

镓离子在碳酸盐溶液中的吸收光谱、 氧化还原及络合反应的研究

李亚东 李国鼎

(清华大学环境工程系, 北京, 100084)

张坤民

(国家环境保护局, 北京, 100035)

采用控制电位电解法和分光光度法研究了不同价态的镓在不同浓度的碳酸盐溶液中的各种性质, 测定了各种价态的镓离子的吸收光谱、氧化还原性质、有关电对的克式量电极电位以及不同碳酸盐浓度下所生成的络合物。

关键词 镓 碳酸盐溶液 吸收光谱 氧化还原 络合反应

近年来, 随着放射性废物的地下处置安全性问题的提出, 超铀元素在地下水中行为的研究, 尤其是地下水中大量存在的碳酸根离子与超铀元素的作用正日益受到人们的关注。目前, 由于实验上的困难, 对此只进行了有限的研究^[1], 许多反应和化学热力学常数有待确定。另外, 有关文献^[2-7]所报道的反应机制和化学热力学常数也存在着很大的偏差, 这些都需要可信的实验和理论来确定。本工作采用控制电位电解法和分光光度法, 分析镓离子在不同浓度的碳酸盐溶液中、不同 pH 值下的吸收光谱特征、氧化还原过程及络合物的形态。

1 实验方法

1.1 实验装置

实验装置的中心为一个配有分光光度计光探头的控制电位电解池, 如图1所示。电解池由石英制成, 圆柱形, 内径为5cm, 内部设有工作电极(铂网)、辅助电极(螺旋状铂丝)和参比电极(Ag/AgCl, 1.0mol/l LiCl, 相对标准氢电极的电位为 $0.24 \pm 0.01V$ (以下简称 SSE))。电解池的顶盖上有氮气的通入口和出口, 工作时盖与池体应紧密结合。对镓离子浓度的测定采用美国 Guided Wave Model 200型光导纤维分光光度计, 该仪器可对样品进行远距离测量。它的光探头由光导纤维与光谱分析器连接, 这样可使仪器的主体远离放射性样品, 便于操作。测定时, 指

收稿日期: 1992-11-16 收到修改稿日期: 1993-12-30

令由计算机输入,吸收光谱可直接显示在屏幕上。分光光度计的光探头设在池的两端,两个探头之间的距离为4cm。本装置的突出优点是可以在样品不受干扰的情况下随时对电解过程中各种成分的变化进行定量和定性检测。

1.2 样品制备

镱储备液为含有 $2.09 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 镱离子的 1.00 mol/l HClO_4 溶液。各种浓度的碳酸盐溶液均由分析纯的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于三次蒸馏水中制成。

制备样品时,首先将储备液中的镱离子经电解调整到所需要的价态,然后取少量体积,加入到一定量的 Na_2CO_3 溶液中(在电解池内完成),得到含一定镱离子浓度和一定 Na_2CO_3 浓度的样品溶液。虽然,镱储备液中的 HClO_4 会使 Na_2CO_3 分解,但由于所加入的储备液量大大小于 Na_2CO_3 溶液的量,故对 Na_2CO_3 溶液的浓度影响可忽略不计。

1.3 实验步骤

首先将一定体积一定浓度的 Na_2CO_3 溶液加入电解池中,测定空白吸收谱,然后加入镱储备液,用 NaOH 溶液调节 pH 值后,调节各电位进行电解。当电流降至残留电流值时,用分光光度计测量吸收光谱。为了测量各种价态的镱离子在碳酸盐溶液中的特征吸收峰,测定波长选在 $500-1050 \text{ nm}$ 。

