

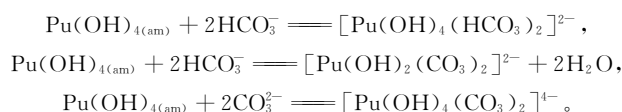
文章编号:0253-9950(2006)01-0016-08

Pu(OH)_{4(am)} 与碳酸根的配位行为研究

章英杰, 苏锡光, 曾继述, 范显华

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 为了解在惰气环境 Pu(OH)_{4(am)} 与碳酸盐溶液中 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 的配位行为, 考察了放置时间对 Pu 总浓度的影响; 同时也考察了 pH 值、碳酸根总浓度变化对碳酸盐溶液中 Pu 的主要存在形态及溶解总浓度的影响。实验结果表明, HCO₃⁻ 离子与 Pu(OH)_{4(am)} 生成 [Pu(OH)₄(HCO₃)₂]²⁻ (lg K = -2.61 ± 0.18, lg β = 54.25 ± 0.18) 或 [Pu(OH)₂(CO₃)₂]²⁻ (lg K = -2.61 ± 0.18, lg β = 46.91 ± 0.18); CO₃²⁻ 离子与 Pu(OH)_{4(am)} 生成 [Pu(OH)₄(CO₃)₂]⁴⁻ (lg K = -3.52 ± 0.11, lg β = 53.33 ± 0.11)。可能的配位反应方程式为:



关键词: Pu(OH)_{4(am)}; 碳酸盐; 配位反应

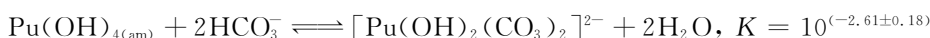
中图分类号: TL942.21 **文献标识码:** A

Complex Formation of Pu(OH)_{4(am)} With Carbonate

ZHANG Ying-jie, SU Xi-guang, ZENG Ji-shu, FAN Xian-hua

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The complex formation of Pu(OH)_{4(am)} with carbonate is studied with the variation of pH(8.92~13.08), and the total carbonate concentration range of 10⁻⁴~10⁻² mol/L. The effect of pH value and total carbonate concentration on the dissolved total concentration of Pu(OH)_{4(am)} and species of Pu in solution are discussed. All experiments were performed in a anaerobic glove box which contained high purity Ar(99.99%), with an oxygen content of less than 5 × 10⁻⁶ mol/mol. The experimental results show that 1 : 2 complex of Pu(OH)_{4(am)} with bicarbonate is obtained and the complex formation constants determined in the experiments.



At high pHs (10.28 ~ 13.08) where carbonate ion is dominant, 1 : 2 complex of Pu(OH)_{4(am)} with carbonate ion is obtained:



Key words: Pu(OH)_{4(am)}; carbonate; complexation reaction

在核废物地质处置过程中,放射性核素的溶解度是控制废物中该核素向环境释放的一个重要参数,是放射性废物地质处置安全及环境评价所需要的重要数据,可用来预测若干年后废物中放射性核素在处置场周围地下水中可能存在的形态和浓度。特别是高放废物中的 Np 、 Pu 等半衰期长、毒性大的锕系元素,在高放废物地质处置安全及环境评价中占有重要地位,一直是国内外学者研究的重点^[1-5]。地下水中存在的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 与进入地下水中的锕系元素具有较强的配位能力,生成的配合物不仅影响到锕系元素在地下水中的存在形态和溶解度,而且影响锕系元素在地质介质中的迁移。本工作拟研究 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的无定形水解产物 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与碳酸根的配位反应,并探讨溶液中碳酸根总浓度、pH 值等因素对 Pu 的可能存在形态和溶解度的影响,为研究锕系元素与碳酸盐的配位作用以及探讨其对锕系元素溶解度的影响提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

