文章编号:0253-9950(2009)02-0065-07

双羟基脲与 HNO_2 的反应动力学及对 Pu(Ⅲ)的稳定作用

晏太红,郑卫芳,叶国安,张 宇,鲜 亮,卞晓艳,迪 莹

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 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系中双羟基脲(DHU)与 HNO_2 的反应动力学。结果表明,$HClO_4$ 和 HNO_3 体系下 DHU 与 HNO_2 的反应动力学速率方程式均为 $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(DHU)^0 \cdot c(H^+)^{-0.15}$,反应对 DHU 均呈零级。在 $HClO_4$ 体系下,θ=15 ℃, I=0.5 mol/kg 时,反应速率常数 k_1=(2.37±0.04) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$;在 HNO_3 体系下,θ=10 ℃, I=0.5 mol/kg 时,反应速率常数 k_2=(1.29±0.06) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$($n$=8)。同时考察了反应温度对反应速率的影响,结果表明,随着温度的升高,反应速率均明显加快,$HClO_4$ 和 HNO_3 体系对应的反应活化能分别为 68.2 kJ/mol 和 76.8 kJ/mol。在 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系中,随着离子强度的增加,氧化还原反应的表观速率常数 k' 均下降。过量的 DHU 在 HNO_3 溶液中可以很好的稳定 Pu(Ⅲ)48 h 而不被氧化。

关键词:双羟基脲;HNO_2;反应动力学;Pu(Ⅲ)

中图分类号:TL242.1 **文献标志码**:A

Reaction Kinetics of Dihydroxyurea With Nitrous Acid and Its Effect on Stabilizing Pu(Ⅲ)

YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang, YE Guo-an, ZHANG Yu,
XIAN Liang, BIAN Xiao-yan, DI Ying

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

Abstract: Nitrous acid should be scavenged in the partitioning step of Purex process because it affects the valence of plutonium and some of other nuclides. Dihydroxyurea (DHU) was found to be a promising reductant to stabilize Pu(Ⅲ). The reaction kinetics of DHU with nitrous acid was studied in $HClO_4$ and HNO_3 media. The reaction rate equation is expressed as $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(DHU)^0 \cdot c(H^+)^{-0.15}$. In $HClO_4$ and HNO_3 media, the reaction rate constants are (2.37±0.04) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$ at θ=15 ℃, I=0.5 mol/kg and (1.29±0.06) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$ (n=8) at θ=10 ℃, I=0.5 mol/kg, respectively. The reaction rate constant decreased slightly with the increase in ion strength. The effect of temperature on the reaction rate was also studied and it was found that the reaction rate increased quickly with the increase in temperature. The reaction activation energies are 68.2 kJ/mol and

收稿日期:2007-12-29;**修订日期**:2008-02-20

作者简介:晏太红(1979—),男,甘肃临洮人,博士,核燃料循环与材料专业

76.8 kJ/mol in $HClO_4$ and HNO_3 media, respectively. In 0.5-3.0 mol/L nitric acid solutions, excess DHU can stabilize Pu (Ⅲ) well over 48 h.

Key words: dihydroxyurea; nitrous acid; reaction kinetic; Pu(Ⅲ)

