

# Ag<sup>2+</sup>与乙酸的化学反应动力学

李高亮, 何辉, 唐洪彬, 李峰峰

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 采用分光光度法研究了硝酸介质中 Ag<sup>2+</sup>与乙酸 (HAc) 的化学反应动力学。考察了 HAc 浓度、酸度、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度和温度对 Ag<sup>2+</sup>氧化 HAc 的影响。结果表明: 提高 HAc 浓度、Ag<sup>2+</sup>浓度、温度和降低酸度均有利于加快 Ag<sup>2+</sup>与乙酸的反应速率, 而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对反应速率的影响不大。得到的反应动力学方程为:  $-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = kc(\text{Ag}^{2+})c(\text{HAc})c^{-1}(\text{H}^+)$ , 25 °C 时, 反应的速率常数为  $(610 \pm 15) (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应活化能  $E_a = (48.8 \pm 3.5) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** Ag<sup>2+</sup>; 乙酸; 分光光度法; 反应动力学

中图分类号: TL24 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0075-05

## Reaction Kinetics Between Ag<sup>2+</sup> and Acetic Acid in Nitric Acid Medium

LI Gao-liang, HE Hui, TANG Hong-bin, LI Feng-feng

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

**Abstract:** The reaction kinetics between Ag<sup>2+</sup> and acetic acid in nitric acid medium was studied by spectrophotometry. The effects of concentrations of acetic acid (HAc), H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and temperature on the reaction were investigated, and the rate equation and the corresponding parameters were obtained. The rate equation is determined as follows:  $-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = kc(\text{Ag}^{2+})c(\text{HAc})c^{-1}(\text{H}^+)$ , where the rate constant is  $(610 \pm 15) (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  at 25 °C, and the activation energy is  $(48.8 \pm 3.5) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The reduction rate of Ag<sup>2+</sup> can be improved by either increasing the HAc concentration and the temperature, or decreasing the concentration of nitric acid. However, the effect of concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the reduction rate of Ag<sup>2+</sup> is negligible.

**Key words:** Ag<sup>2+</sup>; acetic acid; spectrophotometry; kinetics

近年来, 有机无盐试剂 (还原剂和络合剂) 在乏燃料后处理流程中的应用研究备受关注<sup>[1]</sup>。美国开发的Urex系列流程<sup>[2]</sup>中使用乙异羟肟酸 (AHA) 作为络合剂取得了较好的结果<sup>[2-5]</sup>。AHA在流程中反应主要的反应产物与辐解产物是乙酸 (HAc)<sup>[6-7]</sup>, HAc与反应剩余的AHA将进入到高放废液 (1AW)。1AW料液需要进

行蒸发浓缩, 以便回收复用其中的硝酸, 在蒸发浓缩过程中, AHA又将分解为HAc, 而HAc在加热过程中难以破坏, 将随硝酸一起蒸发进入到回收的硝酸中, HAc对工艺流程的正常运行将产生影响, 从而影响硝酸的正常复用。所以, 当前许多国家特别是美国对于硝酸溶液中乙酸的去除了开展了大量的研究, 如结晶法<sup>[8]</sup>、

收稿日期: 2010-04-28; 修回日期: 2010-08-03

作者简介: 李高亮 (1979—), 男, 山东潍坊人, 助理研究员, 硕士, 核燃料循环与材料专业

精馏法<sup>[9]</sup>、吸附法<sup>[10]</sup>、溶剂萃取法<sup>[11]</sup>、氧化破坏法<sup>[12]</sup>等。据文献<sup>[13]</sup>报道,间接电化学氧化(MEO)体系通过一系列的电子传递过程(通常以金属离子作为中介体<sup>[14]</sup>)能将有机物氧化为二氧化碳和水。如在银媒介间接电化学氧化体系(Ag/MEO)中,Ag<sup>2+</sup>能迅速将有机溶剂TBP<sup>[15-16]</sup>氧化分解成二氧化碳和水,因此,Ag<sup>2+</sup>有望用于氧化破坏HAc,从而解决上述提及的硝酸复用问题。本工作研究在硝酸体系中Ag<sup>2+</sup>与HAc的化学反应动力学,以为Ag<sup>2+</sup>用于氧化破坏HAc提供技术参数及理论依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

