

CNIC-01352

IAE-0194

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

异丁醛还原 Pu (IV) 的动力学研究

KINETICS OF Pu (IV) REDUCTION BY
ISOBUTYRALDEHYDE

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01352, IAE-0194: 异丁醛还原
Pu (IV) 的动力学研究/庄维新等著. —北京: 原子能出版
社, 1999. 7

ISBN 7-5022-2009-7

I. 中… II. 庄… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18823 号

异丁醛还原 Pu (IV) 的动力学研究

庄维新等著

©原子能出版社, 1999

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 13 千字

1999 年 8 月北京第一版 · 1999 年 8 月北京第一次印刷

定价: 5.00 元



庄维新;中国原子能科学研究院副研究员,1963年毕业于厦门大学化学系。

ZHUANG Weixin; Associate research fellow of China Institute of Atomic Energy. Graduated from Department of Chemistry, Xiamen University in 1963.

CNIC-01352

IAE-0194

异丁醛还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的动力学研究

庄维新 朱志轩 赵燕菊 矫海洋

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

高宏成

(北京大学技术物理系)

摘 要

在硝酸介质中, 研究异丁醛 (IBD) 还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反应的动力学性能和行为, 通过考察 $\text{Pu}(\text{IV})$ 浓度、异丁醛和硝酸浓度等对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原反应速率的影响, 确定了反应的动力学速率方程。研究温度对速率的影响, 求得反应活化能为 $51.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验表明, 异丁醛是 $\text{Pu}(\text{IV})$ 较好的还原剂。对还原反应的机理作了推测。

Kinetics of Pu (IV) Reduction by Isobutyraldehyde

(In Chinese)

ZHUANG Weixin ZHU Zhixuan ZHAO Yanju JIAO Haiyang
(China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413)

GAO Hongcheng
(Peking University)

ABSTRACT

The kinetics of Pu (IV) reduction by isobutyraldehyde in nitric acid solution has been studied. The rate equation of reaction has been determined after effect factor test of Pu (IV) concentration, isobutyraldehyde concentration and nitric acid concentration. The reaction rate affected by temperature has been researched and the activation energy ($51.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) has been found. The results indicate that isobutyraldehyde is a fairly reductant to Pu (IV). The reaction mechanism has been predicted.

在 Purex 过程中,应用能分解成气体或无盐的还原剂,是当前研究的一个重要方向,例如羟胺和肼的衍生物的研究和利用。但近年来醛类化合物也引起人们的关注。德国 Kolarik 等^[1]首先提出用正丁醛作 Np(V) 的还原剂。日本 G. Uchiyama 等^[2,3]进一步指出异丁醛可用于 U、Pu 分离中作 Pu(IV) 的还原剂,它可将 Pu(IV) 还原成 Pu(II) ,在 U、Pu 分离工艺实验中从 U 中去除 $>99\%$ 的 Pu。但有关异丁醛的反应动力学行为的研究,国内外均未见报道。因此,我们选择异丁醛,对它的还原 Pu(IV) 的性能和行为进行较系统的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 Pu(IV) 料液: 7 mol/L 浓度硝酸介质的铈溶液通过 D202 阴离子交换柱,再用约 7 mol/L 浓度硝酸 10 个柱体积洗涤。最后用 0.2 mol/L 稀硝酸解吸,制得纯 Pu(IV) 溶液,介质硝酸浓度为 2.96 mol/L,料液用 λ_{19} 光纤光导分光光度计鉴定为纯四价铈溶液。

1.1.2 异丁醛: E. M. K. 进口分装(上海化学试剂站分装厂), 78.9 g/100 ml。

1.1.3 λ_{19} 光纤光导分光光度计, 光纤长 10 m, 样品室与主机分体,并置于操作放射性的手套箱内。

1.2 实验方法

所有实验在手套箱内进行。实验在 1 cm 比色皿内进行,由超级恒温槽控制反应温度,反应的全过程由光纤光导分光光度计记录,扫描条件为:扫描范围=680~450 nm,扫描速率=960 nm/min,扫描间隔=1 nm;扫描间隔时间视每个反应条件而定。图 1 给出光纤光导分光光度计的记录结果,扫描时间间隔为 8 min (见图 1 (1)) 和 1 min (见图 1 (2))。

