

# Pu(III)-Fe(II)-N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>-HNO<sub>3</sub>溶液中的光化反应

段云富 张先业 周志宏 胡景炘 刘素英

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文探索了铀的还原剂Fe(II)和稳定剂胼的光氧化规律性,研究了各种条件对其氧化速率的影响。实验结果表明,在硝酸水溶液中,紫外光能使它们迅速而完全氧化。还研究了含有Fe(II)、胼和HNO<sub>3</sub>的水溶液中,Pu(III)光氧化的规律性,测定了各种因素对Pu(III)光氧化的影响。结果表明,紫外光照射含Pu(III)、Fe(II)和胼的硝酸溶液时,能使Pu(III)迅速而完全氧化。光氧化产生的Pu(IV)经光歧化产生Pu(VI)。实验中还发现,Fe(III)的存在对Pu(IV)的光歧化有强烈的抑制作用。

**关键词** 铀,光化学反应,亚铁,胼,光歧化,Purex流程。

## 一、引言

铀的光化学研究在铀系元素化学、核燃料后处理工艺及环境化学中占有一定地位。Gangwer<sup>[1]</sup>、Namen<sup>[2]</sup>等人的工作表明,用紫外光照射含铀的硝酸溶液时,铀的价态会发生变化,并预示可将铀的光化学过程用于改进核燃料后处理流程中铀的价态调节,使过程变成“无盐”的。

为了证实这种应用的可能性,Toth等人<sup>[3-6]</sup>虽开展了一些工作,但都未结合实际工艺条件。我们按照Purex流程1BP的有关工艺条件,对Pu(III)的光化学反应作了较为详细地研究,并取得了令人满意的结果。

## 二、实验

### 1. 仪器设备及分析方法

用GGH-120型紫外线高压汞灯作光源,在夹套石英反应器中进行光化学反应。用DZ-2490型功率计测定光功率;用亚铁灵比色法测定Fe(II)浓度;用 $\alpha$ -萘胺比色法测定NO<sub>2</sub>浓度;用放射化学分离- $\alpha$ 计数法测定各种价态铀的浓度。用SP-2305气相色谱仪鉴定气体反应产物中的氧。

### 2. 暗反应

在光照实验的同时,对照作了暗(热)反应。结果表明,常温下,在光照时间范围,热

1987年2月19日收到。

化学过程可以忽略。温度升到45°C以上时, Fe(II)、胂的热氧化速率已能测定, 对此, 我们均做了校正。

### 3. 吸收光谱

Purex流程1BP物流中几种主要组份的紫外吸收谱的测定表明, 在250—400nm区间, HNO<sub>3</sub>是主吸收光组份, 其次是UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。在这一区间, HNO<sub>3</sub>有一个ε<sub>max</sub>~8 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>的吸收峰, 在280—320nm区间, HNO<sub>3</sub>的ε<sub>av</sub>约为6 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。这与汞灯300nm附近的几条辐射谱相匹配。

## 三、结果和讨论

### 1. 硝酸体系中胂和亚铁的光氧化

文献[6,7]指出, 吸收波长为300nm光时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>先被激发, NO<sub>3</sub><sup>-\*</sup>继后的反应主要是:



后继过程很复杂, 但最终产物为HNO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>。总反应方程式可以写成:



我们在实验中发现, 光照HNO<sub>3</sub>溶液时, 产生了HNO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>。光照时间增长后, 还嗅到氮氧化物的气味。

(1) 光照过程中HNO<sub>2</sub>和胂浓度的变化 HNO<sub>2</sub>和胂浓度随光照时间的变化示于图1。由曲线1看出, 光照HNO<sub>3</sub>溶液时, 开始, [HNO<sub>2</sub>]迅速增加, 几分钟后达到平衡。由曲线2看出, 光照含胂的HNO<sub>3</sub>溶液时, 起初, 胂浓度迅速减少, 在胂完全破坏前, 检测不出HNO<sub>2</sub>。一旦胂被完全氧化, HNO<sub>2</sub>立即产生, 此后, HNO<sub>2</sub>浓度的变化规律与光照HNO<sub>3</sub>溶液时一样。由直线段的斜率求得, 胂光氧化的初始速率约为3.2×10<sup>-5</sup>mol/min。无胂时, HNO<sub>3</sub>光解产生HNO<sub>2</sub>的初始速率仅有2.1×10<sup>-6</sup>mol/min。我们推测, 胂的氧化是HNO<sub>3</sub>光解产物(中间产物或最终产物)对它作用的结果, 胂的存在使HNO<sub>3</sub>的光解平衡向右转移, 加快了硝酸的光解速率。如果以胂的氧化速率来表示HNO<sub>3</sub>的光解速率, 那么胂的存在就可大大增加HNO<sub>3</sub>光解的量子效率。

