

# 光化学分离水溶液中铂族金属元素的研究 ——Pd(Ⅱ)的光还原

丁作铭<sup>1</sup>, 李富海<sup>1</sup>, 刘 哲<sup>1</sup>, 方 仲<sup>1</sup>, 林铭章<sup>1,2,\*</sup>

1. 中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230027;

2. 中国科学院 核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要:**采用光化学法将  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中的二价钯离子( $\text{Pd}(\text{II})$ )还原至钯单质,通过改变照射光波长、自由基清除剂种类、 $\text{Cl}^-$  浓度、pH 值等参数以获得光还原  $\text{Pd}(\text{II})$  的最佳条件。采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段分别对上清液和生成的沉淀进行表征。结果表明:使用光化学法能成功地还原出水溶液中的钯离子,提取率可达 98.4%;相比之下,采用异丙醇作为自由基清除剂时能更有效地提取溶液中的钯元素。高浓度的  $\text{Cl}^-$  抑制  $\text{Pd}(\text{II})$  的还原;适当提高 pH 值可以促进  $\text{Pd}(\text{II})$  的还原。此外,还验证了从  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{NdCl}_3$  混合溶液中光还原并分离  $\text{Pd}(\text{II})$  的可行性。

**关键词:**  $\text{Pd}(\text{II})$ ; 光还原; 铂族金属; 分离

**中图分类号:** O644.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)01-0022-08

**doi:** 10.7538/hhx.2016.YX.2015082

## Photochemical Separation of Platinum Group Metals in Aqueous Solution ——Photoreduction of $\text{Pd}(\text{II})$

DING Zuo-ming<sup>1</sup>, LI Fu-hai<sup>1</sup>, LIU Zhe<sup>1</sup>, FANG Zhong<sup>1</sup>, LIN Ming-zhang<sup>1,2,\*</sup>

1. University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei 230031, China

**Abstract:** In present work, the photochemical method was proposed to reduce  $\text{Pd}(\text{II})$  ions in  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  aqueous solution, and the effects of various experimental parameters including the wavelength of light, radical scavengers, concentration of  $\text{Cl}^-$  and pH values were studied. The supernatant and precipitation products have been characterized by the UV-vis spectra and XPS respectively. The results indicate that  $\text{Pd}(\text{II})$  ions in aqueous solution can be extracted by the photoreduction method by a ratio of 98.4%, and the generation of Pd atoms is more efficient in the presence of 2-propanol than ethanol, methanol or tertiary butanol. High concentration  $\text{Cl}^-$  will suppress the reduction of  $\text{Pd}(\text{II})$ , and high pH value can enhance the reduction of  $\text{Pd}(\text{II})$ . In addition, the extraction of palladium metal from the

**收稿日期:** 2015-10-15; **修订日期:** 2016-01-06; **网络出版时间:** 2017-01-03

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(21377122)

**作者简介:** 丁作铭(1991—),女,安徽芜湖人,硕士研究生,核科学与技术专业

**\* 通信联系人:** 林铭章(1965—),男,福建泉州人,博士生导师,从事辐射化学与放射化学研究, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

mixed solution of  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  and  $\text{NdCl}_3$  was also demonstrated.

**Key words:** Pd(Ⅱ); photoreduction; platinum group metals; separation

为实现核能的可持续发展,我国决定对乏燃料进行后处理,以提高铀和钚的利用率。后处理会产生大量的高放射性水平废液(简称高放废液, HLLW),高放废液经玻璃固化后最终进入地质处置。高放废液玻璃固化的熔制温度不宜超过  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ ,因为高温不仅会导致玻璃固化工厂内设备腐蚀,还会导致放射性元素挥发等问题。然而,高放废液中含有大量的如钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)等铂族元素<sup>[1]</sup>,它们的熔点都超过了  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ ,对于设备的运转会产生不利的影响<sup>[2]</sup>。因此,为了使玻璃固化工厂能够顺利运转,对于铂族等元素的分离回收技术的开发尤为重要。另外,提取高放废液中的铂族金属元素,能够充分地利用资源,具有重要的经济价值,同时还可以减轻环境负担,符合循环经济的要求<sup>[3]</sup>。

