

乙异羟肟酸对 Fe(Ⅲ)与羟胺反应动力学的影响

石四维,左 臣,郑卫芳*,晏太红,吕洪彬,刘 方,朱冬冬

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:采用分光光度法,对硝酸体系中羟胺(HAN)还原 Fe(Ⅲ)的动力学进行了研究,得出了反应速率方程为 $-dc(\text{Fe}(\text{Ⅲ}))/dt = k \cdot c^{0.56}(\text{Fe}(\text{Ⅲ})) \cdot c^{0.88}(\text{HAN})$,表观速率常数 $k = -(4.08 \pm 0.15) \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-0.44} \cdot \text{s}^{-1}$;并研究了乙异羟肟酸(AHA)与 Fe(Ⅲ)络合对该氧化还原反应的影响,结果显示,反应速率方程变为 $-dc(\text{Fe}(\text{Ⅲ}))/dt = -(2.83 \times 10^{-4} - 536c^3(\text{AHA})) \cdot c^{0.76}(\text{Fe}(\text{Ⅲ})) \cdot c^{0.60}(\text{HAN})$,反应速率常数随 AHA 浓度增大而降低,且与 AHA 浓度的 3 次方成线性关系,Fe(Ⅲ)浓度对反应速率影响增大,而 HAN 浓度对反应速率影响减小。

关键词: Fe(Ⅲ);羟胺;乙异羟肟酸;络合;氧化还原反应

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0193-07

doi: 10.7538/hhx.2016.YX.2015027

Effects of Acetohydroxamic Acid on Kinetic of Reaction Between Hydroxylamine and Fe(Ⅲ)

SHI Si-wei, ZUO Chen, ZHENG Wei-fang*, YAN Tai-hong,
LU Hong-bin, LIU Fang, ZHU Dong-dong

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

Abstract: The kinetic of the reaction between hydroxylamine and Fe(Ⅲ) in nitric acid solution was studied by spectrophotometry. The apparent rate equation may be expressed as follows:

$$-dc(\text{Fe}(\text{Ⅲ}))/dt = k \cdot c^{0.56}(\text{Fe}(\text{Ⅲ})) \cdot c^{0.88}(\text{HAN})$$

The apparent rate constant is $-(4.08 \pm 0.15) \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-0.44} \cdot \text{s}^{-1}$. The effects of acetohydroxamic acid on the reaction were also studied. The apparent rate equation is converted into:

$$-dc(\text{Fe}(\text{Ⅲ}))/dt = -(2.83 \times 10^{-4} - 536c^3(\text{AHA})) \cdot c^{0.76}(\text{Fe}(\text{Ⅲ})) \cdot c^{0.60}(\text{HAN})$$

The apparent rate constant decreases with the increase of the concentration of AHA and is linearly related to the cubic of the concentration of AHA. The effect of the concentration of Fe(Ⅲ) on the apparent rate increases, while that of the concentration of HAN decreases.

Key words: Fe(Ⅲ); hydroxylamine; acetohydroxamic acid; complexation; redox reaction

收稿日期:2015-04-08;修订日期:2015-11-11

作者简介:石四维(1989—),男,四川绵竹人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

* 通信联系人:郑卫芳(1970—),男,江苏金坛人,博士,研究员,核燃料循环与材料专业,E-mail: wfazh@ciae.ac.cn

羟胺(HAN)是在核燃料后处理流程中应用广泛的还原剂^[1],其主要作用是将易被 TBP 萃取剂萃取的 Pu(IV)还原为不易被萃取的 Pu(III),实现铀、钷的分离以及后续钷的净化与浓缩。但在实际后处理过程中,由于酸对设备的腐蚀,料液中会含有少量的 Fe³⁺。Fe³⁺将会与羟胺发生氧化还原反应。Bengtsson^[2]研究了高氯酸体系中无催化和使用 Cu(II)催化剂时 HAN 还原 Fe³⁺的动力学。Vittal^[3]研究了 1,10-菲罗啉与 Fe³⁺络合后与 HAN 反应的动力学,并推测了其反应机理。

