

文章编号:0253-9950(2011)01-0001-05

单甲基胍还原 Np(V) 的反应动力学

李小该, 何 辉, 叶国安, 唐洪彬, 蒋德祥, 李 斌

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 用分光光度法研究了 HNO_3 介质中单甲基胍(MMH)还原 Np(V) 的动力学行为。通过考察还原剂浓度和酸度等条件对 Np(V) 动力学过程的影响, 确定了反应的动力学速率方程为 $-\text{dc}(\text{Np(V)})/\text{dt} = kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$, 在温度 $\theta=35\text{ }^\circ\text{C}$ 、离子强度为 2 mol/L 时, 反应速率常数 $k=0.00479\text{ (mol/L)}^{-1.36}/\text{min}$ 。研究了离子强度、 $c(\text{U(VI)})$ 和温度对反应的影响。结果表明, 离子强度和 $c(\text{U(VI)})$ 对反应速率无显著影响; 反应活化能为 60.43 kJ/mol , 随着温度的升高, 反应速率加快。并在此基础上推测了可能的反应机理。

关键词: 单甲基胍; Np(V) ; 反应动力学; 反应机理

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A

Kinetics of Reaction Between Methylhydrazine and Neptunium(V)

LI Xiao-gai, HE Hui, YE Guo-an, TANG Hong-bin, JIANG De-xiang, LI Bin

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

Abstract: The kinetics of redox reaction between methylhydrazine(MMH) and Np(V) in nitric acid media was studied by spectrophotometry. Based on results about the influence of MMH concentration and acidity on the reaction, the rate equation of that redox reaction is presented as $-\text{dc}(\text{Np(V)})/\text{dt} = kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$. The rate constant is $0.00479\text{ (mol/L)}^{-1.36}/\text{min}$ at $35\text{ }^\circ\text{C}$. Effects of ionic strength, $c(\text{U(VI)})$, and temperature were also investigated. The results show that ionic strength and $c(\text{U(VI)})$ have no obvious effect on the reaction but temperature has positive effect with activation energy value of 60.43 kJ/mol . The mechanism of the redox reaction was discussed.

Key words: methylhydrazine; Np(V) ; kinetics; mechanism

中国原子能科学研究院研究了以二甲基羟胺(DMHAN)作 U/Pu 分离工艺的还原剂、单甲基胍(MMH)作支持还原剂的后处理流程, 台架实验证实了能取得较好的铀、钚分离效果, 并能很好地使进入 1AP 中的大部分 Np 在铀钚分离过程(1B)中进入钚产品液(1BP)中。MMH 除了能还原原料液中的 HNO_2 外, 还可能对 Np 的价态产生

影响。为考察 MMH 对 Np 价态的影响, 张先业^[1]研究了单甲基胍还原 Np(VI) 的反应动力学, 得出了 HNO_3 体系中单甲基胍还原 Np(VI) 的动力学方程为 $-\text{dc}(\text{Np(VI)})/\text{dt} = kc(\text{Np(VI)}) \cdot c(\text{MMH})/c(\text{HNO}_3)$, 在温度为 $24\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 还原反应的速率常数 $k=61.3\text{ min}^{-1}$, 反应的活化能为 $(59.62 \pm 1.12)\text{ kJ/mol}$, 并认为当体系中有 NO_2^-

存在时, Np(VI) 还原反应速率明显加快。但对于 MMH 能否还原 Np(V) 至 Np(IV) 以及还原的速率问题, 至今尚无报道。本工作在此基础上进一步研究了 HNO_3 体系中单甲基肼还原 Np(V) 的反应动力学, 并考察了离子强度、 $c(\text{U(VI)})$ 和温度等因素对反应的影响。

1 实验

1.1 试剂和仪器

$^{237}\text{NpO}_2$, 实验室备用。实验用 Np(V) 采用已制备好的 Np(VI) 溶液^[2] 加还原剂 MMH 还原所得。单甲基肼系实验室合成, 经分析其纯度不小于 99%, 各种浓度的单甲基肼溶液在实验前配制。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 NaNO_3 等试剂均为分析纯。

