

# 模拟草酸铈沉淀母液中草酸电解破坏研究

乔继欣, 张 虎, 叶国安, 唐洪彬, 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:**采用循环伏安法和线性扫描法对模拟草酸铈沉淀母液中草酸和铈的电化学行为进行研究。研究表明,  $\text{HNO}_3$  介质中的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 电极上的氧化为不可逆反应。在模拟的草酸铈沉淀母液中, 因  $\text{Pu}(\text{IV})$  被  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  络合而未出现  $\text{Pu}(\text{III})/\text{Pu}(\text{IV})$  的氧化还原峰,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的氧化峰则清晰可见,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的氧化反应仍为不可逆过程。对模拟草酸铈沉淀母液进行恒电流电解, 考察了模拟母液中  $\text{Pu}(\text{IV})$  初始浓度对草酸电解速率的影响以及电解过程中 Pu 价态的变化。结果表明, 铈浓度为  $0.002\sim 0.1\text{ g/L}$  时, 对  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的电解速率影响不大。恒电流密度下电解可将草酸铈沉淀母液中草酸的浓度破坏到  $0.001\text{ mol/L}$  以下, 可满足工艺要求。

**关键词:** 电解;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  破坏; 氧化; 铈

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)11-0974-06

## Electrolysis of Oxalic Acid in Simulative Mother Liquor Generated From Plutonium(IV) Oxalate Precipitation Process

QIAO Ji-xin, ZHANG Hu, YE Guo-an, TANG Hong-bin, OUYANG Ying-gen  
(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Cyclic voltammetry and linear voltammetry methods were used to study the characteristics of electrochemical behavior of oxalic acid (OA) and plutonium at platinum anode in simulative mother liquor (OW) generated from  $\text{Pu}(\text{IV})$  oxalate precipitation step. The cyclic voltammograms show that the oxidation of OA on Pt anode is an irreversible reaction. An electrolytic method was described for the destruction of the OA in OW.  $0.002\sim 0.1\text{ g/L}$  Pu has no obvious effect on the destruction velocity of OA. Under a constant current density, OA can be destroyed to below  $0.001\text{ mol/L}$  after a certain time, which can satisfy the requirements of the technical process.

**Key words:** electrolysis; decomposition of oxalic acid; oxidation; plutonium

在 Purex 流程中, 草酸被作为硝酸铈中间产品的沉淀剂使用, 经草酸盐沉淀后的母液中含有微量铈, 需返回萃取流程进一步回收。母液中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的存在对铈的回收率以及后处理

流程中的铈、铈分离效率有较大影响, 需尽可能地将草酸除去。用电化学法破坏草酸铈沉淀母液中的草酸, 可代替高锰酸钾的使用, 减少流程中的盐分。本工作进行  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和铈电化行

为研究,以及模拟草酸铈沉淀母液中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的电解研究,为草酸铈沉淀母液中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的电解提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

CHI660C 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;PS-1 恒电位仪,福建三明无线电二厂生产;GC-7AG 型气相色谱仪,日本岛津公司生产;草酸、硝酸等均为分析纯,北京化学试剂公司产品;铈(IV)硝酸料液的制备参考文献[1],所用溶剂均为二次蒸馏水。

### 1.2 装置及实验方法

草酸电化学行为研究采用 H 型三室三电极体系,阴、阳极室之间用内含饱和 KCl 溶液的凝胶状琼脂半透膜隔开。工作电极为 CHI102 铂盘电极( $\phi 0.2\text{ cm}$ )、玻碳盘电极( $\phi 0.2\text{ cm}$ )、CHI101 金盘电极( $\phi 0.2\text{ cm}$ ),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 CHI115 铂丝电极。

