

稀硝酸体系中 N,N -二甲基羟胺与 亚硝酸反应的动力学

朱冬冬, 李传博, 郑卫芳*, 晏太红, 谢书宝, 左 臣, 石四维

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用分光光度法研究了 0.1~0.4 mol/L 稀硝酸体系中 N,N -二甲基羟胺(DMHAN)与亚硝酸的反应动力学, 包括硝酸浓度、亚硝酸浓度、二甲基羟胺浓度、离子强度、温度等条件的影响。稀硝酸体系中二甲基羟胺与亚硝酸反应的速率方程为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc^{1.26}(\text{HNO}_2)c^{0.85}(\text{DMHAN})c^{0.45}(\text{H}^+)$$

在 20 °C, 离子强度为 0.50 mol/L 时, $k = 3.09 (\text{mol/L})^{-1.56} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_a \approx 55.1 \text{ kJ/mol}$; 反应中, 亚硝酸与二甲基羟胺的表观反应计量比约为 2.5 : 1。

关键词: 二甲基羟胺; 硝酸; 亚硝酸; 反应动力学; 计量比

中图分类号: O643.12 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2016)05-0267-07

doi: 10.7538/hhx.2016.YX.2015028

Reaction Kinetics Between N,N -Dimethylhydroxylammonium Ion and Nitrous Acid in Nitric Acid

ZHU Dong-dong, LI Chuan-bo, ZHENG Wei-fang*, YAN Tai-hong,
XIE Shu-bao, ZUO Chen, SHI Si-wei

China Institute of Atom Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The reaction kinetics of N,N -dimethylhydroxylammonium ion(DMHAN) with nitrous acid were studied by spectrophotometry in 0.1-0.4 mol/L nitric acid media. Influences of temperature, ion strength, nitric acid concentration, nitrous acid concentration and DMHAN concentration were investigated. The reaction rate equation is obtained as:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc^{1.26}(\text{HNO}_2)c^{0.85}(\text{DMHAN})c^{0.45}(\text{H}^+)$$

The reaction rate constant and the reaction activation energy are $3.09 (\text{mol/L})^{-1.56} \cdot \text{s}^{-1}$ and 55.1 kJ/mol at 20 °C, $\mu = 0.50 \text{ mol/L}$, respectively. The stoichiometric ratio of nitrous acid to DMHAN is observed by 2.5 : 1.

Key words: N,N -dimethylhydroxylammonium; nitric acid; nitrous acid; reaction kinetics; stoichiometric ratio

收稿日期: 2015-04-08; 修订日期: 2015-10-26

作者简介: 朱冬冬(1989—), 男, 黑龙江铁力人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

* 通信联系人: 郑卫芳(1970—), 男, 江苏金坛人, 博士, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: wfazh@ciae.ac.cn

PUREX (plutonium uranium reduction extraction) 流程广泛地应用于乏燃料后处理, 该流程以硝酸溶液作为水相介质。由于硝酸会缓慢分解产生少量亚硝酸, 而硝酸在辐照和乏燃料溶解等过程中也会生成亚硝酸, 因此亚硝酸时刻伴随着硝酸存在于 PUREX 流程中, 并对 PUREX 流程产生重要影响。一方面, 亚硝酸的存在对流程有利, 例如可以抑制对 TBP 萃取 Pu 不利的 Pu(VI) 的生成^[1]; 但是另一方面, 亚硝酸的存在会对还原剂的用量、产品去污因子、生产安全等诸多因素产生影响。因此亚硝酸浓度的控制在 PUREX 流程应用中具有重要的意义。

早期的 PUREX 流程中使用氨基磺酸亚铁作为亚硝酸的清扫剂, 而现行改进的 PUREX 流程中使用无盐试剂如羟胺和肼作为铀的还原剂和亚硝酸的清扫剂^[2-3]。中国原子能科学研究院提出了以 *N,N*-二甲基羟胺(DMHAN)作为还原剂和以单甲基肼(MMH)作为支持还原剂的改进 PUREX 流程, 命名为 APOR (advance process based on organic reductants) 流程。在此流程中, 二甲基羟胺的行为与羟胺(HAN)类似^[4-5]: 一方面, 二甲基羟胺会与体系中的亚硝酸反应, 使体系中的亚硝酸浓度降低; 另一方面, 在一定条件下, 二甲基羟胺会与硝酸反应生成亚硝酸, 使亚硝酸的浓度增加。已有学者对二甲基羟胺进行了大量的研究, 包括二甲基羟胺辐解行为和机理^[6-7]、二甲基羟胺与各种金属离子反应的动力学研究^[8-11]、二甲基羟胺的电化学研究^[12]等。李高亮等^[13]还对二甲基羟胺与亚硝酸的反应动力学进行了研究, 二甲基羟胺与亚硝酸在高氯酸介质中的反应遵循式(1)。

