

文章编号:0253-9950(2010)01-0013-04

甲醛肟与 HNO_2 氧化还原反应动力学

肖松涛, 刘协春, 欧阳应根, 叶国安, 罗方祥

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体系中甲醛肟(FO)与亚硝酸的还原动力学, 其动力学方程式为: $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{HNO}_2)c^{1.32}(\text{FO})c^{0.96}(\text{ClO}_4^-)$, 其中在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $k = (7.55 \pm 0.50) (\text{mol/L})^{2.28}/\text{s}$, 活化能 $E_a = (65.16 \pm 6.52) \text{ kJ/mol}$ 。增加甲醛肟浓度、高氯酸根浓度和温度, HNO_2 还原速度增加, H^+ 浓度对还原反应基本无影响。

关键词: 甲醛肟; 亚硝酸; 还原速率; 反应动力学

中图分类号: TQ031.6 **文献标志码:** A

Reaction Kinetics Between HNO_2 and Formaldoxime in Aqueous Perchloric Acid Solution

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

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: The reaction kinetics between HNO_2 and formaldoxime in perchloric acid media were studied by spectrophotometric method. The reaction rate equation was determined as follows: $-dc(\text{HNO}_2)/dt = kc(\text{HNO}_2)c^{1.32}(\text{FO})c^{0.96}(\text{ClO}_4^-)$, where $k = (7.55 \pm 0.50) (\text{mol/L})^{2.28}/\text{s}$ at $1.0\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction activation energy E_a is $(65.16 \pm 6.52) \text{ kJ/mol}$. Effects of $c(\text{FO})$, $c(\text{H}^+)$, $c(\text{ClO}_4^-)$ and temperature on the reduction rate of HNO_2 were investigated. HNO_2 can be rapidly reduced by FO under usual conditions. The reaction rate increased while increasing concentration of FO, ClO_4^- and reaction temperature. However, the influence of H^+ is negligible.

Key words: formaldoxime; HNO_2 ; reduction rate; reaction kinetics

随着核能应用的发展, 其对经济和环境方面的要求也越来越高, 无盐有机还原剂在核燃料后处理的应用不仅可以降低核燃料后处理的费用而且可以减少放射性废物量, 因此, 新型无盐有机还原剂的研究具有重要意义。在 Purex 流程中, HNO_3 辐解产生的 $\text{HNO}_2^{[1]}$ 会影响 U/Pu 分离和 Pu 浓缩过程中的 U/Pu 分离系数、Pu 净化系数

和 Pu 收率, 因此工艺中需要加入支持还原剂以清除亚硝酸。 N_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 等^[2-10] 都是具有良好应用前景的支持还原剂, 其中 N_2H_4 在工业中已得到广泛应用。但由于 N_2H_4 与 HNO_2 反应产生的叠氮酸可能会引起爆炸, 因此 N_2H_4 的使用受到限制, 从而限制了 Purex 流程的工艺改进。

无盐有机试剂甲醛肟(FO)可快速和 HNO_2 反应将 HNO_2 除去;同时它还可快速还原 Pu(IV) 到 Pu(III) ,因此可作还原剂使用;此外,它是中性试剂($\text{pH}=7.0$, Pu(IV) 还原要在 $c(\text{HNO}_3)\geq 0.3\text{ mol/L}$ 时进行),不需 HNO_3 中和,因此可降低盐析效应对还原过程的影响。国内外尚未见到 FO 在 Purex 流程中应用研究的报导。本工作拟开展 FO 与 HNO_2 的反应动力学研究,为避免 HNO_3 中产生的 HNO_2 影响反应,采用 HClO_4 作为介质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醛肟,分析纯,北京百灵威化学技术有限公司;
 NaNO_2 、 HClO_4 、 NaClO_4 ,分析纯,北京化学试剂公司。

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订制加工。

1.2 动力学实验

为了研究 FO 与 HNO_2 的反应动力学,设计加工了简单的流动注射停流装置,实验装置示于图 1。将等体积不同浓度的 FO 和 HNO_2 溶液分置于 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,使缓冲罐中空气压力为 0.12 MPa,开启空气控制开关,使 2 只注射器中的溶液 1:1 混合,流速控制在 8 mL/s,混合处到比色皿中测量点之间体积为 0.2 mL,采用管中混合方式,于 371 nm 处测定溶液中 HNO_2 的吸光度 A ,以 $A-t$ 曲线确定反应进行的程度。

