

铀酰离子光化学研究

I. Ar⁺激光对UO₂(NO₃)₂-C₂H₅OH-HNO₃体系U(VI)的光化学还原

徐鸿桂 胡景忻 张先业 段云富 张瑞昌

(原子能研究所)

利用氩离子激光器的4880Å激光照射UO₂(NO₃)₂-C₂H₅OH-HNO₃溶液体系,研究了乙醇浓度、硝酸浓度、铀(VI)浓度和温度对铀(IV)表观量子产额 ϕ 的影响。0.01M UO₂(NO₃)₂-1.5M C₂H₅OH-0.5M HNO₃溶液驱氧并保持在氮气氛下光照, ϕ 最高可达0.8左右。当HNO₃浓度大于1.0M时, ϕ 的下降与体系中形成HNO₂有关。对比了加入亚硫酸条件下的实验结果。初步讨论了可能的光化还原U(VI)-U(IV)的反应机制。

关键词 铀酰离子, 乙醇, 光化学还原, 量子产额, 可能的反应机制, 歧化反应。

前 言

宽带光源作用下铀酰离子的还原,早期已有许多报道。近年来发表了一些用激光作光源的工作,尤其是研究U(VI)-U(IV)的光化学还原过程,并探索将它用到核燃料后处理流程的可能性,曾引起广泛注意。J.L.Carroll等^[1]以甲醛为光还原剂,使用大功率光化学灯照射硝酸铀酰溶液,每天可生产10—15磅四价铀。J.T.Bell等^[2-4]应用乙醇作光还原剂,在氩离子激光照射下,研究了硫酸和高氯酸体系中铀(VI)的还原行为以及各种条件下的量子产额,提出了光化学还原反应机理的一些假设。Г.Н.Киреева等^[5]用宽带光照射硝酸铀酰溶液,测定了U(IV)的产额和乙醇浓度、温度等的关系。郑成法等^[6]以氩-镉激光器的4416Å光照硝酸铀酰-乙醇溶液,研究了硝酸、乙醇和铀酰离子浓度对反应速率的影响。陆志仁等^[7]用与硝酸铀酰吸收光谱匹配较好的镓灯为光源,研究了几种还原剂光化还原U(VI)的能力。

本工作采用氩离子激光器的4880Å单色光照射UO₂(NO₃)₂-C₂H₅OH-HNO₃溶液体系,研究了铀酰离子的光化还原作用。本文就光照时间、激光功率、反应温度、硝酸铀酰浓度、乙醇浓度和硝酸浓度对表观量子产额的影响进行了研究,并初步讨论了影响量子产额的诸因素以及可能存在的反应机制。

1982年9月8日收到。

实 验 部 分

样品配制 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-HNO}_3$ 溶液均由分析纯试剂和去离子水配制而成。为了观察在驱氧情况下的光化还原反应,光照前一些样品预先用氮气鼓泡,并在氮气氛中光照。有时在对照组样品中加入氨磺酸,以抑制亚硝酸的影响。

激发光源 使用国产360型氩离子激光器(南京电子管厂),棱镜分频,采用4880 Å 单色光照射。除注明外,大部分实验选定功率为0.50瓦。

U(IV)的测量 以U(IV)的特征吸收波长6470 Å,用VSU2-G光栅型分光光度计(东德)测定还原产生的U(IV)的吸光度,并应用事先测绘的相应条件的标准曲线,求出U(IV)的量。溶液各组分浓度和溶液温度的变化均对U(IV)的摩尔消光系数 ϵ 有较大的影响,因而测制 ϵ 随各种条件变化的标准曲线是很重要的。

没有光照时,乙醇对铀酰离子并无可觉察的还原作用。例如在0.01M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0.5~1.0M HNO_3 的溶液中,虽有乙醇存在,在避光条件下(室温),100小时内未观察到U(IV)的产生。

光照条件 氩离子激光器经棱镜分频输出的4880 Å 单色光,其光束照射到反应池样品液中。用JG-3型功率计(上海燎原电器厂)读取激光束的功率值。反应池放在避光的恒温夹套内,由恒温槽供给恒温水。光照过程中定时搅拌。