SPECORD S600 UV-vis-nir 分光光度计, 上海精密仪器厂; CS501 型超级恒温水浴槽, 上海实验仪器厂。

1.2 实验方法

将一定体积的 Np(VI) 溶液和 HNO_3 等溶液定量加入到比色皿中, 之后加入预定浓度的 MMH 溶液, 开动电磁搅拌器搅拌均匀, 约几分钟后于 980.35 nm 处定时跟踪 Np(V) 的吸光度。添加的料液中 MMH 远远过量, 而且能迅速将 Np(VI) 还原至 Np(V) , 对后续 Np(V) 的还原实验并无影响, 所得测量结果即为 Np(V) 被 MMH 还原的动力学过程。

2 数据处理方法

假设反应体系对 Np(V) 为一级反应, 则该反应速率方程可表述为: $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c^m(\text{MMH})c^n(\text{H}^+)$, 体系中控制 MMH 及 H^+ 起始浓度远远大于 Np(V) 起始浓度, 则可令: $k' = kc^m(\text{MMH})c^n(\text{H}^+)$, 速率方程可简写为: $-dc(\text{Np(V)})/dt = k'c(\text{Np(V)})$ 。

实验数据采用函数拟合法处理, 以反应中 Np(V) 吸光度 A 对反应时间 t 描点作图, 如果假设成立, 则所得图像应能很好地与指数衰减函数 $y = y_0 + Ae^{-Kt}$ 拟合 (试剂空白未扣除), 拟合曲线的 K 值即为反应表观速率常数 k' 值。

3 结果与讨论

3.1 Np(V) -MMH 体系对 Np(V) 的反应级数

MMH- Np(V) 反应在 980.3 nm 处吸光度 A

与反应时间 t 的关系示于图 1。由图 1 可知, A 和 t 之间的关系能很好地与函数 $y = y_0 + Ae^{-Kt}$ 拟合, 说明上述假设正确, 即氧化还原体系对 $c(\text{Np(V)})$ 为一级反应。

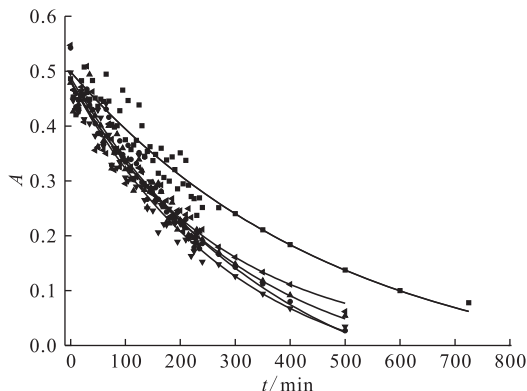


图 1 MMH- Np(V) 反应在 980.3 nm 处吸光度与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship of absorbance at 980.3 nm to the reaction time during reaction of Np(V) -methylhydrazine
 $c(\text{HNO}_3) = 0.98 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{Np(V)}) = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\theta = 35^\circ\text{C}$
 $c(\text{MMH}), \text{mol/L}$: ■—0.1, ●—0.2, ▲—0.3, ▼—0.4, ◀—0.5

3.2 Np(V) -MMH 体系对 MMH 和 H^+ 的反应级数

表观速率常数 $k' = kc^m(\text{MMH})c^n(\text{H}^+)$, 两边取对数:

$$\ln k' = \ln k + m \ln c(\text{MMH}) + n \ln c(\text{H}^+) \quad (1)$$

实验中维持其它条件不变, 只改变 $c(\text{MMH})$, 以 $\ln k'$ 对 $\ln c(\text{MMH})$ 作图, $\ln k' - \ln c(\text{MMH})$ 呈线性关系 (图 2), 所得直线斜率为 0.36, 即为 MMH 的反应级数, 即 $m = 0.36$, 这表明 Np(V) -MMH 体系对 MMH 为 0.36 级反应。同样, 实验中只改变 $c(\text{H}^+)$, 以 $\ln k'$ 对 $\ln c(\text{H}^+)$ 作图 (图 3), 所得直线斜率为 1, 即 $n = 1$, Np(V) -MMH 体系对 H^+ 浓度为一级反应。

