

文章编号: 0253-9950(2004)01-0001-05

羟基脲与 HNO_2 的反应动力学 及对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的稳定性研究

朱兆武¹, 何建玉¹, 章泽甫¹, 宋天宝², 林 敏³, 郑卫芳¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 中国原子能科学研究院 科技信息部, 北京 102413;
3. 中国原子能科学研究院 放射性计量测试部, 北京 102413

摘要: 在 HNO_3 溶液中, 研究了羟基脲(HU)与 HNO_2 反应的动力学。研究表明, 反应对 HU 呈零级, 速率方程可表示为: $-dc(\text{HNO}_2)/dt = k_0 c(\text{HNO}_2) c^{1-1}(\text{HNO}_3) c^0(\text{HU})$, 在 $t = 10$ min, $c(\text{HNO}_2) = 5$ mmol/L 时, $k_0 = (0.18 \pm 0.01) \text{L}^{1-1} \cdot \text{mol}^{-1-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应活化能 $E_a = 63$ kJ/mol。在不同离子强度的 NaNO_3 溶液中的研究表明, 离子强度变化对反应速率影响不大。分光光度法和萃取法研究表明, 过量的 HU 在 HNO_3 溶液中可以很好地稳定 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。

关键词: 羟基脲; 亚硝酸; $\text{Pu}(\text{IV})$

中图分类号: O614.35 **文献标识码:** A

在 PUREX 流程中, 由于辐照场的作用, HNO_3 溶液会产生一定量的, 在 TBP/煤油中有较大分配比的 HNO_2 ^[1,2], 并积累在 1A 萃取器的有机相中, 进入 U, Pu 分离器 (1B)。由于 HNO_2 能快速氧化 $\text{Pu}(\text{IV})$ 到 $\text{Pu}(\text{V})$, 因此, 在 1B 中必须快速清除 HNO_2 才能稳定 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。 $\text{U}(\text{IV})$ 与 HNO_2 的反应是自催化反应^[3], 即反应后能产生超过原始计量的 HNO_2 。羟胺与 HNO_2 反应速度较慢^[4], 所以, 在以 $\text{U}(\text{IV})$ 和羟胺作还原剂时必须使用支持还原剂, 目前通常用胍作支持还原剂^[5]。

文献 [6, 7] 报道, 羟基脲 (HU) 能够破坏 HNO_3 溶液中的 HNO_2 , 稳定 PUREX 流程中的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。因此, 在 PUREX 流程 U, Pu 分离中, HU 是一种极有应用前景的无盐还原剂, 但是 HU 与 HNO_2 的反应还未见文献报道。为了更好地了解 HU 在 PUREX 流程中的作用机理, 本文研究 HNO_3 溶液中 HU 与 HNO_2 的反应动力学, 并研究 HU 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

羟基脲 (HU), 纯度大于 98%, 瑞士 Fluka 公司产品, 用去离子水溶解, 准确配制成一定浓度的溶液, 在室温下避光保存, 用氨基亚铁-氰化钠比色法^[8]分析, 溶液浓度在两周内没有明显变化。 HNO_2 溶液用预先配置的 NaNO_2 溶液加入到 HNO_3 溶液中制得。 NaNO_2 储存液用分析纯的 NaNO_2 固体溶于去离子水制得, 用 KMnO_4 滴定法进行标定。

Cary3e 分光光度计, 美国 Varian 公司产品, 仪器配有恒温和快速搅拌装置。

1.2 实验方法

将 1.9 mL HNO_2 - HNO_3 溶液恒温, 当达到所需要的温度时, 搅拌下迅速加入 100 μL 不同浓度的 HU 水溶液, 测定 371 nm 处吸光度随时间的变化。