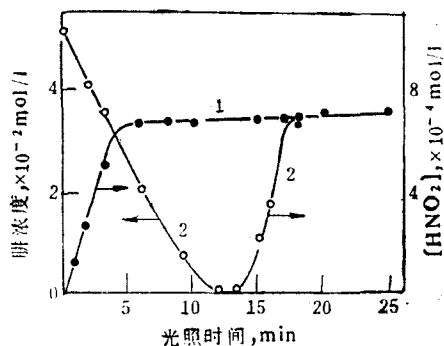


图1 HNO<sub>2</sub>和胂浓度随光照时间的变化  
1—3mol/l HNO<sub>3</sub>;  
2—3mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05mol/l 胂。

实验还表明, 光照含Fe(II)-胂的硝酸溶液时, Fe(II)氧化的规律性与胂类似。在相同条件下, Fe(II)光氧化速率略低。HNO<sub>2</sub>浓度变化规律与HNO<sub>3</sub>-胂体系中的相似。

(2) **HNO<sub>3</sub>浓度对光氧化的影响** HNO<sub>3</sub>浓度对三个体系光氧化的影响示于图2中。从图2可看出, HNO<sub>3</sub>浓度增加, 产生HNO<sub>2</sub>的初始速率  $v_0$  增加。Fe(II)、胍光氧化的初始速率  $v_0$  也增加。硝酸浓度大于1 mol/l后, 速率不再增加。在本实验条件下, 按HNO<sub>3</sub>的 $\epsilon_{av}$ 算得, 1 mol/l HNO<sub>3</sub>对300 nm附近光的吸收率大于99%。由此可见, 硝酸浓度再增加, 吸收光的量基本不变, 反应速率保持恒定。

(3) **光功率对光氧化的影响** 光功率对Fe(II)、胍光氧化初始速率的影响示于图3。由图3看出,  $v_0$ 与300 nm附近的光功率成正比。

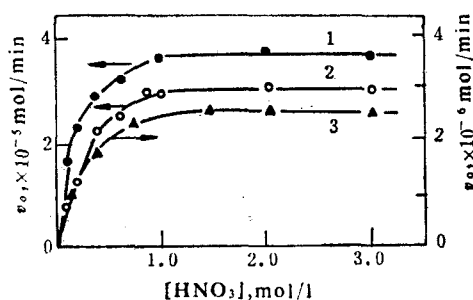


图2 硝酸浓度对光氧化的影响

- 1—HNO<sub>3</sub>-0.05 mol/l 胍体系;  
2—HNO<sub>3</sub>-0.05 mol/l 胍-0.05 mol/l Fe(II) 体系;  
3—HNO<sub>3</sub>体系, 产生HNO<sub>2</sub>的速率。

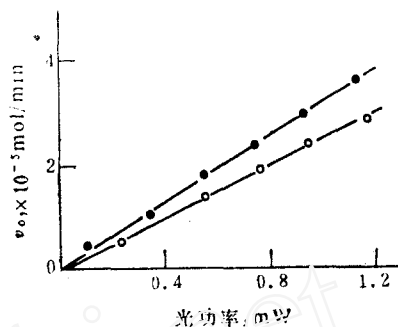


图3 光功率对Fe(II)、胍光氧化的影响

- 胍; ○—Fe(II);  
HNO<sub>3</sub>浓度, 3 mol/l; 胍浓度, 0.05 mol/l;  
Fe(II)浓度, 0.05 mol/l;  $t$ , ~25°C。