2 实验结果和分析

2.1 Np 离子在碳酸盐溶液中的吸收光谱

Np(IV) 、 Np(V) 和 Np(VI) 在不同浓度碳酸盐溶液中的吸收光谱示于图2-4。从这些吸收光谱看出, Np(IV) 在 Na_2CO_3 浓度为 0.2 mol/l 和 $\geq 0.5 \text{ mol/l}$ 时,其吸收光谱是不同的(图2),而 Na_2CO_3 浓度为 0.5 和 1.0 mol/l 时,其吸收光谱却是相同的; Np(V) 在 Na_2CO_3 浓度为 $0.2-1.0 \text{ mol/l}$ 时,其吸收光谱只在 $900-1050 \text{ nm}$ 处有明显变化(图4);而在相

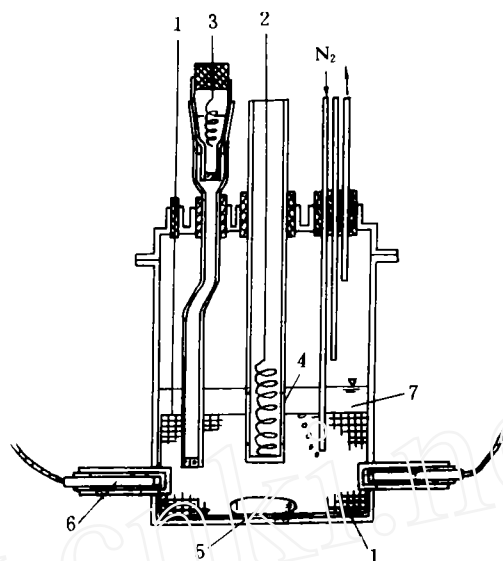


图1 控制电位电解-分光光度法测定装置示意图

- 1——工作电极;2——辅助电极;3——参化电极;
4——隔膜;5——搅拌磁子;6——光探头;
7——样品溶液。

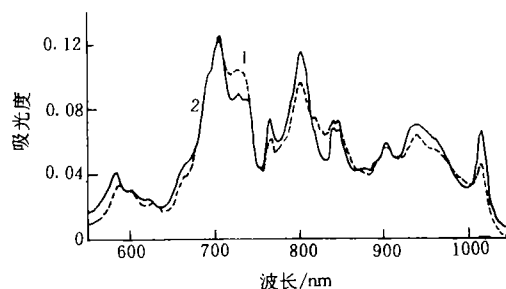


图2 Np(IV) 在 Na_2CO_3 溶液中的吸收光谱

Np(IV) 浓度为 $9.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。

1—— Na_2CO_3 浓度为 0.2 mol/l , $\text{pH} = 10.10 \pm 0.03$;

2—— Na_2CO_3 浓度为 0.5 mol/l 和 1.0 mol/l , $\text{pH} = 10-11$ 。

同的 Na_2CO_3 浓度范围内, Np(VI) 的吸收光谱却不随 Na_2CO_3 浓度的增加而变化(图3)。

2.2 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 在碳酸盐溶液中的氧化还原反应过程及络合反应

对电对 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 在 0.2、0.5 和 1.0 mol/l Na_2CO_3 溶液中的氧化还原反应过程用控制电位电解法和分光光度法进行测定, 测得的 $E-F$ 图示于图5。图中横坐标 E 为所施加的控制电位, 纵坐标 F 为 Np(V) 或 Np(VI) 与 CO_3^{2-} 形成的络合物的相对浓度, 它们分别由 796nm 和 621nm 处的吸光度确定。图

