

HNO₃ 介质中羟胺还原 微量 Pu(IV) 的动力学研究

费洪澄 罗隆俊

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

研究了 HNO₃ 介质中羟胺还原微量 Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的动力学。测定了酸度、羟胺、Pu(IV)、Pu(III) 和 NO₃⁻ 浓度对微量 Pu(IV) 还原速率的影响, 得到羟胺还原微量 Pu(IV) 的速率方程:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k_0 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) \cdot c^{1.8}(\text{NH}_2\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu(III)}) \cdot c^{3.6}(\text{H}^+) \cdot (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2}$$

20℃ 时, 速率常数 $k_0 = (0.0188 \pm 0.0028) \text{ mol}^{4.8} \cdot \text{L}^{-4.8} \cdot \text{m in}^{-1}$ 。Pu(IV) 的还原速率随温度提高而显著加快, 其表观活化能为 147 kJ/mol。同时讨论了羟胺还原微量 Pu(IV) 的反应机理。

关键词 还原动力学 微量 Pu(IV) 羟胺 HNO₃

中图分类号 O 614.353

Purex 流程中, U、Pu 分离都是通过将 Pu(IV) 还原为不易被 TBP 萃取的 Pu(III) 来实现, 但是有机相中微量 Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) < 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的还原反萃与常量 Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/L}$) 的还原反萃有很大不同。有机相中微量 Pu(IV) 的还原反萃率偏低, 从而导致铀线二循环中 U、Pu 分离系数比共去污一循环中的 U、Pu 分离系数低几十甚至上百倍。有机相中微量 Pu(IV) 的还原反萃率偏低的原因是微量 Pu(IV) 的还原动力学行为具有特殊性以及 TBP 降解产物对微量 Pu 相对高的保留。因此, 研究 HNO₃ 介质中微量 Pu(IV) 的还原动力学行为具有重要的意义。

羟胺作为 Pu(IV) 的还原剂, 具有易被破坏, 且分解产物为气体的优点, 可以使流程无盐化。对于羟胺还原常量 Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/L}$) 的动力学行为已有较多研究^[1-5]。但微量 Pu(IV) 的动力学研究目前尚无报道。本文旨在研究 HNO₃ 介质中羟胺还原 Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的动力学行为, 以得出微量 Pu(IV) 的还原速率方程、速率常数和表现活化能, 并探讨可能的反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Pu(NO₃)₄ 溶液: 用阴离子树脂交换和 TTA 萃取, 8—9 mol/L HNO₃ 反萃纯化后备用; 硝

收稿日期: 1997-02-24 收到修改稿日期: 1997-11-13

费洪澄: 男, 35 岁, 物理化学专业, 学士, 付研究员

酸羟胺: 用盐酸羟胺经阳离子树脂交换制备; PMBP: 用二甲苯配制成 0.05 mol/L 溶液备用; 所用试剂均为分析纯。

低温浴槽: 温度范围 -30—+50℃, 控温精度 ±0.5℃, 辽阳恒温仪器厂; PHS-2 型 pH 计: 上海分析仪器厂。

1.2 分析方法

用 PMBP 萃取法分析 Pu(IV) 和 Pu(III) 浓度^[6]; pH 滴定法分析硝酸羟胺中羟胺和自由酸浓度; 溴代丁二稀亚胺滴定法测定肼浓度。

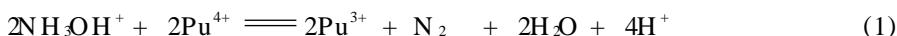
1.3 实验步骤

Pu(IV) 的还原反应在自制的有恒温夹套的圆柱形玻璃反应器(100 mL)中进行, 反应器中的反应液由电磁搅拌器进行搅拌。先在反应器中加入一定体积的所需浓度的 HNO₃ 和 Pu(IV) 溶液, 恒温 10—15 min 后, 加入一定量硝酸羟胺, 定时从反应中取少量反应液分析 Pu(IV) 或 Pu(III) 浓度, 每个样品均做平行分析。反应液中的硝酸根浓度用 NaNO₃ 调整, 除特别注明外反应液中均不含肼。

2 结果和讨论

2.1 速率方程的确立

2.1.1 Pu(IV) 和 Pu(III) 浓度对 Pu(IV) 还原速率的影响 硝酸介质中常量 Pu(IV) 与羟胺的反应由以下两种竞争方式进行^[1,5]



当 $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) > c(\text{Pu}(IV))$ 时, 反应(1)是主要的; 当 $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) < c(\text{Pu}(IV))$ 时, 反应(2)占优。在羟胺大量过量时, 常量 Pu(IV) 的还原速率方程为^[1,4]:

$$-\frac{dc(\text{Pu}(IV))}{dt} = k \frac{c^2(\text{Pu}(IV))}{c^2(\text{Pu}(III))} \quad (3)$$

将公式(3)积分得到如下分式(4)、(5):

