

硝酸体系中铂催化肼还原 U(VI) 的反应动力学

李 斌, 何 辉*, 张秋月, 刘金平, 丁伯发, 唐洪彬

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 开展了硝酸体系中以肼为还原剂、铂黑为催化剂催化还原 U(VI) 的动力学研究。通过考察 U(VI) 浓度、肼浓度、酸度以及催化剂用量等条件对反应过程的影响, 确定了反应的初始动力学速率方程为 $-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt = kc^{0.44}(\text{UO}_2^{2+})c^{0.19}(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.23}(\text{H}^+)$, 在 60 °C、固液比 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$ 时, 速率常数 $k = 2.6 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.6} / \text{min}$ 。研究了温度对反应速率的影响, 结果表明, 在 20~75 °C 范围内, 随着温度升高, 反应速率加快, 反应过程由动力学控制转变为扩散控制过程。对比了硝酸体系与高氯酸体系的反应动力学实验数据, 发现相同条件下硝酸体系的反应速率明显低于高氯酸体系, 并分析了其中的原因。

关键词: U(VI); 肼; 催化还原; 反应动力学

中图分类号: TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)06-0516-06

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2019052

Kinetics for Catalytic Reduction of U(VI) by Hydrazine on Platinum Black in Nitric Acid Media

LI Bin, HE Hui*, ZHANG Qiu-yue, LIU Jin-ping, DING Bo-fa, TANG Hong-bin

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

Abstract: The catalytic reaction kinetics of U(VI) with hydrazine on platinum black in nitric acid media was studied. By investigating the influence of U(VI) concentration, hydrazine concentration, acidity and catalyst amounts($r_{S/L}$) on the reaction, the reaction rate equation is obtained: $-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt = kc^{0.44}(\text{UO}_2^{2+})c^{0.19}(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.23}(\text{H}^+)$, and the rate constant is $2.6 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.6} / \text{min}$ at 60 °C and $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$. The effect of temperature was also investigated. The results show that the temperature accelerates the reaction and the reaction process changes from kinetics-controlled process to diffusion-controlled process. Comparing nitric acid with perchloric acid, it is found that the reaction rate in nitric acid is obviously lower than that of perchloric acid.

Key words: U(VI); hydrazine; catalytic reduction; reaction kinetics

四价铀(U(IV))作为一种无盐还原剂, 广泛应用于乏燃料后处理厂中, 其作用是将 1AP(有

机相)中的 Pu(IV)还原为不易被萃取的 Pu(III)进入水相, 而 U(VI)仍保留在有机相中, 从而实

收稿日期: 2019-05-16; 修订日期: 2019-09-25

作者简介: 李 斌(1981—), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 副研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: lxb225@163.com

* 通信联系人: 何 辉(1972—), 男, 陕西武功人, 博士, 研究员, 从事核燃料后处理研究, E-mail: hehui401@139.com

网络出版时间: 2019-11-07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20191107.1028.006.html>

现 U 与 Pu 的分离^[1]。U(IV)溶液由于易被氧化而不够稳定,需要在后处理厂专门制备以满足需求。

以肼为还原剂,在贵金属催化剂的催化作用下,能够将酸性溶液中的 U(VI)还原为 U(IV)^[2]。俄罗斯的 Boltsoeva 等^[2-4]以 Pd/SiO₂ 和 Pt/SiO₂ 为催化剂,研究了不同酸性体系下肼还原 U(VI)的反应,主要考察了负载金属粒子的粒径对还原反应速率的影响。本课题组针对工厂实际需求,采用纳米铂作为催化剂,肼为还原剂,优化反应工艺,制备出 U(IV)含量很高的溶液,有非常好的应用前景^[5]。并从反应机理、反应产物、反应热力学等方面开展了较为细致的研究^[6-8]。

实际应用中 U(IV)溶液的制备与使用均是在硝酸环境中,硝酸是一种化学活性很强的氧化性酸,在铂催化剂存在的条件下,反应体系中会产生更多的 NO₂⁺、NO⁺、HNO₂ 等活性物质,使副反应增多,反应过程更加复杂。甚至以 Pd/SiO₂ 作为催化剂时,硝酸体系中肼无法发生肼还原 U(VI)的反应,而在硫酸和高氯酸体系中此反应则能进行^[3]。为了消除硝酸根离子对化学动力学研究的影响,本课题组前期选用高氯酸体系,开展了肼催化还原 U(VI)化学反应动力学的研究,获得相关数据并推测了反应机理^[9]。本工作拟在此基础上,开展硝酸体系中肼还原 U(VI)的反应动力学研究,考察铀浓度、酸度、肼浓度、固液比以及温度等因素对催化反应速率的影响,获得硝酸根影响下的动力学数据,并将两种体系的动力学数据进行对比,考察两者的差异。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