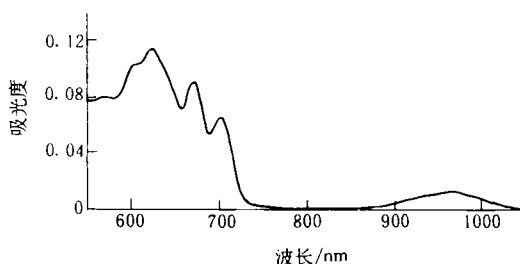


图3 Np(VI) 在 0.2—1.0 mol/l Na_2CO_3 溶液中的吸收光谱

Np(V) 浓度为 1.26×10^{-3} mol/l;
pH = 10—11。

的上半部分表示电位由高到低的还原过程, 下半部分表示电位由低到高的氧化过程。实验结果表明, $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 在碳酸盐溶液中的氧化反应速度很快, 为可逆过程。半波电位 $E_{1/2}(\text{VI} \rightarrow \text{V})$ 和 $E_{1/2}(\text{V} \rightarrow \text{VI})$ 几乎相等, 取其平均值可得电对 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 在所测溶液中的克式量电极电位 $E_{1/2}(\text{VI} \rightarrow \text{V})$ 。此外, 在浓度分别为 0.2、0.5 和 1.0 mol/l 的 Na_2CO_3 溶液中, 电极电位 $E_{1/2}(\text{VI} \rightarrow \text{V})$ 均相同, 即 $E_{1/2}(\text{VI} \rightarrow \text{V}) = 0.25\text{V}$, pH 值从 10 至 11 之间的变化也对该值无影响。这一事实表明, Np(V) 和 Np(VI) 在较浓的碳酸盐溶液中形成了不含 OH^- 、只含 CO_3^{2-} 且配位体数完全相同的络合物。

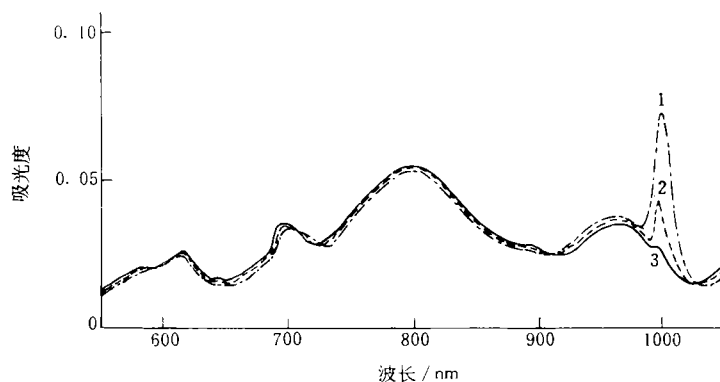


图4 Np(V) 在 Na_2CO_3 溶液中吸收光谱

Np(V) 浓度为 1.26×10^{-3} mol/l;

pH = 10—11;

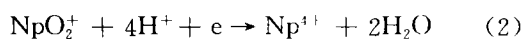
Na_2CO_3 浓度: 1 0.2 mol/l, 2 0.5 mol/l, 3 1.0 mol/l。

与在不含络合剂的 1 mol/l HClO_4 中测得的 $E_{1/2}$ 相比^[8], 碳酸盐溶液中的 $E_{1/2}$ 降低了

$$0.69\text{V}, \text{即: } \Delta E_{1/2}(\text{VI}/\text{V}) = E_{1/2}(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+) - E_{1/2}(\text{VI}/\text{V}) \\ = 0.94\text{V} - 0.25\text{V} = 0.69\text{V} \quad (1)$$

其原因显然是 NpO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的络合能力强于 NpO_2^+ , 使得电极电位向负方向移动。

另外, 尽管 Np^{4+} 与 CO_3^{2-} 的亲合力比 NpO_2^+ 强, 但是, 在所测定的溶液中, 电位降低至 -1.0V (VS SSE) 时, 仍没有观察到 $\text{Np}(\text{V})$ 被还原为 $\text{Np}(\text{IV})$ 或 $\text{Np}(\text{III})$, 主要原因是溶液中的 H^+ 浓度比 HClO_4 溶液中的低得多, 导致还原电极反应:



难以进行。此电极反应(2)的反应速度很慢, 由反应速度造成极化导致过电位很高, 也使电解还原难以进行。Wester 和 Sullivan^[9]曾利用水银工作电极在 -1.8V (VS SSE) 的控制电位下对含有 $2 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{Np}(\text{V})$ 的 1mol/l 碳酸盐溶液进行电解, 结果 $\text{Np}(\text{V})$ 被还原为 $\text{Np}(\text{IV})$ 。在本实验中所用的工作电极(铂)对水的分解电位较低, 水的大量分解进一步阻止了低电位的测定。