当 $c_0(\text{Pu}(III)) = 0$ 时,

$$k t = c_0(\text{Pu}(IV)) \left[2 \ln \left(\frac{c(\text{Pu}(IV))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \right) + \frac{c_0(\text{Pu}(IV))}{c(\text{Pu}(IV))} \right] - c(\text{Pu}(IV)) \quad (4)$$

当 $c_0(\text{Pu}(III)) > 0$ 时,

$$k t = (c_0(\text{Pu}(IV)) + c_0(\text{Pu}(III))) \left[2 \ln \left(\frac{c(\text{Pu}(IV))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \right) + \frac{c_0(\text{Pu}(IV)) + c_0(\text{Pu}(III))}{c(\text{Pu}(IV))} \right] - c(\text{Pu}(IV)) - 2c_0(\text{Pu}(III)) - \frac{c_0^2(\text{Pu}(III))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \quad (5)$$

令 $F = c_0(\text{Pu}(IV)) \left[2 \ln \left(\frac{c(\text{Pu}(IV))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \right) + \frac{c_0(\text{Pu}(IV))}{c(\text{Pu}(IV))} \right] - c(\text{Pu}(IV))$, 代入式(4), 则

$$F = k t \quad (6)$$

令 $F = (c_0(\text{Pu}(IV)) + c_0(\text{Pu}(III))) \left[2 \ln \left(\frac{c(\text{Pu}(IV))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \right) + \frac{c_0(\text{Pu}(IV)) + c_0(\text{Pu}(III))}{c(\text{Pu}(IV))} \right] - c(\text{Pu}(IV))$ 代入式(5), 则

$$F = k t + 2c_0(\text{Pu}(III)) + \frac{c_0^2(\text{Pu}(III))}{c_0(\text{Pu}(IV))} \quad (7)$$

式中, $c_0(\text{Pu(IV)})$ 表示 Pu(IV) 初始浓度, $c_0(\text{Pu(III)})$ 表示 Pu(III) 初始浓度, $c(\text{Pu(IV)})$ 表示反应时间为 t 时的 Pu(IV) 浓度, k 为表观速率常数。

HNO₃ 介质中羟胺还原微量 Pu(IV) 反应中, $c(\text{Pu(IV)})$ 随时间 t 的变化示于图 1。由图 1 可见, 在反应开始后, 由于 Pu(III) 产生和 Pu(IV) 浓度的降低, Pu(IV) 还原速率急剧减慢, 说明 Pu(III) 的产生对 Pu(IV) 的还原反应有阻碍作用。以 F 和 F' 分别对时间 t 作图并示于图 2、3。由图 2、3 可见, F 或 F' 与 t 呈良好的直线关系, 说明反应对于 $c(\text{Pu(IV)})$ 和 $c(\text{Pu(III)})$ 的反应级数分别为 2 和 -2。从图 3 看出, 在反应后期, F' 值增大偏离直线, 这将在机理中讨论。

2.1.2 H⁺ 浓度的影响 表观速率常数 k 是酸度、羟胺和硝酸根浓度的函

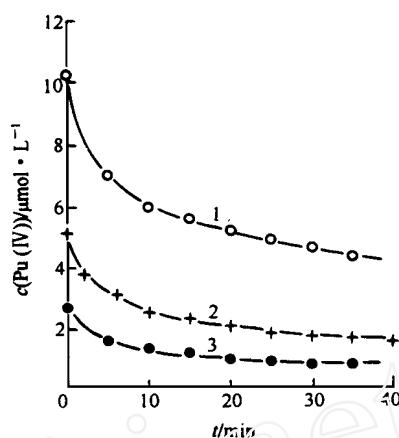


图 1 Pu(IV) 浓度随时间 t 变化

Fig. 1 The variation of $c(\text{Pu(IV)})$ with time
 $c(\text{H}^+) = 2.01 \text{ mol/L}$, $c(\text{NO}_3^-) = 2.02 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{NH}_2\text{OH}^+) = 9.15 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{Pu(III)}) = 0$;
 $t = (20.0 \pm 0.5)$; $c(\text{Pu(IV)})/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:
1—10.3, 2—5.15, 3—2.70

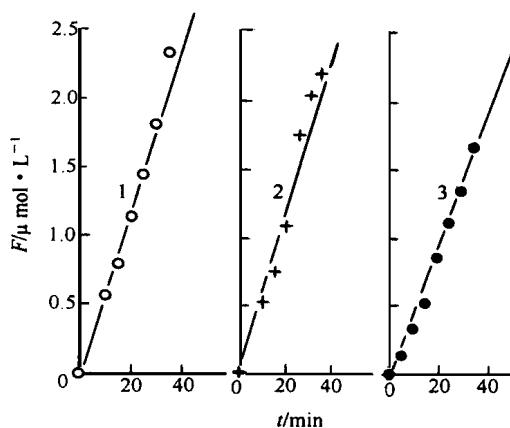


图 2 $F-t$ 图

Fig. 2 The variation of F with time
实验条件同图 1

$c_0(\text{Pu(IV)})/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1—10.3, 2—5.15,
3—2.70

