

pH 电位滴定法测定 Zr(IV)-羟基脲 配合物表观稳定常数

杨雅雅, 杨舒茗, 李明明, 刘晓娟, 聂江, 兰天, 肖松涛, 欧阳应根*

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 羟基脲(HU)在 PUREX 流程可作为还原剂和配位剂, 其与乏燃料溶液中重要裂变元素 Zr(IV)的配位作用可提高 PUREX 流程对 Zr 的净化水平。本工作对硝酸体系中 Zr(IV)与 HU 的配位作用进行了初步研究。通过等摩尔连续变化法(又称 Job's 法)得到 0.3 mol/L HNO₃ 下, Zr(IV)和 HU 的配位摩尔比为 1 : 8, 结合半整数法算出 Zr(IV)-HU 的表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 1.59$, $\lg K_2 \approx 1.75$, $\lg K_3 \approx 1.88$, $\lg K_4 \approx 1.98$, $\lg K_5 \approx 2.09$, $\lg K_6 \approx 2.27$, $\lg K_7 \approx 2.51$, $\lg K_8 \approx 3.01$ 。1.0 mol/L HNO₃ 下, Zr(IV)和 HU 配位摩尔比为 1 : 4, 表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.33$, $\lg K_2 \approx 2.51$, $\lg K_3 \approx 2.78$, $\lg K_4 \approx 3.31$ 。3.0 mol/L HNO₃ 下, Zr(IV)和 HU 配位摩尔比为 1 : 2, 表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.69$, $\lg K_2 \approx 2.79$ 。

关键词: HU; Zr(IV); Job's 法; 表观稳定常数

中图分类号: TL241.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)02-0214-07

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021062

Apparent Stability Constant of Zr(IV)-Hydroxyurea Complex With pH Potentiometric Titration

YANG Ya-ya, YANG Shu-ming, LI Ming-ming, LIU Xiao-juan, NIE Jiang,
LAN Tian, XIAO Song-tao, OUYANG Ying-gen*

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

Abstract: Hydroxyurea(HU) is a reducing and complexing agent that can be used in the PUREX process. Zr is an important fission product in the spent fuel and main element of concern in the nuclear fuel reprocessing. The decontamination of zirconium in the route of plutonium and uranium can be lowered by the complexation of hydroxyurea in the PUREX process. The complexation of Zr(IV) with hydroxyurea in the nitric acid system was investigated in this work. Under the condition of 0.3 mol/L HNO₃, the complex ratio of Zr(IV) with HU is 1 : 8 obtained by Job's method. Combining with the half-integer method, the apparent stability constants of Zr(IV) with hydroxyurea are calculated as following: $\lg K_1 \approx 1.59$, $\lg K_2 \approx 1.75$, $\lg K_3 \approx 1.88$, $\lg K_4 \approx 1.98$, $\lg K_5 \approx 2.09$, $\lg K_6 \approx 2.27$, $\lg K_7 \approx 2.51$, $\lg K_8 \approx 3.01$. Under 1.0 mol/L HNO₃, the complex ratio of Zr(IV) with hydroxyurea is

1 : 4, and the apparent stability constants of Zr(IV) with hydroxyurea are $\lg K_1 \approx 2.33$, $\lg K_2 \approx 2.51$, $\lg K_3 \approx 2.78$, $\lg K_4 \approx 3.31$. Under 3.0 mol/L HNO_3 , the complex ratio of Zr(IV) with hydroxyurea is 1 : 2, and the apparent stability constants of Zr(IV) with hydroxyurea are $\lg K_1 \approx 2.69$ and $\lg K_2 \approx 2.79$.