荧光测量 使用Hitachi MPF-2A型(日本)荧光分光光度计,激发光波长4100 Å,荧光波长5100 Å。

结 果 与 讨 论

光化学反应过程中,量子产额 ϕ 是衡量光利用效率的重要参数。其定义为:

$$\phi = \frac{\text{光化学还原反应产生的U(IV)摩尔数}}{\text{U(VI)吸收光子的爱因斯坦数}}$$

根据文献[2]的公式,引入本实验各项常数后,量子产额的公式可写成:

$$\phi = 1.79 \times 10^3 \times \frac{C_4}{Wt(1-T)_0}$$

式中 C_4 为生成的U(IV)摩尔浓度, W 为激光功率(瓦), t 为光照时间(秒), $(1-T)_0$ 为U(VI)吸光的校正因子。

光照时间与生成的U(IV)量 光照时间与生成U(IV)量的关系见图1。当光照时间在15分钟以内,还原生成的U(IV)量与光照时间近似呈线性关系,由此直线段计算的U(IV)生成速率约为0.3毫克/分。光照时间延长,该线弯曲,生成速率减慢。这是由于U(IV)增多,U(VI)吸光相对减少所致。

激光功率与生成的U(IV)量 选取4880 Å 激光的0.25、0.37、0.50及0.80瓦四种功率进行照射实验,四组实验结果见图2。由图可见,其它因素相同的条件下,激光功率的提高使U(IV)的产率增加。

乙醇浓度对量子产额的影响 $[\text{HNO}_3]=0.50$ 和 $1.5M$ 条件下分别测定了乙醇浓度变化

对光化还原U(V)-U(IV)量子产额的影响(图3)。

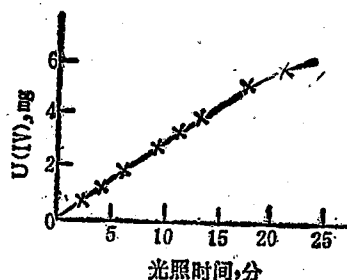


图1 光照时间与生成U(IV)量的关系
条件: $[\text{HNO}_3]=0.50\text{M}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=1.5\text{M}$;
 $[\text{UO}_2^{2+}]=0.01\text{M}$; $T=25^\circ\text{C}$ 。

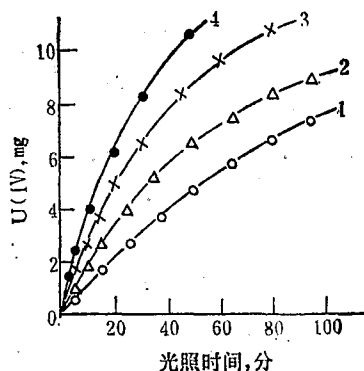


图2 不同功率下光照时间与生成U(IV)量的关系
条件: $[\text{HNO}_3]=1.5\text{M}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=0.50\text{M}$,
 $[\text{UO}_2^{2+}]=0.01\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$; 1—0.25瓦;
2—0.37瓦; 3—0.50瓦; 4—0.90瓦。

由图3可知,随着乙醇浓度逐渐增大,量子产额 ϕ 起初迅速增加,当乙醇浓度达到一定值后, ϕ 趋于水平。由此推测,乙醇浓度低时,存在乙醇对激发态铀酰离子的去激和激发态铀酰离子其它去激过程之间的竞争。当乙醇浓度达到一定值后,乙醇对激发态铀酰离子的去激作用是主要的,此时量子产额的增加就不明显。从乙醇浓度对激发态 UO_2^{2+} 荧光猝灭的影响看出(图4),当 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]>0.5\text{M}$,荧光猝灭接近完全而此时图3上的量子产额趋于饱和。由此可见 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ 变化对激发态铀酰离子荧光猝灭和对U(IV)量子产额的影响,就其基本趋势来说是一致的。

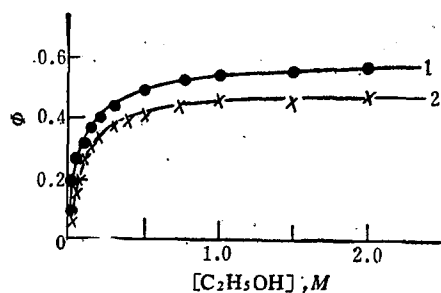


图3 乙醇浓度对量子产额的影响
条件: $[\text{UO}_2^{2+}]=0.01\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=15\text{分}$;
 $[\text{HNO}_3]$: 1—0.5M, 2—1.5M。