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{DMHAN})c(\text{HNO}_2) \quad (1)$$

该反应与酸度和高氯酸根浓度无关; 硝酸中二甲基羟胺与亚硝酸的反应对亚硝酸为 1 级, 对二甲基羟胺为 0.54 级, 但未定量给出氢离子及离子强度的影响, 没有全面反映二甲基羟胺在实际应用中与亚硝酸的反应过程, 因此本工作结合实际需要, 对稀硝酸体系中二甲基羟胺与亚硝酸的反应动力学进行了进一步研究, 为二甲基羟胺在先进流程中安全合理的使用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中所用的硝酸、硝酸钠、高氯酸钠、亚硝

酸钠、硝酸铁、水合肼均为分析纯, 国药集团药业股份有限公司; 二甲基羟胺为中国原子能科学研究院自制, 纯度大于 98%。由于硝酸自身会分解出一定量的氮氧化物和 HNO_2 , 所以需定期煮沸, 以尽量除去硝酸溶液中的氮氧化物和 HNO_2 。其余试剂使用前未经纯化。硝酸、二甲基羟胺和水合肼的浓度使用酸碱滴定法确定, 反应过程中的亚硝酸浓度使用分光光度法确定。

Lambda 950 型紫外-可见分光光度计, 美国 Perkin Elemer 公司; G20 型自动滴定仪、T50 型自动滴定仪, 德国梅特勒-托利多公司; 智能恒温循环器, 北京德天佑科技发展有限公司。

1.2 实验方法

通过分光光度法研究硝酸体系中二甲基羟胺与亚硝酸的反应。在 20 °C 下(温度实验除外), 在 1 cm 比色皿内加入 2 mL 反应液在 371 nm 处监测比色皿内亚硝酸的吸光值变化, 以监测反应过程中亚硝酸的浓度变化。

1.3 动力学处理

可能参与反应的离子或分子有 H^+ 、 HNO_2 、DMHAN、 NO_3^- , 假设均相体系中 HNO_2 的清扫反应速率为 r , 反应速率常数为 k , 对 H^+ 、 HNO_2 、DMHAN、 NO_3^- 的反应级数分别为 a 、 b 、 c 、 d , 则有式(2)。

$$r = -k(\mu)c^a(\text{H}^+)c^b(\text{HNO}_2)c^c(\text{DMHAN})c^d(\text{NO}_3^-) \quad (2)$$

式(2)中 μ 为离子强度。在实验中采用 NaNO_3 溶液保持离子强度不变。式(2)取对数可得:

$$\lg(-r) = a\lg c(\text{H}^+) + b\lg c(\text{HNO}_2) + c\lg c(\text{DMHAN}) + d\lg c(\text{NO}_3^-) + \lg k(\mu) \quad (3)$$

令:

$$k' = a\lg c(\text{H}^+) + c\lg c(\text{DMHAN}) + d\lg c(\text{NO}_3^-) + \lg k(\mu)$$

可得式(4)。

$$\lg(-r) = b\lg c(\text{HNO}_2) + k' \quad (4)$$

在给定的温度、离子强度、DMHAN 和 HNO_3 浓度下, 改变 HNO_2 的初始浓度, 并求出对应的初始反应速率 r_0 的值, 可得 HNO_2 的反应级数 b ; 同理, 可得氢离子的反应级数 a 和二甲基羟胺的反应级数 c ; 由于使用 NaNO_3 保持溶液的离子强度时, 改变 NO_3^- 的浓度会同时改变离子强度, 因此选用 NaClO_4 代替 NaNO_3 平衡溶液的离子强度, 以观察不同 NO_3^- 浓度对反应的影响; 最后改变温度, 计算 E_a 。

1.4 亚硝酸和二甲基羟胺反应计量比的计算

在加入亚硝酸钠溶液引发反应后,当溶液吸光度下降至初始理论计算吸光度的一半左右时,加入一定体积的已知浓度的胍终止反应,分析溶液中剩余的 N,N-二甲基羟胺的浓度^[14],可得反应中消耗 N,N-二甲基羟胺的量;根据加入胍前后吸光度值的变化计算未反应的亚硝酸的浓度,以确定参与反应的亚硝酸的量。