综上所述, MMH 还原 Np(V) 的动力学速率方程可表示为:

$$-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+) \quad (2)$$

在温度 $\theta = 35^\circ\text{C}$ 、离子强度为 2 mol/L 时, 速率常数 $k = 0.00479 (\text{mol/L})^{-1.36}/\text{min}$ 。 Np(V) -MMH 反应速率常数列入表 1。

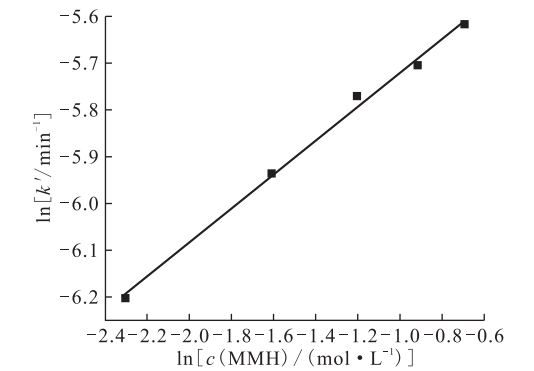


图 2 $\ln k' - \ln c(\text{MMH})$ 关系曲线
Fig. 2 Relationship curve of $\ln k' - \ln c(\text{MMH})$
 $c(\text{H}^+) = 0.98 \text{ mol/L}$, $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

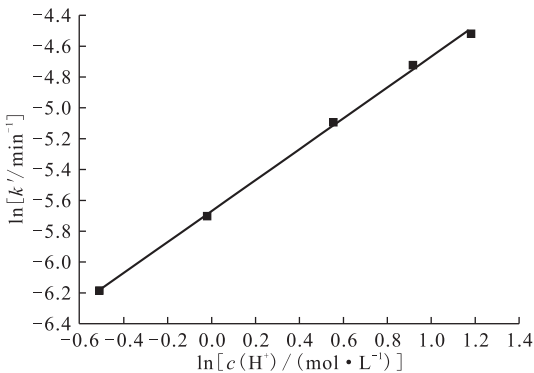


图 3 $\ln k' - \ln c(\text{H}^+)$ 关系曲线
Fig. 3 Relationship curve of $\ln k' - \ln c(\text{H}^+)$
 $c(\text{MMH}) = 0.4 \text{ mol/L}$, $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

表 1 Np(V)-MMH 反应速率常数

Table 1 Rate constant k of reaction between Np(V) and MMH			
$c(\text{MMH}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k' / min^{-1}	$k / ((\text{mol/L})^{-1.36} \cdot \text{min}^{-1})$
0.1	0.98	0.002 02	0.004 73
0.2	0.98	0.002 64	0.004 81
0.3	0.98	0.003 12	0.004 91
0.4	0.98	0.003 33	0.004 73
0.5	0.98	0.003 64	0.004 76
0.4	0.60	0.002 06	0.004 78
0.4	0.98	0.003 34	0.004 74
0.4	1.74	0.006 14	0.004 91
(0.004 79)			

注(Notes): $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 2 \text{ mol/L}$; 括号内数据为平均值(The datum in parentheses is average value)

3.3 离子强度对反应的影响

反应在 HNO_3 介质中进行,溶液中的 NO_3^- 对 Np(IV)有配位作用,并影响溶液的离子强度。铜系离子的氧化还原反应常常与离子强度有相当大的依赖关系,因此需要考虑离子强度对反应的影响。反应体系中维持 $c(\text{HNO}_3) = 0.98 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{MMH}) = 0.4 \text{ mol/L}$,加入 NaNO_3 改变体系的离子强度(I),研究 I 对氧化还原反应表观速率常数的影响,结果列于表 2。由表 2 可知,在实验条件下,离子强度 $I = 1.0 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ 范围内对表观一级反应速率常数 k' 影响不大。

