

氨基羟基脲脉冲辐解研究

郭建华, 肖松涛*, 叶国安, 欧阳应根, 赵晶

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了脉冲辐解过程中氨基羟基脲与水辐解活性粒子(e_{aq}^- 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot H$)及单电子氧化剂 $\cdot CO_3^-$ 的反应动力学过程。反应近似为准一级反应, 反应速率常数分别为 $k(e_{aq}^-) = 1.41 \times 10^8$ L/(mol·s)、 $k(\cdot OH) = 1.05 \times 10^{10}$ L/(mol·s)、 $k(\cdot H) = 2.68 \times 10^5$ L/(mol·s)、 $k(\cdot CO_3^-) = 4.25 \times 10^8$ L/(mol·s)。其中氨基羟基脲与 $\cdot OH$ 的反应速率常数最大, 故在辐解过程中其为主要反应。

关键词:氨基羟基脲; 脉冲辐解; 反应动力学; 反应速率常数

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)04-0226-09

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2020010

Electron Beam Pulse Radiolysis of Hydroxysemicarbazide

GUO Jian-hua, XIAO Song-tao*, YE Guo-an, OUYANG Ying-gen, ZHAO Jing

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

Abstract: The kinetics of reactions between hydroxysemicarbazide(HSC) with water-radioactive particles (e_{aq}^- , $\cdot OH$ and $\cdot H$) as well as single-electron oxidant $\cdot CO_3^-$ during pulse radiolysis were studied. The reactions are approximately quasi-first-order reactions, and the reaction rate constants are $k(e_{aq}^-) = 1.41 \times 10^8$ L/(mol·s), $k(\cdot OH) = 1.05 \times 10^{10}$ L/(mol·s), $k(\cdot H) = 2.68 \times 10^5$ L/(mol·s), $k(\cdot CO_3^-) = 4.25 \times 10^8$ L/(mol·s), respectively. Among them, the reaction rate constant of HSC and $\cdot OH$ is the largest, so the reaction of HSC and $\cdot OH$ is the main reaction during the pulse radiolysis process.

Key words: hydroxysemicarbazide; pulse radiolysis; reaction kinetics; reaction rate constant

核燃料后处理工艺的研究与发展对于核能的推广与应用具有重要意义, PUREX 流程作为目前世界上应用最为广泛的核燃料后处理流程, 其基础工艺的改进对后处理技术具有重要推动作用, 而无盐有机还原剂的开发是改进工艺的主要研究方向之一。优异的还原剂不仅能提高 U/Pu 分离效率和产品质量, 保证其氧化和辐解产物对

其它工艺条件基本无影响, 且实现试剂无盐化, 可大幅降低运行成本、提高安全系数。

氨基羟基脲(HSC, 分子式 $N_2H_3CONHOH$) 是近几年开发的具有“还原-支持还原-络合”性能的无盐有机还原剂, 具有良好的亲水性, 可快速还原 Pu(IV) 到 Pu(III), 还可与亚硝酸快速反应, 替代单甲基胍作为体系中的支持还原剂, 同时因含

收稿日期: 2020-02-19; 修订日期: 2020-06-04

作者简介: 郭建华(1970—), 男, 北京人, 高级工程师, 从事核燃料后处理研究, E-mail: 13671270343@139.com

* 通信联系人: 肖松涛(1975—), 男, 北京人, 研究员级高级工程师, 从事核燃料后处理研究, E-mail: xiao200112@163.com

有羰基具有一定的络合性,可与三价、四价阳离子形成络合物。HSC作为弱碱性试剂($\text{pH}=8.0$),只需极少量的硝酸中和,故可降低盐析效应对Pu(III)萃取分配的影响,且符合C、H、N、O无盐原则,减少最终固体废物量,降低核燃料后处理对环境的影响。但HSC在辐照和化学作用下会发生辐射降解等反应,这将引起有效浓度的降低,影响流程的正常运行。因此HSC的辐照稳定性就成为决定其是否可用的重要因素。

在以HSC为还原剂的PUREX流程中,1BX和2BX中HSC浓度分别为 $0.1\sim 0.2\text{ mol/L}$ 和 $0.2\sim 0.4\text{ mol/L}$,其相对于水(约 56 mol/L)的摩尔百分比最高为 0.4% 和 0.7% ,可视为稀水溶液。稀水溶液内各物质与射线作用的能量损失与物质单位体积内电子数成正比,故HSC溶液在辐解过程中水会吸收极大部分的射线能量,形成活性中间产物,而HSC的瞬态产物主要是HSC与水的辐解活性中间产物反应得到的。水辐解产生的中间活性粒子主要有 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 。其中 e_{aq}^- 具有强还原性,可以还原HSC; $\cdot\text{H}$ 具有中等程度的还原性,既可能还原HSC,也可能抽去HSC分子中的氢; $\cdot\text{OH}$ 则具有强氧化性,既可能氧化HSC,也可能抽去HSC分子中的氢。故通过实验观察到的溶质的化学变化是水辐射分解的中间产物,特别是自由基间接作用的结果^[1]。

陈辉等利用脉冲辐解技术,对不同条件下, e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 与二甲基羟胺化合物^[2]及甲基胍化合物^[3]的反应动力学进行了研究;万颖^[4]利用脉冲辐解技术,对不同条件下 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 及 $\cdot\text{CO}_3^-$ 与

二乙基羟胺的反应动力学进行了研究。本工作基于以上文献的研究方法,借助脉冲辐解瞬态吸收光谱^[5-8]深入探讨HSC水溶液辐照后瞬态粒子及其行为,建立HSC与活性粒子反应的动力学方程,从而了解HSC辐解历程及微观机理。

1 实验部分

1.1 试剂

氨基羟基脒(HSC),纯度 99% ,实验室合成;叔丁醇($t\text{-BuOH}$)、 Na_2CO_3 、 KOH ,均为色谱纯,麦克林试剂公司;实验用水为超纯水,自制; N_2 和 N_2O 气体,纯度大于 99.99% ,市售;其它试剂均为市售分析纯。

