

## 二甲基羟胺水溶液的脉冲辐解研究

陈辉<sup>1</sup> 何辉<sup>1</sup> 叶国安<sup>1</sup> 付海英<sup>2</sup> 吴国忠<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (中国原子能科学研究院 北京 102413)

<sup>2</sup> (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

**摘要** 利用脉冲电子束进行二甲基羟胺(DMHAN)水溶液的脉冲辐解研究,对其瞬态光谱中的主要吸收峰作了归属,并初步考察了这些瞬态物种的生长、衰减等行为。研究表明,·OH与DMHAN反应生成(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO·自由基,测得速率常数为(4.5±0.3)×10<sup>9</sup> mol<sup>-1</sup>·L·s<sup>-1</sup>; e<sub>aq</sub><sup>-</sup>与DMHAN反应生成(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·自由基,测得速率常数为(1.3±0.04)×10<sup>9</sup> mol<sup>-1</sup>·L·s<sup>-1</sup>。

**关键词** 二甲基羟胺, 脉冲辐解, 瞬态吸收光谱, 自由基

**中图分类号** TQ039

随着核电的发展,乏燃料后处理成为人类发展核能必须解决的一个重大科学技术课题。乏燃料后处理的目的<sup>[1]</sup>一是回收U、Pu,作为核燃料重新使用;另一是将乏燃料中的裂变产物及其衰变子产物分离出来,加以利用,或使之能以稳定无害的方式长期储存。在乏燃料后处理的诸多方法中,Purex流程由于萃取剂TBP稳定性好,放射性废液量少,后处理费用低等优点,已成为唯一工业化的乏燃料后处理流程<sup>[2]</sup>。在Purex流程中,通过选择适当的还原反萃剂,将钚由Pu(IV)还原到不被TBP萃取的Pu(III),从而实现U、Pu分离。

近年来,以羟胺衍生物<sup>[3-8]</sup>为代表的有机无盐还原剂<sup>[9-11]</sup>以其较强的还原能力和良好的选择性引起了人们的极大关注。其中N,N-二甲基羟胺(DMHAN)是NH<sub>2</sub>OH的二取代衍生物,它能够快速将易被TBP萃取的Pu(IV)还原成不易被TBP萃取的Pu(III)<sup>[12-17]</sup>,且不引入其它杂质,克服了以往还原剂存在的不足,为实现U、Pu分离提供了条件,成为具有明显应用前景的新型还原剂。一些文献报道了与DMHAN有关的研究工作,探索了其在乏燃料后处理流程中应用的可行性,如何辉等<sup>[14,18]</sup>进行了DMHAN与Pu(IV)的反应动力学研究,获得反应的完全速率方程;在DMHAN还原反萃Pu(IV)的实验基础上,编写了相应的计算机模拟程序<sup>[18,19]</sup>。

乏燃料后处理过程的最大特征是处理的燃料具有极强的放射性,因此DMHAN的辐照稳定性就成为决定其可用性的重要因素。已有的研究<sup>[20]</sup>结果表明,在γ辐照场下,DMHAN生成的主要产物为甲

醇、甲醛、甲烷等。

Simic等<sup>[21]</sup>利用脉冲辐解技术,对不同条件下e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、·OH与羟胺类化合物的反应动力学进行研究。结果表明,·OH与未质子化的羟胺类化合物的反应速率远大于其与质子化的羟胺类化合物的反应速率;而e<sub>aq</sub><sup>-</sup>与羟胺类化合物的反应速率则表现出相反的趋势。此外,对瞬态吸收光谱中的吸收峰进行了归属,确定了·OH与NH<sub>2</sub>OH反应的瞬态产物为·NHOH, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>与NH<sub>2</sub>OH反应的瞬态产物为·NH<sub>2</sub>。

本文利用脉冲辐解技术,开展水辐解产生的初级活性粒子e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、·OH与羟胺的二取代衍生物二甲基羟胺(DMHAN)的反应动力学研究,从而为DMHAN水溶液辐解生成的瞬态产物归属和推断合理的微观反应机理奠定了基础。