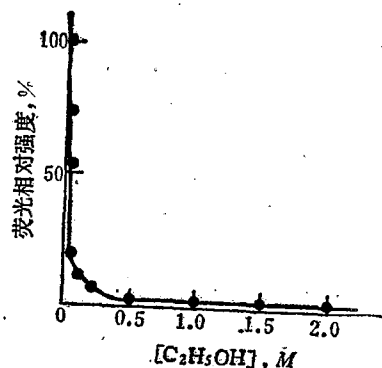


图4 乙醇浓度对 $(\text{UO}_2^{2+})^*$ 荧光猝灭的影响
条件: $[\text{UO}_2^{2+}]=0.01\text{M}$, $[\text{HNO}_3]=0.50\text{M}$ 。

铀酰离子浓度对量子产额的影响 铀酰离子浓度对U(IV)量子产额的影响如图5所示。A为空气氛中的结果, B为氮气氛并加入氨磺酸的对照结果。在所选的铀酰离子浓度范围内,随 $[\text{UO}_2^{2+}]$ 增减, ϕ 基本不变,空气氛或氮气氛的结果都是如此。但是氮气氛的量子产额比空气氛的要高,这是由于驱氧后的U(IV)不易被氧化的缘故。

硝酸浓度对量子产额的影响 硝酸介质中 U(VI) 的光还原作用与硝酸浓度直接有关^[1,6]。我们选取不同的 HNO₃ 浓度, 分别在空气氛和氮气氛中, 并加入氨基磺酸(HSA)作为对照, 按三组样品进行光照实验。图 6 表明在空气氛中, ϕ 随酸度增加而变大, 当 HNO₃ 浓度为 0.5M 左右达到最高值, HNO₃ 浓度继续提高则 ϕ 迅速下降。同时, 当样品经氮气驱氧并保持在氮气氛中光化还原时, 此条件下的 ϕ 与 HNO₃ 浓度关系曲线 B 与 A 相比较, 当 [HNO₃] 大于 1.0M 时, 两组实验结果基本一致, 但在低酸度 (<0.6M HNO₃) 区 B 线的 ϕ 更高。这表明, 低酸度区 A 线量子产额 ϕ 偏低是周围的空气以及溶解在样品溶液中的氧对 U(IV) 氧化的结果。在较高酸度下, 随 [HNO₃] 增加 ϕ 很快下降, 显然这不能用氧引起的 U(IV) 氧化来解释。光解后溶液经分析, 测得的 [NO₂⁻] (分析方法同文献[10]) 如图 6 的 D 线所示。可以看出, 随着 [HNO₃] 增加, 光解后产生的 HNO₂ 也随之增加。HNO₂ 的存在显然不利于 U(IV) 的形成, 因而 ϕ 迅速下降。当在体系中加入氨基磺酸抑制 HNO₂ 的生成时, ϕ 明显提高, 而在 [HNO₃] 大于 1.5M 时 ϕ 基本上在 0.5 左右。

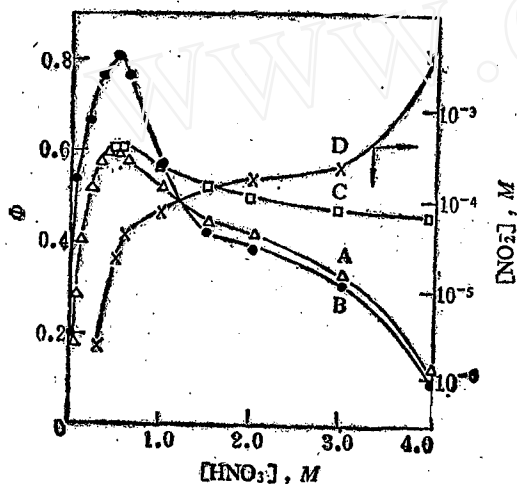


图 6 硝酸浓度对量子产额的关系

条件: [UO₂²⁺]=0.01M, [C₂H₅OH]=1.5M, T=25℃, t=15分; A——空气氛中照射; B——样品用氮气驱氧并在氮气氛中照射; C——样品中加入 HSA 并在空气氛中照射; D——[NO₂⁻] 分析结果。