1.2 实验装置

本实验采用中国科学院上海应用物理研究所的纳秒级脉冲辐解装置,如图1所示,电子直线加速器能量为 10 MeV ,脉冲宽度为 8 ns ,单脉冲吸收剂量 $10\sim 40\text{ Gy}$ 连续可调,时间分辨吸收光谱系统采用 500 W 氙灯为分析光源,分析光与电子束成垂直方向透过滤程为 10 mm 的石英样品池,经 44 W 的单色仪分光、滨松R928光电倍增管检测,经反馈补偿后由Lecroy wavepro7数字示波器转换成数字信号,并记录存储于计算机中,以自编软件进行动力学数据处理。

用 N_2O 饱和的 0.01 mol/L KSCN水溶液作为脉冲电子束剂量计测试电子直线加速器单脉冲吸收剂量,其在 480 nm 处取摩尔消光系数 $\epsilon((\text{SCN})_2^-)$ 为 $7\ 600\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$,选用的单脉冲电子束吸收剂量为 10 Gy 。

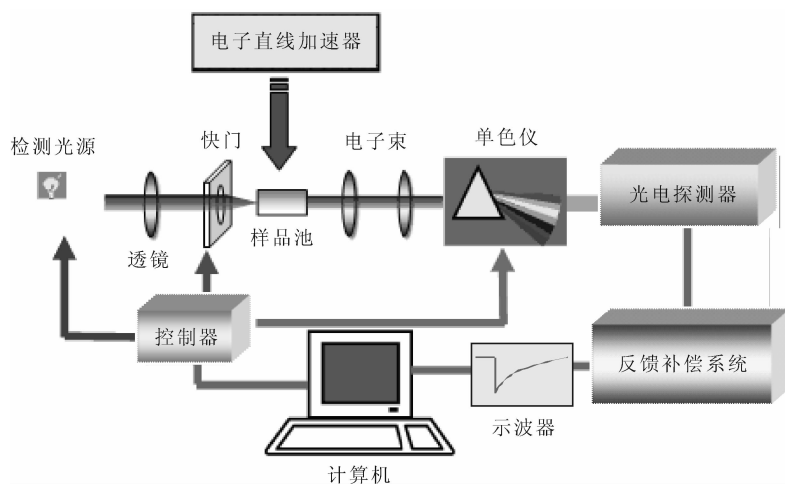


图1 脉冲辐解装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of pulse radiolysis equipment

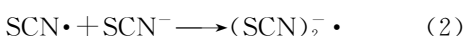
1.3 实验方法

在本辐射实验中,水作为溶剂吸收了大部分能量,产生了一定数量的活性粒子,其快速与HSC分子反应,所产生的瞬态粒子(自由基等)可由瞬态吸收光谱(时间分辨吸收光谱)装置记录,从而了解反应的中间产物并推断其反应机理。

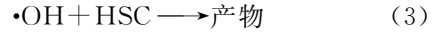
1.3.1 HSC与 e_{aq}^- 的反应 配制一系列不同浓度的HSC水溶液,加入KOH使溶液pH=10.0;加入100 μ L的t-BuOH,通 N_2 约20 min后再进行脉冲辐解实验。当溶液pH=10.0时,水辐解产生 $\cdot H$ 的辐射化学产额可忽略不计,故活性粒子主要是 $\cdot OH$ 和 e_{aq}^- ,而加入的t-BuOH会清除 $\cdot OH$,生成几无反应活性的叔丁醇自由基^[9],故可研究 e_{aq}^- 与HSC的反应过程。相对于电子束脉冲所产生的活性自由基而言,溶质HSC的浓度很高,在微观反应过程中可将HSC的浓度视为恒定。因此,选取 e_{aq}^- 最大吸收波长处的吸收强度随时间变化的衰减曲线,对其加以拟合处理,得出反应级数及其表观速率常数。改变HSC的浓度,用测得的表观速率常数对浓度作图,即可得到HSC与 e_{aq}^- 反应的速率常数($k(e_{aq}^-)$)。

1.3.2 HSC与单电子氧化剂 $\cdot CO_3^-$ 的反应 配制一系列不同浓度的HSC水溶液,加入KOH溶液使溶液pH=10.0;加入200 μ L的 Na_2CO_3 ,通 N_2O 约20 min^[10],再进行脉冲辐解实验。向溶液中通 N_2O 至饱和, N_2O 将 e_{aq}^- 转化为 $\cdot OH$,加入 Na_2CO_3 , $\cdot OH$ 能将 CO_3^{2-} 氧化为 $\cdot CO_3^-$,以便研究单电子氧化剂 $\cdot CO_3^-$ 与HSC的反应。

1.3.3 HSC与 $\cdot OH$ 的反应 配制一系列不同浓度的HSC水溶液,加入KOH溶液使溶液pH=10.0;通 N_2O 约20 min^[10],再进行脉冲辐解实验。 N_2O 将 e_{aq}^- 转化为 $\cdot OH$ 以便研究 $\cdot OH$ 与HSC的反应过程。研究 $\cdot OH$ 动力学通常是监测出现强吸收的反应产物的吸收变化,最典型的是竞争反应动力学技术^[10-11]。由于 $\cdot OH$ 与 SCN^- 反应瞬态产物的吸收峰在紫外-可见光区,因此 SCN^- 被广泛用作研究 $\cdot OH$ 反应竞争动力学的参照反应物(竞争剂)。在 N_2O 饱和的碱性溶液中, SCN^- 与羟基自由基发生如下反应:



瞬态产物 $(SCN)_2\cdot$ 在470 nm左右有强吸收。若将HSC加入到上述溶液中,HSC也与 $\cdot OH$ 发生反应,从而减弱了 $(SCN)_2\cdot$ 在470 nm处的吸收强度。



