(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103323552 B

(45)授权公告日 2014.12.24

(21)申请号 201310257622.8

(22)申请日 2013.06.26

(73)专利权人 中国原子能科学研究院

地址 102413 北京市房山区北京市 275 信箱 65 分箱

(72)发明人 陈辉 刘金平 何辉 叶国安 李高亮 朱礼洋 王亮 宋鹏

(51)Int.Cl.

G01N 30/02(2006.01)

(56)对比文件

Alexander D.Smolenkov 等.Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review.《Talanta》.2012,(第 102 期),93-100.

陈辉等.二甲基羟胺、甲基肼γ辐射化学行为.《中国原子能科学研究院年报》.2007,258-259.

肖松涛等.间接分光光度法测定单甲基肼、二甲基羟胺.《中国核科技报告》.2008,68-72.

陈辉等.后处理流程中甲基肼测定的离子色谱法.《中国原子能科学研究院年报》.2008,246-247.

Alex M.Prokai 等.Simultaneous analysis of hydroxylamine, N-methylhydroxylamine and N, N-dimethylhydroxylamine by ion chromatography.《Journal of Chromatography A》.1994,(第 667 期),文章摘要、第 2-3 节.

审查员 王毅

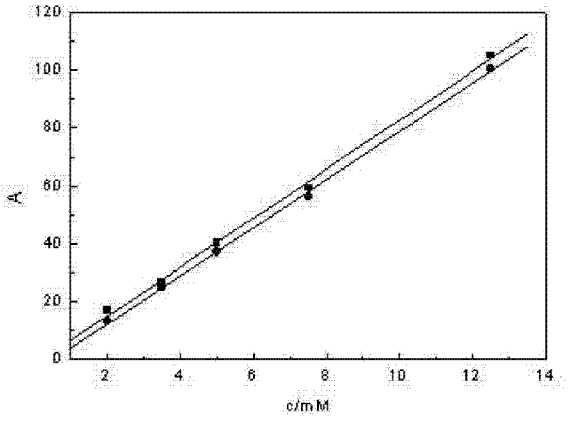
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法

(57)摘要

本发明涉及一种溶液中多种成分的分析方法。为解决现有分析方法无法实现N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速、准确的定性和定量分析,本发明提供了一种N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法,步骤如下:1)N,N-二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图及标准曲线;2)N,N-二甲基羟胺和甲基肼的测定;3)N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性分析;4)N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定量分析。本发明的分析方法能够克服后处理流程中众多其它组分的干扰,可一次进样同时完成N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性和定量分析,分析速度快,结果准确可靠,极大的降低了放射性废液的产生量,分析线性范围较宽,检出限低。



CN 103323552 B

1. 一种 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法，其特征在于步骤如下 ：

1)N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图及标准曲线

分别配制一系列不同浓度的 N,N- 二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液作为标准样品 ；用淋洗液将标准样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过电导检测器进行检测，获得一系列的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图 ；根据前述 N,N- 二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液标准样品的浓度及所对应离子色谱图的峰面积，采用外标法获得 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线 ；

2)N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的测定

将所取的待测样品稀释，用淋洗液将稀释后的待测样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过电导检测器进行检测，获得待测样品的离子色谱图 ；

3)N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定性分析

将待测样品的离子色谱图与步骤 1) 的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图进行对比，根据出峰位置确定待测样品中 N,N- 二甲基羟胺、甲基肼的有无，实现 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定性分析 ；

4)N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定量分析

根据待测样品的离子色谱图中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的峰面积，通过步骤 1) 的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线获得稀释后的待测样品的浓度 ；然后，根据待测样品稀释的倍数计算得到待测样品中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的浓度，实现 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定量分析 ；

所述淋洗液为甲烷磺酸。

2. 如权利要求 1 所述的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法，其特征在于 ：所述阳离子交换柱采用甲烷磺酸平衡。

3. 如权利要求 1 所述的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法，其特征在于 ：步骤 2) 中，在待测样品稀释前除去影响测定的杂质。

N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶液中多种成分的分析方法，特别涉及一种 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法。

背景技术

[0002] 当今，核燃料后处理流程向着减少液体体积、简化流程的方向发展，其中，对于无盐试剂的应用成为改进流程的一个重要方向。近年来，中国原子能科学研究院开发了基于 N, N- 二甲基羟胺 - 甲基肼还原体系的后处理流程，取得了较好的效果。然而，为了满足工艺的需求，需要在该后处理流程的一些环节对 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼进行快速、准确的定性和定量分析。

[0003] 目前，对于简单体系中 N,N- 二甲基羟胺的分析多采用 pH 滴定法、氧化还原法和气相色谱法；而对于甲基肼的分析主要有酸碱容量分析方法、氧化还原容量分析方法以及对二甲氨基苯甲醛分光光度法等。