表 2 不同离子强度下 Np(V)-MMH 反应的表观速率常数

Table 2 Apparent rate constants of reaction of Np(V)-MMH system at various ionic strength		
No.	$I / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k' / min^{-1}
1	1.0	0.003 23
2	2.0	0.003 21
3	3.0	0.003 29
4	4.0	0.003 37
5	5.0	0.003 18

3.4 U(VI) 浓度对反应的影响

Purex 流程中镓、钷与铀的分离是在 U(VI) 大量存在条件下进行,因此必须考虑 U(VI) 浓度对 MMH 还原 Np(V) 反应的影响。在 $c(\text{HNO}_3) = 0.98 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{MMH}) = 0.4 \text{ mol/L}$ 、 $I = 4 \text{ mol/L}$ 的条件下,研究 $c(\text{U(VI)})$ 对 Np(V) 还原反应的影响,结果列入表 3。由表 3 可知, $c(\text{U(VI)})$ 在 $0 \sim 0.69 \text{ mol/L}$ 范围内 k' 值无明显变化,说明 $c(\text{U(VI)})$ 在考察的浓度范围内对氧化还原反应无明显影响。

表 3 不同 $c(\text{U(VI)})$ 下 Np(V)-MMH 反应的表观速率常数

Table 3 Apparent rate constants of reaction of Np(V)-MMH system at various concentration of U(VI)		
No.	$c(\text{U(VI)}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k' / min^{-1}
1	0	0.003 34
2	0.17	0.003 42
3	0.35	0.003 35
4	0.52	0.003 26
5	0.69	0.003 33

3.5 温度对反应的影响

实验中维持其他条件不变,改变溶液的反应温度,在 25~65 ℃ 范围内研究温度对反应的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,随着温度的升高,反应速率加快。根据 Arrhenius 方程,求得反应的活化能为 60.43 kJ/mol。

3.6 不同还原剂还原 Np(V) 动力学参数比较

表 4 列举了不同还原剂还原 Np(V) 的反应动力学情况。Fe²⁺、U(IV) 在常温下即能较迅速地还原 Np(V);肼衍生物还原 Np(V) 的速率较慢,与 Fe²⁺、U(IV) 相比几乎可忽略。

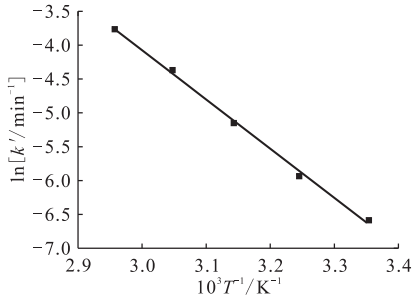


图 4 温度对 Np(V)-MMH 反应的影响

Fig. 4 Influence of temperature on Np(V)-MMH reaction

$c(\text{HNO}_3)=0.88\text{ mol/L}, c(\text{MMH})=0.4\text{ mol/L}$

表 4 不同还原剂还原 Np(V) 的动力学参数

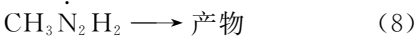
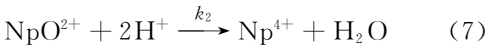
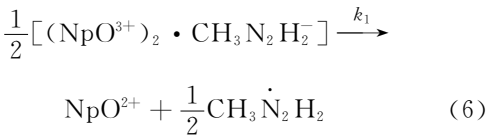
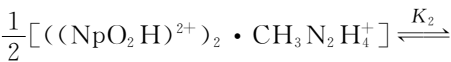
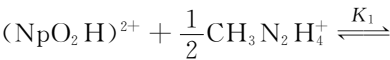
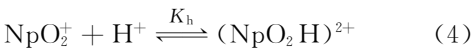
Table 4 Kinetic parameters of Np(V) reduction by various reductants