KHCO_3 、 K_2CO_3 、 KOH ,均为分析纯,北京化工厂生产,用重蒸水溶解,准确配制成一定浓度的溶液,在低氧工作箱中保存,备用。

$\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 的制备:将 $\text{Pu}(\text{ClO}_4)_4$ 的 HClO_4 溶液 2.0 mL 加入 15 mL 聚乙烯离心管中(使用前管子的内壁经过二氯二甲基硅烷处理),加入 NaOH 溶液中和过量的 HClO_4 ,使溶液的 pH 值至 8~9 之间,立即有黄绿色沉淀出现。放置 10 min 后,高速离心(1.5×10^4 r/min)1 h,弃去水相,加入经处理过的重蒸水与铁粉的浸泡液 1.0 mL(在低氧工作箱中浸泡 3 个月,固液比为 1:30 (g/mL),使用前经截留分子量为 10 000 的膜过滤),洗涤沉淀,离心分离,弃去水相。再加入 1.0 mL 经处理后的重蒸水与铁粉的浸泡液,洗涤沉淀,离心分离,弃去水相,此时管中黄绿色无定

形沉淀物为 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ^[6],将离心管转入低氧工作箱中,备用。

QUANTULUS 1220 型液闪谱仪,美国 PE 公司产品;CP100MX 型超高速离心机,日本日立有限公司产品;HI8424 型微电脑 pH/mV/℃ 计,意大利 HANNA 仪器公司产品,附 HI 230B 型 pH 电极,HI 3131B 型 ORP 电极;碳酸根离子选择电极,欧洲 ELIT 公司产品,使用前用已知浓度的 Na_2CO_3 溶液标定;低氧工作箱,自行研制,箱中含氧量 $\leq 5 \times 10^{-6}$ mol/mol。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 与 CO_3^{2-} 离子的配位 在低氧工作箱中,将 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 的无定形沉淀转入 50 mL 聚乙烯离心管中(使用前管子的内壁经过二氯二甲基硅烷处理),并加入 30 mL 已知浓度的 K_2CO_3 溶液,用 0.1 mol/L KHCO_3 溶液或 0.1 mol/L KOH 溶液调节溶液 pH 值,密封离心管管口,放入振荡器上进行振荡。每隔一定时间取样,每次取样总量为 2.5 mL,其中,取 1.0 mL 于含有 9.0 mL 重蒸水的烧杯中,用 CO_3^{2-} 离子选择性电极测溶液中碳酸根总浓度;再取 1.5 mL 于 4 mL 离心管中,在 8.0×10^4 r/min 下离心 1 h,取 0.50 mL 离心液于液闪测量瓶中,加入闪烁液^[7],测其 α 放射性。剩余样品作 pH 值和 Eh 值测量。

1.2.2 不同 pH 值溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子浓度的计算 实验中所用离子选择电极测得的结果为总碳酸盐浓度。在水溶液中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子之间发生以下反应:



根据文献[8]报道, $\lg K_1 = -6.35$, $\lg K_2 = -10.33$ 。

根据以上可能的反应,通过计算,可得到总碳酸根浓度(c_{total})与 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子的关系:

$$\begin{aligned} c_{\text{total}} &= c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = \\ &= \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HCO}_3^-)}{K_1} + c(\text{HCO}_3^-) + \frac{K_2 \times c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} = \\ &= \left(\frac{c(\text{H}^+)}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{c(\text{H}^+)} \right) \times c(\text{HCO}_3^-), \end{aligned} \quad (3)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_{\text{total}}}{\frac{c(\text{H}^+)}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{c(\text{H}^+)}} \quad (4)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_2 \times c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_2}{c(\text{H}^+)} \times \left(\frac{c_{\text{total}}}{\frac{c(\text{H}^+)}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{c(\text{H}^+)}} \right) \quad (5)$$

实验中,测得溶液 pH 值和总碳酸根浓度(c_{total}),就可根据式(4),(5)计算出溶液中相应的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子浓度。

2 结果和讨论

2.1 放置时间对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳酸盐溶液中浓度的影响

对放置不同时间、含有 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 不同浓度的碳酸钾溶液进行取样,样品经过超高速离心分离后,测得的样品中 Pu 总浓度示于图 1。由图 1 看出,随着放置时间的延长, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳

酸钾溶液中逐渐溶解,约 20 d 溶解达到平衡, Pu 总浓度基本不变;溶液中 Pu 总浓度随着 pH 值、总碳酸根浓度(c_{total})的不同而不同。

配位平衡后,溶液的 pH 值及对应的 Eh 示于图 2。在图 2 相邻价态的平衡线计算过程中,假设相邻价态的浓度相等。从图 2 看出,溶液中 Pu 在四价稳定区,说明实验过程中 Pu 的价态为四价;在实验过程中,还分别采用 TTA 和 PMBP 萃取法对样品中 Pu 的价态进行了分析,结果与图 2 所示结果一致。