目前,从高放废液中提取金属元素主要依赖于离子交换分离及电化学分离等方法<sup>[4-5]</sup>。然而,离子交换法所用的离子交换树脂,以及电化学分离法采用的电极,需要长时间浸泡在溶液中,容易产生次级废物。相比之下,光化学法基本不引入其它化学物质或材料,只是采用传统有机小分子作为自由基清除剂,可以解决这一问题。采用紫外或可见光照射含有金属阳离子的溶液,在存在适当的自由基清除剂的条件下,随着光照过程的持续,金属离子的价态将会变低,直至还原成金属原子。这些金属原子或金属原子与金属离子一起,聚集生长成微小颗粒甚至沉淀,然后通过过滤或离心机分离就能够达到回收的目的。相对于辐照法( $\gamma$ 射线或加速电子辐照),无论是紫外连续光源还是激光,设备简单,操作简易,工艺流程容易实现。此外,光化学法还具有较高的选择性,可以通过控制反应参数(如照射光波长、阴离子、pH值等)先后将不同的金属离子各自还原成单质,从而实现多种金属元素的分离回收。

尽管近年来各国也针对光还原金属元素开展了诸多相关研究<sup>[6-10]</sup>。然而,这些研究大多是关于金属离子价态变化的基础研究<sup>[11]</sup>,很少有针对金属离子混合溶液的研究。本工作拟验证  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液在自由基清除剂存在的条件下被光还原的可行性,并探究照射光波长、自由基清除剂种类、 $\text{Cl}^-$  浓度、pH 值等参数对 Pd(Ⅱ)光还

原的影响,以探究最优光还原参数,为实现铂族金属元素的光还原及分离做准备。此外,还探究从钯和钌离子的混合溶液中光还原并分离金属钯的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ (相对分子质量为 294.21)和  $\text{NdCl}_3$ (相对分子质量为 250.60),Aladdin 公司;甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;用于配制相关溶液的超纯水由超纯水器提供。

XPA 系列光化学反应仪(自带配套 10 mL 圆柱形石英试管),南京胥江机电厂;光源,10 W 低压汞灯(单波长 254 nm),500 W 汞灯(光谱分布和相对强度列入表 1),南京胥江机电厂;Kertone Lab VIP 系列超纯水器,科尔顿(中国)水务有限公司;AR124CN 型电子分析天平,感量为 0.000 1 g,上海奥斯豪仪器有限公司;PHSJ-3F 型实验室 pH 计,分辨率为 0.01,上海仪电科学仪器股份有限公司;HC-2518 型高速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;Hetratherm Ovens OGH&OMH Series 烘箱,美国 Thermo Scientific 公司;UV-2600 紫外-可见分光光度计,岛津(中国)有限公司;ESCALAB-250 电子能谱仪,能量分辨率不大于 0.45 eV,美国 Thermo-VG Scientific 公司。

表 1 500 W 中压汞灯的光谱分布和相对强度  
Table 1 Spectrum distribution and relative intensity  
of 500 W mercury lamp

| $\lambda/\text{nm}$ | 相对强度/% | $\lambda/\text{nm}$ | 相对强度/% |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| 265.2~265.5         | 15.3   | 404.5~407.8         | 42.2   |
| 296.7               | 16.6   | 435.8               | 77.5   |
| 302.2~302.8         | 23.9   | 546.1               | 93.0   |
| 312.6~313.2         | 49.9   | 577.0~579.0         | 76.5   |
| 365.0~366.3         | 100.0  |                     |        |

1.2 实验方法

将配好的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  反应液(配方见结果与讨论)转移至 10 mL 圆柱形石英管中,通氮气 10 min

以除氧,封膜,将反应液置于距离汞灯光源 7 cm 处照射。照射过程中,反应液在试管中围绕光源匀速旋转,并均匀接受光照;通自来水冷却光源和石英试管,温度稳定在(25±3)℃。照射一定时间后,用离心机将反应液中的上清液和沉淀分离。采用紫外-可见分光光度计测量上清液的吸收光谱。将收集到的沉淀物水洗 3 次,乙醇洗 3 次,分散在乙醇中,滴到硅片上,于烘箱中烘干,之后采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析沉淀的组分和价态。

2 结果与讨论

2.1 照射光波长对 Pd(Ⅱ)还原的影响

采用异丙醇作为自由基清除剂,研究了波长为 254 nm 和 365 nm 的紫外光以及 500 W 中压汞灯(全波长)对 Pd(Ⅱ)光还原效果的影响。其中,254 nm 的紫外光由 10 W 低压汞灯提供,365 nm 的紫外光由 500 W 汞灯配上 365 nm 的透光片(尺寸为 42.5 mm×128 mm×1 mm,透光性能列入表 2)提供。

表 2 365 nm 透光片透光性能  
Table 2 Light transmittance  
of 365 nm translucent sheet

| No. | λ/nm | 相对强度/% |
|-----|------|--------|
| 1   | 313  | ≥40.0  |
| 2   | 365  | ≥80.0  |
| 3   | 405  | ≤8.0   |
| 4   | 700  | ≤14.0  |