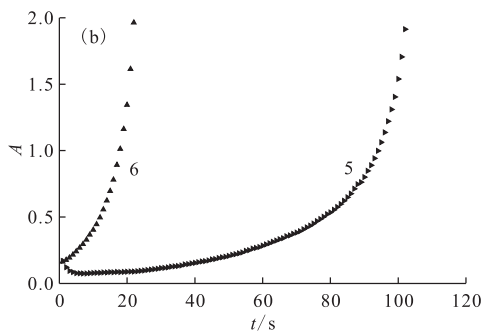
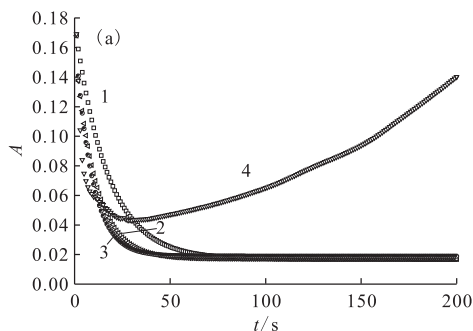
2 结果与讨论

2.1 不同硝酸浓度下亚硝酸浓度随时间的变化

图 1 为 20 °C、不同硝酸浓度情况下,亚硝酸吸光度值(A)随时间变化的曲线。从图 1 可以看出,在酸度小于等于 0.70 mol/L 时,溶液吸光度值在

200 s 内未见增加,此时溶液中的反应以亚硝酸的分解反应为主;当酸度升高时,如酸度为 1.7、2.5 mol/L 时,吸光度值 A 先降低后增加,这表明溶液中亚硝酸的分解速率先大于生成速率,而后生成速率大于分解速率;当酸度为 3.5 mol/L 时,几乎观察不到吸光度值降低,加入亚硝酸钠溶液后吸光度值迅速增加,此时溶液中的反应以亚硝酸的生成反应为主。

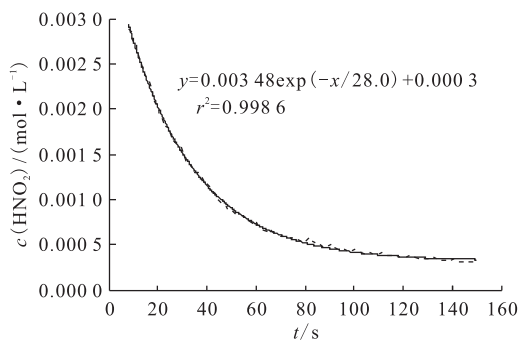
由图 1(a) 还可知,在酸度小于等于 0.70 mol/L 时,亚硝酸吸光度值随时间的变化曲线呈下降趋势,且下降速率越来越平缓,最后近似呈一直线,与指数衰减类似,因此采用指数衰减对反应的前 150 s 进行拟合,结果示于图 2。指数衰减通式可表述为式(5)。



20 °C, $\mu=4.0$ mol/L, $c_0(\text{DMHAN})=3.0 \times 10^{-2}$ mol/L, $c_0(\text{HNO}_2)=3.0 \times 10^{-3}$ mol/L
 $c(\text{H}^+)$, mol/L: 1—0.10, 2—0.40, 3—0.70, 4—1.7, 5—2.5, 6—3.5

图 1 不同条件下溶液中亚硝酸吸光度值随时间的变化

Fig. 1 Variation of absorbance of nitrous acid with time at different conditions



20 °C, $\mu=0.5$ mol/L, $c_0(\text{DMHAN})=6.0 \times 10^{-2}$ mol/L,
 $c_0(\text{HNO}_2)=3.0 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_0(\text{H}^+)=0.30$ mol/L

实线为拟合数据

图 2 二甲基羟胺与亚硝酸的反应

Fig. 2 Variation of concentration of nitrous acid with time

$$y = A_1 \exp(-B_1/x) + Y_1 \quad (5)$$

对拟合的曲线求导,即可得反应某时刻的近似反应速率 r 的值。设将亚硝酸加入比色皿后,比色皿内亚硝酸的理论初始浓度为 c_0 ,将 c_0 带入拟合式(5)中求得 t_0 的值就可以认为是反应开始的时刻。再将 t_0 带入拟合式中求导,计算得到反应初始时刻的反应速率 r_0 的值。

2.2 反应动力学方程的确定

在 20 °C 时,分别于 0.10、0.20、0.30、0.40、1.0、1.5 mol/L 的硝酸中测定了 $1.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ mol/L HNO_2 的吸光度值(A),发现不同酸度下相同浓度亚硝酸的吸光度值差异不大,依据不同酸度下相同浓度亚硝酸的平均吸光度值作图,示于图 3。由图 3 得 HNO_2 的工作曲线为 $y = 56.135x + 0.001$ 。