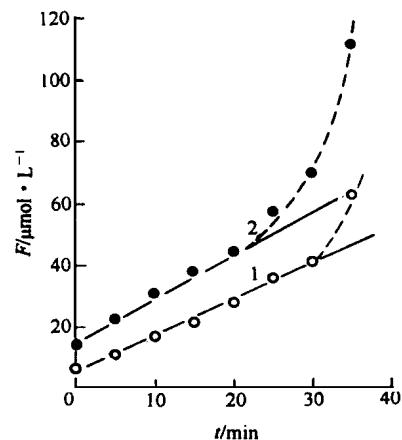


图 3 $c(\text{Pu(III)})$ 对 Pu(IV) 还原速率影响

Fig. 3 Effect of $c(\text{Pu(III)})$ on reduction rate of
Pu(IV)

$c(\text{H}^+) = 1.01 \text{ mol/L}$, $c(\text{NO}_3^-) = 1.01 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{NH}_2\text{OH}^+) = 4.94 \text{ mmol/L}$,
 $c_0(\text{Pu(IV)}) = 9.0 \mu\text{mol/L}$; $t = (20.0 \pm 0.5)$;
 $c_0(\text{Pu(III)})/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1—2.72, 2—5.49

数^[1,4], 即

$$k = k_0 c^m (H^+) \cdot c^n (NH_3OH) \cdot (c(NO_3^-) + K_d)^p \quad (8)$$

$$\text{两边取对数: } \ln k = \ln k_0 + m \ln c(H^+) + n \ln c(NH_3OH^+) + p \ln (c(NO_3^-) + K_d) \quad (9)$$

式中, k_0 为反应速率常数, m 、 n 、 p 分别为反应对 $c(H^+)$ 、 $c(NH_3OH^+)$ 和 $(c(NO_3^-) + K_d)$ 的反应级数, K_d 为 $PuNO_3^{3+}$ 的解离常数。

固定其它反应物浓度, 改变酸度, 以 F 对时间 t 作图, 得到一组斜率不同的直线示于图 4, 由图 4 求出的表观速率常数 k 列于表 1。以 $\ln k$ 对 $\ln c(H^+)$ 作图并示于图 5, 求出直线的斜率 $m = -3.57 - 3.6$ 。因此反应对 $c(H^+)$ 的反应级数是 -3.6。与文献中的常量 $Pu(IV)$ 反应级数 -4 略有不同。

表 1 不同酸度下的 k

Table 1 The apparent rate constants at different $c(H^+)$

$c(H^+)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.01	1.49	1.01	0.703
$10^8 k/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	2.07	5.87	23.0	82.3

注: $c_0(Pu(IV)) = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(NH_3OH^+) = 4.94 \text{ mmol/L}$, $c(NO_3^-) = 2.01 \text{ mol/L}$, $t = (20.0 \pm 0.5)$

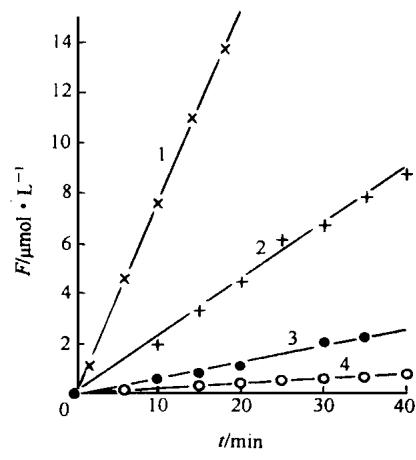


图 4 酸度对 $Pu(IV)$ 还原速率影响

Fig. 4 Effect of $c(H^+)$ on reduction rate of $Pu(IV)$

$c_0(Pu(IV)) = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(NO_3^-) = 2.01 \text{ mol/L}$

$c(NH_3OH^+) = 4.94 \text{ mmol/L}$, $c_0(Pu(III)) = 0$,

$t = (20.0 \pm 0.5)$; $c_0(H^+)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

1—0.703, 2—1.01,

3—1.49, 4—2.01

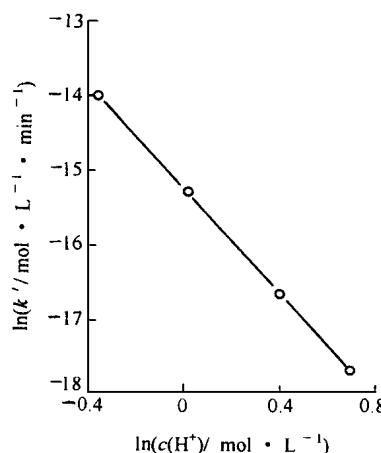


图 5 $\ln k' - \ln c(H^+)$ 图

Fig. 5 Effect of $c(H^+)$ on the apparent rate constants

实验条件同图 4

2.1.3 羟胺浓度的影响 保持其它反应物浓度不变, 改变羟胺浓度, 以 F 对时间 t 作图, 得到一组斜率不同的直线(见图 6), 求出的表观速率常数 k 列于表 2。对 $\ln k - \ln c(NH_3OH^+)$ 作图, 求出直线斜率为 $n = 1.82 - 1.8$, 因此反应对于 $c(NH_3OH^+)$ 反应级数为 1.8, 与文献[1,4]的 $c(NH_3OH^+)$ 反应级数为 2 略有不同。