乙异羟肟酸(AHA)是另一种在核燃料后处理领域有较大应用前景的配位、还原剂。美国 Argonne 国家实验室开发的 UREX+ 流程^[4]中,铀的萃取过程就加入了 AHA 作为配位、还原剂来控制铀、钷的走向^[5-6]。后处理流程中的 Fe³⁺能与 AHA 配位生成 3 种稳定的配合物 Fe(AA)²⁺、Fe(AA)₂⁺、Fe(AA)₃。Farkas 等^[7]测定了其各级稳定常数分别为 lg β₁ = 11.09、lg β₂ = 20.69、lg β₃ = 28.80。Matteson 等^[8]利用分光光度法研究了 Fe³⁺与 AHA 的相互作用,得到了不同配合物的吸收光谱。Birus 等^[9]利用停流光谱法和快速扫描光谱法对 Fe³⁺与 AHA 形成配合物的热力学和动力学参数进行了测量,并对其配位机理进行了考察。

在后处理流程中,当 Fe³⁺与 AHA 发生配位后,对 HAN 还原 Fe³⁺的反应动力学影响的研究尚未见报道。本工作拟通过分光光度法研究硝酸体系中 AHA 与 Fe³⁺的配位对 Fe³⁺与 HAN 氧化还原反应的影响,为研究后处理流程中 AHA 对其他金属离子的配位、还原等性质的影响提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

九水合硝酸铁(Fe(III))、硝酸、羟胺(HAN)、乙异羟肟酸(AHA)均为国药集团生产试剂,分析纯。

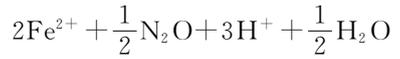
Lambda45 分光光度计,美国 PE 公司;HX-101 恒温水浴槽,北京长流科学仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 操作步骤 将含有一定浓度 Fe(III)的硝酸溶液或 Fe(III)-AHA 的硝酸溶液放入光程为 1 cm 的石英比色皿中,将比色皿放入分光光度计的恒温测量样品室中,向比色皿中再加入一定浓

度的 HAN 溶液,搅拌后,以 0.1 mol/L 硝酸溶液为参比,连续测量 Fe(III)在最大吸收波长处(289 nm)的吸光度值。

1.2.2 计算方法 Fe³⁺与 HAN 反应的方程式为:



其反应速率方程为(维持氢离子浓度不变且 Fe 浓度较低的情况下不考虑 H⁺及 Fe²⁺的影响):

$$r = -dc(\text{Fe(III)})/dt = k \cdot c^n(\text{Fe(III)}) \cdot c^m(\text{HAN})$$

将式两端同时取对数得 $\ln r = \ln k + n \ln c(\text{Fe(III)}) + m \ln c(\text{HAN})$,其中 k 为表观速率常数, n 为 Fe(III)的反应级数, m 为 HAN 反应级数。在上式中, k 、 m 、 n 均为常数,因此当维持初始 HAN 浓度不变,即 $c_0(\text{HAN})$ 不变时,反应速率方程可写成:

$$\ln r_0 = n \ln c_0(\text{Fe(III)}) + (\ln k + m \ln c_0(\text{HAN}))$$

改变初始 Fe(III)浓度,此时初始反应速率的对数 $\ln r_0$ 与初始 Fe(III)浓度的对数值 $\ln c_0(\text{Fe(III)})$ 呈线性关系,斜率为 n ;同样,当维持初始 Fe(III)浓度不变,即 $c_0(\text{Fe(III)})$ 不变时,改变初始 HAN 浓度,此时初始反应速率的对数 $\ln r_0$ 又与初始 HAN 浓度的对数值 $\ln c_0(\text{HAN})$ 应为线性关系,斜率为 m 。据此则可分别测量并拟合线性方程得到 Fe(III)与 HAN 的反应级数。

2 结果与讨论

2.1 Fe(III)与 HAN 反应动力学

2.1.1 Fe(III)-硝酸溶液的标准曲线 配制一系列 Fe(III)初始浓度分别为 2.5、2.2、2.0、1.8、1.5、1.2、1.0 mmol/L,硝酸初始浓度均为 0.1 mol/L 的硝酸铁-硝酸溶液。将上述硝酸铁-硝酸溶液分别置于比色皿中测定 250~800 nm 区间吸光度值,示于图 1。由图 1 可知,在所测区间 Fe(III)只有一个吸收峰,最大吸收波长为 289 nm。根据溶液中 Fe(III)浓度及最大吸光度值得到 Fe(III)-硝酸溶液的标准曲线,示于图 2。由图 2 看出,该标准曲线解析式为 $A = 340c(\text{Fe(III)}) + 0.117$, $R^2 = 0.997$ 。