Key words: hydroxyurea; Zr(IV); Job's method; apparent stability constant

羟基脲(HU, $\text{H}_2\text{N-CO-NH-OH}$)是一种亲水性有机化合物。朱兆武^[1]研究了HU与Pu(IV)的反应动力学,结果表明HU能快速还原Pu(IV)到Pu(III),还原Np(VI)到Np(V)。HU有多个配体官能团与金属离子发生配位作用。Harmon等^[2]的研究表明,HU和乙基羟基脲($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCONHOH}$)与 Fe^{3+} 形成1:1的配合物,但配合物是一种中间过渡态,它随后发生氧化还原反应而分解,主要产物是 N_2O 、 NH_4^+ 及 CO_2 等。

锆(Zr)是乏燃料中重要的裂变元素,在乏燃料溶解过程中,Zr主要以四价离子存在于溶解液中。水溶液中, Zr^{4+} 发生多级水解与聚合,形成 $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$ 等^[3],对其在PUREX流程中的走向行为产生较大影响。Zr是PUREX流程共去污分离过程中形成界面污染物的重要成分,尤其是在使用混合澄清槽作为萃取器的1A中,经常会观察到乳白色的界面物^[4],干扰工艺运行^[5]。控制后处理流程中Zr的走向行为对铀钍净化至关重要。

不同浓度硝酸溶液中,Zr(IV)种态及各种态的量不同^[6]。本工作拟测定不同 HNO_3 浓度下Zr(IV)配位数,为不同 HNO_3 浓度下Zr(IV)的种态分析及其在流程中的走向控制提供基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

METTLER TOLEDO G20S pH 电位滴定仪,瑞士梅特勒-托利多公司;Agilent Cary 8454 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司;FA2004 电子天平,感量0.000 1 g,上海花潮电器有限公司。

硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$)、HU、浓硝酸、氢氧化钾等均为市售分析纯或化学纯试剂。

1.2 Job's 法计算化学计量比

等摩尔连续变化法(又称Job's法)^[7]用于测定配合物组成,通过控制混合溶液配体与金属离子的比例、测定混合体系的配合物吸光度来获取

配合物信息。使用紫外分光光度计测量硝酸锆和配体混合溶液的吸光度,发现Zr(IV)-HU配合物在301 nm波长处有一电荷迁移吸收带。实验操作流程可简述为^[8]:

(1) 0.3 mol/L HNO_3 浓度下 Zr(IV)-HU 配位数的测定:首先向比色皿中加入 2 907 μL 去离子水和 63 μL 浓 HNO_3 , 随后加入 15 μL 1 mmol/L 的配体溶液和 15 μL 1 mmol/L 的金属离子溶液。溶液总体积 3 mL, HNO_3 浓度 0.3 mol/L。充分混合并静置 2 min 后测定混合溶液在 301 nm 波长下的吸光度。改变金属离子和配体的摩尔比例(1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, ……), 记录混合物的吸光度。

(2) 1.0 mol/L HNO_3 浓度下 Zr(IV)-HU 配位数的测定:比色皿中加入 2 763 μL 去离子水和 207 μL 浓 HNO_3 , 其它试剂加入量同步步骤(1), 使溶液总体积为 3 mL, HNO_3 浓度为 1.0 mol/L。同步步骤(1)操作方法, 记录相应吸光度。

(3) 3.0 mol/L HNO_3 浓度下 Zr(IV)-HU 配位数的测定:比色皿中加入 2 340 μL 去离子水和 630 μL 浓 HNO_3 , 其它试剂加入量同步步骤(1), 使溶液总体积为 3 mL, HNO_3 浓度为 3.0 mol/L。同步步骤(1)操作方法, 记录相应吸光度。

比较混合物在 301 nm 波长下吸光度, 吸光度最大时的最小金属离子/配体摩尔比例, 即为配合物的化学计量比值。滴定实验重复 3 次, 配体溶液及金属离子溶液均现配现用^[9]。

1.3 稳定常数的测定

1.3.1 0.3 mol/L HNO_3 浓度下 Zr(IV)-HU 稳定常数的测定

(1) 滴定 HU 溶液:称取 0.304 2 g HU (0.08 mol/L), 加入 25 mL 无水乙醇, 搅拌条件下缓慢加入 940 μL 浓 HNO_3 (已除去氮氧化物), 再称取 1.01 g KNO_3 溶于 10 mL 水中, 取出 5 mL 加入上述溶液中^[10], 之后将混合溶液转移至 50 mL 容量瓶中, 加蒸馏水稀释至刻度。取上述 0.3 mol/L HNO_3 下的 HU 溶液 3 mL, 用 0.09 mol/L 标准 KOH 溶液滴定, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值, 待溶液 pH 值稳定后进