实验在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  下进行,电极用前以 3000# 金相砂纸打磨,再用  $20\sim 50\text{ nm}$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  抛光,然后用二次蒸馏水清洗。取一定体积的研究溶液装入电解池中,通高纯氮气  $20\sim 30\text{ min}$ ,除去溶液中溶解的微量氧气,采用 CHI660C 电化学工作站进行循环伏安或线性扫描。本文中的电位值均为相对于饱和甘汞电极的电位。

在草酸电解实验中,采用容积为  $50\text{ mL}$  烧杯型无隔膜玻璃电解槽,阳极采用几何尺寸为  $\phi 30\text{ mm}\times 35\text{ mm}$  的 Pt-Ti 网,阴极采用螺旋状钛丝。每次实验前,进行电极预处理,依次用蒸馏水、乙醇、丙酮彻底清洗。取一定体积研究溶液装入电解池中,采用 PS-1 恒电位仪进行恒电流电解,定时取样分析草酸、铈浓度和铈价态。

### 1.3 分析方法

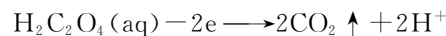
常量  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  采用高锰酸钾滴定法分析,微量  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  分析采用碘基水杨酸铁显色法。铈浓度分析采用液体闪烁法[1],铈价态分析采用 PMBP 萃取法[2]。电解产物的分析均采用气相色谱法。分析工作由中国原子能科学研究院放射化学研究所分析化学研究室协助完成。

## 2 结果及讨论

### 2.1 草酸电化学行为

#### 1) 草酸的循环伏安特性曲线

关于  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在阳极反应的研究[3]指出,在铂电极上  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  易被氧化,其反应为:



$$E^\ominus = 0.49\text{ V}^{[4]} (\text{SHE})$$

图 1 为  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  体系的循环伏安扫描曲线。可看出,在  $0.6\sim 1.6\text{ V}$  范围内扫描时,  $3\text{ mol/L HNO}_3$  溶液未出现氧化或还原峰,当溶液分别为  $0.05\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{ mol/L HNO}_3$  和  $0.05\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  时,在正向扫描过程中,对应阳极电位约  $0.8\text{ V}$  后,电流密度  $i$  开始上升,继而出现峰电流  $I_p$ 。实验中同时观察到,电极表面有气泡生成,经气相色谱分析确定该气体为二氧化碳。负向扫描时未出现与之相对应的还原峰,说明该峰对应的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  阳极氧化过程是不可逆的[5]。

对  $0.05\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液进行线性扫描,得到的极化曲线如图 2 所示。扫描速度  $v$  增加,峰电流  $I_p$  随之增大,峰电位正移。相应得到的  $I_p$  与  $v$  和  $v^{1/2}$  的关系示于图 3。可见,在  $v$  为  $0.01\sim 0.6\text{ V/s}$  范围内,  $I_p$  与  $v^{1/2}$  呈线性关系,而与  $v$  偏离直线向下弯曲;  $v$  为  $0.6\sim 1\text{ V/s}$  时,  $I_p$

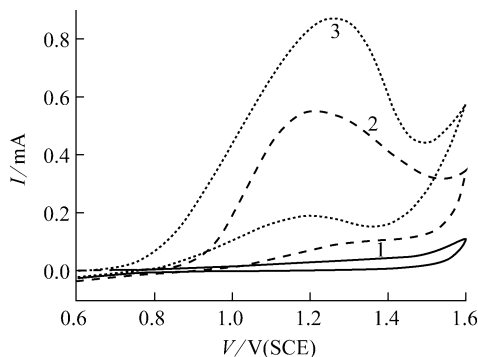


图 1 草酸+硝酸体系在铂阳极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms for  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$  on Pt anode  
工作电极,CHI102 铂盘电极( $\phi 0.2\text{ cm}$ );  
辅助电极,CHI115 铂丝( $\phi 1\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ );  
温度, $20\text{ }^\circ\text{C}$ ;扫描速度, $0.5\text{ V/s}$   
1—— $3\text{ mol/L HNO}_3$ ;  
2—— $0.05\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{ mol/L HNO}_3$ ;  
3—— $0.05\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