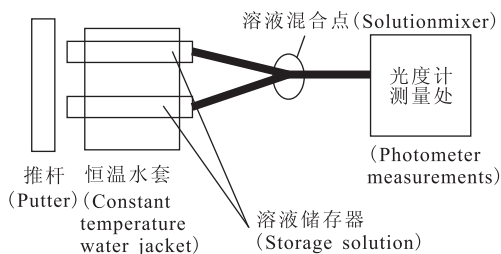


图 1 反应动力学实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of reaction kinetics experimental apparatus

1.3 动力学处理

假设在 FO- HNO_2 均相体系中,反应对 HNO_2 、 H^+ 、FO 和 ClO_4^- 浓度的反应级数分别为 m 、 n 、 r 和 u ,则其动力学速率表达式为:

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

$$kc^m(\text{HNO}_2)c^n(\text{H}^+)c^r(\text{FO})c^u(\text{ClO}_4^-) \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数。若加入 H^+ 和 FO 的浓度大大超过 HNO_2 的浓度,在反应中消耗 H^+ 和 FO 的量就可以忽略,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:

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

$$\text{这里: } k' = kc^n(\text{H}^+)c^r(\text{FO})c^u(\text{ClO}_4^-) \quad (3)$$

对(2)式积分,并整理得:

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

显然,若反应对 HNO_2 为一级反应,以 $\ln[c(\text{HNO}_2)/c_0(\text{HNO}_2)]$ 对 t 作图,应得一条直线。

反应中,连续监测 371 nm 处溶液吸光度的改变来确定任一时刻 HNO_2 的浓度变化,并假定体系在起始、 t 时刻和反应结束 t_∞ 时溶液的吸光度分别为 A_0 、 A_t 和 A_∞ 。初步实验表明,反应产物和其它反应物在 371 nm 处吸光度基本不变,则任一时刻,反应体系的吸光度 A_t 与 HNO_2 浓度的关系可表示为:

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

(5) 式表明,当体系对 HNO_2 为一级反应时, $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 对 t 作图,可得一直线,由直线的斜率即可得准一级速率常数 k' 。

由(3)式可知,保持酸度等其它条件不变,单独改变 FO 的起始浓度,求得不同的 FO 初始浓度对应的 k' ,以 $\ln c_0(\text{FO})$ 对 $\ln k'$ 作图就能求出反应对甲醛肟的级数 r 。反应对其它反应物的级数也可用类似方法求出。

2 结果和讨论

2.1 HNO_2 的 UV-Vis 吸收光谱

在酸性介质中,以试剂空白为参比,在 190~1100 nm 波长范围内扫描得到了 HNO_2 的吸收光谱,结果示于图 2。由图 2 可知, HNO_2 在 371 nm

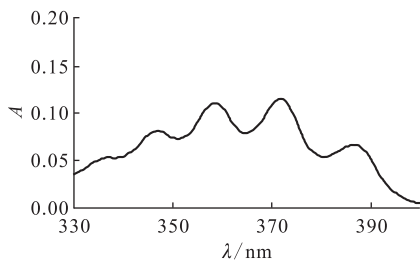


图 2 HNO_2 的 UV 吸收光谱

Fig. 2 UV-spectrum of HNO_2 in HClO_4 medium

处有最大吸收峰,摩尔吸光系数为 $56.85 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。 HNO_2 在 $5.00 \times 10^{-5} \sim 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 浓度范围内,严格遵守 Lambert-Beer 定律。

2.2 高氯酸介质中甲醛肟与 HNO_2 的反应动力学

2.2.1 反应对 HNO_2 级数的确定

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$, 甲醛肟初始浓度分别为 $0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.15 \text{ mol/L}$ 下,进行了 FO 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,结果示于图 3。从图 3 可以看出, $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 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,并且从直线斜率可求出该反应条件下的准一级速率常数。

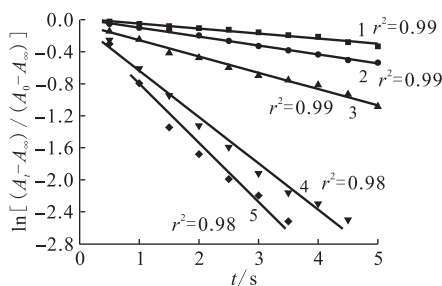


图 3 $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 与反应时间的关系

Fig. 3 Plots of $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ against the reaction time t during reduction of HNO_2 by formaldoxime