行下一次滴定。

(2) 滴定硝酸锆和配体混合溶液:称取 0.215 0 g 硝酸锆 (0.01 mol/L) 和 0.304 2 g HU (0.08 mol/L) (配成 1 : 8 体系), 其它试剂加入量及配制方法同步骤(1)。取上述 0.3 mol/L HNO₃ 下的 HU 和硝酸锆混合溶液 3 mL, 用 0.09 mol/L 标准 KOH 溶液滴定, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值, 待溶液 pH 值稳定后进行下一次滴定。

1.3.2 1.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV)-HU 稳定常数的测定

(1) 滴定 HU 溶液:称取 0.152 1 g HU (0.04 mol/L), 改变加入浓 HNO₃ 的体积(已除去氮氧化物), 其它试剂加入量同 1.3.1 节。取上述 1.0 mol/L HNO₃ 下的 HU 溶液 3 mL, 同 1.3.1 节的操作方法, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值。

(2) 滴定硝酸锆和配体混合溶液:称取 0.215 0 g 硝酸锆 (0.01 mol/L) 和 0.152 1 g HU (0.04 mol/L) (配成 1 : 4 体系), 改变加入浓 HNO₃ 的体积(已除去氮氧化物), 其它试剂加入量同 1.3.1 节, 同 1.3.1 节操作方法, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值。

1.3.3 3.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV)-HU 稳定常数的测定

(1) 滴定 HU 溶液:称取 0.076 1 g HU (0.02 mol/L), 改变加入浓 HNO₃ 的体积(已除去氮氧化物), 其它试剂加入量同 1.3.1 节。取上述 3.0 mol/L HNO₃ 下的 HU 溶液 3 mL, 同 1.3.1 节的操作方法, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值。

(2) 滴定硝酸锆和配体混合溶液:称取 0.215 0 g 硝酸锆 (0.01 mol/L) 和 0.076 1 g HU (0.02 mol/L) (配成 1 : 2 体系), 改变加入浓 HNO₃ 的体积(已除去氮氧化物), 其它试剂加入量同 1.3.1 节, 同 1.3.1 节操作方法, 记录所用 KOH 溶液体积及溶液 pH 值和电位值。

1.4 稳定常数计算

pH 电位滴定法是迄今为止应用最广的测定配合物稳定常数的方法之一, 结果也比较准确。当配合物形成时, 配体和金属离子的浓度发生变化而引起能斯特电位的变化, 这是 pH 电位滴定法测定 Zr 的稳定常数的基础。

pH 电位滴定法的基本原理是: 对于一个具

有较强质子化倾向的配体, 在酸性溶液中配体质子化和配体与金属离子配位是一个化学平衡过程。当配体处于浓度较高的酸性环境中时, 配体质子化是完全的。向这样的体系中加入定量的金属离子, 当金属离子与弱酸根或有机弱碱结合而形成配合物时, 会替代出一定量的 H⁺, 导致溶液中 H⁺ 浓度增加, 用标准碱溶液滴定形成配合物时释放的 H⁺ 量, 即可计算配合物的金属离子与配体的平均配位数。

配合物的平均配位数 \bar{n} 的计算公式^[11]为:

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{配}}(L)V_{\text{总}}}{c(M)V_{\text{总}}} \quad (1)$$