与  $v$  呈线性关系,而与  $v^{1/2}$  偏离直线向上弯曲。

由此判断,  $v$  在  $0.01 \sim 0.6 \text{ V/s}$  范围内,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极的氧化过程受扩散控制;  $v$  在  $0.6 \sim 1 \text{ V/s}$  范围内,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极的氧化转变为吸附控制过程<sup>[6]</sup>。这说明,溶液中的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  扩散到 Pt 电极表面后,未直接进行电子转移而发生电化学氧化,而是生成吸附态的活性物种<sup>[3,7-8]</sup>。在慢扫描速度下,本体溶液中的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  来得及更多地扩散到电极表面并生成吸附态的活性物种,而较快扫描速度下,本体

溶液中的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  扩散到电极表面来不及生成吸附态的活性物种,从而使  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极的氧化转变为吸附控制过程。

2)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度  $c_{\text{OA}}^*$  对极化曲线的影响

图 4 为  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3$  介质中不同浓度  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在铂阳极上的线性扫描曲线。  $c_{\text{OA}}^*$  为  $0.01 \sim 0.3 \text{ mol/L}$  时均出现明显的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  阳极氧化峰,峰电位  $E_p$  与  $c_{\text{OA}}^*$  无关,峰电流则随  $c_{\text{OA}}^*$  增加而升高。图 5 示出了  $\lg I_p$  与  $\lg c_{\text{OA}}^*$  的关系,可见,  $\lg I_p - \lg c_{\text{OA}}^*$  呈直线关系,拟合方程为  $y = 0.8909x + 2.1926$ ,  $R = 0.9988$ 。说明  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  阳极氧化反应的表现反应级数约为 0.9。

3) 铈-草酸-硝酸体系的循环伏安曲线

在  $0.45 \sim 0.85 \text{ V}$  电位窗口下,以  $0.1 \sim 1 \text{ V/s}$  的扫描速度对  $0.02 \text{ g/L Pu(IV)} + 1.0 \text{ mol/L}$

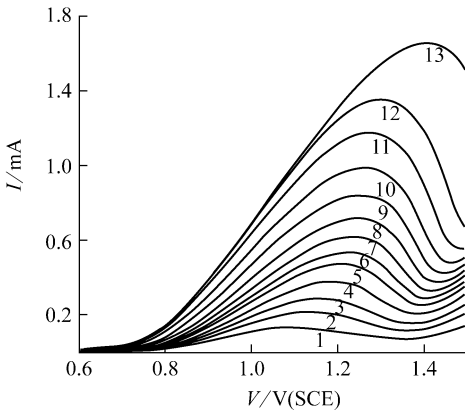


图 2 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的线性扫描曲线  
Fig. 2 Linear voltammograms for 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  at a series of scan rates

工作电极,CHI102 铂盘电极( $\phi 0.2 \text{ cm}$ );  
辅助电极,CHI115 铂丝( $\phi 1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ );温度,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $v, \text{ V/s}$ : 1—0.01, 2—0.05, 3—0.1,  
4—0.2, 5—0.3, 6—0.4, 7—0.5, 8—0.6,  
9—0.7, 10—0.8, 11—0.9, 12—1.0, 13—2.0

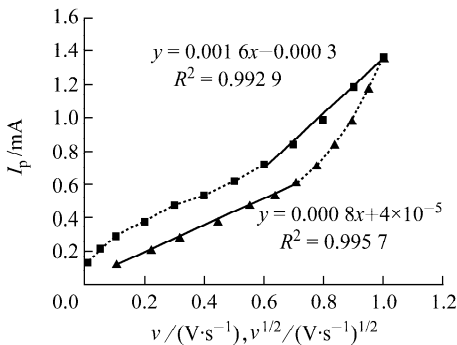


图 3 草酸氧化峰电流  $I_p$  与  $v^{1/2}$  或  $v$  的关系  
Fig. 3 Variation of anodic peak current of oxalic acid with  $v^{1/2}$  or  $v$