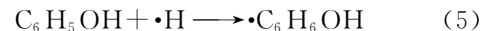
HSC、 SCN^- 与 $\cdot OH$ 发生竞争反应时,该反应各参数存在如下关系:

$$A_0((SCN)_2\cdot)/A((SCN)_2\cdot) =$$

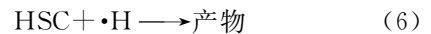
$$1 + k(\cdot OH)c(HSC)/(k(SCN^-)c(SCN^-)) \quad (4)$$

其中: $A_0((SCN)_2\cdot)$ 为无HSC时最大瞬态吸收波长处 $(SCN)_2\cdot$ 的吸光度; $A((SCN)_2\cdot)$ 为加入HSC后最大瞬态吸收波长处 $(SCN)_2\cdot$ 的吸光度; $k(\cdot OH)$ 为HSC与 $\cdot OH$ 反应的速率常数; $k(SCN^-)$ 为 SCN^- 与 $\cdot OH$ 反应的速率常数。监测不同HSC浓度下的瞬态吸收光谱,利用竞争反应公式,以 $A_0((SCN)_2\cdot)/A((SCN)_2\cdot) - 1$ 对 $c(HSC)/c(SCN^-)$ 作图得到一条直线,利用该直线的斜率及 $k(SCN^-) = 1.1 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[12]即可得到HSC与 $\cdot OH$ 反应的速率常数 $k(\cdot OH)$ 。

1.3.4 HSC与 $\cdot H$ 的反应 配制一系列不同浓度的HSC水溶液,分别向其中加入 $HClO_4$,使溶液pH=2.0;加入t-BuOH,通 N_2O 约20 min^[10],再进行脉冲辐解实验。当溶液pH=2.0时,水辐解产生的 e_{aq}^- 的产额可忽略不计,活性粒子主要是 $\cdot OH$ 和 $\cdot H$,向溶液中通入 N_2O 气体至饱和, N_2O 将 e_{aq}^- 转化为 $\cdot OH$,水辐解产生的 $\cdot OH$ 被叔丁醇清除,生成几无反应活性的叔丁醇自由基^[9]。故可研究 $\cdot H$ 与HSC的反应过程。研究 $\cdot H$ 动力学也采用竞争反应动力学技术^[10-11]。由于 $\cdot H$ 与苯酚(C_6H_5OH ,简称PhOH)反应瞬态产物的吸收峰在紫外-可见光区,因此苯酚被广泛用作研究 $\cdot H$ 反应竞争动力学的参照反应物(竞争剂)。在 N_2O 饱和的酸性溶液中,苯酚与氢自由基发生如下反应:



瞬态产物 $\cdot C_6H_6OH$ 在紫外-可见光区有强吸收。将HSC加入到上述溶液中,HSC与 $\cdot H$ 发生反应,从而减弱了 $\cdot C_6H_6OH$ 的吸收强度:



HSC、 C_6H_5OH 与 $\cdot H$ 发生竞争反应时,该反应各参数存在如下关系:

$$A_0(\cdot C_6H_6OH)/A(\cdot C_6H_6OH) =$$

$$1 + k(\cdot H)c(HSC)/(k(PhOH)c(PhOH)) \quad (7)$$

其中: $A_0(\cdot C_6H_6OH)$ 为无HSC时最大瞬态吸收波长处 $\cdot C_6H_6OH$ 的吸光度; $A(\cdot C_6H_6OH)$ 为加入HSC后最大瞬态吸收波长处 $\cdot C_6H_6OH$ 的吸光度; $k(\cdot H)$ 为HSC与 $\cdot H$ 反应的速率常数; $k(PhOH)$ 为 C_6H_5OH 与 $\cdot H$ 反应的速率常数。监测不同HSC浓度下的瞬态吸收光谱,利用竞争

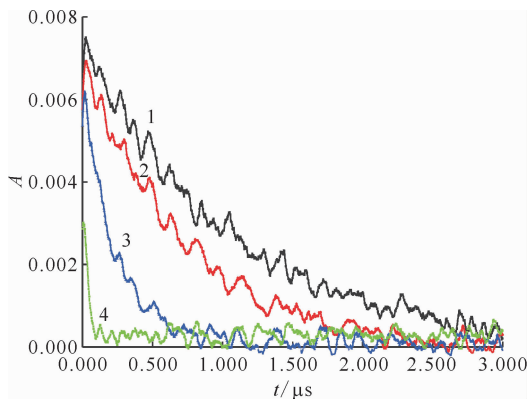
反应公式,以 $A_0(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})/A(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}) - 1$ 对 $c(\text{HSC})/c(\text{PhOH})$ 作图得到一条直线,利用该直线的斜率及 $k(\text{PhOH})$ 即可得到 HSC 与 $\cdot\text{H}$ 反应的速率常数 $k(\cdot\text{H})$ 。

2 结果与讨论

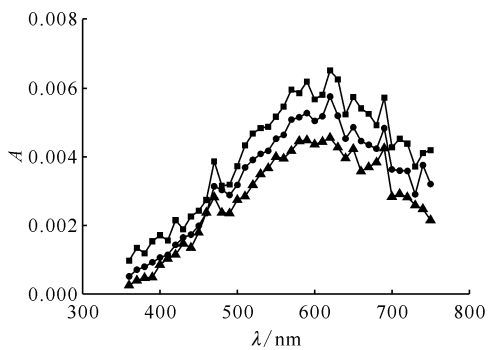
2.1 HSC 与 e_{aq}^- 的反应

2.1.1 吸收光谱 配制浓度为 8.0 mmol/L 的 HSC 溶液,加入 KOH 使溶液 pH=10.0,取 2 mL 该溶液于石英样品池中,加入 100 μL 的 t-BuOH,通 N_2 约 20 min 后进行脉冲辐解实验。在波长为 300~800 nm、步长 10 nm,分析电子束辐照样品产生的瞬态产物在某波长处的吸光度(A)随时间的变化谱图,结果示于图 2。如图 2 所示,HSC 水溶液经电子束辐照后 e_{aq}^- 在 620 nm 处出现最大吸收峰,该吸收峰在电子脉冲期间迅速生成,又迅速衰减,其衰减曲线符合一级反应动力学规律,是水合电子的特征吸收峰。同样条件下加入叔丁醇,用 N_2O 气体代替 N_2 ,经电子束辐解后则得不到任何吸收峰,也进一步证实了该吸收峰归属的正确性。

