

文章编号: 0253-9950(2005)02-0070-05

# 碱性条件下 Sn( ) 还原 $TcO_4^-$ 的动力学研究

刘德军, 范显华, 姚 军

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 为了解在碱性介质中 Sn( ) 还原  $TcO_4^-$  的动力学性质, 用萃取法和液闪计数法研究了  $TcO_4^-$ , Sn( ),  $OH^-$  浓度和温度对 Sn( ) 还原  $TcO_4^-$  反应速率的影响。结果表明,  $TcO_4^-$  被 Sn( ) 还原为  $Tc( )$ , Sn( ) 与  $TcO_4^-$  发生氧化还原反应的计量式可表示为:  $3Sn( ) + 2Tc( ) \rightarrow 3Sn( ) + 2Tc( )$ 。在碱性介质中, Sn( ) 还原  $TcO_4^-$  的化学反应速率方程为:  $-dc(TcO_4^-)/dt = kc(TcO_4^-)c^{0.478}(OH^-)c^{0.629}(Sn( ))$ , 反应的活化能  $E_a = 29.08$  kJ/mol。

**关键词:**  $TcO_4^-$ ; Sn( ); 萃取; 化学动力学

**中图分类号:** O611.3; O614.712 **文献标识码:** A

裂变产物<sup>99</sup>Tc 是高放废物中主要放射性核素之一, 由于它的半衰期长 ( $T_{1/2} = 2.1 \times 10^5$  a), 化学性质复杂, 因此, <sup>99</sup>Tc 在地质环境中的行为就成为人们关注的热点之一<sup>[1-4]</sup>。<sup>99</sup>Tc 通常以  $TcO_4^-$  形式存在于水溶液中, 对<sup>99</sup>Tc 的研究主要集中在 PUREX 流程中的氧化还原动力学方面<sup>[5,6]</sup>。而放射性废物地质处置的介质多为碱性介质, 目前研究较多的是钨在碱性介质的地质环境中迁移时的吸附机理问题<sup>[7,8]</sup>, 而对<sup>99</sup>Tc 的氧化还原行为研究少见报道。为考察钨在碱性介质中的氧化还原行为, 本文用萃取法和液闪计数法, 研究碱性条件下  $TcO_4^-$  被 Sn( ) 还原后的产物价态以及 Sn( ) 还原  $TcO_4^-$  的动力学行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$NH_4TcO_4$ , 溶解在 0.1 mol/L  $NH_4OH$  溶液中, 放射性浓度为 20.35 MBq/mL, 英国 Amersham 公司提供; 1,4-双-(5-苯基噁唑-2)苯 (POPOP), 闪烁纯, 2,5-二苯基噁唑 (PPO), 闪烁纯, 均为上海试剂一厂产品; 二氧六环, 分析纯, 氯仿, 分析纯, 均为北京益利精细化学品有限公司产品; 萘, 分析纯, 北京化工厂产品; 四苯砷氯, 分析纯, 氯化亚锡, 分析纯, 均为北京化学试剂公司产品。

闪烁液的配制: 取 30 g PPO, 3 g POPOP, 500 g 萘, 用二氧六环溶解后稀释至 5 L。

### 1.2 仪器与设备

HZQ-C 型恒温空气浴振荡器, 哈尔滨市东联电子开发技术有限公司产品; 超低本底液闪谱仪, 本底计数为  $1.59 \text{ min}^{-1}$ , 芬兰 Wallac 公司产品; HI2930 pH 电极, pH301 实验室专用酸度/离子/氧化还原/温度计, 意大利 HANNA 公司产品; TOMY RD-20 型全自动冷却离心机, 日本 TOMY 精工株式会社产品; 低氧工作箱, 自制, 箱中氧含量低于  $5 \times 10^{-6}$  mol/mol。

### 1.3 实验方法

在低氧工作箱中, 向含  $TcO_4^-$  并已调 pH (用 0.1 mol/L NaOH 调节) 的二次蒸馏水中加入一定量的 Sn( ), 将反应体系置于恒温 ( $20 \pm 1$ ) 振荡器中振荡一定时间, 离心后取 2 mL 上层清液于 2 mL 0.05 mol/L 的四苯砷氯-氯仿溶液中, 手摇 1 min (实验表明 1 min 内即可完全萃取  $TcO_4^-$ ), 在离心机上离心 ( $15\ 000 \text{ r/min}$ ) 30 min, 取 1 mL 有机相于 20 mL 液闪瓶中, 加入 8 mL 闪烁液, 在超低本底液闪谱仪上测量 60 min, 求得反应后剩余  $TcO_4^-$  的浓度。根据反应过程中  $TcO_4^-$  浓度随时间的变化, 求得动力学数据。除温度影响实验外, 其它实验均在 20 下进行。