电解液,  $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液; 温度,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$   
▲—— $I_p - v^{1/2}$ ; ■—— $I_p - v$

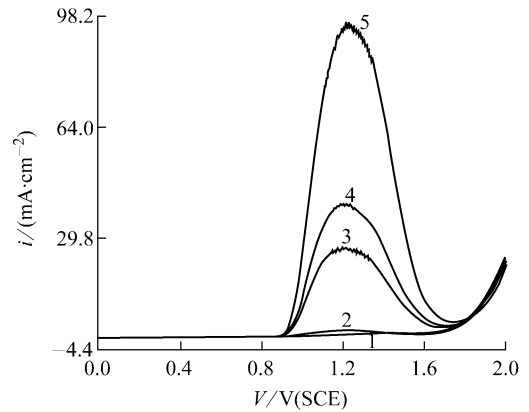


图 4 草酸浓度与极化曲线的关系  
Fig. 4 Dependence of anodic polarizing curves on concentration of oxalic acid

温度,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 0.01 \text{ V/s}$ ;  $c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;  
 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{ mol/L}$ : 1—0.001,  
2—0.01, 3—0.15, 4—0.2, 5—0.3

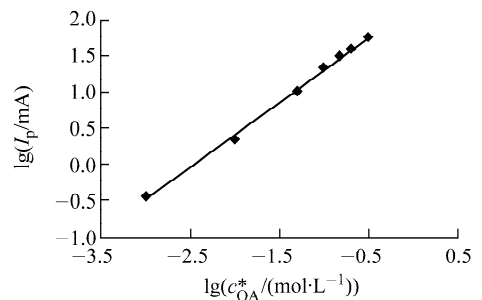


图 5  $\lg I_p$  与  $\lg c_{\text{OA}}^*$  的关系  
Fig. 5 Relation of  $\lg I_p$  with  $\lg c_{\text{OA}}^*$

HNO<sub>3</sub>溶液进行循环伏安扫描,结果示于图 6a。可看出,正向扫描电位在 0.65~0.75 V 范围内出现 1 个氧化峰,判断该峰为铈(III)的氧化峰,负向扫描时出现与之相对应的还原峰。在 0~1.6 V 电位窗口下,以 0.1~1 V/s 的扫描速度对 0.06 g/L Pu(IV)+0.05 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液进行循环伏安扫描,结果示于图 6b。与图 6a 比较可知:正向扫描电位在 0.65~0.75 V 范围内铈的氧化峰消失,电位在 1.2~1.6 V 范围内均出现了 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的氧化峰,并观察到电极表面有气泡生成;在负向扫描时,Pu(IV)的还原峰未出现。根据 Pu(IV)与 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 各级络合物稳定常数及相关公式计算可知,90%以上的 Pu(IV)与 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以中性分子 Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和络阴离子 Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup>形式存在。络合物的存在使得溶液中游离的 Pu<sup>3+</sup>和 Pu<sup>4+</sup>离子浓度降低,改变了 Pu(III)与 Pu(IV)之间的电极电势。

**2.2 模拟草酸铈沉淀母液中草酸的电解**

1) 电流密度对草酸电解的影响

常温下,对 40 mL 0.05 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+2.8 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液进行恒电流电解,电解数据列于表 1。除电流密度 *i* 为 15 mA/cm<sup>2</sup> 时电解较慢外,*i* 在 20~30 mA/cm<sup>2</sup> 之间,经 1~2 h 电解,均可将草酸根浓度破坏到 0.001 mol/L 以下,即草酸破坏率均可达到 98% 以上。在后处理流程母液回收工艺中,要求草酸浓度破坏到 0.1 g/L 以下才能返回到 2AF 槽进行铈的回收,所以,采用上述电解氧