254 nm 紫外光、365 nm 紫外光和 500 W 中压汞灯照射 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液上清液 UV-vis 光

谱随照射时间的变化示于图 1。由图 1 可知,反应液照射前的 UV-vis 光谱在 420 nm 处和紫外区存在明显的吸收峰,这些吸收峰均为 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液的特征吸收峰。随着照射时间的增加,以上吸收峰的吸光度均逐渐降低,说明上清液中的 Pd(Ⅱ)含量逐渐降低。当反应进行 2.5 h 后,以上吸收峰的吸光度均趋近于 0,说明此时上清液中的 Pd(Ⅱ)浓度几乎为 0,即大部分的 Pd(Ⅱ)都已被还原。

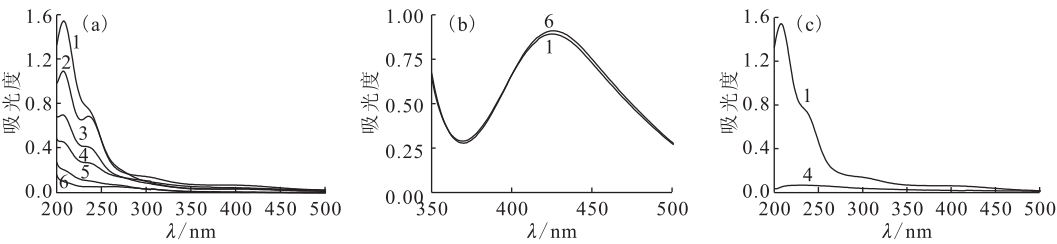
采用 254 nm 处吸光度表征上清液中 Pd(Ⅱ)被还原的比率。根据 Lambert-Beer 定律可知,溶液的吸光度 *A* 与溶液的浓度 *c*、吸光系数 *ε* 以及液层厚度 *b* 成正比(式(1))。因此,对于单一溶剂体系,只需确定溶液某一波长吸光度的变化,即可确定溶液中溶剂浓度的变化率 *n*(式(2))。通过计算可知,采用 254 nm 紫外光照射反应液,光照 2.5 h 后溶液中 Pd(Ⅱ)被还原的比率为 87.3%。

$$A = \epsilon bc \tag{1}$$

$$n = \frac{c_n - c_0}{c_n} = \frac{A_n - A_0}{A_n} \tag{2}$$

式中:*c*<sub>0</sub>,初始溶液中 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 的浓度;*c*<sub>*n*</sub>,反应一段时间后溶液中 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 的浓度;*A*<sub>0</sub>,初始溶液某一特定波长对应的吸光度;*A*<sub>*n*</sub>,反应一段时间后溶液同一特定波长对应的吸光度。

由图 1(b)可知,当反应进行 2.5 h 后,420 nm 处吸收峰峰值不变,说明此时溶液中的 Pd(Ⅱ)几乎未被还原。由图 1(c)可知,当反应进行 1 h 后,200~500 nm 处光谱的吸光度均趋近于 0,说明此时上清液中的 Pd(Ⅱ)浓度几乎为 0,即大部分的 Pd(Ⅱ)都已被还原。采用 420 nm 处特征吸收峰的吸光度表征上清液中 Pd(Ⅱ)被还原的比



(a)、(c): *c*<sub>0</sub>(Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>)=0.25 mmol/L; (b): *c*<sub>0</sub>(Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>)=1.5 mmol/L  
照射时间, h: 1——0.2——0.25, 3——0.5, 4——1.5, 6——2.5

图 1 254 nm 紫外光(a)、365 nm 紫外光(b)和 500 W 中压汞灯(c)照射 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液上清液 UV-vis 光谱随照射时间的变化