率 k_{obs} 即 HSC 和 e_{aq}^- 反应的表现速率常数。用 k_{obs} 对 HSC 浓度作图(如图 4),直线斜率即为 HSC 与水合电子的反应速率常数 $k(e_{\text{aq}}^-) = 1.41 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。



pH=10.0, c(t-BuOH)=0.1 mol/L
1—0.6 mmol/L HSC, 2—4.0 mmol/L HSC,
3—10.0 mmol/L HSC, 4—40.0 mmol/L HSC
图 3 620 nm 处 e_{aq}^- 吸光度随时间变化的动力学衰减谱
Fig. 3 Kinetic attenuation spectrum of e_{aq}^- absorbance over time at 620 nm



pH=10.0, c(HSC)=8.0 mmol/L, c(t-BuOH)=0.1 mol/L
■—0.025 μs , ●—0.055 μs , ▲—0.100 μs

图 2 N_2 饱和的 HSC 溶液脉冲辐解光谱图
Fig. 2 Transient spectra of HSC solution saturated with N_2 after pulse radiolysis

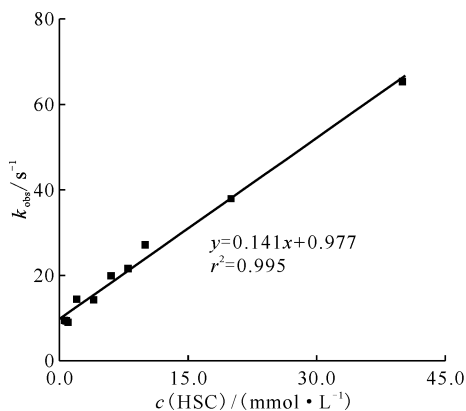


图 4 e_{aq}^- 与 HSC 反应的表现速率常数同 HSC 浓度的关系
Fig. 4 Relationship between apparent reaction rate constant of e_{aq}^- -HSC and HSC concentration

2.1.2 反应动力学 取浓度为 0.6、0.8、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、20.0、40.0 mmol/L 的 HSC 溶液,用 KOH 调节上述溶液 pH=10.0,加入 100 μL 的 t-BuOH,通 N_2 约 20 min 后,在最大瞬态吸收波长(620 nm)处,获取 e_{aq}^- 吸光度随时间变化的动力学衰减谱,部分图谱示于图 3。由于体系中所产生的水合电子浓度远远低于溶质 HSC,因此,水合电子与 HSC 的反应可近似看作是准一级反应,根据公式 $\ln \Delta A_t = -k_{\text{obs}} t + \ln \Delta A$,斜

2.1.3 反应机理分析 e_{aq}^- 具有较强还原性,参与反应是单电子转移过程^[13],因此,当 e_{aq}^- 与 HSC 发生反应时,可以表示为:



通过文献[4,14-15]获得羟胺及其衍生物、肼及其衍生物与 e_{aq}^- 反应的速率常数列于表 1。由于不同实验室的结果具有较大差异,故文献数据仅供参考,难以进行精确量化比较。由文献[14-15]可

知,肼和羟胺衍生物质子化后与 e_{aq}^- 的反应速率均较其未质子化时快 10~100 倍,而未质子化时与 e_{aq}^- 的反应速率与其结构有关。HSC 同时含有羟胺和肼基团,并通过羰基基团连接而形成一个特殊结构的化合物。 NH_2OH 中 $-NH_2$ 的 H 被斥电子基团取代时,其与 e_{aq}^- 反应速率也随之变化,而 HSC 与 e_{aq}^- 的反应速率介于羟胺衍生物与肼衍生物之间,其内在规律有待进一步研究。

表 1 羟胺、肼及其衍生物与 e_{aq}^- 反应速率常数

Table 1 Reaction rate constants of e_{aq}^- with hydroxylamines and hydrazines in aqueous solution

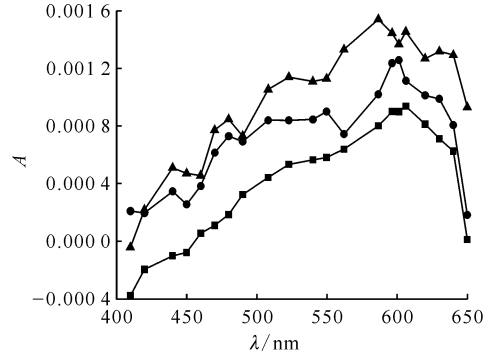
反应物	pH	$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	参考文献
NH_2OH	9.0	9.2×10^8	[14]
NH_2OCH_3	9.1	4.4×10^8	[14]
CH_3NHOH	9.0	2.4×10^8	[14]
$(CH_3)_2NOH$	9.1	1.3×10^9	[14]
	10.0	1.7×10^8	[4]
$(C_2H_5)_2NOH$	9.1	2.4×10^8	[14]
	10.0	9.1×10^7	
$NH_2C(O)NHOH$	6.8	4.8×10^8	[4]
H_2NNH_2	10.5	2.3×10^6	[15]
CH_3HNNH_2	11.0	2.7×10^8	[15]
$CH_3HNNHCH_3$	12.4	6.1×10^6	[15]
$(CH_3)_2NNH_2$	12.0	2.4×10^7	[15]
$(CH_3)_2NNHCH_3$	10.4	约 10^8	[15]
$NH_2NHC(O)NHOH$	10.0	1.41×10^8	本工作

注:1) 部分 k 值误差为 $\pm 15\%$

2.2 HSC 与单电子氧化剂 $\cdot CO_3^-$ 的反应

2.2.1 吸收光谱 取浓度为 0.4 mmol/L 的 HSC 溶液,加入 KOH 使溶液 pH=10.0,加入 200 μL 的 Na_2CO_3 ,通 N_2O 约 20 min 再进行脉冲辐解实验,得到 HSC 与 $\cdot CO_3^-$ 反应的瞬态吸收谱图示于图 5。从图 5 可看出,HSC 水溶液在经电子束辐照后 $\cdot CO_3^-$ 在 600 nm 处出现最大吸收峰。