2.1.2 Fe(III)浓度对反应速率的影响 在 20 °C、0.1 mol/L 硝酸条件下,配制一系列 Fe(III)初始浓度分别为 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0、2.2、2.5 mmol/L,羟胺初始浓度为 0.02 mol/L,硝酸初始浓度为 0.1 mol/L 的溶液,测定溶液中 Fe(III)在 289 nm 处的吸光度值随时间的变化。将吸光度

值换算为浓度值后,得到 20 °C 下、初始 Fe(III)浓度为 2.5 mmol/L、初始 HAN 浓度为 0.02 mol/L 时,Fe(III)浓度随时间变化曲线,示于图 3。由图 3 可见,Fe(III)浓度随时间增加而降低,下降趋势近似

指数衰减,因此本工作采用指数衰减方程对 Fe(III)浓度降低 20% 时间内曲线进行拟合,得到形为 $c = a \times \exp(-t/b) + p$ 的指数衰减表达式,其中 a 、 b 、 p 为常数,得到的拟合方程对 t 求导,则可得到 t 时刻时的反应速率 r_t 。对不同 Fe(III)浓度随时间变化曲线均拟合并求导,取时间 $t=0$ 时,得到不同初始 Fe(III)浓度值时的初始反应速率 r_0 。根据前述计算方法,以 $\ln c_0(\text{Fe})$ 对 $\ln r_0$ 作图(图 4),得到直线的斜率为 0.56, $R^2 = 0.996$,所以此反应对 Fe(III)为 0.56 级反应。

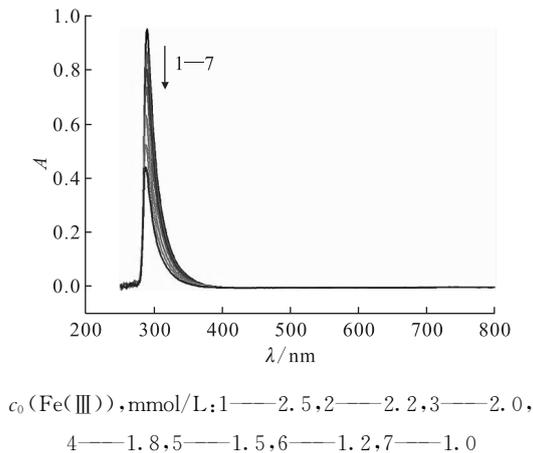


图 1 不同浓度 Fe(III)溶液吸收光谱(20 °C)

Fig. 1 Absorbance spectrum of different Fe(III) concentrations(20 °C)

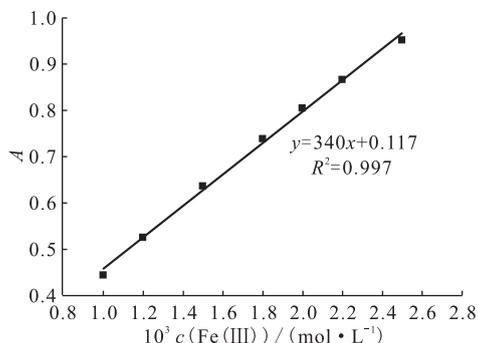
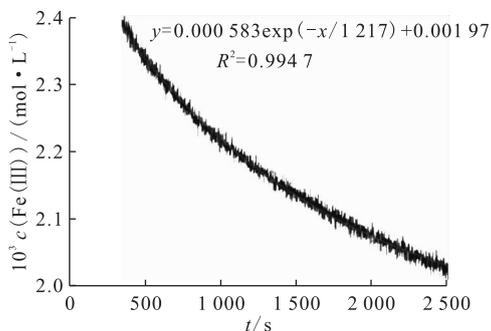


图 2 Fe(III)标准曲线(20 °C)

Fig. 2 Standard curve of Fe(III)(20 °C)

