

铁离子和亚硝酸对偏二甲基胍 还原六价铈的影响

尹东光 张先业 胡景忻

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

用分光光度法研究了 Fe^{3+} 和 HNO_2 对硝酸体系中偏二甲基胍还原 Np(VI) 的影响。结果表明, Fe^{3+} 与偏二甲基胍反应生成 Fe^{2+} ; Fe^{3+} 对偏二甲基胍还原 $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ 的反应有催化作用; 在实验条件下, 当 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0.1 \text{ mmol/L}$ 时, 反应 2 h 后, 能检测到有 Np(IV) 生成; HNO_2 能与 Np(VI) 及偏二甲基胍反应, 当 HNO_2 存在于偏二甲基胍与 Np(VI) 的反应体系中时, $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ 的还原速率显著加快。

关键词 Fe^{3+} HNO_2 偏二甲基胍 铈 反应速率

在核燃料后处理过程中由于设备腐蚀有 Fe^{3+} 存在, HNO_3 辐解和元件溶解又会产生 HNO_2 。然而, 目前关于 Fe^{3+} 和 HNO_2 对偏二甲基胍还原 Np(VI) 的影响尚未见报道。我们在研究了偏二甲基胍还原 Np(VI) 的动力学^[1]基础上, 为了进一步研究偏二甲基胍在 Purex 流程中的应用, 本文采用分光光度法研究 Fe^{3+} 和 HNO_2 对硝酸体系中偏二甲基胍还原 Np(VI) 的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

^{237}Np 硝酸溶液, NpO_2 由兰州核燃料厂提供。 NpO_2 经硝酸溶解, TTA 萃取, 离子交换纯化处理得 1.0 mol/L HNO_3 的 ^{237}Np 溶液, 以二甲酚橙作指示剂, EDTA 络合滴定法测定其浓度。偏二甲基胍 $((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2)$, 航天工业总公司三院提供。硝酸、硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸铁等均为分析纯。

LAMBDA 19 UV/VIS/IR 分光光度计, 美国 PERKIN ELMER 公司出品。751 型分光光度计, 上海分析仪器厂出品。

1.2 实验方法

用电解氧化法将 Np 氧化成 Np(VI) 。电解 1 h, Np(VI) 的含量在 95% 以上。离子强度用 NaNO_3 调节。将含有一定组分的 Np(VI) (浓度为 0.1 mmol/L 量级) 硝酸溶液放入分光光度计的恒温样品池中 (光程为 1 cm), 并加入一定量的偏二甲基胍溶液, 在反应产物 Np(V) 的最

大吸收波长 981 nm 处, 连续测量反应过程中 Np(V) 的吸光度, 隔一定时间测反应体系的吸收光谱。根据反应过程中 Np(V) 的吸光度随时间的变化求出反应速率, 根据不同时间反应体系的光谱图分析反应过程中不同价态 Np 的含量变化。

2 结果和讨论

2.1 Fe^{3+} 对偏二甲基胍与 Np(VI) 反应的影响

将 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 加入含有 Fe^{3+} 的 HNO_3 溶液中, 一定时间后加入显色剂 1, 10-菲咯啉, 分光光度计测量发现在 510 nm 处有 Fe^{2+} 的特征吸收峰, 说明 Fe^{3+} 能与偏二甲基胍反应生成 Fe^{2+} 。文献[2]认为, Fe^{2+} 能将 Np(VI) 还原为 Np(V) , 也能将 Np(V) 还原为 Np(IV) 。图 1(a,