还原剂 (Reductants)	动力学方程 (Kinetic equations)	k	$E_a /$ (kJ · mol ⁻¹)	参考文献 (References)
Fe ²⁺	$-dc(\text{Np(V)})/dt=kc(\text{Np(V)})c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}^+)$	$50.7\text{ (mol/L)}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{ (25 }^\circ\text{C)}$	46.4	[3]
U(IV) *	$-dc(\text{Np(V)})/dt=k_1c(\text{Np(V)})c(\text{U(IV)})c^{3.1}(\text{HClO}_4)$ $+k_2c(\text{Np(IV)})c(\text{U(IV)})c^{3.5}(\text{HClO}_4)$	$k_1=62.4\text{ (mol/L)}^{-4.1} \cdot \text{min}^{-1}$ $k_2=1\,006.2\text{ mol/L}^{-4.5} \cdot \text{min}^{-1}$ (25 °C)	$E_1=134$ $E_2=63$	[4]
C ₆ H ₅ N ₂ H ₃	$-dc(\text{Np(V)})/dt=k_1c(\text{Np(V)})c(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_4^+)+$ $k_2c(\text{Np(V)})c(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_4^+)c^2(\text{H}^+)+$ $k_3c(\text{Np(V)})c(\text{Np(IV)})$	$k_1=5.86\times10^{-3}\text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $k_2=50\text{ (mol/L)}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ $k_3=5.75\times10^{-2}\text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (80 °C)	$E_1=35$ $E_2=88$ $E_3=74$	[5]
HOC ₂ H ₄ N ₂ H ₃	$-dc(\text{Np(V)})/dt=k_1c(\text{Np(V)})c(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4^+)+$ $k_2c(\text{Np(V)})c(\text{Np(IV)})c^{1.8}(\text{H}^+)$	$k_1=0.31\text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$ $k_2=4.04\text{ (mol/L)}^{-2.8} \cdot \text{min}^{-1}$ (80 °C)	$E_1=90$ $E_2=116$	[6]
MMH	$-dc(\text{Np(V)})/dt=kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$	$0.004\,79\text{ (mol/L)}^{-1.36} \cdot \text{min}^{-1}$ (35 °C)	60.43	本工作 (This work)

注(Note): * 为 HClO₄ 体系,其余均为 HNO₃ 体系(* is HClO₄ system, the others are HNO₃ system)

4 Np(V)-MMH 反应机理探讨

文献[7]根据 NpO₂⁺ 还原过程中电极电位的变化推测出在 NpO₂⁺ 的还原过程中先是失去一个氧原子,生成中间产物 NpO²⁺; NpO²⁺ 在酸性条件下再迅速失去一个氧原子变成裸露的 Np⁴⁺。根据此,可推测本反应的历程如下:



在酸性溶液中肼衍生物结合一个 H⁺ 主要以离子化的形式存在,式(3)为 CH₃N₂H₄⁺ 的电离平衡,为快速反应。式(4)为 NpO₂⁺ 在酸性溶液中结合一个 H⁺ 的平衡过程。

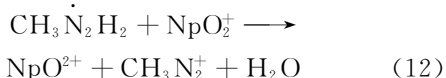
$$K_h = \frac{c((\text{NpO}_2\text{H})^{2+})}{c(\text{NpO}_2^+)c(\text{H}^+)} \quad (9)$$

式(5)中间活化络合物的形成过程,其平衡过程可表示如下:

$$K_1 = \frac{c^{0.5}(((\text{NpO}_2\text{H})^{2+})_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_4^+)}{c((\text{NpO}_2\text{H})^{2+})c^{0.5}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_4^+)} \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{c^{0.5}((\text{NpO}^{3+})_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2^-)}{c^{0.5}(((\text{NpO}_2\text{H})^{2+})_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_4^+)} \quad (11)$$

式(7)为反应中间产物 NpO^{2+} 再失去一个氧原子变为裸露的 Np^{4+} ,为中间产物的消亡过程,反应较快。式(8)为自由基反应,反应较快。生成的 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2$ 可进一步还原 Np(V) ,生成 CH_3N_2^+ , CH_3N_2^+ 经水解而得到 CH_3OH ;亦可发生分解反应。