在 Purex 流程中，HNO_3 的光解和辐解以及元件的溶解会产生 HNO_2，有时调料也需要加入亚硝酸盐[1]，因此料液中不可避免存在一定量的 HNO_2。HNO_2 浓度的高低影响着料液中镎、钚等的价态，从而影响钚的收率、镎的走向及 U 产品中钚的去污效果[2]，因而有必要研究料液中无盐试剂与 HNO_2 的反应。已有多篇文献[3-10]报道了肼、氨基磺酸、羟胺类、醛类、羟肟酸等化合物与 HNO_2 的反应及其在流程中对 HNO_2 的破坏。其中肼和氨基磺酸与 HNO_2 反应最快，可用于流程中作支持还原剂。脲类小分子作为一类新型无盐试剂，其性质及在后处理流程中的应用已被做过一定的探索[11-13]。尤其是羟基脲，能够快速还原 Pu(Ⅳ)到 Pu(Ⅲ)，且能与 HNO_2 快速反应，应用在 Purex 流程中能够很好的稳定Pu(Ⅲ)。初步研究表明，双羟基脲(DHU)能够很快还原 Pu(Ⅳ)到 Pu(Ⅲ)，具有很好的 U/Pu 分离效果，但对于 DHU 与 HNO_2 的反应动力学及对 Pu(Ⅲ)的稳定性尚未见文献报道。本工作拟研究 $HClO_4$ 体系下 DHU 与 HNO_2 的反应动力学，并进一步研究 HNO_3 体系中的反应，并用分光光度法研究 HNO_3 溶液中 DHU 对 Pu(Ⅲ)的稳定作用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

S600 型二极管阵列分光光度计，德国 Jena 公司；CS-501 型超级恒温恒温槽，重庆实验设备厂；FJ 414 型低本底 A 闪烁探头，北京核仪器厂。

双羟基脲(DHU)，改进文献[14]方法合成，纯度大于 97%；其余试剂均为分析纯。Pu(Ⅳ)硝酸溶液：将 PuO_2 固体粉末溶于 HNO_3 溶液中，用直径为 0.5 cm 的 2606 阴离子交换树脂纯化，淋洗后制得 Pu(Ⅳ)硝酸溶液。

1.2 动力学实验方法及原理

反应物 HNO_2 在 371 nm 处有特征吸收峰，本实验通过考察 HNO_2 浓度随时间的变化确定各反应物的反应级数。设反应速率方程式为：

$$-dc(HNO_2)/dt = kc(HNO_2)^x \cdot c(DHU)^y \cdot c(HX)^z。$$

其中 $X=ClO_4^-$ 或 NO_3^-。当 c(DHU)和 c(HX)固定不变时，则 $kc(DHU)^y c(HX)^z$ 为一常数，令：

$$k' = kc(DHU)^y c(HX)^z。 \quad (1)$$

则有：

$$-dc(HNO_2)/dt = k'c(HNO_2)^x。 \quad (2)$$

依照(2)式改变 $c(HNO_2)$可以求知 HNO_2 的反应级数，对式(1)取对数得：

$$\ln k' = \ln k + y\ln c(DHU) + z\ln c(HX)。 \quad (3)$$

通过分别改变 c(DHU)和 c(HX)，分别以 $\ln c$(DHU)，$\ln c$(HX)对 $\ln k'$作图即可求得 y 和 z。

2 结果与讨论

2.1 $HClO_4$ 体系中 DHU 与 HNO_2 的反应

(1) 化学反应计量比的确定

在 $HClO_4$ 溶液中 DHU 与 HNO_2 反应较快，图 1 为 30 ℃下反应溶液在 371 nm 处吸光度随时间的变化情况。由图 1 可以看出，反应在几十秒进行完全。

在 1.60 mol/L 的 $HClO_4$ 溶液中加入 $NaNO_2$ 溶液，然后加入不同浓度的 DHU 溶液，以剩余 HNO_2 浓度对加入的初始 DHU 浓度作图(图 2)，直线拟合，斜率约为 −1，说明 DHU 与 HNO_2 的化学反应计量比为 1∶1。

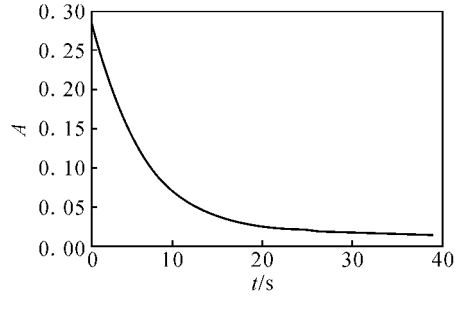

图 1 $HClO_4$ 溶液中 DHU 还原 HNO_2 的反应进程

Fig. 1 Reaction of DHU with HNO_2 in $HClO_4$ medium

$c_0(HNO_2)=5.0\times10^{-3}$ mol/L, $c_0(DHU)=0.2$ mol/L, $c_0(HClO_4)=1.6$ mol/L, $\theta=30$ ℃, $\lambda=371$ nm