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-05-10

作者简介: 刘德军 (1973 →), 男, 山东省宁津县人, 博士, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业。

## 2 结果和讨论

### 2.1 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被 Sn(II) 还原后产物价态的确定

将适量 Sn(II) 加入到含一定量 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、pH = 9.7 的二次蒸馏水溶液中,在振荡器中振荡 20 d,离心 (20 000 r/min) 30 min 后取 2 mL 上层清液于 2 mL 0.05 mol/L 的四苯砷氯-氯仿溶液中,萃取离心后取 1 mL 有机相进行液闪测量,求得参加反应 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的量(摩尔),并将此对 Sn(II) 的加入量作图,结果示于图 1。由图 1 看出,体系中被

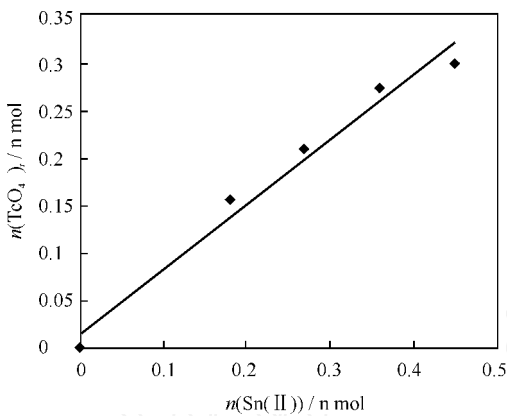


图 1 参加反应 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的量与加入 Sn(II) 量的关系

Fig. 1 Relationship of the reacted amount of TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and added amount of Sn(II)

还原掉的 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的量(摩尔)与 Sn(II) 的加入量呈直线关系 ( $r = 0.988$ ),斜率约为 2/3。由于 Sn(II) 在反应过程中被氧化为 Sn(IV),因此 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被还原为 Tc(IV),即 Sn(II) 与 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生氧化还原反应的化学计量式可表示为:



### 2.2 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度随时间的变化

实验分别考察了 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Sn(II) 以及 OH<sup>-</sup> 初始浓度不同时,溶液中 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的即时浓度随时间  $t$  的变化,结果示于图 2~4。

### 2.3 反应级数的求算

对于本反应体系,由反应速率方程的一般形式可知:

$$- \frac{dc(\text{TcO}_4^{2-})}{dt} = kc^a(\text{TcO}_4^{2-})c^b(\text{OH}^-)c^c(\text{Sn(II)}) \quad (1)$$

令各反应物的即时浓度分别表示为  $c(\text{TcO}_4^{2-}) = c_1$ ,  $c(\text{OH}^-) = c_2$  和  $c(\text{Sn(II)}) = c_3$ , 则式(1)可表示为:

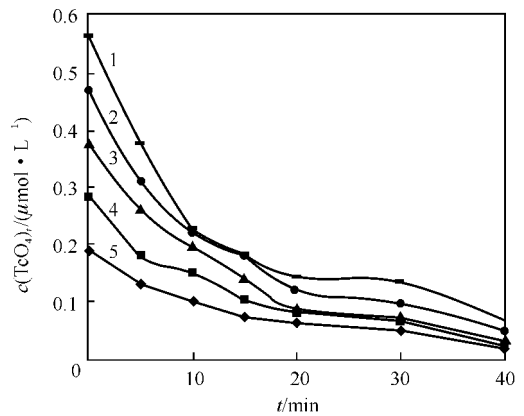


图 2 初始 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度不同时, 即时 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and time at different initial TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration  
pH = 10.0,  $c(\text{Sn(II)}) = 50 \mu\text{mol/L}$ ;  
 $c(\text{TcO}_4^{2-})_{(a,0)}$ : 1—0.6  $\mu\text{mol/L}$ , 2—0.5  $\mu\text{mol/L}$ ,  
3—0.4  $\mu\text{mol/L}$ , 4—0.3  $\mu\text{mol/L}$ , 5—0.2  $\mu\text{mol/L}$