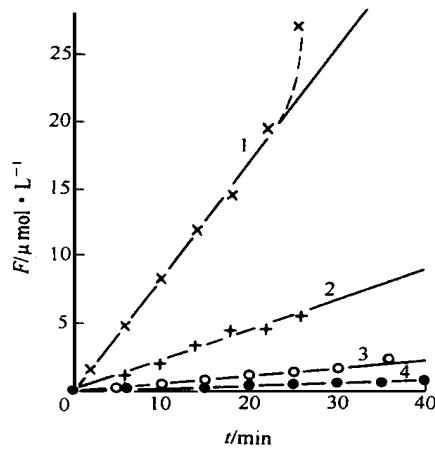


图 6 羟胺浓度对 Pu(IV) 还原速率的影响

Fig. 6 Effect of $c(\text{NH}_3\text{OH}^+)$ on reduction rate of Pu(IV)

$$c(\text{Pu(IV)}) = 5.17 \mu\text{mol/L}, c(\text{NO}_3^-) = 2.01 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = 2.01 \text{ mol/L}, c_0(\text{Pu(III)}) = 0,$$

$$t = (20.0 \pm 0.5), c(\text{NH}_3\text{OH}^+)/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1};$$

1—36.6, 2—18.3,

3—9.15, 4—4.94

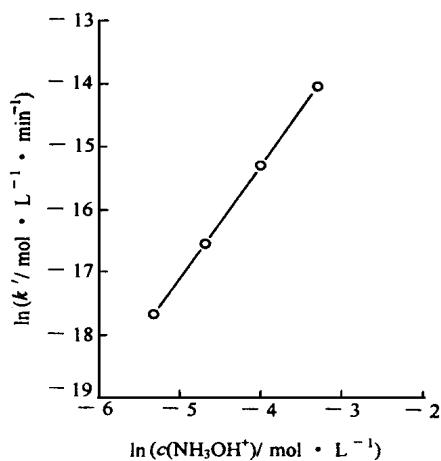
图 7 $\ln k' - \ln c(\text{NH}_3\text{OH}^+)$

Fig. 7 Effect of $c(\text{NH}_3\text{OH}^+)$ on the apparent rate constants

实验条件同图 6

表 2 不同羟胺浓度时的 k 值Table 2 The apparent rate constants at different $c(\text{NH}_3\text{OH}^+)$

$c(\text{NH}_3\text{OH}^+)/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	4.94	9.15	18.3	36.6
$10^8 k / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	2.07	6.52	22.67	77.64

注: $c_0(\text{Pu(IV)}) = 5.17 \mu\text{mol/L}, c(\text{NO}_3^-) = 2.01 \text{ mol/L}, c(\text{H}^+) = 2.01 \text{ mol/L}, t = (20.0 \pm 0.5)$

2.1.4 NO₃⁻ 浓度的影响 固定其它条件, 改变NO₃⁻浓度, 以 F 对时间 t 作图 8, 得到一组不同斜率直线, 由图 8 求出的表观速率常数 k 列于表 3。在NO₃⁻浓度为1—3 mol/L的溶液中, Pu(IV)部分以PuNO₃³⁺存在, 与羟胺反应时, PuNO₃³⁺先解离成Pu⁴⁺: $\text{PuNO}_3^{3+} = \text{Pu}^{4+} + \text{NO}_3^-$, 20 时, PuNO₃³⁺的解离常数 $K_d = 0.182$ ^[7]。根据公式(9), 对 $\ln k' - \ln(c(\text{NO}_3^-) + K_d)$ 作图 9。直线斜率 $p = -2.13 - 2$, 因此, Pu(IV)还原反应对于 $(c(\text{NO}_3^-) + K_d)$ 反应级数为-2, 与文献[1, 4]结果一致。

表 3 不同NO₃⁻浓度下的 k 值Table 3 The apparent rate constants at different $c(\text{NO}_3^-)$

$c(\text{NO}_3^-)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.01	2.02	2.50	3.01
$10^8 k / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	78.7	23.0	13.9	9.56

注: $c_0(\text{Pu(IV)}) = 5.07 \mu\text{mol/L}, c(\text{NH}_3\text{OH}^+) = 4.94 \text{ mmol/L}, c(\text{H}^+) = 1.01 \text{ mol/L}, t = (20.0 \pm 0.5)$