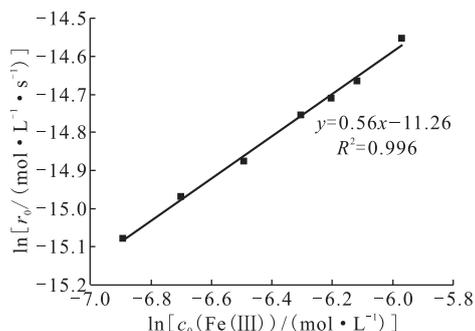


20 °C, $c_0(\text{Fe(III)}) = 2.5 \text{ mmol/L}$,

$c_0(\text{HAN}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

图 3 Fe(III)浓度随时间变化曲线

Fig. 3 Variation of Fe(III) concentration with time



20 °C, $c_0(\text{Fe(III)}) = 1.0 \sim 2.5 \text{ mmol/L}$,

$c_0(\text{HAN}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

图 4 Fe(III)的反应级数

Fig. 4 Reaction order of Fe(III)

2.1.3 羟胺初始浓度对反应速率的影响 在 20 °C、0.1 mol/L 硝酸条件下,用一系列初始浓度分别为 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0 mmol/L 的 HAN 还原 2.0 mmol/L Fe(III),测定 Fe(III)在 289 nm 处的吸光度值随时间的变化。依照前文所述,对 Fe(III)浓度随时间变化曲线进行拟合,对得到的拟合方程求导,取时间 $t=0$ 时,得到不同初始 HAN 浓度值时的初始反应速率。以 $\ln c_0(\text{HAN})$ 对 $\ln r_0$ 作图(图 5),得到直线的斜率为 0.88, $R^2 = 0.998$,所以此反应对 HAN 为 0.88 级反应。

综上所述,反应速率方程为 $-dc(\text{Fe(III)})/dt = k \cdot c^{0.56}(\text{Fe(III)}) \cdot c^{0.88}(\text{HAN})$,计算得到不同起始条件下的表观速率常数列于表 1。实验所得的反应速率方程与 Bengtsson^[10]、兰天^[11]等研究得到的反应速率方程均有所差异。Bengtsson^[10]及兰天^[11]等研究的溶液体系中均存在一定量或大量 Fe^{2+} , Fe^{2+} 的存在对该氧化还原反应有极大的抑制作用,会影响该反应的速率,而本工作研究体系在反应起始阶段未加入 Fe^{2+} ,因此对反应的影

响不同,同时兰天研究的体系中酸度较高, H^+ 是反应物之一,本工作在保持酸度不变的条件下忽略了其影响,但不同酸度条件下, H^+ 对反应的影响可能有所不同,其具体影响机理尚待进一步的研究。

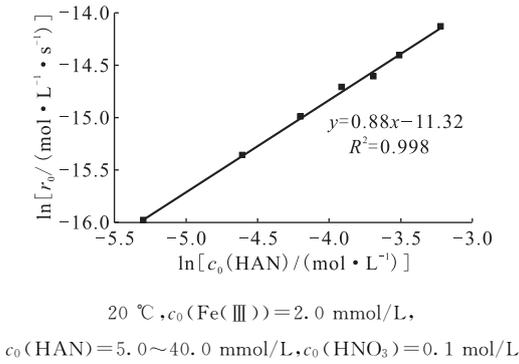


图 5 HAN 的反应级数
Fig. 5 Reaction order of HAN

表 1 不同起始条件下的表观速率常数(20 °C)

Table 1 Apparent rate constants in various initial conditions(20 °C)

$c_0(\text{Fe(III)})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{HAN})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^4 k/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-0.44} \cdot \text{s}^{-1}$
1.0	20.0	0.1	-4.24
1.2	20.0	0.1	-4.26
1.5	20.0	0.1	-4.13
1.8	20.0	0.1	-4.21
2.0	20.0	0.1	-3.94
2.0	10.0	0.1	-4.01
2.0	15.0	0.1	-4.04
2.0	20.0	0.1	-4.15
2.0	25.0	0.1	-3.77
2.0	30.0	0.1	-3.93
2.0	40.0	0.1	-4.01
2.2	20.0	0.1	-4.11
2.5	20.0	0.1	-4.29

(-4.08 ± 0.15)