UO₂(NO₃)₂, 实验室自制;水合肼($w = 80\%$),化学纯,西陇化工股份有限公司;铂黑(纯度 99.9%),安耐吉化学;硝酸、TiCl₃ 溶液、对二甲氨基苯甲醛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二苯胺磺酸钠,分析纯,天津福晨化学试剂厂;重铬酸钾标准溶液,北京化学试剂公司;硫酸,分析纯,北京化工厂。

UNIC UV-2100 型分光光度计,优尼科(上海)仪器有限公司;HX-1050 型恒温循环器,北京博医康实验仪器有限公司。

1.2 实验与分析方法

将一定浓度的 UO₂(NO₃)₂ 溶液和硝酸酸化

的 N₂H₅NO₃ 溶液定量加入到 25 mL 容量瓶中,再加入适量的硝酸溶液调整体系的酸度,最后用稀硝酸溶液定容。将配好的溶液加入到带水浴夹套的玻璃反应容器中,维持反应温度为恒定值,电磁搅拌条件下(所有实验均保持约 500 r/min 的搅拌速度)加入一定量的 Pt 黑催化剂,反应开始同时计时,考察反应生成的 U(IV)浓度随时间的变化。

初始 U(VI)浓度的分析采用 TiCl₃ 还原-重铬酸钾滴定法^[10]。

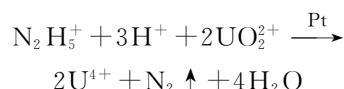
反应过程中 U(IV)浓度的测定采用直接分光光度法,将样品用 H₂SO₄ 溶液稀释后在 650 nm 波长处测定吸光度,依据标准曲线计算 U(IV)浓度。

肼浓度的测定采用分光光度法,将样品稀释后加入对二甲氨基苯甲醛显色剂,在 458 nm 波长处测定吸光度,依据标准曲线计算肼浓度^[11]。

硝酸浓度的测定:采用草酸铵络合-定 pH 滴定法测定。

1.3 动力学处理方法

铂催化肼还原 U(VI)的总化学反应式为:



假设反应对 UO₂²⁺、N₂H₅⁺、H⁺ 浓度的反应级数分别为 g 、 h 、 i ,则铂黑催化肼还原 UO₂²⁺ 的反应速率与溶液中各物质浓度的关系为:

$$-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt = kc^g(\text{UO}_2^{2+})c^h(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^i(\text{H}^+)$$

式中 k 为反应速率常数。

在反应体系中,UO₂²⁺ 的消耗速率等于 U(IV) 的生成速率,因此反应中 UO₂²⁺ 的消耗速率可以用 U(IV) 的生成速率来代替,即

$$-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt = dc(\text{U(IV)})/dt$$

两边取对数

$$\ln(-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt) = \ln(dc(\text{U(IV)})/dt) = \ln k + g \ln c(\text{UO}_2^{2+}) + h \ln c(\text{N}_2\text{H}_5^+) + i \ln c(\text{H}^+)$$

本研究采用微分法测定反应级数。在测定 UO₂²⁺ 对应的反应级数 g 时,固定初始的酸度、肼浓度以及固液比不变,选取一系列不同的 U(VI) 浓度进行实验,得到不同时间 t 对 U(IV) 浓度的曲线,进而可以求出不同 U(VI) 浓度时的初始反应速率 $dc_0(\text{U(IV)})/dt$,以 $\ln(dc_0(\text{U(IV)})/dt)$ 对相应浓度的 $\ln c_0(\text{UO}_2^{2+})$ 作图应得一直线,此直线的斜率即为反应级数 g 。