### 1 实验材料与方法

#### 1.1 试剂

二甲基羟胺(中国原子能科学研究院,纯度大于99%);特丁醇(上海菲达工贸有限公司,分析纯)。配制溶液所用的水为三次重蒸水。N<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O气体为纯度大于99.99%的高纯气体。

#### 1.2 实验装置

本实验采用中国科学院上海应用物理研究所的纳秒级脉冲辐解装置。直线电子加速器能量为10MeV,脉冲宽度为5 ns,单脉冲辐射剂量为10—40Gy连续可调,时间分辨吸收光谱系统采用

第一作者:陈辉,女,1978年7月出生,2004年于贵州工业大学(现贵州大学)获得硕士学位,助理研究员

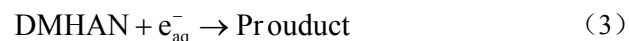
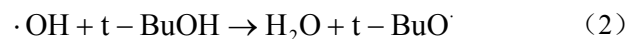
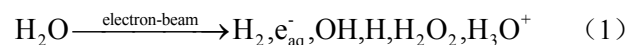
收稿日期:初稿 2009-11-09,修回 2010-01-26

300 W 氙灯为分析光源(其强度在测量期间加亮 100 倍),分析光与电子束成垂直方向透过程为 20 mm 的石英样品池,经 44 W 的单体仪分光,为 IP28 光电倍增管检测,经反馈补偿后由 HP54510B 数字示波器转换成数字信号,并记录存储于计算机中,以自编软件进行动力学数据处理<sup>[22,23]</sup>。用 N<sub>2</sub>O 饱和的 0.01 mol·L<sup>-1</sup> KSCN 水溶液<sup>[24]</sup>作为脉冲电子剂量计,在 480 nm 处取摩尔消光系数 ε<sub>[(SCN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 为 7600 mol<sup>-1</sup>·L·cm<sup>-1</sup>,选用的单脉冲电子剂量为 10 Gy。</sub>

### 1.3 实验方法

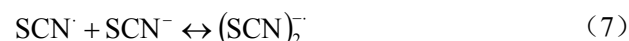
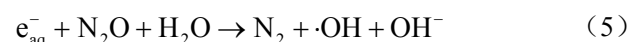
在 高能 电子 束 的 作 用 下,水 的 主 要 辐 解 产 物 是 水 合 电 子 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、自 由 基 ·OH 和 H, 三 者 的 产 额 G 值 (体 系 每 吸 收 100 eV 能 量 所 形 成 或 破 坏 的 粒 子 数<sup>[25]</sup>) 一 般 情 况 下 分 别 为 2.7、2.7 和 0.55。在 本 实 验 中,溶 剂 水 吸 收 了 绝 大 部 分 能 量,产 生 一 定 数 量 的 上 述 活 性 粒 子,并 快 速 与 溶 质 分 子 反 应,所 产 生 的 瞬 态 粒 子 如 自 由 基、不 稳 定 中 间 产 物 等 可 由 时 间 分 辨 可 见 紫 外 分 光 光 度 仪 记 录,从 而 了 解 反 应 的 中 间 产 物 以 及 推 断 合 理 的 微 观 机 理。

1.3.1 水合电子与 DMHAN 的反应 配制一定浓度的 DMHAN 水溶液,加入一定量的特丁醇,通 N<sub>2</sub> 气饱和 20 min,以除去空气中的溶解氧,进行脉冲辐解实验。经电子束脉冲辐解后,水辐解产生的氢自由基的量子产额可忽略不计<sup>[26]</sup>,羟基自由基被特丁醇清除(如式(2)所示)生成几乎无反应活性的特丁醇抽氢自由基。因此,体系中参与反应的初级活性粒子只剩下水合电子(如式(3)所示)。相对于电子脉冲所产生的活性自由基而言,溶质 DMHAN 的浓度很高,在微观反应过程中可将 DMHAN 的浓度视为恒定。因此,选取 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 最大吸收波长处的吸收强度随时间变化的衰减曲线,对其加以拟合处理,得出反应级数及其表观速率常数。改变 DMHAN 的浓度,用测得的表观速率常数对浓度作图,即可得到 DMHAN 与 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 反应的速率常数。