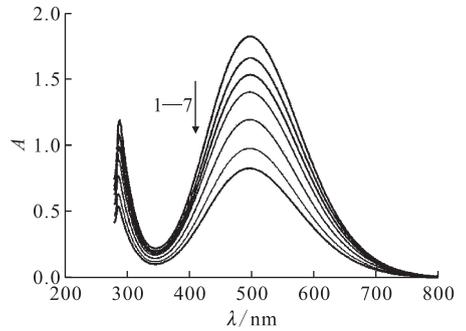
注:括号中数据为平均值

2.2 加入配位剂 AHA 后对 Fe(III) 与 HAN 反应的影响

2.2.1 加入 AHA 后对吸光度值的影响

由于 AHA 的加入,影响了 Fe(III) 的吸收,Fe(III) 最大吸收峰偏移至 288 nm,并在 400~600 nm 附近出现 Fe(III)-AHA 配合物吸收峰,首先对标准曲线作校正再完成后续测量与计算。配制 Fe(III) 初始浓度分别为 2.5、2.2、2.0、1.8、1.5、1.2、1.0 mmol/L,硝酸初始浓度均为 0.1 mol/L,AHA 初始浓度均

为 4.0 mmol/L 的溶液。将上述硝酸铁-硝酸-AHA 溶液分别置于比色皿中测定 288 nm 处溶液吸光度值(图 6)。根据溶液中 Fe(III) 浓度及测得的吸光度值得到 Fe(III)-硝酸-AHA 溶液的标准曲线,示于图 7。由图 7 看出,该标准曲线解析式为 $A = 436c(\text{Fe(III)}) + 0.121$, $R^2 = 0.999$ 。



$c_0(\text{Fe(III)})$, mmol/L: 1—2.5, 2—2.2, 3—2.0, 4—1.8, 5—1.5, 6—1.2, 7—1.0
图 6 不同浓度 Fe(III)-4.0 mmol/L AHA 溶液吸收光谱(20 °C)

Fig. 6 Absorbance spectrum of different Fe(III) concentrations with 4.0 mmol/L AHA(20 °C)

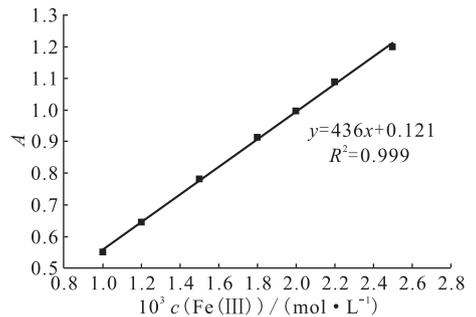


图 7 Fe(III)-4.0 mmol/L AHA 溶液标准曲线(20 °C)

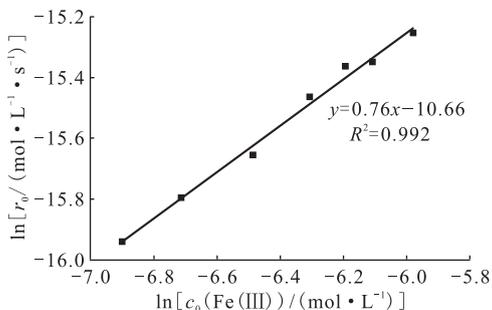
Fig. 7 Standard curve

of Fe(III)-4.0 mmol/L AHA(20 °C)

2.2.2 Fe(III)-AHA 浓度对反应速率的影响

在 20 °C、0.1 mol/L 硝酸条件下,在一系列 Fe(III) 初始浓度分别为 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0、2.2、2.5 mmol/L 的溶液中加入 4.0 mmol/L AHA,再分别与 0.02 mol/L HAN 反应,测定 Fe(III) 在 288 nm 处的吸光度值随时间的变化。依照前文所述,对 Fe(III) 浓度随时间变化曲线进行拟合,对得到的拟合方程求导,取时间 $t = 0$ 时,得到不同初始 Fe(III)-AHA 浓度值时的初始反

应速率。同样以 $\ln c_0(\text{Fe(III)})$ 对 $\ln r_0$ 作图(图 8),得到直线斜率为 0.76, $R^2 = 0.992$, 即加入 AHA 后, Fe(III) 表观反应级数变为 0.76。与未加入 AHA 时相比反应级数增大, 即体系中加入 AHA 后, Fe(III) 浓度变化对反应速率影响增大。



