

文章编号: 0253-9950(2001)01-0007-06

# Fe<sup>3+</sup> 和胍的衍生物共存时对 Np( ) 还原反应的研究

黄子林, 张先业, 尹东光, 叶国安, 肖松涛, 胡景忻

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:**研究了胍的衍生物与 Fe<sup>3+</sup> 的反应对 Np( ) 还原反应速率的影响。单甲基胍, 偏二甲基胍和 2-羟基乙基胍均以较慢的速率将 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>, 在温度为 293 K 时, 其反应速率常数分别为 0.023, 0.11 和 0.45 min<sup>-1</sup>。生成的 Fe<sup>2+</sup> 能以较快的速率将 Np( ) 还原为 Np( )。导出了 Fe<sup>3+</sup> 影响 Np( ) 还原速率的关系式。

**关键词:** 单甲基胍; 偏二甲基胍; 2-羟基乙基胍; Np( ); Fe<sup>3+</sup>

**中图分类号:** O614.352; O643.1 **文献标识码:** A

在动力堆乏燃料后处理工艺中, Np 的走向不易控制, 这给 U 中 Np 的净化和处置带来困难。前苏联和中国学者进行了胍的衍生物还原 Np( ) 的动力学研究<sup>[1~8]</sup>。结果表明: 这类有机还原剂具有反应速度快, 选择性好, 不生成残留盐份等优点, 适用于从 U 或 Pu 中分离 Np。文献[7, 9, 10]发现, 一定量铁的存在会加速 Np( ) 的还原。本工作研究胍的衍生物与 Fe<sup>3+</sup> 氧化还原反应的一些影响因素, 以探索 Fe<sup>3+</sup> 加速胍衍生物还原 Np( ) 的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

UV-120-02 型分光光度计, 日本岛津制作所。

单甲基胍、偏二甲基胍, 质量分数(w)均大于 99%, 航天工业总公司三院产品; 2-羟基乙基胍, w = 90%, 工业纯, Aldrich 化学公司产品, 经标准 HCl 溶液滴定标定; Np( ) 溶液: 取适量固体 NpO<sub>2</sub> 经溶解、纯化处理, 二甲酚橙作指示剂, 用 EDTA 配合滴定标定。其它试剂皆为分析纯。

### 1.2 实验方法

在恒温条件下, 将一定量的胍的衍生物、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 加入到 10 mL 容量瓶中进行

收稿日期: 2000-02-15; 修订日期: 2000-08-31

作者简介: 黄子林(1969-), 男, 江西赣州人, 硕士, 助理研究员, 核化学化工专业

胍的衍生物与  $\text{Fe}^{3+}$  的反应。并按一定的时间间隔,定量取样。以 0.0375% 的菲绕啉为显色剂,控制  $\text{pH}=2$ ,显色 1 min,在波长  $\lambda=510\text{ nm}$  处用分光光度计测量  $\text{Fe}^{2+}$  的光密度并计算  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 胍的衍生物浓度对 $\text{Fe}^{3+}$ 还原的影响

维持  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HNO}_3$  浓度不变,测定 293 K 时,不同浓度单甲基胍在某时刻生成的  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度  $c$ 。假定起始  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为  $c_0$ ,则某一时刻的  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为  $c$ ,  $c = c_0 - c$ 。以  $\ln(c/c_0)$  对反应时间  $t$  作图并示于图 1。由图 1 得到不同斜率  $k$  的直线。表明单甲基胍还原  $\text{Fe}^{3+}$  的反应为一级反应。同样,研究偏二甲基胍和羟基乙基胍还原  $\text{Fe}^{3+}$  的动力学,其  $\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图,也得到了一系列不同斜率  $k$  的直线。表明这 2 种胍的衍生物与  $\text{Fe}^{3+}$  的反应也为一级反应。以上结果表明,所研究的胍的衍生物还原  $\text{Fe}^{3+}$  的反应为一级反应:

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = k c(\text{Fe}^{3+}) \quad (1)$$

