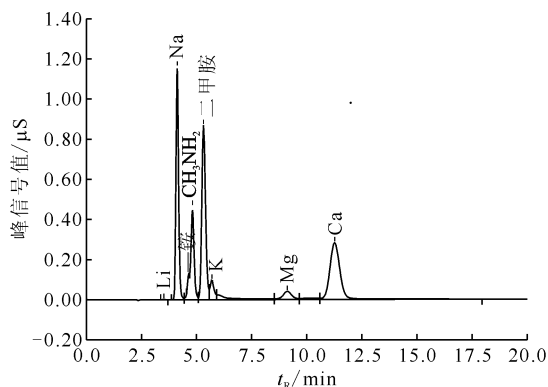


图5 DMHAN与Fe<sup>3+</sup>反应液中胺类离子检测图

Fig. 5 Ion peaks of reaction products of DMHAN and Fe<sup>3+</sup>

### 2.4 DMHAN与Ce<sup>4+</sup>反应生成胺类离子检测

将2.0 mL含0.40 mol/L Ce<sup>4+</sup>+0.40 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液与含0.80 mol/L DMHAN·HNO<sub>3</sub>+0.40 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液按体积比1:1充分反应后,用0.40 mol/L HNO<sub>3</sub>稀释2 500倍,用5000+离子色谱检测生成的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>,结果示于图6。由图6可知:与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>的吸收峰-浓度标准曲线比对,可得溶液中生成的  $c(\text{NH}_4^+) = 0.060 \text{ mol/L}$ ,  $c((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 0.023 \text{ mol/L}$ 。因DMHAN过量,所以Ce<sup>4+</sup>与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>的化学反应计量比为:  $n(\text{Ce}^{4+}) : n(\text{NH}_4^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 0.15 : 5.8 \times 10^{-2}$ 。

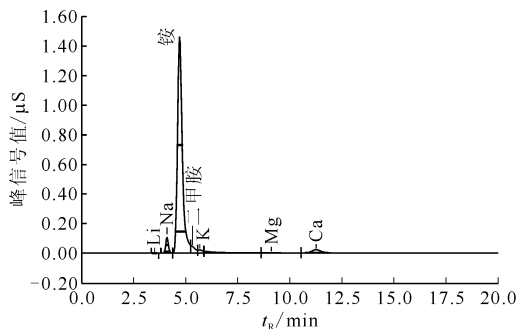


图6 DMHAN与Ce<sup>4+</sup>反应产物离子峰图

Fig. 6 Ion peaks of reaction products of DMHAN and Ce<sup>4+</sup>

### 2.5 DMHAN与Pu<sup>4+</sup>反应生成胺类离子检测

在20℃下,按上述1.2节中实验方法用2.0 mL 0.20 mol/L DMHAN·HNO<sub>3</sub>+0.30 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液充分萃取2.0 mL含钚有机相5 min,离心分相,测得水相中Pu<sup>3+</sup>质量浓度为4.25 g/L。将该水相用2.0 mL 0.10 mol/L TODGA/煤油溶液萃取两次后萃取率大于99.99%。用IC1100型离子色谱检测水相中生成的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>,结果示于图7。对比图2、图7可知:DMHAN与Pu<sup>4+</sup>反应后的产物中含有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>,其中  $c(\text{NH}_4^+) = 1.34 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 4.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $c((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 6.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>含量相对较多。Pu<sup>4+</sup>与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>的化学反应计量比为:  $1 : 3.3 \times 10^{-2} : 0.25 : 1.4 \times 10^{-2}$ 。基于Koltunov等<sup>[15]</sup>得出的Pu<sup>4+</sup>与DMHAN反应方程式,并加上本工作的检测结果可得DMHAN与Pu<sup>4+</sup>的反应式为:

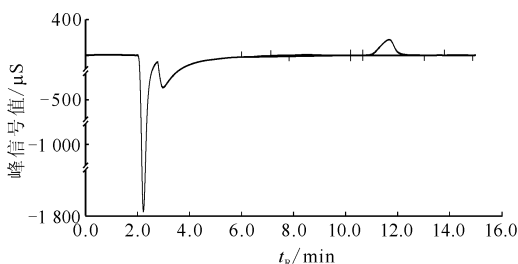
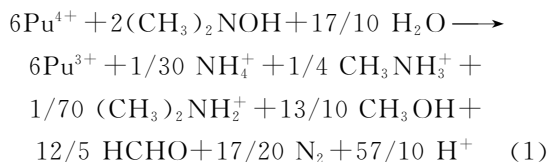
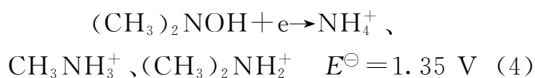
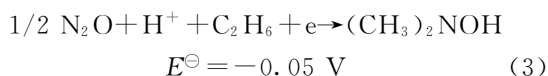
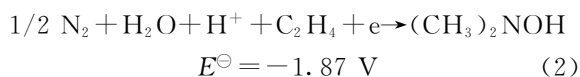