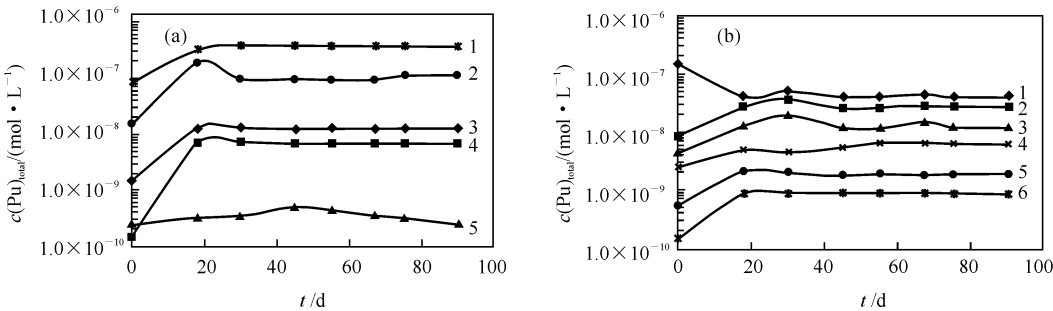


图 1 在碳酸钾溶液中放置时间对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 浓度的影响

Fig. 1 Effect of storage time on the dissolved concentration of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ in K_2CO_3 solution

- (a): 1——pH=9.72, $c_{\text{total}}=1.58 \times 10^{-2}$ mol/L; 2——pH=9.68, $c_{\text{total}}=1.29 \times 10^{-2}$ mol/L;
3——pH=9.61, $c_{\text{total}}=2.90 \times 10^{-3}$ mol/L; 4——pH=9.49, $c_{\text{total}}=1.62 \times 10^{-3}$ mol/L;
5——pH=8.92, $c_{\text{total}}=3.95 \times 10^{-4}$ mol/L
(b): 1——pH=13.08, $c_{\text{total}}=1.13 \times 10^{-2}$ mol/L; 2——pH=11.90, $c_{\text{total}}=1.11 \times 10^{-2}$ mol/L;
3——pH=10.93, $c_{\text{total}}=5.21 \times 10^{-3}$ mol/L; 4——pH=10.70, $c_{\text{total}}=4.50 \times 10^{-3}$ mol/L;
5——pH=10.27, $c_{\text{total}}=2.50 \times 10^{-3}$ mol/L; 6——pH=10.25, $c_{\text{total}}=2.04 \times 10^{-3}$ mol/L

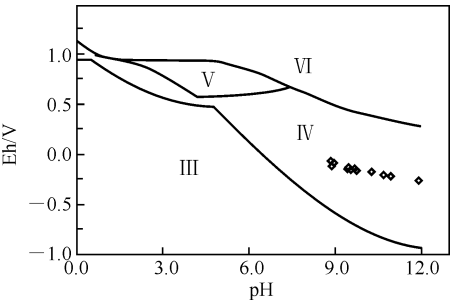
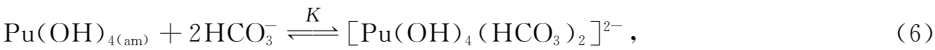


图 2 配位平衡后溶液中 Pu 可能的价态
Fig. 2 Valence state of Pu after complexation equilibrium

2.2 HCO_3^- 离子对碳酸盐溶液中 Pu 总浓度的影响

第 90 天测得的溶液 pH 值、碳酸根总浓度、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 总浓度以及计算得到的 HCO_3^- 离子浓度列入表 1。由表 1 看出,在本实验条件下,溶液中 HCO_3^- 为主要存在离子。因此,以 $\text{Pu}(\text{IV})$ 总浓度的对数($\lg c(\text{Pu})_{\text{total}}$)对 HCO_3^- 离子浓度的对数($\lg c(\text{HCO}_3^-)$)作图并示于图 3。由图 3 看出, $\lg c(\text{Pu})_{\text{total}}$ 与 $\lg c(\text{HCO}_3^-)$ 呈线性关系,直线斜率为 2,这说明 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- 离子发生了配位反应,配位比为 1 : 2。对应的配位反应方程式为:



配位反应的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-})}{c(\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}) \times c^2(\text{HCO}_3^-)}.$$

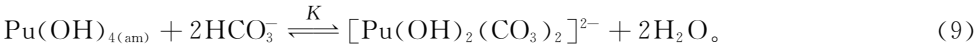
(7)

在上述反应(6)中,Pu(OH)_{4(am)}为固相,其浓度取为 1,则式(7)可变为:

$$K = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)}.$$

(8)

或者,配位反应方程式为:



同理,配位反应(9)的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)}.$$

(10)

表 1 pH=8.92~9.72 时平衡 90 d 测得的碳酸盐
总浓度及 Pu(IV)总浓度

Table 1 Determined value of total carbonate
concentration and total Pu concentration
after 90 days equilibration at pH=8.92~9.72

pH	$c_{\text{total}}/$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{HCO}_3^-)/$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{Pu})_{\text{total}}/$ (mol · L ⁻¹)
8.92	3.95×10^{-4}	3.76×10^{-4}	2.52×10^{-10}
8.92	4.17×10^{-4}	3.97×10^{-4}	2.20×10^{-10}
8.94	2.33×10^{-4}	2.22×10^{-4}	1.78×10^{-10}
8.98	2.29×10^{-4}	2.17×10^{-4}	1.70×10^{-10}
9.49	1.62×10^{-3}	1.38×10^{-3}	6.82×10^{-9}
9.50	1.65×10^{-3}	1.40×10^{-3}	6.91×10^{-9}
9.61	2.90×10^{-3}	2.36×10^{-3}	1.27×10^{-8}
9.67	2.91×10^{-3}	2.30×10^{-3}	1.86×10^{-8}
9.68	1.29×10^{-2}	1.02×10^{-2}	1.15×10^{-7}
9.72	1.58×10^{-2}	1.22×10^{-2}	3.73×10^{-7}

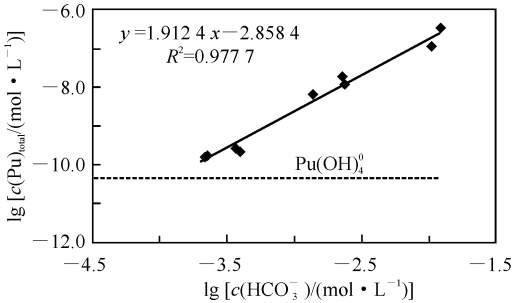


图 3 HCO₃⁻ 离子浓度变化对碳酸盐溶液中
Pu 总浓度的影响

Fig. 3 Effect of HCO₃⁻ concentration
on the total concentration of Pu
in the carbonate solution

表 2 pH=10.25~13.08 时平衡 90 d 测得的碳酸盐
总浓度及 Pu(IV)总浓度

Table 2 Determined value of total carbonate
concentration and total Pu concentration
after 90 days equilibration at pH=10.25~13.08

pH	$c_{\text{total}}/$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{CO}_3^{2-})/$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{Pu})_{\text{total}}/$ (mol · L ⁻¹)
13.08	1.13×10^{-2}	1.13×10^{-2}	4.10×10^{-8}
11.90	1.11×10^{-2}	1.11×10^{-2}	2.74×10^{-8}
10.93	5.21×10^{-3}	5.21×10^{-3}	1.27×10^{-8}
10.70	4.50×10^{-3}	4.50×10^{-3}	6.40×10^{-9}
10.25	2.04×10^{-3}	2.04×10^{-3}	9.04×10^{-10}
10.27	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	1.98×10^{-9}

2.3 CO₃²⁻ 对碳酸盐溶液中 Pu 总浓度的影响

表 2 给出了第 90 天测得的溶液 pH 值、碳酸盐总浓度、Pu(IV)总浓度以及 CO₃²⁻ 离子浓度。由表 2 看出,在本实验条件下,溶液中 CO₃²⁻ 为主要存在离子。因此,以 Pu(IV)总浓度的对数(lgc(Pu)_{total})对 CO₃²⁻ 离子浓度的对数(lgc(CO₃²⁻))作图并示于图 4。由图 4 可看出,lgc(Pu)_{total}与 lgc(CO₃²⁻)之间呈线性关系,直线的斜率为 2,这说明Pu(OH)_{4(am)}与 CO₃²⁻ 离子之间发生了配位反应,配位比为 1 : 2。则配位反应方程式为:

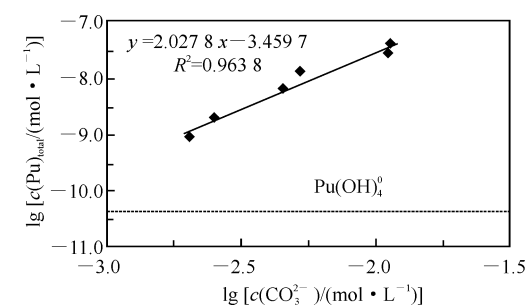
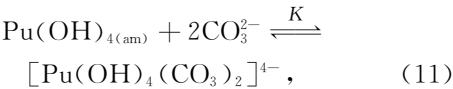


图 4 CO_3^{2-} 离子浓度变化对碳酸盐溶液中 Pu 总浓度的影响

Fig. 4 Effect of carbonate ion concentration on the total concentration of Pu in the carbonate solution



配位反应的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-})}{c(\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}) \times c^2(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (12)$$

同式(7)的条件相同,则式(12)可变为:

$$K = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-})}{c^2(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (13)$$

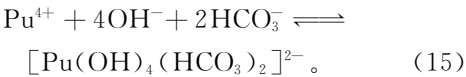
2.4 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- , CO_3^{2-} 离子配位反应的平衡常数

由图 3,图 4 知, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子可发生配位反应。根据表 1,表 2 中实验测得的数据及式(8),(10),(13),经过数学计算,可得到配位反应的平衡常数 $\lg K$,结果列入表 3。

由于 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 为 Pu^{4+} 的水解产物,该反应为:



将式(14)与式(6)相加,可得到反应方程式(15):



则 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- 离子发生配位反应生成 $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$ 的稳定常数 β 为:

$$\beta = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-})}{c(\text{Pu}^{4+}) \times c^4(\text{OH}^-) \times c^2(\text{HCO}_3^-)}.$$

根据文献[8]报道的 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 的溶度积常数 ($\lg K_{\text{sp}}$),进一步可计算出配合物的稳定常数 ($\lg \beta$)。同理,按照相同的处理过程,可得到 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- 离子或 CO_3^{2-} 离子配位生成 $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ 的配位稳定常数,结果一并列入表 3。

表 3 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子可能的配位反应和平衡常数
Table 3 Complex constants of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ with HCO_3^- and CO_3^{2-}

配位反应(Complexation reaction)	$\lg K$	$\lg \beta$
$\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons [\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$	-2.61 ± 0.18	54.25 ± 0.18
$\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons [\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2.61 ± 0.18	46.91 ± 0.18
$\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$	-3.52 ± 0.11	53.33 ± 0.11
$\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4^0$	-10.35	$46.5^{[10]}$
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$	$-56.85 \pm 0.36^{[9]}$	

2.5 碳酸盐总浓度、溶液 pH 值变化对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解平衡后各组分的影响

根据上面实验结果,在一定的 pH 值条件下, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳酸盐溶液中可能存在的形态有: $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$,

$[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$, $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$, 等。当 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳酸盐溶液中达到溶解平衡后,溶液中总 Pu 浓度($c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}$),即 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳酸盐溶液中的溶解总浓度为溶液中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 可能存在形态的浓度之和。即:

$$\begin{aligned} c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}} &= c(\text{Pu}(\text{OH})_4^0) + c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}) + c([\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}) + \\ &\quad c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}) = \\ &= 10^{-10.35} + 10^{-2.61} c^2(\text{HCO}_3^-) + 10^{-2.61} c^2(\text{HCO}_3^-) + 10^{-3.52} c^2(\text{CO}_3^{2-}) = \\ &= 10^{-10.35} + 2 \times 10^{-2.61} c^2(\text{HCO}_3^-) + 10^{-3.52} c^2(\text{CO}_3^{2-}). \end{aligned} \quad (14)$$