2 结果和讨论

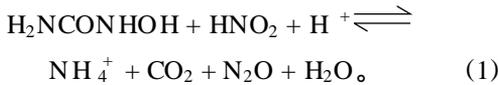
2.1 HU 与 HNO_2 计量化学反应的测定

在 1.0 mol/L HClO_4 溶液中加入 NaNO_2 溶液, 然后加入不同浓度的 HU 溶液。 HNO_2 的 pK_a 约为 3^[9], 所以在 1 mol/L HClO_4 溶液中,

收稿日期: 2003-06-30; 修订日期: 2003-08-18

作者简介: 朱兆武 (1966—), 男, 山东夏津人, 副研究员, 无机化学专业。

99.9% 以上的 HNO_2 以分子形式存在。当加入不足量的 HU 时,由 371 nm 处的吸光度测得 HNO_2 浓度不断减小。当加入约与 HNO_2 等摩尔的 HU 时,371 nm 处的吸收峰完全消失。以 $c(\text{HNO}_2)$ 对 $c(\text{HU})$ 作图并示于图 1。由图 1 可见,直线斜率约为 -1,说明 HU 与 HNO_2 的化学反应计量比为 1:1。假定 HU 分子中与 O 相连的 N 为变价原子,推测反应方程式为:



用纳氏试剂 ($\text{HgI}_2\text{-NaFNaOH}$ 溶液) 能定性检测到反应溶液中 NH_4^+ 的生成。

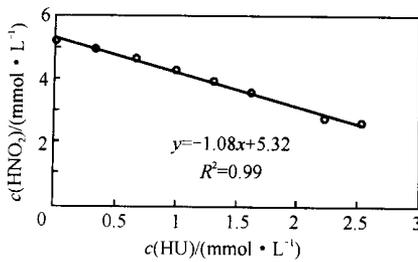


图 1 HNO_2 浓度与 HU 浓度的线性关系

Fig. 1 Linear relationship between HNO_2 and HU concentration
 $c(\text{HClO}_4) = 1.0 \text{ mol/L}, t = 20$

2.2 HU 与 HNO_2 的反应动力学

HNO_2 在 371 nm 处的吸光度随时间的变化示于图 2。由图 2 可见,在 HNO_3 溶液中, HNO_2 的吸光度随时间变化很快,在 $t = 30 \text{ s}$ 时, A (吸光度) 不再发生明显变化。说明 HU 与 HNO_2 的反应很快进行完全。

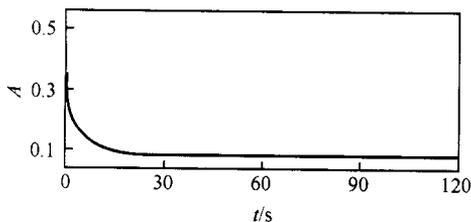


图 2 HNO_3 溶液中 HU 与 HNO_2 的反应过程中 371 nm 处吸光度的变化

Fig. 2 Variance of the absorption at 371 nm for the reaction of HU and HNO_2 in HNO_3 solution
 $c(\text{HNO}_2) = 5 \text{ mmol/L}, c(\text{HU}) = 0.05 \text{ mol/L}, c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}, t = 10$

假定 HU 与 HNO_2 的反应速率与溶液中各物质浓度的关系用下式表示:

$$- \frac{dc(\text{HNO}_2)}{dt} = k_0 c^m(\text{HNO}_2) c^n(\text{HNO}_3) c^p(\text{HU}) \quad (2)$$

式中, k_0 为反应的动力学常数。实验过程中, $c(\text{HNO}_3)$ 和 $c(\text{HU})$ 远大于 $c(\text{HNO}_2)$, 这样可认为它们的浓度在反应过程中恒定不变。式 (2) 可表示为:

$$- \frac{dc(\text{HNO}_2)}{dt} = k c^m(\text{HNO}_2) \quad (3)$$

式 (3) 中, $k = k_0 c^n(\text{HNO}_3) c^p(\text{HU})$ 。根据动力学原理^[10]: 如果一种物质的浓度与它的某一物理性质呈正比关系, 那么, 反应对这种物质呈一级反应, 则有如下的关系: $\ln [(Z_t - Z)/(Z_0 - Z)] = kt$ 。其中, Z 表示与物质浓度呈正比的物理性质的量。下标“0”和“”分别表示反应开始和无限长时间 (反应达到平衡)。