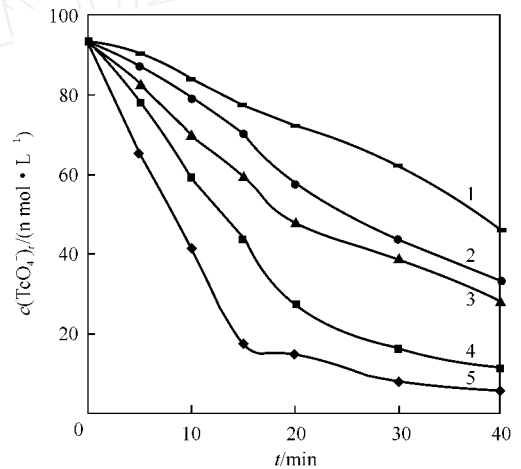


图 3 OH<sup>-</sup> 浓度不同时 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度与时间的关系

Fig. 3 Relationship between TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and time at different OH<sup>-</sup> concentration  
 $c(\text{Sn(II)}) = 20 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{TcO}_4^{2-})_{(a,0)} = 0.1 \mu\text{mol/L}$ ;  
1—pH = 10.3, 2—pH = 10.0, 3—pH = 9.7,  
4—pH = 9.3, 5—pH = 9.0

$$- \frac{dc_1}{dt} = kc_1^a c_2^b c_3^c \quad (2)$$

令各反应物的初始浓度分别表示为  $c(\text{TcO}_4^{2-})_0 = c_{1,0}$ ,  $c(\text{OH}^-)_0 = c_{2,0}$  和  $c(\text{Sn(II)})_0 = c_{3,0}$ , 由于实验中初始 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度很低,OH<sup>-</sup> 和 Sn(II) 的初始浓度比 TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度高约两个数量级,因此参与氧化还原反应的 OH<sup>-</sup> 和 Sn(II) 的消耗量可以忽略不计。在求反应级数时,TcO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度为其即时浓度,而 OH<sup>-</sup> 和 Sn(II) 的初始浓度即可

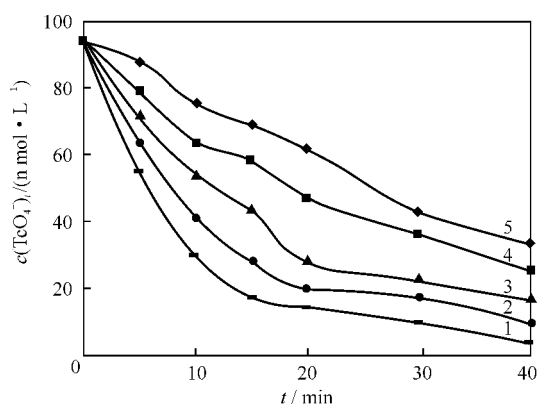


图 4 Sn( ) 浓度不同时,  $\text{TcO}_4^-$  浓度与时间的关系

Fig. 4 Relationship between  $\text{TcO}_4^-$  concentration and time at different Sn( ) concentration

$\text{pH} = 10.0$ ,  $c(\text{TcO}_4^-)_{(a,0)} = 0.1 \mu\text{mol/L}$ ;  
 $c(\text{Sn}(\text{II}))_0$ : 1—100  $\mu\text{mol/L}$ , 2—80  $\mu\text{mol/L}$ ,  
 3—60  $\mu\text{mol/L}$ , 4—40  $\mu\text{mol/L}$ , 5—20  $\mu\text{mol/L}$

认为是它们的即时浓度,即  $c_2 = c_{2,0}$ ,  $c_3 = c_{3,0}$ 。在式(1)或(2)中,固定其中任意两项的浓度,就可求得第三项的反应级数。

**2.3.1  $\text{TcO}_4^-$  反应级数的求算** 反应中固定  $\text{OH}^-$  浓度 ( $\text{pH} = 10$ ) 和  $\text{Sn}(\text{II})$  浓度 ( $50 \mu\text{mol/L}$ ), 改变  $\text{TcO}_4^-$  的初始浓度。若该反应对  $\text{TcO}_4^-$  为一级反应,即  $a = 1$ , 令  $k_1 = k c_{2,0}^b c_{3,0}$ , 则

$$-dc_1/dt = k_1 c_1,$$

$$c_1 = c_{1,0} e^{-k_1 t},$$

以  $\ln(c_{1,0}/c_1)$  对  $t$  作图,斜率即为  $k_1$ 。若该反应对  $\text{TcO}_4^-$  不为一级反应,即  $a \neq 1$ , 令  $k_1 = k c_{2,0}^b c_{3,0}$ , 则

$$-dc_1/dt = k_1 c_1^a,$$

$$c_1^{1-a}/(1-a) = -k_1 t + c,$$

$$c = c_{1,0}^{1-a}/(1-a),$$

即  $c_{1,0}^{1-a}/(1-a) - c_1^{1-a}/(1-a) = k_1 t$ ,

$$c_{1,0}^{1-a} - c_1^{1-a} = k_1 (1-a) t,$$

故  $\frac{c_1}{c_{1,0}} = \left[ 1 - \frac{k_1 (1-a)}{c_{1,0}^{1-a}} t \right]^{\frac{1}{1-a}}$  (3)