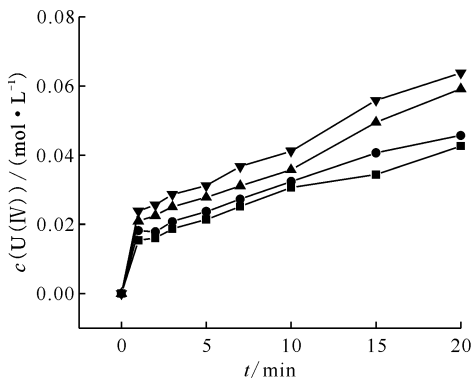
同理可以求得 $N_2H_5^+$ 、 H^+ 所对应的反应级数 h 、 i 以及反应速率常数 k 。

经过多次实验发现,催化剂刚加入反应容器启动反应时,反应很不稳定,在 $t=0$ 时的 $dc_0(U(IV))/dt$ 无法准确获得。考虑到反应开始阶段(5 min内)U(IV)的生成量不大,反应物的消耗量相对于其初始浓度也很小,可近似认为不变。在此时间范围内取一个反应已趋于稳定的时刻 $t(t=3 \text{ min}$ 时满足要求),用此时的反应速率来代替 $dc_0(U(IV))/dt$ 进行数据处理,误差不大。

2 结果与讨论

2.1 U(VI)浓度对反应速率的影响

考察 U(VI)浓度对反应速率的影响时,保持反应体系中脍离子和硝酸的初始浓度不变, $c_0(N_2H_5^+) = 0.20 \text{ mol/L}$, $c_0(H^+) = 0.30 \text{ mol/L}$, 反应体系的固液比 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$, 温度控制在 60°C , 初始 U(VI)浓度 $c_0(U(VI))$ 分别为 0.22、0.34、0.45、0.55 mol/L, 测得反应中生成的 U(IV)浓度随时间 t 的变化曲线示于图 1。由图 1 可知,随着反应体系中初始 U(VI)浓度的增加,催化还原反应生成 U(IV)的反应速率也增大。按照 1.3 节所述的方法进行数据处理,以 $\ln(dc_0(U(IV))/dt)$ 对相应浓度的 $\ln c_0(UO_2^{2+})$ 作图,如图 2 所示,可得一直线,斜率为 0.44,故反应对 $c(U(VI))$ 的级数 $g = 0.44$ 。



$c_0(HNO_3) = 0.30 \text{ mol/L}$, $c_0(N_2H_5^+) = 0.20 \text{ mol/L}$,
 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$, $\theta = 60^\circ\text{C}$
 $c_0(U(VI))$, mol/L: ■ — 0.22, ● — 0.34,
▲ — 0.45, ▼ — 0.55

图 1 不同初始 U(VI)浓度下 U(IV)浓度与反应时间 t 的关系

Fig. 1 Relationship of U(IV) concentration to reaction time at various initial U(VI) concentrations

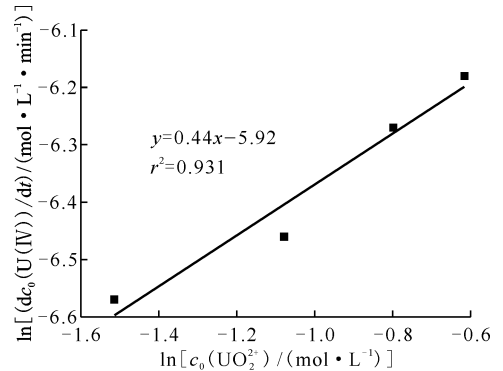
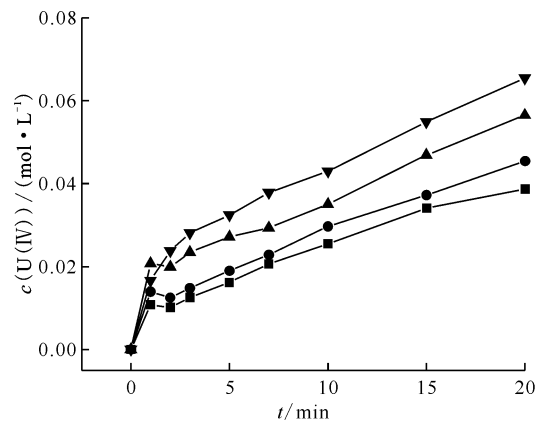


图 2 $\ln(dc_0(U(IV))/dt) - \ln c_0(UO_2^{2+})$ 关系曲线
Fig. 2 Relation curve
of $\ln(dc_0(U(IV))/dt) - \ln c_0(UO_2^{2+})$