乙酸,硝酸(经过煮沸除亚硝酸),硝酸钠,硝酸银等试剂均为分析纯,北京试剂厂产品;Ag<sup>2+</sup>溶液:本实验室电解制备。

Lambda 20型紫外-可见分光光度计,美国Perkin Elemer公司;751石英比色皿,北京试剂厂产品。

### 1.2 实验方法

按实验要求配置各种硝酸浓度、离子强度和反应物浓度的溶液。将等体积不同浓度的各种反应溶液置于1 cm的比色皿中,在Ag<sup>2+</sup>的最大吸收峰处(379 nm)测定溶液中Ag<sup>2+</sup>的吸光度 $A$ 随时间的变化,根据吸光度 $A$ 与时间 $t$ 的关系曲线来监测反应溶液中Ag<sup>2+</sup>的浓度变化,从而确定反应进行的程度。

### 1.3 动力学处理方法

假设在Ag<sup>2+</sup>-HAc均相体系中,反应对Ag<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>和HAc的浓度 $c$ 的反应级数分别为 $m$ 、 $n$ 和 $r$ ,则其动力学速率表达式为:

$$-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = kc^m(\text{Ag}^{2+})c^n(\text{H}^+)c^r(\text{HAc}) \quad (1)$$

式中: $k$ 为反应速率常数。

实验中,若加入H<sup>+</sup>和HAc的浓度大幅超过Ag<sup>2+</sup>的浓度,在反应中消耗H<sup>+</sup>和HAc的量就可以忽略,认为其浓度保持不变。假设反应对Ag<sup>2+</sup>为一级反应,即 $m=1$ ,则式(1)可表示为:

$$-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = k'c(\text{Ag}^{2+}) \quad (2)$$

$$k' = kc^n(\text{H}^+)c^r(\text{HAc}) \quad (3)$$

对式(2)积分,并整理得:

$$\ln(c(\text{Ag}^{2+})/c_0(\text{Ag}^{2+})) = -k't \quad (4)$$

显然,若反应对Ag<sup>2+</sup>为一级反应,以 $\ln(c(\text{Ag}^{2+})/c_0(\text{Ag}^{2+}))$ 对 $t$ 作图,应得直线。反应中,连续监测379 nm处溶液吸光度的改变来确定任一时刻Ag<sup>2+</sup>的浓度变化,并假定体系在起始、 $t$ 时刻和反应结束 $t_\infty$ 时溶液的吸光度分别为 $A_0$ 、 $A_t$ 和 $A_\infty$ 。初步的实验结果表明,反应产物和其它反应物在379 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Ag<sup>2+</sup>浓度的关系可表示为:

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

以 $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$ 对时间 $t$ 作图可得斜率 $-k'$ ,即速率常数 $k'$ 可求。

由式(3)可知,保持酸度等其它条件不变,单独改变HAc的起始浓度,求得不同的 $c(\text{HAc})$ 下对应的 $k'$ ,以 $\ln c(\text{HAc})$ 对 $\ln k'$ 作图就能求出反应对HAc的级数 $r$ 。反应对其它反应物的级数也可以类似方法求出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag<sup>2+</sup>的UV-Vis吸收光谱

为了使用分光光度法研究Ag<sup>2+</sup>-HAc反应的动力学,首先测定了硝酸溶液中Ag<sup>2+</sup>的吸收光谱。在硝酸介质中,以试剂空白作为参比,在200~1 000 nm波长范围内扫描得到了Ag<sup>2+</sup>的吸收光谱(图1)。由图1可以看出,Ag<sup>2+</sup>在379 nm处有最大吸收峰,所以,动力学研究选定Ag<sup>2+</sup>在379 nm波长处吸光度的变化监测反应的进行情况。