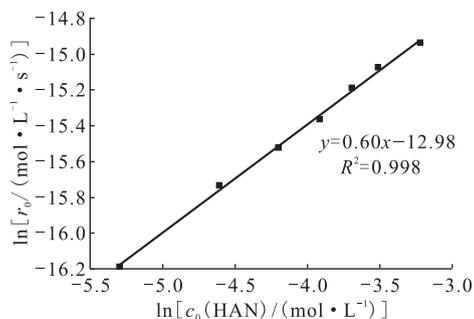
20 °C, $c_0(\text{Fe(III)}) = 1.0 \sim 2.5 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HAN}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{AHA}) = 4.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

图 8 AHA 存在时 Fe(III) 反应级数

Fig. 8 Reaction order of Fe(III) with the presence of AHA

2.2.3 HAN 初始浓度对 Fe(III)-AHA 与 HAN 反应速率的影响 在 20 °C、0.1 mol/L 硝酸条件下, 用初始浓度分别为 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0 mmol/L 的 HAN 还原 2.0 mmol/L Fe(III)-4.0 mmol/L AHA, 测定 Fe(III) 在 288 nm 处的吸光度值随时间的变化。依照前文所述, 对 Fe(III) 浓度随时间变化曲线进行拟合, 对得到的

拟合方程求导, 取时间 $t = 0$ 时, 得到不同初始 HAN 浓度值时的初始反应速率。同样以 $\ln c_0(\text{HAN})$ 对 $\ln r_0$ 作图, 结果示于图 9。由图 9 得到直线斜率为 0.60, $R^2 = 0.998$, 即加入 AHA 后, HAN 表观反应级数变为 0.60。与未加入 AHA 时相比反应级数降低, 即体系中加入 AHA 后, HAN 浓度变化对反应速率影响减小。AHA 的加入使得反应速率方程变为 $-dc(\text{Fe(III)})/dt = k' \cdot c^{0.76}(\text{Fe(III)}) \cdot c^{0.60}(\text{HAN})$, 计算得到 AHA 存在时不同起始条件下的表观速率常数列于表 2。



20 °C, $c_0(\text{Fe(III)}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HAN}) = 5.0 \sim 40.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{AHA}) = 4.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

图 9 AHA 存在时 HAN 反应级数

Fig. 9 Reaction order of HAN with the presence of AHA

表 2 AHA 存在时不同起始条件下的表观速率常数(20 °C)

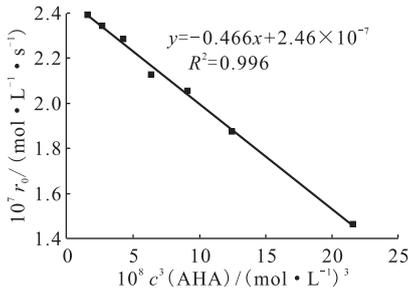
Table 2 Apparent rate constants in various initial conditions with the presence of AHA(20 °C)

$c_0(\text{Fe(III)})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{HAN})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{AHA})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^4 k'/((\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-0.36} \cdot \text{s}^{-1})$
1.0	20.0	0.1	4.0	-2.31
1.2	20.0	0.1	4.0	-2.33
1.5	20.0	0.1	4.0	-2.27
1.8	20.0	0.1	4.0	-2.39
2.0	5.0	0.1	4.0	-2.50
2.0	10.0	0.1	4.0	-2.58
2.0	15.0	0.1	4.0	-2.48
2.0	20.0	0.1	4.0	-2.44
2.0	25.0	0.1	4.0	-2.54
2.0	30.0	0.1	4.0	-2.55
2.0	40.0	0.1	4.0	-2.45
2.2	20.0	0.1	4.0	-2.31
2.5	20.0	0.1	4.0	-2.31

(-2.42 ± 0.11)

