

盐酸溶液中 Fe^{3+} 的水解聚合边界条件

陈锦, 张虎*, 宁勇智, 王妍

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要:为了模拟 Pu^{4+} 水解聚合行为,采用动态光散射法研究了盐酸溶液中 Fe^{3+} 水解聚合边界条件,并采用热力学软件 HSC Chemistry 6.0 模拟计算了水解聚合过程中一些热力学函数值的变化。结果表明:在 Fe^{3+} 发生水解聚合反应时,溶液中的 $c_0(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和温度之间存在一定的关联性,提高 Fe^{3+} 浓度和升高温度会促进 Fe^{3+} 水解聚合反应;聚合胶体粒径随着 Fe^{3+} 浓度和温度升高而分布越广,且测得中值粒径在100~1 000 nm。

关键词:动态光散射; Fe^{3+} ; 水解; 聚合

中图分类号: O614.81 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2019)03-0255-05

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018023

Boundary Conditions of Fe^{3+} Hydrolytic Polymerization in Hydrochloric Acid Solution

CHEN Jin, ZHANG Hu*, NING Yong-zhi, WANG Yan

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

Abstract: In order to simulate the hydrolytic polymerization behavior of Pu^{4+} , the dynamic light scattering method was used to study the hydrolytic polymerization boundary conditions of Fe^{3+} in hydrochloric acid solution, and the thermodynamic function of hydrolytic polymerization was calculated using thermodynamic software HSC Chemistry 6.0. The results show that there is a certain correlation between $c_0(\text{H}^+)$, $c(\text{Fe}^{3+})$ and temperature in the hydrolysis polymerization of Fe^{3+} . Increasing Fe^{3+} concentration and temperature will promote Fe^{3+} hydrolysis polymerization. The particle size of the polymer colloid is more widely distributed with increasing Fe^{3+} concentration and temperature, and the median particle diameter is between 100 nm and 1 000 nm.

Key words: dynamic light scattering; Fe^{3+} ; hydrolytic; polymerization

钷离子具有较高的离子势,在低酸溶液中的水解聚合趋势很强,可聚合形成胶体^[1-3]。在乏燃料后处理工艺中,钷离子的水解聚合行为会严重

影响其离子交换和溶剂萃取效率;钷聚合还会增加临界风险,故需要严格控制工艺参数来防止钷的聚合反应发生。 $\text{Pu}(\text{IV})$ 是溶液中钷重要的氧

收稿日期:2018-03-20;修订日期:2018-04-02

作者简介:陈锦(1991—),男,江西吉安人,硕士研究生,无机化学专业,E-mail: acjh0326@163.com

*通信联系人:张虎(1975—),男,吉林九台人,博士,研究员,核燃料循环及材料专业,E-mail: ciaezhhu@163.com

网络出版时间:2018-11-28;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20181127.1442.022.html>

化形态。Pu(IV)胶体在 415 nm 附近具有特征峰,常采用紫外-可见分光光度法^[1,4-8]研究 Pu(IV)水解聚合行为,再结合电子显微和衍射技术^[4]、激光诱导击穿光谱(LIBD)^[5-6]等来分析胶体表现特征,但是对 Pu(IV)的聚合边界条件研究较少。Pu⁴⁺和Fe³⁺不仅具有相近的一级水解常数,而且与有机配位体和生物配位体配位形成的配位常数也相近^[9],因此Fe³⁺常被用来模拟 Pu⁴⁺的水解聚合行为。文献^[10-14]研究了Fe³⁺水解常数和配位常数,但对Fe³⁺聚合边界条件的研究较少。动态光散射^[15]根据布朗运动和斯托克斯-爱因斯坦方程来探测均匀样品中颗粒数目-粒度分布。溶液中Fe³⁺聚合产生胶体时会引起散射光计数率突跃,通过这一突跃现象,本工作拟采用动态光散射法^[16-17]研究盐酸体系中Fe³⁺水解聚合边界条件,并得到Fe³⁺发生聚合反应时的胶体粒径分布。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Fe³⁺储备液:Fe³⁺浓度为 0.50 mol/L, HCl(分析纯,珠海市华成达化工有限公司)浓度为 0.10 mol/L。称取 6.758 g FeCl₃·6H₂O(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),溶于 50.0 mL 0.10 mol/L HCl 中,在 50.0 mL 容量瓶中定容。