2.2 脍浓度对反应速率的影响

同样,实验中使脍的浓度在 $0.05 \sim 0.30 \text{ mol/L}$ 范围内变化,其它反应条件不变,所生成的 U(IV)浓度随时间变化示于图 3。如图 3 所示,随着反应体系中脍浓度的增大,U(IV)的生成速率也在增加。同样的数据处理得到反应体系对脍的级数 $h = 0.19$ (图 4)。



$c_0(U(VI)) = 0.30 \text{ mol/L}$, $c_0(HNO_3) = 0.30 \text{ mol/L}$,
 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$, $\theta = 60^\circ\text{C}$
 $c_0(N_2H_5^+)$, mol/L: ■ — 0.05, ● — 0.10,
▲ — 0.20, ▼ — 0.30

图 3 不同初始 $N_2H_5^+$ 浓度下 U(IV)浓度与反应时间的关系

Fig. 3 Relationship of U(IV) concentration to reaction time at various initial $N_2H_5^+$ concentrations

2.3 硝酸浓度对反应速率的影响

保持反应体系的固液比 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$ 不变,反应温度恒定在 60°C 时, $c_0(N_2H_5^+) = 0.20 \text{ mol/L}$, $c_0(UO_2^{2+}) = 0.30 \text{ mol/L}$, 分别取 $c_0(HNO_3)$ 为 0.10、

0.20、0.30、0.50 mol/L, 测得反应中生成的 U(IV) 随时间 t 的变化曲线, 示于图 5。同样数据处理后得到图 6, 由图 6 可知, 所得直线斜率为 -0.23 , 故反应对 $c_0(\text{H}^+)$ 的级数 $i = -0.23$ 。反应级数为负数说明 H^+ 不直接参与胍还原 U(VI) 的反应, 相反, 由于它和胍离子之间存在竞争吸附催化剂上活性位点的关系, 在反应体系固液比不变的情况下, 酸度增加, H^+ 占活性位点的比例增加, 吸附胍的活性位点相应的较少, 导致 U(IV) 的生成速率下降。

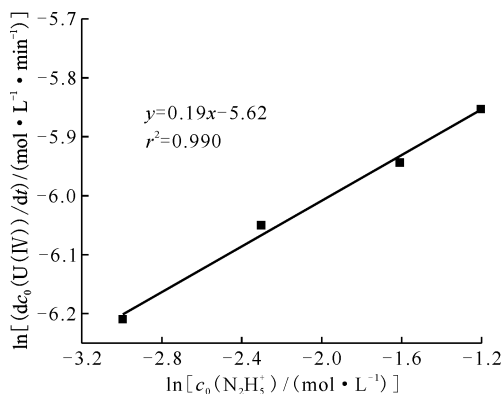


图 4 $\ln(\text{dc}_0(\text{U}(\text{IV}))/\text{dt})-\ln c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ 关系曲线
Fig. 4 Relation curve of $\ln(\text{dc}_0(\text{U}(\text{IV}))/\text{dt})-\ln c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)$

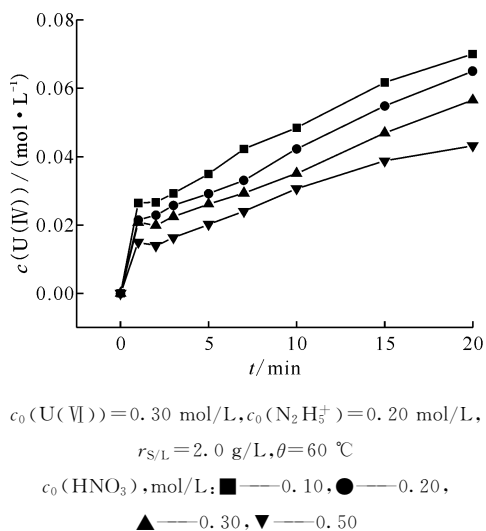


图 5 不同酸度下 U(IV) 浓度与反应时间 t 的关系
Fig. 5 Relationship of U(IV) concentration to reaction time at various initial H^+ concentrations

综上所述, 硝酸体系中铂催化胍还原制备 U(IV) 的初始表观动力学速率方程可表示为:

$$-dc(\text{UO}_2^{2+})/\text{dt} =$$

$$kc^{0.44}(\text{UO}_2^{2+})c^{0.19}(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.23}(\text{H}^+)$$