注: 括号中数据为平均值

2.2.4 AHA 初始浓度对 Fe(Ⅲ)-AHA 与 HAN 反应速率的影响 在 20 °C、0.1 mol/L 硝酸条件下,保持 Fe(Ⅲ)初始浓度为 2.0 mmol/L、HAN 初始浓度为 0.02 mol/L,分别加入初始浓度为 6.0、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5 mmol/L 的 AHA,测定 Fe(Ⅲ)在 288 nm 处的吸光度值随时间的变化。依照前文所述,对 Fe(Ⅲ)浓度随时间变化曲线进行拟合,并求导,当时间 $t=0$ 时,得到不同初始 AHA 浓度值时的初始反应速率。以 AHA 浓度的 3 次方对反应速率的绝对值作图(图 10),得到一条直线 $y=-0.466x+2.46 \times 10^{-7}$, $R^2=0.996$ 。将上述直线方程与 AHA 存在时的反应速率方程联立可得表观速率常数与 AHA 浓度关系为 $k'=- (2.83 \times 10^{-4} - 536c^3(\text{AHA}))$ 。说明随 AHA 浓度增大,反应速率降低,且 k' 与 AHA 浓度 3 次方成线性关系。



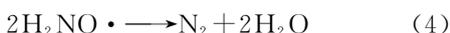
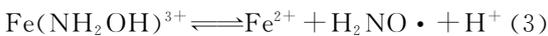
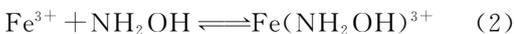
20 °C, $c_0(\text{Fe(Ⅲ)})=2.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HAN})=0.02 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{AHA})=2.5 \sim 6.0 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$

图 10 AHA 浓度对初始反应速率的影响
Fig. 10 Influence of AHA concentration
on initial reaction rates

综上,温度为 20 °C、 $c_0(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 时,反应速率方程变为:

$$-dc(\text{Fe(Ⅲ)})/dt = - (2.83 \times 10^{-4} - 536c^3(\text{AHA})) \cdot c^{0.76}(\text{Fe(Ⅲ)}) \cdot c^{0.60}(\text{HAN})$$

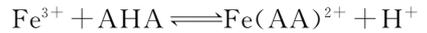
文献[10]报道当 HAN 过量时,Fe 与 HAN 反应的机理为:



当加入 AHA 后,Fe(Ⅲ)与 AHA 发生络合,溶液中自由 Fe(Ⅲ)离子浓度降低,其电极电势随之降低,使得溶液中 Fe(Ⅲ)离子氧化性变弱,进而会影响 Fe(Ⅲ)与 HAN 的氧化还原反应,改变

反应物的反应级数。在给定的 Fe(Ⅲ)和 AHA 浓度比例和酸度条件下,溶液中主要以 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{AA})^{2+}$ 形式存在^[12-13],且 AHA 浓度越高, $c(\text{Fe}(\text{AA})^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比值越大。文献[11]报道,当 HAN 过量时,Fe 与 HAN 反应的速率控制步骤为反应(4)。根据实验结果推测,当加入 AHA 后,反应速率控制步骤变为 $\text{Fe}(\text{AA})^{2+}$ 的络合与解离过程。

$\text{Fe}(\text{AA})^{2+}$ 的络合与解离过程为:



当温度和酸度一定时,Fe(Ⅲ)与 HAN 的反应速率主要受反应物浓度及 AHA 浓度影响。当 AHA 浓度增大时,一方面络合物解离受到抑制,使得整体反应速率降低,另一方面 $c(\text{Fe}(\text{AA})^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比值增大,自由 Fe(Ⅲ)离子浓度降低,上述机理中方程式(2)的反应会受到 Fe^{3+} 浓度比例降低的影响,也使得 Fe(Ⅲ)与 HAN 的反应速率降低;当 Fe^{3+} 浓度增大时,虽然解离过程也会受到抑制,但同时 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}(\text{AA})^{2+})$ 比值也将增大,综合结果有利于方程(2)的进行。加入 AHA 后, Fe^{3+} 反应级数由 0.56 增大为 0.76,其物理意义表示 Fe^{3+} 浓度变化对 Fe(Ⅲ)与 HAN 反应速率的影响增大;而加入 AHA 后,HAN 反应级数由 0.88 降低为 0.60,其物理意义表示 HAN 浓度的变化对该络合与解离过程的影响较小,HAN 浓度的变化对 Fe(Ⅲ)与 HAN 反应速率的影响减小。而 AHA 的加入既影响自由 Fe^{3+} 离子浓度,同时对酸度也会有所影响,反应过程更加复杂,本工作目前只得到 AHA 浓度变化对反应速率方程影响数值上的关系,其内在机理尚待进一步的研究。