[0004] 但在后处理流程中，N,N- 二甲基羟胺和甲基肼主要用于还原反萃钚，往往共存于复杂体系，如体系中含有 HNO_3，N,N- 二甲基羟胺与有机相中的 Pu(IV) 氧化还原后生成的 Pu(III)、甲醛、甲醇等，N,N- 二甲基羟胺的 γ 辐解产物甲醇、甲醛、甲酸、二甲胺、甲胺和乙醇；甲基肼与亚硝酸氧化还原生成的甲醇等，甲基肼的 γ 辐解产物甲醇、甲醛、甲酸和甲胺，以及少量的 U。其中，甲胺、二甲胺等的存在会干扰 N,N- 二甲基羟胺的 pH 滴定法；甲酸、羟胺、亚硝酸等弱酸弱碱在体系中存在酸碱平衡会干扰甲基肼的酸碱容量分析；具有还原性的物质如甲酸、甲醛等的存在会干扰 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的氧化还原分析方法；亚硝酸等的存在会对分光光度法产生干扰，无法按要求完成 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的分析。

[0005] 同时，由于后处理流程为连续进行的工艺流程，在辐解因素的影响下，为保证 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的用量满足工艺需求，因此需要对 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的浓度进行连续的即时分析，及时快速的获得 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的浓度变化情况，以便于控制进料量。而包括前述分析方法在内的现有分析方法，即使不考虑其它影响因素的干扰，也不能满足后处理流程中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的分析对在速度方面的要求。

[0006] 另外，由于领域的特殊性，后处理流程应遵循废物产生量最小化的原则，因此为减少放射性废液的产生量，应选用样品需求量小的分析方法，然而大部分的现有分析方法并不能满足这一要求。

发明内容

[0007] 为解决现有分析方法无法完成后处理流程中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的测定，实现 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速、准确的定性和定量分析，本发明提供了一种 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法，步骤如下：

[0008] 1）N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图及标准曲线

[0009] 分别配制一系列不同浓度的N,N-二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液作为标准样品；用淋洗液将标准样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过检测器进行检测，获得一系列的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图；根据前述N,N-二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液标准样品的浓度及所对应离子色谱图的峰面积，采用外标法获得N,N-二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线；

[0010] 2）N,N-二甲基羟胺和甲基肼的测定

[0011] 将所取的待测样品稀释，用淋洗液将稀释后的待测样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过检测器进行检测，获得待测样品的离子色谱图；

[0012] 3）N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性分析

[0013] 将待测样品的离子色谱图与步骤1)的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图进行对比，根据出峰位置确定待测样品中N,N-二甲基羟胺、甲基肼的有无，实现N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性分析；

[0014] 4）N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定量分析

[0015] 根据待测样品的离子色谱图中N,N-二甲基羟胺和甲基肼的峰面积，通过步骤1）的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线获得稀释后的待测样品的浓度；然后，根据待测样品稀释的倍数计算得到待测样品中N,N-二甲基羟胺和甲基肼的浓度，实现N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定量分析。

[0016] 所述淋洗液优选为甲烷磺酸。

[0017] 所述阳离子交换柱采用甲烷磺酸平衡为优选。

[0018] 所述检测器优选为电导检测器。

[0019] 步骤2）中，在待测样品稀释前除去影响测定的杂质为优选。

[0020] 本发明的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法能够克服后处理流程中众多其它组分的干扰，可一次进样同时完成N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性和定量分析，分析速度快，结果准确可靠；待测样品的取样量可以很小，极大的降低了放射性废液的产生量；分析线性范围较宽，检出限低，可达10^{-6}mmol/L。

[0021] 除核燃料后处理流程中N,N-二甲基羟胺和甲基肼的分析以外，本发明的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法还可以适用于其它领域的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的定性和定量分析。

附图说明

[0022] 图1 本发明的N,N-二甲基羟胺离子色谱图；

[0023] 图2 本发明的甲基肼离子色谱图；

[0024] 图3 本发明的N,N-二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明的实施方式做进一步的说明。

实施例

[0026] 一种N,N-二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法，步骤如下：

[0027] 1）N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图及标准曲线

[0028] 分别配制一系列不同浓度的 N,N- 二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液作为标准样品；用淋洗液将标准样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过检测器进行检测，获得一系列的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图，可知 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼在此操作条件下的保留时间分别为 13.975min 和 15.9min，且二者分离度大于 1.2，满足离子色谱同时测定的分离要求；根据前述 N,N- 二甲基羟胺水溶液和甲基肼水溶液标准样品的浓度及所对应离子色谱图的峰面积，采用外标法获得 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线。

[0029] 2）N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的测定

[0030] 取样，采用萃取法除去待测样品中影响测定的钚，然后将待测样品稀释，用淋洗液将稀释后的待测样品逐个带入预先平衡好的阳离子交换柱进行淋洗，并通过检测器进行检测，获得待测样品的离子色谱图。