$$c(L) = c_0(L) - (V' - V)c(\text{KOH})/V_{\text{总}} \quad (2)$$

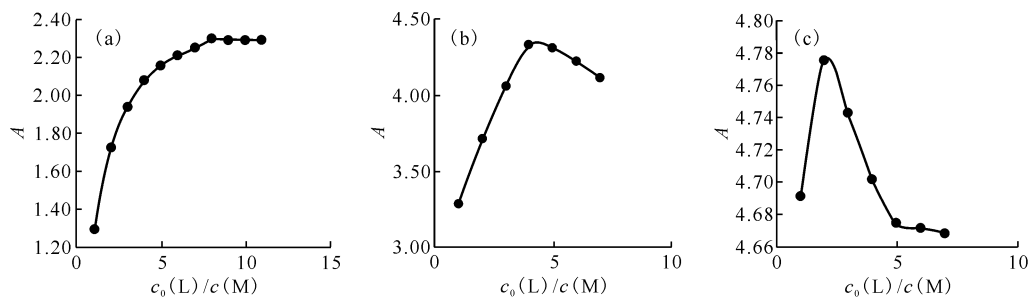
式中: $V_{\text{总}}$, 反应溶液的体积; $c_{\text{配}}(L)$, 与金属离子配位的配体浓度; $c(M)$, 金属离子 M 的浓度; $c_{\text{配}}(L)V_{\text{总}}$, 与金属离子配位的配体量; $c(M)V_{\text{总}}$, 金属离子 M 的量; $c(\text{KOH})$, 滴定用 KOH 溶液的浓度; V , 滴定含配体的溶液所用滴定剂体积; V' , 滴定配合物的溶液所用滴定剂体积; $c(L)$, 未参加配位反应的配体浓度; $c_0(L)$, 配体溶液的初始浓度。

当滴定过程中配体溶液和配合物溶液 pH 值相等时, 根据上式计算得配合物的平均配位数 \bar{n} 。以 \bar{n} 为纵坐标, $-\lg c(L)$ 为横坐标作图, 得出 Bjerrum“生成曲线”, 在生成曲线上 \bar{n} 等于半整数时, 即当 \bar{n} 等于 1/2、3/2、5/2……时对应的 $-\lg c(L)$ 值^[12-18], 就相应地等于各级配位表观稳定常数的对数值 $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 、 $\lg K_3$ ……。

2 结果与讨论

2.1 HU-Zr(IV) 配合物的化学计量比

根据 Job's 法可知, 当反应溶液中 Zr(IV) 与 HU 摩尔浓度达到化学计量比时, 混合物中生成的配合物浓度达到最高。根据比尔定律, 此时混合溶液在 301 nm 处具有最大吸光度。由于未参加配位反应的配体浓度较低, 所以计算化学计量比时可以忽略不计, $c_{\text{配}}(L) \approx c_0(L)$ 。不同 HNO₃ 浓度下, Zr(IV)-HU 溶液的吸光度与 $c_0(L)/c(M)$ 比的关系示于图 1。由图 1 可见, 0.3 mol/L HNO₃ 条件下, 当混合溶液中 $c_0(L)/c(M) = 8 : 1$ 时, 混合溶液在 301 nm 处有最大吸光度, 由此可得 HU 和 Zr(IV) 配位摩尔比为 8 : 1; 同理, 1.0 mol/L HNO₃ 条件下, HU 和 Zr(IV) 配位摩尔比为 4 : 1; 3.0 mol/L HNO₃ 条件下, HU 和 Zr(IV) 配位摩尔比为 2 : 1。



HNO₃ 浓度, mol/L: (a)——0.3, (b)——1.0, (c)——3.0

图 1 Job's 法计算不同 HNO₃ 浓度下 HU-Zr(IV) 配合物的化学计量比

Fig. 1 Stoichiometric ratio of HU-Zr(IV) complex calculated by Job's method at different nitric acid concentration

2.2 HU 的解离常数

HU 的滴定度(*a*)和 \bar{n} 计算公式如下:

$$a = \frac{\text{加入滴定剂的浓度}}{\text{被滴定物的浓度}} \quad (3)$$

$$\bar{n} = \frac{(1-a)c_0(L) + c(OH^-) - c(H^+)}{c_0(L)} \quad (4)$$

式中:*a*, 滴定度(中和度); \bar{n} , 与一个 OH⁻ 结合的平均质子数; 1, 与 OH⁻ 结合的质子的最大数;

c(OH⁻), 滴定度为 *a* 时溶液中 OH⁻ 的浓度; *c*(H⁺), 滴定度为 *a* 时溶液中 H⁺ 的浓度; *c*₀(L), 所测配体 HU 的初始浓度。

记录滴定时所用 NaOH 溶液的体积 *V* 和溶液相应的 pH, 结果列于表 1 和图 2。利用式(3)、式(4)进行计算, 当 \bar{n} 为 1/2 时对应的 pH 即为 HU 的解离常数 p*K*_a。由图 2 可以计算出 HU 的解离常数 p*K*_a=9.90。