式(6)涉及到单电子在不同离子间的转移以及 Np-O 键的断裂过程,生成中间产物 NpO^{2+} ,速度较慢,为反应的速率控制步骤,这也与前面的离子强度对反应速率的影响^[8]实验结果相吻合,进一步说明了络合物内部单电子转移为该反应速率控制步骤的可信度。

$$-dc(\text{Np(V)})/dt =$$

$$k_1 c^{0.5}((\text{NpO}^{3+})_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2^-)$$

代入 K_h 、 K_1 、 K_2 的表达式可得:

$$-dc(\text{Np(V)})/dt =$$

$$kc(\text{NpO}_2^+)c^{0.5}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3)c(\text{H}^+) \quad (15)$$

式中, $k = k_1 K_h K_1 K_2$ 。式(15)与式(2)的动力学速率方程表达式形式基本一致,说明所假设反应机理正确。

与 MMH 还原 Np(V) 的速率方程^[1]: $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c(\text{MMH})/c(\text{HNO}_3)$ 、 $k = 61.3 \text{ min}^{-1}$ ($\theta = 24^\circ\text{C}$) 相比, MMH 还原 Np(V) 的速率很慢,可忽略不计。因此采用 Np(VI) 做起始料液,来考察 MMH 还原 Np(V) 反应动力学情况完全可行,而且可避免在制备 Np(V) 时所带来的其它杂质离子的干扰。

5 结 论

(1) 本实验条件下, MMH 还原 Np(V) 反应

动力学方程为:

$$-dc(\text{Np(V)})/dt =$$

$$kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$$

在温度 $\theta = 35^\circ\text{C}$ 、离子强度 $I = 2 \text{ mol/L}$ 时,速率常数 $k = 0.00479 (\text{mol/L})^{-1.36}/\text{min}$ 。该体系下反应速率很慢,与相同条件下 MMH 还原 Np(VI) 的速率相比,可忽略不计;也远慢于常温下 Fe^{2+} 、 U(IV) 还原 Np(V) 的反应速率。

(2) 在离子强度 $I = 1.0 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{U(VI)}) = 0 \sim 0.69 \text{ mol/L}$ 范围内 k' 值无明显变化。温度升高,反应速率加快,相应的活化能为 60.43 kJ/mol 。

(3) 根据 MMH 还原 Np(V) 的动力学速率方程,推测实验条件下 MMH 还原 Np(V) 为络合物内部单电子转移的反应机理。

参考文献:

- [1] 张先业,叶国安.单甲基胂还原 Np(VI) I. 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(3):193-198.
- [2] 张安运. N,N-二乙基胂胺与 Np(VI) 和 Pu(IV) 氧化还原反应动力学和反应机理的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,1998.
- [3] Bond Y, Peterson J R. The Oxidation-Reduction Kinetics Involved in the $\text{Np(V)} + \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Np(IV)} + \text{Fe(III)}$ System in Nitric Acid Solutions[J]. J Inorg Nucl Chem, 1977, 64(3): 193.
- [4] Shastri N K, Amis A E, Wear J. Kinetics of the Reactions Between Four Valent Uranium and the Various Valence State of Neptunium[J]. J Inorg Nucl Chem, 1965, 5(1): 67.
- [5] Koltunov V S, Baranov S M, Koltunov G V. Kinetics of Reaction of Np and Pu Ions With Hydrazine Derivatives; X VIII. Reaction Between Np(V) and Hydroxyethylhydrazine[J]. Radiochem, 2005, 47(2): 168-172.
- [6] Koltunov V S, Baranov S M, Tikhonov M F. Kinetics of Reaction of Np and Pu Ions With Hydrazine Derivatives; X VII. Reaction Between Np(V) and Phenylhydrazine[J]. Radiochem, 2002, 44(3): 248-252.
- [7] 李亚东. 镆离子在酸性溶液中的氧化还原过程[J]. 核科学与工程,1994,14(2):184-186.
- [8] 邱体孝,刘锡兰. 离子强度对配合物间电子转移反应速度的影响[J]. 四川师范学院学报,1989,10(1): 44-47.