

羟胺乙酸与 Pu(IV) 的还原动力学

肖松涛, 叶国安, 欧阳应根, 刘协春, 杨贺

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:为了解羟胺乙酸(HAAA)对Pu(IV)的还原性能,用分光光度法研究了羟胺乙酸与Pu(IV)的还原动力学,其动力学方程式为: $-dc(Pu(IV))/dt = kc(Pu(IV))c^{1.50}(HAAA)c^{-1.00}(H^+)c^{-0.63}(NO_3^-)$ 。在15.8 °C时, $k=(42.1\pm4.2)(mol/L)^{-0.13}\cdot s^{-1}$,活化能为 $(78.0\pm1.6) kJ/mol$ 。研究了HAAA浓度、H⁺浓度、离子强度、Fe³⁺浓度、UO₂²⁺浓度对HAAA与Pu(IV)还原反应速率的影响。结果表明:增加HAAA浓度、Fe³⁺浓度,降低H⁺浓度、离子强度,Pu(IV)还原速度增加;UO₂²⁺浓度对Pu(IV)还原速度基本无影响。HAAA在U-Pu分离中具有良好的应用前景。

关键词:Pu(IV); 羟胺乙酸; 还原反应; 反应速率

中图分类号:TQ031.6

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2009)05-0400-06

Kinetics of Reaction Between Pu(IV) and (Hydroxyamino)acetic Acid in Nitric Acid Solution

XIAO Song-tao, YE Guo-an, OUYANG Ying-gen, LIU Xie-chun, YANG He

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

Abstract: In order to understand the (hydroxyamino)acetic acid (HAAA) of reduction performance to Pu(IV), the kinetics of reaction between Pu(IV) and HAAA in nitrous acid solution was determined by spectrophotometrically method. The rate equation is $-dc(Pu(IV))/dt = kc(Pu(IV))c^{1.50}(HAAA)c^{-1.00}(H^+)c^{-0.63}(NO_3^-)$, where reaction rate constant $k=(42.1\pm4.2)(mol/L)^{-0.13}\cdot s^{-1}$ at 15.8 °C. The activation energy E_a is $(78.0\pm1.6) kJ/mol$. Effects of $c(HAAA)$, $c(H^+)$, $c(Fe^{3+})$, $c(UO_2^{2+})$, ionic strength and temperature on reduction rate of Pu(IV) were investigated. Pu(IV) can be reduced to Pu(III) rapidly by HAAA under usual conditions. The reaction rate can be accelerated by increasing concentration of HAAA, decreasing HNO₃ concentration and ionic strength as well as rising temperature. The influence of UO₂²⁺ on reaction rate is negligible. The application of HAAA in the separation between Pu and U is promising.

Key words: Pu(IV); (hydroxyamino)acetic acid; reduction reaction; reaction rate

U、Pu 的分离和净化是乏燃料后处理的主要目的,高效、选择性地还原 Pu(IV)到 Pu(III)可提高核燃料后处理 Purex 流程的经济性和安全性^[1]。对无盐有机还原剂进行了广泛而深入地研究,所研究过的有机还原剂达几十种^[2-10],但可应用到 Purex 流程中的只有肼、羟胺、单甲基肼、二甲基羟胺和乙异羟肟酸等几种,其中,肼和单甲基肼是支持还原剂,能快速清除工艺中的 HNO₂,还原 Pu(IV)到 Pu(III)非常缓慢;羟胺和二甲基羟胺是 Pu(IV)的还原剂,能快速还原 Pu(IV)到 Pu(III),清除工艺中的 HNO₂非常缓慢;乙异羟肟酸是络合剂,在 Purex 流程中应用可行性还要进行更深入地研究。因此,研究新的无盐有机还原剂是非常必要的。