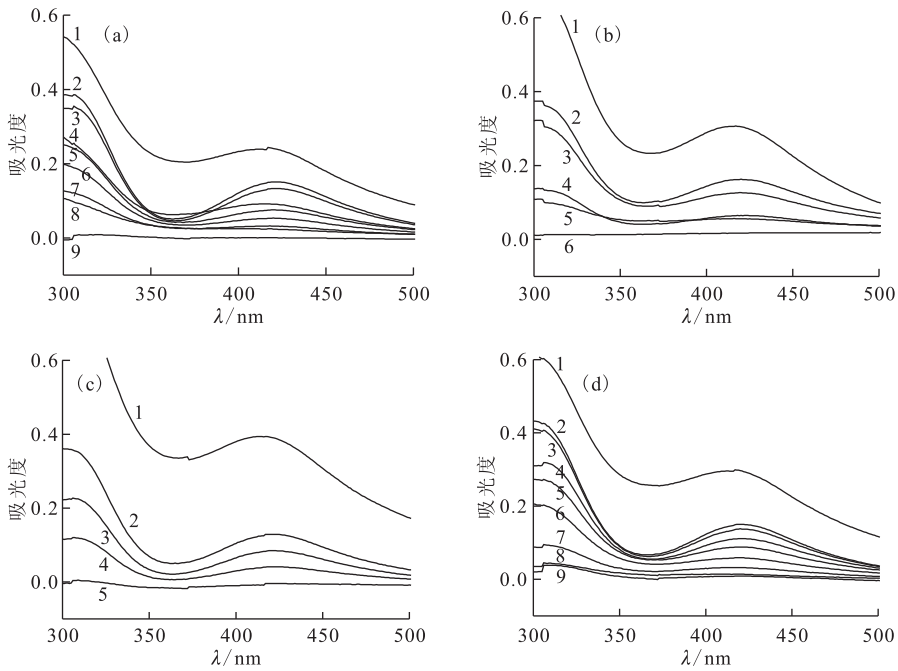
Fig. 1 UV-vis absorption spectra of the supernatant of Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> aqueous solution exposed to 254 nm UV light(a), 365 nm UV light(b) and 500 W middle pressure mercury lamp(c)

率,通过计算可知,采用中压汞灯照射反应液,光照 1 h 后溶液中 Pd(Ⅱ)被还原的比率为 86.8%。与图 1 (a) 结果相比,采用中压汞灯仅需 1 h 即可还原等量的 Pd(Ⅱ),因此可知采用 500 W 中压汞灯为光源时,Pd(Ⅱ)的还原效率高于低压汞灯。

由以上结论可知:254 nm 的紫外光可将 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液中的 Pd(Ⅱ)还原,而 365 nm 的紫外光照射 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液几乎没有还原效果,当用 500 W 中压汞灯(全波长)为光源时,Pd(Ⅱ)的还原效率最高,因此后续的实验中主要采用 500 W 汞灯做为光源。

### 2.2 自由基清除剂对 Pd(Ⅱ)光还原的影响

采用 500 W 汞灯做光源,研究了自由基清除剂分别为 0.5 mol/L 甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇的 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液 UV-vis 光谱随照射时间的变化,结果示于图 2。由图 2 可知:当选择乙醇和异丙醇作为自由基清除剂时,反应进行 2.5 h 后,上清液 300~500 nm 内吸光度趋近于 0,表明大部分的 Pd(Ⅱ)已被光还原;当选择甲醇和叔丁醇作为自由基清除剂时,需光照 7 h 才能使上清液 300~500 nm 内吸光度趋近于 0,表明选择甲醇和叔丁醇作为自由基清除剂时,对 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 光还原速率较低。



$c_0(\text{Na}_2\text{PdCl}_4) = 1 \text{ mmol/L}$ , 自由基清除剂浓度为 0.5 mol/L

照射时间, h: 1——0.2——0.25, 3——0.5, 4——1.5, 6——2.5, 7——3.5, 8——5, 9——7

图 2 自由基清除剂分别为甲醇(a)、乙醇(b)、

异丙醇(c)和叔丁醇(d)的 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液上清液 UV-vis 光谱

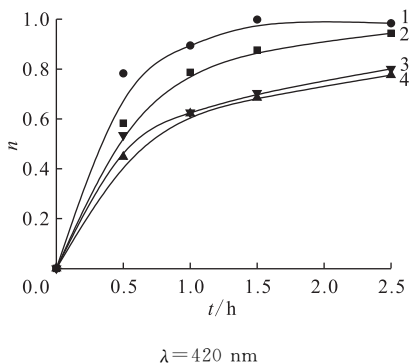
Fig. 2 UV-vis absorption spectra of the supernatant of Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> aqueous solution in the presence of methanol(a), ethanol(b), 2-propanol and(c) and tertiary butanol(d) as a radical scavenger

采用 420 nm 处吸收峰的吸光度表征上清液中 Pd(Ⅱ)被还原的比率。存在不同自由基清除剂 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液 420 nm 处吸光度差值随时间(t)的变化结果示于图 3。从图 3 可以看出,当甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇分别作为 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液体系的自由基清除剂时,光还原速率有如下关系式:异丙醇>乙醇>叔丁醇>甲醇。当照射时间为 2.5 h 时,溶液中 Pd(Ⅱ)被还原的比率

分别为:异丙醇 98.4%,乙醇 94.4%,叔丁醇 80.1%,甲醇 77.6%。

一般认为,当醇作为金属离子光还原反应的自由基清除剂时,溶液中的金属离子会通过醇的碰撞夺走一个 α 氢<sup>[12-13]</sup>。Matsushima 等<sup>[13]</sup>测量了铈酰-醇这一体系光解反应的 Stern-Volmer 常数 K<sub>sv</sub>。得到甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇的 K<sub>sv</sub>分别为 12、60、113、5 L/mol。这与 α 氢的 C—H