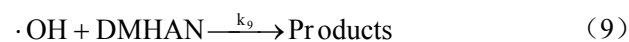


1.3.2 羟基自由基与 DMHAN 的反应 用超纯水配制一定浓度 DMHAN 的水溶液,通 N<sub>2</sub>O 气体饱和 20 min 以去除空气。H 原子能通过 N<sub>2</sub>O 发生反应(如式(4)所示)转化成·OH 自由基,而 N<sub>2</sub>O 可通过式(5)将 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 去除<sup>[27]</sup>,因此体系中参与反应的主要活性粒子是·OH 自由基。·OH 的吸收光谱在紫外

区域<sup>[28]</sup>,直接用时间分辨吸收监测·OH 衰减的变化来测定速率常数也是很困难的。因此研究·OH 动力学通常采用监测出现强吸收的反应产物的吸收变化,最典型的是采用竞争反应动力学技术<sup>[27,29]</sup>。由于·OH 与 SCN<sup>-</sup> 反应产物的吸收在实验条件容易观察到的光谱区很强,因此 SCN<sup>-</sup> 被广泛用作研究·OH 反应竞争动力学的参照反应物(竞争剂)<sup>[27]</sup>。经 N<sub>2</sub>O 饱和的体系中,KSCN 与羟基自由基发生如下反应<sup>[27,29]</sup>:



瞬态产物(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 480 nm 处有强吸收。将 DMHAN 加入到上述溶液中,DMHAN 与·OH 发生反应(9),从而减弱了(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 480 nm 处的吸收强度。



$$\text{Abs}_0(\text{SCN})_2^- / \text{Abs}(\text{SCN})_2^- = 1 + k_9 [\text{DMHAN}] / k_6 [\text{SCN}^-] \quad (10)$$

式中, Abs<sub>0</sub> 为无 DMHAN 时瞬态吸收光谱中的最大吸收强度; Abs 为加入 DMHAN 后瞬态吸收光谱中的最大吸收强度。

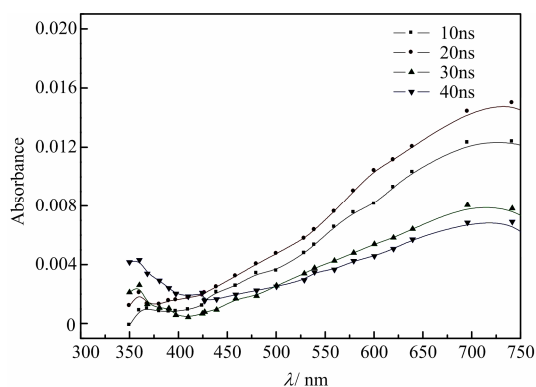
监测不同 DMHAN 浓度下的瞬态吸收光谱,以 A<sub>0</sub>/A-1 对 [DMHAN]/[SCN<sup>-</sup>] 作图得到一条直线,利用该直线的斜率及 k<sub>6</sub>=1.1×10<sup>10</sup> mol<sup>-1</sup>·L·s<sup>-1</sup><sup>[27,29,30]</sup> 即可得到 DMHAN 与·OH 反应的速率常数 k<sub>9</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水合电子与 DMHAN 的反应

2.1.1 吸收光谱 配制 5 mmol/L DMHAN 的水溶液,加入重蒸馏的特丁醇使之最终的浓度为 0.1 mol/L,通 N<sub>2</sub> 气饱和 20 min,以除去空气中的溶解氧,进行脉冲辐解实验,可得到电子脉冲不同时间后吸光率与波长的关系曲线,如图 1 所示。