羟胺乙酸(HAAA)是 1 种羟胺衍生物,HAAA 氧化还原电位为 0.66 V,含有羟胺基团和乙酸基团,是典型的小分子有机物,具有独特的物化性质。其中,羟胺基团具有还原性,乙酸基团具有较强的吸电子能力,增强了羟胺基团的还原性。HAAA 不仅可非常快速地与 HNO₂ 反应,是优良的 HNO₂ 清扫剂,而且能快速还原 Pu(IV) 到 Pu(III),并能长时间稳定 Pu(III)。

因此,羟胺乙酸是有希望应用到 Purex 流程中的还原试剂。为系统研究羟胺乙酸与 Pu(IV) 在 Purex 流程中的化学行为,首先需进行羟胺乙酸与 Pu(IV) 的还原动力学研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

HAAA, 纯度大于 99%, 合成; Pu(IV) 溶液系 Fe(II) 还原、HNO₂ 氧化、2606 阴离子交换树脂纯化所得,以 K 边界法及 α 计数法测定其浓度,其 H⁺ 浓度用 pH 滴定法测定; 硝酸和硝酸钠溶液, 分析纯, 北京化学试剂公司。

S600 型紫外-可见分光光度计, 德国耶拿公司; 1050 型低温恒温水浴槽, 北京博医康科技公司; PHS-3C 型酸度计, 上海雷磁仪器厂。

1.2 实验方法

取 2.0 g/L Pu 溶液、1.0 mol/L HNO₃ 溶液 1 mL 及其它调节各种物质浓度的溶液 1 mL

置于 1 cm 的比色皿中, 快速加入 0.10 mL 羟胺乙酸的硝酸溶液, 于 476 nm 处测定溶液中 Pu(IV) 的吸光度, 以吸光度-时间曲线确定反应进行的程度。

2 动力学数据处理方法

假设在 HAAA-Pu(IV) 均相体系中, 反应对 Pu(IV)、HAAA、H⁺ 和 NO₃⁻ 浓度的反应级数分别为 p、m、n 和 r, 则其动力学速率表达式为:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = kc^p(\text{Pu(IV)})c^m(\text{HAAA})c^n(\text{H}^+)c^r(\text{NO}_3^-) \quad (1)$$

式中: k 为反应速率常数。

实验中, 若加入 H⁺ 和 HAAA 的浓度远超过 Pu(IV) 的浓度, 在反应中消耗 H⁺ 和 HAAA 的量便可忽略, 认为其浓度保持不变。假设反应用于 Pu(IV) 为一级反应, 即 p=1, 则式(1)可表示为:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k'c(\text{Pu(IV)}) \quad (2)$$

$$k' = kc^n(\text{H}^+)c^m(\text{HAAA})c^r(\text{NO}_3^-) \quad (3)$$

对式(2)积分, 并整理得:

$$\ln[c(\text{Pu(IV)})/c_0(\text{Pu(IV)})] = -k't \quad (4)$$

显然, 若反应用于 Pu(IV) 为一级反应, 则以 ln[c(Pu(IV))/c₀(Pu(IV))] 对 t 作图, 应得一直线。

反应中, 连续监测 476 nm 处溶液吸光度的改变来确定任一时刻 Pu(IV) 的浓度变化, 并假定体系在起始、t 时刻和反应结束 t_∞ 时溶液的吸光度分别为 A₀、A_t 和 A_∞。初步实验表明, 反应产物和其它反应物在 476 nm 处的吸光度基本不变, 则任一时刻反应体系的吸光度 A_t 与 Pu(IV) 浓度的关系可表示为:

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

式(5)表明, 当体系对 Pu(IV) 为一级反应时, 以 ln[(A_t - A_∞)/(A₀ - A_∞)] 对 t 作图, 可得一直线, 由直线的斜率即可得准一级速率常数 k'。

由式(3)可知, 保持酸度等其它条件不变, 单独改变羟胺乙酸的起始浓度, 求得不同 c(HAAA) 下对应的 k', 以 ln c(HAAA) 对 ln k' 作图即能求出反应用于羟胺乙酸的级数 m。反应用于其它反应物的级数也可用类似方法求出。

