

文章编号:0253-9950(2009)04-0198-04

高氯酸介质中单甲基胍与亚硝酸的反应动力学

魏艳,王辉,潘永军,丛海峰,矫海洋,贾永芬,郑卫芳

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高氯酸介质中单甲基胍(MMH)与亚硝酸(HNO₂)的反应,建立了单甲基胍与亚硝酸的反应速率方程式。高氯酸介质中 HNO₂ 和 MMH 反应的速率方程如下:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{H}^+)^{0.9}c(\text{MMH})^{1.1}c(\text{HNO}_2)$$

温度 4.5 °C, c₀(ClO₄⁻) = 0.50 mol/L 时,反应速率常数 k = (46.0 ± 2.7) L²/(mol² · s),该反应的活化能 E_a = (42.4 ± 0.1) kJ/mol。以上研究结果表明,在高氯酸介质中,单甲基胍与亚硝酸能很快反应,提高酸度、增大单甲基胍浓度均有利于亚硝酸的还原。

关键词:高氯酸;单甲基胍;亚硝酸;反应动力学

中图分类号:O643.12 文献标志码:A

Reaction Kinetics of Monomethylhydrazine With Nitrous Acid in Perchloric Acid Solution

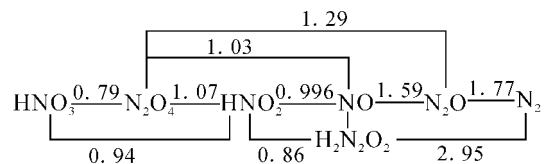
WEI Yan, WANG Hui, PAN Yong-jun, CONG Hai-feng, JIAO Hai-yang, JIA Yong-fen, ZHENG Wei-fang

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

Abstract: The oxidation of monomethylhydrazine(MMH) by nitrous acid was researched in perchloric acid solution with spectrophotometry. The rate equation has been determined as follows: $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{H}^+)^{0.9}c(\text{MMH})^{1.1}c(\text{HNO}_2)$, k is $(46.0 \pm 2.7) \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ with the initial perchlorate concentration of 0.50 mol/L at the temperature of 4.5 °C. The corresponding activation energy of the reaction is $(42.4 \pm 0.1) \text{ kJ/mol}$. The results indicate that oxidation of mono-methylhydrazine(MMH) by nitrous acid is fast. The higher concentration of MMH can accelerate the reduction process of nitrous acid. Higher acidity can also speed up the reduction of nitrous acid.

Key words: perchloric acid; mono-methylhydrazine; nitrous acid; reaction kinetics

在 Purex 流程中,元件的溶解会产生相当量的亚硝酸,萃取体系中的 NO₃⁻ 受到强辐射,发生辐解也会生成亚硝酸,还有一些氧化还原反应需要引入或者产生亚硝酸^[1-2]。酸性水溶液中 HNO₂ 的氧化还原电位如下^[3]:



单位(Unit): V

由 HNO_2 的氧化还原电位可知, HNO_2 各电对的电位与铈的各对离子之间的电位非常接近。在实际工艺中, 将三价铈调到四价, 通常所用的试剂为亚硝酸钠, 利用的就是亚硝酸的氧化性质。

Purex 流程铈铀分离阶段使用还原剂将四价铈还原为不被萃取的三价铈。此时, 体系中亚硝酸的氧化性将消耗还原剂从而影响铈铀分离。为去除亚硝酸, 并稳定水相中的 $\text{Pu}(\text{III})$, 流程中一般会加入一定量的支持还原剂。目前, 中国原子能科学研究院后处理工艺选用胍的衍生物^[4]单甲基胍(MMH)作为支持还原剂, 它与亚硝酸的反应性能尚未见文献报道。因此, 本工作拟研究 MMH 与 HNO_2 的反应动力学, 旨在为 MMH 在后处理工艺流程中的应用提供基础数据。硝酸介质中 NO_3^- 的存在有可能对 HNO_2 和 MMH 的反应产生影响, 为此, 本工作首先考察 HClO_4 介质中 HNO_2 和 MMH 反应的动力学。

1 实验部分

由于 MMH 与亚硝酸的反应速度非常快, 研究动力学的一般方法在研究该反应时受到限制。为了使该反应的变化能够进行测量, 本实验在低温下进行。

1.1 实验试剂

无水单甲基胍, 纯度为 98.7%, 航天工业总公司三院产品; 各种浓度甲基胍水溶液用盐酸 pH 滴定法测定; 各种浓度的 HNO_2 溶液系实验时将 NaNO_2 加入到高氯酸溶液中配制; 其余试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