HNO_2 浓度与其在 371 nm 处的吸光度呈正比。因此, 如果 HU 和 HNO_2 反应对 HNO_2 为一级反应, 则有:

$$\ln [(A_t - A)/(A_0 - A)] = -kt \quad (4)$$

根据反应结果, A 取 30 min 后的值。 $\ln [(A_t - A)/(A_0 - A)]$ 对 t 作图并示于图 3。由图 3 看出, $\ln [(A_t - A)/(A_0 - A)]$ 对 t 为一直线。说明 HU 与 HNO_2 的反应对 HNO_2 为一级反应, $m = 1$, 直线的斜率为 $-k$ 。在不同实验条件下求得的表观一级速率常数 (k) 列入表 1。

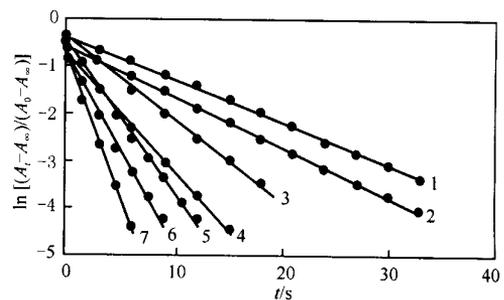


图 3 $\ln [(A_t - A)/(A_0 - A)]$ 与反应时间的线性关系

Fig. 3 Linear relationship of $\ln [(A_t - A)/(A_0 - A)]$ and reaction time
 $c(\text{HNO}_2)_0 = 5 \text{ mmol/L}, c(\text{HU}) = 0.05 \text{ mol/L}, t = 10$;
1 — 0.1 mol/L, 2 — 0.5 mol/L, 3 — 1.0 mol/L, 4 — 1.5 mol/L, 5 — 2.0 mol/L, 6 — 2.5 mol/L, 7 — 3.0 mol/L

表 1 不同实验条件下 HU 与 HNO₂ 反应的速率常数

Table 1 Rate constants of HU-HNO₂ reaction at variant conditions

$c(\text{HNO}_3)$ / (mol L ⁻¹)	$c(\text{NaNO}_3)$ / (mol L ⁻¹)	$c(\text{HU})$ / (mol L ⁻¹)	k / s ⁻¹	k / (L ^{1.1} mol ^{-1.1} s ⁻¹)	k_0 / (L ^{1.1} mol ^{-1.1} s ⁻¹)	\bar{k}_0 / (L ^{1.1} mol ^{-1.1} s ⁻¹)
0.5	3.5	0.05	0.09	0.19	0.19	
1.0	3.0	0.05	0.18	0.18	0.18	
1.5	2.5	0.05	0.29	0.19	0.19	
2.0	2.0	0.05	0.36	0.17	0.17	
2.5	1.5	0.05	0.53	0.20	0.20	
3.0	1.0	0.05	0.60	0.18	0.18	0.18
3.5	0.5	0.05	0.75	0.19	0.19	±0.01
1.0	3.0	0.025	0.19	0.19	0.19	
1.0	3.0	0.1	0.18	0.18	0.18	
1.0	3.0	0.15	0.19	0.19	0.19	
1.0	3.0	0.20	0.17	0.17	0.17	
1.0	3.0	0.50	0.19	0.19	0.19	

注(Notes): $k = k / c^{1.1}(\text{HNO}_3)$, $k_0 = k / (c^{1.1}(\text{HNO}_3) \cdot c(\text{HU}))$, $c(\text{HU})_0 = 1 \text{ mol/L}$, $k_0 = k$; $c(\text{HNO}_2) = 5 \text{ mmol/L}$, $t = 10$