键的键能呈负相关,即  $\alpha$  氢越容易脱去,反应速率越快。而叔丁醇没有  $\alpha$  氢,因而反应速率远不如异丙醇。这一结论与本工作结果相符。



自由基清除剂:1——异丙醇,2——乙醇,3——叔丁醇,4——甲醇

图3 不同自由基清除剂

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中  $\text{Pd}(\text{II})$  还原比率

Fig. 3 Reduction ratio of  $\text{Pd}(\text{II})$  in the presence of different kind of radical scavengers in  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  aqueous solution

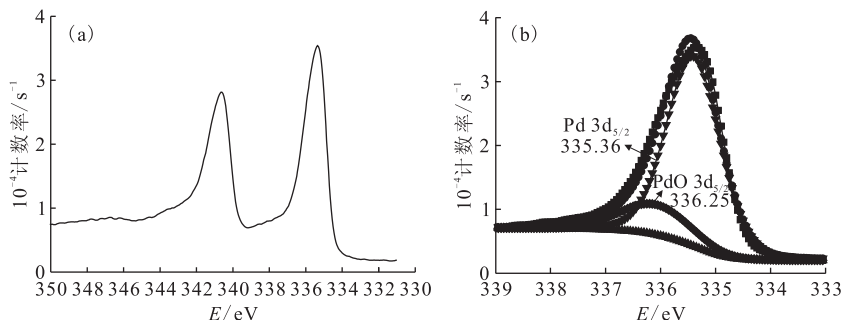
将反应中生成的黑色沉淀物收集起来,进行 X 射线光电子能谱(XPS)表征,其中电子结合能按照以表面污染  $\text{Cl}1\text{s}(284.6 \text{ eV})$  为标准进行能量校正。采用  $0.5 \text{ mol/L}$  异丙醇作为自由基清除剂,紫外光照射  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液后沉淀物的  $\text{Pd} 3\text{d}$  光电子能谱示于图 4(a)。Pd 的可能成分有光还原的单质 Pd、前驱体  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  和 Pd 的水解产物( $\text{PdO}$ )。以  $3\text{d}_{5/2}$  电子为例,一般认为 Pd、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  的  $3\text{d}_{5/2}$  电子结合能分别为  $335.4^{[14]}$ 、 $336.1^{[15]}$ 、 $337.7 \text{ eV}^{[15]}$ 。由图 4 可知:XPS 谱的主要峰位在  $335.4 \text{ eV}$  附近,这说明沉淀物的主要成分是 Pd,

即反应液在  $500 \text{ W}$  汞灯照射下,大部分  $\text{Pd}(\text{II})$  被光还原为单质; $337.7 \text{ eV}$  附近单位时间内测得的光电子数目很低,这说明  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  的含量很低,可以忽略不计;在  $336.1 \text{ eV}$  附近还有一个弱峰,这说明沉淀物中还含有一定量的  $\text{PdO}$ ,这可能是由于光照促进了  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水解的缘故。

为了得到沉淀物中 Pd 和  $\text{PdO}$  含量的相对百分比,需要对图 4(a)进行分峰拟合处理,图 4(b)给出了对  $\text{Pd} 3\text{d}_{5/2}$  电子能谱的分峰拟合结果。分峰拟合时首先扣除 Shirley 本底,根据前面的分析,分出两个峰,第一个峰在  $335.36 \text{ eV}$  附近,对应 Pd,第二个峰在  $336.25 \text{ eV}$  附近,对应  $\text{PdO}$ ,可以看出这两个峰拟合后的合峰与原始数据符合的相当好。这两个峰的峰面积之比就是 Pd 和  $\text{PdO}$  相对含量之比,比值为  $0.802 : 0.198$ 。

### 2.3 $\text{Cl}^-$ 对 $\text{Pd}(\text{II})$ 光还原的影响

采用  $500 \text{ W}$  汞灯作为光源, $0.5 \text{ mol/L}$  异丙醇作为自由基清除剂,通过改变反应液中  $\text{NaCl}$  的浓度,研究了  $\text{Cl}^-$  浓度对  $\text{Pd}(\text{II})$  光还原的影响。本实验中  $c_0(\text{Na}_2\text{PdCl}_4) = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{Cl}^-$  浓度分别为  $0, 2, 5, 10, 50 \text{ mmol/L}$ 。采用  $420 \text{ nm}$  处吸收峰的吸光度表征不同照射时间内上清液中  $\text{Pd}(\text{II})$  的浓度。不同  $\text{Cl}^-$  浓度的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中  $\text{Pd}(\text{II})$  还原比率随时间的变化示于图 5。由图 5 可知,随着  $\text{Cl}^-$  浓度增大,  $\text{Pd}(\text{II})$  的光还原效果开始下降,  $\text{Cl}^-$  会抑制  $\text{Pd}(\text{II})$  的光还原。 $\text{Pd}(\text{II})$  有很强的配位能力,最多可与 4 个配体配位形成四面体配合物,其在水溶液中很容易与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$  等配体配位。 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  在水溶液中的存在形式为  $\text{Pd}(\text{II})$  氯水配合物,而  $\text{Pd}(\text{II})$