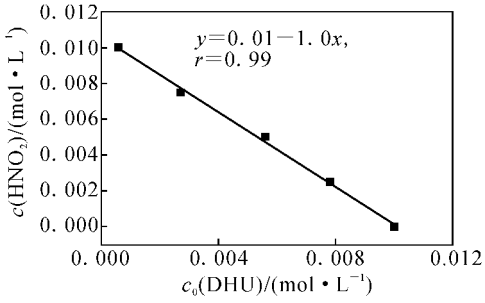

图 2　剩余 HNO_2 浓度与加入的初始 DHU 浓度之间的关系

Fig. 2　Relationship between residual HNO_2 concentration and initial DHU concentration

$c_0(HClO_4)=1.60$ mol/L

(2) **反应物级数的确定**

若氧化还原反应对 HNO_2 为一级反应,则以 $\ln[(A_\infty-A)/(A_\infty-A_0)]$ 对反应时间 t 作图应得一直线。其中:A_∞ 为反应达到平衡时 HNO_2 的吸光度,A 为任一时刻 HNO_2 的吸光度,A_0 为反应初始时间 HNO_2 的吸光度。图 3 为 15 ℃下不同高氯酸初始浓度下 $\ln[(A_\infty-A)/(A_\infty-A_0)]$ 与反应时间 t 的关系。从图 3 可知,在不同高氯酸初始浓度(0.40～1.60 mol/L)下 $\ln[(A_\infty-A)/(A_\infty-A_0)]$ 对反应时间 t 均呈良好的线性关系,说明该反应对于 HNO_2 为一级反应,即 $x=1$。

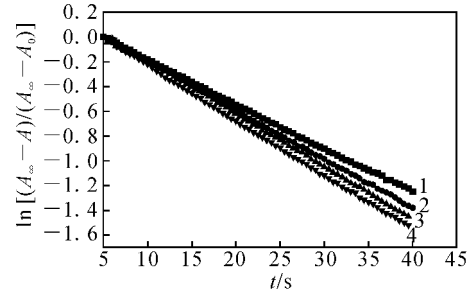

图 3　不同初始高氯酸浓度下 $\ln[(A_\infty-A)/(A_\infty-A_0)]$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 3　Relationship between $\ln[(A_\infty-A)/(A_\infty-A_0)]$ and time

$c_0(HNO_2)=5.0\times10^{-3}$ mol/L;

$c_0(DHU)=0.2$ mol/L; $c_0(HClO_4)$,

mol/L: 1——1.60, 2——1.20, 3——0.80, 4——0.40

维持 $\theta=15$ ℃, $c_0(DHU)=0.2$ mol/L, $c_0(HNO_2)=5.0\times10^{-3}$ mol/L 及相同离子强度的条件下,改变反应中 $HClO_4$ 初始浓度(0.40～1.60 mol/L)时,式(3)中 $y\ln c_0(DHU)$ 为一常数,不同直线斜率为表观反应速率常数 k'_1,以 $\ln k'_1$ 对 $\ln c_0(HClO_4)$ 做图,示于图 4。从图 4 可以看出,拟合直线的斜率约为−0.15,说明反应对 $HClO_4$ 来说约为−0.15 级,即 $z=-0.15$,线性相关系数 $r=0.99$。