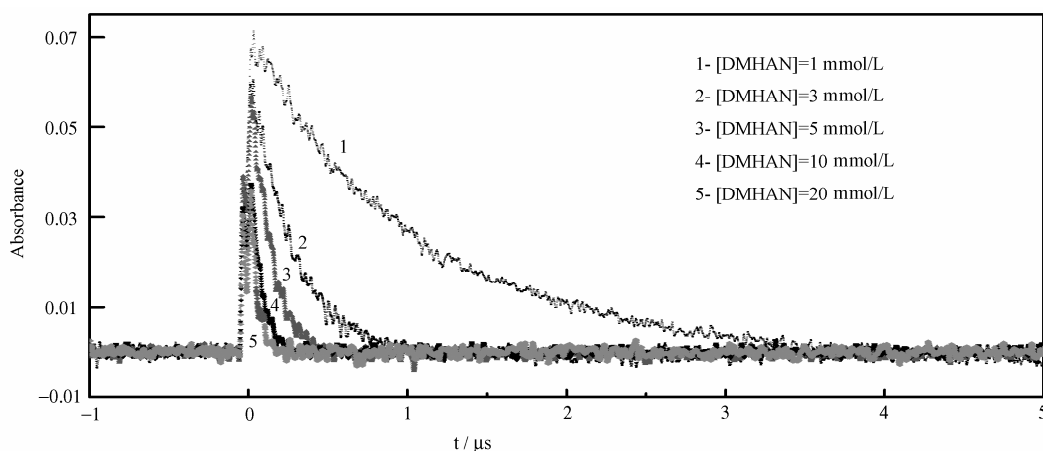
由图 1 可以看出,DMHAN 水溶液在经电子束辐照后 10 ns 在 360 nm 处出现吸收峰,在 720 nm 处出现另一吸收峰。720 nm 处的吸收在电子脉冲期间迅速生成,又迅速衰减,其衰减曲线符合一级反应动力学规律,是水合电子的特征吸收峰<sup>[30]</sup>。该体



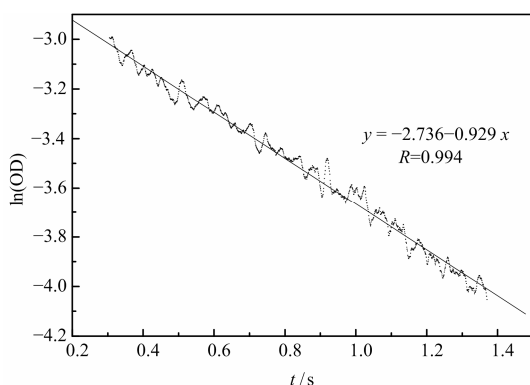
**Fig.1** Pulse radiolysis spectra of DMHAN solution saturated with  $N_2$ ,  $[DMHAN]=5\text{mmol/L}$ ;  $[t\text{-BuOH}]=0.1\text{ mol/L}$

系中只有活性粒子  $e_{aq}^-$  参与反应, 因此 360 nm 处的吸收峰可归结为溶质 DMHAN 与水合电子反应生成的中间产物的贡献。同样条件下加入特丁醇, 用  $N_2O$  气体代替  $N_2$ , 经电子束辐解后则得不到任何吸收峰, 也证实了以上吸收峰归属的正确性。

**2.1.2 反应动力学** 720 nm 处  $e_{aq}^-$  的吸收随时间的变化曲线如图 2 所示, 根据其衰减部分做反应级数拟合。由于体系中所产生的水合电子浓度远远低于溶质 DMHAN, 因此, 水合电子与 DMHAN 的反应可近似看作是准一级反应, 拟合结果见图 3, 直线斜率即为水合电子的表观衰减速率常数。