2.2.2 反应动力学 在最大瞬态吸收波长 (600 nm) 处获取 $\cdot CO_3^-$ 吸光度随时间变化的动力学衰减谱,结果示于图 6。由于体系中所产生的 $\cdot CO_3^-$ 浓度远远低于溶质 HSC,因此, $\cdot CO_3^-$ 与 HSC 的反应可近似看作是准一级反应,根据公式 $\ln \Delta A_t = -k'_{obs} t + \ln \Delta A$,斜率即 HSC 和 $\cdot CO_3^-$ 反应的表观速率常数 k'_{obs} 。用 k'_{obs} 对 HSC 浓度作图 (如图 7),直线斜率即为 HSC 与 $\cdot CO_3^-$ 的反应速率常数, $k(\cdot CO_3^-) = 4.25 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。



pH=10.0, $c(\text{HSC})=0.4 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$

■ — 0.035 μs , ● — 0.050 μs , ▲ — 0.500 μs

图 5 N_2O 饱和的 HSC 溶液脉冲辐解光谱图

Fig. 5 Transient spectra of HSC solution saturated with N_2O after pulse radiolysis

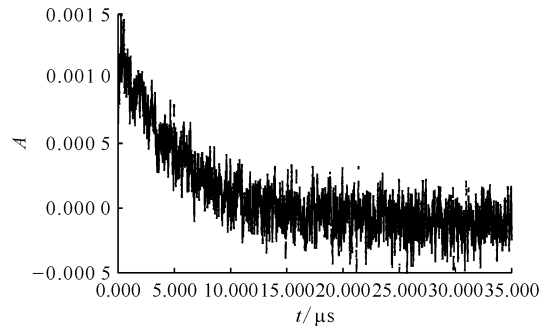


图 6 600 nm 处 $\cdot CO_3^-$ 吸光度随时间变化的动力学衰减谱

Fig. 6 Kinetic attenuation spectrum of $\cdot CO_3^-$ absorbance over time at 600 nm

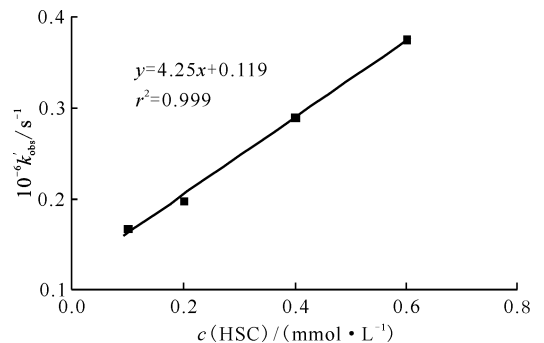
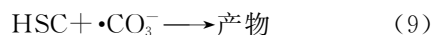


图 7 $\cdot CO_3^-$ 与 HSC 反应的表观速率常数同 HSC 浓度的关系

Fig. 7 Relationship between apparent reaction rate constant of $\cdot CO_3^-$ -HSC and HSC concentration

2.2.3 反应机理分析 $\cdot CO_3^-$ 与肼和羟胺衍生物只发生氧化反应而不发生抽氢反应,因此:



通过文献[4]获取羟胺及其衍生物与 $\cdot\text{CO}_3^-$ 反应的速率常数列于表2。由表2中数据可知:直支链羟胺衍生物与 $\cdot\text{CO}_3^-$ 的反应速率相当,而HSC与 $\cdot\text{CO}_3^-$ 的反应速率略快,表明其反应机理有较大差异,但由于相关文献较少,其内在规律有待进一步研究。

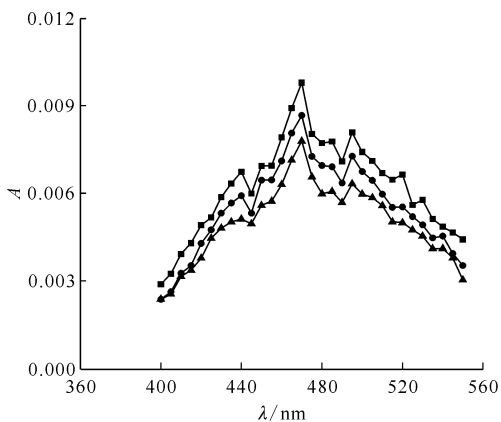
表2 羟胺及其衍生物与 $\cdot\text{CO}_3^-$ 反应速率常数
Table 2 Reaction rate constants of $\cdot\text{CO}_3^-$ with hydroxylamines in aqueous solution

反应物	pH	$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})^{1)}$	参考文献
$(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$	10.0	3.9×10^7	[4]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$	10.0	4.2×10^7	[4]
$\text{NH}_2\text{NHC(O)NHOH}$	10.0	4.25×10^8	本工作

注:1) 部分 k 值误差为 $\pm 15\%$

2.3 HSC 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应

2.3.1 吸收光谱 配制 10 mmol/L 的 KSCN 溶液,向其中加入 KOH 溶液,使溶液 pH=10.0,通入 N_2O 约 20 min,进行脉冲辐解实验,得到 KSCN 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的瞬态吸收光谱图示于图8。从图8可看出,KSCN 水溶液在经电子束辐照后在 470 nm 处出现最大吸收峰。