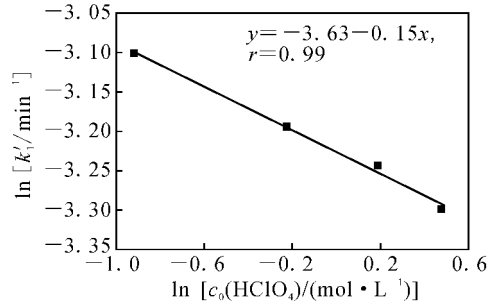

图 4　$\ln k'_1$ 与 $\ln c_0(HClO_4)$ 的关系

Fig. 4　Relationship between $\ln k'_1$ and $\ln c_0(HClO_4)$

$c_0(HNO_2)=5.0\times10^{-3}$ mol/L,

$c_0(DHU)=0.2$ mol/L

$HClO_4$ 体系不同条件下 DHU 与 HNO_2 反应的速率常数列于表 1。从表 1 可以看出,在维持 $\theta=15$ ℃, $c_0(HClO_4)=2.00$ mol/L, $c_0(HNO_2)=5.00\times10^{-3}$ mol/L 及相同离子强度的条件下,改变反应中 DHU 初始浓度(5.00×10^{-2}～0.20 mol/L)时反应表观速率常数 k'_1 并没有改变,这说明反应对于 DHU 来说其反应级数为 0 级。

同时计算出了 $HClO_4$ 体系中不同条件下 DHU 与 HNO_2 反应的速率常数 k_1。从表 1 可知,在 $\theta=15$ ℃, $I=0.50$ mol/kg 时,$HClO_4$ 初始浓度在 0.40～2.00 mol/L 内反应速率常数 k_1 为 (2.37 ± 0.04) mol$^{0.15}$/(L$^{0.15}$·min)($n=8$)。

(3) **温度对反应速率的影响**

实验中维持其它条件不变,改变溶液的反应温度,在 15～30 ℃研究温度对 DHU 与 HNO_2 的反应动力学速率常数的影响。以 $\ln k'_1$ 对 $1/T$ 做图得一直线,示于图 5。从图 5 可以看出,随着温度的升高,反应速率明显加快。根据 Arrhenius 定律求得实验条件下的反应活化能为 $E_a=68.2$ kJ/mol, $E_a>0$,升高温度反应速度加快。

(4) **离子强度对反应速率的影响**

在维持 $c_0(HClO_4)=0.40$ mol/L,

c_0(DHU) =0.20 mol/L, c_0(HNO_2) =5.00×10^{-3} mol/L 不变的情况下，通过加入 $NaClO_4$ 来改变反应体系的离子强度 I，考察离子强度 I 对氧化还原反应表观速率常数的影响，结果列于表 2。表 2 结果表明，在给定实验条件下，离子强度为 0.40～2.00 mol/kg 时，随着离子强度的增加，表观反应速率常数 k'_1 渐渐变小，但变化并不大。

表 1 $HClO_4$ 体系不同条件下 DHU 与 HNO_2 反应的速率常数

Table 1 Rate constant k_1 of the reaction in $HClO_4$ medium

c_0(DHU)/(mol·L^{-1})	c_0($HClO_4$)/(mol·L^{-1})	k'_1/min^{-1}	k_1/($mol^{0.15}$·$L^{-0.15}$·min^{-1})
5.00×10^{-2}	2.00	2.15	2.39
0.10	2.00	2.14	2.38
0.15	2.00	2.07	2.30
0.20	2.00	2.16	2.40
0.20	1.60	2.18	2.34
0.20	1.20	2.36	2.42
0.20	0.80	2.46	2.38
0.20	0.40	2.69	2.35

注(Note)：θ=15 ℃，I=0.50 mol/kg

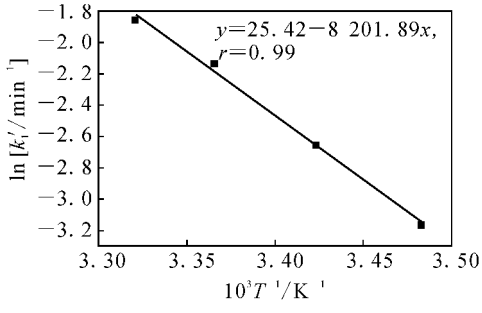

图 5 $\ln k'_1$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln k'_1$ and $1/T$