温度对量子产额的影响 据一些文献^[3,5,6,8] 报道, 铀酰离子光化还原时, 温度对量子产额的影响随体系和光照条件而变化。J. T. Bell 等^[3] 在硫酸体系乙醇作用下的铀酰离子光还原实验中观察了温度对量子产额的影响。Г. Н. Киреева 等在硝酸体系乙醇光还原 U(VI) 的实验中得到的结果是随温度上升量子产额下降, 但未解释下降的原因^[5]。关于甲醛光还原 UO₂(NO₃)₂ 的工作中也有类似的结果^[6], 作者认为这是由于温度上升时激发态的铀酰离子去激的几率增加了。

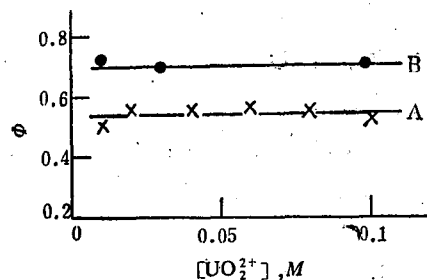


图 5 铀酰离子浓度对量子产额的影响

条件: [HNO₃]=0.50M, [C₂H₅OH]=1.5M, t=15分。

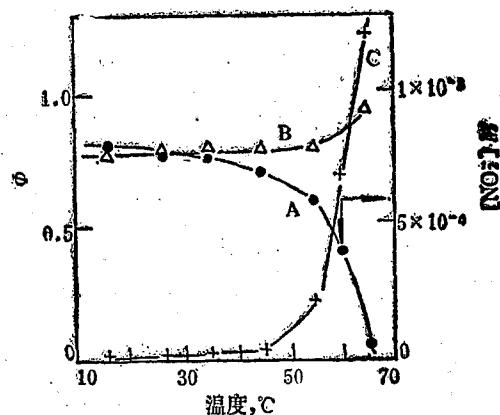


图 7 温度对量子产额的影响

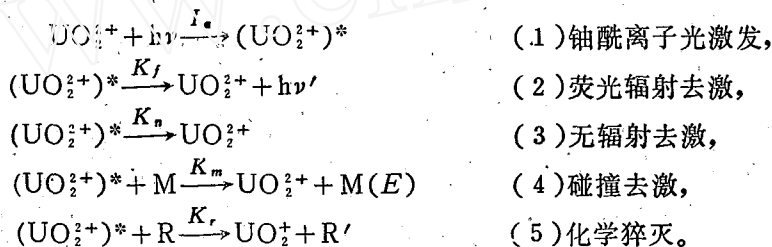
条件: [UO₂²⁺]=0.01M, [C₂H₅OH]=1.5M, [HNO₃]=0.50M, 氮气氛, t=15分; A——未加 HSA 的结果; B——加 HSA 的结果; C——[NO₂⁻] 分析结果。

我们在氮气中,观察了温度对量子产额的影响(见图7)。当温度在16~45°C范围内量子产额虽有降低,但下降幅度较小。当温度 $\geq 55^\circ\text{C}$ 时,量子产额急剧降低。 $[\text{NO}_2^-]$ 分析结果(图7中C线)表明,温度 $\geq 55^\circ\text{C}$ 时 ϕ 的很快下降与溶液中 $[\text{NO}_2^-]$ 的剧增直接有关,这可能是相同的 HNO_3 浓度下,提高温度加速了 HNO_2 的生成。这同样从加氨磺酸的对照实验结果中得到证明(图7中B线)。加HSA的条件下,即使温度 $\geq 55^\circ\text{C}$,量子产额也未见降低(65°C时的量子产额略高,其原因尚不清楚)。