由于以下原因,分光光度测量在低速率的搅拌下进行:(1) 使用搅拌可以减轻扩散步骤的影

响;(2) 反应中会放出热量,使用搅拌可以加速热传递,更利于控温;(3) 考虑到引入搅拌可能加速反应的进行,因此不宜将搅拌速率设置过高。

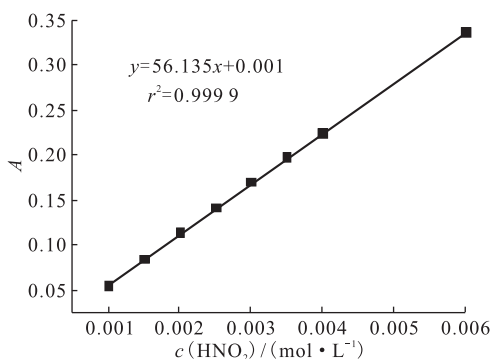
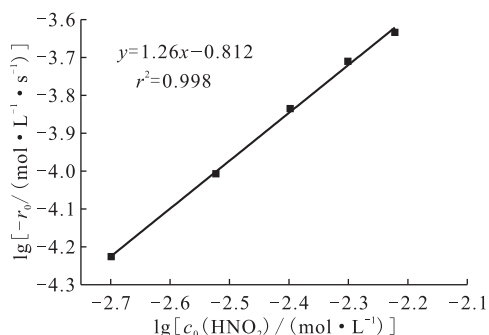


图 3 HNO₂ 的工作曲线

Fig. 3 Working curve of HNO₂

2.2.1 HNO₂、DMHAN 和 H⁺ 的反应级数 在 20 °C, 离子强度 $\mu = 0.50$ mol/L 的条件下, 改变 HNO₂ 的初始浓度, 使 $c_0(\text{HNO}_2) = 2.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ mol/L。计算后, 得到初始时刻的反应速

率 r_0 的绝对值为 $5.9 \times 10^{-5} \sim 2.3 \times 10^{-4}$ mol/(L · s), 依式(4)作 $\lg(-r_0) - \lg c_0(\text{HNO}_2)$ 图, 得图 4。由图 4 可知, HNO₂ 的反应级数近似为 1.26 级。同理, 在相同温度和离子强度下分别改变 DMHAN 和 H⁺ 的初始浓度, 求得 DMHAN 和 H⁺ 的反应级数分别为 0.85 和 0.45 级。实验中各反应物浓度列入表 1。



20 °C, $c_0(\text{H}^+) = 0.30$ mol/L,

$c_0(\text{DMHAN}) = 6.0 \times 10^{-2}$ mol/L, $\mu = 0.50$ mol/L

图 4 HNO₂ 的反应级数

Fig. 4 Reaction order with respect to HNO₂

表 1 反应级数的计算

Table 1 Reaction orders with HNO₂, H⁺ and DMHAN

变量	反应速率与变量的关系	反应级数	r	条件		
				$c_0(\text{H}^+)/$ (mol · L ⁻¹)	$10^2 c_0(\text{DMHAN})/$ (mol · L ⁻¹)	$10^3 c_0(\text{HNO}_2)/$ (mol · L ⁻¹)
$c_0(\text{HNO}_2)$	$\lg(-r_0) = 1.26 \lg c_0(\text{HNO}_2) - 0.80$	1.26	0.997	0.30	6.0	2.0~6.0
$c_0(\text{DMHAN})$	$\lg(-r_0) = 0.85 \lg c_0(\text{DMHAN}) - 2.94$	0.85	0.998	0.30	3.0~9.0	3.0
$c_0(\text{H}^+)$	$\lg(-r_0) = 0.45 \lg c_0(\text{H}^+) - 3.78$	0.45	0.993	0.10~0.40	6.0	3.0

