

氨基羟基脒与 HNO_2 氧化还原反应研究

肖松涛, 叶国安, 刘协春, 罗方祥, 李会荣, 李峰峰

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:研究了高氯酸介质中氨基羟基脒与 HNO_2 的还原反应动力学, 其动力学方程式为 $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{HNO}_2)c^{0.25}(\text{HSC})c^{0.42}(\text{H}^+)$, 在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应速率常数 $k = (1.05 \pm 0.05) (\text{mol/L})^{-0.67} \cdot \text{s}^{-1}$, 活化能为 $(73.1 \pm 3.0) \text{ kJ/mol}$ 。研究了氨基羟基脒浓度、 H^+ 浓度、硝酸根浓度对氨基羟基脒与 HNO_2 还原反应速率的影响。结果表明: 增加氨基羟基脒浓度和 H^+ 浓度, HNO_2 还原速度增加; 高氯酸根浓度对氨基羟基脒还原 HNO_2 速率基本无影响。

关键词:氨基羟基脒; 亚硝酸; 还原反应; 反应速率

中图分类号: TQ031.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2011)04-0402-05

Kinetics of Reaction Between Hydroxysemicarbazide and HNO_2 in Perchloric Acid Solution

XIAO Song-tao, YE Guo-an, LIU Xie-chun, LUO Fang-xiang,

LI Hui-rong, LI Feng-feng

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

Abstract: The kinetics of reaction between HNO_2 and hydroxysemicarbazide in perchloric acid solution was studied. The rate equation is found to be $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{HNO}_2)c^{0.25}(\text{HSC})c^{0.42}(\text{H}^+)$, where $k = (1.05 \pm 0.05) (\text{mol/L})^{-0.67} \cdot \text{s}^{-1}$ at $1.0\text{ }^\circ\text{C}$. The activation energy is found to be $(73.1 \pm 3.0) \text{ kJ/mol}$. Effects of $c(\text{HSC})$, $c(\text{H}^+)$, ionic strength and temperature on reduction rate of HNO_2 were investigated. The results show that HNO_2 can be rapidly reduced by HSC under usual conditions. The reaction rate can be accelerated by increasing the concentration of HSC, acidity, ionic strength and reaction temperature. The influence of ClO_4^- on reaction rate is negligible.

Key words: hydroxysemicarbazide; HNO_2 ; reduction reaction; reaction rate

在 Purex 流程 U/Pu 分离槽和铈的净化浓缩循环中, HNO_2 会使已被还原到三价的铈再氧化成四价, 故 HNO_2 在 Purex 流程中的存在情况影响整个流程中 Pu 的价态控制和走向,

进而影响 1B 槽中 U/Pu 分离的效果和 2B 槽中 Pu 的净化、浓缩过程及 Pu 的收率^[1-4]。所以, 需在 Purex 流程中加入 HNO_2 清扫剂, N_2 H_4 是被广泛使用的 HNO_2 清扫剂, 但其与

HNO_2 反应会产生大量易爆物——叠氮酸。因此,开展新型无盐有机的 HNO_2 清洗剂,以进一步优化 Purex 流程,有着十分重要的意义^[5-11]。

本工作旨在开展氨基羟基脒与 HNO_2 氧化还原反应的动力学研究,以为进一步的工作提供基础实验数据。为避免硝酸中产生的 HNO_2 对反应的影响,实验采用高氯酸体系。

1 实验

氨基羟基脒与亚硝酸的反应相当快,故制作了简易的快速动力学停留装置进行实验。

1.1 试剂与溶液

氨基羟基脒,纯度大于 99%,实验室合成; NaNO_2 ,分析纯,北京化学试剂公司;高氯酸和高氯酸钠,分析纯,北京化学试剂公司。

1.2 主要仪器

S600 型紫外-可见分光光度计,德国耶拿公司;DC-1020 型低温恒温水浴槽,宁波新芝生物科技公司;流动注射停留装置及专用比色皿均为自行设计加工。

1.3 动力学实验方法

将等体积不同浓度的氨基羟基脒和亚硝酸溶液分别置于 20 mL 塑料医用注射器中,将注射器置于加工好的带循环水的夹套中,开启空气压缩机,使空气缓冲罐中的空气压力表读数为 1.2 kg,开启空气控制开关,使两只注射器中的溶液以 1:1 混合,流速控制为 8 mL/s,混合处到比色皿中测量点间的体积为 0.2 mL,采用管中混合方式,混合均匀,于 371 nm 处^[3-4]测定溶液中 HNO_2 的吸光度 A ,以吸光度 A 时间 t 曲线确定反应进程。图 1 为实验方法示意图。