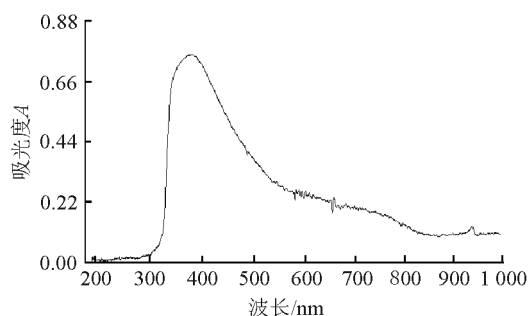


图1 Ag<sup>2+</sup>的吸收光谱

Fig. 1 Spectrum of Ag<sup>2+</sup>

由于Ag<sup>2+</sup>具有强氧化性,在硝酸溶液中可以与水等物质发生反应,因此在不含HAc的硝

酸溶液中  $\text{Ag}^{2+}$  也不稳定。图 2 示出在相同温度、硝酸浓度和离子强度等条件下, 含 HAc 和不含 HAc 体系中  $\text{Ag}^{2+}$  的吸光度随时间的变化关系。由图 2 可看出,  $\text{Ag}^{2+}$  与 HAc 的反应速度远大于其在不含 HAc 体系中的反应速度,  $\text{Ag}^{2+}$  在硝酸溶液中的反应速度较慢, 相对于其与 HAc 的快速反应速度可以忽略不计。因此, 本工作在研究  $\text{Ag}^{2+}$  与 HAc 的反应动力学过程中未考虑  $\text{Ag}^{2+}$  在硝酸溶液中自身的稳定性问题。

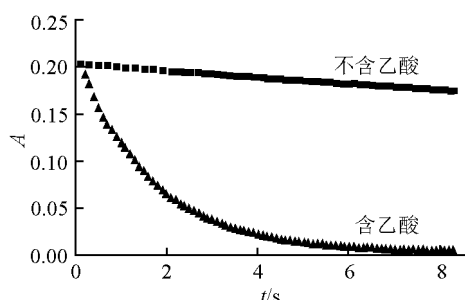


图 2  $\text{Ag}^{2+}$  吸光度随时间的变化关系  
Fig. 2 Variation of  $A$  with  $t$

实验时, 将等体积、不同浓度的各种反应物置于 1 cm 的比色皿中, 于 379 nm 处测定溶液中  $\text{Ag}^{2+}$  的吸光度  $A$ , 以  $A-t$  曲线确定反应进行的程度。

## 2.2 HAc 与 $\text{Ag}^{2+}$ 反应的动力学

### 1) 反应对 $\text{Ag}^{2+}$ 级数的确定

在 25 °C 下, 保持溶液酸度、 $\text{Ag}^{2+}$  起始浓度分别为:  $c(\text{H}^+) = 1.8 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Ag}^{2+}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NO}_3^-) = 1.8 \text{ mol/L}$ , 在 HAc 起始浓度分别为 0.10、0.08、0.06、0.04、0.02、0.01 mol/L 的条件下, 进行了 HAc 与  $\text{Ag}^{2+}$  的反应, 记录了各反应体系中  $\text{Ag}^{2+}$  在 379 nm 波长处的吸光度数据随时间的变化。以  $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$  对  $t$  作图得图 3。从图 3 可看出,  $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$  对  $t$  呈良好的线性关系。这表明, 反应对  $\text{Ag}^{2+}$  是 1 级反应, 从直线斜率可以求出各反应条件下的速率常数。

### 2) 反应对 HAc 级数的确定

保持  $c(\text{Ag}^{2+}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{H}^+) = 1.8 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NO}_3^-) = 1.8 \text{ mol/L}$  及温度为 25 °C 等条件不变, 单独改变 HAc 起始浓度分别为 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mol/L, 求得各反应对  $\text{Ag}^{2+}$  的准 1 级反应速率常数  $k'$ , 以 HAc