2.2.2 NO₃⁻ 反应级数的确定 前面的实验中, 使用 NaNO₃ 溶液保持离子强度, 无法单独改变离子强度 μ 或 NO₃⁻ 浓度。因此, 在相同条件下使用 NaClO₄ 代替 NaNO₃, 观察二者反应的异同, 以确定 NO₃⁻ 是否参与反应。20 °C 下, $c_0(\text{HNO}_2) = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_0(\text{DMHAN}) = 6.0 \times 10^{-2}$ mol/L, $c_0(\text{HNO}_3) = 0.30$ mol/L, 将溶液中阴离子组成及其反应速率列入表 2。为了更加直观的看出不同离子的影响, 以 $\lg(-r_0) - \mu$ 作图, 结果示于图 5。从图 5 能明显看出: 二者趋势相同, 即离子强度越大, 反应越快; 曲线 1 和曲线 2 不但基本平行, 而且相同离子强度下, $\lg(-r_0)$ 在数值上相差仅约为 1%。这表明使用高氯酸钠代替硝酸钠维持离子强度, 会略微增加反应速率, 但反应速率的增加与溶液中高氯酸根与硝酸根的比例无关, 即在实验

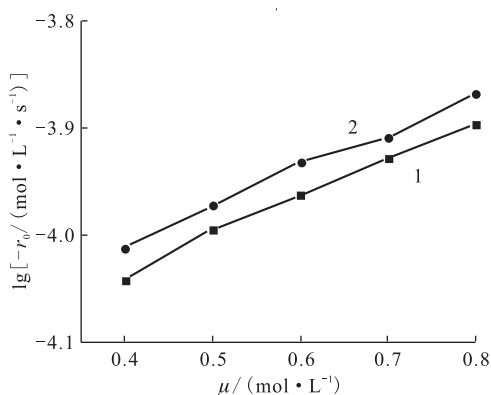
浓度范围内选用高氯酸钠或硝酸钠维持离子强度不会在本质上对反应机理造成影响。根据文献[9]的研究, 在 DMHAN-HClO₄-HNO₂ 体系中 ClO₄⁻ 不会参与亚硝酸的分解反应, 所以可以认为 NO₃⁻ 也不会参与亚硝酸的分解反应。已知二甲基羟胺、H⁺、亚硝酸的反应级数及浓度后, 依据式(3), 即可求得 $k(\mu)$ 的值, 算得 $k(\mu) = 3.09$ (mol/L)^{-1.57} · s⁻¹。

2.2.3 温度对反应的影响 得到了完整的初始反应动力学方程(即式(6))后, 依 Arrhenius 定理, 求得不同温度下反应速率常数后, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 即可求得活化能 E_a 。温度分别为 15、17.5、20、22.5、25 °C, 依式(6)计算得到反应初始时刻 k 的值, 依式(7)作图, 结果示于图 6。可得活化能 $E_a = 55.1$ kJ/mol, 温度升高, 反应速率增加。

表 2 不同离子强度下溶液的阴离子组成及其反应速率

Table 2 Constituent of anion under different ion strength and their reaction rate

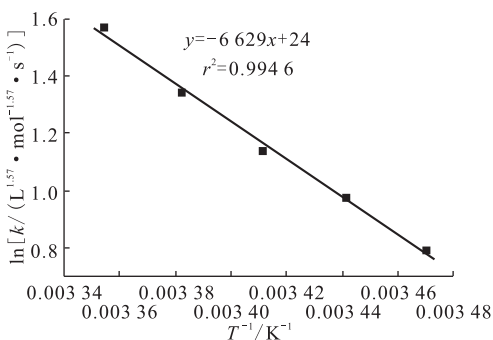
$\mu/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{NO}_3^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{ClO}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$n(\text{ClO}_4^-)/n(\text{NO}_3^-)$	$-10^4 r_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\lg(-r_0)$
0.40	0.40	0	0	0.91	-4.04
	0.36	0.04	0.11	0.97	-4.01
0.50	0.50	0	0	1.04	-4.00
	0.36	0.14	0.39	1.06	-3.97
0.60	0.60	0	0	1.09	-3.96
	0.36	0.24	0.67	1.18	-3.93
0.70	0.70	0	0	1.18	-3.93
	0.36	0.34	0.94	1.23	-3.91
0.80	0.80	0	0	1.27	-3.90
	0.36	0.44	1.22	1.32	-3.87



1—HNO₃ 和 NaNO₃, 2—HNO₃ 和 NaClO₄

图 5 不同离子强度、不同阴离子组成的反应速率

Fig. 5 Reaction rate under different ion strength and different constituent



$$c_0(\text{HNO}_2) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L,}$$

$$c_0(\text{DMHAN}) = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L,}$$

$$c_0(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L, } \mu = 0.50 \text{ mol/L}$$

图 6 温度对反应速率常数的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the reaction rate constant

$$r = -k(\mu)c^{0.45}(\text{H}^+)c^{1.26}(\text{HNO}_2)c^{0.85}(\text{DMHAN}) \quad (6)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