Lambda 20 UV-VIS-NIR 分光光度计, 美国 Perkin Elemer 公司; DC-1020 型低温恒温水浴槽, 宁波新芝生物科技公司。

1.3 动力学实验方法

本实验将各种反应料液在实验温度下恒温 30 min(实验温度为 4.5 °C, 考察温度影响的实验除外), 然后取小体积反应液在比色皿中快速搅拌混合(反应物浓度根据计算加入量确定), 于 371 nm 处^[5-6]测定溶液中 HNO_2 的吸光度 A , 根据 $A-t$ 曲线确定反应进行的程度。

2 动力学处理

假设在 MMH- HNO_2 均相体系中, 反应对 HNO_2 , H^+ 和 MMH 浓度的级数分别为 m , n 和

r , 则其动力学速率表达式为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc^m(\text{HNO}_2)c^n(\text{H}^+)c^r(\text{MMH}). \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数。实验中, 若溶液中 H^+ 和 MMH 的浓度大大超过 HNO_2 的浓度, 则反应中消耗 H^+ 和 MMH 的量就可以忽略, 可认为其浓度保持不变。假设反应对 HNO_2 为一级反应, 即 $m=1$, 则(1)式可表示为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = k'c(\text{HNO}_2). \quad (2)$$

$$\text{这里: } k' = kc^n(\text{H}^+)c^r(\text{MMH}). \quad (3)$$

对(2)式积分, 并整理得:

$$\ln c(\text{HNO}_2) = -k't + \ln c_0(\text{HNO}_2). \quad (4)$$

根据 Lambert-Beer 定律, (4)式可表示为:

$$\ln[(A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)] = -k't. \quad (5)$$

式中, A 为反应液任时刻的吸光度, A_0 为反应液的初始吸光度, A_∞ 为反应结束 t_∞ 时溶液的吸光度。据(5)式, 若 MMH- HNO_2 反应对 $c(\text{HNO}_2)$ 为一级反应, 则以 $\ln[(A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 对 t 作图得到一条直线, 由直线的斜率即可得表观速率常数 k' 。但如果 H^+ 和 MMH 的浓度不能大大超过 HNO_2 的浓度, 则该直线会出现弯曲。

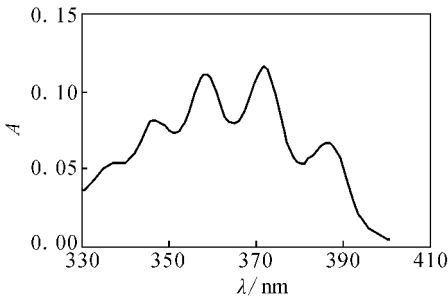
由(3)式可知, 保持酸度等其它初始条件不变, 单独改变 MMH 的初始浓度, 求得不同 $c(\text{MMH})$ 下对应的 k' , 以 $\ln k'$ 对 $\ln c(\text{MMH})$ 作图就能求出反应对 MMH 的级数 r 。反应对其它反应物的级数也可由类似方法求出。

3 结果与讨论

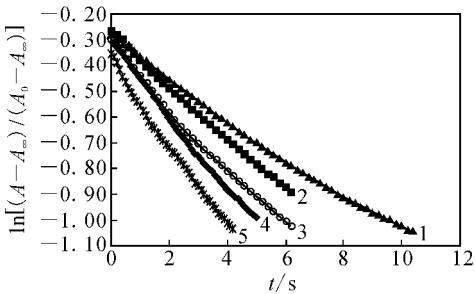
高氯酸介质中, HNO_2 的吸收光谱示于图 1。由图 1 可知, 高氯酸溶液中, HNO_2 在 371 nm 处有最大吸收峰。实验结果表明: HNO_2 在 $5 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3}$ mol/L 内在高氯酸介质中严格遵守 Lambert-Beer 定律, 且浓度低于 4 mol/L 的 ClO_4^- 对 HNO_2 的测量没有影响(ClO_4^- 在 371 nm 处无吸收), 所以本实验通过跟踪 371 nm 处吸光度随时间的变化来研究反应动力学。

3.1 反应对 HNO_2 级数的确定

本工作采用积分法求反应级数。在 4.5 °C 时, 保持 $c_0(\text{H}^+) = 0.10$ mol/L, $c_0(\text{HNO}_2) = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L 起始浓度一定, 加入计算量的 NaClO_4 调节 $c_0(\text{ClO}_4^-) = 0.50$ mol/L, 在 $c_0(\text{MMH})$ 分别为 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 mmol/L 条件下, 通过记录反应体系在不同