**Fig.2** The decay curves of transient species recorded at 720 nm



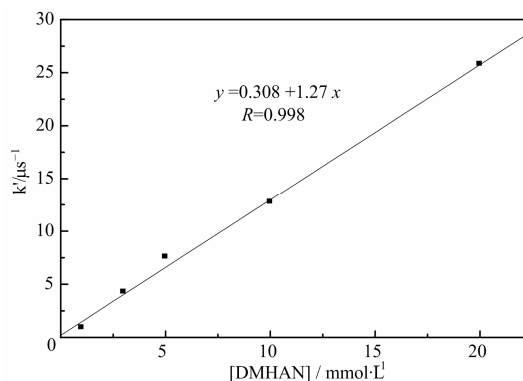
**Fig.3** The quasi-first-order reaction fit result from decaying process of  $e_{aq}^-$  with DMHAN

改变 DMHAN 的浓度, 可得到一系列水合电子表观衰减速率常数, 用表观速率常数对 DMHAN 浓度作图(见图 4), 直线斜率即为 DMHAN 与水合电子的绝对反应速率常数, 其具体数值为  $(1.3 \pm 0.04) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2.2 羟基自由基与 DMHAN 的反应

### 2.2.1 吸收光谱 配制不同浓度 DMHAN-

0.2mmol/L KSCN 的水溶液, 通  $N_2O$  气体饱和 20 min 以去除空气, 经电子脉冲辐照后得到瞬态吸收光谱如图 5。



**Fig.4** Dependence of apparent rate constants of the reaction between  $e_{aq}^-$  and DMHAN against the concentrations of DMHAN

由图 5 可以看出, 当 KSCN 水溶液中加入一定量 DMHAN 后, 由于 DMHAN 与 KSCN 竞争与  $\cdot\text{OH}$  自由基发生反应, 因此  $(\text{SCN})_2^-$  在 480nm 处的最大吸收强度减弱。

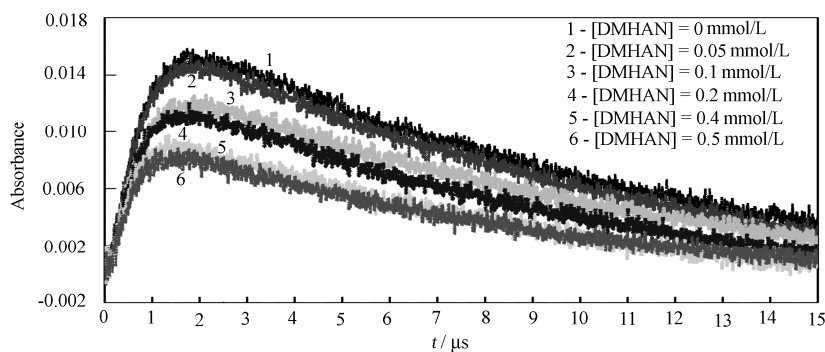


Fig.5 The build-up curves of transient species recorded at 480 nm

2.2.2 反应动力学 监测不同 DMHAN 浓度下的瞬态吸收光谱, 以  $A_0/A-1$  对  $[DMHAN]/[SCN^-]$  作图得到一条直线(图 6), 利用该直线的斜率及  $k_6$  即可得到 DMHAN 与  $\cdot OH$  反应的速率常数  $k_9$  为  $(4.5 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

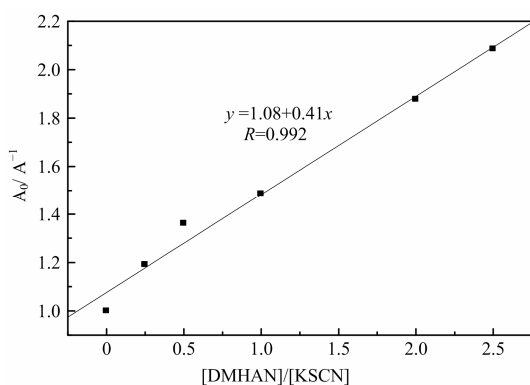


Fig.6 Competition kinetics plot for rate constant determination of hydroxyl radical reaction with DMHAN