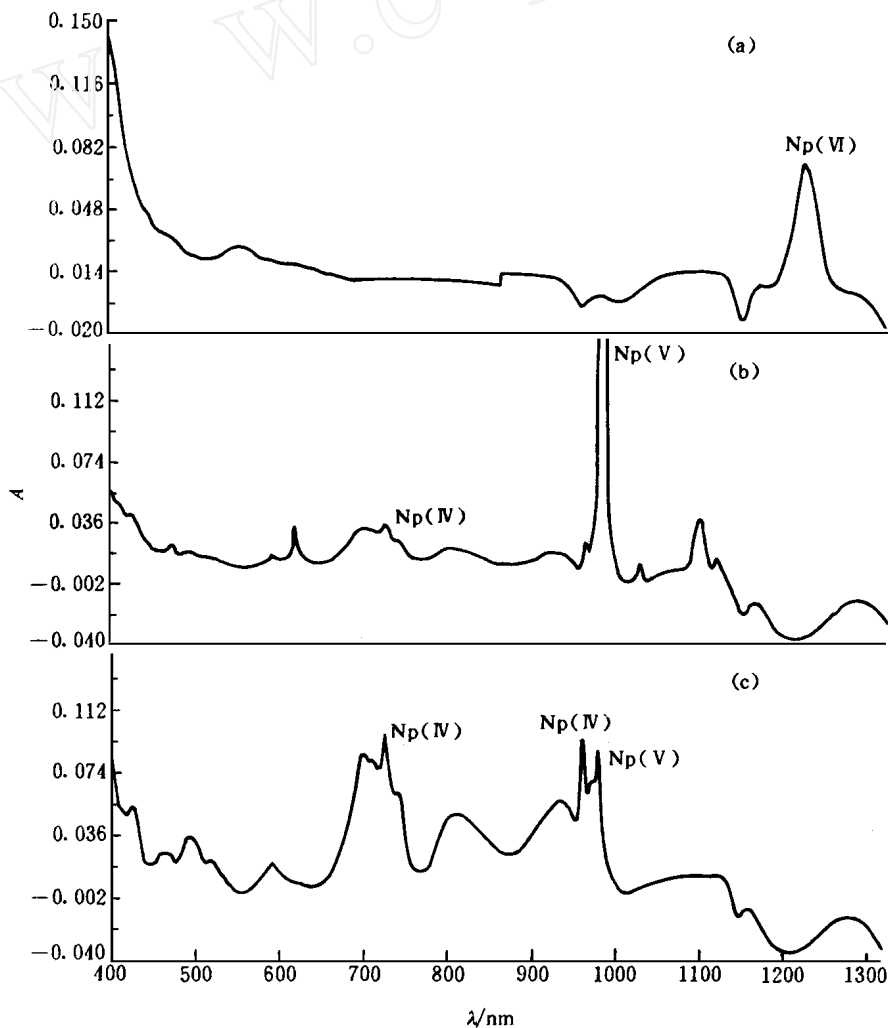


图 1 Np 在 $\text{Fe}^{3+}-(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2-\text{HNO}_3$ 体系中, 反应不同时间后的光谱图

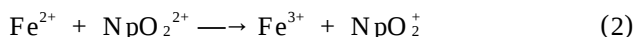
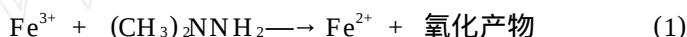
实验条件: $t = 23$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 30 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{HNO}_3} = 1.0 \text{ mol/L}$,

$c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} = 40 \text{ mmol/L}$,

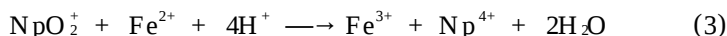
t/min : (a) — 0, (b) — 14, (c) — 100

b、c) 为 $t = 23.0$ 、 Np(VI) 、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Fe^{3+} 、 1.0 mol/L HNO_3 的混和体系中加入 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, 反应时间分别为 0、14 和 100 min 时的吸收光谱图。图 1(a) 中, 1223 nm 处的吸收峰为 Np(VI) 离子的特征吸收峰。由图 1(b) 看出, 反应进行 14 min, Np(VI) 离子的吸收峰已消失, 说明 Np(VI) 离子已被完全还原, 981 nm 处出现了 Np(V) 离子的特征吸收峰, 同时在 724 nm 处生成了 Np(IV) 离子的特征吸收峰。由图 1(c) 看出, 当反应进行 100 min 时, Np(IV) 在 724 nm 处的峰值明显增大, 而 981 nm 处 Np(V) 的吸收峰明显降低了。当 $c_{\text{HNO}_3} = 0.92 \text{ mol/L}$, $c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} = 40 \text{ mmol/L}$, $t = 15$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0.1 \text{ mmol/L}$ 时, 反应 2 h 后, 有 Np(IV) 生成, 而当 $c_{\text{Fe}^{3+}} < 0.1 \text{ mmol/L}$ 时, 2 h 内检测不出 Np(IV) 的生成。