在同一 HU 起始浓度下,随溶液中酸度增大,反应速度加快,以 $\ln k$ 对 $\ln c(\text{HNO}_3)$ 作图并示于图 4。由图 4 可见, $\ln k - \ln c(\text{HNO}_3)$ 为一直线,从直线斜率求得 $n = 1.1$ 。当 HNO₃ 浓度一定时,以 $\ln k$ 对 $\ln c(\text{HU})$ 作图并示于图 5。由图 5 可见, $\ln k - \ln c(\text{HU})$ 为一直线,由斜率求得 $p = 0$ 。由此得出 HU-HNO₂ 在 HNO₃ 溶液中的速率方程表示为:

$$-dc(\text{HNO}_2)/dt = k_0 c(\text{HNO}_2) c^{1.1}(\text{HNO}_3) c^0(\text{HU}) \quad (5)$$

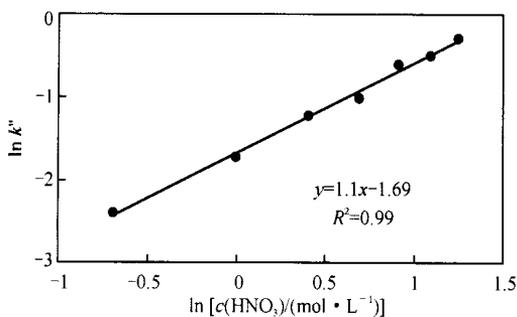


图 4 在 HNO₃ 溶液中 HU-HNO₂ 反应对 HNO₃ 级数的确定

Fig. 4 Determination of reaction order relative to HNO₃ for HU-HNO₂ reaction in HNO₃ solution $c(\text{HNO}_2)_0 = 5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HU}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $t = 10$

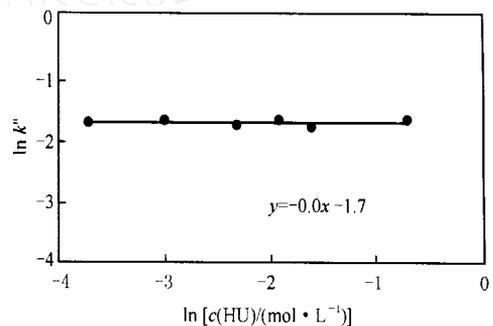


图 5 HU-HNO₂ 在 HNO₃ 溶液中的反应对 HU 级数的确定

Fig. 5 Determination of reaction order relative to HU for HU-HNO₂ reaction in HNO₃ solution $c(\text{HNO}_2)_0 = 5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$, $t = 10$

从速率方程看出,在 HU 过量的情况下, HU 的浓度对反应速率无影响。反应对 HU 呈零级,这与亚硝酸和其它化合物之间的反应不同^[4,11],而且这种现象不符合一般零级反应的动力学特征。反应机理可能较为复杂,在此不作探讨。

2.3 离子强度对 HU-HNO₂ 反应速率的影响

当溶液中加入不同量的 NaNO₃ 时,离子强度对反应速率常数的影响列入表 2。从表 2 看出,溶液中离子强度的变化对反应速率基本上没有影响。

表 2 不同 NaNO_3 浓度下 HU-HNO_2 反应的速率常数Table 2 Rate constants of HU-HNO_2 reaction at variant NaNO_3 concentration

$c(\text{HNO}_3)$ / (mol L ⁻¹)	$I(\text{NaNO}_3)$ / (mol kg ⁻¹)	k / s^{-1}	k_0 / (L ^{1.1} mol ^{-1.1} s ⁻¹)
1.0	0	0.17	0.19
1.0	0.5	0.18	0.18
1.0	1.0	0.17	0.19
1.0	2.0	0.18	0.17
1.0	3.0	0.17	0.20