### 3 反应机理

#### 3.1 水合电子与 DMHAN 的反应

水合电子参与反应的特点是单电子转移的过程<sup>[31]</sup>, 因此, 当  $e_{aq}^-$  与 DMHAN 发生反应时, 式 3 可以表示为:

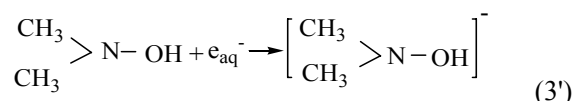


表 1 给出羟胺及其衍生物与  $e_{aq}^-$  反应的速率常数。未质子化的羟胺及其衍生物与水合电子反应的快慢由该化合物的性质所决定<sup>[32,33]</sup>。当  $\text{NH}_2\text{OH}$  中与 N 相连接的 -H 被斥电子基团 - $\text{CH}_3$  取代时, N 原子周围的电子云密度增大, 因 - $\text{CH}_3$  斥电子能力  $>$  - $\text{OCH}_3$  基团, 故  $k(\text{NH}_2\text{OH} + e_{aq}^-) > k(\text{CH}_3\text{NHOH} + e_{aq}^-)$ 。本研究结果  $k((\text{CH}_3)_2\text{NOH} + e_{aq}^-) = 1.3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} > k(\text{NH}_2\text{OH} + e_{aq}^-)$ <sup>[21]</sup>, 这一现象还有待进一步研究。

Table 1 Rate constants of reaction of  $e_{aq}^-$  with hydroxylamines in aqueous solution

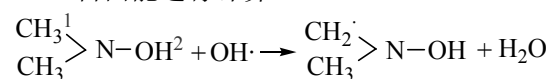
Solution	Form	pH	$k/\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ *
Hydroxylamine	$\text{NH}_2\text{OH}$	9.0	$9.2 \times 10^8$
N-Methylhydroxylamine	$\text{CH}_3\text{NHOH}$	9.0	$2.4 \times 10^8$
N,N-Dimethylhydroxylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$	9.1	$1.3 \times 10^9$ **
N,N-Diethylhydroxylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$	9.1	$2.4 \times 10^8$

Note: \* Error of value  $k$  is " $\pm 15\%$ "; \*\* this work.

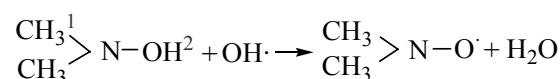
#### 3.2 羟基自由基与 DMHAN 的反应

羟基自由基与饱和有机物发生抽氢反应<sup>[21,31]</sup>。DMHAN 分子中两个甲基所含的 H 是相同的, 因此当  $\cdot OH$  与 DMHAN 发生反应时,  $\cdot OH$  只能从  $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}^2$  分子中的 - $\text{CH}_3$  和 - $\text{OH}$  (即 1、2 位置) 上抽氢。利用 GAUSS03 进行计算, 采用基态

Hartree-Fock 方法和 3-21+基组, 对可能的抽氢产物 UHF 自由能进行计算。



UHF 自由能/au: -207.26294186;



UHF 自由能/au: -207.30000636。

由于上述两个反应的初始的 UHF 自由能相同, 因此产物的 UHF 自由能越低, 该反应越易发生。由此可知, 当·OH 自由基与 DMHAN 发生抽氢反应时, DMHAN 主要在-OH 位置失去 H, 生成(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO·自由基。

**Table 2 Rate of reaction of ·OH with hydroxylamines in aqueous solution**

Solution	Species	pH	$k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$	Def.
Hydroxylamine	NH <sub>2</sub> OH	8.0	$9.5\times 10^9$	21
N,N-Dimethyl-hydroxylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NOH	9.1	$4.5\times 10^9$	This work