$c(\text{KSCN}) = 10 \text{ mmol/L}, \text{pH} = 10.0$

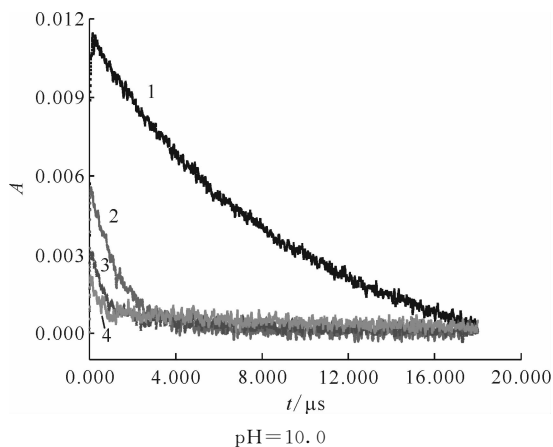
■ — 0.500 μs , ● — 1.000 μs , ▲ — 2.000 μs

图8 N_2O 饱和的 KSCN 溶液脉冲辐解光谱图

Fig.8 Transient spectra of KSCN solution saturated with N_2O after pulse radiolysis

2.3.2 反应动力学 分别配制 0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0 mmol/L HSC-10 mmol/L KSCN 溶液,用 KOH 溶液调节上述混合溶液的

pH=10.0,通 N_2O 气体 20 min 后进行脉冲辐解实验,获得部分样品在最大瞬态吸收波长 470 nm 处的动力学衰减图示于图9。加入 HSC 后, $c(\text{HSC})/c(\text{SCN}^-)$ 、470 nm 处 $(\text{SCN})_2^- \cdot$ 吸光度及 $A_0((\text{SCN})_2^- \cdot)/A((\text{SCN})_2^- \cdot) - 1$ 值列于表3。根据 HSC、 SCN^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生竞争反应关系式(4),以 $A_0((\text{SCN})_2^- \cdot)/A((\text{SCN})_2^- \cdot) - 1$ 对 $c(\text{HSC})/c(\text{SCN}^-)$ 作图得到一条直线,示于图10。如图10所示,该直线斜率 $k(\cdot\text{OH})/k(\text{SCN}^-) = 0.951$,而 $k(\text{SCN}^-) = 1.1 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,由此可求得 HSC 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数 $k(\cdot\text{OH}) = 1.05 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。



1—10 mmol/L KSCN,

2—10.0 mmol/L HSC-10 mmol/L KSCN,

3—20.0 mmol/L HSC-10 mmol/L KSCN,

4—40.0 mmol/L HSC-10 mmol/L KSCN

图9 470 nm 处 $(\text{SCN})_2^- \cdot$ 吸光度随时间变化的动力学衰减谱

Fig.9 Kinetic attenuation spectrum of $(\text{SCN})_2^- \cdot$ absorbance over time at 470 nm

表3 $(\text{SCN})_2^- \cdot$ 吸光度及 $A_0((\text{SCN})_2^- \cdot)/A((\text{SCN})_2^- \cdot) - 1$ 的值

Table 3 Absorbance of $(\text{SCN})_2^- \cdot$ and value of $A_0((\text{SCN})_2^- \cdot)/A((\text{SCN})_2^- \cdot) - 1$

$c(\text{HSC})$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{HSC})/$ $c(\text{SCN}^-)^{1)}$	$A((\text{SCN})_2^- \cdot)$	$A_0((\text{SCN})_2^- \cdot)/$ $A((\text{SCN})_2^- \cdot) - 1$
0	0	0.011 5	0
10.0	1	0.005 6	1.054
20.0	2	0.003 1	2.710
30.0	3	0.003 1	2.710
40.0	4	0.002 2	4.227
60.0	6	0.001 7	5.765
80.0	8	0.001 6	6.188

注:1) $c(\text{KSCN}) = 10 \text{ mmol/L}, \text{pH} = 10.0, 470 \text{ nm}$

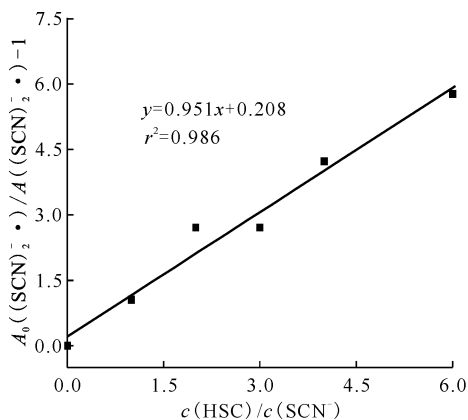
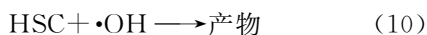


图 10 $A_0((\text{SCN})_2 \cdot) / A((\text{SCN})_2 \cdot) - 1$
与 $c(\text{HSC})/c(\text{SCN}^-)$ 的关系图

Fig. 10 $A_0((\text{SCN})_2 \cdot) / A((\text{SCN})_2 \cdot) - 1$
vs. $c(\text{HSC})/c(\text{SCN}^-)$

2.3.3 反应机理分析 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化性,其与肼和羟胺衍生物既发生氧化反应也发生抽氢反应^[4]:



通过文献[14-15]获取羟胺及其衍生物、肼及其衍生物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数列于表4。由于不同实验室的结果具有较大差异,故文献数据仅供参考,难以进行精确量化比较。由文献[14-15]可知,肼和羟胺衍生物未质子化时与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率相当,可能是由于 $\cdot\text{OH}$ 氧化电位较高,导致其速率常数差距不明显。而HSC与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速

表4 羟胺、肼及其衍生物与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数

Table 4 Reaction rate constants of $\cdot\text{OH}$ with hydroxylamines and hydrazines in aqueous solution

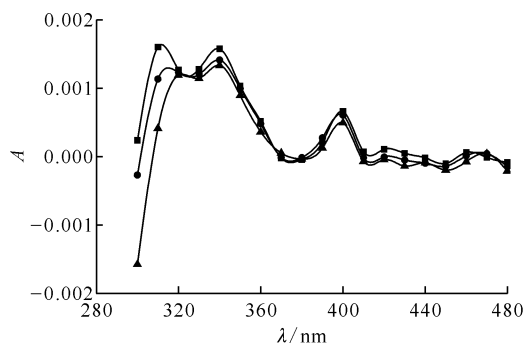
反应物	pH	$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	参考文献
NH_2OH	9.0	9.5×10^9	[14]
NH_2OCH_3	9.1	1.4×10^{10}	[14]
$(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$	9.0	4.5×10^9	[14]
	10.0	6.2×10^9	[4]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$	10.0	2.7×10^8	[14]
H_2NNH_2	10.0	1.4×10^{10}	[15]
CH_3HNNH_2	10.1	2.4×10^{10}	[15]
$\text{CH}_3\text{HNNHCH}_3$	10.1	1.4×10^{10}	[15]
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	9.7	1.6×10^{10}	[15]
$\text{NH}_2\text{NHC(O)NHOH}$	10.0	1.05×10^{10}	本工作