NANOPHOX/R 型纳米激光粒度仪,德国新帕泰克公司;T50 型自动酸碱滴定仪,德国梅特勒-托利多公司;ET99731 型便携式 pH 计,美国热电公司;HNDKT200-4 恒温金属浴(控温精度±0.5 °C),上海汗偌仪器有限公司;移液器,量程 200 μL 和 1 000 μL,不准确度 0.2 μL,Dragon Lab 生产;BSA 124S-CW 型分析天平,精度 0.1 mg,德国赛多利公司。

1.2 动态光散射实验

定量移取Fe³⁺储备液和 0.10 mol/L HCl 溶液于容量瓶中,用去离子水定容;将样品溶液均匀振荡后室温下静置 4 h 以上,目的使溶液中Fe³⁺水解聚合达到平衡。室温下,使用 pH 计测定溶液 pH 值,得到 H⁺和Fe³⁺浓度不同的样品溶液。将样品溶液置于 25 °C 恒温金属浴中恒温 2~3 h 后用纳米激光粒度仪测量,得到样品溶液散射光计数率(N)、胶体粒径分布。以去离子水为空白样品(样品溶液中胶体颗粒的总散射光计数率等于各独立胶体颗粒的散射光计数率之和,当Fe³⁺溶液散射光计数率与去离子水近似,表明溶液中没

有产生Fe³⁺聚合胶体,故可用去离子水作为空白样品),比较样品溶液和空白样的散射光计数率;当 $N_{\text{样品}} \approx N_{\text{空白}}$ 时,表明溶液中Fe³⁺没发生聚合反应;升高溶液温度,并恒温 2~3 h 后再用纳米激光粒度仪测量样品溶液散射光计数率,重复以上步骤直到 $N_{\text{样品}} \gg N_{\text{空白}}$ (大于一个数量级),表明溶液中Fe³⁺发生了聚合反应。以散射光突跃点作为Fe³⁺聚合反应的判断依据。

2 结果和讨论

2.1 散射光计数率突跃

按照表 1 配制 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L、初始 H⁺ 浓度不同的样品溶液。

表 1 样品溶液的配制
Table 1 Preparation of sample solutions

V(HCl)/ mL	V(H ₂ O)/ mL	pH ₀	c ₀ (H ⁺)/ (mol·L ⁻¹)
0.00	2.00	1.678	2.1×10 ⁻²
0.50	1.50	1.522	3.0×10 ⁻²
1.00	1.00	1.406	3.9×10 ⁻²
1.50	0.50	1.292	5.1×10 ⁻²
2.00	0.00	1.214	6.1×10 ⁻²

注:1) V(Fe³⁺储备液)=0.50 mL;
2) 室温,c(HCl)=0.10 mol/L;
3) 试剂添加顺序依次为储备液、0.10 mol/L HCl 和 H₂O

恒温金属浴温度控制在 25~80 °C,按照实验步骤进行测量,实验结果示于图 1。由图 1 可知:当温度较低时,Fe³⁺盐酸溶液的散射光计数率与

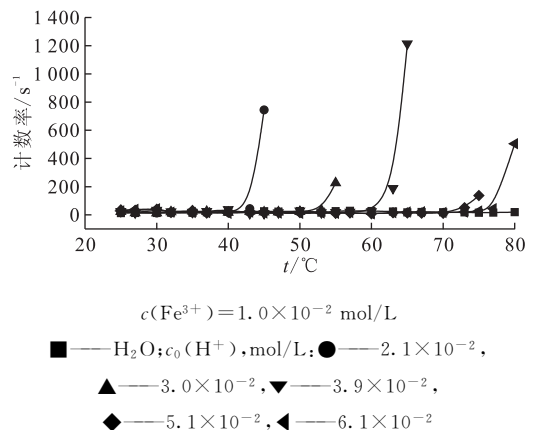


图 1 Fe³⁺盐酸溶液散射光计数率与温度的关系
Fig. 1 Counting rate of scattering light vs. temperature in Fe³⁺ hydrochloric acid solution