[0031] 3）N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定性分析

[0032] 将待测样品的离子色谱图与步骤 1）的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的离子色谱图进行对比，根据出峰位置确定待测样品中 N,N- 二甲基羟胺、甲基肼的有无，实现 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定性分析。

[0033] 4）N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定量分析

[0034] 根据待测样品的离子色谱图中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的峰面积，通过步骤 1）的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的标准曲线获得稀释后的待测样品的浓度；然后，根据待测样品稀释的倍数计算得到待测样品中 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的浓度，实现 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的定量分析。

[0035] 所述淋洗液均采用浓度为 6 mmol/L 的甲烷磺酸，流量均为 1.0 mL/min；样品进样量均为 25μL；所述阳离子交换柱采用甲烷磺酸平衡；所述检测器采用电导检测器。

[0036] 分析结果表明，本发明的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的快速分析方法对 ppm 级的 N,N- 二甲基羟胺和甲基肼的测定精密度优于 1.5%，重加回收率分别在 95% ~ 105% 之间和 95% ~ 110% 之间。待测样品中含有 10 倍于无盐试剂的铵离子、甲胺、二甲胺，未影响无盐试剂的定性和定量分析。

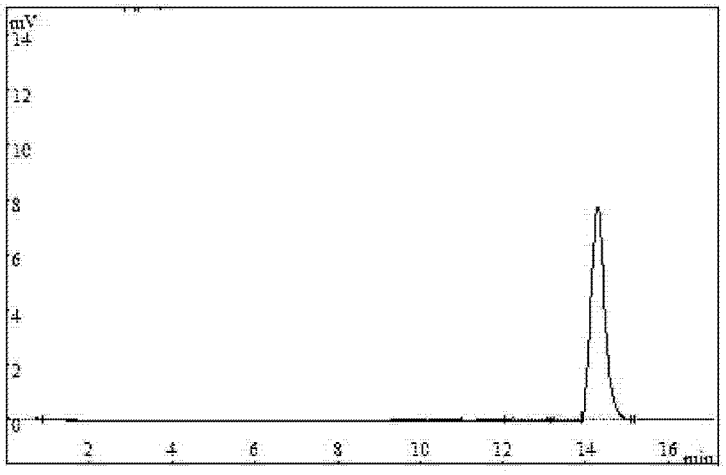

mV
14
12
10
8
6
4
2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
min

图 1

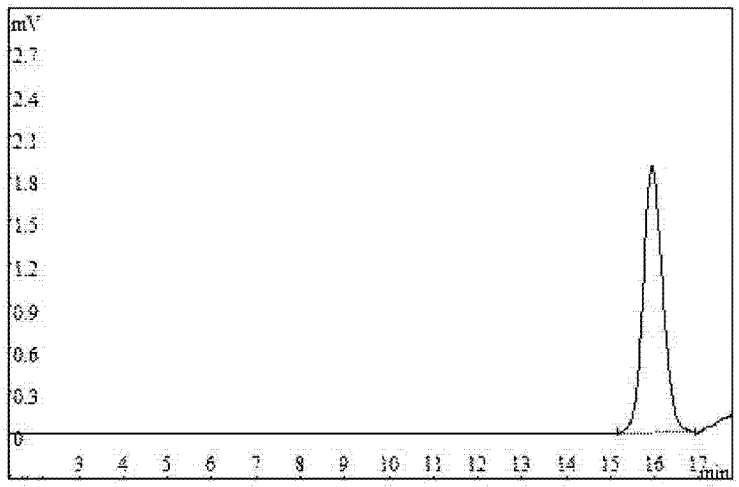

mV
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
min

图 2

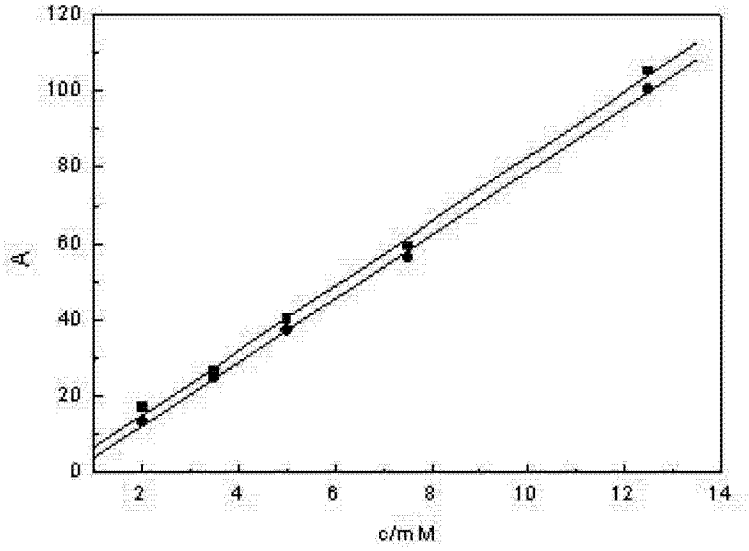


图 3