2.2 HNO_3 体系中 DHU 与 HNO_2 的反应

(1) 反应物级数的确定

在保持 10 ℃，c_0(DHU) = 0.20 mol/L，c_0(HNO_2)=5.00×10^{-3} mol/L 的条件下，考察 HNO_3 初始浓度对氧化还原反应的影响。不同 HNO_3 初始浓度下 $\ln[(A_\infty - A)/(A_\infty - A_0)]$ 与反应时间 t 的关系示于图 6。从图 6 可以看出，当 HNO_3 初始浓度为 0.51～2.55 mol/L 时，$\ln[(A_\infty - A)/(A_\infty - A_0)]$对时间 t 作图均为直线，说明反应对于 HNO_2 来说为一级，即 x=1.0。再以得到直线不同斜率的对数与相应 HNO_3 初始浓度的对数作图，即以 $\ln k'_2$ 对 $\ln c_0(HNO_3)$ 作图，结果示于图 7。用最小二乘法拟合得到图 7 中直线斜率约为 −0.15，因此(2)式中 y=−0.15，即反应对于 HNO_3 来说为−0.15 级，线性相关系数 r=0.99。

表 2 不同离子强度 I 下反应的表观反应速率常数 k'_1

Table 2 The apparent rate constant k'_1 of reaction system at various ionic strength

I/(mol·kg^{-1})	k'_1/min^{-1}	I/(mol·kg^{-1})	k'_1/min^{-1}
0.40	2.73	1.20	2.58
0.80	2.71	1.60	2.46

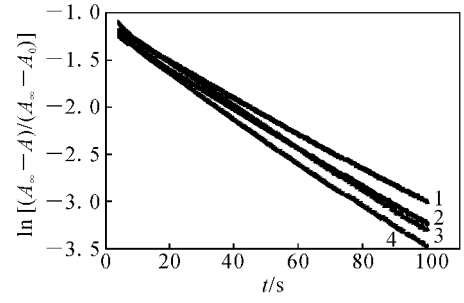

图 6 不同 HNO_3 初始浓度下 $\ln[(A_\infty - A)/(A_\infty - A_0)]$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 6 Relationship between $\ln[(A_\infty - A)/(A_\infty - A_0)]$ and t

c_0(HNO_3), mol/L: 1——2.04, 2——1.53, 3——1.02, 4——0.51

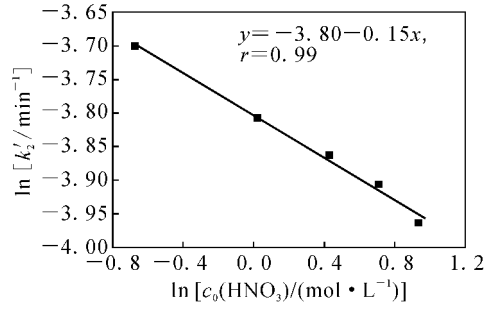

图 7 $\ln k'_2$ 与 $\ln c_0(HNO_3)$的关系

Fig. 7 Relationship between $\ln k'_2$ and $\ln c_0(HNO_3)$

DHU 和 HNO_3 的初始浓度不同时，DHU 与 HNO_2 反应的速率常数 k'_2及 k_2 列于表 3。从表 3 可知，改变反应中 DHU 初始浓度(5.00×10^{-2}～0.20 mol/L)时，反应表观速率常数 k'_2并没有改变，这说明反应对于 DHU 来说其

反应级数也为 0 级。在 10 ℃，I=0.50 mol/kg，HNO_3 初始浓度为 0.51～2.55 mol/L 时，反应速率常数 k=（1.29±0.06）$mol^{0.15}/(L^{0.15}\cdot min)$（$n$=8）。