温度 $\theta = 60^\circ \text{C}$ 、固液比 $r_{\text{S/L}} = 2.0 \text{ g/L}$ 时, 速率常数 $k = 2.6 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.6}/\text{min}$ 。

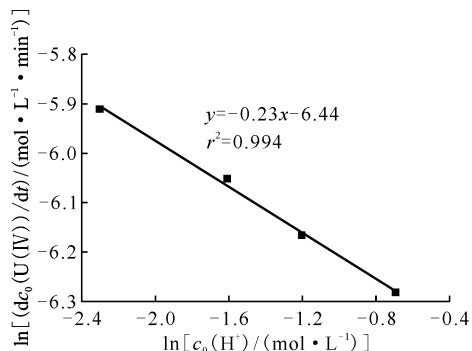


图 6 $\ln(\text{dc}_0(\text{U}(\text{IV}))/\text{dt})-\ln c_0(\text{H}^+)$ 关系曲线
Fig. 6 Relation curve of $\ln(\text{dc}_0(\text{U}(\text{IV}))/\text{dt})-\ln c_0(\text{H}^+)$

2.4 催化剂用量对反应速率的影响

图 7 为不同固液比条件下四价铀浓度与反应时间 t 的关系。如图 7 所示, 随着反应体系中催化剂用量的增加(固液比 $r_{\text{S/L}}$ 增大), U(IV) 的生成速率增加。以 $\ln(\text{dc}_0(\text{U}(\text{IV}))/\text{dt})$ 对相应的 $\ln r_{\text{S/L}}$ 作图, 结果示于图 8。由图 8 可知, 得到直线斜率为 0.99, 即反应速率与催化剂用量成正比关系, 也可理解为反应对催化剂活性中心的浓度的表观反应级数为 1。通过比较反应级数可知, 相对于初始铀浓度和胍浓度对体系反应速率的影响, 催化剂

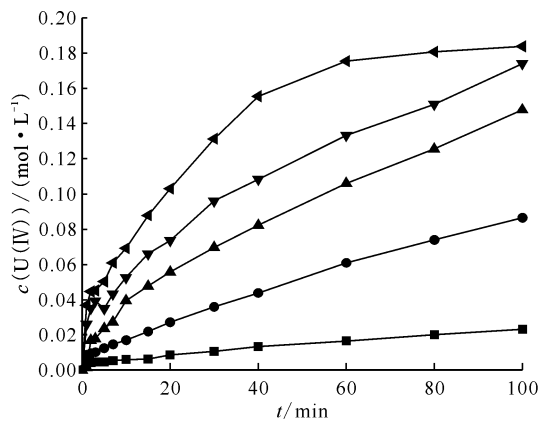


图 7 不同固液比条件下四价铀浓度与反应时间 t 的关系
Fig. 7 Relationship of U(IV) concentration to reaction time at various $r_{\text{S/L}}$

的用量影响更大,说明脘在催化剂活性位点的吸附步骤是慢步骤,对整个反应速率的影响最大。

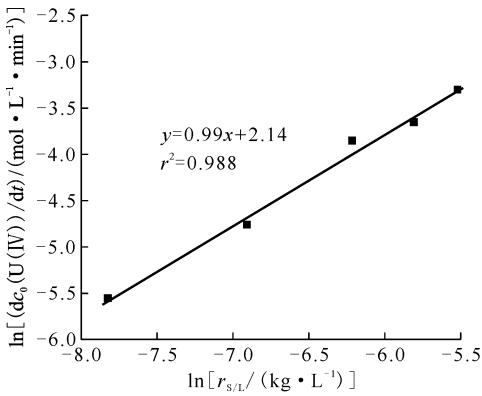


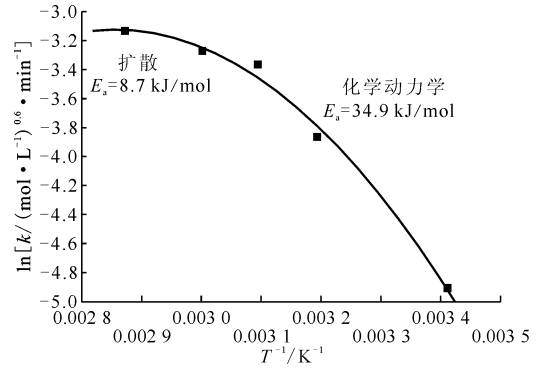
图8 $\ln(dc_0(U(VI))/dt)-\ln r_{S/L}$ 关系曲线