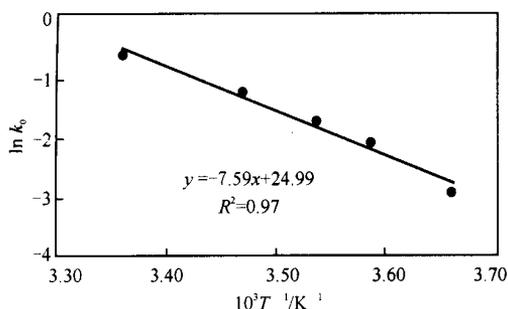
注(Notes): k_0 的计算方法同表 1 (The calculation method for k_0 is the same as table 1), $c(\text{HNO}_2) = 5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HU}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $t = 10$

2.4 温度对 HU-HNO_2 反应速率的影响

不同温度下求得的速率常数 k_0 列入表 3。由表 3 可见,随温度升高, HU-HNO_2 的反应速度加快, $\ln k_0$ 对 $1/T$ 作图并示于图 6。由图 6 看出, $\ln k - 1/T$ 为一直线。由直线斜率求得反应的活化能(E_a)约为 63 kJ/mol 。

表 3 不同温度下 HU-HNO_2 在 HNO_3 溶液中反应的速率常数Table 3 Rate constants of HU-HNO_2 reaction in HNO_3 solution at variant temperature

T/K	273.5	279	283	288	298
$k_0 / (\text{L}^{1.1} \text{mol}^{-1.1} \text{s}^{-1})$	0.05	0.12	0.17	0.29	0.53

图 6 HU-HNO_2 在 HNO_3 溶液中反应动力学常数 (k_0) 与反应温度的关系Fig. 6 Relationship between the kinetic constant (k_0) and reaction temperature for the reaction of HU-HNO_2 in HNO_3 solution

2.5 HNO_3 溶液中 HU 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 稳定性的影响

由上面的研究可知,在 HNO_3 溶液中 HU

HNO_2 的反应是一个非常快的化学反应,反应后可能产生的 N_2O 从酸性溶液中释放出来。这样 HU 可以在 HNO_3 体系中破坏 HNO_2 ,从而能够很好地稳定 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。

在 0.5 mol/L 和 3.0 mol/L 的 HNO_3 溶液中, HU 迅速将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Pu}(\text{III})$ 。在 HU 存在下, $\text{Pu}(\text{IV})$ 在 600 nm 处吸光度随时间的变化列入表 4。由表 4 看出,吸光度在 3 d 之内没有明显的变化。说明 HU 在 $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 的 HNO_3 溶液中能够将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 稳定 3 d 以上。过量 HU 存在下, $\text{Pu}(\text{IV})$ 在 1 mol/L 的 HNO_3 溶液中放置 4 d 后,在 30% TBP/煤油中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 分配比的变化结果列入表 5。从表 5 看出,当 HU 的浓度大于 5 mmol/L 时, Pu 的分配比变化不明显,这说明过量的 HU 能够很好地稳定 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。

表 4 HU 存在时 $\text{Pu}(\text{IV})$ 吸光度随放置时间的变化Table 4 Variance of $\text{Pu}(\text{IV})$ absorbance with standing time at excess HU presence

t/h	0.5 mol/L HNO_3	3.0 mol/L HNO_3
0.5	0.147 6	0.154 8
1	0.147 5	0.154 3
2	0.145 7	0.154 3
4	0.145 6	0.152 1
6	0.145 8	0.150 7
8	0.148 7	0.151 0
24	0.149 0	0.149 2
48	0.149 8	0.149 6
72	0.148 3	0.150 9

注(Note): $c(\text{Pu})_0 = 4.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HU}) = 14 \text{ mmol/L}$, $t = 20$, $\lambda = 600 \text{ nm}$

表 5 HU 存在下放置 4 d 后 $\text{Pu}(\text{IV})$ 分配比的变化Table 5 Variance of the distribution ratios of $\text{Pu}(\text{IV})$ after 4 d at the present of HU

t/d	$c(\text{HU}) / (\text{mol L}^{-1})$				
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
0	0.071	0.049	0.036	0.034	0.034
4	0.100	0.054	0.043	0.041	0.038