根据实验结果用非线性最小二乘法对式(3)作参数估计,进行拟合,可直接求得  $a$  和  $k_1$ 。数据处理的结果表明,以  $\ln(c_{1,0}/c_1)$  对  $t$  作图得到一条直线 ( $r = 0.985$ ), 如图 5 所示。直线的斜率  $k_1 = 0.053$ , 因此该反应对  $\text{TcO}_4^-$  为一级反应 ( $a = 1$ )。

**2.3.2  $\text{OH}^-$  和  $\text{Sn}(\text{II})$  反应级数的求算** 由于  $k_1 = k c_{2,0}^b c_{3,0} = k_2 c_{2,0}^b$ , 其中  $k_2 = k c_{3,0}$ , 固定  $\text{TcO}_4^-$  浓度  $c_{1,0}$  和  $\text{Sn}(\text{II})$  浓度  $c_{3,0}$ , 改变  $\text{OH}^-$  的初始浓

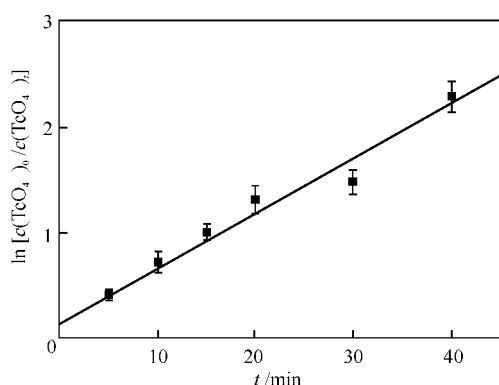


图 5  $\text{TcO}_4^-$  反应级数的求算

Fig. 5 Calculation of the reaction order of  $\text{TcO}_4^-$   
 $\text{pH} = 10$ ,  $c(\text{Sn}(\text{II}))_0 = 50 \mu\text{mol/L}$

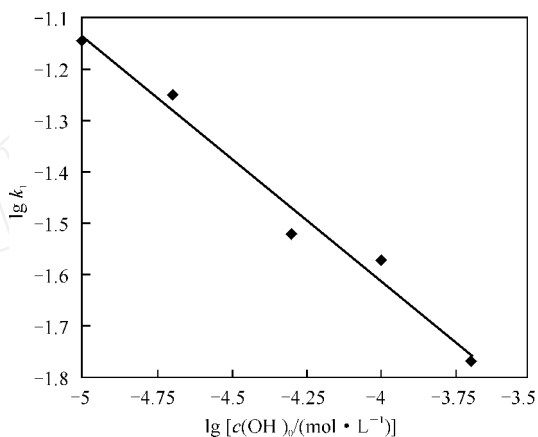


图 6  $\text{OH}^-$  反应级数的求算

Fig. 6 Calculation of the reaction order of  $\text{OH}^-$   
 $c(\text{TcO}_4^-)_0 = 0.1 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{Sn}(\text{II}))_0 = 20 \mu\text{mol/L}$

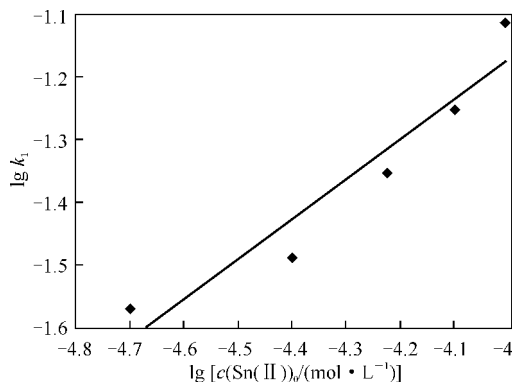


图 7  $\text{Sn}(\text{II})$  反应级数的求算

Fig. 7 Calculation of the reaction order of  $\text{Sn}(\text{II})$   
 $c(\text{TcO}_4^-)_0 = 0.1 \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{pH} = 10$