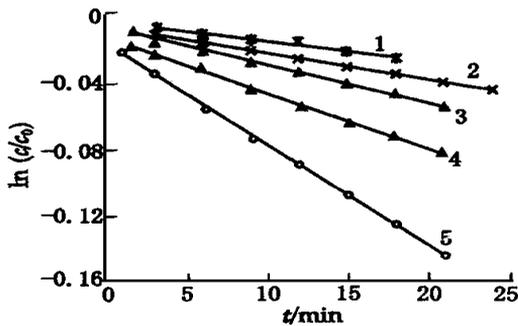


图 1 单甲基胍还原  $\text{Fe}^{3+}$  与反应时间的关系

Fig. 1 Relation of  $\ln(c/c_0)$  to reaction time for

$\text{Fe}^{3+}$  reduction by methylhydrazine

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L},$$

$$c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}, T = 293 \text{ K};$$

$$c(\text{R}) : 1 \text{ --- } 0.05 \text{ mol/L}, 2 \text{ --- } 0.075 \text{ mol/L},$$

$$3 \text{ --- } 0.10 \text{ mol/L}, 4 \text{ --- } 0.15 \text{ mol/L}, 5 \text{ --- } 0.25 \text{ mol/L}$$

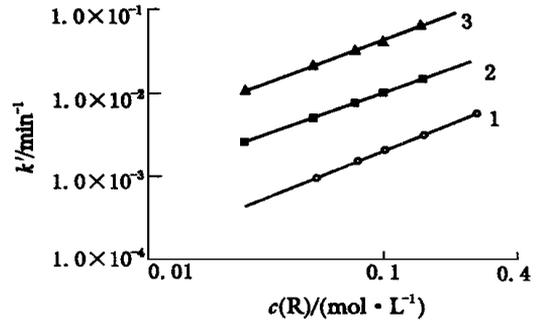


图 2  $\text{Fe}^{3+}$  的还原速率常数与胍衍生物浓度的关系

Fig. 2 Relation of  $k$  to  $c(\text{R})$  for

$\text{Fe}^{3+}$  reduction by hydrazine derivatives

$$c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}, T = 293 \text{ K};$$

1 ——单甲基胍 (monomethylhydrazine),

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L};$$

2 ——偏二甲基胍 (1,1-dimethylhydrazine),

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L};$$

3 ——2-羟基乙基胍 (2-hydroxyethylhydrazine),

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.0125 \text{ mol/L}$$

以  $k$  对  $c(\text{R})$  ( $c(\text{R})$  为胍衍生物的浓度) 作图并示于图 2。从图 2 看出,所得直线的斜率均为 1,表明该反应对  $c(\text{R})$  都是一级反应:

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = k c(\text{Fe}^{3+}) c(\text{R}),$$

$$k = \frac{k}{c(\text{R})} \quad (2)$$

### 2.2 H<sup>+</sup> 浓度对 Fe<sup>3+</sup> 还原的影响

维持 Fe<sup>3+</sup> 和胍衍生物浓度不变,改变 H<sup>+</sup> 浓度,测定不同时间和反应终了时的 Fe<sup>2+</sup> 浓度  $c$ ,以  $\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图,得到不同斜率  $k$  的直线。以  $k$  对  $c(H^+)$  作图并示于图 3。在图 3 中所得直线的斜率均约为 -1,表明该反应对  $c(H^+)$  均为负一级反应。

$$\frac{dc(Fe^{2+})}{dt} = k(Fe) \frac{c(Fe^{3+}) \cdot c(R)}{c(H^+)}$$

$$k(Fe) = k c(H^+) = k \frac{c(H^+)}{c(R)} \quad (3)$$

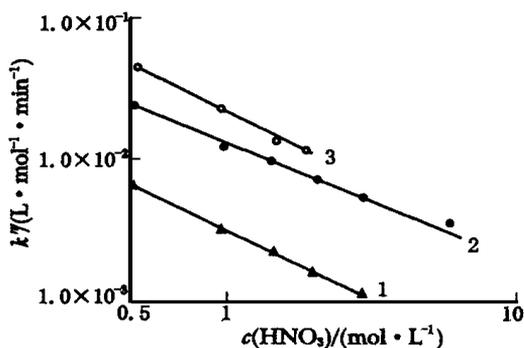


图 3 Fe<sup>3+</sup> 还原速率常数与 H<sup>+</sup> 浓度的关系

Fig. 3 Relation of  $k$  to  $c(H^+)$  for Fe<sup>3+</sup> reduction by hydrazine derivatives  
 $T = 293 \text{ K}$ ;