$0.5 \text{ mol/L}$  异丙醇为自由基清除剂,  $c_0(\text{Na}_2\text{PdCl}_4) = 1 \text{ mmol/L}$

●——测试值, ■——拟合值, ▲——本底, ▼——  $335.36 \text{ eV}$  峰, ◆——  $336.25 \text{ eV}$  峰

图4 沉淀物的  $\text{Pd} 3\text{d}$  光电子能谱(a)和  $\text{Pd} 3\text{d}_{5/2}$  光电子能谱分峰拟合结果(b)

Fig. 4  $\text{Pd} 3\text{d}$  XPS spectra(a) of collected precipitation and

XPS peak differentiation imitating results of  $\text{Pd} 3\text{d}_{5/2}$  electron spectra(b)

氯水配合物在水溶液中的化学种态十分复杂,往往随氯离子浓度和酸度的不同而发生水合、氯代及水解,形成一系列氯水合、羟水合配合物<sup>[16]</sup>。高浓度的  $\text{Cl}^-$  意味着  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  有更大的机会与  $\text{Cl}^-$  配位,而  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  与异丙醇等自由基清除剂的配位就变得困难,这对还原不利。

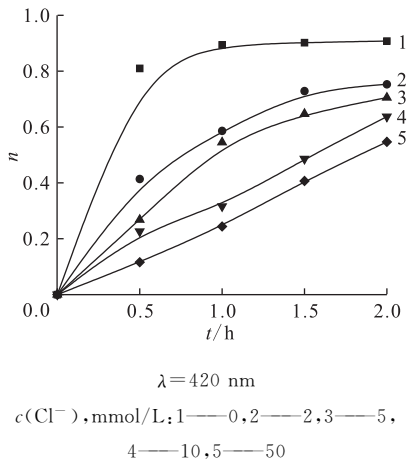


图5 不同  $\text{Cl}^-$  浓度  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  还原比率  
Fig. 5 Reduction ratio of  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  with different concentration of  $\text{Cl}^-$  in  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  aqueous solution

## 2.4 初始 pH 值对 $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$ 光还原的影响

采用 500 W 汞灯作为光源,0.5 mol/L 异丙醇作为自由基清除剂,通过向反应液中加入不同浓度的  $\text{HClO}_4$  和  $\text{NaOH}$  来调节其 pH 值,研究了溶液初始 pH 值对  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  光还原的影响。本实验的初始 pH 值分别为 0.85、1.49、2.89、3.65、3.91(反应液中不加入任何  $\text{HClO}_4$  和  $\text{NaOH}$  时,  $\text{pH}_0=3.65$ )。  $\text{pH}_0<4.00$  时,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  还原比率随时间的变化示于图 6。由图 6 可知:当  $\text{pH}_0$  为 0.85 ~ 3.91,  $\text{pH}_0$  值越高,  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的光还原程度越高;当溶液  $\text{pH}_0=3.91$  时,反应进行 2.0 h 后  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的光还原率最高。然而,当溶液初始 pH 值调至 4 以上时,在没有光照的条件下,溶液中的  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  即可迅速与  $\text{OH}^-$  配位,发生水解反应,生成棕色沉淀。因该反应与本研究无关,故不予讨论。

由以上结论可知,在初始  $\text{pH}<4$  时,提高 pH 值对  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的光还原有利,反应最佳  $\text{pH}_0=3.91$ 。但随着初始 pH 值的升高,溶液中的  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  会发生水解反应。因此,适当地调高 pH 值可促

进  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  光还原反应的进行。

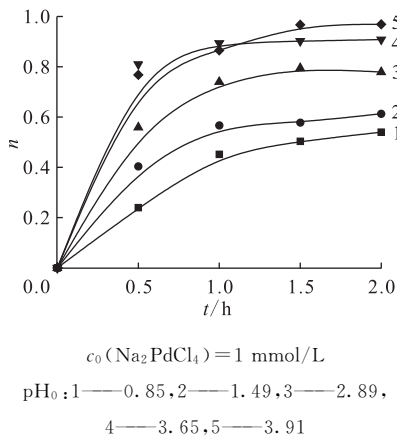


图6 不同  $\text{pH}_0$  值  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液中  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  还原比率  
Fig. 6 Reduction ratio of  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  with different  $\text{pH}_0$  value in  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  aqueous solution