(4) **胍浓度对HNO<sub>3</sub>-胍体系光氧化的影响** 胍浓度对胍光氧化的影响示于图4。图中直线的斜率为0.49。这表明, 胍和HNO<sub>3</sub>光解产物反应时, 反应速率对胍浓度呈0.5级关系。综合上述结果, 在  $[\text{HNO}_3] \geq 1 \text{ mol/l}$  时, 我们可以写出如下的速率经验表达式:

$$v_0 = k_N \cdot I \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0.5} \quad (4)$$

(5) **Fe(II)浓度对Fe(II)光氧化的影响** Fe(II)浓度对Fe(II)光氧化的影响示于图5。由图中可知, Fe(II)光氧化速率对于Fe(II)浓度是一级的。光氧化速率的经验表达式为:

$$v_0 = k_F \cdot I \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (5)$$

式(4)和(5)中 $k_N$ 和 $k_F$ 为准速率常数,  $I$ 为光功率。

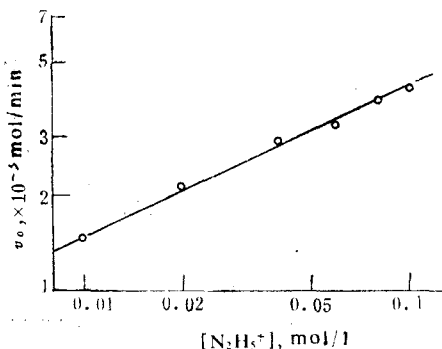


图4 胍浓度对胍光氧化的影响  
HNO<sub>3</sub>浓度, 3 mol/l;  $t$ , ~25°C。

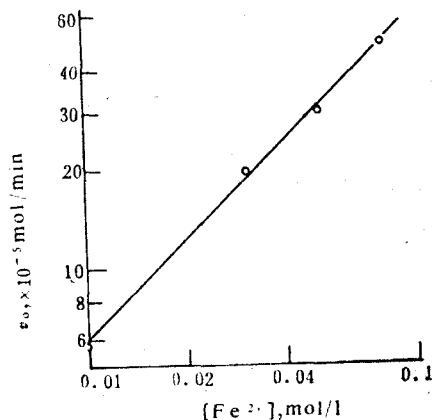


图5 Fe(II)浓度对Fe(II)光氧化的影响  
HNO<sub>3</sub>浓度, 3 mol/l; 胍浓度, 0.05 mol/l;  
 $t$ , ~25°C。

(6) **温度的影响** 温度升高, 光氧化反应的速率有所增加, 但温度系数不大。对Fe(II)和胍分别为1.4和1.2。阿仑尼乌斯图是一条很好的直线。求得反应的表现活化能对Fe(II)和胍分别为10.9和6.69kJ/mol。

## 2. 光照过程中Pu(III)的氧化

(1) **光照过程中钷价态变化** 光照含Fe(II)、胍和HNO<sub>3</sub>的Pu(III)溶液时, Pu(III)被迅速氧化成Pu(IV), 随着光照时间增加, 产生少量Pu(VI) (图6)。图6表明, 在光的作用下, 这一体系中Pu(III)的氧化经历了三个阶段: ①Pu(III)缓慢地减少, Pu(IV)缓慢地增加, 没有Pu(VI)生成。②Pu(III)迅速减少, Pu(IV)迅速增加, 开始产生少量Pu(VI)。③Pu(IV)稍有下降后达到稳定值, Pu(VI)稍有增加后亦达到稳定值。显然, 三个阶段的反应机制是不同的。当光照模拟1BP溶液时, 结果与图6相似。测得稳定后Pu(IV)量大于95%, Pu(VI)量小于5%。

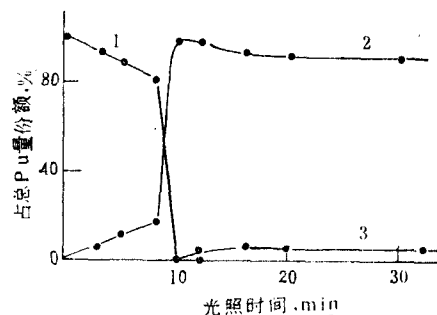


图6 紫外光照射下Pu的价态变化

[HNO<sub>3</sub>], 3mol/l; [N<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 0.05mol/l;  
[Pu(III)], ~43μg/ml; [Fe(II)], 0.05mol/l;  
t, ~56°C;