3 结果与讨论

3.1 反应对 Pu(IV) 级数的确定

在温度为 15.8 °C 时, $c(H^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $\rho_0(\text{Pu(IV)}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(NO_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{HAAA})$ 分别为 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 mol/L 条件下, 进行羟胺乙酸与 Pu(IV) 的反应, 记录反应体系在不同时间下的吸光度数据。以 $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 对 t 作图, 结果示于图 1。可看出, $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 与 t 之间呈良好的直线关系, 表明反应对 Pu(IV) 是一级反应。

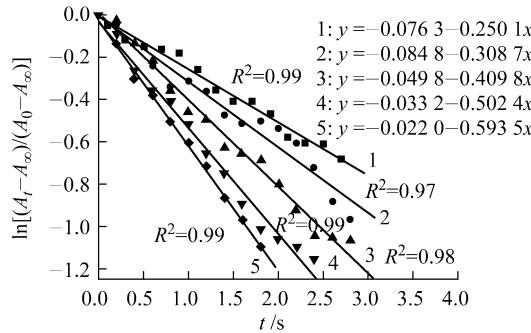


图 1 反应对 Pu(IV) 为一级反应的验证

Fig. 1 First order plot for reaction of Pu(IV) with HAAA

$c(\text{HAAA}), \text{mol/L}$: 1—0.05; 2—0.06;
3—0.07; 4—0.08; 5—0.09

3.2 反应对羟胺乙酸级数的确定

在温度为 15.8 °C 时, $c(H^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $\rho_0(\text{Pu(IV)}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(NO_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{HAAA})$ 分别为 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 mol/L 条件下, 进行羟胺乙酸与 Pu(IV) 反应, 记录反应体系在不同时间的吸光度数据。以 $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 对 t 作图, 所得直线的斜率为表观速率 k' , 不同羟胺乙酸浓度下的 k' 列于表 1, 以 $\ln k'$ 对 $\ln c(\text{HAAA})$ 作图(图 2), 可求得斜率 n 为 1.51, 考虑到实验误差, 则羟胺乙酸的反应级数 $n=1.50$ 。

3.3 反应对 H^+ 级数的确定

在温度为 15.8 °C 时, $c(\text{HAAA}) = 0.061 \text{ mol/L}$, $\rho_0(\text{Pu(IV)}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(NO_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$, $c(H^+)$ 分别为 0.65、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L 条件下, 求出不同 HNO_3 浓度下反应的表观速率常数 k' , 以 $\ln c(H^+)$ 对 $\ln k'$ 作图

表 1 不同羟胺乙酸浓度下的表观速率常数

Table 1 Influence of HAAA concentration

on rate constant	
$c(\text{HAAA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k'/s^{-1}
0.05	0.254 8
0.06	0.329 8
0.07	0.429 1
0.08	0.553 6
0.09	0.661 3

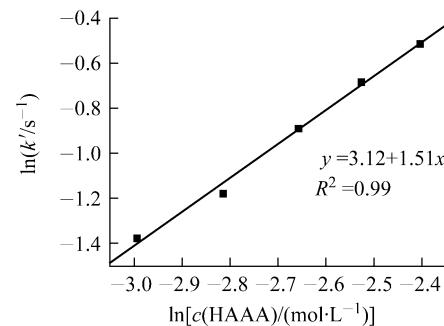


图 2 反应与羟胺乙酸级数的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln k'$ and $\ln c(\text{HAAA})$

得图 3。图 3 为反应对 H^+ 级数的验证, 结果表明: 随着酸度的增加, 羟胺乙酸与 Pu(IV) 反应速度减慢。 $\ln c(H^+)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系, 直线的斜率为 -1.01 , 即反应对 H^+ 的反应级数为 -1.00 。