2.3 化学计量的测定

2.3.1 二甲基羟胺的标准曲线 二甲基羟胺可以将 Fe(III) 还原为 Fe(II), Fe(II) 会与邻菲罗林络合, 通过吸光度值就可得出二甲基羟胺的含量。依照文献[14]所述方法, 配制 6.0×10^{-6} 、 8.0×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 12×10^{-6} 、 14×10^{-6} 、 16×10^{-6} mol/L 的二甲基羟胺溶液并测量其吸光度值, 得到标准曲线示于图 7。由图 7 可知, 线性良好。

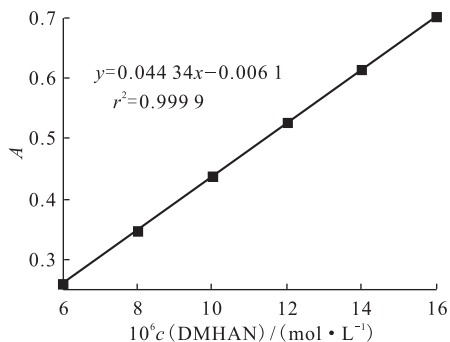
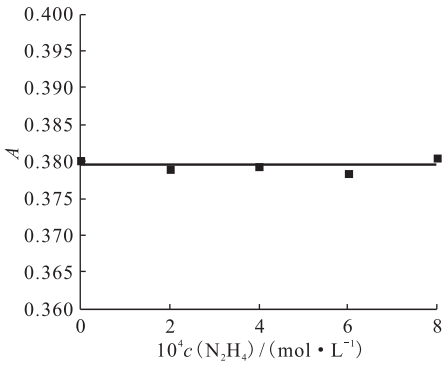


图 7 二甲基羟胺的标准曲线

Fig. 7 Working curve of DMHAN

2.3.2 胍对吸光度值的影响 由于胍与亚硝酸的反应速率明显高于甲基胍与亚硝酸的反应速率, 因此本工作使用胍代替文献[14]中的甲基胍, 以减少误差。胍浓度对测定 DMHAN 的影响结果示于图 8。由图 8 可知, $0 \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的胍不会对该方法产生影响。

2.3.3 反应计量比 在 20°C , $\mu = 0.50 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+) = 0.30 \text{ mol/L}$ 的条件下, 改变二甲基羟胺和亚硝酸的初始浓度, 然后算得反应中二者消耗量之比。实验中添加的二甲基羟胺和亚硝酸的初始浓度及算得的计量比列入表 3。表 3 数值的平均值为 2.51, 因此在 20°C , $\mu = 0.50 \text{ mol/L}$,



$c_0(\text{DMHAN}) = 8.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

图 8 肼浓度对测定 DMHAN 的影响

Fig. 8 Effect of hydrazine concentration on the determination of DMHAN

$c_0(\text{H}^+) = 0.30 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{DMHAN}) = 1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 3.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, HNO_2 和 DMHAN 体系表观反应计量比约为 2.5 : 1。

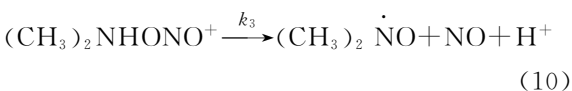
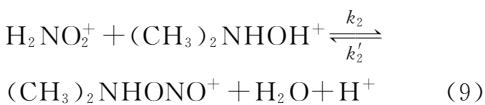
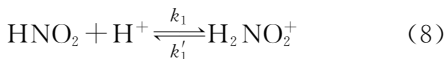
表 3 亚硝酸与二甲基羟胺消耗量之比
Table 3 Ratio of HNO_2 to DMHAN

$10^2 c_0(\text{DMHAN}) /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$10^3 c_0(\text{HNO}_2) /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	计量比		
		1	2	3
1.0	3.0	2.34	2.34	2.62
1.0	5.0	2.54	2.36	2.62
1.5	5.0	2.78	2.33	2.18
2.0	5.0	2.93	2.64	2.43

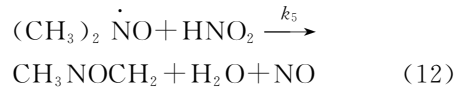
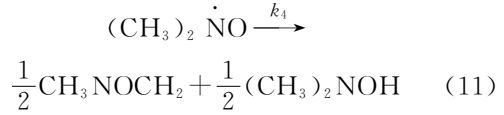
2.4 讨论