3 结论

(1) 研究了 HAN 过量时,HAN 与 Fe(Ⅲ)的反应动力学。在 20 °C、 $c_0(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 时,其反应速率方程为:

$$-dc(\text{Fe(Ⅲ)})/dt = k \cdot c^{0.56}(\text{Fe(Ⅲ)}) \cdot c^{0.88}(\text{HAN}),$$

表观速率常数

$$k = - (4.08 \pm 0.15) \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-0.44} \cdot \text{s}^{-1}.$$

(2) 研究了 AHA 对 HAN 与 Fe(Ⅲ)反应动力学的影响。在 20 °C、 $c_0(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 时,反应速率方程为:

$$-dc(\text{Fe(Ⅲ)})/dt = k' \cdot c^{0.76}(\text{Fe(Ⅲ)}) \cdot c^{0.60}(\text{HAN}),$$

$c(\text{AHA})=4.0 \text{ mmol/L}$ 时表观速率常数

$$k' = -(2.42 \pm 0.11) \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-0.36} \cdot \text{s}^{-1}.$$

即体系中加入 AHA 后, Fe(III) 浓度变化对反应速率影响增大, 而 HAN 浓度变化对反应速率影响减小。

(3) 在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $c_0(\text{Fe(III)})=2.0 \text{ mmol/L}$ 、 $c_0(\text{HAN})=0.02 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 时, HAN 与 Fe(III) 反应的表观速率常数与 AHA 浓度关系为 $k' = -(2.83 \times 10^{-4} - 536c^3(\text{AHA}))$, 反应速率随 AHA 浓度增大而降低, 且与 AHA 浓度 3 次方成线性关系。

以上动力学方程可为进一步研究 AHA 在后处理萃取流程中的应用提供参考数据。

参考文献:

- [1] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 原子能出版社, 2004: 148.
- [2] Bengtsson G. A kinetic study of the reaction between iron(III) and hydroxylamine in strongly acid perchloride solution[J]. Acta Chem Scand, 1973, 27: 1717-1724.
- [3] Vittal A S P, Krishna Rao P V, Jagan Mohana Rao K. Kinetics of oxidation of hydroxylamine by iron(III) in presence of 1, 10-phenanthroline[J]. React Kinet Catal Lett, 1983, 23: 175-179.
- [4] Pereira C, Vandegrift G F, Regalbuto M C, et al. Lab-scale demonstrations of the UREX+1a process using spent fuel[C]//Proceedings of WM-07, Tucson, A2, 2007.
- [5] May I, Taylor R J, Brown G. Actinide complexation in the PUREX process[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1999, 49: 597-601.
- [6] Taylor R J, May I, Wallwork A L, et al. The application of formo- and aceto-hydroxamic acids in nuclear fuel reprocessing [J]. J Alloys Compds, 1998, 271-273: 534-537.
- [7] Farkas E, Enyedy E A, Csoka H. A comparison between the chelating properties of some dihydroxamic acids, desferrioxamine B and acetohydroxamic acid[J]. Polyhedron, 1999, 18: 2391-2398.
- [8] Matteson B S, Tkac P, Paulenova A. Complexation chemistry of zirconium(IV), uranium(VI) and iron(III) with acetohydroxamic acid[J]. Sep Sci Technol, 2010, 45: 1733-1742.
- [9] Birus M, Bradic Z, Kujundzic N, et al. Stopped-flow and rapid-scan spectral examination of the iron(III)-acetohydroxamic acid system [J]. Inorg Chem, 1985, 24: 3980-3983.
- [10] Bengtsson G, Fronaus S, Bengtsson-Kloo L. The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III)[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2002: 2548-2552.
- [11] 兰天, 张虎, 罗方祥. 电动势法研究 HAN 与 Fe^{3+} 氧化还原反应动力学[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34: 257-261.
- [12] Farkas E, Kozma E, Petho M, et al. Equilibrium studies on copper(II)- and iron(III)- monohydroxamates[J]. Polyhedron, 1998, 17: 3331-3342.
- [13] Andrieux F P L, Boxall C, Taylor R J. Acetohydroxamatoiron(III) complexes: thermodynamics of formation and temperature dependent speciation[J]. J Solution Chem, 2008, 37: 1511-1527.