表 3　HNO_3 体系中 DHU 与 HNO_2 反应的速率常数

Table 3　Rate constant k_2 of the reaction in HNO_3 medium

c_0(DHU)/(mol·L^{-1})	$c_0(HNO_3)$/(mol·L^{-1})	k'_2/min^{-1}	k_2/(mol$^{0.15}$·L$^{-0.15}$·min^{-1})
5.00×10^{-2}	2.55	1.10	1.27
0.10	2.55	1.07	1.24
0.15	2.55	1.04	1.21
0.20	2.55	1.07	1.23
5.00×10^{-2}	2.04	1.18	1.31
5.00×10^{-2}	1.53	1.27	1.36
5.00×10^{-2}	1.02	1.36	1.37
5.00×10^{-2}	0.51	1.48	1.34

注(Note)：θ=10 ℃，I=0.50 mol/kg

（2）温度对反应速率的影响

维持各初始反应物浓度 $c_0(HNO_2)=5.00\times10^{-3}$ mol/L，c_0(DHU)=0.20 mol/L，$c_0(HNO_3)$=2.55 mol/L，改变溶液的反应温度，在 5～30 ℃内研究温度对 DHU 与 HNO_2 的反应动力学的影响。以 $\ln k'_2$ 对 $1/T$ 作图示于图 8。图 8 中 $\ln k'_2$ 与 $1/T$ 呈线性关系，且随着反应温度升高，反应速率明显加快。根据 Arrhenius 定律求得实验条件下反应活化能 E_a=76.8 kJ/mol，$E_a>0$，升高温度反应速度加快。

（3）离子强度对反应速率的影响

在维持 $c_0(HNO_3)$=0.51 mol/L，c_0(DHU)=0.20 mol/L 不变的情况下，加入 $NaNO_3$ 调节反应体系的离子强度 I，研究离子强度 I 对氧化还原反应表观速率常数的影响，结果列于表 4。表 4 结果表明，在实验条件下离子强度为 0.51～2.01 mol/kg 时，随着离子强度的增加，表观一级反应速率常数 k'_2 有所减小。

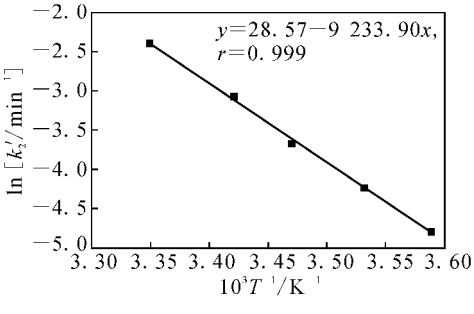

图 8　$\ln k'_2$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 8　Plots of $\ln k'_2$ versus $1/T$

2.3　讨论

从以上研究可知，在 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系中，氧化还原反应的总级数一样，且对 HNO_2 的反应均为 1 级，且对 DHU 的反应级数均为 0 级。这可能与羟基脲与 HNO_2 的反应一样，对比 2 个不同体系中的反应数据可知，在 HNO_3 体系中离子强度对反应速率的影响较 $HClO_4$ 中的更大；对比反应速率，在 θ=15 ℃，I=0.5 mol/kg 时，在 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系中反应速率常数分别为 2.37 $mol^{0.15}/(L^{0.15}\cdot min)$ 和 1.94 $mol^{0.15}/(L^{0.15}\cdot min)$，在 HNO_3 中该反应进行得较慢，其反应活化能也较大，这些结果都一致表明，在 HNO_3 体系中 NO_3^- 可能是参与反应过程的，并且抑制反应的进行。