化法破坏草酸铈沉淀母液中的草酸可满足工艺要求。

**表 1 不同电流密度 *i* 下草酸的电解**  
**Table 1 Electrolyzing of oxalic acid under a series of current densities**

<i>i</i> / (mA·cm <sup>-2</sup> )	电解时间/ min	草酸破坏率/ %	电流效率/ %
15	120	88.4	15.1
20	90	99.2	17.0
24	75	98.5	16.9
27	75	98.3	15.0
30	75	98.1	13.4

在 15~30 mA/cm<sup>2</sup> 范围内,电流密度越大,电解速率越高,说明电解过程中增加电流密度有利于电解过程的进行。但随着电流密度的增大,电流效率减小。综合考虑电解速率和电流效率,实验中选择电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 较为适宜,这与文献[9]报道值接近。

2) 铈(IV)对草酸电解的影响

图 7 为模拟草酸铈沉淀母液与不含 Pu(IV)时草酸电解破坏率随时间的变化。经 75 min 电解,H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 破坏率均达到 95% 以上。Pu(IV)的加入使 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电解速率略有下降,但影响不大。

实验中固定草酸、硝酸浓度及电解电流密度等条件,考察铈浓度对草酸电解速率的影响,结果如图 8 所示。电解液中铈浓度从 0.002 增

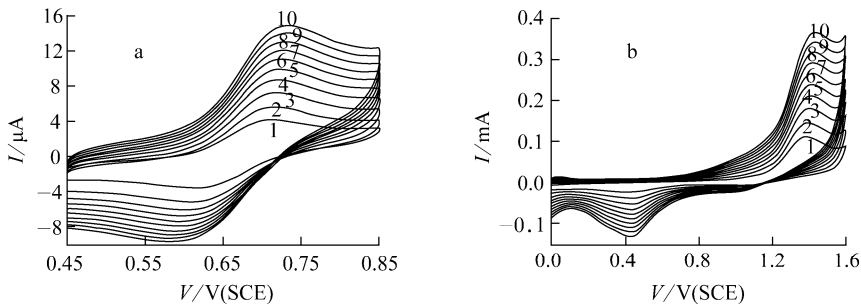


图 6 不同体系溶液的典型循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of solution on Pt anode

a—0.02 g/L Pu(IV)+1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>; b—0.06 g/L Pu(IV)+0.05 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>

工作电极,CHI102 铂盘电极(φ2 mm);辅助电极,CHI115 铂丝电极(φ1 mm×50 mm);温度,20 ℃

v, V/s; 1—0.1; 2—0.2; 3—0.3; 4—0.4; 5—0.5; 6—0.6; 7—0.7; 8—0.8; 9—0.9; 10—1.0

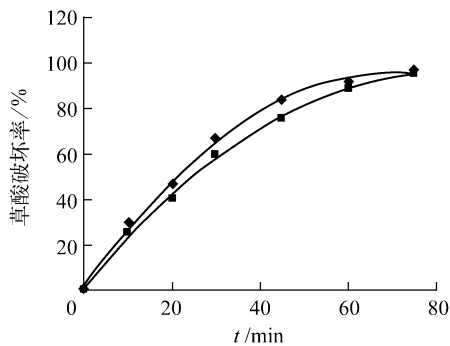


图7 模拟草酸铈沉淀母液中草酸的电解

Fig. 7 Electrolyzing of oxalic acid in simulative mother liquor generated from Pu(IV) oxalate

◆—0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 2.8 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 40 mL;  
 ■—0.04 g/L Pu(IV) + 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  +  
 2.8 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 40 mL