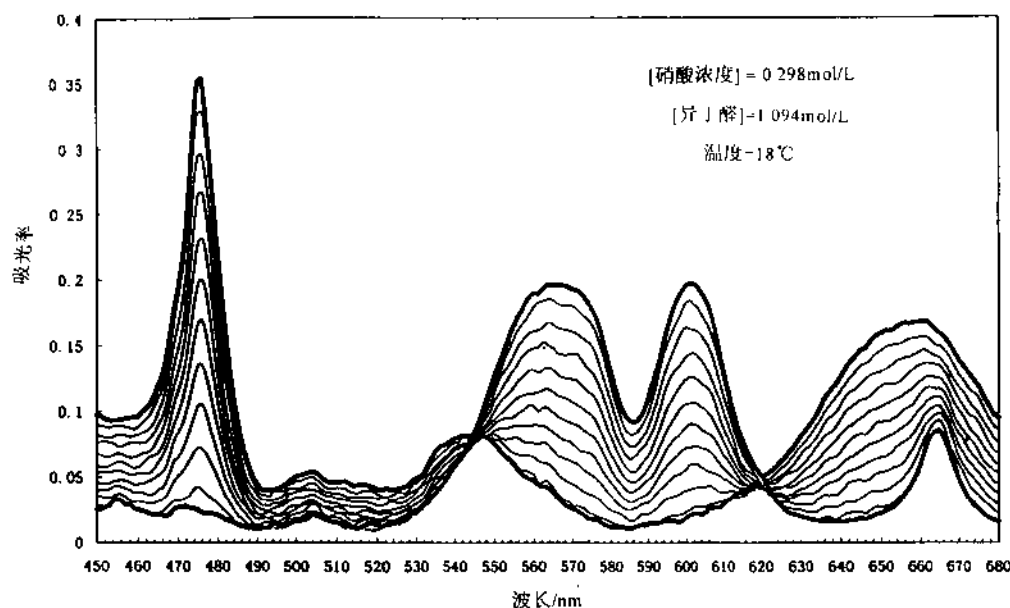


图 1 (1) 异丁醛还原铈

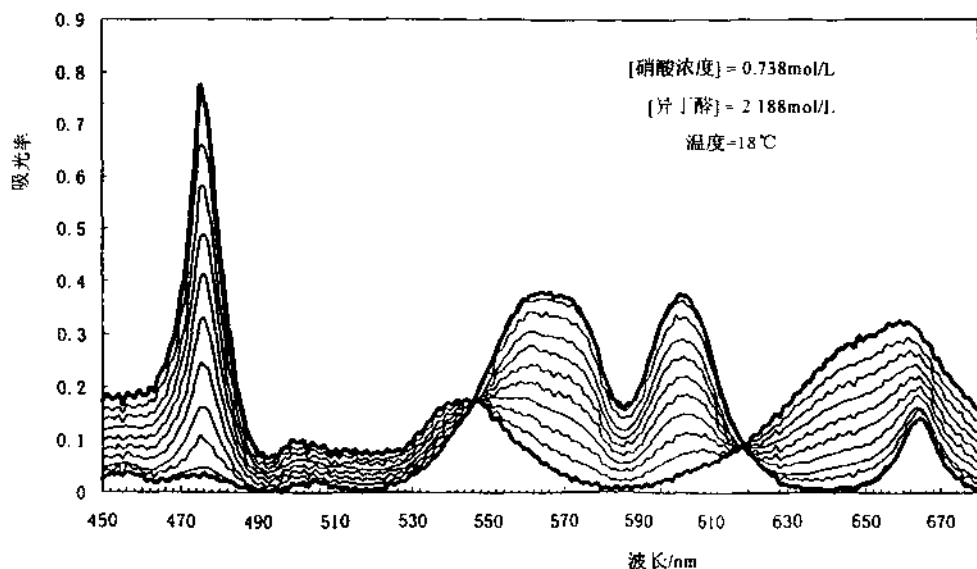


图 1 (2) 异丁醛还原铀

1.3 数据处理

运行 PU-YDC. EXE 程序, 对测量结果作解谱分析, 同时分别求出某时刻的三价铀及四价铀的浓度。

2 结果与讨论

2.1 IBD 还原 Pu (IV) 反应速率的确定

IBD 与 Pu (IV) 的氧化还原反应速率以下式表示:

$$r = - \frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{d[\text{Pu(II)}]}{dt} \quad (1)$$