## 2.5 还原并分离钯-钕离子混合溶液中 $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$ 的可行性研究

近年来,水溶液中镧系元素和其他金属元素混合物的液-液萃取已被广泛研究<sup>[14]</sup>。然而,利用光化学法分离并还原铂族金属和镧系元素的研究却鲜有报道。因此,探究了选择性光还原  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4\text{-NdCl}_3$  混合溶液中  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的可行性。将 1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  与 5 mmol/L  $\text{NdCl}_3$  配制成混合溶液,采用 0.5 mol/L 异丙醇作为自由基清除剂,500 W 汞灯照射反应液。实验方法与之前所述相同。

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4\text{-NdCl}_3$  混合溶液上清液的 UV-vis 吸收光谱随照射时间的变化示于图 7。由图 7 可知,  $\text{NdCl}_3$  在紫外和可见光波段内呈现出多个吸收峰。分别采用 794 nm 和 420 nm 处的吸收峰值来表征上清液中  $\text{Nd}(\text{Ⅲ})$  和  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的浓度,其数值的变化示于图 8。由图 8 可知,  $\text{Pd}(\text{Ⅱ})$  的浓度随着照射时间的增加而减少,而  $\text{Nd}(\text{Ⅲ})$  的浓度几乎保持不变。证明溶液中的  $\text{Nd}(\text{Ⅲ})$  并未发生光化学反应。

采用 X 射线光电子能谱进一步确认还原产物,沉淀物的 Pd 3d 和 Nd 3d 光电子能谱结果示于图 9。由图 9(a)可知,335.4 eV 和 340.9 eV 处的峰值为 Pd 3d 吸收峰,证明还原产物中存在钯单质。Nd 3d 峰应出现在 980.4 eV 和 1 003.5 eV<sup>[17]</sup> 处。然而,由图 9(b)可知,这两个峰的强度很低,



且 Pd 3d 和 Nd 3d 的原子百分比的比值为 185 : 1 (初始比值为 1 : 5),证明沉淀中 Nd 单质的含量很低,可忽略不计。因此,采用光化学法可选择性

还原  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4\text{-NdCl}_3$  混合溶液中的 Pd(Ⅱ),还原产物为钯单质。

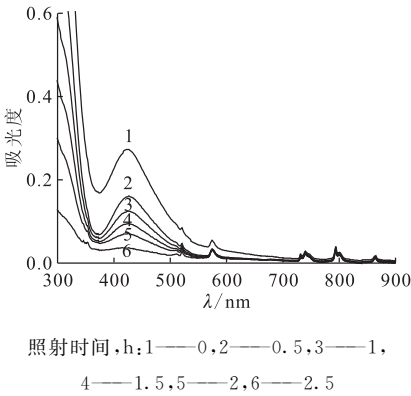


图 7  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4\text{-NdCl}_3$  混合溶液上清液的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 7 UV-vis absorption spectra of the supernatant of  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  mixed with  $\text{NdCl}_3$  aqueous solution

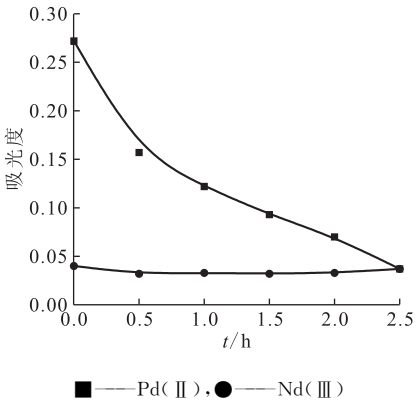


图 8 Nd(Ⅲ)特征吸收峰(794 nm)和 Pd(Ⅱ)特征吸收峰(420 nm)处的吸光度随时间的变化  
Fig. 8 Absorbance variations at the characteristic absorption peaks of Nd(Ⅲ)(794 nm) and Pd(Ⅱ)(420 nm) as a function of time