可能的反应历程的讨论 硝酸-乙醇体系光化还原U(VI)的历程比较复杂。通常情况下计算量子产额所依据的U(IV)浓度是一个表观值,它是由U(VI)或U(V)光化学(或者热化学)还原到U(IV)以及U(IV)再氧化的综合结果。硝酸介质中在各种氧化还原因素和光的作用下,这些因素的变化都在不同程度上影响U(IV)的表观量子产额。为了探讨还原生成U(IV)的光化反应的历程,应尽可能排除不利于U(IV)生成的其它反应。

在硝酸浓度对量子产额关系的图6中,我们选用曲线B和曲线C分别作为低酸度区($< 0.5\text{M HNO}_3$)和较高酸度区($> 1.0\text{M HNO}_3$)讨论的依据,因为在低酸度区排除了介质中和环境气氛的氧对 ϕ 的影响,在较高酸度区排除了光解过程中产生的 HNO_2 对 ϕ 的影响。

曲线C表明,当 $[\text{HNO}_3] > 1.0\text{M}$ 时,量子产额在0.5左右,估计这是由于光还原生成的U(V)在较高酸度下立即发生歧化反应,生成U(IV)和U(VI)。假定光对铀酰离子的作用过程可表示为:



I_a 为单位时间 UO_2^{2+} 吸收光的爱因斯坦数, K_f 、 K_n 、 K_m 、 K_r 为相应反应的速率常数。R为光还原剂。M为除R以外使 $(\text{UO}_2^{2+})^*$ 去激的物质。

根据上述诸反应式,可写成

$$\frac{d[\text{U(V)}^*]}{dt} = I_a - K_f[\text{U(V)}^*] - K_n[\text{U(V)}^*] - K_m[\text{U(V)}^*][\text{M}] - K_r[\text{U(V)}^*][\text{R}] \quad (6)$$

当达到稳态平衡时,则

$$\frac{d[\text{U(V)}^*]}{dt} = 0$$

于是式(6)可化为

$$[\text{U(V)}^*] = \frac{I_a}{K_f + K_n + K_m[\text{M}] + K_r[\text{R}]} \quad (7)$$

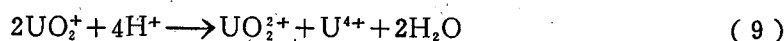
由式(5)知

$$\left(\frac{d[\text{U(V)}]}{dt}\right)_{\text{生成}} = K_r[\text{U(V)}^*][\text{R}]$$

式(7)代入,得

$$\left(\frac{d[U(V)]}{dt}\right)_{\text{生成}} = \frac{K_f I_0 [R]}{K_f + K_n + K_m [M] + K_r [R]} \quad (8)$$

由于此时 $[HNO_3] > 1.0M$, 生成的 UO_2^+ 随即按下式歧化



可知

$$\frac{d[U(V)]}{dt} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[U(V)]}{dt}\right)_{\text{歧化}} \quad (10)$$

达到稳态平衡时生成 $U(V)$ 的速度与 $U(V)$ 歧化速度相等, 即

$$\left(\frac{d[U(V)]}{dt}\right)_{\text{生成}} = -\left(\frac{d[U(V)]}{dt}\right)_{\text{歧化}} \quad (11)$$

将式(8)、(11)代入(10):

$$\frac{d[U(V)]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{K_f I_0 [R]}{K_f + K_n + K_m [M] + K_r [R]} \quad (12)$$

按量子产额定义

$$\phi = \frac{d[U(V)]}{I_0}$$

以式(12)代入后

$$\phi = \frac{1}{2} \frac{K_f [R]}{K_f + K_n + K_m [M] + K_r [R]} \quad (13)$$

亦即

$$\frac{1}{\phi} = \frac{2(K_f + K_n + K_m [M])}{K_f} \frac{1}{[R]} + 2 \quad (14)$$

当光照射样品溶液的酸度与 UO_2^{2+} 浓度一定时, $(K_f + K_n + K_m [M])/K_f$ 为常数,

$$\frac{1}{\phi} = K \cdot \frac{1}{[R]} + 2$$

即 $1/\phi \sim 1/[R]$ 作图应呈直线, 且其截距为 2。我们固定 $[UO_2^{2+}] = 0.01M$, $[HNO_3] = 1.5M$, 改变乙醇浓度, 测得了 ϕ 值, 以实验值的 $1/\phi \sim 1/[C_2H_5OH]$ 作图, 其结果比较好地符合上述推算 (见图 8)。