2.3 $\text{Np}(\text{IV})$ 在碳酸盐溶液中的氧化还原性质及络合物形式

$\text{Np}(\text{IV})$ 在 0.2 、 0.5 和 1.0mol/l Na_2CO_3 溶液中的氧化还原过程示于图 6。从图 6 看出, 当 pH 保持在 10.10 ± 0.03 时, $\text{Np}(\text{IV})$ 在 0.2 和 0.5mol/l 溶液中的半波电位 $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})$ 是不同的, 这表明 $\text{Np}(\text{IV})$ 在不同浓度的碳酸钠溶液中形成了稳定程度不同的络合物。当 pH 值保持不变而 Na_2CO_3 浓度升高至 1.0mol/l 时, $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})$ 不再发生变化, 说明此时 $\text{Np}(\text{IV})$ 与 CO_3^{2-} 形成了一种固定的络合物。而当 Na_2CO_3 浓度固定在 1.0mol/l , pH 从 10.10 ± 0.03 升高到 10.80 ± 0.07 时, $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})$ 发生了变化, 这是由于 $\text{Np}(\text{IV})$ 在被氧化时, H^+ 也参加了电极反应。

值得指出的是, 由于 $\text{Np}(\text{IV})$ 在 Na_2CO_3 溶液中的氧化还原过程不可逆, $\text{Np}(\text{IV})$ 一旦被氧化为 $\text{Np}(\text{VI})$, 再还原

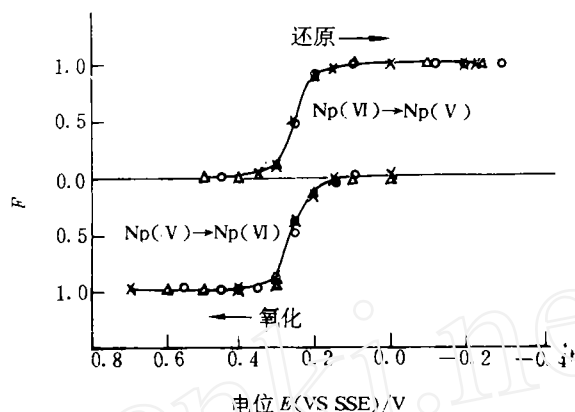


图5 $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$ 在 Na_2CO_3 溶液中的氧化还原过程
 $\text{pH}=10-11$;

Na_2CO_3 浓度: Δ 0.2mol/l ,
 $\times$ 0.5mol/l ,
 $\circ$ 1.0mol/l .

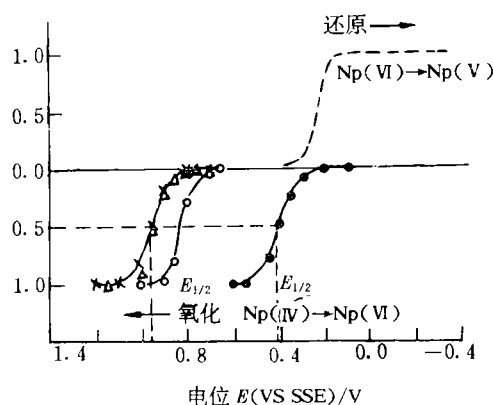


图6 $\text{Np}(\text{IV})$ 在 Na_2CO_3 溶液中的氧化还原过程
 $\text{Np}(\text{IV})$ 浓度为 $9.1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 。

$\bullet$ Na_2CO_3 浓度为 0.2mol/l , $\text{pH}=1.0 \pm 0.03$;
 $\times$ Na_2CO_3 浓度为 0.5mol/l , $\text{pH}=10.10 \pm 0.03$;
 Δ Na_2CO_3 浓度为 1.0mol/l , $\text{pH}=10.10 \pm 0.03$;
 $\circ$ Na_2CO_3 浓度为 1.0mol/l , $\text{pH}=10.80 \pm 0.07$.