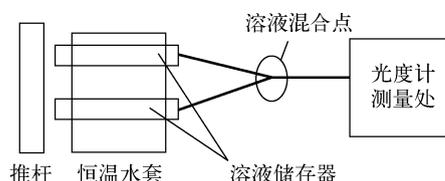


图 1 动力学实验方法示意图

Fig. 1 Scheme of dynamic experimental methods

2 动力学数据处理

数据处理方法详见文献[12]。

3 结果讨论

3.1 HNO_2 的 UV-Vis 吸收光谱

在酸性介质中,以试剂空白为参比,在 190~1 100 nm 波长范围内扫描得到了 HNO_2 的吸收光谱(图 2)。结果表明: HNO_2 在 371 nm 处有最大吸收峰,摩尔吸光系数为 $56.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 HNO_2 在 $5.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 浓度范围内,严格遵守 Lambert-Beer 定律。

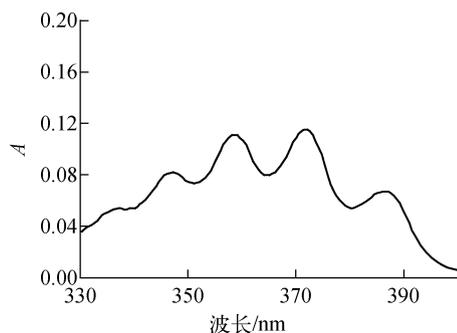


图 2 HNO_2 的吸收光谱

Fig. 2 UV-spectrum of HNO_2 in HClO_4 medium

3.2 高氯酸介质中氨基羟基脒与 HNO_2 的反应动力学

1) 反应对 HNO_2 级数的确定

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$,氨基羟基脒浓度分别为 0.03、0.04、0.06、0.10、0.15 mol/L 下,进行氨基羟基脒与 HNO_2 的反应,记录反应体系在不同时间下的吸光度数据。以 $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$ 对 t 作图,图 3 为反应对 HNO_2 为一级反应的验证。

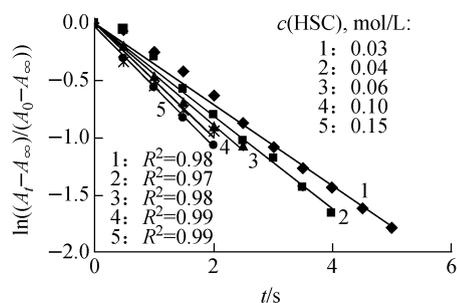


图 3 反应对 HNO_2 为一级反应的验证

Fig. 3 $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$ vs. reaction time during reduction of HNO_2 by HSC

从图 3 可看出, $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$ 与 t 之间呈良好的直线关系。这表明反应对 HNO_2 是一级反应, 从直线斜率可求出该反应条件下的准一级速率常数。

2) 反应对氨基羟基脒级数的确定

在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{H}^+) = 1.0\text{ mol/L}$, $c(\text{ClO}_4^-) = 1.5\text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4\text{ mmol/L}$, 氨基羟基脒浓度分别为 0.03 、 0.04 、 0.06 、 0.10 、 0.15 mol/L 条件下, 求出各反应对 HNO_2 的表观反应速率常数 k' , 以 $\ln k'$ 对氨基羟基脒起始浓度的对数作图得图 4。图 4 即为反应对氨基羟基脒级数的验证, $\ln c(\text{HSC})$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系, 直线斜率为 0.25 , 即反应对氨基羟基脒反应级数为 0.25 。

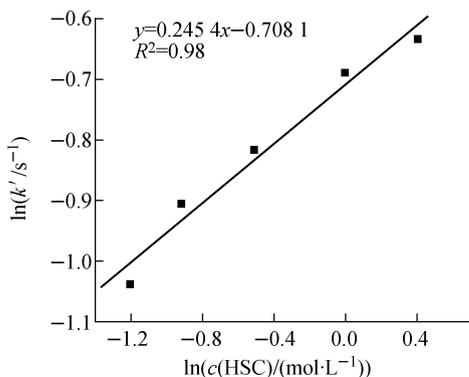


图 4 反应对氨基羟基脒级数的验证

Fig. 4 Determination of reaction order relative to HSC for HSC- HNO_2 reaction

3) 反应对 H^+ 级数的确定

在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{HSC}) = 0.06\text{ mol/L}$, $c(\text{ClO}_4^-) = 1.5\text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4\text{ mmol/L}$, $c(\text{H}^+)$ 分别为 0.75 、 1.00 、 1.25 、 1.50 、 1.75 mol/L 条件下, 求出不同 HClO_4 浓度下反应的 k' , 以 $\ln c(\text{H}^+)$ 对 $\ln k'$ 作图得图 5。图 5 即为反应对 H^+ 级数的验证, $\ln c(\text{H}^+)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系, 直线斜率为 0.42 , 即反应对 H^+ 的反应级数为 0.42 。