- 1 ——单甲基胍(monomethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.15 \text{ mol/L}$ ;
- 2 ——偏二甲基胍(1,1-dimethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.1 \text{ mol/L}$ ;
- 3 ——2-羟基乙基胍(2-hydroxyethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.0125 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.05 \text{ mol/L}$

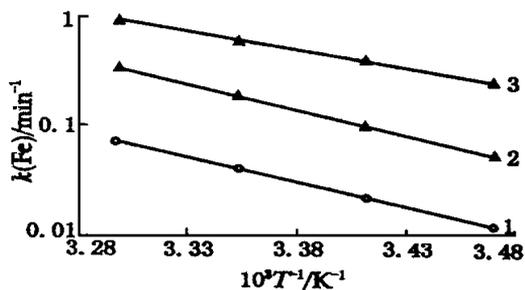


图 4 Fe<sup>3+</sup> 还原速率常数与 1/T 的关系

Fig. 4 Relation between  $k(Fe)$  and  $1/T$  for Fe<sup>3+</sup> reduction by hydrazine derivatives  
 $c(HNO_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ ;

- 1 ——单甲基胍(monomethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.05 \text{ mol/L}$ ;
- 2 ——偏二甲基胍(1,1-dimethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.1 \text{ mol/L}$ ;
- 3 ——2-羟基乙基胍(2-hydroxyethylhydrazine),  
 $c(Fe^{3+}) = 0.0125 \text{ mol/L}$ ,  $c(R) = 0.025 \text{ mol/L}$

### 2.3 温度对 Fe<sup>3+</sup> 还原的影响

不同温度条件下,维持 Fe<sup>3+</sup>,胍的衍生物和 HNO<sub>3</sub> 浓度不变,求得相应条件下的反应速率常数  $k(Fe)$ 。以  $k(Fe) \sim 1/T$  作图并示于图 4。由直线斜率求出反应活化能  $E_a$ ,并列入表 1。

### 2.4 Fe<sup>2+</sup> 生成对还原 Np( ) 的影响

根据文献[11],胍的衍生物对 Np( ) 的还原反应可表示为:



式中,R 为胍衍生物的氧化产物。其速率反应方程可表示为:

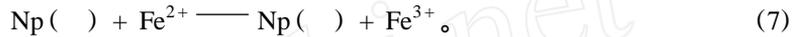
$$-\frac{dc(Np( ))}{dt} = k_1 \frac{c(Np( )) \cdot c(R)}{c(H^+)} \quad (5)$$

表 1 胍的衍生物还原  $\text{Fe}^{3+}$  反应的活化能和反应速率常数  $k(\text{Fe})$ Table 1 Activation energy and apparent rate constants  $k(\text{Fe})$  of  $\text{Fe}^{3+}$  reduction by hydrazine derivatives

还原剂 (reductants)	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k(\text{Fe}) / \text{min}^{-1}$
单甲基胍 (monomethylhydrazine)	82.9	0.023
偏二甲基胍 (1,1-dimethylhydrazine)	85.0	0.11
2-羟基乙基胍 (2-hydroxyethylhydrazine)	59.4	0.45

注 (note):  $T = 293 \text{ K}$ 

在  $\text{Fe}^{3+}$  存在时,胍的衍生物先将其还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  对  $\text{Np}(\quad)$  的还原速率很快,可认为是瞬间反应。因此,  $\text{Fe}^{3+}$  的还原反应是  $\text{Np}(\quad)$  还原反应的控制步骤。其反应式可表示为:



其反应速率方程可表示为:

$$-\frac{dc(\text{Np}(\quad))}{dt} = k(\text{Fe}) \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{R})}{c(\text{H}^+)} \quad (8)$$

这样,在  $\text{Fe}^{3+}$  和胍衍生物存在下,  $\text{Np}(\quad)$  的还原反应速率方程可以由(5), (8)式得到:

$$-\frac{dc(\text{Np}(\quad))}{dt} = k_1 \frac{c(\text{Np}(\quad)) \cdot c(\text{R})}{c(\text{H}^+)} + k(\text{Fe}) \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{R})}{c(\text{H}^+)} \quad (9)$$