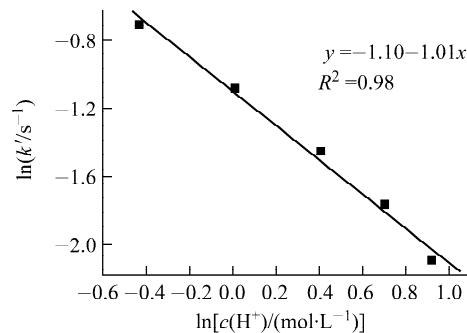


图 3 反应与 H^+ 级数的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln k'$ and $\ln c(H^+)$

3.4 反应对 NO_3^- 级数的确定

在温度为 15.8 °C 时, $c(\text{HAAA}) = 0.061 \text{ mol/L}$, $c(H^+) = 1.0 \text{ mol/L}$, $\rho_0(\text{Pu(IV)}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(NO_3^-)$ 分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、

3.0 mol/L条件下,求出不同 NO_3^- 浓度下反应的表观速率常数 k' ,以 $\ln c(\text{NO}_3^-)$ 对 $\ln k'$ 作图得图4。图4为反应对 NO_3^- 级数的验证。结果表明:在 NO_3^- 浓度较高情况下,一部分Pu(IV)离子与 NO_3^- 形成络合物,减少了参与氧化还原反应Pu(IV)的量,从而降低了反应速率。 $\ln c(\text{NO}_3^-)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系,直线的斜率为-0.63,即反应对 NO_3^- 的反应级数为-0.63。

综上所述,可得到羟胺乙酸还原Pu(IV)的动力学速率方程:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} =$$

$$kc(\text{Pu(IV)})c^{1.50}(\text{HAAA})c^{-1.00}(\text{H}^+)c^{-0.63}(\text{NO}_3^-)$$

在15.8℃时,反应速率常数 $k=(42.1\pm 4.2)(\text{mol/L})^{-0.13} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

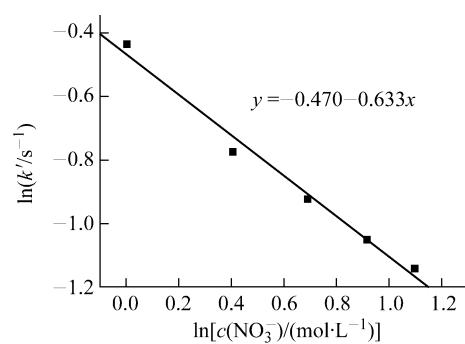


图4 反应与 NO_3^- 级数的关系

Fig. 4 Relationship between $\ln k'$ and $\ln c(\text{NO}_3^-)$

本实验条件下,部分羟胺乙酸与Pu(IV)氧化还原反应的 k 和 k' 列于表2。

表2 部分羟胺乙酸与Pu(IV)氧化还原反应的 k 和 k'

Table 2 Rate constants k' and k of reaction between HAAA and Pu(IV) in HNO_3 solution

$t/\text{℃}$	$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HAAA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{NO}_3^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k'/s^{-1}	$k/((\text{mol/L})^{-0.13} \cdot \text{s}^{-1})$
15.8	1.0	0.05	2.5	0.25	41.96
15.8	1.0	0.06	2.5	0.33	41.24
15.8	1.0	0.07	2.5	0.43	42.51
15.8	1.0	0.08	2.5	0.55	44.86
15.8	1.0	0.09	2.5	0.66	44.83
15.8	0.65	0.061	2.5	0.49	38.96
15.8	1.0	0.061	2.5	0.34	41.28
15.8	1.5	0.061	2.5	0.23	42.74
15.8	2.0	0.061	2.5	0.17	41.48
15.8	2.5	0.061	2.5	0.12	37.88
15.8	1.0	0.061	1.0	0.65	44.13
15.8	1.0	0.061	1.5	0.46	40.64
15.8	1.0	0.061	2.0	0.40	42.24
15.8	1.0	0.061	2.5	0.35	42.61
15.8	1.0	0.061	3.0	0.32	43.71