去离子水的基本一致,说明此时溶液中Fe³⁺未发生水解聚合;随着温度升高到一定程度后,样品溶液中散射光计数率明显高于去离子水,表明该条件下溶液中产生了Fe³⁺聚合胶体。根据散射光计数率突跃点,测得在 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 的盐酸溶液中,当初始 H⁺ 浓度分别为 2.1×10^{-2} 、 3.0×10^{-2} 、 3.9×10^{-2} 、 5.1×10^{-2} 、 6.1×10^{-2} mol/L 时,Fe³⁺ 发生聚合的温度分别为 (45.0 ± 0.5) 、 (55.0 ± 0.5) 、 (63.0 ± 0.5) 、 (75.0 ± 0.5) 、 (80.0 ± 0.5) °C。溶液初始 H⁺ 浓度越高,散射光计数率突跃点的温度越高,即Fe³⁺ 聚合边界温度越高。

2.2 聚合边界曲线

Fe³⁺ 浓度分别为 1.0×10^{-2} 、 7.5×10^{-2} 、 5.0×10^{-2} 、 2.5×10^{-2} 、 0.1 mol/L,测量在不同酸度和温度下的聚合边界点,得到Fe³⁺ 发生水解聚合时的边界曲线,结果示于图 2。由图 2 可知,在Fe³⁺ 发生水解聚合反应时,溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和温度之间存在一定的关联性,即当温度不变时,随着Fe³⁺ 浓度升高,水解聚合边界所需的酸度越高;当溶液的酸度保持不变时,随着Fe³⁺ 浓度升高,水解聚合边界的温度越低;当溶液中Fe³⁺ 浓

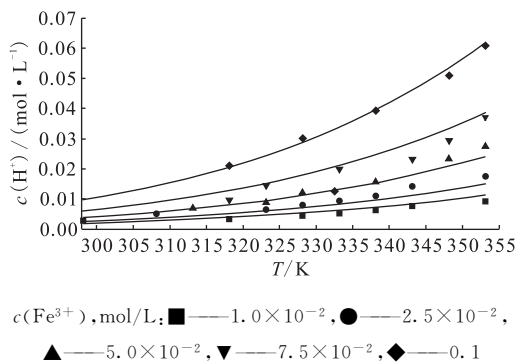


图 2 Fe³⁺ 聚合边界曲线

Fig. 2 Fe³⁺ polymerization curves

度不变时,随着温度的升高,水解聚合边界的酸度越高。

利用热力学软件 HSC Chemistry 6.0 分别计算了 25、45、65、85 °C 下,0.1 mol/L Fe³⁺ 水溶液的电势-pH 图(Pourbaix 图),结果示于图 3。由图 3 可知,当温度为 25、45、65、85 °C 时,pH 值分别为 0.464、0.239、0.041 6 和 -0.134,表明随着温度升高,Fe³⁺ 水解生成 FeO·OH 所需酸度升高,这与实验观察的结果一致,即当盐酸溶液中 Fe³⁺ 浓度不变时,水解聚合边界的酸度随温度升高而升高。

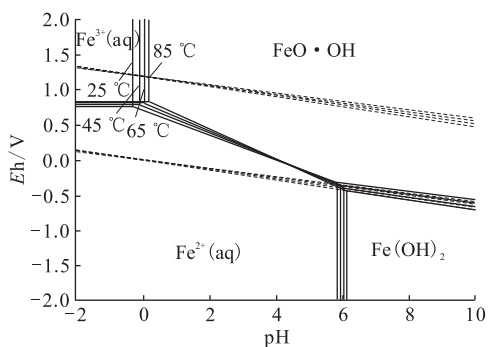


图 3 Fe³⁺ 水溶液的电势-pH 图

Fig. 3 Potential-pH diagram of Fe³⁺ solution

Fe³⁺ 水解聚合反应为没有电子得失的化学反应(式(1)),在图 3 中为 pH=0 附近的垂直线:



反应的热力学数据列入表 2。由表 2 可知,当温度为 25、45、65、85 °C 时,ΔG 值分别为 0.381、-3.660、-7.563、-11.454 kJ,表明随着温度的上升,当 ΔG < 0 时,Fe³⁺ 水解聚合反应可自发进行,这与实验观察的结果一致,即提高温度可以促进 Fe³⁺ 水解聚合反应。