表 4　不同离子强度 I 下反应的表观速率常数 k'_2

Table 4　Apparent rate constant k'_2 of reaction system at various ionic strength

I/(mol·kg^{-1})	k'_2/min^{-1}	I/(mol·kg^{-1})	k'_2/min^{-1}
0.51	1.48	1.51	1.02
1.01	1.27	2.01	0.88
1.31	1.16		

但与 HNO_2 和其它化合物之间的反应不同。在 HNO_3 体系中，与其它有机化合物（图 9）与 HNO_2 的反应速率相比，DHU 与 HNO_2 的反应要慢于乙异羟肟酸（AHA）[10]，这可能是由于 NH_2 基团吸电子诱导效应 I_s 大于 CH_3 基团，同时电子共轭效应 E 更占主要地位，$CH_3CONHOH$ 中 C=O 上电子云密度更大一些，更易于失去电子形成自由基 $CH_3CO\cdot$，然后再与 HNO_2 形成中间活化配合物；DHU 与 HNO_2 的反应要稍慢于羟基脲（HU）[11]。同样由于 HONHCONHOH 结构类似于 HU，在溶液中也存在羟肟结构互变[HONHC=ONHOH⋯HONHC(OH)=NOH]，OH 有吸电子诱导效应 I_s，乙醛肟分子中 C=N 基团上电子云密度要比 HONHCONHOH 中的更大，因此其反应速度要快于 HONHCONHOH 与 HNO_2 的反应[8]。

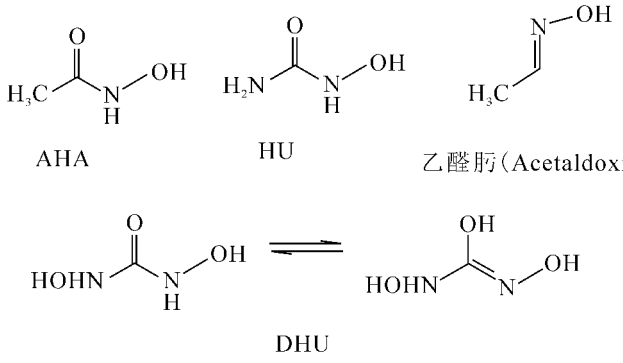

图 9 其它有机化合物结构式

Fig. 9 Molecular structure of some salt-free agents

2.4 HNO_3 溶液中 DHU 对 Pu(Ⅲ)稳定性的影响

由上面的研究可知，在 HNO_3 溶液中 DHU 与 HNO_2 的反应是一个很快的化学反应，反应后可能产生的 N_2 或 N_2O 从溶液中释放出来。这样 DHU 可以在 HNO_3 体系中破坏 HNO_2，从而能够很好地稳定 Pu(Ⅲ)。在 0.5 和 3.0 mol/L HNO_3 溶液中，过量的 DHU 迅速将 Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ)。在 DHU 存在下，在 600 nm 处 Pu(Ⅲ)吸光度随时间的变化列入表 5。由表 5 结果可看出，不同酸度溶液 Pu(Ⅲ)吸光度在 48 h 内没有明显的变化，这说明 DHU 在 0.5～3.0 mol/L HNO_3 溶液中能将 Pu(Ⅲ)稳定 48 h 以上。

表 5 DHU 存在时 Pu(Ⅲ)吸光度随放置时间的变化

Table 5 Variance of Pu(Ⅲ) absorbance with standing time in the presence of DHU

t / h	A		
	0.5 mol/L HNO_3	1.0 mol/L HNO_3	3.0 mol/L HNO_3
0	0.139	0.135	0.130
24	0.140	0.135	0.127
48	0.136	0.134	0.130