表 2 给出羟胺及其衍生物与·OH 反应的速率常数。本文通过对可能的抽氢产物 UHF 自由能的计算发现, 当 NH<sub>2</sub>OH 中与 N 相连的-H 被斥电子基团-CH<sub>3</sub> 取代时, ·OH 自由基攻击的中心不再是 N, 而是-OH。

#### 4 结论

本实验条件下, DMHAN 与 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、·OH 自由基反应的速率常数分别为:  $k((\text{CH}_3)_2\text{NOH}+e_{\text{aq}}^-)= (1.3\pm 0.04)\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $k((\text{CH}_3)_2\text{NOH}+\cdot\text{OH})= (4.5\pm 0.3)\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。利用 GAUSS03 进行计算, 确定了·OH 自由基与 DMHAN 反应的中间产物为 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO 自由基。

#### 参考文献

- 何建玉, 章泽甫. 核科学与工程, 2001, **21**(3): 21-28  
HE Jianyu, ZHANG Zefu. J Nucl Sci Eng, 2001, **21**(3): 21-28
- 程永钢. 火炸药, 1994, **20**(2): 43-46  
CHENG Yonggang. J Explosives and Propellants, 1994, **20**(2): 43-46
- 王锦花, 王秋云, 包伯荣, 等. 核化学与放射化学, 2006, **28**(4): 249-252  
WANG Jinhua, WANG Qiuyun, BAO Borong, *et al.* J Nucl Radiochem, 2006, **28**(4): 249-252
- 孙喜莲, 吴明红, 王锦花, 等. 上海大学学报(自然科学版), 2004, **10**(1): 67-70  
SUN Xilian, WU Minghong, WANG Jinhua, *et al.* J. SHANGHAI UNIVERSITY (Nat Sci Ed), 2004, **10**(1): 67-70
- 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 核技术, 2004, **27**(4): 301-304  
WANG Jinhua, BAO Borong, WU Minghong, *et al.* Nucl Tech, 2004, **27**(4): 301-304
- 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 核化学与放射化学, 2003, **25**(4): 244-248  
WANG Jinhua, BAO Borong, WU Minghong, *et al.* J Nucl Radiochem, 2003, **25**(4): 244-248
- 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 核化学与放射化学, 2004, **26**(1): 48-52  
WANG Jinhua, BAO Borong, WU Minghong, *et al.* J Nucl Radiochem, 2004, **26**(1): 48-52
- 王锦花, 包伯荣, 吴明红, 等. 核化学与放射化学, 2004, **26**(2): 103-107  
WANG Jinhua, BAO Borong, WU Minghong, *et al.* J Nucl Radiochem, 2004, **26**(2): 103-107
- Koltunov V S, Baranov S M. Radiokhimiya, 1993, **35**(6): 11-15
- Taylor R J, May I, Koltunov V S, *et al.* Radiochim Acta, 1998, **81**: 149-156
- Koltunov V S, Baranov S M. Organic derivatives of hydrazine and hydroxylamine in future technology of spent nuclear fuel reprocessing [A]. Systems[C]. Palais DE Congress, Versailles, France: IAEA, 1995. 577-584
- Vchiyama G, Fujine S, Hotoku S. Study for reprocessing improving separation efficiency of Np[A]. The third international conference on nuclear fuel reprocessing and waste management[C]. Sendai, Japan: Atomic Energy Society of Japan and Japan Atomic Industrial Forum, 1991, II: 723-728
- Koltunov V S, Marchenko V I. Stabilization of Pu and Np valences in purex process: problems and outlook [A]. The 5th international nuclear conference on recycling, conditioning and disposal[C]. Nice France: The French Nuclear Society and the European Nuclear Society, 1998. 425-431
- 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]. 中国原子能科学研究院, 2001, 58-71  
HE Hui. The application of N,N-dimethylhydroxylamine in the partition of plutonium/uranium and the development of the computer simulation program[D]. China Institute of Atomic Energy, 2001, 58-71
- Vchiyama G, Fujine S, Hotoku S, *et al.* Solvent Extraction'90. Japan, 1990, Part A: 675
- 何辉, 胡景妍, 张先业, 等. 原子能科学技术, 2002, **36**(2): 101-106  
HE Hui, HU Jingxin, ZHANG Xianye, *et al.* Atomic Energy Science and Technology, 2002, **36**(2): 101-106
- 吴华武, 崔秉懿. 核燃料化学工艺学. 北京: 原子能出版社, 1989. 230-231