表 1 HU 的滴定度及形成函数值

Table 1 Titration and formation function of hydroxyurea

pH	V/mL	<i>a</i>	<i>c</i> (H ⁺)/(mol · L ⁻¹)	<i>c</i> (OH ⁻)/(mol · L ⁻¹)	\bar{n}
8.13	0.02	0.022 5	7.413 1 × 10 ⁻⁹	1.348 9 × 10 ⁻⁶	0.977 52
8.37	0.04	0.045 0	4.265 8 × 10 ⁻⁹	2.344 2 × 10 ⁻⁶	0.955 03
8.56	0.06	0.067 5	2.754 2 × 10 ⁻⁹	3.630 8 × 10 ⁻⁶	0.932 55
9.26	0.14	0.157 5	5.495 4 × 10 ⁻¹⁰	1.819 7 × 10 ⁻⁵	0.842 73
9.53	0.22	0.247 5	2.951 2 × 10 ⁻¹⁰	3.388 4 × 10 ⁻⁵	0.752 92
9.71	0.30	0.337 5	1.949 8 × 10 ⁻¹⁰	5.128 6 × 10 ⁻⁵	0.663 14
9.84	0.38	0.427 5	1.445 4 × 10 ⁻¹⁰	6.918 3 × 10 ⁻⁵	0.573 37
9.93	0.46	0.517 5	1.174 9 × 10 ⁻¹⁰	8.511 4 × 10 ⁻⁵	0.483 56
10.02	0.54	0.607 5	9.549 9 × 10 ⁻¹¹	1.047 1 × 10 ⁻⁴	0.393 81

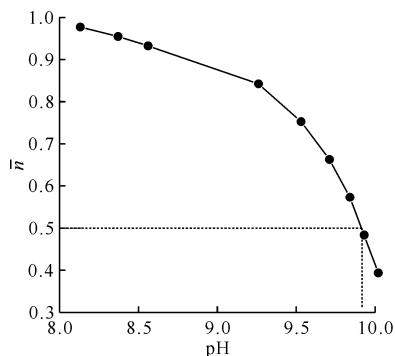


图 2 HU 的形成曲线

Fig. 2 Formation curve of hydroxyurea

2.3 0.3 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV) 配合物的平均配位数及表观稳定常数

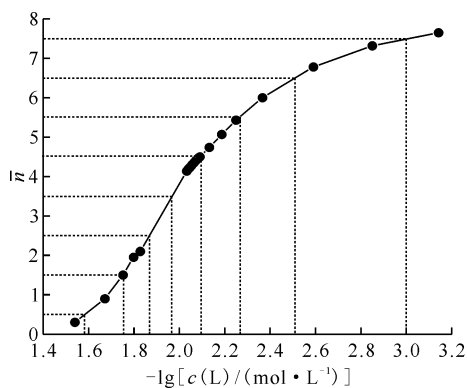
当滴定过程中配体溶液和配合物溶液 pH 值相等时, 根据式(1—2)计算出 0.3 mol/L HNO₃ 下的 *c*(L) 和 \bar{n} , 列于表 2。

\bar{n} 与反应达平衡时配体相应浓度 *c*(L) 的关系示于图 3, $\bar{n} = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ 对应的一 lg *c*(L) 值^[17], 就相应地等于各级配位表观稳定常数的对数值 lg *K*₁、lg *K*₂、lg *K*₃……, 列于表 3。

表2 0.3 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV)配合物的平均配位数

Table 2 Average coordination number of Zr(IV) complex at 0.3 mol/L nitric acid concentration

V/mL	V'/mL	V _总 /mL	c(L)/(mol·L ⁻¹)	\bar{n}
4.90	5.00	8.00	0.028 88	0.30
6.30	6.60	9.60	0.022 19	0.90
7.50	8.00	11.00	0.017 73	1.50
7.75	8.40	11.40	0.015 92	1.95
7.90	8.60	11.60	0.015 26	2.10
8.10	9.48	12.48	0.009 28	4.14
8.12	9.52	12.52	0.009 11	4.20
8.16	9.57	12.57	0.009 00	4.23
8.18	9.61	12.61	0.008 83	4.29
8.24	9.69	12.69	0.008 63	4.35
8.26	9.73	12.73	0.008 46	4.41
8.34	9.83	12.83	0.008 25	4.47
8.42	9.92	12.92	0.008 13	4.5
8.68	10.26	13.26	0.007 38	4.74
8.82	10.51	13.51	0.006 51	5.07
8.88	10.69	13.69	0.005 63	5.43
8.92	10.92	13.92	0.004 31	6.00
8.98	11.24	14.24	0.002 57	6.78
9.00	11.44	14.44	0.001 41	7.32
9.01	11.56	14.56	0.000 72	7.65