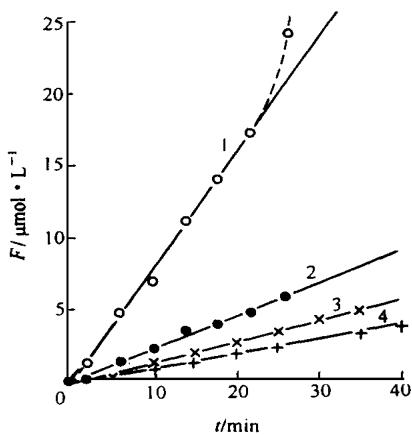
图 8 NO_3^- 浓度对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原速率的影响

Fig. 8 Effect of $c(\text{NO}_3^-)$ on reduction rate of $\text{Pu}(\text{IV})$

$c(\text{Pu}(\text{IV})) = 5.07 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) = 4.94 \text{ mmol/L}$,
 $c(\text{H}^+) = 1.01 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Pu}(\text{III})) = 0$, $t = (20.0 \pm 0.5)$;
 $c(\text{NO}_3^-)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1—1.01, 2—2.02,
3—2.50, 4—3.01

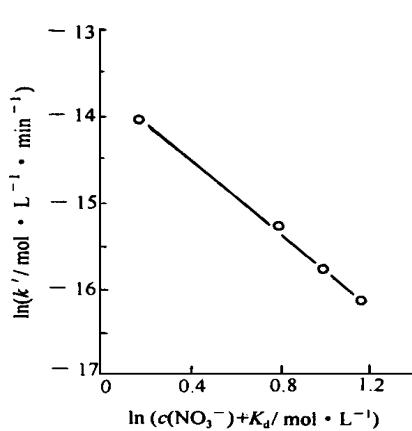
图 9 $\ln k' - \ln(c(\text{NO}_3^-) + K_d)$

Fig. 9 Effect of $c(\text{NO}_3^-)$ and the dissociation constants of PuNO_3^{3+} on the apparent rate constants

实验条件同图 8

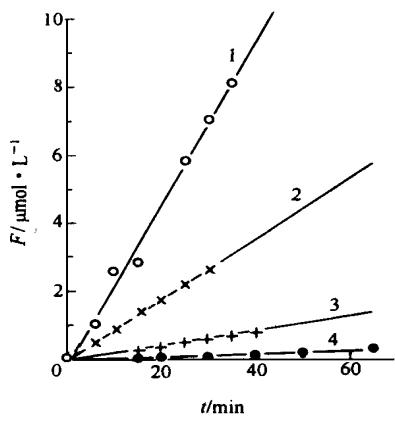
图 10 温度对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原速率的影响

Fig. 10 Effect of temperature on reduction rate of $\text{Pu}(\text{IV})$

$c(\text{Pu}(\text{IV})) = 5.17 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{Pu}(\text{III})) = 0$,
 $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) = 4.94 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}^+) = 2.01 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{NO}_3^-) = 2.02 \text{ mol/L}$;
 $t/^\circ\text{C}$: 1—30, 2—25, 3—20, 4—10

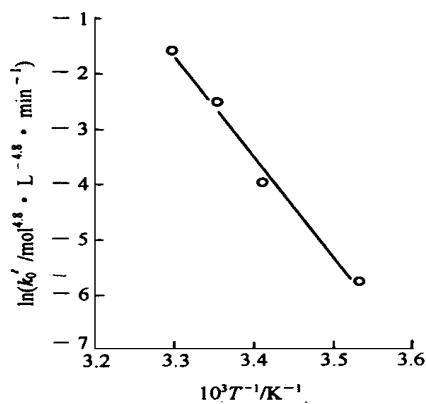
图 11 $\ln k_0/k'$

Fig. 11 Effect of temperature on the rate constants

由此得到羟胺还原微量Pu(IV)的速率方程为:

$$\frac{dc(Pu(IV))}{dt} = k_0 \frac{c^2(Pu(IV)) \cdot c^{1.8}(NH_3OH^+)}{c^2(Pu(III)) \cdot c^{3.6}(H^+) \cdot (K_d + c(NO_3^-))^2} \quad (10)$$

由速率方程(10)可知,微量Pu(IV)的还原速率与Pu(IV)浓度的平方以及羟胺浓度的1.8次方成正比;与Pu(III)浓度的平方和酸度的3.6次方及($c(NO_3^-) + K_d$)的平方成反比。因此,降低酸度,增加羟胺浓度,对微量Pu(IV)的还原有利。不同实验条件下,速率常数 k_0 和 k 值列于表4。