当  $c(\text{Np}(\quad))$  比  $c(\text{Fe}^{3+})$ ,  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{R})$  小很多时,  $c(\text{Fe}^{3+})$ ,  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{R})$  可认为不变。令:

$$a = k_1 \frac{c(\text{R})}{c(\text{H}^+)}, \quad b = k(\text{Fe}) \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{R})}{c(\text{H}^+)}, \quad y = c(\text{Np}(\quad)),$$

得: 
$$-\frac{dy}{dt} = ay + b \quad (10)$$

根据反应条件,反应起始时 ( $t=0$ ),  $c(\text{Np}(\quad))$  的浓度为  $a_0$ , 解式(10)得:

$$y = -\frac{b}{a} + (a_0 + \frac{b}{a})e^{-at} \quad (11)$$

由式(10), (11),  $\text{Np}(\quad)$  的还原反应速率方程可表示为:

$$-\frac{dy}{dt} = a(a_0 + \frac{b}{a})e^{-at} \quad (12)$$

在  $\text{Np}(\quad)$  消耗完之前任一时刻,  $y = a_0 - c(\text{Np}(\quad))$  代入式(11)得:

$$(a_0 + \frac{b}{a})e^{-at} = (a_0 + \frac{b}{a}) - c(\text{Np}(\quad)) \quad (13)$$

对式(13)两边取对数,则有:

$$at = \ln(a_0 + \frac{b}{a}) - \ln[(a_0 + \frac{b}{a}) - c(\text{Np}(\quad))] \quad (14)$$

在不同  $\text{Fe}^{3+}$  浓度情况下,以  $\ln[(a_0 + \frac{b}{a}) - c(\text{Np}(\quad))]$  对时间  $t$  作图,可得一条直线,直线的斜率即为  $c(\text{Fe}^{3+}) = 0$  时的胍衍生物还原  $\text{Np}(\quad)$  的速率常数  $k$ 。按这个方法处理后,得到在不同  $\text{Fe}^{3+}$  浓度下的  $k$ 。以 2-羟基乙基胍为代表的实验结果列入表 3。 $k$  基本上是一常

数,与以前结果基本相符<sup>[7]</sup>。说明以上假设是合理的。为了比较,将未校正的  $k$  也列入表 2 中。由此可见, $\text{Fe}^{3+}$  首先被胍的衍生物还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,然后再还原  $\text{Np}(\text{IV})$ 。 $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  后,又可以参加反应,因此  $\text{Fe}^{3+}$  在此起催化剂的作用。本文证实,如果胍的衍生物过量于  $\text{Np}(\text{IV})$ ,并且  $\text{Fe}^{3+}$ 、胍的衍生物和  $\text{Np}(\text{IV})$  长时间共存,则  $\text{Fe}$  会使还原产物  $\text{Np}(\text{IV})$  继续还原为  $\text{Np}(\text{III})$ 。

表 2  $\text{Fe}^{3+}$  存在下 2-羟基乙基胍还原  $\text{Np}(\text{IV})$  的速率常数  $k$ Table 2 Constants  $k$  of  $\text{Np}(\text{IV})$  reduction by 2-hydroxyethylhydrazine in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$ 

$c(\text{Fe}^{3+})/(\text{mol L}^{-1})$	0	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$
$k / \text{min}^{-1}$	0.29	0.29	0.31	0.33	0.34	0.38
$k_{\text{app}} / \text{min}^{-1}$	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29

注(note):  $T = 286.5 \text{ K}$

### 3 结 论

(1) 胍的衍生物对  $\text{Fe}^{3+}$  的还原为正一级反应,对  $\text{H}^+$  为负一级反应,反应方程式可表示为: $\text{d}c(\text{Fe}^{2+})/\text{d}t = k(\text{Fe}) \cdot c(\text{R}) \cdot c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{H}^+)$ 。并测定了 3 种胍衍生物还原  $\text{Fe}^{3+}$  的速率常数  $k(\text{Fe})$  和反应活化能  $E_a$ 。