$c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $\theta = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $c_0(\text{FO})$, mol/L: 1—0.02, 2—0.04,
 3—0.06, 4—0.10, 5—0.15

2.2.2 反应对甲醛肟级数的确定

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$, FO 初始浓度分别为 $0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.15 \text{ mol/L}$ 下,求出各反应对 HNO_2 的表观反应速率常数 k' ,以 $\ln k'$ 对 FO 起始浓度的对数作图示于图 4。由图 4 可知, $\ln c_0(\text{FO})$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系,直线的斜率是 1.32,即反应对 FO 反应级数是 1.32。

2.2.3 反应对 H^+ 级数的确定

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $c_0(\text{FO}) = 0.06 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$, H^+ 初始浓度分别为 $0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 \text{ mol/L}$ 下,求出不同

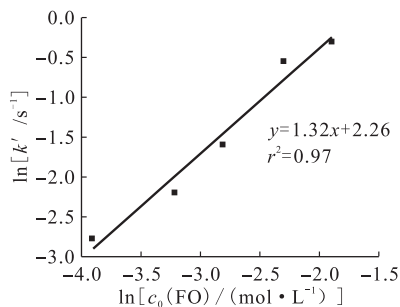


图 4 $\ln k'$ 与 $\ln c_0(\text{FO})$ 之间的关系

Fig. 4 Plot of $\ln k'$ against $\ln c_0(\text{FO})$
 $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $\theta = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$

HClO_4 初始浓度下反应的表观速率常数 k' ,以高氯酸起始浓度的对数对 $\ln k'$ 作图示于图 5。由图 5 可知, $\ln c_0(\text{H}^+)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系,直线的斜率是 0.084,即反应对 H^+ 的反应级数为 0。

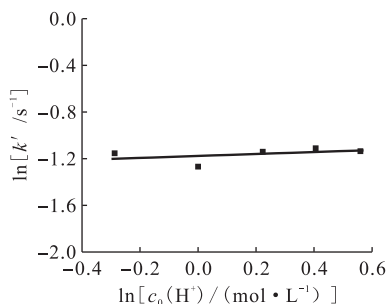


图 5 $\ln k'$ 与 $\ln c_0(\text{H}^+)$ 的关系

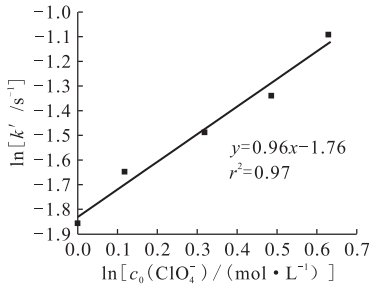
Fig. 5 Plot of $\ln k'$ against $\ln c_0(\text{H}^+)$
 $c_0(\text{FO}) = 0.06 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $\theta = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2.4 反应对 ClO_4^- 级数的确定

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{FO}) = 0.06 \text{ mol/L}$, ClO_4^- 初始浓度分别为 $1.000, 1.125, 1.375, 1.625, 1.875 \text{ mol/L}$ 下,求出不同 $c_0(\text{ClO}_4^-)$ 反应的表观速率常数 k' ,以 ClO_4^- 起始浓度的对数对 $\ln k'$ 作图得图 6。由图 6 可知, $\ln c_0(\text{ClO}_4^-)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系,直线斜率是 0.96,即反应对 ClO_4^- 反应级数为 0.96。 $\ln k' = \ln k + n \ln c(\text{H}^+) + r \ln c(\text{FO}) + u \ln c(\text{ClO}_4^-)$, $r = 1.34, n = 0.084, u = 0.96$ 各种不同起始条件下的速率常数列于表 1。由表 1 可得, $k = (7.55 \pm 0.50)(\text{mol/L})^{2.28} / \text{s}$ 。

2.2.5 温度对反应速率的影响

分别在 $1.0, 5.0, 9.5, 14.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 研究了温度对 FO- HNO_2 体系