图 1 HNO₂ 的 UV-VIS 光谱Fig. 1 Ultraviolet-visible spectrum of HNO₂

时间下的吸光度研究了 MMH 与 HNO₂ 的反应。以 $\ln[(A-A_\infty)/(A_0-A_\infty)]$ 对 t 作图, 示于图 2。从图 2 可以看出, 反应开始时, $\ln[(A-A_\infty)/(A_0-A_\infty)]$ 与 t 之间呈良好的线性关系, 这表明反应对 HNO₂ 是一级反应。从直线斜率可以求出该反应条件下的表观速率常数 k' 。

图 2 $\ln[(A-A_\infty)/(A_0-A_\infty)]$ 和 t 的关系Fig. 2 Relationship between $\ln[(A-A_\infty)/(A_0-A_\infty)]$ and t 4.5 °C, $c_0(\text{HClO}_4)=0.10 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2)=2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $c_0(\text{MMH})$, mmol/L: 1—0.20, 2—0.25,

3—0.30, 4—0.35, 5—0.40

3.2 反应对 MMH 级数的确定

保持 $c_0(\text{ClO}_4^-)=0.50 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+)=0.10 \text{ mol/L}$ 以及温度 4.5 °C 等条件不变, 单独改变 $c_0(\text{MMH})$, 求出不同单甲基胍初始浓度下反应对 HNO₂ 的表观反应速率常数 k' , 以 $\ln k'$ 对 $\ln c_0(\text{MMH})$ 作图得图 3。图 3 表明, $\ln k'$ 与 $\ln c_0(\text{MMH})$ 呈直线关系, 直线的斜率是 1.1, 即反应对 MMH 的级数为 1.1。

3.3 反应对 H⁺ 级数的确定

在 $c_0(\text{ClO}_4^-)=0.50 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{MMH})=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 和 $c_0(\text{HNO}_2)=2.0 \times$

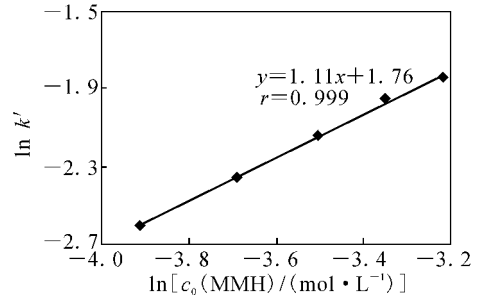
图 3 $\ln k'$ 和 $\ln c_0(\text{MMH})$ 的关系

Fig. 3 Relationship between

 $\ln k'$ and $\ln c_0(\text{MMH})$ 4.5 °C, $c_0(\text{HClO}_4)=0.10 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2)=2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

10^{-3} mol/L 时, 改变 H⁺ 浓度, 求出相应的表观速率常数 k' , 以 $\ln k'$ 对 $\ln c_0(\text{H}^+)$ 作图得图 4。结果表明, $\ln c_0(\text{H}^+)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系, 直线的斜率是 0.9, 即反应对 H⁺ 的级数为 0.9。

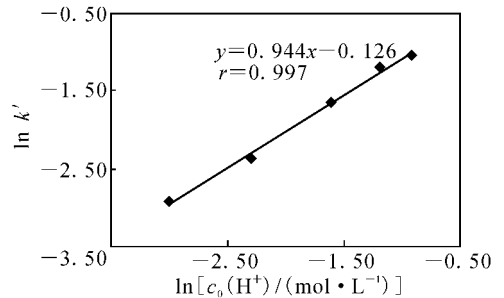
图 4 $\ln k'$ 和 $\ln c_0(\text{H}^+)$ 的关系

Fig. 4 Relationship between

 $\ln k'$ and $\ln c_0(\text{H}^+)$ 4.5 °C, $c_0(\text{MMH})=0.020 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2)=2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

由上述结果可得 MMH 与 HNO₂ 在高氯酸介质中的反应速率方程如下:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{H}^+)^{0.9}c(\text{MMH})^{1.1}c(\text{HNO}_2). \quad (6)$$

温度 4.5 °C, $c_0(\text{ClO}_4^-)=0.50 \text{ mol/L}$ 时, $k=(46.0 \pm 2.7) \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ 。

3.4 温度对反应速率的影响

本实验分别在 4.5, 8.2, 16.7, 20.3 °C 研究了高氯酸介质中温度对 MMH-HNO₂ 体系的影响(图 5)。结果表明, 温度升高, 反应速率加快。根据 Arrhenius 定理, 求得该反应过程的活化能 $E_a=(42.4 \pm 0.1) \text{ kJ/mol}$ 。