Fig. 8 Relation curve of $\ln(dc_0(U(VI))/dt)-\ln r_{S/L}$

2.5 温度对反应速率的影响

实验中维持其它反应条件不变,改变反应体系的温度,在20~75℃范围内研究反应温度对反应的影响,结果示于图9。图9表明:随着反应体系温度的升高,反应速率加快。在整个温度范围内, $\ln k-T^{-1}$ 之间的关系并不是一条直线,这是异相催化反应的一种典型现象,随着反应体系温度的升高,反应过程由动力学控制转变为扩散控制过程^[12]。根据 Arrhenius 方程,分别求得扩散控制过程反应的活化能 E_a 为8.7 kJ/mol,动力学

控制过程的活化能为34.9 kJ/mol。



$c_0(U(VI))=0.30 \text{ mol/L}, c_0(N_2H_5^+)=0.20 \text{ mol/L},$
 $c_0(HNO_3)=0.3 \text{ mol/L}, r_{S/L}=2.0 \text{ g/L}$

图9 $\ln k-T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 9 Relation curve of $\ln k-T^{-1}$

2.6 硝酸体系与高氯酸体系中反应动力学的比较

此前研究过高氯酸体系下铂黑为催化剂、脘为还原剂催化还原U(VI)制备U(IV)的动力学,通过考察U(VI)浓度、脘浓度、酸度以及催化剂用量等条件对反应过程的影响,确定了反应的初始动力学速率方程为 $-dc(UO_2^{2+})/dt = kc^{0.39}(UO_2^{2+})c^{0.36}(N_2H_5^+)c^{-0.51}(H^+)$,并得到相应的反应速率常数^[9]。为了比较两种体系中动力学的异同,现将两种体系下得到的各影响因素的反应级数进行对比,结果列于表1。

表1 硝酸体系和高氯酸体系下各反应级数的比较

Table 1 Comparison of reaction series between nitric acid system and phosphoric acid system

| 反应体系 | 反应级数 | | | | 反应速率常数 | 反应速率 ¹⁾ / (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹) | 活化能/(kJ·mol ⁻¹) | |
|--------------------|------|------|-------|-----|---|---|-----------------------------|------|
| | 铀酰根 | 脘离子 | 氢离子 | 催化剂 | | | 扩散 | 动力学 |
| 硝酸 | 0.44 | 0.19 | -0.23 | 1.0 | $2.6 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.6} / \text{min}$ | 1.5 | 8.7 | 34.9 |
| 高氯酸 ^[9] | 0.39 | 0.36 | -0.51 | 1.0 | $3.2 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.76} / \text{min}$ | 2.1 | 7.8 | 30.1 |

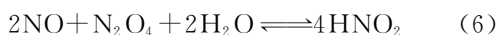
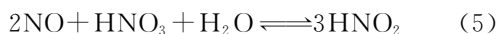
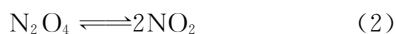
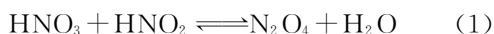
注:1) 此反应速率的条件是 $c_0(U(VI))=0.30 \text{ mol/L}, c_0(N_2H_5^+)=0.20 \text{ mol/L}, c_0(H^+)=0.3 \text{ mol/L}, r_{S/L}=2.0 \text{ g/L}, \theta=60 \text{ }^\circ\text{C}$

从表1可以看出,其它实验条件相同的情况下,硝酸体系的反应速率明显低于高氯酸体系下的反应速率。分析各反应条件对反应动力学的影响可以看出,铀酰根离子的浓度和催化剂的用量在两种体系下对反应速率的影响差别不大,而脘离子和氢离子浓度的影响差别很大。究其原因,是由于反应过程是一个异相催化的过程。反应过程中最主要的反应为,脘离子吸附在催化剂铂黑