注:1) 部分 k 值误差为 $\pm 15\%$

率与羟胺衍生物及肼衍生物与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率相当,其内在规律有待进一步研究。

2.4 HSC 与 $\cdot\text{H}$ 的反应

2.4.1 吸收光谱 配制 20 mmol/L 的 PhOH 溶液,向其中加入 HClO_4 溶液,使溶液 $\text{pH}=2.0$,通入 N_2O 约 20 min 后进行脉冲辐解实验,得到 PhOH 与 $\cdot\text{H}$ 反应的瞬态吸收谱图示于图 11。由图 11 可看出,310 nm、340 nm 及 400 nm 处有三个明显的最大吸收峰,其中 310 nm 和 340 nm 峰值较大,而 340 nm 干扰更小,故选择 340 nm 作为最大瞬态吸收峰波长,研究 PhOH 与 $\cdot\text{H}$ 的反应动力学。在 340 nm 处,PhOH 与 $\cdot\text{H}$ 反应瞬态产物典型的动力学衰减谱图示于图 12,对衰减部分做反应级数拟合,经计算得到 PhOH 与 $\cdot\text{H}$ 的反应速率常数 $k(\text{PhOH})=9.3 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

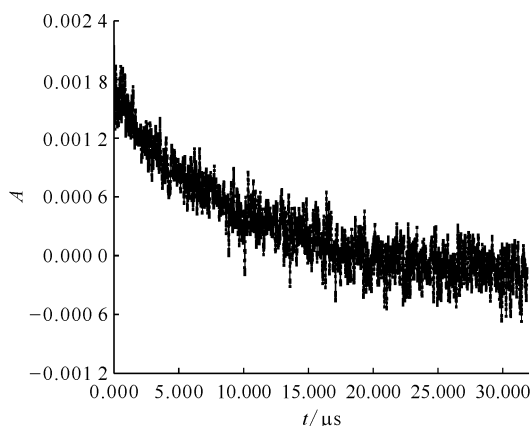


$c(\text{PhOH})=20 \text{ mmol/L}$, $c(\text{t-BuOH})=0.1 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=2.0$
■ — 0.070 μs , ● — 0.080 μs , ▲ — 0.090 μs

图 11 N_2O 饱和的 PhOH 溶液脉冲辐解光谱图

Fig. 11 Transient spectra of phenol solution saturated with N_2O after pulse radiolysis

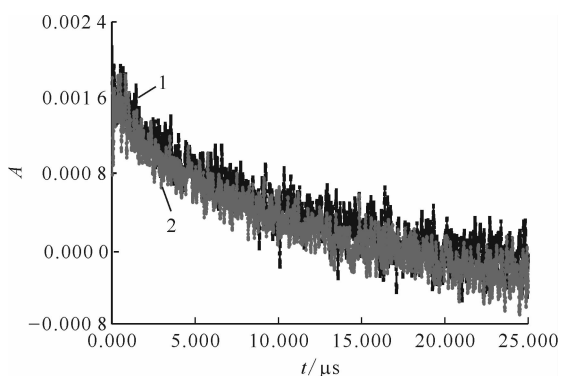
2.4.2 反应动力学 配制 0、10.0、30.0、40.0、60.0、80.0 mmol/L HSC-8 mmol/L PhOH 溶液,向上述溶液中分别加入 HClO_4 溶液,使溶液 $\text{pH}=2.0$,通入 N_2O 约 20 min 后进行脉冲辐解实验,获得样品在最大瞬态吸收波长 340 nm 处的动力学衰减示于图 13。加入 HSC 后, $c(\text{HSC})/c(\text{PhOH})$ 、340 nm 处 PhOH 吸光度及 $A_0(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})/A(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})-1$ 值列于表 5。根据 HSC、PhOH 与 $\cdot\text{H}$ 发生竞争反应关系式(7),以 $A_0(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})/A(\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})-1$ 对 $c(\text{HSC})/c(\text{PhOH})$ 作图得到一条直线示于图 14,如图 14 所示,直线斜率 $k(\cdot\text{H})/k(\text{PhOH})=0.0288$, $k(\text{PhOH})=9.3 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,由此可求得 HSC 与 $\cdot\text{H}$ 反应的速率常数 $k(\cdot\text{H})=2.68 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。



20 mmol/L PhOH, pH=2.0

图 12 340 nm 处·C₆H₆OH 吸光度
随时间变化的动力学衰减谱

Fig. 12 Kinetic attenuation spectrum
of ·C₆H₆OH absorbance over time at 340 nm



pH=2.0

1——8 mmol/L PhOH,

2——10.0 mmol/L HSC-8 mmol/L PhOH

图 13 有 HSC 时 340 nm 处·C₆H₆OH 吸光度
随时间变化的动力学衰减谱

Fig. 13 Kinetic attenuation spectrum

of ·C₆H₆OH absorbance over time at 340 nm with HSC

表 5 PhOH 吸光度及 A₀(·C₆H₆OH)/
A(·C₆H₆OH)-1 的值

Table 5 Absorbance of PhOH and value
of A₀(·C₆H₆OH)/A(·C₆H₆OH)-1

c(HSC)/ (mmol·L ⁻¹)	c(HSC)/ c(PhOH) ¹⁾	A(·C ₆ H ₆ OH)	A ₀ (·C ₆ H ₆ OH)/ A(·C ₆ H ₆ OH)-1
0	0	0.001 95	0
10.0	1.25	0.001 84	0.059
30.0	3.75	0.001 65	0.177
40.0	5.00	0.001 66	0.172
60.0	7.50	0.001 58	0.230
80.0	10.00	0.001 50	0.295