图 6 $\ln k'$ 与 $\ln c_0(\text{ClO}_4^-)$ 之间的关系Fig. 6 Plot of $\ln k'$ against $\ln c_0(\text{ClO}_4^-)$ $c_0(\text{FO}) = 0.06 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_2) = 4 \text{ mmol/L}$, $\theta = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 表 1 FO-HNO₂ 反应的表现速率常数 k' 和 k 值Table 1 Apparent rate constants k' and rate constants k for reaction between FO and HNO₂

$c_0(\text{FO}) /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0(\text{ClO}_4^-) /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	k' / s^{-1}	$k / (\text{mol}^{2.28} \cdot \text{L}^{-2.28} \cdot \text{s}^{-1})$
0.02	1.50	0.063	8.02
0.04	1.50	0.11	7.57
0.06	1.50	0.20	7.25
0.10	1.50	0.58	7.74
0.15	1.50	0.74	7.41
0.06	1.00	0.16	7.70
0.06	1.13	0.19	7.46
0.06	1.38	0.23	7.22
0.06	1.63	0.26	7.13
0.06	1.88	0.34	7.97

注(Note): $\theta = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_0(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$

的影响,结果示于图 7。由图 7 可知,升高温度,反应速率加快,温度每增加 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,FO 与 HNO_2 反应速度增加 2.7 倍。根据 Arrhenius 定理,求得反应过程的活化能 $E_a = (65.16 \pm 6.52) \text{ kJ/mol}$ 。

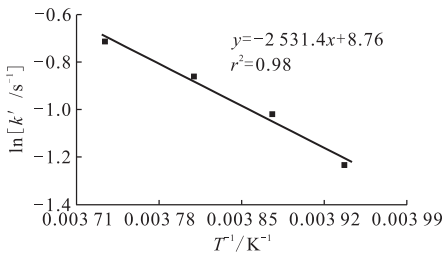


图 7 温度对反应速率的影响

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

3 结论

通过对甲醛肟与 HNO_2 的动力学研究,可以得到如下结论:

(1) HNO_2 和甲醛肟在高氯酸介质中反应的速率方程为:

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

$$kc(\text{HNO}_2)c^{1.32}(\text{FO})c^{0.96}(\text{ClO}_4^-);$$

在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $k = (7.55 \pm 0.50) (\text{mol/L})^{2.28} / \text{s}$;

$E_a = (65.16 \pm 6.52) \text{ kJ/mol}$;

(2) 溶液中酸度对甲醛肟与 HNO_2 反应速度基本无影响;

(3) 温度升高,甲醛肟与 HNO_2 反应速率加快。

结果表明,甲醛肟可快速和 HNO_2 反应,有望作为 Purex 流程中的支持还原剂。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1991:99-104.
- [2] 黄子林,张先业,尹东光,等. Fe^{3+} 对胍衍生物还原 $\text{Np}(\text{VI})$ 的动力学研究[J].核化学与放射化学,2001,23(1):7-12.
- [3] Koltunov V S, Frolov K M. Redox Reaction Kinetics of U, Np, and Pu in TBP Solutions. Communication IX. Reduction of $\text{Np}(\text{VI})$ by Dibenzylhydrazine[J]. Radiokhimiya, 2002, 44(2): 113-117.
- [4] Taylor R J, Denniss I S, Koltunov V S. Studies of $\text{U}(\text{IV})$ Oxidation Kinetics in Nitric Acid and TBP Phases[C]// Proceedings of Actinide 2001 International Conference. Japan: Atomic Energy Society of Japan, 2002: 355-358.
- [5] 张先业,叶国安,肖松涛,等.单甲基胍还原 $\text{Np}(\text{VI})$ 反应动力学研究[J].原子能科学技术,1997,31(5): 193-198.
- [6] 张先业,叶国安,肖松涛,等.单甲基胍还原 $\text{Np}(\text{VI})$: II Purex流程中 U-Np 分离的研究[J].原子能科学技术,1997,31(4):315-319.
- [7] 何辉,胡景焯,张先业,等. N,N -二甲基羟胺对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 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.
- [8] Gourisse D, Gautier A. Distribution of Nitrous Acid in Extraction With Tributyl Phosphonate[J]. J Inorg Nucl Chem, 1969, 31: 839.
- [9] Koltunov V S, Taylor R J, Gomovona 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.
- [10] 张安运,厉凯,何辉. N,N -二甲基羟胺与 $\text{V}(\text{V})$ 氧化还原反应动力学及机理研究[J].应用化学,2001,18(3):180-183.