则每一种存在形态的浓度占总浓度的摩尔分数为:

$$n_1 = \frac{c(\text{Pu}(\text{OH})_4^0)}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}} = \frac{10^{-10.35}}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}}, \quad (15)$$

$$n_2 = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-})}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}} = \frac{10^{-2.61} \times c^2(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}}, \quad (16)$$

$$n_3 = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-})}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}} = \frac{10^{-2.61} \times c^2(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}}, \quad (17)$$

$$n_4 = \frac{c([\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-})}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}} = \frac{10^{-3.52} \times c^2(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Pu}(\text{IV}))_{\text{total}}}. \quad (18)$$

2.5.1 溶液 pH 值不变时碳酸盐总浓度变化对溶液中各形态 Pu 的摩尔分数影响 在溶液 pH 值不变的条件下, 改变溶液中总碳酸盐浓度, 则 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在溶液中达到溶解平衡后, 溶液中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 可能存在形态的摩尔分数, 随溶液中总碳酸盐浓度变化情况示于图 5。

从图 5 可比较出, 随着溶液中总碳酸根浓度增大, $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ 所占总 Pu 浓度的摩尔分数在减小, 而 $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ 等所占摩尔分数不变, 且 $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 为溶液中 Pu 的主要存在形态。

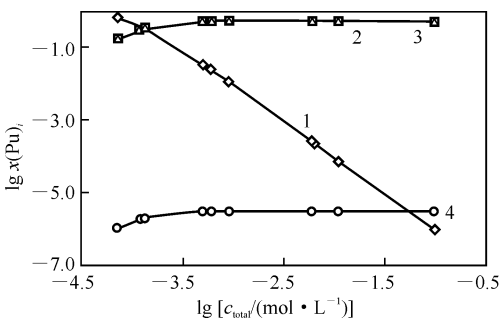


图 5 总碳酸盐浓度对溶液中各组分 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的摩尔分数影响

Fig. 5 Effect of the total concentration of carbonate (c_{total}) on mole fraction of Pu species in solution
pH = 8.1;

1— $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$, 2— $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$,
3— $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 4— $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$

2.5.2 总碳酸盐浓度不变时 pH 值变化对溶液中 Pu 可能存在形态浓度的影响 在溶液总碳酸根浓度不变的条件下, 改变溶液的 pH 值, 则 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 在碳酸盐溶液中达到溶解平衡后, 溶液中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 可能存在的形态随 pH 值变化情况示于图 6。总碳酸盐浓度 $c_{\text{total}} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时,

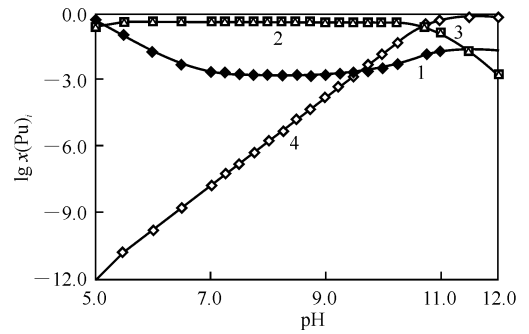


图 6 pH 值对溶液中各组分 Pu 的摩尔分数影响

Fig. 6 Effect of pH value on mole fraction of Pu species in solution

1— $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$, 2— $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$,
3— $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 4— $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$

HCO_3^- , CO_3^{2-} 离子浓度随 pH 值的变化示于图 7。

从图 6 可看出, 随着溶液的 pH 值增大, 溶液中 $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 所占摩尔分数不变, 为 Pu 的主要形态。这可能是溶液中 HCO_3^- 浓度较大(图 7), 生成的配合物浓度也相应增大的缘故; $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ 所占摩尔分数随 pH 值的增大而增大, 约在 $\text{pH} > 11.5$ 时, 为溶液中 Pu 的主要存在形态。这可能是溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度逐渐增大的缘故(图 7); $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ 所占摩尔分数在 pH 值 < 7 时, 随 pH 值增大而减小, 当 pH 值在 7 至 10 之间时, $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ 所占摩尔分数不变, 当 pH 值 > 11.5 时, $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ 所占摩尔分数在增大。