表4 速率常数

Table 4 The rate constants (k_0 and k)¹⁾

$c(Pu(IV))/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(Pu(III))/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(NH_3OH^+)/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(H^+)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(NO_3^-)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t/min	$10^8k/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^2k_0/\text{mol}^{1.8}\cdot\text{L}^{-4.8}\cdot\text{min}^{-1}$	$r^3)$
10.27	0	9.15	2.01	2.02	20	6.52	1.83	0.998
2.70	0	9.15	2.01	2.02	20	5.97	1.67	0.988
5.16	0	9.15	2.01	2.02	20	6.77	1.90	0.991
5.17	0	18.3	2.01	2.03	20	22.7	1.82	0.994
5.15	0	36.6	2.01	2.05	20	77.6	1.82	0.997
5.17	0	4.94	2.01	2.02	20	2.07	1.76	0.996
5.09	0	4.94	1.49	2.02	20	5.87	1.70	0.992
4.98	0	4.94	1.02	2.02	20	23.0	1.70	0.991
5.16	0	4.94	0.703	2.02	20	82.3	1.91	0.999
5.07	0	4.94	1.01	1.01	20	78.7	1.64	0.998
5.09	0	4.94	1.01	2.50	20	13.9	1.47	0.998
5.00	0	4.94	1.01	3.01	20	9.56	1.45	0.997
9.14	2.72	4.94	1.01	1.01	20	117	2.44	0.997
8.94	5.49	4.94	1.01	1.01	20	129	2.70	0.999
5.17	0	4.94	2.01	2.02	10	0.427	0.363	0.957
4.97	0	4.94	2.01	2.02	10	0.304	0.258	0.970
5.14	0	4.94	2.01	2.02	25	9.31	8.21	0.996
5.00	0	4.94	2.01	2.02	30	23.8	20.2	0.994
5.55 ²⁾	0	4.94	2.01	2.02	30	23.2	19.7	0.995
4.99	0	9.88	2.01	2.02	30	83.7	20.4	0.995

注: 1) $k = k_0 \frac{c^{1.8}(NH_3OH^+)}{c^{3.6}(H^+) \cdot (K_d + c(NO_3^-))}$;

2) 表示反应液中含肼0.01 mol/L, 实验结果表明, 加肼对钚的还原速率没有影响, 这是由于肼还原钚的速率很小;

3) F 对时间作图时的线性相关系数

2.2 温度对于微量Pu(IV)还原速率的影响

温度对于Pu(IV)还原速率的影响示于图10。由图10可见,温度升高,表观速率常数 k 明显增大,说明Pu(IV)的还原速率显著加快,不同温度下的速率常数 k_0 值列于表5,表5给出的 k_0 值是算术平均值,误差是算术平均误差。根据Arrhenius公式,作 $\ln k_0 - T^{-1}$ 图,如图11所示,

由图上直线斜率求得HNO₃介质中羟胺还原微量Pu(IV)反应的表观活化能 $E_a = 147 \text{ kJ/mol}$ 。文献[1, 4]给出的活化能 E_a 分别为130、188 kJ/mol, 30 和25下的速率常数 k_0 分别为1.74、0.338 mol⁵·L⁻¹·m in⁻¹。与文献[1, 4]相比,HNO₃介质中羟胺还原微量Pu(IV)的反应动力学, $c(Pu(IV))$ 、 $c(Pu(III))$ 和($c(NO_3^-) + K_d$)的反应级数和反应活化能与常量Pu(IV)的

表5 不同温度时的 k_0

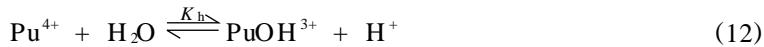
Table 5 The rate constants at different temperatures

t/min	$10^2k_0/\text{mol}^{1.8}\cdot\text{L}^{-4.8}\cdot\text{min}^{-1}$
10	0.311 ± 0.053
20	1.88 ± 0.28
25	8.21
30	20.1 ± 0.3

相符合, $c(\text{NH}_3\text{OH}^+)$ 和 $c(\text{H}^+)$ 的反应级数略偏低, 这可能是由于羟胺与微量 Pu(IV) 的反应中, 反应(2)占有一定比例。速率常数 k_0 与文献[1, 4]相比, 分别低 8.7 和 4.1 倍, 说明羟胺还原微量 Pu(IV) 的反应速率相对较慢。

2.3 反应机理讨论

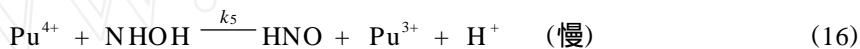
羟胺还原 Pu(IV) 的反应是由两个竞争反应(1)和(2)进行^[1-5], 因此羟胺还原微量 Pu(IV) 反应机理可能为:



(三个快平衡反应)



(较快可逆反应, 初始反应控制步骤)



(不可逆, 两个最终控制步骤)



(结束步骤)