4) 反应对 ClO_4^- 级数的确定

在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{HSC}) = 0.06\text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 1.0\text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4\text{ mmol/L}$, $c(\text{ClO}_4^-)$ 分别为 0.875 、 1.125 、 1.375 、 1.625 、 1.875 mol/L 下, 求出不同 ClO_4^- 浓度下反应

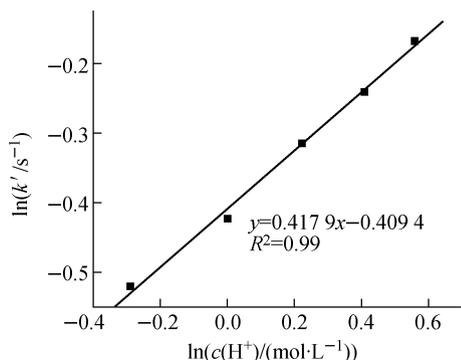


图 5 反应对 H^+ 级数的验证

Fig. 5 Determination of reaction order relative to H^+ for HSC- HNO_2 reaction

的 k' , 以 $\ln c(\text{ClO}_4^-)$ 对 $\ln k'$ 作图得图 6。图 6 即为反应对 ClO_4^- 级数的验证, $\ln c(\text{ClO}_4^-)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系, 直线斜率为 0 , 即 ClO_4^- 对反应无影响。

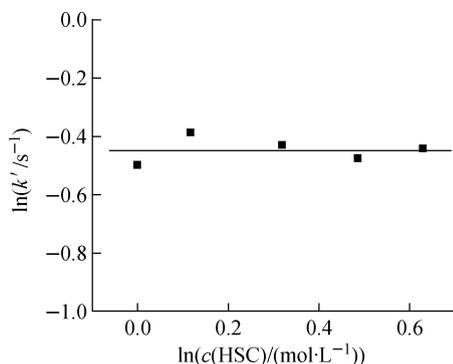


图 6 反应对 ClO_4^- 级数的验证

Fig. 6 Determination of reaction order relative to ClO_4^- for HSC- HNO_2 reaction

由设定的动力学方程^[12]得 $\ln k' = \ln k + n \ln c(\text{H}^+) + r \ln c(\text{HSC})$, 当 $r = 0.25$, $n = 0.42$ 时不同起始条件下的速率常数列于表 1。

由表 1 可得, $k = (1.05 \pm 0.05) (\text{mol/L})^{-0.67} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

5) 温度对反应速率的影响

温度 (0 、 3.0 、 5.0 、 7.0 、 $9.1\text{ }^\circ\text{C}$) 对氨基羟基脒- HNO_2 体系的影响示于图 7。升高温度, 反应速率加快。根据 Arrhenius 定理, 求得反应过程的活化能 $E_a = (73.1 \pm 4.1)\text{ kJ/mol}$ 。

表 1 HSC-HNO₂ 反应的表现速率常数 k' 和速率常数 k
Table 1 Apparent rate constant k' and rate constant k between HSC and HNO₂

| 温度/°C | $c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c(\text{HSC})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c(\text{ClO}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | k'/s^{-1} | $k/((\text{mol/L})^{-0.67} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|-------|--|--|--|--------------------|--|
| 1.0 | 1 | 0.02 | 1.5 | 0.47 | 1.22 |
| 1.0 | 1 | 0.04 | 1.5 | 0.54 | 1.18 |
| 1.0 | 1 | 0.06 | 1.5 | 0.59 | 1.16 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.5 | 0.67 | 1.17 |
| 1.0 | 1 | 0.15 | 1.5 | 0.71 | 1.12 |
| 1.0 | 0.75 | 0.1 | 1.5 | 0.59 | 1.16 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.5 | 0.66 | 1.15 |
| 1.0 | 1.25 | 0.1 | 1.5 | 0.75 | 1.20 |
| 1.0 | 1.5 | 0.1 | 1.5 | 0.76 | 1.12 |
| 1.0 | 1.75 | 0.1 | 1.5 | 0.84 | 1.18 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 0.875 | 0.61 | 1.07 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.125 | 0.68 | 1.19 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.375 | 0.65 | 1.14 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.625 | 0.62 | 1.09 |
| 1.0 | 1 | 0.1 | 1.875 | 0.64 | 1.11 |