1—Pu(III); 2—Pu(IV); 3—Pu(VI)。

(2) **各种因素对Pu(III)光氧化的影响** Pu(III)浓度、HNO<sub>3</sub>浓度和UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>浓度对第一阶段Pu(III)光氧化的影响分别示于图7、8和9(如无特别指出, 图中硝酸浓度, 胍浓度和Fe(II)浓度均分别为3mol/l, 0.05mol/l和0.05mol/l, 温度均为56°C)。由图7看出, Pu(III)光氧化速率大体上与Pu(III)浓度成正比。硝酸浓度增加, 氧化速率增加。这说明, 在Pu(III)光氧化的第一阶段, 反应是酸催化的。这和文献8中所给出的Pu(III)-HNO<sub>2</sub>反应对酸的依赖关系一致。

图9表明, 随铀酰浓度增加, Pu(III)光氧化速率下降。由光谱测定得知, 在本体系中, 吸收300nm附近辐射的主要组份是HNO<sub>3</sub>, 其次是UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。按300nm处UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的摩尔消光系数算得不同铀含量时, 铀酰吸收光的份额与Pu(III)光氧化速率下降的百分数基本一致(见表1)。这说明, 铀酰浓度对Pu(III)光氧化的影响是竞争吸收造成的, Pu(III)光氧化速率与HNO<sub>3</sub>吸收的光量直接有关。

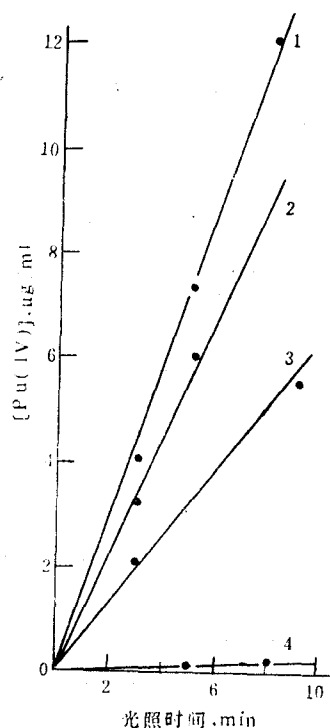


图7 钷浓度对Pu(III)光氧化的影响

[Pu(III)]: 1—61.7μg/ml; 2—48.2μg/ml;  
3—23.0μg/ml; 4—0.62μg/ml。

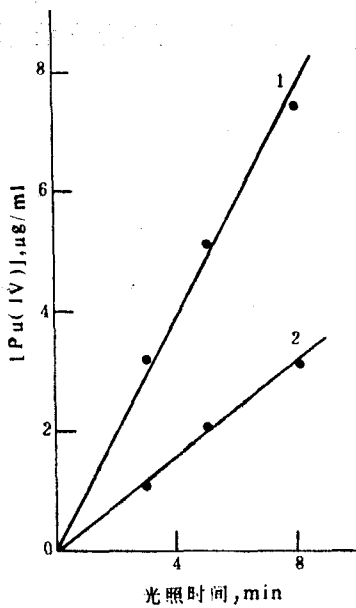


图8 硝酸浓度对Pu(III)光氧化的影响

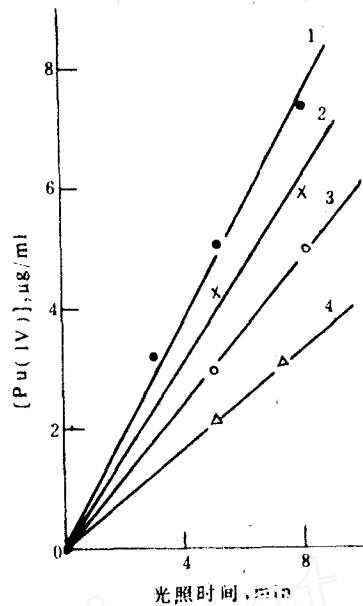
[Pu(III)]<sub>0</sub> ~ 48 µg/ml;1—[HNO<sub>3</sub>], 3.0 mol/l;2—[HNO<sub>3</sub>], 1.5 mol/l.

图9 铀酰浓度对Pu(III)光氧化的影响

[UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]: 1—0; 2—0.005 mol/l;

3—0.015 mol/l; 4—0.05 mol/l.