3.5 Fe^{3+} 浓度对Pu(IV)还原速率的影响

后处理过程中,由于设备的腐蚀,料液中有 Fe^{3+} 存在。实验测得的不同 Fe^{3+} 浓度下羟胺乙酸还原Pu(IV)的表观速率常数列于表3。从表3可看出, Fe^{3+} 的存在能加快羟胺乙酸还原Pu(IV) \rightarrow Pu(III)的反应,说明 Fe^{3+} 的存

在对该反应有催化作用,其催化机理可认为:



3.6 UO_2^{2+} 浓度对Pu(IV)还原速率的影响

乏燃料后处理过程中,1B槽U-Pu是伴随

在一起的, UO_2^{2+} 浓度对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原速率的影响涉及到 U-Pu 分离问题。实验测定了不同 UO_2^{2+} 浓度下, 羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应速率, 所对应的表观速率常数相近(表 4)。

表 3 不同 Fe^{3+} 浓度下的表观速率常数

Table 3 Influence of Fe^{3+} concentration
on rate constant

$c(\text{Fe}^{3+}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	k' / s^{-1}	$k / ((\text{mol/L})^{-0.13} \cdot \text{s}^{-1})$
0.01	0.27	33.04
0.1	0.32	38.55
1.0	0.36	44.23
5.0	0.51	61.89
10.0	0.81	99.08

注: $c(\text{HAAA}) = 0.061 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$,
 $\rho_0(\text{Pu}(\text{IV})) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NO}_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$, 15.8 °C

表 4 不同 UO_2^{2+} 浓度下

羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应速率

Table 4 Effect of UO_2^{2+} concentration
on k' and $\text{Pu}(\text{IV})$ reduction rate with HAAA

$\rho(\text{U}(\text{VI})) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	k' / s^{-1}	$k / ((\text{mol/L})^{-0.13} \cdot \text{s}^{-1})$
0.5	0.34	41.71
1.0	0.34	41.94
5.0	0.34	41.45
10.0	0.28	34.16
100.0	0.30	36.55

注: $c(\text{HAAA}) = 0.061 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol/L}$,
 $\rho_0(\text{Pu}(\text{IV})) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NO}_3^-) = 2.5 \text{ mol/L}$, 15.8 °C

由表 4 可见, UO_2^{2+} 的存在对羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应速率基本上没有影响。

3.7 温度对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原速率的影响

对同样的反应物浓度和介质条件, 改变反应体系的温度, 研究温度对羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应速率的影响。随着温度的升高, $\text{Pu}(\text{IV})$ 的还原速度明显加快。

根据 Arrhenius 定理, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 结果示于图 5。求得反应过程的活化能 $E_a = (78.0 \pm 1.6) \text{ kJ/mol}$ 。

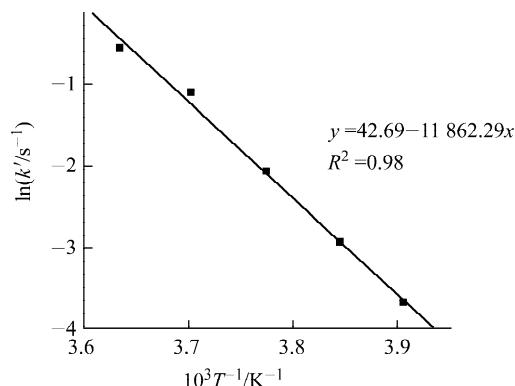


图 5 反应与温度的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln k'$ and $1/T$

4 结论

通过对羟胺乙酸与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的动力学基础研究, 可得到如下结论:

- 1) 羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的动力学速率方程为 $-dc(\text{Pu}(\text{IV}))/dt = kc(\text{Pu}(\text{IV})) \cdot c^{1.50}(\text{HAAA})c^{-1.00}(\text{H}^+)c^{-0.63}(\text{NO}_3^-)$, 在 15.8 °C 时, 反应速率常数 $k = (42.1 \pm 4.2) (\text{mol/L})^{-0.13} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应过程的活化能 $E_a = (78.0 \pm 1.6) \text{ kJ/mol}$;
- 2) 酸度降低, 羟胺乙酸与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反应速率加快;
- 3) NO_3^- 浓度降低, 羟胺乙酸与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反应速率加快;
- 4) Fe^{3+} 浓度增加, 对羟胺乙酸还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应具有催化作用, 使反应速度加快;
- 5) UO_2^{2+} 对反应速率基本没有影响;
- 6) 温度升高, 羟胺乙酸与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反应速率加快。