起始浓度的对数对  $\ln k'$  作图 (图 4)。结果表明,  $\ln c_0(\text{HAc})$  与  $\ln k'$  是直线关系, 直线的斜率为 1.01, 因此, 反应对 HAc 可认为是 1 级反应。

### 3) 反应对 $\text{H}^+$ 级数的确定

保持  $c(\text{Ag}^{2+}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HAc}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NO}_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$  以及温度为 25 °C 等条件不变, 单独改变  $\text{H}^+$  起始浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L, 求得反应对  $\text{H}^+$  的准 1 级反应速率常数  $k'$ , 以  $\text{H}^+$  起始浓度的对数对  $\ln k'$  作图 (图 5)。结果表明,  $\ln c_0(\text{H}^+)$  与  $\ln k'$  呈线性关系, 直线的斜率是 -0.982, 约为 -1, 因此, 反应对  $\text{H}^+$  是 -1 级反应。

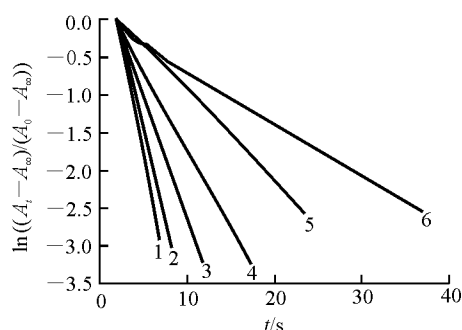


图 3  $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$  随  $t$  的变化关系  
Fig. 3 Variation of  $\ln((A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty))$  with  $t$   
 $c(\text{HAc})$ , mol/L: 1—0.1; 2—0.08; 3—0.06; 4—0.04; 5—0.02; 6—0.01

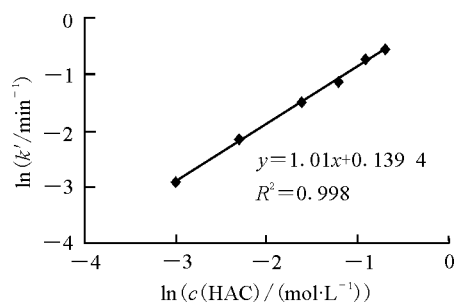


图 4  $\ln k'$  随  $\ln c_0(\text{HAc})$  的变化关系  
Fig. 4 Variation of  $\ln k'$  with  $\ln c_0(\text{HAc})$

### 4) 温度对反应速率的影响

保持  $c(\text{Ag}^{2+}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HAc}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NO}_3^-) = 1.0 \text{ mol/L}$  等反应条件不变, 在温度分别为 10、25、33、40 和 55 °C 条件下, 研究 HAc- $\text{Ag}^{2+}$  体系的反应。由反应体系中  $\text{Ag}^{2+}$  吸光度随时间的变化求得各温度下的表观反应速率常数  $k'$ , 结果

表明: 升高温度, 反应速率加快, 有利于反应的进行。根据Arrhenius定理, 由 $\ln k'-1/T$ 的关系(图6)的斜率求得反应过程的活化能 $E_a = (48.8 \pm 3.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