(2)  $\text{Fe}^{3+}$  能催化胍的衍生物还原  $\text{Np}(\text{IV})$  成为  $\text{Np}(\text{III})$ 。它是通过胍的衍生物还原  $\text{Fe}^{3+}$  成为  $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$  再还原  $\text{Np}(\text{IV})$ 。

### 参考文献:

- [1] KOL TUNOV V S, BARANOV S M. Kinetics and Mechanism of  $\text{Np}$  and  $\text{Pu}$  Reactions With Organic Derivatives of Hydrazine [J]. Inorg Chim Acta, 1987, 140:31.
- [2] KOL TUNOV V S, BARANOV S M. Organic Derivatives of Hydrazine and Hydroxylamine in Future Technology of Spent Nuclear Fuel Reprocessing[A]. In: Global. International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems[C]. Palais de Congres Velsailles France, 1995. 603.
- [3] KOL TUNOV V S, BARANOV S M, ZHAROVA T P. Reaction Kinetics of  $\text{Np}$  and  $\text{Pu}$  Ions With Hydrazine Derivatives. Reaction Between  $\text{Np}(\text{IV})$  and Methylhydrazine[J]. Radiokhimiya, 1987, (2):155.
- [5] 张先业,叶国安,肖松涛,等. 单甲基胍还原  $\text{Np}(\text{IV})$ . 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(3):193.
- [6] 尹东光,张先业,胡景焯. 偏二甲基胍还原  $\text{Np}(\text{IV})$  动力学研究[J]. 核化学与放射化学,1997,19(3):23.
- [7] 张先业,黄子林,肖松涛,等. 2-羟基乙基胍还原  $\text{Np}(\text{IV})$ . 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1998,32(5):433.
- [8] 张先业,黄子林,肖松涛,等. 2-羟基乙基胍还原  $\text{Np}(\text{IV})$ . Purex 流程中用于  $\text{U-Np}$  分离的初步研究[J]. 原子能科学技术,1999,33(1):8.
- [9] , , .  $\text{Np}(\text{IV})$   $\text{Pu}(\text{IV})$   $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{Pu}(\text{IV})$  2- , [J]. ,1991,(5):99.
- [10] 尹东光,张先业,胡景焯. 铁离子和亚硝酸对偏二甲基胍还原六价铈的影响[J]. 核化学与放射化学,1997,19(4):36.

[11] , , . Np( ) Pu  
Np( )  
[J]. ,1987 ,(1) :155.

## STUDY ON THE REDUCTION OF Np( ) WITH Fe<sup>3+</sup> AND HYDRAZINE DERIVATIVES

HUANG Zi-lin , ZHANG Xian-ye , YIN Dong-guang ,  
YE Guo-an , XIAO Song-tao , HU Jing-xin

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

**Abstract :** Fe<sup>3+</sup> can be slowly reduced to Fe<sup>2+</sup> by monomethylhydrazine , 1,1-dimethylhydrazine and 2-hydroxyethylhydrazine as a reductant. Apparent rate constants for the reactions are determined to be 0.023 , 0.11 and 0.45 min<sup>-1</sup> at 293 K , respectively. The resultant Fe<sup>2+</sup> ions can quickly reduce Np( ) to Np( ) and Fe<sup>2+</sup> convert to Fe<sup>3+</sup>. Fe<sup>3+</sup> ion seems to be a catalyst for reduction of Np( ). Based on experimental results , a kinetic equation of the Fe<sup>3+</sup> ion as function of the rate of Np( ) reduction is obtained.

**Key words :** monomethylhydrazine ; 1,1 - dimethylhydrazine ; 2-hydroxyethylhydrazine ;  
Np( ) ; Fe<sup>3+</sup>

### 新书介绍

#### 膜分离技术应用手册

作者:刘茉娥等编。化学工业出版社,2001年3月出版。

本书共分9章。第一章概述了各种膜分离技术的应用及发展概况;第二章详细介绍了料液预处理和膜清洗的有关情况;第三章~第九章分别介绍了膜技术在海水和苦咸水消化,纯水和超纯水生产,医疗用膜及装置,生物化工及制药工业,石化领域,气体膜分离技术,食品工业,环境工程等领域的应用状况。每章附有实例,介绍了膜及组件的选用,工艺流程布置,主要设备,操作运转情况,应用结果以及存在的问题。