上述反应中, PuOH^{3+} 、 Pu^{4+} 和 NH_2OH 是反应活性物质, NHOH 和 HNO 是反应中间体, 由于在 HNO_3 介质中, Pu(IV) 是以 Pu^{4+} 、 PuNO^{3+} 和 PuOH^{3+} 离子形式存在; 而羟胺主要是以 NH_3OH^+ 形式存在, 因此, 首先发生的是三个快平衡反应(12)、(13)、(14)^[1, 4], 式中 Pu^{4+} 水解常数^[8] $K_h = 0.054$ (25℃), NH_3OH^+ 的电离常数^[9] $K_a = 1.1 \times 10^{-6}$ (25℃)。

在 Pu(IV) 还原反应开始时, 由于没有 NHOH 存在, 因此较快的可逆反应(15)是初始反应控制步骤, 表现为反应开始时 Pu(IV) 的还原速率很快^[1], 随着 NHOH 的产生, 慢反应(15)、(16)成为两个平行控制步骤, 可逆反应(13)建立平衡, 此时 Pu(IV) 的还原速率急剧下降。如果反应(15)是主要的, 则整个反应以反应(1)为主。如果反应(16)占优势, 则整个反应以反应(2)为主。

由于反应(15)、(16)是控制步骤, 因此 Pu(IV) 的还原速率:

$$\begin{aligned} -\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} &= \frac{dc(\text{Pu(III)})}{dt} = 2 \frac{dc(\text{N}_2)}{dt} + 2k_5c(\text{Pu}^{4+})c(\text{NHOH}) \\ &= 2k_4c^2(\text{NHOH}) + 2k_5c(\text{Pu}^{4+})c(\text{NHOH}) \end{aligned} \quad (18)$$

反应(14)是平衡反应, 因此

$$c(\text{NHOH}) = K_3 \frac{c(\text{PuOH}^{3+})c(\text{NH}_2\text{OH})}{c(\text{Pu}^{3+})} \quad (19)$$

式中 $K_3 = k_3/k_{-3}$, 将式(19)代入式(18)得:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = 2K_3k_4 \frac{c^2(\text{PuOH}^{3+})c^2(\text{NH}_2\text{OH})}{c^2(\text{Pu}^{3+})} + 2K_3k_5 \frac{c(\text{Pu}^{4+})c(\text{PuOH}^{3+})c(\text{NH}_2\text{OH})}{c(\text{Pu}^{3+})} \quad (20)$$

因为 $c(\text{Pu(IV)}) = c(\text{Pu}^{4+}) + c(\text{PuNO}_3^{3+}) + c(\text{PuOH}^{3+})$ (21)

反应(11)、(12)和式(21)求出:

$$c(\text{PuOH}^{3+}) = \frac{K_h K_d c(\text{Pu(IV)})}{K_h K_d + c(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))} \quad \frac{K_h K_d c(\text{Pu(IV)})}{c(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))} \quad (22)$$

$$c(\text{Pu}^{4+}) = \frac{K_d c(\text{H}^+) c(\text{Pu(IV)})}{K_h K_d + c(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))} \quad \frac{K_d c(\text{Pu(IV)})}{K_d + c(\text{NO}_3^-)} \quad (23)$$

因 $K_h K_d \ll c(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))$, 式(22)和(23)中 $K_h K_d$ 可忽略。由平衡反应(13)求出:

$$c(\text{NHOH}) = K_a \frac{c(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c(\text{H}^+)} \quad (24)$$

将式(22)、(23)、(24)代入式(20), 即得Pu(IV)还原速率公式:

$$\begin{aligned} -\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} &= 2K_h^2 K_d^2 K_3 k_4 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) c^2(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu(III)}) c^4(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2} + \\ &\quad 2K_d^2 K_h K_3 k_5 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) c(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c(\text{Pu(III)}) c^2(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2} \\ &= k_1 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) c^2(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu(III)}) c^4(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2} + \\ &\quad k_2 \frac{c(\text{Pu(IV)}) c(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c(\text{Pu(III)}) c^2(\text{H}^+) (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2} \end{aligned} \quad (25)$$

由速率方程(25)可以看出, 羟胺还原微量Pu(IV)的反应是由对于羟胺和H⁺浓度的反应级数分别是2、-4和1、-2的两个竞争反应(1)、(2)组成, 羟胺和H⁺浓度反应级数分别是1.8、-3.6, 因此反应(1)是主要的。说明此反应机理符合微量Pu(IV)的还原反应。

在反应(15)、(16)成为控制步骤后, 由于羟胺大量过量, 反应(15)是主要的^[1,4], 因此羟胺还原Pu(IV)的反应主要是以反应(1)进行的, Pu(IV)还原速率应符合方程(3)。随着反应继续进行, 由于Pu³⁺的大量产生, 使反应(14)的平衡向左移动, 因而使NHOH平衡浓度降低。由于NHOH浓度对于反应(15)是二级反应, 而对于反应(16)是一级反应, 所以反应(15)的反应速度减慢幅度要比反应(16)大得多, 使反应(16)所占比例逐渐增加, 最终成为混合控制反应, 因此在本实验中Pu(IV)的还原率超过80%以后, F值偏离直线(图3.6.8), 显示出如下规律:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k_1 \frac{c^2(\text{Pu(IV)})}{c^2(\text{Pu(III)})} + k_2 \frac{c^2(\text{Pu(IV)})}{c(\text{Pu(III)})}$$