实验测得不同 Fe^{3+} 浓度下偏二甲基胍与 Np(VI) 反应的表观速率常数, 结果列入表 1。从表 1 看出, Fe^{3+} 能加快 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 还原 $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ 的反应, 说明 Fe^{3+} 对该反应有催化作用, 其催化机理可认为:



当 Fe^{3+} 浓度超过一定值时, 能发生如下反应, 并检测到 Np(IV) :



(1)、(2) 的反应比 (3) 要快得多。

表 1 不同 Fe^{3+} 浓度下的表观速率常数 k'

$c_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	k' / min^{-1}		$c_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	k' / min^{-1}	
	15.5	21		15.5	21
0	1.39	1.71	10	2.25	3.89
1	1.41	1.78	30	-	6.59
5	2.08	3.05	50	9.02	-

注: $c_{\text{HNO}_3} = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} = 40 \text{ mmol/L}$, $I = 1.5 \text{ mol/kg}$

2.2 HNO_2 对偏二甲基胍与 Np(VI) 反应的影响

2.2.1 HNO_2 与 Np(VI) 的反应 以不同浓度 HNO_2 对 Np(VI) 进行还原, 用 A_{eq} 表示反应达到平衡时 Np(V) 的最大吸光度, A_t 表示 t 时刻 Np(V) 的吸光度。以 $\lg(A_{\text{eq}} - A_t)$ 对时间 t 作图并示于图 2。图 2 为一组不同斜率的直线, 表明 HNO_2 还原 Np(VI) 的反应为一级反应。即:

$$-\frac{d c_{\text{Np(VI)}}}{dt} = k'_{\text{Np(VI)}} \quad (4)$$

表观速率常数 $k'_{\text{Np(VI)}}$ 可以表示为 HNO_2 浓度的函数:

$$k'_{\text{Np(VI)}} = k''_{\text{Np(VI)}} c_{\text{HNO}_2}^b \quad (5)$$

$$\lg k'_{\text{Np(VI)}} = \lg k''_{\text{Np(VI)}} + b \lg c_{\text{HNO}_2} \quad (6)$$

实验求得不同 HNO_2 浓度下的表观速率常数 $k'_{\text{Np(VI)}}$, 以 $\lg k'_{\text{Np(VI)}}$ 对 $\lg c_{\text{HNO}_2}$ 作图(见图 3)为直线, 直线的斜率(b)约为 1.0。将 $k'_{\text{Np(VI)}}$ 值以及 c_{HNO_2} 代入式(6)求出表观速率常数 $k''_{\text{Np(VI)}}$, 取平均值: $k''_{\text{Np(VI)}} = 165 (\text{L/mol}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。由此得出, 在 $t = 22.5$, $I = 1.0 \text{ mol/kg}$ 条件下, HNO_2 与 Np(VI) 反

应的动力学方程为:

$$-\frac{dC_{Np(VI)}}{dt} = k_2'' C_{Np(VI)} C_{HNO_2} \quad (7)$$

实验结果 $k_2'' = 165 (\text{L/mol}) \cdot \text{min}^{-1}$ 与文献值^[3]基本一致。

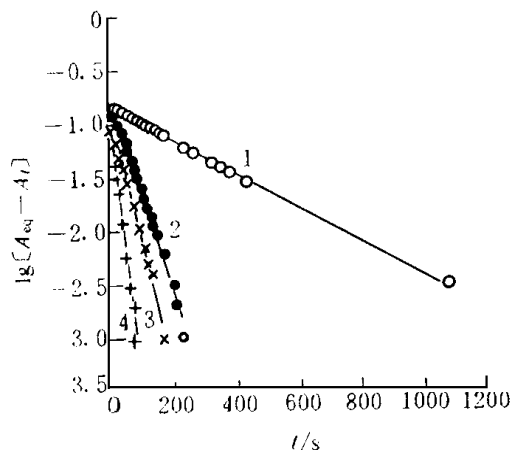


图 2 $\lg(A_{eq} - A_t)$ 与时间 t 关系图

$\lambda = 981 \text{ nm}$, $t = 22.5$, $C_{HNO_3} = 1.0 \text{ mol/L}$,

$I = 1.0 \text{ mol/kg}$; $C_{HNO_2}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:

1——2.0, 2——8.0, 3——10.0, 4——20.0

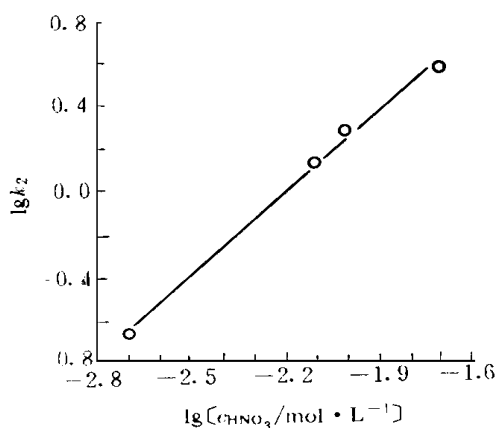


图 3 $\lg k_2''$ 与 $\lg C_{HNO_2}$ 关系图

$t = 22.5$, $C_{HNO_3} = 1.0 \text{ mol/L}$, $I = 1.0 \text{ mol/kg}$

2.2.2 HNO_2 对 $(CH_3)_2NNH_2$ 与 $Np(VI)$ 反应的影响 HNO_2 的特征吸收峰位于 371 nm , 当 $(CH_3)_2NNH_2$ 加入 HNO_2 溶液后, 371 nm 处的吸光度随时间延长而减小, 表明 HNO_2 与 $(CH_3)_2NNH_2$ 发生了反应, 消耗了还原剂 $(CH_3)_2NNH_2$, 因此有可能减弱 $(CH_3)_2NNH_2$ 对 $Np(VI)$ 的还原速率。 1.0 mmol/L $Np(VI)$ 在 0.8 mmol/L HNO_2 - 4 mmol/L $(CH_3)_2NNH_2$ - 1 mol/L HNO_3 体系中, $Np(VI)$ 还原速率结果表明, $Np(VI)$ 的还原有两个过程: 一个是非常快的快速过程, $k_3'(\text{快}) = 6.4 \text{ min}^{-1}$, 接着是一个慢过程, $k_3'(\text{慢}) = 0.096 \text{ min}^{-1}$, 前者比后者快 66 倍多。从实验中得知, 还原 90% $Np(VI)$ 需 9 s, 还原 95% $Np(VI)$ 亦只需 1.5 min, 而在相同条件下 HNO_2 或 $(CH_3)_2NNH_2$ 单独还原 $Np(VI)$ 时, 速率慢得多, 其结果比较见表 2。由表 2 可知, 当 $(CH_3)_2NNH_2$ 还原 $Np(VI)$ 时, HNO_2 的存在不仅没有减弱 $(CH_3)_2NNH_2$ 还原 $Np(VI)$ 的速率, 而且大大加快 $Np(VI)$ 的还原速率。与此同时, 还测定了该体系中 $Np(IV)$ 的含量(如表 3 所示)。从表 3 看出, 在实验时间里(0—120 min), 观测不到 $Np(IV)$ 的生成。

表 2 不同还原剂还原 90% 和 95% $Np(VI)$ 所需时间比较

还原剂及其浓度	t/min	
	90%	95%
0.8 mmol/L HNO_2 ¹⁾	29.2	37.9
4 mmol/L $(CH_3)_2NNH_2$ ¹⁾	12.5	16.3
0.8 mmol/L HNO_2 - 4 mmol/L $(CH_3)_2NNH_2$	8 s	1.5

注: $t = 22$, $C_{HNO_3} = 1.0 \text{ mol/L}$, $C_{Np(VI)} = 1.0 \text{ mmol/L}$

1) 根据相应动力学方程计算求得

表 3 N_p (IV) 含量在反应过程中的变化

t/min	$w_{\text{Np (IV)}}/\%$
0	0.24
30	0.24
120	0.26

注: $t=20$, $c(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2=40\text{ mmol/L}$, $c_{\text{HNO}_3}=1.05\text{ mol/L}$, $c_{\text{HNO}_2}=4.0\text{ mmol/L}$