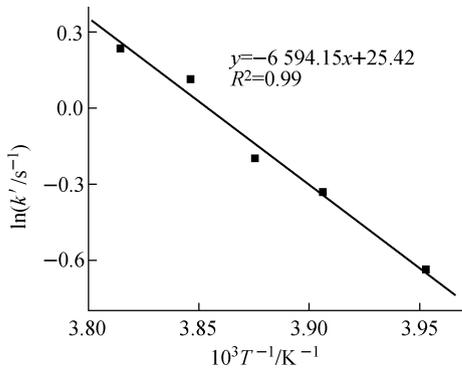


图 7 温度对反应速率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on reaction of HSC and HNO₂

4 结论

1) 1.0 °C 时, HNO₂ 和氨基羟基脒在高氯酸介质中反应的速率方程为 $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{HNO}_2)c^{0.25}(\text{HSC})c^{0.42}(\text{H}^+)$, 其中 $k = (1.05 \pm 0.05) (\text{mol/L})^{-0.67} \cdot \text{s}^{-1}$, 活化能为 $(73.1 \pm 3.0) \text{ kJ/mol}$.

2) 酸度和温度升高, 其反应速率加快。

3) 硝酸根浓度对反应速率基本无影响。

研究表明: 氨基羟基脒可快速清除 HNO₂, 有望用作 Purex 流程中的支持还原剂。

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, 1991: 99-104.
- [2] 任凤仪, 周振兴, 袁良本. 国外核燃料后处理 [M]. 北京: 原子能出版社, 2006: 167-172.
- [3] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析 [J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 152-158.
YE Guoan. Review on the study and application of organic salt-free reagent in Purex process [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(2): 152-158 (in Chinese).
- [4] 郑卫芳, 刘黎明, 常志远. 乙异羟肟酸改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离 [J]. 原子能科学技术, 2000, 34(2): 110-115.
ZHENG Weifang, LIU Liming, CHANG Zhiyuan. Improvement of separation of Pu from U of U-cycle in Purex process by acetohydroxamic acid [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2000, 34(2): 110-115 (in Chinese).
- [5] KOLTUNOV V S, FROLOV K M. Redox reaction kinetics of U, Np, and Pu in TBP solutions; Communication IX. Reduction of Np(VI) by dibenzylhydrazine [J]. Radiokhimiya, 2002, 44(2): 113-117.
- [6] TAYLOR-ROBIN J, DENNISS-IAIN S, KOLTUNOV-VALENTIN S, et al. Studies of U(IV)

- oxidation kinetics in nitric acid and TBP phases [C]//Proceedings of Actinide 2001 International Conference. Japan: Atomic Energy Society of Japan, 2002: 355-358.
- [7] 张先业,叶国安,肖松涛,等. 单甲基胂还原 Np(V) 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(5):193-198.
ZHANG Xianye, YE Guoan, XIAO Songtao, et al. Reduction of Np(V) with monomethylhydrazine I: Studies on reaction kinetics [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(5): 193-198(in Chinese).
- [8] 张先业,叶国安,肖松涛,等. 单甲基胂还原 Np(V)Purex 流程中 U-Np 分离的研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(4):315-319.
ZHANG Xianye, YE Guoan, XIAO Songtao, et al. Reduction of Np(V) with monomethylhydrazine II: Studies on partition of U-Np in Purex process [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(4): 315-319(in Chinese).
- [9] 何辉,胡景妍,张先业,等. N,N-二甲基羟胺对 Pu(IV)的还原反萃和相应的计算机模型[J]. 核化学与放射化学,2001,23(2):65-71.
HE Hui, HU Jingxin, ZHANG Xianye, et al. Reductive back-extraction of Pu(IV) with N,N-dimethylhydroxylamine and the development of the corresponding computation modeling [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2001, 23(2): 65-71(in Chinese).
- [10] KOLTUNOV V S, TAYLOR R J, GOMOVNA T V, et al. The oxidation of hydroxylamine by nitric and nitrous acids in the presence of technetium(VII) [J]. Radiochimica Acta, 2000, 88: 422-430.
- [11] 韩清珍,张虎,叶国安,等. 乙醛肟还原钚的动力学及其在 Purex 流程铀钚分离中的应用[J]. 原子能科学技术,2007,41(1):52-55.
HAN Qingzhen, ZHANG Hu, YE Guoan, et al. Kinetics of Pu reduction by acetaldoxime and application of acetaldoxime to separation of Pu from U in Purex process [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(1): 52-55 (in Chinese).
- [12] 章英杰,范显华,曾继述,等. H₂O₂对 Pu(IV)的还原动力学研究[J]. 核化学与放射化学,2006,28(2):72-79.
ZHANG Yingjie, FAN Xianhua, ZENG Jishu, et al. Kinetic study of reduction of Pu(IV) with H₂O₂ [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2006, 28(2): 72-79(in Chinese).