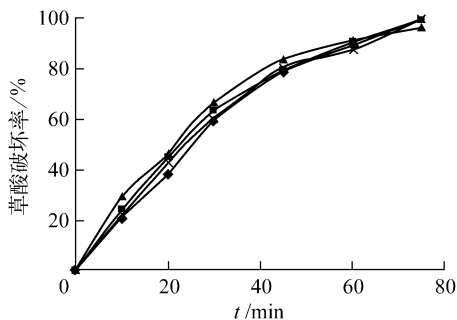


图8 铈浓度对草酸电解速率的影响

Fig. 8 Influence of Pu(IV) concentration on decomposition rate of oxalic acid

电解液中铈浓度, g/L: ◆—0.002;  
 ■—0.01; ▲—0.04; ×—0.1

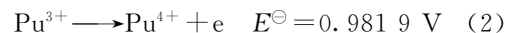
加到 0.1 g/L, 草酸的电解速率无明显变化, 经约 75 min 电解, 均可将草酸根浓度破坏到 0.001 mol/L 以下, 即草酸破坏率均可达到 98% 以上。这表明, 铈浓度在该范围内对草酸的电解速率影响不大, 电解氧化破坏草酸铈沉淀母液中的草酸可满足工艺要求。

### 3) Pu 价态的变化

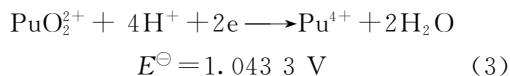
表 2 列出模拟草酸铈沉淀母液草酸电解过程中铈价态的变化。结果表明, 随着电解的进行, Pu(IV) 含量逐渐降低, Pu(III) 和 Pu(VI) 含量逐渐增加, 且产生的 Pu(III) 的比例始终大于 Pu(VI) 的比例。分析原因认为, 由于电解过程中未使用隔膜, 电解过程中部分 Pu(IV) 在阴极发生还原反应生成 Pu(III), 电极反应式为:



由于该反应为可逆反应, 所以, 生成的 Pu(III) 可能在阳极又被氧化成 Pu(IV):



而 Pu(IV) 在阳极又可进行深度氧化, 生成 Pu(VI):



从动力学角度看, Pu(IV) 与 Pu(III) 间的反应速率(式(2))比 Pu(IV) 与 Pu(VI) 的反应速率快得多, 所以, 电解液中生成的 Pu(III) 的量始终大于 Pu(VI) 的生成量。

表 2 电解过程中铈价态的变化

Table 2 Variation of distribution of plutonium valence during electrolyzing

电解时 间/min	Pu(IV) 含量/%	Pu(III) 含量/%	Pu(VI) 含量/%	铈总浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )
0	100	0	0	40.7
20	86.8	5.9	2.3	38.6
75	70.2	19.1	6.1	38.8

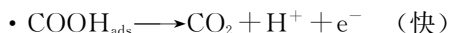
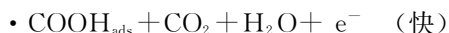
### 2.3 草酸阳极过程反应机理的初步探讨

关于  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  阳极氧化机理的研究已有一些报道。1964 年, Bockris 等<sup>[3]</sup> 提出, 草酸在 Pt 阳极上的氧化是  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  分子与阳极表面之间直接进行的双电子转移过程。近年来, 人们在有机物电解氧化的研究中提出, Ti、Pt 等贵金属具有极高的电催化活性, 可使水在电极表面直接分解为  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$  等氧化性很强的中间体, 能够氧化有机物<sup>[10]</sup>。耿志远等在  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  结构的报道中指出,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  存在两种稳定的平面结构, 测定其 C—C 键长为 0.156 nm, 比典型的 C—C 单键(0.1529 nm) 还要长, 所以, 在强氧化剂的作用下, 易发生断裂, 生成  $\text{CO}_2$ 。

结合上述结论, 可将  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极上氧化过程的步骤概括为: 1) 溶液中的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  扩散到 Pt 电极表面或表面附近液层中——液相中的传递步骤; 2) 扩散到 Pt 电极表面的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  生成吸附态的活性物种  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4\text{ads}}$ ——“前置”表面转化步骤; 3) 吸附态的活性物种  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4\text{ads}}$  在电极表面上得到或失去电子, 生成