电解时,产物就不是 Np(IV) ,而是 Np(V) 。所以,在加入 Na_2CO_3 溶液之前,必须用电解法调整铈储备液,使铈离子全部转化为 Np(IV) 。

分析 Np(IV) 在 Na_2CO_3 溶液中的吸收光谱(见图2),也可得出相同的结论。 Np(IV) 在 0.2mol/l Na_2CO_3 中的吸收光谱与在 $\geq 0.5\text{mol/l}$ Na_2CO_3 中的吸收光谱不同。图2中谱线2为 Np(IV) 在大于 0.5mol/l Na_2CO_3 中的吸收光谱, pH 从10到11之间变化对其均无影响,说明 Np(IV) 与 CO_3^{2-} 主要形成一种络合物;谱线1为 Np(IV) 在 0.2mol/l Na_2CO_3 中的吸收光谱,它与谱线2不同,说明此时形成不同形式的络合物。

由以上分析可以断定, Np(IV) 与 Np(V) 和 Np(VI) 不同,即使在 $\geq 0.2\text{mol/l}$ 的 Na_2CO_3 溶液中($\text{pH}=10.10$),络合物的形式也不是唯一的,即随着 CO_3^{2-} 浓度的增加,其络合物的形态也在变化。直到 CO_3^{2-} 浓度增加到一定程度时(如 $\geq 0.5\text{mol/l}$ Na_2CO_3 , $\text{pH}=10.10$), Np(IV) 与 CO_3^{2-} 的络合物形式才固定下来。 Np(IV) 在 $\text{pH}=10.10$ 的 0.2mol/l Na_2CO_3 溶液中的 $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})$ 为 0.41V , 在 0.5mol/l Na_2CO_3 中的 $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})=0.96\text{V}$, 这两个值相差如此之大,说明在 0.2mol/l Na_2CO_3 溶液中, OH^- 很可能作为配位体参加了络合。 OH^- 中的 O 与 Np^{4+} 已形成 $\text{Np}-\text{O}$ 键, Np(IV) 被氧化为 Np(V) 或 Np(VI) 的 NpO_2^+ 或 NpO_2^{2+} 就不再形成 $\text{Np}-\text{O}$ 键,使得该过程变为简单的电子转移,因而 $E_{1/2}(\text{IV} \rightarrow \text{VI})$ 大大降低。当然,这种假设有待进一步证实。

以上假设与 Moskvina^[4] 和 Pratopo 等^[1] 报道的 Np(IV) 在碳酸盐溶液中形成如 $\text{Np(OH)}_x(\text{CO}_3)_y^{4-x-2y}$ 的络合物的结论相符。可见, Np(IV) 与 OH^- 的亲合力非常强,与 CO_3^{2-} 强烈竞争,当 CO_3^{2-} 浓度不够大时, OH^- 首先与 Np(IV) 络合。Rai 和 Ryan^[10] 的实验表明,在碳酸根总浓度为 0.01mol/l , $\text{pH}=7-14$ 时, Np(IV) 的溶解度几乎没有变化。这一事实说明, Np(IV) 与 OH^- 的亲合力比与 CO_3^{2-} 的强,以致于在 CO_3^{2-} 的浓度达到 0.01mol/l 时仍不能对 Np(OH)_x 的溶解度产生影响。因此,象 $\text{Np(CO}_3)_x^{4-2x}$ 这样的络合物在天然水中几乎不存在。根据本实验结果,只有当 CO_3^{2-} 的浓度大约在 0.3mol/l 以上时(按 0.5mol/l Na_2CO_3 , $\text{pH}=10.10$ 计算),才可能形成只含 CO_3^{2-} 配位体的络合物。