2.5.3 碳酸根总浓度、溶液 pH 值变化对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响 pH 值不变, 改变溶液中碳酸根的总浓度, 所引起的溶液中 Pu 总浓度的变化示于图 8。从图 8 看出, 在计算的 pH 值范围内 ($\text{pH} = 6.0 \sim 10.0$), $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度随溶液中总碳酸盐浓度增大而增大。

当溶液中碳酸根总浓度不变时, 根据式(4),

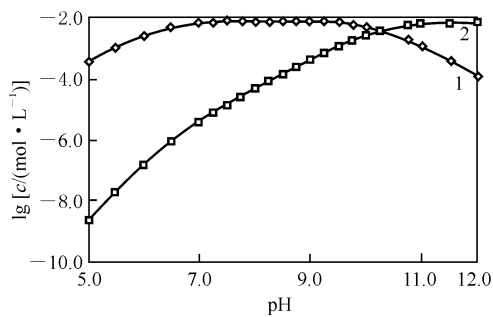


图 7 pH 值对溶液中 HCO_3^- , CO_3^{2-} 离子浓度的影响

Fig. 7 Effect of pH value on mole fraction of HCO_3^- and CO_3^{2-} in solution

$c_{\text{total}} = 0.01 \text{ mol/L}$;
1—— HCO_3^- , 2—— CO_3^{2-}

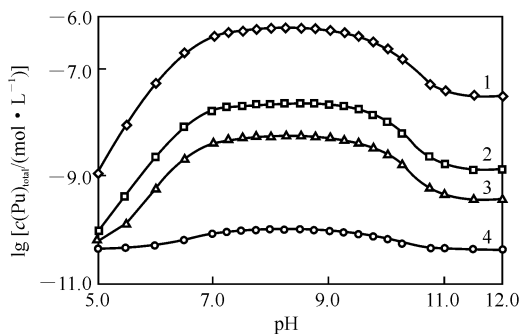


图 9 溶液 pH 值对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响

Fig. 9 Effect of pH value on the dissolved total concentration of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ in solution

c_{total} : 1—— $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 2—— $2.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
3—— $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 4—— $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

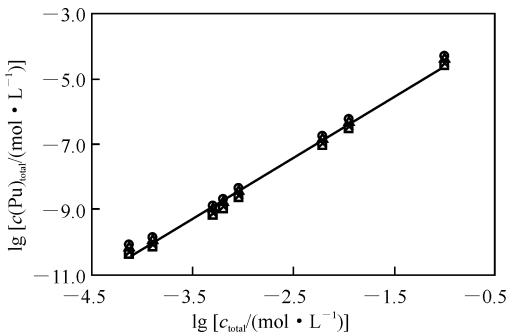


图 8 碳酸盐总浓度对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响

Fig. 8 Effect of total carbonate concentration on the dissolved total concentration of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ in solution

pH: $\diamond$ ——6.0, $\square$ ——7.0, $\triangle$ ——8.0,
 $\circ$ ——9.0, $\ast$ ——10.0

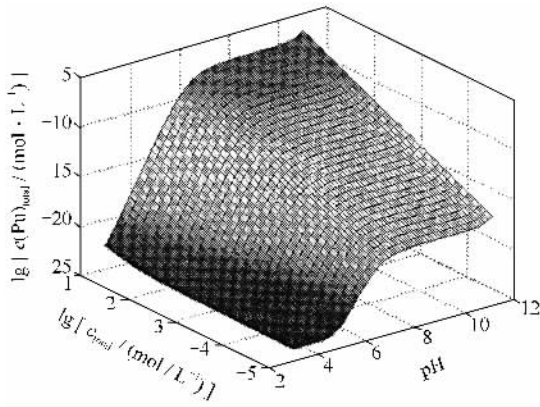


图 10 溶液中碳酸根总浓度和 pH 值同时变化对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响

Fig. 10 Effect of pH value and total carbonate concentration on the dissolved total concentration of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ in solution

(5)和(14)计算 pH 值变化对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响并示于图 9。由图 9 可看出,约在溶液 $\text{pH} < 7$ 时, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度随 pH 值增大而增大;当 $\text{pH} = 7 \sim 10$ 之间时, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度不变,当 $10 < \text{pH} < 11$ 时, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度随 pH 值增大而减小;当 $\text{pH} > 11$ 时, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度不变。