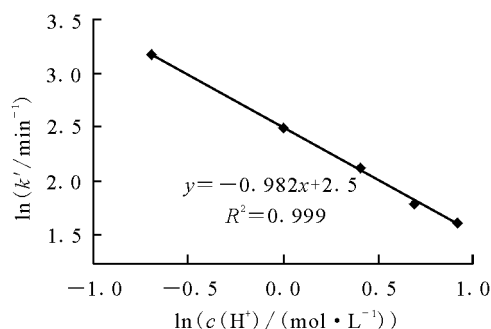


图5  $\ln k'$ 随 $\ln c_0(\text{H}^+)$ 的变化关系

Fig. 5 Variation of  $\ln k'$  with  $\ln c_0(\text{H}^+)$

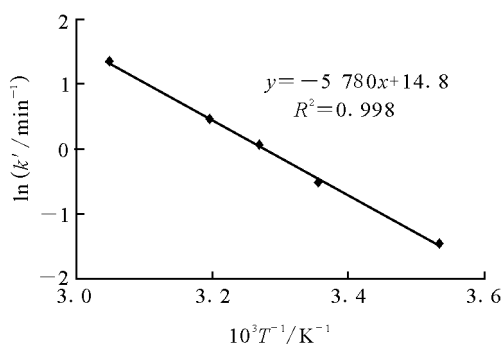


图6  $\ln k'$ 随 $1/T$ 的变化关系

Fig. 6 Variation of  $\ln k'$  with  $1/T$

### 5) $\text{NO}_3^-$ 浓度对反应的影响

在固定温度(25 °C)、 $c(\text{Ag}^{2+}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HAc}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{H}^+) = 1.5 \text{ mol/L}$ 的反应体系中, 考查不同 $\text{NO}_3^-$ 浓度(分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L)下的反应, 得到的反应准1级速率常数(表1)。由表1可见, 反应对 $\text{Ag}^{2+}$ 的准1级反应速率常数随 $\text{NO}_3^-$ 浓度的变化基本保持不变, 即 $\text{NO}_3^-$ 浓度对 $\text{Ag}^{2+}$ 和HAc的反应基本无影响。各种不同起始条件下(温度为25 °C)的速率常数列于表2。

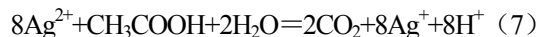
综合以上结果, $\text{Ag}^{2+}$ 和HAc在硝酸介质中反应遵循的速率方程为:

$$-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = kc(\text{Ag}^{2+})c(\text{HAc})c^{-1}(\text{H}^+) \quad (6)$$

由表2可知, 当温度为25 °C时,  $k = (610 \pm 15) (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.3 $\text{Ag}^{2+}$ 与HAc的反应过程讨论

$\text{Ag}^{2+}$ 具有较强的氧化性,  $\text{Ag}^{2+}$ 能氧化一些碳氢化合物生成水和二氧化碳<sup>[11]</sup>, 因此, HAc与 $\text{Ag}^{2+}$ 反应的方程式推测如下:



由式(7)可以看出, 提高HAc浓度、 $\text{Ag}^{2+}$ 浓度或降低酸度有利于反应的进行, 这与上面得到的 $\text{Ag}^{2+}$ 和HAc在硝酸介质中的反应速率方程(式(6))是相符合的。

表1 不同 $\text{NO}_3^-$ 浓度下 $\text{Ag}^{2+}$ -HAc反应的准1级速率常数

Table 1 Apparent rate constants  $k'$  of reaction of  $\text{Ag}^{2+}$ -HAc system at various  $c(\text{NO}_3^-)$

$c(\text{NO}_3^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$k'/\text{min}^{-1}$
0.5	12.84
1.0	12.72
1.5	13.20
2.0	12.48
2.5	13.08

表2  $\text{Ag}^{2+}$ -HAc反应的表现速率常数 $k'$ 和 $k$

Table 2 Rate constant  $k'$  and  $k$  of reaction HAc- $\text{Ag}^{2+}$

$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HAc})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$k'/\text{min}^{-1}$	$k/((\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
0.5	0.02	23.94	599
1.0	0.02	12.12	606
1.5	0.02	8.34	625
2.0	0.02	6.00	600
2.5	0.02	4.98	622
1.8	0.01	3.3	594
1.8	0.02	6.9	621