表1 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>吸收300nm光的份额与Pu(III)光氧化速率的变化

[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ], mol/l	0	0.005	0.015	0.05
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 吸收光的份额, %	0	13	31	59
Pu(III)光氧化速率下降, %	0	14	34	55

在Pu(III)氧化的第二阶段, Fe(II)和胂基本耗尽, 硝酸光解产物全部用来与Pu(III)反应, 加上Pu(III)与HNO<sub>3</sub>的反应, 就使Pu(III)的氧化十分迅速, 这可能是图6中Pu(IV)突跃性增长的原因。

### 3. Pu(IV)的光歧化

在Pu(III)光氧化的第三阶段, 产生了少量Pu(VI)。对照实验表明, 这部分Pu(VI)既不是热歧化产生的, 也不是热氧化产生的。为了寻找Pu(VI)产生的原因, 我们用紫外光照射不同酸度的Pu(IV)-HNO<sub>3</sub>溶液, 测定Pu的价态变化, 结果示于图10、图11和表2中, 由图和表看出, 紫外光可使Pu(IV)歧化。硝酸浓度增加, 产生的Pu(VI)量增加, Pu(III)量减少, 这一结果与Kagangan<sup>[6]</sup>在HNO<sub>3</sub>体系中得到结果类似, 与Bell<sup>[9]</sup>在高氯酸体系中的结果不同。本实验结果表明, 在较高硝酸浓度下, Pu(IV)的光氧化也是产生Pu(VI)的一个原因。

实验中还发现, 光照含Fe(II) 胂和HNO<sub>3</sub>的Pu(III)溶液时, 在一段时间后, 已检测

不出Pu(III)，产生的Pu(VI)量也很少(表2)，而光照HNO<sub>3</sub>-Pu(IV)体系时，产生了可观量的Pu(III)和Pu(VI)。当光照含0.05mol/l Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-3mol/l HNO<sub>3</sub>的Pu(IV)溶液时，产生的Pu(VI)量与光照含Fe(II)-胂体系时相同，也检测不到Pu(III)(表2)。这表明，Fe(III)对Pu(IV)的光歧化和光氧化有很强的抑制作用，Fe(III)的存在可使HNO<sub>3</sub>-Pu(III)体系光氧化产物中Pu(VI)的量大大下降。

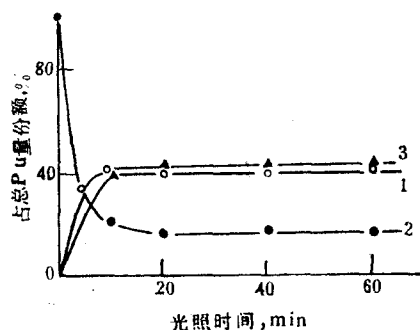


图10 Pu(IV)的光歧化

[Pu], ~50μg/ml; [HNO<sub>3</sub>], 0.5mol/l;  
t, 56°C; 1—Pu(III); 2—Pu(IV);  
3—Pu(VI)。

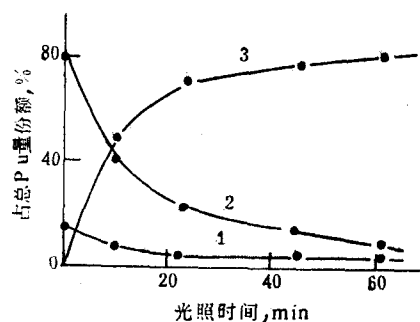


图11 Pu(IV)的光歧化

[Pu], ~50μg/ml; [HNO<sub>3</sub>], 3mol/l,  
t, 55°C; 1—Pu(III);  
2—Pu(IV); 3—Pu(VI)。

表2 Pu(IV)光、热歧化后产生Pu(VI)的量(%)

溶液组成	3mol/l <sup>b</sup> HNO <sub>3</sub> 0.05mol/l Fe(III)	3mol/l HNO <sub>3</sub>	1mol/l <sup>b</sup> HNO <sub>3</sub> 0.05mol/l Fe(III)	0.5mol/l <sup>b</sup> HNO <sub>3</sub> 0.05mol/l Fe(III)	0.5mol/l HNO <sub>3</sub> 0.05mol/l Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.5mol/l HNO <sub>3</sub>
热放置	0	0	0	0.5		1.52
光照	6.3	83.6		4.0	4.2	49.1