- WU Huawu, CUI Bingyi. Nuclear fuel chemical technology. Beijing: Atomic Energy Press, 1989. 230-231
- 18 张安运, 厉凯, 何辉, 等. 应用化学, 2001, **18**(3): 180-183  
ZHANG Anyun, LI Kai, HE Hui, *et al.* Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, **18**(3): 180-183
- 19 何辉, 胡景忻, 张先业, 等. 核化学与放射化学, 2001, **23**(2): 65-71  
HE Hui, HU Jingxin, ZHANG Xianye, *et al.* Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2001, **23**(2): 65-71
- 20 王锦花. 羟胺衍生物辐解及其氧化还原反应的研究[D]. 上海大学, 2005  
WANG Jinhua. Study on radiation degradation and redox reaction of hydroxylamine derivatives [D]. Shanghai University, 2005
- 21 Simic M, Hayon E. Journal of the American Chemical Society, 1971, **93**(23): 5982-5986
- 22 Wang S L, Wang M, Sun X Y, *et al.* Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, **23**(3): 481
- 23 YAO Side, SHENG Shugang, CAI Jianghua, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 1995, **46**(1): 105-109
- 24 Buxton G V, Stuart C R J. Chem Soc Faraday Trans. 1995, **91**: 279-281
- 25 Spinks J W T, Woods R J. Introduction to Radiation Chemistry, 3rd Ed. Wiley, New York. 1990
- 26 Swallow A J. Application of pulse radiolysis to the study of aqueous organic systems. In: The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1982: 241-266
- 27 Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Phys Chem Ref Data, 1988, **17**: 513-886
- 28 Asmus K D. Sulfur-centered free radicals. In: Radioprotectors and Anticarcinogens (Nygaard O F, Simic M G, eds). New York: Academic, 1983: 23-42
- 29 Williams J A, Coopera W J, Me-zykb S P, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2002, **65**: 327-334
- 30 Jou F Y, Freeman G R J. Phys Chem, 1977, **81**: 909-915
- 31 刘东元, 吕恭序, 陈文琇. 辐射化学实验方法. 北京: 原子能出版社, 1992. 72-74  
LIU Dongyuan, LÜ Gongxu, CHEN Wenxiu. Experiment Method of Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1992. 72-74
- 32 Anbar M, Neta P. Int J Appl Radiat Isotop, 1967, **18**: 493
- 33 Simic M, Neta P, Hayon E. Int J Radiat Phys Chem, 1971, **3**: 309

### Pulse radiolysis of aqueous N, N-Dimethylhydroxylamine solutions

CHEN Hui<sup>1</sup> HE Hui<sup>1</sup> YE Guoan<sup>1</sup> FU Haiying<sup>2</sup> WU Guozhong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Institute of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

<sup>2</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**ABSTRACT** Pulse radiolysis of aqueous solution containing N-Dimethylhydroxylamine was studied under different conditions. The transient species with characteristic maximum absorption were identified and the build-up/decay time-resolved curves were recorded. The rate constant for reaction of  $\cdot\text{OH}$  radical and N, N-Dimethylhydroxylamine to form  $(\text{CH}_3)_2\text{NO}\cdot$  radical was determined to be  $(4.5\pm 0.3)\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  meanwhile the rate constant for reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  and N, N-Dimethylhydroxylamine to form  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$  radical was determined to be  $(1.3\pm 0.04)\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**KEYWORDS** N,N-Dimethylhydroxylamine, Pulse radiolysis, Transient absorption spectrum, Free radical

**CLC** TQ039