研究 $\text{HNO}_2\text{-(CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 还原 $\text{N}_p(\text{VI})$ 动力学的快过程时, 以 $\lg(A_{\text{eq}}-A_t)$ 对时间 t 作图
为直线, 表明 $\text{HNO}_2\text{-(CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 还原 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应为一级反应:

$$-\frac{dC_{\text{Np(VI)}}}{dt} = k_3' C_{\text{Np(VI)}} \tag{8}$$

表观速率常数 k_3' 可表示为 HNO_2 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 浓度的函数:

$$k_3' = k_3'' c_{\text{HNO}_2}^c c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}^d \tag{9}$$

$$\lg k_3' = \lg k_3'' + c \lg c_{\text{HNO}_2} + d \lg c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} \tag{10}$$

分别固定 HNO_2 或 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 浓度, 改变 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 或 HNO_2 浓度, 求出反应的表观速率
常数 k_3' 并列入表 4。

表 4 不同 HNO_2 浓度和偏二甲基胍浓度下的表观速率常数

$c_{\text{HNO}_2}^1/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	k_3'/min^{-1}	$c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}^2/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	k_3'/min^{-1}
0.4	3.35	0.8	1.85
0.6	4.18	2.0	2.63
1.0	7.10	4.0	4.89
4.0	33.3	8.0	5.38

注: $t=21.5$, $c_{\text{HNO}_3}=1.0\text{ mol/L}$, 1) $c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}=4.0\text{ mmol/L}$ 2) $c_{\text{HNO}_2}=0.8\text{ mmol/L}$

以 $\lg k_3'$ 对 $\lg c_{\text{HNO}_2}$ 作图为直线, 直线斜率为 1.03, 则 $c=1.03 \approx 1.0$ 。

以 $\lg k_3'$ 对 $\lg c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}$ 作图得直线的斜率为 0.491, 则 $d=0.491 \approx 0.5$ 。

将 c 、 d 、 k_3' 及 c_{HNO_2} 、 $c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}$ 代入式 (10) 求出反应的表观速率常数 k_3'' , 取平均值:

$$k_3'' = 1.22 \times 10^5 (\text{L}/\text{mol})^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}。$$

由此, 得到当 $t=21.5$, $c_{\text{HNO}_3}=1.0\text{ mol/L}$, $k_3''=1.22 \times 10^5 (\text{L}/\text{mol})^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, HNO_2 和
 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 混合还原 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的动力学方程为:

$$-\frac{dC_{\text{Np(VI)}}}{dt} = k_3'' C_{\text{Np(VI)}} c_{\text{HNO}_2}^{0.5} c_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}^{0.5} \tag{11}$$

上述实验结果表明: HNO_2 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 混合还原 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应速率不仅比单独的 HNO_2
或单独的 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ ^[11] 与 $\text{N}_p(\text{VI})$ 反应速率要快得多, 且反应级数亦有不同。 HNO_2 和
 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 混合还原 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应较复杂, 可能存在的反应有: HNO_2 与 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应、
 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 与 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应、 HNO_2 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 的反应产物与 $\text{N}_p(\text{VI})$ 的反应。 HNO_2

和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 的反应产物参与还原 Np(VI) 的反应是引起反应速率显著加快的重要原因。其反应机理有待于进一步探讨。

3 结 论

(1) Fe^{3+} 可被 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 还原, Fe^{3+} 能催化 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 还原 $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ 的反应, 在本实验条件下, 当 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0.1 \text{ mmol/L}$ 时, 2 h 后能检测到 Np(IV) 生成。

(2) HNO_2 能将 Np(VI) 还原到 Np(V) , 反应速率方程为:

$$-\frac{d\text{Np(VI)}}{dt} = k_2'' \text{Np(VI)} \text{CHNO}_2$$

当 $t = 22.5$ 时, $k_2'' = 165 (\text{L/mol}) \cdot \text{min}^{-1}$

(3) 往 Np(VI) 的 HNO_3 溶液中同时加入 HNO_2 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, 能快速地将 Np(VI) 还原至 Np(V) 且检测不到 Np(IV) 的生成, 其反应速率比单独的 HNO_2 或 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 与 Np(VI) 反应速率要快得多, 其速率方程为:

$$-\frac{d\text{Np(VI)}}{dt} = k_3'' \text{Np(VI)} \text{CHNO}_2 C_{(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}^{0.5}$$