在稀硝酸体系下羟胺与亚硝酸的反应中,亚硝酸与羟胺的反应计量比为 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{HAN}) = 1 : 1$; 而本研究结果却为 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) \approx 2.5 : 1$, 这说明在稀硝酸体系中二甲基羟胺与亚硝酸的反应机理可能不同于羟胺与亚硝酸的反应机理。

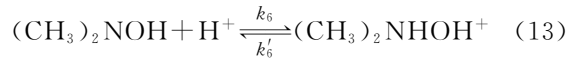
依文献[13, 15-16]的研究结果,羟胺的同系物易在反应中生成氮氧自由基,且二甲基羟胺与亚硝酸的反应产物中存在甲醇和甲醛,因此反应过程中可能发生如下反应。



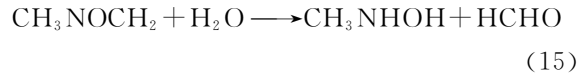
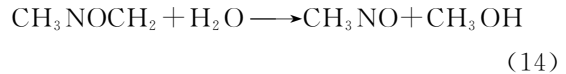
而 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}\text{O}$ 活性较高,在体系内可以发生如下反应:



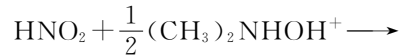
新生成的二甲基羟胺在体系内存在如下平衡:



同时,生成物 CH_3NOCH_2 可以发生如下反应:



若忽略反应式(14)与反应式(15),设反应式(11)与反应式(12)发生的比例为 $(1-x) : x$ 时 ($0 \leq x \leq 1$),则反应式(8)~(13)可写为:



反应式(16)与 x 的取值无关,则反应的实际计量比 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) = 2 : 1$ 。由于反应式(15)中又生成了羟胺的同系物单甲基羟胺,单甲基羟胺显然也会与体系中的亚硝酸反应,因此使得反应的表现计量比略有增加,达到 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) \approx 2.5 : 1$ 。当表现计量比 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) \approx 2.5 : 1$ 时,式(14)与式(15)为 $1 : 1$ 发生;依据文献[13]中甲醛与甲醇的比例,可以判断式(14)与式(15)为 $1 : 5$ 发生。

假设反应式(9)为反应的决速步,此时总反应速率 r 可表达为:

$$r = -\frac{dc(\text{HNO}_2)}{dt} =$$

$$\begin{aligned} k_2 c(\text{H}_2\text{NO}_2^+) c((\text{CH}_3)_2\text{NHOH}^+) - \\ k_2' c((\text{CH}_3)_2\text{NHONO}^+) c(\text{H}^+) \quad (17) \end{aligned}$$

此时认为反应式(8)处于平衡态,有:

$$k_1 c(\text{HNO}_2) c(\text{H}^+) = k_1' c(\text{H}_2\text{NO}_2^+) \quad (18)$$

若式(10)的反应速率远远大于式(9)的正反应速率,即 k_3 和 k_2' 远大于 k_2 ,有:

$$\begin{aligned} \frac{dc((\text{CH}_3)_2\text{NHONO}^+)}{dt} &= 0 \\ &= k_2 c(\text{H}_2\text{NO}_2^+) c((\text{CH}_3)_2\text{NHOH}^+) - \end{aligned}$$

$$\frac{k'_2 c((\text{CH}_3)_2\text{NHONO}^+) c(\text{H}^+) - k_3 c((\text{CH}_3)_2\text{NHONO}^+)}{k_1 k_2 k_3 c(\text{HNO}_2) c(\text{H}^+) c((\text{CH}_3)_2\text{NHOH}^+) - k'_1 (k'_2 c(\text{H}^+) + k_3)} \quad (19)$$

将式(18)和(19)代入式(17)中,可得:

$$\frac{dc(\text{HNO}_2)}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 c(\text{HNO}_2) c(\text{H}^+) c((\text{CH}_3)_2\text{NHOH}^+) - k'_1 (k'_2 c(\text{H}^+) + k_3)}{k_1 k_2 k_3 c(\text{HNO}_2) c(\text{H}^+) c((\text{CH}_3)_2\text{NHOH}^+) - k'_1 (k'_2 c(\text{H}^+) + k_3)} \quad (20)$$