表 2 HSC Chemistry 6.0 计算的[Fe³⁺ / FeO · OH]热力学数据

Table 2 [Fe³⁺ / FeO · OH] thermodynamic data by HSC Chemistry 6.0

$t/^\circ\text{C}$	$\Delta_f G_m(\text{Fe}^{3+})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m(\text{H}_2\text{O})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m(\text{FeO} \cdot \text{OH})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$
25	-17.191	-237.144	-491.098	0.381
45	-14.883	-233.896	-486.335	-3.660
65	-12.629	-230.690	-481.572	-7.563
85	-10.309	-227.523	-476.809	-11.454

注:1) f:formation,表示生成;

2) m:表示摩尔

2.3 聚合胶体粒径分布

动态光散射可测出样品溶液中聚合胶体的粒径分布。当盐酸溶液中 Fe^{3+} 发生水解聚合反应,聚合胶体粒径分布可利用纳米激光粒度仪测量,结果示于图4。

图4(a)是在 $t=80\text{ }^\circ\text{C}$ 下,各 Fe^{3+} 在聚合边界条件下的胶体粒径分布。当 $c(\text{Fe}^{3+})=1.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+)=9.7\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时,聚合胶体粒径分布为 $67\sim 149\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=103\text{ nm}$;当 $c(\text{Fe}^{3+})=2.5\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+)=1.7\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $307\sim 734\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=511\text{ nm}$;当 $c(\text{Fe}^{3+})=5.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+)=2.7\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $591\sim 1\ 312\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=849\text{ nm}$;当 $c(\text{Fe}^{3+})=7.5\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c_0(\text{H}^+)=3.7\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $683\sim 1\ 411\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=982\text{ nm}$ 。表明在温度保持不变的条件下,随着

Fe^{3+} 浓度越高,发生水解聚合的 H^+ 浓度越大,胶体粒径分布范围越广,且中值粒径 D_{50} 越大。

图4(b)是 $c(\text{Fe}^{3+})=5.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,不同温度下溶液发生水解聚合时的胶体粒径分布。当温度 $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $c_0(\text{H}^+)=6.9\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $96\sim 172\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=128\text{ nm}$;当温度 $t=50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $c_0(\text{H}^+)=8.9\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $411\sim 790\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=591\text{ nm}$;当温度 $t=65\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $c_0(\text{H}^+)=1.6\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $511\sim 913\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=683\text{ nm}$;当温度 $t=80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $c_0(\text{H}^+)=2.7\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时,粒径分布为 $591\sim 1\ 312\text{ nm}$,中值粒径 $D_{50}=849\text{ nm}$ 。表明在 Fe^{3+} 浓度保持不变的条件下,随着温度越高,水解聚合边界所需的 H^+ 浓度越大,胶体粒径分布范围越广,中值粒径 D_{50} 越大。上述实验表明,在盐酸溶液中提高 Fe^{3+} 浓度、升高温度会促进 Fe^{3+} 聚合胶体成长。