当 $t = 21.5$, $c_{\text{HNO}_3} = 1.0 \text{ mol/L}$ 时, $k_3'' = 1.22 \times 10^5 (\text{L/mol})^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- 1 尹东光, 张先业, 胡景忻. 偏二甲基胍还原六价铈的动力学研究. 核化学与放射化学, 1997, 19(3): 23
- 2 Bond WD. The Oxidation-reduction Kinetic Involved in the $\text{Np(V)} + \text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Np(IV)} + \text{Fe(III)}$ System in Nitric Acid Solutions, J Inorg Nucl Chem, 1977, 39: 1395—1402
- 3 Mary W. A Kinetic Study of the Oxidation of Nitrous Acid by Np(VI) and Am(VI) in Perchlorate Media J Inorg Nucl Chem, 1976, 38: 2059—2061

EFFECTS OF Fe^{3+} AND HNO_2 ON THE REDUCTION OF Np(VI) WITH 1, 1-DIMETHYLHYDRAZINE

Yin Dongguang Zhang Xianye Hu Jingxin

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

ABSTRACT

The effects of Fe^{3+} and HNO_2 on the reduction of Np(VI) with 1, 1-dimethylhydrazine are studied. The results show that Fe^{3+} can be reduced by 1, 1-dimethylhydrazine and Fe^{3+}

can acts as a catalyst to the reaction of Np (VI) with 1, 1-dimethylhydrazine Under the experimental conditon, Np (IV) can be produced when increasing the ferric ion concentration to 0.1 mmol/L. Nitrous acid can react with Np (VI). Its reaction rate equation can be expressed as follow s:

$$-\frac{dC_{\text{Np(VI)}}}{dt} = k''_{2\text{Np(VI)}\text{CHNO}_2}$$

where $k'' = 165 \text{ (L/mol)} \cdot \text{min}^{-1}$ at $t = 22.5$. As nitrous acid and 1, 1-dimethylhydrazine are present in the system simultaneously, the reduction of Np (VI) to Np (V) proceeds at a very high rate The rate equation is as follow s:

$$-\frac{dC_{\text{Np(VI)}}}{dt} = k'''_{3\text{Np(VI)}\text{CHNO}_2\text{C(CH}_3)_2\text{NNH}_2}^{0.5}$$

Where $k''' = 1.22 \times 10^5 \text{ (L/mol)}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ at $t = 21.5$, $\text{CHNO}_3 = 1.0 \text{ mol/L}$.

Key words Ferric ion Nitrous acid 1, 1-Dimethylhydrazine Neptunium Reaction rate

核燃料后处理研讨会在黄山召开

核化工分会核燃料后处理专业委员于 1997 年 9 月 7 日—12 日在黄山召开了“核燃料后处理研讨会”。到会代表 28 人, 分别来自核工业总公司职能部门、大学、研究院、设计院和工厂等 8 个单位。会议邀请 18 位专家就自己的最新研究成果和国内外核燃料后处理科研、生产的发展趋势作了报告, 进行了深入的讨论, 并分别举行了热门课题的座谈。

通过研讨对核燃料后处理过程主要环节的现状和发展方向有了深入的了解, 对我国后处理科研工作 and 组织工作存在的问题有了明确的认识, 对今后的研究方向提出了建设性的意见。

研讨会目的明确、准备充分、针对性强、讨论深入、学术思想活跃, 达到了预期的目的。

中国核学会核化工分会

核燃料后处理委员会主任

张先业供稿

核废物处理处置研讨会在国营 821 厂召开

1997 年 9 月 23 日—27 日, 中国核学会核化工分会核废物处理处置专业委员会主办的核废物处理处置研讨会在国营 821 厂举行。来自 8 个单位的 24 位代表在会上宣读了 18 篇报告。其内容基本反映了近年来国内外核废物治理方面最新进展。代表们重点对我国的固体废物的处理处置, 如固体废物的回取、分拣、减容技术、包装、运输、及相关标准等展开了热烈的讨论, 并提出了一些有益的建议。

会议期间, 代表们怀着浓厚的兴趣参观了 821 厂核废物处理设施, 如水力压裂、沥青固化、玻璃固化冷台架、高放废液贮罐等。

中国核学会核化工分会核废

物处理处置专业委员会主任

范显华 供稿