图3 0.3 mol/L HNO₃ 下的 Zr(IV)配合物生成曲线Fig. 3 Formation curve of Zr(IV) complex at 0.3 mol/L HNO₃表3 0.3 mol/L HNO₃ 下的 Zr(IV)配合物表观稳定常数Table 3 Apparent stability constants of Zr(IV) complexes at 0.3 mol/L HNO₃

lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₅	lg K ₆	lg K ₇	lg K ₈
1.59	1.75	1.88	1.98	2.09	2.27	2.51	3.01

2.4 1.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV)配合物的平均配位数及表观稳定常数

当滴定过程中配体溶液和配合物溶液 pH 值相等时,根据式(1—2)计算出 1.0 mol/L HNO₃ 下的 c(L)和 \bar{n} ,列于表 4。

表4 1.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV)配合物的平均配位数

Table 4 Average coordination number of Zr(IV) complex at 1.0 mol/L nitric acid concentration

V/mL	V'/mL	V _总 /mL	c(L)/(mol·L ⁻¹)	\bar{n}
18.60	18.70	21.70	0.005 12	0.30
19.20	19.50	22.50	0.004 13	0.90
20.00	20.50	23.50	0.003 19	1.50
21.40	22.00	25.00	0.002 64	1.80
21.80	22.50	25.50	0.002 24	2.10
22.20	23.00	25.00	0.001 92	2.40
22.80	24.00	27.50	0.000 44	3.60

\bar{n} 与反应达平衡时配体相应浓度 $c(L)$ 的关系示于图 4, $\bar{n}=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ 对应的 $-\lg c(L)$ 值^[17], 就相应地等于各级配位表观稳定常数的对数值 $\lg K_1, \lg K_2, \lg K_3, \dots$ 。由图 4 可以计算出 1.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.33, \lg K_2 \approx 2.51, \lg K_3 \approx 2.78, \lg K_4 \approx 3.31$ 。

2.5 3.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV) 配合物的平均配位数及表观稳定常数

当滴定过程中配体溶液和配合物溶液 pH 值相等时, 根据式(1-2) 计算出 3.0 mol/L HNO₃ 下的 $c(L)$ 和 \bar{n} , 列于表 5。

表 5 3.0 mol/L HNO₃ 浓度下 Zr(IV) 配合物的平均配位数

Table 5 Average coordination number of Zr(IV) complex at 3.0 mol/L nitric acid concentration

V/mL	V'/mL	V _总 /mL	$c(L)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	\bar{n}
25.50	25.55	26.55	0.002 09	0.45
26.00	26.10	27.20	0.001 88	0.90
26.40	26.55	27.55	0.001 69	1.35
27.50	27.70	28.70	0.001 46	1.80

\bar{n} 与反应达平衡时配体相应浓度 $c(L)$ 的关系示于图 5, $\bar{n}=1/2, 3/2$ 对应的 $-\lg c(L)$ 值^[17], 就相应地等于各级配位表观稳定常数的对数值 $\lg K_1, \lg K_2$ 。由图 5 可以计算出 3.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.69, \lg K_2 \approx 2.79$ 。