3 结 论

(1) HNO₃介质中羟胺还原微量Pu(IV)的速率方程为:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k_0 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) \cdot c^{1.8}(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu(III)}) \cdot c^{3.6}(\text{H}^+) \cdot (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2}$$

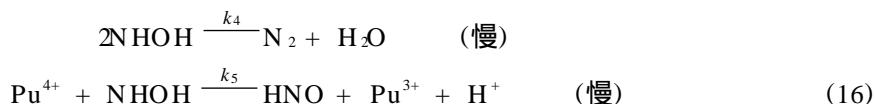
在10、20、25、30时, 速率常数k₀分别为: 0.00311 ± 0.00053、0.0188 ± 0.0028、0.0821、0.201 ± 0.003 mol^{4.8} · L^{-4.8} · m⁻¹ · min⁻¹; 用不同温度下的k₀, 求出表观活化能为: 147 kJ/mol

(2) 羟胺还原微量Pu(IV)速率常数k₀与常量Pu(IV)的速率常数文献值^[1,4]相比分别低8.7和4.1倍。说明有机相中微量Pu(IV)的还原反萃率偏低的原因之一, 是由于羟胺还原微量Pu(IV)的速率相对较慢。

(3) 羟胺还原微量Pu(IV)的反应速率方程中, c(H⁺)和c(NH₃OH⁺)的反应级数分别是-3.6和1.8, 与常量Pu(IV)的-4和2不同。其原因可能是: 当c(NH₃OH⁺) > c(Pu(IV))时, 微

量Pu(IV)的还原反应中, 反应(1)是主要的, 但反应(2)仍占一定比例并随反应的进行, 反应(2)所占比例有所增加。确切原因有待进一步研究。

(4) 根据本实验结果, 羟胺还原微量Pu(IV)的反应机理应有两个平行的控制步骤:



当 $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) > c(\text{Pu(IV)})$ 时, 式(15)是主要反应步骤, 但式(16)占有不能忽略的分额。

参 考 文 献

- 1 Barney GS. A Kinetic Study of The Reaction of Plutonium (IV) With Hydroxylamine. *J Inorg Nucl Chem*, 1976, 38(9): 1677
- 2 Barney GS. The Kinetics and Mechanism of Plutonium (IV) Reaction by Hydroxylamine. USAEC Report, ARH-SA-100 Atlantic Richfield Hanford Company, Aug, 1971
- 3 Barney GS. Hydroxylamine Nitrate Reaction of Plutonium (IV): Iron Catalysis. USAEC Report, RPH-1920 Atlantic Richfield Hanford Company, 1971
- 4 , , , . III, 1978, 20(1): 94
- 5 , , , . IV, 1978, 20(5): 661
- 6 魏秀芳, 张清轩. PMBP 萃取法分析硝酸介质中钚的价态. 原子能科学技术, 1991, 25(3): 66
- 7 London the Chemical Society. Stability Constants Special Publication 1964, 17: 172
- 8 Sheman W R. The Hydrexisis of Plutonium (IV). *J Am Chem Soc*, 1975, 79: 3675
- 9 Robinson RA, Bowler VE. The Ionization Constant of Hydroxylamine. *J Phys Chem*, 1961, 65: 1279

KINETICS STUDY ON THE REDUCTION OF TRACE PLUTONIUM (IV) BY HYDROXYLAMINE IN NITRIC ACID MEDIUM

Fei Hongcheng Luo Longjun

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

ABSTRACT

Reaction kinetics of trace Pu(IV) ($c(\text{Pu(IV)}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$) with hydroxylamine in nitric acid solution is investigated. The effects of concentrations of Pu(IV), Pu(III), NO_3^- , H^+ and hydroxylamine on the reduction rate of trace Pu(IV) are examined. The rate law of reaction of trace Pu(IV) with hydroxylamine is as follows:

$$\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k_0 \frac{c^2(\text{Pu(IV)}) \cdot c^{1.8}(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu(III)}) \cdot c^{3.6}(\text{H}^+) \cdot (K_d + c(\text{NO}_3^-))^2}$$

The value of k_0 at 20°C is $(0.0188 \pm 0.0028) \text{ mol}^{4.8} \cdot \text{L}^{-4.8} \cdot \text{min}^{-1}$. The reduction rate of Pu(IV) increases obviously with increasing temperature and the apparent activation energy with k_0 is equal to 147 kJ/mol. The reaction mechanism of trace Pu(IV) with hydroxylamine is discussed.

Key words Kinetics of reduction Trace Pu(IV) Hydroxylamine Nitric acid