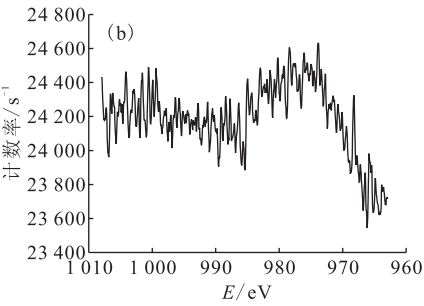
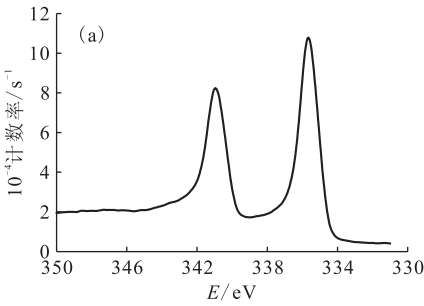


图 9 沉淀物的 Pd 3d(a)和 Nd 3d(b)光电子能谱  
Fig. 9 XPS spectrum of Pd 3d(a) and Nd 3d(b) for the collected precipitation

3 结 论

验证了  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  溶液在自由基清除剂存在条件下被紫外光照射还原的可行性,并探究了照射光波长、自由基清除剂种类、 $\text{Cl}^-$  浓度和 pH 值等不同实验条件对光还原的影响。结果表明:异丙醇作为自由基清除剂时,Pd(Ⅱ)的还原效果最明显;高浓度的  $\text{Cl}^-$  会显著抑制 Pd(Ⅱ)的光还原;适当提高溶液的 pH 值对 Pd(Ⅱ)的光还原有利,光还原 Pd(Ⅱ)的最佳  $\text{pH}_0 = 3.91$ 。本实验还成功还原并分离  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4\text{-NdCl}_3$  混合溶液中的 Pd(Ⅱ)。本研究的实施,为高放废液中铂族金属元素的提取提供了另一种途径,为将来把光化学方法拓展到核燃料循环的其它过程打下了基础,对发展我国核能事业,节省

核燃料资源,减少环境污染,具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] Bush R P. Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste[J]. Platinum Metals Rev, 1991, 35: 202-208.  
[2] Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, et al. Reduction of  $\text{TcO}_4^-$  by sediment-associated biogenic Fe(Ⅱ)[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 3171-3187.  
[3] Jensen G A, Platt A M, Mellinger G B, et al. Recovery of noble-metals from fission-products [J]. Nucl Technol, 1984, 65: 305-324.  
[4] Suzuki T, Fujii Y, Koyama S, et al. Nuclide separation from spent nuclear fuels by using tertiary

- pyridine resin[J]. Prog Nucl Energy, 2008, 50: 456-461.
- [5] Ozawa M, Suzuki S, Takeshita K. Advanced hydrometallurgical separation of actinides and rare metals in nuclear fuel cycle[J]. Solvent Extr Res Dev, Jpn, 2010, 17(9): 19-34.
- [6] Sarkany A, Papp Z, Sajo I, et al. Unsupported Pd nanoparticles prepared by gamma-radiolysis of PdCl<sub>2</sub>[J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 209-215.
- [7] Harada M, Takahashi S. Synthesis of ruthenium particles by photoreduction in polymer solutions[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 325: 1-6.
- [8] Harada M, Inada Y. In situ time-resolved XAFS studies of metal particle formation by photoreduction in polymer solutions[J]. Langmuir, 2009, 25: 6049-6061.
- [9] Harada M, Tamura N, Takenaka M. Nucleation and growth of metal nanoparticles during photoreduction using in situ time-resolved SAXS analysis[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 14081-14092.
- [10] Kusaba M, Tsunawaki Y, Nakashima N. Formation of Cd particles by UV laser irradiation[J]. Thin Solid Films, 2008, 517: 1500-1502.
- [11] Nishida D, Kusaba M, Yatsuhashi T, et al. Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> by an intense femtosecond laser pulse in solution[J]. Chem Phys Lett, 2008, 465: 238-240.
- [12] Baird C P, Kemp T J. Luminescence, spectroscopy, lifetimes and quenching mechanisms of excited states of uranyl and other actinide ions[J]. Prog React Kinet, 1997, 22(2): 87-139.
- [13] Matsushima R, Sakuraba S. Substituent effects on photochemical reaction rates of uranyl-alcohol system[J]. J Am Chem Soc, 1971, 13(21): 5421-5423.
- [14] Barra T L. An ESCA study of termination of the passivation of elemental metals[J]. J Phys Chem, 1978, 82(16): 1801-1810.
- [15] Briggs D, Seah M P, Bubeck H. Practical surface analysis. Vol. 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Angew Chem Ger Ed, 1995, 107(11): 1367-1367.
- [16] van Middlesworth J M, Wood S A. The stability of palladium(Ⅱ) hydroxide and hydroxy-chloride complexes; an experimental solubility study at 25-85 °C and 1 bar[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(11-12): 1751-1765.
- [17] Ley L, Cardona M. Photoemission in solids Ⅱ: case studies[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1979: 27.