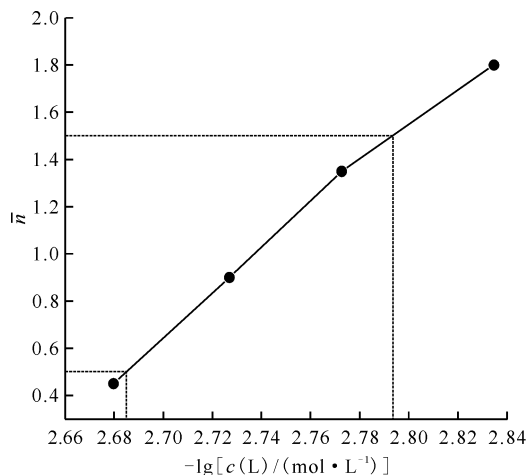


图 5 3.0 mol/L HNO₃ 下的 Zr(IV) 配合物生成曲线

Fig. 5 Formation curve of zirconium complex at 3.0 mol/L HNO₃

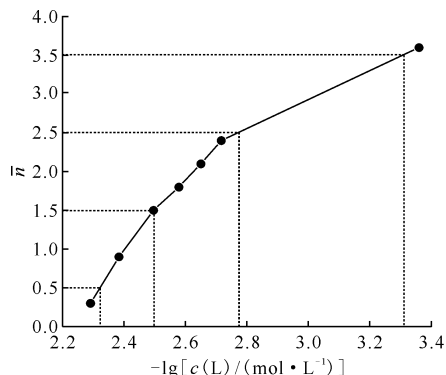


图 4 1.0 mol/L HNO₃ 下的 Zr(IV) 配合物生成曲线

Fig. 4 Formation curve of Zr(IV) complex at 1.0 mol/L HNO₃

2.6 讨论

HU 中的 O 原子和 N 原子, 在分子中均拥有孤电子对, 易与含有空轨道的金属离子形成配位螯合物。Ce⁴⁺、Fe³⁺、Zr⁴⁺ 等均可与 HU 形成稳定的配合物。Zr 的 d²sp³ 杂化, 可以提供 6 个轨道, 形成配位化合物。

酸度改变会影响配位反应平衡, 在不同的酸性环境下, HU 的 O 和 N 的质子化程度不同, 形成的配合物组成也不同, 相应的稳定常数也不同。配体的质子化过程及金属离子 M 与配体 L 的反应可以表示为:



HU 的解离常数为 pK_a = 9.90。0.3 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1 : 8, Zr(IV)-HU 的累积稳定常数 $\lg \beta = 17.08$; 1.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1 : 4, Zr(IV)-HU 的累积稳定常数 $\lg \beta = 10.98$; 3.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1 : 2, Zr(IV)-HU 的累积稳定常数 $\lg \beta = 5.45$ 。这是由于酸度升高时, H⁺ 浓度增加, 反应式(4) 向右进行, 配体 L 的浓度减少, 致使反应(5) 向左移, 因此在不同酸性环境下

形成了不同稳定常数的配合物。

Bedrica 等^[19]研究了 HU 与 Fe(III) 的配位行为,结果表明, HU 与 Fe(III) 形成 1:1 的配合物。配位数的多少和中心的电荷、半径以及配体的电荷、半径有关。Zr(IV) 的电荷高、半径大,有利于形成高配位数的配位单元。中心的电荷高,则中心对配体引力大,中心可以吸引更多配体以形成高配位数的配位单元;另一方面,中心的半径大时,其周围才有足够的空间容纳多个配位原子。

一般情况下同一配体的逐级稳定常数是逐渐减少,随着配体数目增加,其逐级稳定常数减小。但是 Zr 的逐级稳定常数是增加的,这可能是由于 Zr(IV) 具有相对较大的半径(0.84 Å, 1 Å = 0.1 nm),在配位过程中,多个配位原子将孤对电子授予中心离子,使其负电荷积累,导致反馈配位键的形成,而使其逐级稳定常数增大。

3 结论

在 HNO₃ 溶液中, Zr(IV) 的存在状态与 HNO₃ 浓度密切相关,在不同浓度 HNO₃ 溶液存在不同的存在形式, Zr(IV) 最多可以提供 6 个轨道,形成 8 配位的可能结构。通过分光光度法得到 0.3 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1:8,结合半整数法算出 Zr(IV)-HU 的表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 1.59$ 、 $\lg K_2 \approx 1.75$ 、 $\lg K_3 \approx 1.88$ 、 $\lg K_4 \approx 1.98$ 、 $\lg K_5 \approx 2.09$ 、 $\lg K_6 \approx 2.27$ 、 $\lg K_7 \approx 2.51$ 、 $\lg K_8 \approx 3.01$ 。1.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1:4,表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.33$ 、 $\lg K_2 \approx 2.51$ 、 $\lg K_3 \approx 2.78$ 、 $\lg K_4 \approx 3.31$ 。3.0 mol/L HNO₃ 条件下 Zr(IV) 和 HU 的配位摩尔比为 1:2,表观稳定常数为 $\lg K_1 \approx 2.69$ 、 $\lg K_2 \approx 2.79$ 。