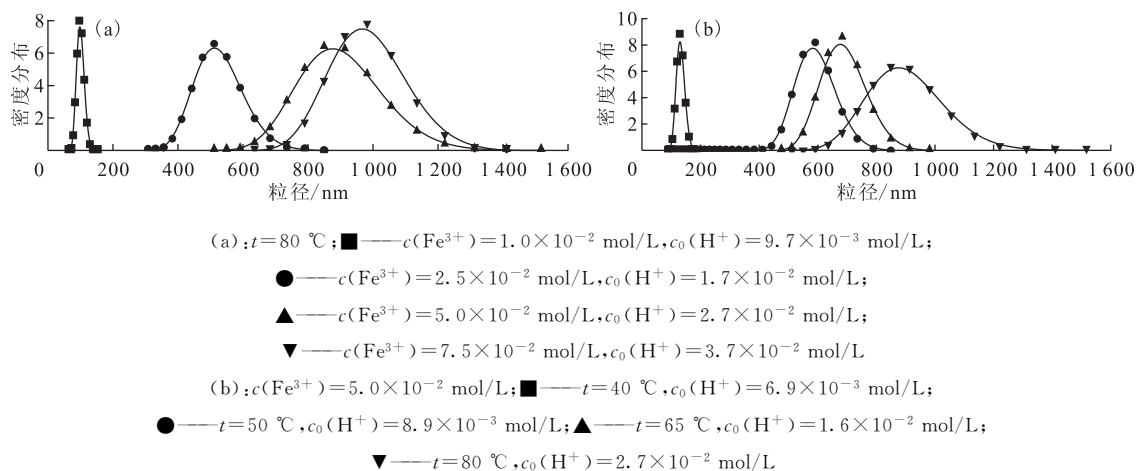


图4 Fe^{3+} 聚合胶体粒径分布

Fig. 4 Particle diameter distribution for Fe^{3+} polymer

3 结论

采用动态光散射法,研究了盐酸溶液中 Fe^{3+} 水解聚合边界条件。结果表明,溶液中 Fe^{3+} 水解聚合反应受温度、溶液中 H^+ 浓度和 Fe^{3+} 浓度影响。当温度不变时, Fe^{3+} 浓度越高,水解聚合边界的 H^+ 浓度越高,聚合胶体粒径分布越广,中值粒径越大;当溶液 Fe^{3+} 浓度不变, H^+ 浓度越高,水解聚合边界的温度越高,聚合胶体粒径分布越广,中值粒径越大。根据 Fe^{3+} 水解聚合边界条件,为了防止 Fe^{3+} 水解聚合应提高溶液酸度和降低温度。

参考文献:

- [1] Bell J T, Costanzo D A, Biggers R E. Plutonium polymerization II: kinetics of the plutonium polymerization[J]. J Inorg Nucl Chem, 1973(35): 623-628.
- [2] Johnson G L, Toth L M. Plutonium(IV) and thorium(IV) hydrous polymer chemistry: report ORNL/TM-6365[R]. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1978.
- [3] Kim J I, Kanellakopoulos B. Solubility products of plutonium(IV) oxide and hydroxide[J]. Radiochim Acta, 1989(48): 145-150.

- [4] Lloyd M H, Haire R G. The chemistry of plutonium in sol-gel process[J]. *Radiochim Acta*, 1978(25): 139-148.
- [5] Knopp R, Neck V, Kim J I. Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium(IV)[J]. *Radiochim Acta*, 1999(86): 101-108.
- [6] Walther C, Cho H R, Marquard C M, et al. Hydrolysis of plutonium(IV) in acidic solutions: no effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes[J]. *Radiochim Acta*, 2007(95): 7-16.
- [7] Schuelein V L. Parameters for plutonium polymer formation in nitric acid[C]. American Chemical Society 30th Northwest Regional Meeting ARH-SA-233, 1975.
- [8] Costanzo D A, Biggers R E, Bell J T. Plutonium polymerization I: a spectrophotometric study of the polymerization of plutonium(IV)[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1973(35): 609-622.
- [9] 克利夫兰. 钚化学的进展 1967—2000年[M]. 胡晓丹等,译. 北京:原子能出版社,2008:187-188.
- [10] van der Woude J H A, de Bruyn P L. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solution I: precipitation of amorphous iron hydroxide[J]. *Colloids Surf*, 1983(8): 55-78.
- [11] Ronald M, Vosburgh W C. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion II: polynuclear species[J]. *Infrared Spectroscopy of Human Hemoglobins*, 1955: 1352-1355.
- [12] Hsu P H, Ragone S E. Ageing of hydrolysed iron(III) solutions[J]. *European Journal of Soil Science*, 1972(23): 17-31.
- [13] Tang H X, Stumm W. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species I: preformed polymers by base addition[J]. *Wat Res*, 1987(21): 115-121.
- [14] van der Woude J H A, de Bruyn P E. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) vitrate solutions V: synthesis of monodisperse goethite sols[J]. *Colloids Surf*, 1984(12): 179-188.
- [15] 蔡小舒,苏明旭,沈建琪,等. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [16] Priyadarshini N, Sampath M, Kumar S, et al. Probing uranium(IV) hydrolyzed colloids and polymers by light scattering[J]. *J Nucl Chem*, 2014.
- [17] Priyadarshini N, Sampath M, Kumar S, et al. Light scattering investigation of the hydrolyzed thorium(IV) colloids and polymers[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016(307): 25-30.