注(Note): $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$, $(\text{Pu})_0 = 2.6 \text{ mg/L}$

3 结 论

在 HNO_3 溶液中,羟基脲(HU)能够快速破坏 HNO_2 。 HU-HNO_3 的反应一般在 30 s 内进行

完全。反应速度随酸度增大、温度升高而加快;受离子强度影响不大。在 HU 过量的情况下, HU 浓度对表观反应速率无影响。HU 能够很好地稳定 Pu()。因此 HU 作还原剂应用到 PUREX 流程中时,将不需要支持还原剂。

参考文献:

- [1] Bhattacharyya P K, Sanini R. Radiolytic Yields G(HNO₂) and G(H₂O₂) in the Aqueous Nitric Acid System[J]. Int J Radiat Phys Chem, 1973, 5: 91~99.
- [2] Uchiyama G, Hotoku S, Fujine S. Distribution of Nitrous Acid Between Tri-*n*-butyl Phosphate in *n*-Dodecane and Nitric Acid[J]. Solvent Extra Ion Exch, 1998, 16(5): 1177~1190.
- [3] Taylor R J, Koltunov V S, Marchenko V I, et al. Studies of U() Oxidation Kinetics in Nitric Acid and TBP Phase [A]. International Conference Scientific Research on the Back-end of the Fuel Cycle for the 21' Century [C]. Avignon, France: Atalanta 2000, 2000, 24~26.
- [4] Benett M R, Gilbert M, Brown L M, et al. Oxidation of Hydroxylamine by Nitrous and Nitric Acids[J]. Inorg Chem, 1982, 21: 2461~2468.
- [5] Kelmers A D, Balentine D Y. Search for Alternate Holding Reductants to Stabilize Plutonium() Solutions [R]: ORNL-TM-6521. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1978.
- [6] Miles J H. Stabilization of an Element Against Oxidation During a Solvent Extraction Process [P]. U.K. Patent, 8 907 772. 1, 1989.
- [7] 朱兆武, 何建玉, 章泽甫, 等. 乏燃料后处理 Purex 流程中铀钚分离的新方法 [P]. 中国, 02 125 970. 8. 2002-07.
- [8] Boyland E, Nery R. The Colorimetric Determination of N-Hydroxyurethane and Related Compounds [J]. Analyst, 1964, 89: 520~528.
- [9] Smith R M, Martell A E. Critical Stability Constants [M]. New York: Plenum Press, 1976.
- [10] 罗澄源. 物理化学实验 [M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1991. 126.
- [11] ZHANG An-yun, HU Jing-xin, ZHANG Xian-ye, et al. Hydroxylamine Derivatives in Purex Process, I. Study on the Kinetics of Redox Reaction Between N, N-Diethylhydroxylamine and Nitrous Acid [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1998, 230: 235~241.

Hydroxyurea Reaction With HNO₂ and Pu() Stabilization

ZHU Zhao-wu¹, HE Jian-yu¹, ZHANG Ze-fu¹,
SONG Tian-bao², LIN Min³, ZHENG Wei-fang¹

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

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(65), Beijing 102413, China;

3. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(20), Beijing 102413, China

Abstract: Reaction kinetics of hydroxyurea (HU) with HNO₂ in nitric acid solution is studied. The results show that the reaction rate follows the equation as: $-dc(\text{HNO}_2)/dt = k_0 c(\text{HNO}_2) c^{1.1}(\text{HNO}_3) c^0(\text{HU})$, where $k_0 = (0.18 \pm 0.01) \text{ L}^{1.1} \cdot \text{mol}^{-1.1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 10 °C and $c(\text{HNO}_2) = 5 \text{ mmol/L}$; the activation energy is deduced to be about 63 kJ/mol. The reaction appears zero order relative to HU. Kinetic study performed at various NaNO₃ solutions shows that salt ions have little effect on the reaction rate. Excess HU can stabilize Pu() well in nitric solutions.

Key words: hydroxyurea; nitrous acid; Pu()