参考文献:

- [1] 朱兆武. 羟基脲: 新型无盐试剂在 Purex 流程中的应用研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2003.
- [2] Harmon R E, Dabrowiak J C, Brown D J, et al. Metal complexes of 1-substituted 3-hydroxyureas[J]. J Med Chem, 1970, 13(3): 577-579.
- [3] Brent S M, Peter T, Alena P, et al. Complexation chemistry of zirconium (IV), uranium (VI), and iron(III) with acetohydroxamic acid[J]. Sep Sci Technol, 2010, 45(12-13): 1733-1742.
- [4] 林灿生, 张崇海, 王效英, 等. Purex 流程中界面物的形成和机理研究[J]. 中国核科技报告, 1998, 4: 553-569.
- [5] 申震, 王辉, 李斌. PUREX 流程中 1A 槽槽的萃取行为及其对界面污物形成的影响[A]. 中国核学会. 中国核科学技术进展报告(第六卷): 中国核学会 2019 年学术年会论文集第 6 册(核化工分卷、辐射防护分卷)[C]. 北京: 中国核学会, 2019: 9.
- [6] 张智. 二甲基二辛基双酰胺醚对锆和镧系元素的萃取性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [7] 王夔, 陈贤萱. 分光光度法测定络合物的稳定常数(IV)[J]. 分析试验室, 1985, 4(8): 50-56.
- [8] 刘瑜琛, 张亮亮, 汪咏梅, 等. 分光光度法测定单宁酸-Fe³⁺ 反应结合常数及其化学计量比[J]. 林业工程学报, 2018, 3(2): 47-52.
- [9] 晏太红, 张柏青, 郑卫芳, 等. 双羟基脲与 Fe(III) 的络合及氧化还原反应[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(4): 224-229.
- [10] 王夔, 陈贤萱. 电位法测定酸解离常数和络合物稳定常数的基本原理和方法(I)[J]. 分析试验室, 1985, 4(3): 46-51.
- [11] 张换平, 王书红, 杨春英, 等. 水杨酸合铜(II) 配离子稳定常数计算方法比较[J]. 广州化工, 2015, 43(22): 63-65, 68.
- [12] 张有娟, 陈静, 朱艳玲, 等. 两种体系中甘氨酸合铜配合物稳定常数的测定[J]. 安阳工学院学报, 2007, 4(1): 42-45.
- [13] 王夔, 陈贤萱. 电位法测定络合物稳定常数(III-1)[J]. 分析试验室, 1985, 4(5): 48-53.
- [14] 张应鹏, 张伟娜, 杨云裳, 等. 谷氨酸铜(II) 配合物的稳定常数的 pH 电位法测定及其量子化学计算[J]. 兰州理工大学学报, 2014, 40(3): 76-79.
- [15] 张亮亮, 张禾, 徐曼, 等. 电位滴定法研究单宁酸去质子化特性[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(1): 1-6.
- [16] 邵少雄, 朱海巧, 罗中艳, 等. 自动电位滴定法精密测定硝酸钍溶液中的钍[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(6): 371-374.
- [17] 杨云裳, 关晓, 张应鹏, 等. 赖氨酸铜稳定常数的测定及优化计算[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(27): 15423-15425.
- [18] 王磊, 庞正智, 卢艳华, 等. pH 电位法测定咪唑及其衍生物与 Cu(II) 配位反应的各级稳定常数[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2003, 4(6): 99-101.
- [19] Bedrica A, Birus M, Kujundzic N, et al. Iron(III) complexation by hydroxyurea in acidic aqueous perchlorate solution[J]. Croatica Chem Acta, 1988, 61(1): 21-31.