### 3 结论

1)  $\text{Ag}^{2+}$ 与HAc在硝酸介质中反应遵循的速率方程为:  $-dc(\text{Ag}^{2+})/dt = kc(\text{Ag}^{2+})c(\text{HAc}) \cdot c^{-1}(\text{H}^+)$ , 当温度为25 °C时, 该反应的速率常数 $k = (610 \pm 15) (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 反应活化能 $E_a = (48.8 \pm 3.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2) 在硝酸介质中, $\text{Ag}^{2+}$ 与HAc的反应速度较快, 提高HAc浓度、 $\text{Ag}^{2+}$ 浓度和降低硝酸浓度, 均可加快反应速度, 而 $\text{NO}_3^-$ 浓度对反应速度影响不大。

## 参考文献:

- [1] KOLTUNOV V S, MARCHENKO V I. Stabilization of Pu and Np valences in Purex process: Problems and outlook[C]// The 5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal. France: The French Nuclear Society and the European Nuclear Society, 1998: 425-431.
- [2] TAYLOR R J, MAY I, WALLWORK A L. The applications of formo-and acetohydroxamic acids in nuclear fuel reprocessing[J]. J All Comp, 1998, 271(273): 271-273, 534-537.
- [3] VANDEGRIFT G F, REGALBUTO M C, AASE S. Designing and demonstration of the UREX+Process using spent nuclear fuel[R]. [S. l.]: [s. n.], 2004.
- [4] THOMPSON M C, NORATO M A. Demonstration of the UREX solvent extraction process with dresden reactor fuel solution, WSRC-TR-2002-0044[R]. USA: US Department of Energy, 2002.
- [5] RUDISILL T S, THOMPSON M C. Demonstration of the UREX solvent extraction process with dresden reactor fuel solution. WSRC-TR-2002-00444[R]. [S. l.]: [s. n.], 2002.
- [6] ALYAPYSHEV M, PAULENOVA A. Hydrolysis of aceto-hydroxamic acid under UREX+ conditions, ANS-2007 1873[R]. USA: American Nuclear Society, 2007.
- [7] KARRAKER D G. Radiation chemistry of acetohydroxamic acid in the urex process, WSRC-TR-2002-00283[R]. USA: US Department of Energy, 2002.
- [8] NAGAHAMA K, JIANG T X. VLE  $K$ -Values of dilute HCl and organic acids in nitric acid-water solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 1989, 53: 261-266.
- [9] LEI Zhigang, LI Chengyue, LI Yingxia. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation[J]. Sep & Pur Tech, 2004, 36: 131-138.
- [10] GANGULY S K, GOSWAMI A N. Surface diffusion kinetics in the adsorption of acetic acid on activated carbon[J]. Sep Sci & Tech, 1996, 31: 1 267-1 278.
- [11] MAURER G, SCHUNK A. On the influence of some strong electrolytes on the partitioning of acetic acid to aqueous/organic two-phase systems in the presence of tri- $n$ -octylamine[J]. Fluid Phase Equil, 2006, 239: 223-239.
- [12] VEDPRAKASH S M, VIJAYKUMAR V M, JYESHTHARAJ B. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 2-48.
- [13] GALLA U, KRITZER P, BRINGMANN J, et al. Process for total degradation of organic wastes by mediated electro-oxidation[J]. Chem Eng Technol, 2000, 23(3): 230-233.
- [14] BRINGMANN J, EBERT K, GALLA U, et al. Electrochemical mediators for total oxidation of chlorinated hydrocarbons: Formation Kinetics of Ag(II), Co(III), and Ce(IV)[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25: 846-851.
- [15] 成章, 王京刚, 文明芬. 间接电化学氧化体系处理废有机溶剂[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(1): 14-17.  
CHENG Zhang, WANG Jinggang, WEN Mingfen. Treatment of spent solvent by mediated electrochemical oxidation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2008, 35(1): 14-17(in Chinese).
- [16] ZHANG Yuan. Production and degeneration of silver (II) used for decontamination of facilities contaminated by  $\text{PuO}_2$  and decomposition of radiological organic waste[C]// WM'01 Conference. Tucson: [s. n.], 2001.