反应产物  $\text{CO}_2$ ——电化学反应步骤;4) 反应产物  $\text{CO}_2$  从 Pt 电极表面上脱附——“随后的”表面转化步骤;5) 反应产物  $\text{CO}_2$  生成气相——生成新相步骤。

据此,提出  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  阳极过程机理为:



文献[11]曾提出与上述类似的机理,并认为吸附态的羟基是促使  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  氧化的关键因素。由上式看出,在酸性介质中,  $\text{HO}\cdot$  等自由基的产生受到抑制,这可能是增加  $\text{HNO}_3$  浓度使  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  氧化峰电流降低的原因之一。另外,  $\text{HNO}_3$  浓度增加会导致由于  $\text{H}^+$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  对催化剂表面活性中心的竞争吸附,也会使反应速度降低。由于  $\text{HNO}_3$  是一种含氮酸,其电化学反应活性较高,浓度适当大 ( $> 3.0 \text{ mol/L}$ ) 的  $\text{HNO}_3$  介质中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的阳极过程机理可能由于  $\text{HNO}_3$  的参与而产生变化,因  $\text{HNO}_3$  可被 Pt 催化分解,也可在电极上直接还原,产物  $\text{HNO}_2$  等又可能引发一系列复杂的次级化学反应,因此,  $\text{HNO}_3$  及其还原产物对  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  电极过程机理的影响有待进一步探讨。

### 3 小结

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在铂阳极上的氧化为不可逆过程。在  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$  体系中,  $v$  为  $0.01 \sim 0.6 \text{ V/s}$  时,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极的氧化过程受扩散控制;  $v$  为  $0.6 \sim 1 \text{ V/s}$  时,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 Pt 阳极的氧化转变为吸附控制过程。在  $\text{Pu(IV)} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$  体系中,  $v$  为  $0.1 \sim 1.0 \text{ V/s}$  时,草酸的氧化仍为扩散控制的不可逆过程。  $\text{Pu(IV)}$  在  $0.002 \sim 0.1 \text{ g/L}$  范围内对  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的电解速率影响不大。在恒定的电流密度下,经一定时间电解均可将草酸铈沉淀母液中草酸的浓度破坏到  $0.001 \text{ mol/L}$  以下,能够满足工艺要求。

### 参考文献:

- [1] 罗文宗,张文青. 铈的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1991:116-138.
- [2] 隗秀芳,张清轩. PMBP 萃取法分析硝酸介质中铈的价态[J]. 原子能科学技术,1991,25(3):62-67.
- [3] WEI Xiufang, ZHANG Qingxuan. Analysis of plutonium valence by PMBP extraction in nitric acid medium[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1991, 25(3): 62-67(in Chinese).
- [4] JOHNSON J W, WROBLOWA H, BOCKRIS J O'M. The mechanism of the electrochemical oxidation of oxalic acid[J]. Electrochimica Acta, 1964, 9: 639-651.
- [5] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,2000:872.
- [6] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空学院出版社,1987:128.
- [7] 李启隆. 电分析化学[M]. 北京师范大学出版社,1995:388.
- [8] 贾铮,戴长松,陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京:化学工业出版社,2006:124-147.
- [9] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京:科学出版社,1976:2.
- [10] MICHAEL K M, TALNIKAR S G. Electrolytic destruction of oxalate ions in plutonium oxalate supernatant, BARC-1996/E/017[R]. India: BARC, 1996.
- [11] 刘烈炜,赵志祥,沈晓虹,等. 电解法降解水中有机污染物的进展研究[J]. 环境科学与技术, 2003,26(3):60-66.
- [12] LIU Liewei, ZHAO Zhixiang, SHEN Xiaohong, et al. Some aspects of electrolysis for degrading aquatic organic pollutants [J]. Environ Sci Technol, 2003, 26(3): 60-66(in Chinese).
- [13] SZPYRKOWICZ L, JUZZOLINO C, KAUL S N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2 129-2 136.