因此,该反应对二甲基羟胺和亚硝酸而言,均应为1级反应。目前二甲基羟胺在硝酸、亚硝酸体系中的研究仍较为有限,其真实反应机理需进一步研究。如果式(20)推导正确,则本文结果与文献[13]存在一定差异,这可能是由实验条件不同引起。首先,式(11)与式(12)发生的比例虽然不会影响式(16)的化学计量数,但会改变体系中二甲基羟胺的浓度,实验条件不同使得式(11)与式(12)发生的比例改变,使反应速率改变,影响表观动力学;其次,中间产物 CH_3NOCH_2 存在式(14)与式(15)的竞争反应,改变实验条件也会改变式(14)与式(15)发生的比例,式(15)中生成的单甲基羟胺也会与体系中的亚硝酸反应,当表观计量比 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) \approx 2.5 : 1$ 时,式(14)与式(15)近似 $1 : 1$ 发生,而依据文献[13]中甲醛与甲醇的比例,可以判断式(14)与式(15)为 $1 : 5$ 发生。由式(16)可知,反应式(8)~(13)的实际计量比 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) = 2 : 1$,但由于中间产物 CH_3NOCH_2 存在式(14)与式(15)的竞争反应,反应式(15)中又生成了可以与亚硝酸反应的单甲基羟胺,因此使得反应的表观计量比略有增加,达到 $n(\text{HNO}_2) : n(\text{DMHAN}) \approx 2.5 : 1$;又因式(14)与式(15)发生的比例难以定量,因此使得表3的数据出现一定的涨落,计量比数值在 $2.18 \sim 2.93$ 。

3 结论

采用分光光度法研究了稀硝酸体系下 N,N -二甲基羟胺与亚硝酸的反应动力学,得到的反应动力学方程式如下:

$r = -k(\mu)c^{0.45}(\text{H}^+)c^{1.26}(\text{HNO}_2)c^{0.85}(\text{DMHAN})$
硝酸根不参与反应。在 20°C , $c_0(\text{H}^+) = 0.30 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c_0(\text{DMHAN}) = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $\mu = 0.50 \text{ mol/L}$ 时, $k(\mu) = 3.09 (\text{mol/L})^{-1.56} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应活化能 $E_a = 55.1 \text{ kJ/mol}$ 。反应中 HNO_2 与 DMHAN 反应的表观计量比约为 $2.5 : 1$ 。该结果为后处理流程中实现

对亚硝酸的合理控制提供了参考数据。

参考文献:

- [1] 黄钟. 后处理的历史、现状和发展前景[M]. 北京:核科学技术情报研究所,1999.
- [2] 于恩江,黄怀安,周兴权,等. 硝酸羟胺在动力堆乏燃料后处理流程钚线第三循环中的应用[J]. 原子能科学技术,1993,27(5):451-457.
- [3] Takahiro I, Nobuharu S, Makoto I, et al. Active test of purification facility at rokkasho reprocessing plant[C] // Proceedings of Global 2009, Paris, France, Paper 9214: 206-213.
- [4] Gowland R J, Stedman G. Kinetic and product studies on the decomposition of hydroxylamine in nitric acid[J]. Inorg Nucl Chem, 1981, 43: 2859-2862.
- [5] Bennett M R, Brown G M, Maya L, et al. Oxidation of hydroxylamine by nitrous and nitric acids[J]. Inorg Chem, 1982, 21(6): 2461-2468.
- [6] 陈辉. N,N -二甲基羟胺、甲基胍辐解行为和机理研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2010.
- [7] 王锦花. 羟胺衍生物辐解及其氧化还原反应的研究[D]. 上海:上海大学,2005.
- [8] Koltunov V S, Baranov S M. Reaction kinetics of Np and Pu ions with hydroxylamine derivatives[J]. Radiokhimiya, 1993, 35(4): 54-62; 63-71; 85-91.
- [9] 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]. 北京:中国原子能科学研究院,2001.
- [10] 张安运,厉凯,何辉,等. N,N -二甲基羟胺与 $V(V)$ 氧化还原反应动力学及机理研究[J]. 应用化学,2001,18:180-183.
- [11] 李小该,何辉,叶国安,等. 二甲基羟胺还原 Np(V) 的反应动力学[J]. 核化学与放射化学,2010,32(5): 262-267.
- [12] 张虎,叶国安,李丽,等. 电化学调价制备 2AF I : 二甲基羟胺和甲基胍的电解氧化[J]. 核化学与放射化学,2010,32(2):76-83.
- [13] 李高亮,何辉. N,N -二甲基羟胺与 HNO_2 反应动力学[J]. 应用化学,2010,27(8):916-923.
- [14] 李传博,刘金平,晏太红,等. PUREX 流程中二甲基羟胺与甲基胍的分析[J]. 核化学与放射化学,2011, 33(5):268-273.
- [15] 张安运. N,N -二乙基羟胺与 Np(V) 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.
- [16] 李小该. IPOR 流程 1B 槽中铀的走向行为研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2009.