由低酸度区 ($\leq 0.5M HNO_3$) 的曲线 B (图 6) 可知, 最高的量子产额接近 0.8, 比 0.5 高得多, 这显然不能按上述 $U(V)$ 歧化的机制来解释。

我们知道, $U(V)$ 的歧化速度随酸度增加而迅速增大, 酸度愈低, $U(V)$ 相对愈稳定。我们在光照低酸体系的样品时测得的铀的吸收谱表明, 除了在 6400 \AA 附近有 $U(V)$ 的特征吸收峰外, 在 7400 \AA 附近还有一个吸收峰, 它与文献报道^[9] 的 $U(V)$ 特征吸收峰是一致的。这说明在低酸体系中光化还原 $U(VI)$ 时 $U(V)$ 能比较稳定地存在, 于是 $U(V)$ 就有可能继续吸收光子还原成 $U(IV)$ 。在计算量子产额时, 由于只考虑 $U(VI)$ 吸收的光子数, 反应过程中产生的 $U(V)$ 所吸收的光子数是无法考虑的, 因而低酸度区的量子产额出现了比 0.5 还高的情况。

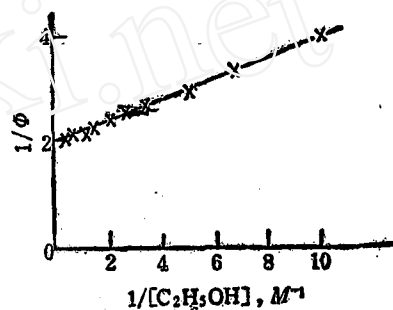


图 8 $1/\phi \sim 1/[C_2H_5OH]$ 关系图

条件: $[UO_2^{2+}] = 0.01M$, $[HNO_3] = 1.5M$, $T = 25^\circ C$ 。

参 考 文 献

- [1] J. L. Carroll et al., HW-70543 (1961).
 [2] J. T. Bell, S. R. Buxton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1575 (1974).
 [3] J. T. Bell, S. R. Buxton, *ibid*, **37**, 1469 (1975).
 [4] J. T. Bell, M. R. Billings, *ibid*, **37**, 2529 (1975).
 [5] Г. Н. Киреева и др., *ЖФХ*, **46** (4), 919 (1972).
 [6] 郑成法等, *应用激光*, **2** (3), 40 (1982).
 [7] 陆志仁等, *核化学与放射化学*, **4** (3), 161 (1982).
 [8] Г. Н. Киреева, В. И. Савельева, *Радиохимия*, **14** (3), 401 (1972).
 [9] T. W. Newton, F. V. Baker, *Inorg. Chem.*, **4** (8), 1166 (1965).
 [10] American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th ed., Washington, 1976.

STUDIES ON THE PHOTOCHEMISTRY OF URANYL ION

I. PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF U(VI)

IN $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-HNO}_3$ SYSTEM

WITH IRRADIATION OF AN ARGON ION LASER

XU HONGGUI HU JINXIN ZHANG XIANYE

DUAN YUNFU ZHANG RUICHANG

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

ABSTRACT

Photochemical reduction of uranyl ion by ethanol is investigated using an argon ion laser at wave-length 4880 Å. The effects of concentrations of ethanol, nitric acid, uranyl ion and of the temperature on apparent quantum yield of U (IV) formed are studied. When the deoxygenated sample-solution [0.01M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-1.5M C}_2\text{H}_5\text{OH-0.5M HNO}_3$] is irradiated in nitrogen atmosphere, the maximum quantum yield ϕ reaches nearly 0.8. As $[\text{HNO}_3]$ 1.0M, ϕ decreases with the increase of nitric acid concentration because of the formation of nitrous acid. Experimental results in systems with the presence and absence of sulfamic acid as a suppressor of nitrous acid are obtained. A preliminary discussion is made on the possible mechanism of the photochemical reduction.

Key words Uranyl ion, Ethanol, Photochemical reduction, Quantum yield, Possible reaction mechanism, Disproportionation.