- a. 各次实验中，初始[Pu(IV)]均为 $\sim 2 \times 10^8$ 计数/min·ml；温度均为56°C，时间均为1小时。  
b. 先将含0.05mol/l Fe(II)-0.05mol/l胂的硝酸溶液光照到Fe(II)和胂全部耗光后，配成相当于表中所列各组份的浓度，加入Pu(IV)后光照或热放置。

## 四、结 论

1、用紫外光照射HNO<sub>3</sub>-胂、HNO<sub>3</sub>-Fe(II)-胂溶液时，胂、Fe(II)能迅速而完全地被氧化。氧化反应的初始速率可以用下面的经验式来描述：

$$\text{胂: } v_0 = k_N \cdot I \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0.5}$$

$$\text{Fe(II): } v_0 = k_F \cdot I \cdot [\text{Fe(II)}]$$

2、用紫外光照射含Fe(II)、胂和HNO<sub>3</sub>的Pu(III)溶液时，Pu(III)能迅速而完全被氧化。光氧化分为三个阶段：(1) HNO<sub>3</sub>光解产物对Pu(III)的氧化，但受到Fe(II)、胂的强烈竞争。氧化速率与[Pu(III)]、[HNO<sub>3</sub>]、[UO<sub>2</sub><sup>+</sup>]和光强有关。(2) 多种因素造成的Pu(III)快速氧化过程。(3) 产生的Pu(IV)经光歧化和光氧化产生少量Pu(VI)。

3、在HNO<sub>3</sub>中，Pu(IV)的光歧化规律与热歧化不同。酸度升高，光歧化加剧，Fe(III)对光歧化有很强的抑制作用。

4.用光化学方法可以将含Fe(II) -肼的模拟1BP物流中的Pu(III) 迅速而完全氧化。调价后的溶液中Pu(IV) 含量大于95%, Pu(VI) 含量小于5%。

## 参 考 文 献

- [1] Gangwer, T., BNL-50147.  
 [2] Палей, П.Н., *Радиоохимия*, 11, 300 (1969).  
 [3] Toth, L.M.et al., CONF-770506 (1977).  
 [4] Friedman, H.A., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 39, 123 (1977).  
 [5] Kagangan, A.R., RFP-3113 (1981).  
 [6] Wangner, et al., *Z.Phys.Chemie*, 123, 1, 1 (1980).  
 [7] Malcolm Daniels, *J.Phys.Chem.*, 72, 389 (1968).  
 [8] Dukes, E.K., *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 9 (1960).  
 [9] Bell, J.T.et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 38, 831 (1975).

## PHOTOCHEMICAL REACTION IN NITRIC ACID SOLUTION CONTAINING Pu(III), Fe(II) AND N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>

DUAN YUNFU ZHANG XIANYE ZHOU ZHIHONG

HU JINXIN LIN SHUYEN

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

### ABSTRACT

The photochemical reaction in nitric acid solution containing Pu(III), Fe(II) and N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> is studied to explore its possible application in spent nuclear fuel reprocessing. A GGH-120 Hg lamp is used as the light source. The effects of various factors on the photo-reaction are investigated.

Experimental results show that Fe(II), N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> and Pu(III) are oxidized rapidly and completely during the course of irradiation. The initial rate of photooxidation of Fe(II) and N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> is proportional to the power of light, [Fe(II)] and [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>]<sup>0.5</sup> respectively. In the nitric acid solution, HNO<sub>2</sub> is produced during the irradiation, but in the system containing N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> with or without Fe(II), HNO<sub>2</sub> is not detected until the complete oxidation of Fe(II) and N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Photooxidation of Pu(III) occurs via the following three stages: (1) slow oxidation of Pu(III) to Pu(IV). The initial rate of photooxidation is proportional to [Pu(III)], increases with the increase of [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] and [H<sup>+</sup>], and decreases with the increase of [UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]; (2) rapid oxidation of Pu(III) to Pu(IV); (3) disproportionation of Pu(IV) to Pu(III) and Pu(VI). It is observed that the yield of Pu(VI) increases with the increase of [HNO<sub>3</sub>], but the yield is considerably reduced when Fe(III) is present in the system.

**Key words** Pu, Photochemical reaction, Ferrous, Hydrazine, Photo-disproportionation, Purex process.