通过以上结论可认为: 羟胺乙酸能快速还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 到 $\text{Pu}(\text{III})$, 可作为 Purex 流程中的还原剂。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等. 核燃料后处理工学 [M]. 1 版. 北京:原子能出版社,1991;99-104.
- [2] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析 [J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2):152-158.
- YE Guoan. Review on the study and application of organic salt-free reagent in Purex process [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(2): 152-158(in Chinese).

- [3] 黄子林,张先业,尹东光,等. Fe^{3+} 和肼的衍生物共存时对Np(VI)还原反应的研究[J].核化学与放射化学,2001,20(1):7-12.
HUANG Zilin, ZHANG Xianye, YIN Dongguang, et al. Study on the reduction of Np(VI) with Fe^{3+} and hydrazine derivatives[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2001, 20(1): 7-12(in Chinese).
- [4] 郑卫芳,刘黎明,常志远. 乙异羟肟酸改善Purex流程铀产品中U-Pu的分离[J]. 原子能科学技术,2000,34(2):110-115.
ZHENG Weifang, LIU Liming, CHANG Zhiyuan. Improvement of separation of Pu from U of U-cycle in Purex process by acetohydroxamic acid [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2000, 34(2): 110-115(in Chinese).
- [5] KOLTUNOV V S, FROLOV K M. Redox reaction kinetics of U, Np, and Pu in TBP solutions: Communication IX: Reduction of Np(VI) by dibenzylhydrazine[J]. Radiokhimiya, 2002, 44(2): 113-117.
- [6] TAYLOR-ROBIN J, DENNISS-IAIN S, KOLTUNOV-VALENTIN S, et al. Studies of U(IV) oxidation kinetics in nitric acid and TBP phases [C]// Proceedings of Actinide 2001 International Conference. Japan: Atomic Energy Society of Japan, 2002: 355-358.
- [7] 张先业,叶国安,肖松涛,等. 单甲基肼还原Np(VI): I. 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(3):193-198.
ZHANG Xianye, YE Guoan, XIAO Songtao, et al. Reduction of Np(VI) with monomethylhydrazine: I. Studies on reaction kinetics[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(3): 193-198(in Chinese).
- [8] 张先业,叶国安,肖松涛,等. 单甲基肼还原Np(VI): II. Purex流程中分离U-Np的研究[J]. 原子能科学技术,1997,31(4):315-319.
ZHANG Xianye, YE Guoan, XIAO Songtao, et al. Reduction of Np(VI) with monomethylhydrazine: II. Studies on partition of U-Np in Purex process[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(4): 315-319(in Chinese).
- [9] 何辉,胡景忻,张先业,等. N,N-二甲基羟胺对Pu(IV)的还原反萃和相应的计算机模型[J]. 核化学与放射化学,2001,21(2):65-71.
HE Hui, HU Jingxin, ZHANG Xianye, et al. Reductive back-extraction of Pu(IV) with N,N-dimethylhydroxylamine and the development of the corresponding computation modeling[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2001, 21(2): 65-71(in Chinese).
- [10] GOURISSE D, GAUTIER A. Distribution of nitrous acid in extraction with tributyl phosphonate [J]. J Inorg Nucl Chem, 1969, 31: 839.
- [11] KOLTUNOV V S, TAYLOR R J, GOMOVNA T V, et al. The oxidation of hydroxylamine by nitric and nitrous acids in the presence of technetium(VII)[J]. Radio Chimica Acta, 2000, 88: 422-430.