单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 可以假定, 该体系的反应动力学方程为

$$r = -k[\text{Pu(IV)}]^a [\text{HNO}_3]^b [\text{IBD}]^c \quad (2)$$

2.1.1 a 的确定

由于体系中 $\text{Pu(IV)} \ll [\text{HNO}_3]$ (或 $[\text{IBD}]$), 所以可以认为反应为 $[\text{HNO}_3]$ (或 $[\text{IBD}]$) 保持不变, 则:

$$r = k'[\text{Pu(IV)}]^a \quad (3)$$

图 2 至图 5 为实验结果, 表 1 给出实验条件。由图可见, 以 $[\text{Pu(IV)}]$ 或 $[\text{Pu(II)}]$ 对时间作图, 均得到一条直线, 即 $[\text{Pu(IV)}]$ (或 $[\text{Pu(II)}]$) 与时间成正比, 这表明反应速率 r 在反应过程中是一个常数, 与 Pu(IV) 的浓度无关。于是可以推断该反应对 Pu(IV) 为零级反应, 即: $a = 0$ 。

2.1.2 b 的确定

实验中保持 $[\text{IBD}]$ 不变, 而改变 $[\text{HNO}_3]$, 则 (2) 式可以写为

$$r = k''[\text{HNO}_3]^b$$

$$\lg r = \lg k'' + b \cdot \lg [\text{HNO}_3]$$

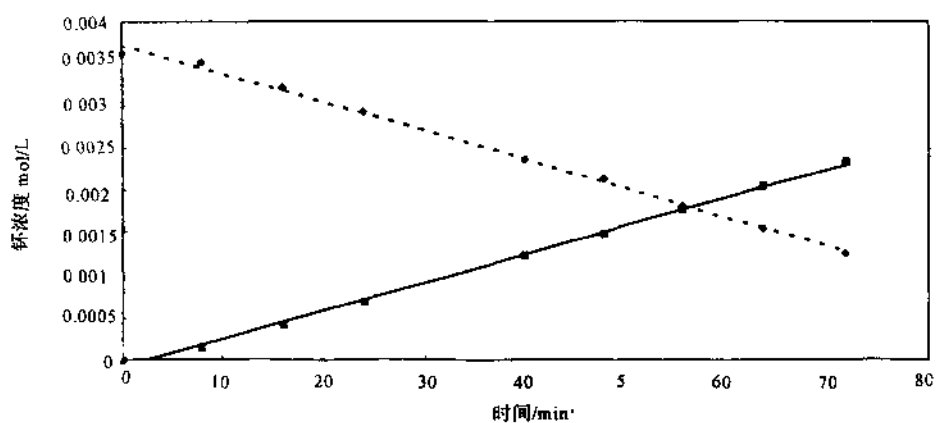


图2 异丁醛还原Pu (N)

18℃, [硝酸] = 0.298 mol/L, [异丁醛] = 1.09 mol/L

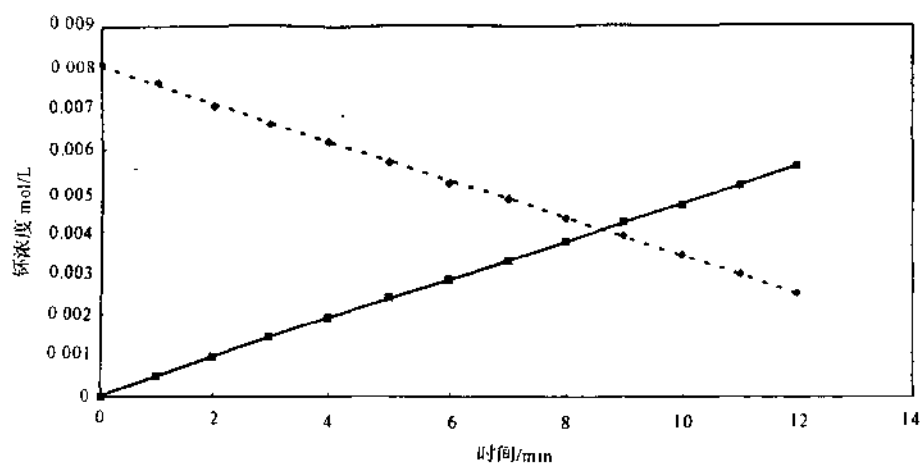


图3 异丁醛还原Pu (N)