注(Note)：c_0(Pu)＝4.70 mmol/L，c_0(DHU)＝0.20 mol/L，θ＝ 21 ℃

3 结 论

本工作研究了 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系下 DHU 与 HNO_2 的反应动力学，得到其反应动力学速率方程式均为 $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 c(DHU)^0 c(HClO_4)^{-0.15}$。在 $HClO_4$ 体系下，θ＝15 ℃，I＝0.5 mol/kg，$HClO_4$ 初始浓度为 0.05～0.5 mol/L 时，反应速率常数 k_1＝(2.37±0.04) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$。在 HNO_3 体系下，θ＝10 ℃，I＝0.5 mol/kg，HNO_3 初始浓度为 0.51～2.55 mol/L 时，反应速率常数 k_2＝(1.29±0.06) $mol^{0.15}/(L^{0.15} \cdot min)$($n$＝8)。同时考察了反应温度对反应速率的影响，结果表明，在 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系下，随着温度的升高，反应速率均明显加快，反应活化能分别为 68.2 kJ/mol 和 76.8 kJ/mol。在 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系中，随着离子强度的增加，氧化还原反应的表观速率常数 k' 均有所下降。对比 $HClO_4$ 和 HNO_3 体系下 DHU 与 HNO_2 的反应动力学数据，结果都一致表明，在 HNO_3 体系中 NO_3^- 可能是参与反应过程的并且抑制反应的进行。在 0.5 mol/L 和 3.0 mol/L HNO_3 溶液中，过量的 DHU 迅速将 Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ)，并能将 Pu(Ⅲ)稳定 48 h 以上而不被氧化。

参考文献：

[1] 姜圣阶，任风仪，马瑞华，等. 核燃料后处理工学[M]. 北京：原子能出版社，1995：94.

[2] Biddle P, Mckay H A C, Miles J H. The Role of Nitrous Acid in the Reduction of Plutonium(Ⅳ) by U(Ⅳ) in TBP System[M]. Macmillan, London: Solvent Extraction Chemistry of Metals, H A C, 1965: 133.

[3] Perrott J R, Stedman G. The Kinetics of Nitrite Scavenging by Hydrazine and Hydrazoic Acids in High Acidities[J]. J Inorg Nucl Chem, 1977, 39(2): 325-327.

[4] Perrott J R, Stedman G, Uysal N. Kinetic and Product Study of the Reaction Between Nitrous Acid and Hydrazine[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1976, 20: 2 058-2 064.

[5] Hughes M N, Stedman G. Kinetic and Mechanism

of the Reaction Between Nitrous Acid and Hydroxylamine, Part I[J]. J Chem Soc, 1963: 2 824-2 830.

[6] Hughes M N. Kinetic Study of the Reaction Between Nitrous Acid and Sulphamic Acid[J]. J Chem Soci (Resumed), 1956: 1 143-1 146.

[7] 吴宇平,林漳基,陈耀中. 亚硝酸与正丁醛和Np(Ⅵ)的反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1995, 17(4): 216-222.

[8] Koltunov V S, Taylor R J, Baranov S M, et al. Acetaldoxime—a Prompsing Reducing Agent for Pu and Np Ions in the Purex Process[C]// Proceedings of Atalante, 2000, 01-06, France, 2000.

[9] Taylor R J, May I, Wallwork A L, et al. The Applications of Formo-and Aceto- Hydroxamic Acids in Nuclear Fuel Reprocessing[J]. J Alloys Compd, 1998, 271-273: 534-537.

[10] 郑卫芳,晏太红,卞晓艳,等. 高氯酸、硝酸体系中乙异羟肟酸与 HNO_2 的反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 2007, 23(1): 1-6.

[11] 朱兆武. 羟基脲-新型无盐试剂在 Purex 流程中的应用[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2003.

[12] Miles J H. Stabilisation of an Element Against Oxidation: U K Patent, 2216886 [P]. 1989-10-18.

[13] Dvoeglazov K N, Marchenko V I. Oxidation of Urea With Nitrous Acid in Nitric Acid Solutions [J]. Radiokhimiya, 2005, 47(1): 57-60.

[14] Boyland E, Nery R. The Synthesis and Some Reactions of Dihydroxyurea[J]. J Chem Soc(C), 1966: 350-353.