注:1) c(PhOH)=8 mmol/L, pH=2.0, 340 nm

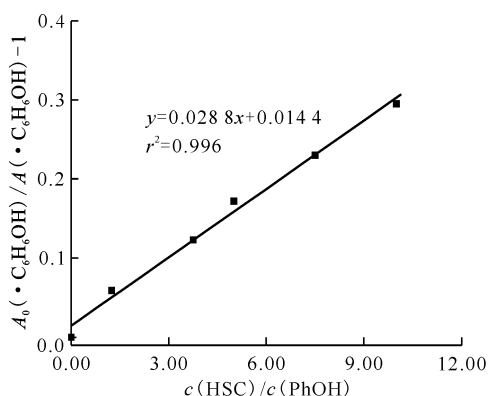
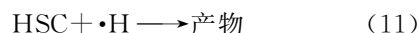


图 14 A₀(·C₆H₆OH)/A(·C₆H₆OH)-1
与 c(HSC)/c(PhOH)的关系图

Fig. 14 A₀(·C₆H₆OH)/A(·C₆H₆OH)-1
vs. c(HSC)/c(PhOH)

2.4.3 反应机理分析 e_{aq}⁻具有较强的还原性,其标准还原电位为-2.9 V,参与反应是单电子转移的过程,·H 具有较强的还原性,其标准还原电位为-2.1 V,其与肼和羟胺衍生物既发生还原反应也发生抽氢反应。因此,当·H 与 HSC 发生反应时,可以表示为:



通过文献[4]获取羟胺及其衍生物与·H 反应的速率常数列于表6。由表6数据可知,直支链羟胺衍生物与·H 的反应速率相当,而 HSC 与·H 的反应速率略快,其内在规律有待进一步研究。

表 6 羟胺及其衍生物与·H 反应速率常数

Table 6 Reaction rate constants of ·H
with hydroxylamines in aqueous solution

反应物	pH	k/(mol ⁻¹ · L·s ⁻¹) ¹⁾	参考 文献
(CH ₃) ₂ NOH	2.0	7.3×10 ⁴	[4]
(C ₂ H ₅) ₂ NOH	2.0	8.0×10 ⁴	[4]
NH ₂ NHC(O)NHOH	2.0	2.68×10 ⁵	本工作

注:1) 部分 k 值误差为±15%

3 结 论

(1) 利用脉冲辐解技术,并采用反应动力学方法对 HSC 与活性粒子 e_{aq}⁻、·OH、·H、·CO₃⁻ 的反应动力学进行了研究,得到相应的反应速率方程如下:

$$-dc(\text{HSC})/dt = 1.41 \times 10^8 c(\text{HSC})c(e_{\text{aq}}^-)$$

$$-dc(\text{HSC})/dt = 1.05 \times 10^{10} c(\text{HSC})c(\cdot\text{OH})$$

$$-dc(\text{HSC})/dt=2.68 \times 10^5 c(\text{HSC})c(\cdot\text{H})$$

$$-dc(\text{HSC})/dt=4.25 \times 10^8 c(\text{HSC})c(\cdot\text{CO}_3^-)$$

(2) HSC 与活性粒子之间存在竞争反应。比较各反应速率常数可知, HSC 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数较大, 而与 $\cdot\text{H}$ 反应速率常数较小, 因此当 1BX、2BX 料液受到辐照后, HSC 与 $\cdot\text{OH}$ 反应为其主要反应。

参考文献:

- [1] 吴季兰, 戚生初. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 156-198.
- [2] 陈辉, 何辉, 叶国安, 等. 二甲基羟胺水溶液的脉冲辐解研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2010(3): 12-17.
- [3] 陈辉, 何辉, 叶国安, 等. 甲基胍水溶液的脉冲辐解研究[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(5): 274-279.
- [4] 万颖. 二乙基、二甲基羟胺脉冲辐解研究[D]. 上海: 上海大学, 2011.
- [5] 李凤梅, 刘东安, 谷洪春. 脉冲辐解和快速反应动力学研究[J]. 原子能物理评论, 1997, 14(3): 189-192.
- [6] 刘安东, 童忠良, 赵仲伟, 等. 一台微秒级脉冲辐解装置[J]. 核技术, 1990, 13(10): 20-24.
- [7] 刘安东, 赵仲伟, 谷洪春, 等. 在 KBr、KI、KCNS 水溶液的脉冲辐解中观察到的瞬态吸收光谱[J]. 化学通报, 1990, 6: 46-49.
- [8] Liu Andong, Zhao Zhongwei, Tong Zhongliang, et al. A microsecond pulse radiolysis system in Beijing[J]. International Journal of Radiation Applications & Instrumentation Part C Radiation Physics & Chemistry, 1989, 34(4): 461-463.
- [9] Swallow A J. Application of pulse radiolysis to the study of aqueous organic systems[M]// The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1982: 241-266.
- [10] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17: 513-886.
- [11] Williams J A, Cooper W J, Mezyk S P, et al. Absolute rate constants for the reaction of the hydrated electron, hydroxyl radical and hydrogen atom with chloroacetones in water[J]. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 327-334.
- [12] Yao S D, Sheng S G, Cai J H, et al. Nanosecond pulse radiolysis studies in China[J]. Radiat Phys Chem, 1995, 46(1): 105.
- [13] 刘东元, 吕恭序, 陈文琇. 辐射化学实验方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1992: 72-74.
- [14] Hayon E, Simic M. Intermediates produced from the one-electron oxidation of hydrazine: evidence for the formation and decay of tetrazane and triazene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1972, 94(1): 42-47.
- [15] Simic M, Hayon E. Intermediates produced from the one-electron oxidation and reduction of hydroxylamines[J]. Journal of the American Chemical Society, 1971, 93(23): 5982-5986.