度  $c_{2,0}$  求得  $k_1$ , 以  $\lg k_1$  对  $\lg c_{2,0}$  作图得到一条直线, 所得斜率  $b$  即为  $\text{OH}^-$  的反应级数。数据处理结果表明,  $\lg k_1$  与  $\lg c_{2,0}$  呈线性关系 ( $r = 0.990$ ),

如图 6 所示,  $b = -0.478$ 。同理, 固定 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 浓度  $c_{1,0}$  和 OH<sup>-</sup> 浓度  $c_{2,0}$ , 改变 Sn( ) 的初始浓度  $c_{3,0}$  求得  $k_1$ , 以  $\lg k_1$  对  $\lg c_{3,0}$  作图得到一条直线, 所得直线的斜率  $c$  即为 Sn( ) 的反应级数。数据处理结果表明  $\lg k_1$  和  $\lg c_{3,0}$  呈线性关系 ( $r = 0.956$ ), 如图 7 所示,  $c = 0.629$ 。

2.4 反应速率常数的求算

由以上计算结果可以得到反应速率方程为:

$$-dc(\text{TcO}_4^-)/dt = kc(\text{TcO}_4^-)c^{0.478}(\text{OH}^-) \cdot c^{0.629}(\text{Sn}(\ ))。$$

对于所有的实验数据, 均可用下式表示:

$$k = \frac{k_1}{c_{2,0}^b c_{3,0}^c}$$

则 20 时该反应的平均速率常数为:

$$k = 0.288 (\text{L/mol})^{-1.15} \cdot \text{min}^{-1} = 4.79 \times 10^{-3} (\text{L/mol})^{-1.15} \cdot \text{s}^{-1}。$$

标准偏差为:

$$s = 6.39 \times 10^{-4} (\text{L/mol})^{-1.15} \cdot \text{s}^{-1}$$

相对标准偏差为:

$$s/k = \frac{6.39 \times 10^{-4} (\text{L/mol})^{-1.15} \cdot \text{s}^{-1}}{4.79 \times 10^{-3} (\text{L/mol})^{-1.15} \cdot \text{s}^{-1}} = 13.34 \%$$

2.5 温度对反应速率的影响

在  $T = 288 \sim 308 \text{ K}$  的条件下研究了温度对 Sn( ) 还原 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的反应速率常数的影响, 实验结果示于图 8。

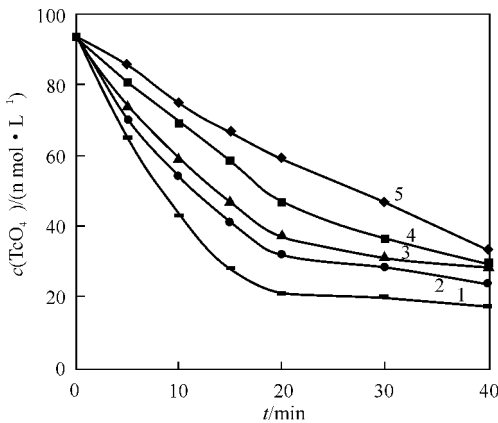


图 8 温度不同时 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的浓度与时间的关系

Fig. 8 Relationship between TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> concentration and time at different temperature

$c(\text{Sn}(\ )) = 20 \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{pH} = 9.7$ ,

$c(\text{TcO}_4^-)_{(a,0)} = 0.1 \mu\text{mol/L}$ ;

$T: 1$ —308 K,  $2$ —303 K,

$3$ —298 K,  $4$ —293 K,  $5$ —288 K

由于该反应为一级反应, 即  $-dc_1/dt = k_1 c_1$ , 根据不同温度下的实验数据, 以  $\ln(c_{1,0}/c_1)$  对  $t$  作图, 得斜率  $k_1$ , 不同温度下的反应速率常数即可通过  $k = \frac{k_1}{c_{2,0}^b c_{3,0}^c}$  求得。以  $\lg k$  对  $1/T$  作图并示于图 9。

从图 9 可看出,  $\lg k$  与  $1/T$  呈线性关系 ( $r = 0.982$ ), 由 Arrhenius 规律:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  或  $\lg k = \lg A - E_a/(2.303RT)$  并根据直线的斜率(斜率为  $-1519$ )可求得该反应体系的活化能  $E_a$ :

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \times 1519 = 29.08 (\text{kJ/mol})。$$