图7 DMHAN与Pu<sup>4+</sup>反应产物的离子峰

Fig. 7 Ion peaks of reaction products of DMHAN and Pu<sup>4+</sup>

## 2.6 DMHAN 与金属离子氧化还原反应的机理

DMHAN 是  $\text{NH}_2\text{OH}$  的双甲基取代物,与  $\text{NH}_2\text{OH}$  相同,DMHAN 中的 N 原子为  $-1$  价。在酸性溶液中,DMHAN 与  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  之间的标准电极电势未知,DMHAN 与  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  之间的标准电极电势可认为近似等同于  $\text{NH}_2\text{OH}$  与这些物质之间的标准电极电势,以进行理论分析。在酸性溶液中  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{NH}_4^+$ 、 $\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{OH}$ ,以及  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  的标准电极电势( $E^\ominus$ )如下<sup>[26]</sup>:



根据电池电动势  $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} > 0$ ,判断氧化还原反应进行方向,理论上可知:式(2)、(3)、(4)与式(5)、(6)、(7)组成的化学反应的电池电动势  $E > 0$ ,在酸性溶液中, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  与还原剂  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{OH}$  均可以经氧化还原反应生成  $\text{N}_2\text{O}^{[25]}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 。

在实验过程中, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  分别与还原剂  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{OH}$  的硝酸溶液混合时,可明显观测到溶液表面有细密的无色小气泡生成,气体应该为  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的混合物。 $\text{NH}_2\text{OH}$  与  $\text{Pu}^{4+}$  反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  已有明确报道<sup>[25]</sup>。由图 5 到图 7 可知, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  均可以与 DMHAN 在酸性条件下反应生成一定量的  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,并含有一定量的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 。 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  在酸性溶液中比较稳定,含  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  的硝酸溶液在蒸发浓缩、脱硝过程中具有较大的安全性。

## 2.7 DMHAN 与金属离子反应生成各胺类离子比例规律

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  的氧化还原电位分别为 0.771、0.92、1.61 V。由 2.4—2.6 节可知:相同温度下,化学反应计量比: $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 9.5 \times 10^{-4} : 8.5 \times 10^{-2}$ , $n(\text{Pu}^{4+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) =$

$1 : 3.3 \times 10^{-2} : 0.25 : 1.4 \times 10^{-2}$ , $n(\text{Ce}^{4+}) : n(\text{NH}_4^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 0.15 : 5.8 \times 10^{-2}$ , $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  与 DMHAN 生成总胺类离子( $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ )摩尔数比分别为 1 : 2.4 : 3.5。由此可知:1) 随着  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  氧化还原电位的升高,该金属离子与 DMHAN 生成的总胺类离子的摩尔数增加,说明在相同温度下,随着氧化还原电位的升高,金属离子氧化性增强,DMHAN 转变为总胺类离子的比例会增加;2) 随着  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  氧化还原电位的升高,生成的  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  占总胺类离子的比例减小, $\text{NH}_4^+$  占总胺类离子的比例增大,说明在相同温度下, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  与 DMHAN 发生氧化还原反应时,首先部分 DMHAN 转变为  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,然后部分  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  被氧化为  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,其次部分  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  再进一步被氧化为  $\text{NH}_4^+$ 。

## 3 结 论

在常温、稀硝酸溶液中,用离子色谱仪检测了常量浓度并保持相对过量的 DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  反应生成的胺类离子产物,得到以下结论。

1) DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  均可以在酸性条件下生成一定量的胺类离子,包括: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 。 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  与生成的胺类离子的化学计量比分别为: $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 9.5 \times 10^{-4} : 8.5 \times 10^{-2}$ , $n(\text{Ce}^{4+}) : n(\text{NH}_4^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 0.15 : 5.8 \times 10^{-2}$ , $n(\text{Pu}^{4+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) : n((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+) = 1 : 3.3 \times 10^{-2} : 0.25 : 1.4 \times 10^{-2}$ 。

2) DMHAN 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  反应生成胺类离子产物的机理为:DMHAN 中的 N 原子为  $-1$  价,在酸性溶液中既可以显氧化性又可显还原性;DMHAN 与氧化剂  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  反应时,大部分 DMHAN 显氧化性转化为  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ ,以及醇、醛或羧酸类;但是小部分 DMHAN 显还原性而转化为  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ;部分  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  转化为  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,部分  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  再进一步被氧化为  $\text{NH}_4^+$ 。随着  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  氧化还原电位的增加,DMHAN 转变为总胺类离子比例增加, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  占总胺类离子比例减小, $\text{NH}_4^+$  占总胺类离子比例增大。