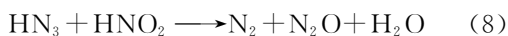
的活性位点上,活化生成具有很强还原性的中间物质,此物质再从催化剂表面脱附,将铀酰根离子还原生成较低价态。高氯酸体系下,氢离子与脘离子存在竞争吸附的作用,导致即氢离子浓度越大,反应越慢。而在硝酸体系下,除去氢离子与脘离子的竞争外,硝酸根离子中的氮原子在铂催化剂上也有较强的吸附作用,同样与脘离子、氢离子存在竞争吸附的关系,减少了催化剂活性位点的

数量,使肼离子、氢离子对反应速率的影响变小,相应的反应速率变慢^[6]。

酸性体系下,硝酸根的化学性质活泼,尤其是在铂催化剂存在的时候,硝酸根很容易被还原为低价态的亚硝酸根、氮氧化物等,其反应过程非常复杂。在没有亚硝酸的清扫剂存在时,生成的 HNO₂ 直接或通过一系列的快速平衡间接的参与了 HNO₃ 的分解过程,使其本身很快积累,其反应如下:



在有肼存在时,生成的 HNO₂ 首先与肼发生反应,其反应如下:



上述反应切断了反应(1)~(6)的链,使 HNO₂ 浓度始终保持在一个很低的水平,但同时消耗了体系中的肼。在铂催化的体系下,由于在催化剂活性位点上活化的肼的化学性质更活泼,还原性更强,因此相比于反应溶液中的肼离子,优先与亚硝酸或氮氧化物反应,使还原铀酰根离子的肼浓度变小,因此,肼的反应级数相比于高氯酸体系下变小,即肼浓度的影响在硝酸体系中变小。

3 结 论

(1) 考察了反应物浓度、催化剂用量、温度等因素对化学反应速率的影响,得到了硝酸体系中铂催化还原 U(VI)的反应动力学方程为 $-dc(\text{UO}_2^{2+})/dt = kc^{0.44}(\text{UO}_2^{2+})c^{0.19}(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.23}(\text{H}^+)$, 在 60 °C、固液比 $r_{S/L} = 2.0 \text{ g/L}$ 时,速率常数 $k = 2.6 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.6} / \text{min}$ 。并发现随着温度升高,反应速率加快,反应过程由动力学控制转变为扩散控制过程,扩散控制过程反应的活化能为 8.7 kJ/mol,动力学控制过程的活化能为 34.9 kJ/mol。

(2) 对比了硝酸体系与高氯酸体系中铂催化

肼还原 U(VI)的反应动力学实验数据,发现相同条件下硝酸体系的反应速率明显低于高氯酸体系,分析原因认为是由于硝酸体系中硝酸根在催化剂活性位点上的竞争吸附以及硝酸分解引起的。

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,2006.
- [2] Boltoeva M Y, Shilov V P, Anan'ev A V. Reactivity of platinum nanoaggregates in catalytic reduction of U(VI) with hydrazine in acid solutions[J]. Radiochem, 2007, 49(6): 603-606.
- [3] Boltoeva M Y, Trefilova A V, Anan'ev A V. Catalytic reduction of U(VI) with hydrazine on palladium catalysts in acid solutions[J]. Radiochem, 2008, 50(1): 38-45.
- [4] Boltoeva M Y, Shilov V P, Anan'ev A V. Catalytic reduction of U(VI) with formic acid in acid solutions on palladium catalysts[J]. Radiochim Acta, 2008, 50(1): 46-51.
- [5] 李斌,何辉,丁伯发,等. 肼为还原剂催化还原U(VI)制备 U(IV)的工艺条件[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 24-28.
- [6] 郝帅,李斌,周贤明,等. ESR 法研究 Pt 催化 N₂H₄ 分解机制[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(2): 247-254.
- [7] 张晓腾,李斌,周贤明,等. Pt 催化 N₂H₄ 还原U(VI)制备 U(IV)过程中 N₂H₄ 断键机制研究[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(2): 240-246.
- [8] 胡思思,何辉,李斌,等. 肼催化还原 U(VI)制备 U(IV)的热力学研究[J]. 化学工程, 2014, 42(5): 42-46.
- [9] 李斌,何辉,张秋月,等. 高氯酸体系中肼为还原剂催化还原 U(VI)的反应动力学[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(4): 213-217.
- [10] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1982:118-122.
- [11] 孙宏,姜维功,杨清平,等. 对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定水中肼[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 74-77.
- [12] 吴越. 应用催化基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:135-139.