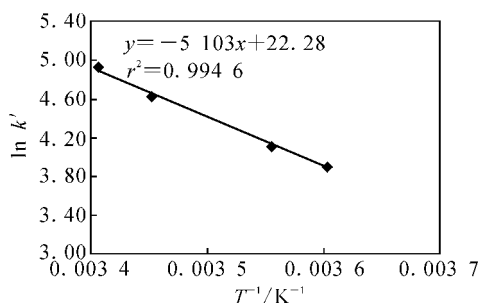


图 5 温度对反应速率的影响

Fig. 5 Influence of temperature on the reaction rate

$$c_0(\text{HNO}_2) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L},$$

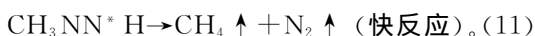
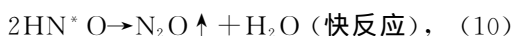
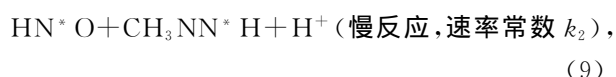
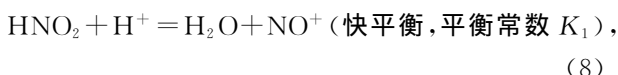
$$c_0(\text{HClO}_4) = 0.10 \text{ mol/L}, c_0(\text{MMH}) = 0.020 \text{ mol/L}$$

3.5 反应机理的探讨

误差范围内式(6)可近似认为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{H}^+)c(\text{MMH})c(\text{HNO}_2). \quad (7)$$

根据反应速率方程,推测 HClO_4 介质中可能的反应机理为:



(8)式是 NO^+ 的形成过程,通常情况下活化能较低^[3],因此是一个快反应。其平衡常数表示为:

$$K_1 = c(\text{NO}^+)/c(\text{H}^+)c(\text{HNO}_2). \quad (12)$$

(10)式是 HN^*O 的分解过程。(11)式是 $\text{CH}_3\text{NN}^*\text{H}$ 的分解过程。根据自由基反应的一般规律,该类反应的活化能较低,因此,该过程也可认为是一个快反应。

(9)式涉及到 2 个粒子碰撞后 HN^*O 和 $\text{CH}_3\text{NN}^*\text{H}$ 的生成,通常需要较大的活化能,有理由认为该过程即为整个反应的速率控制步骤。其反应的动力学速率方程为:

$$r = k_2c(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)c(\text{NO}^+). \quad (13)$$

将(12)式代入(13)式,得:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = K_1k_2c(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)c(\text{H}^+)c(\text{HNO}_2). \quad (14)$$

若令 $k = K_1k_2$,则(14)式可表示为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)c(\text{H}^+)c(\text{HNO}_2). \quad (15)$$

由(7)式和(15)式可以看出,动力学理论速率方程与实验速率方程在形式上一致,说明所假设的反应机理基本正确。

4 结 论

实验现象表明,在高氯酸介质中 MMH 与亚硝酸的反应很快,能够迅速清除反应体系中的亚硝酸,说明单甲基胍可以作为亚硝酸的清扫剂。

实验研究数据表明,高氯酸介质中 HNO_2 和 MMH 反应的动力学速率方程如下:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{H}^+)^{0.9}c(\text{MMH})^{1.1}c(\text{HNO}_2).$$

温度 4.5°C , $c_0(\text{ClO}_4^-) = 0.50 \text{ mol/L}$ 时,反应速率常数 $k = (46.0 \pm 2.7) \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ 。该反应的活化能 $E_a = (42.4 \pm 0.1) \text{ kJ/mol}$ 。这在硝酸介质中进一步研究单甲基胍与亚硝酸的反应提供了基础。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995:42,55.
- [2] Gourisse D, Gautier A. Distribution of Nitrous Acid in Extraction With Tributyl Phosphonate[J]. J Inorg Nucl Chem, 1969, 31 (3): 839-850.
- [3] 何辉. N, N-二甲基胍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,1998.
- [4] Stedman G, Uysal N. Mechanism of the Reaction Between Nitrous Acid and t-Butylhydrazine[J]. J Chem Res, Part S, 1987: 376-377.
- [5] Woodhead J. The Absorption Spectrum of Nitrous Acid in Tributylphosphate and Its Application to Analyses for Nitrous Acid, AERE-R. 3432 [R]. UK: AERE, 1960.
- [6] Gomes M G, Borges S S, Luiz G F, et al. UV-Visible Spectrum of Nitrous Acid in Solution; pKa Determination and Analytical Applications[J]. Chimica Acta, 1993, 282: 81-85.