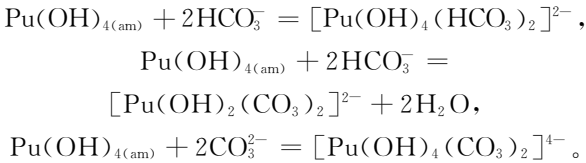
溶液 pH 值(3~11)和溶液中碳酸根总浓度($10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$)同时变化时对 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的影响示于图 10。由图 10 的计算结果可看出,溶液中碳酸根总浓度越大, pH 值越高, $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 的溶解总浓度越大,且达到了极值,约 10^{-6} mol/L 。然而,当溶液中有其它金属

离子共存时,如 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等,生成的配合物 $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{HCO}_3^-)_2]^{2-}$ 或 $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ 等可能与这些共存的金属离子进一步反应,生成难溶盐,可能使 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 的溶解总浓度降低;另一方面,在 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 溶解总浓度的计算过程中未考虑氧化还原电位变化对结果的影响,仅假设 Pu 的存在价态为四价,显然这是不充分的,有待进一步的实验验证和计算。

3 结 论

(1) $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ 可与碳酸盐溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 发生配位反应,配位比均为 $1:2$; HCO_3^-

与 Pu(OH)_{4(am)} 生成 $[Pu(OH)_4(HCO_3)_2]^{2-}$ ($\lg K = -2.61 \pm 0.18, \lg \beta = 54.25 \pm 0.18$), 或 $[Pu(OH)_2(CO_3)_2]^{2-}$ ($\lg K = -2.61 \pm 0.18, \lg \beta = 46.91 \pm 0.18$) 配合物; CO_3^{2-} 离子与 Pu(OH)_{4(am)} 生成 $[Pu(OH)_4(CO_3)_2]^{4-}$ 配合物 ($\lg K = -3.52 \pm 0.11, \lg \beta = 53.33 \pm 0.11$)。配位反应式为:



(2)Pu(OH)_{4(am)} 在碳酸盐溶液中的溶解度与溶液 pH 值、碳酸盐总浓度等有关。在 pH < 10.5, $[Pu(OH)_4(HCO_3)_2]^{2-}$ 或 $[Pu(OH)_2(CO_3)_2]^{2-}$ 为 Pu 的主要存在形态;在溶液 pH > 10.5 时, $[Pu(OH)_4(CO_3)_2]^{4-}$ 为 Pu 的主要存在形态。

参考文献:

[1] Newton T W, Sullivan J C. Actinide Carbonate Complexes in Aqueous Solution[M]//Freeman A J, Keller C, eds. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides; Vol. 3. New York: Elsevier Science Publishers, 1985;387.

[2] Kim J I. Chemical Behavior of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems[M]//Freeman A J, Keller C, eds. Handbook on the Physics and

Chemistry of the Actinides; Vol. 4. New York: Elsevier Science Publishers, 1986;413-455.

[3] Means J L, Crerar D A, Duguid J O. Migration of Radioactive Wastes; Radionuclide Mobilization by Complexing Agents [J]. Science, 1978, 200: 1 477.

[4] Nitsche H, Silva R J. Investigation of the Carbonate Complexation of Pu(IV) in Aqueous Solution [J]. Radiochim Acta, 1996, 72: 65-72.

[5] Nitche H, Müller A, Stanifer E M, et al. Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonate Concentration and Ionic Strength in Groundwater[J]. Radiochim Acta, 1992, 58/59: 27-32.

[6] 章英杰. Pu 在特定地质环境下的化学行为研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2005.

[7] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在花岗岩中的吸附行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 136-143.

[8] In-Package Chemistry Abstraction for TSPA-LA: ANL-EBS-MD-000037 REV 00[R]. Nevada: Las Vegas, 2000. 30.

[9] Rai D. Solubility Product of Pu(IV) Hydrrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples[J]. Radiochim Acta, 1984, 35: 97.

[10] Allard B, Olofesson U, Torstenfelt B. Environmental Actinide Chemistry[J]. Inorg Chem Acta, 1984, 94: 205-221.