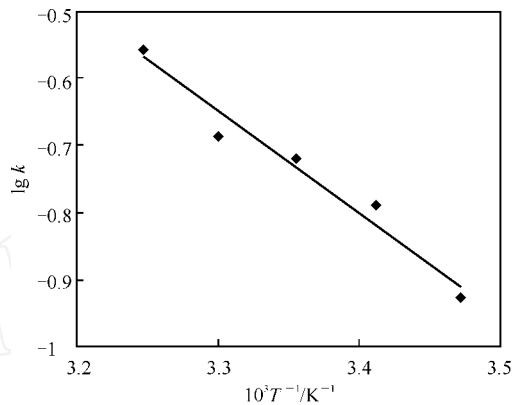
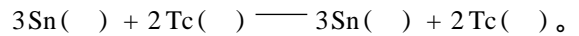


图 9 反应速率常数与温度的关系

Fig. 9 Relationship between reaction rate constant and temperature

3 结 论

(1) 在  $\text{pH} = 9.7$  的二次蒸馏水介质中, TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 可被 Sn( ) 还原为 Tc( )。Sn( ) 与 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 发生氧化还原反应的计量式可表示为:



(2) 碱性介质中, Sn( ) 还原 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的化学反应速率方程为:

$$-dc(\text{TcO}_4^-)/dt = kc(\text{TcO}_4^-)c^{0.478}(\text{OH}^-) \cdot c^{0.629}(\text{Sn}(\ ))，$$

该反应的活化能  $E_a = 29.08 \text{ kJ/mol}$ 。

参考文献:

[1] Byegaard J, Albinsson Y, Skarnemark G, et al. Field and Laboratory Studies of the Reduction and Sorption of Technetium( ) [J]. Radiochim Acta, 1992, 58/59(2): 239 ~ 244.

[2] Beasley T M, Lorz H V. A Review of the Biological and Geochemical Behaviour of Technetium in the Marine Environment [J]. J Environ Radioact, 1986, 3(1): 1 ~ 22.

- [3] Meyer R E, Arnold W D, Case F I, et al. Solubilities of Tc( ) Oxides[J]. *Radiochim Acta*, 1991, 55(1) :11 ~ 18.
- [4] Albinsson Y, Christiansen S B. Transport of Actinides and Tc through a Bentonite Backfill Containing Small Quantities of Iron or Copper[J]. *Radiochim Acta*, 1991, 52/53(1) : 283 ~ 286.
- [5] Garraway J, Wilson P D. The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid[J]. *J Less-Common Met*, 1984, 97:191 ~ 203.
- [6] 贾永芬,张丕祿,王方定,等. 盐酸介质中二价铁还原高锝酸盐的动力学研究[J]. *原子能科学技术*, 1988,32(suppl.) :130 ~ 135.
- [7] Torstenfelt B. Migration of the Fission Products Strontium, Technetium, Iodine and Cesium in Clay [J]. *Radiochim Acta*, 1986, 39(2) : 97 ~ 104.
- [8] Cui D, Eriksen T. Reactive Transport of Sr, Cs and Tc through a Column Packed with Fracture-filling Material[J]. *Radiochim Acta*, 1988, 82(3) : 287 ~ 292.

## Reduction Kinetics of $\text{TcO}_4^-$ by $\text{Sn}(\text{II})$ in Basic Medium

LIU De-jun, FAN Xian-hua, YAO Jun

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

**Abstract :** The reduction kinetics of  $\text{TcO}_4^-$  by  $\text{Sn}(\text{II})$  in basic medium is studied. The influence of the concentrations of  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$ ,  $\text{OH}^-$  and temperature on the reaction rate is investigated by extraction separation and liquid scintillation measurement for  $\text{TcO}_4^-$  concentration. Experimental results show that  $\text{TcO}_4^-$  is reduced to  $\text{Tc}(\text{IV})$  by  $\text{Sn}(\text{II})$  and the stoichiometry of the reduction can be expressed as:  $3\text{Sn}(\text{II}) + 2\text{TcO}_4^- \longrightarrow 3\text{Sn}(\text{IV}) + 2\text{Tc}(\text{IV})$ . The reaction rate expression is obtained as:  $-dc(\text{TcO}_4^-)/dt = kc(\text{TcO}_4^-)e^{-0.478}(\text{OH}^-)e^{0.629}(\text{Sn}(\text{II}))$ . The activation energy of the reaction is about 29.08 kJ/mol.

**Key words :**  $\text{TcO}_4^-$ ;  $\text{Sn}(\text{II})$ ; extraction; chemical kinetics