3 结 论

(1) $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 在碳酸盐溶液中的氧化还原过程是可逆的。由于 Np(VI) 与 CO_3^{2-} 的络合作用比 Np(V) 的强,所以 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 的电极电位比在无配位体的酸溶液中的电位低许多。

(2) Np(IV) 即使在 CO_3^{2-} 浓度 $> 0.1\text{mol/l}$ 的溶液中,也不形成只含 CO_3^{2-} 配位体的络合物, OH^- 与 CO_3^{2-} 竞争很强烈,导致生成如 $\text{Np(OH)}_x(\text{CO}_3)_y^{4-x-2y}$ 的络合物。在天然水中,如果存在还原性很强的物质,则 Np(IV) 可能存在,但是大都以 Np(OH)_x^{4-x} 或 Np(OH)_4 (或 $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(\text{am})}$) 沉淀形式存在。天然水中 CO_3^{2-} 浓度大大低于 OH^- 浓度,因此, Np(IV) 不可能形成含 CO_3^{2-} 配位体的络合物。

参 考 文 献

- 1 Pratopo MI, Moriyama H, Higashi K. Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium. Radichim Acta, 1990, 51(1): 27-31.

- 2 Maya L. Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium (V) in 1.0 M NaClO₄ at 25 °C. *Inorg chem*, 1983, 22(14):2093–2095.
- 3 Bidoglio G, Tanet G, Chatt A. Studies on Neptunium (V) Carbonate Complexes Under Geologic Repository Conditions. *Radiochim Acta*, 1985, 38(1):21–26.
- 4 Moskvina AI. Complex Formation of Neptunium (IV, V, VI) in Carbonate Solutions. *Sov Radiochem*, 1971, 13(5):694–699.
- 5 Inoue Y, Tochiyama O. Studies of the Complexes of Np(V) With Inorganic Ligands by Solvent Extraction With Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline I. Carbonate Complexes. *Bull Chem Soc Jpn*, 1985, 58(2):258–259.
- 6 Nitsche H, Standifer EM, Silva RJ. Americium (III) Carbonate Complexation in Aqueous Perchlorate Solution. *Radiochim Acta*, 1989, 46:185–189.
- 7 Grenthe I, Robouch P, Vitorge P. Chemical Equilibrium in Actinide Carbonate Systems. *J Less-Common Met*, 1986, 122:225–231.
- 8 Riglet Ch, Robouch P, Vitorge P. Standard Potentials of the (MO₂²⁺/MO₂⁺) and (M⁴⁺/M³⁺) Redox Systems for Neptunium and Plutonium. *Radiochim Acta*, 1989, 46(2):85–94.
- 9 Wester DW, Sullivan JC. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Neptunium (VI), -(V) and -(IV) in Carbonate Bicarbonate Buffers. *J Inorg NuclChem*, 1981, 43(11):2919–2923.
- 10 Rai D, Ryan JL. Neptunium (IV) Hydrous Oxide Solubility Under Reducing and Carbonate Conditions. *Inorg Chem*, 1985, 24(2):247–251.

STUDIES ON THE ABSORPTION SPECTRA, REDOX AND COMPLEXATION REACTION OF NEPTUNIUM IONS IN CARBONATE SOLUTION

LI YADONG LI GUODING

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ZHANG KUNMIN

(National Environmental Protection Agency, Beijing, 100035)

ABSTRACT

The behavior of neptunium ions in concentrated carbonate solutions is studied by controlled-potential electrolysis and spectrophotometry. The absorption spectra of neptunium ions in different oxidation states in carbonate solutions are obtained. The redox processes are analyzed and the formal potentials of the related couples are determined. The complex formation of neptunium ions in carbonate solutions with different concentrations is also studied.

Key words Neptunium Carbonate solution Absorption spectrum Redox
Complexation reaction