## 参考文献:

- [1] Ebert K. Reprocessing of spent fuel: status and prospects[J]. Nuclear Energy, 1988, 27(6): 361-365.
- [2] Newton T W. The kinetics of the reaction between Pu(IV) and U(IV)[J]. J Phys Chem, 1959, 63: 1493.
- [3] Koltunov V S, Baranov S M. Organic derivatives of hydrazine and hydroxylamine in future technology of spent nuclear fuel reprocessing[J]. Radiokhimiya, 1993, 35(6): 11-19.
- [4] Koltunov V S, Marchenko V I. Stabilization of Pu and Np valences in Purex process: problems and outlook[C]//The 5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal. Nice France; The French Nuclear Society and the European Nuclear Society, 1998: 425-431.
- [5] Koltunov V S, Baranov S M, Pastushchak V G. Kinetics of Pu(IV) reduction with butanal oxime[J]. Radiochem, 2001, 43(4): 346-339.
- [6] 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.
- [7] 魏艳, 丛海峰, 贾永芬. 硝酸介质中二甲基羟胺稳定性研究[M]//中国核科技报告. 北京: 中国原子能出版社, 2008: 73-83.
- [8] 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.
- [9] 双红莹. *N,N*-二甲基羟胺在硝酸体系中化学稳定性的研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2013.
- [10] 张虎, 叶国安, 李丽, 等. 电化学调价制备 2AF II: 二甲基羟胺和甲基胍的电解氧化[J]. 核化学与放射化学, 2010, 35(2): 76-83.
- [11] 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(4): 301-304.
- [12] 陈辉. *N,N*-二甲基羟胺、单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.
- [13] He H, Ye G A, Tang H B, et al. An advanced Purex process based on salt-free reductants[J]. Radiochim Acta, 2014, 102(1-2): 127-133.
- [14] Barney G S. A kinetic study of the reaction of plutonium(IV) with hydroxylamine[J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 38(9): 1677-1681.
- [15] Koltunov V S, Zhuravleva G I. Reduction kinetics of actinides with hydroxylamine III: reduction of plutonium(IV) in nitric acid solutions[J]. Radiokhimiya, 1978, 20(1): 94-101.
- [16] Koltunov V S, Baranov S M. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives III: reaction between Pu(IV) and *N*-methylhydroxylamine[J]. Radiokhimiya, 1993, 35(4): 54-62.
- [17] Koltunov V S, Baranov S M, Shapovalov M P. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives IV: reaction between Pu(IV) and *N,N*-dimethylhydroxylamine[J]. Radiokhimiya, 1993, 35(4): 63-70.
- [18] 何辉, 胡景妍, 张先业, 等. *N,N*-二甲基羟胺对 Pu(IV) 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.
- [19] Koltunov V S, Baranov S M, Shapovalov M P. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives VII: reaction between Pu(IV) and *N,N*-diethylhydroxylamine[J]. Radiokhimiya, 1993, 35(4): 85-92.
- [20] Marchenko V I, Dvoeglazov K N, Savilova O A, et al. Reduction of Pu(IV) and Np(VI) with hydroxylamine in solutions of low acidity with high uranium content[J]. Radiochem, 2012, 54(5): 459-464.
- [21] Koltunov V S, Tikhonov M F. Kinetics of actinide with hydroxyamine I: neptunium(VI) reduction in nitric acid solution[J]. Radiokhimiya, 1977, 19(5): 94-101.
- [22] Koltunov V S, Baranov S M. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives[J]. Radiochem, 1994, 35(4): 49-53.
- [23] Koltunov V S, Baranov S M, Zharova T P, et al. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives II: reaction of Np(VI) with *N,N*-dimethylhydroxylamine[J]. Radiokhimiya, 1993, 35: 79-84.
- [24] Koltunov V S, Taylor R J, Baranov S M, et al. The reduction of plutonium(IV) and neptunium(VI) ions by *N*-ethyl(hydroxyethyl) hydroxylamine in nitric acid[J]. Radiochim Acta, 1999, 86: 3-4.
- [25] Harlow D G, Felt R E, Agnew S, et al. Technical report on hydroxylamine nitrate, DOE/EH 0555[R]. Washington: USDOE Office of Environment, Health, Safety and Security (AU), USDOE Office of Nuclear Safety Basis & Facility Design, 1998.
- [26] 张青莲, 申泮文. 无机化学丛书: 第四卷[M]. 北京: 科学出版社, 1984.