18℃, [硝酸] = 0.744 mol/L, [异丁醛] = 2.19 mol/L

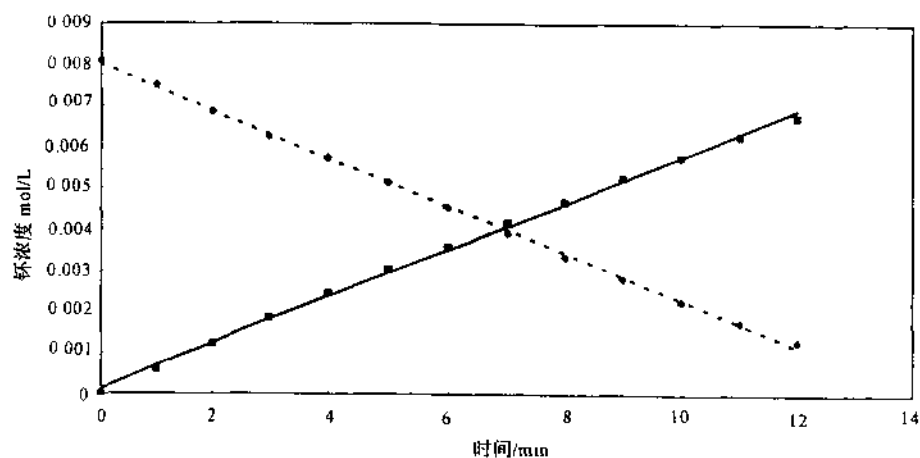


图4 异丁醛还原Pu (N)

18℃, [硝酸] = 1.08 mol/L, [异丁醛] = 2.19 mol/L

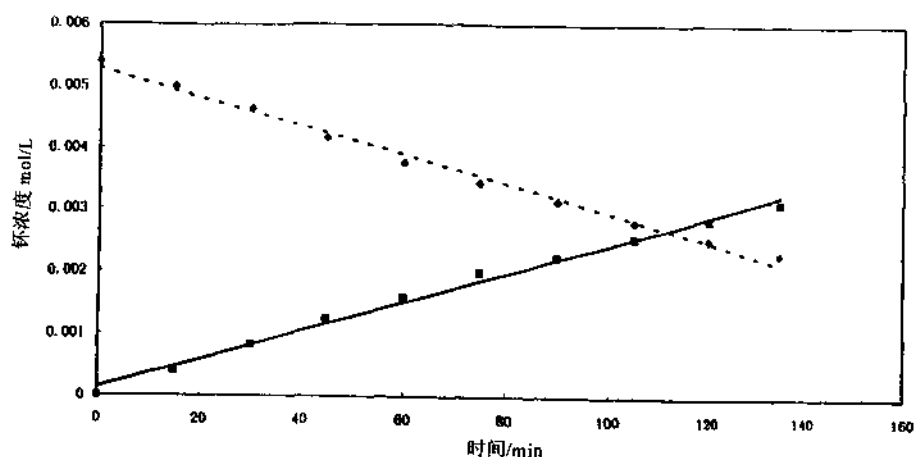


图 5 异丁醛还原 Pu (IV)

21.5℃, [硝酸] = 0.638 mol/L, [异丁醛] = 0.216 mol/L

实验结果列于表 2

表 1 硝酸浓度对于异丁醛还原 Pu (IV) 的影响

No	[HNO ₃] /mol · L ⁻¹	[IBD] /mol · L ⁻¹	[Pu (IV)] /mol · L ⁻¹	r
1	0.738	2.19	8.0 × 10 ⁻³	6.9 × 10 ⁻⁴
2	1.08	2.19	8.06 × 10 ⁻³	9.5 × 10 ⁻⁴
3	1.42	2.19	7.96 × 10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻³
4	1.76	2.19	6.81 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³

T = 18℃

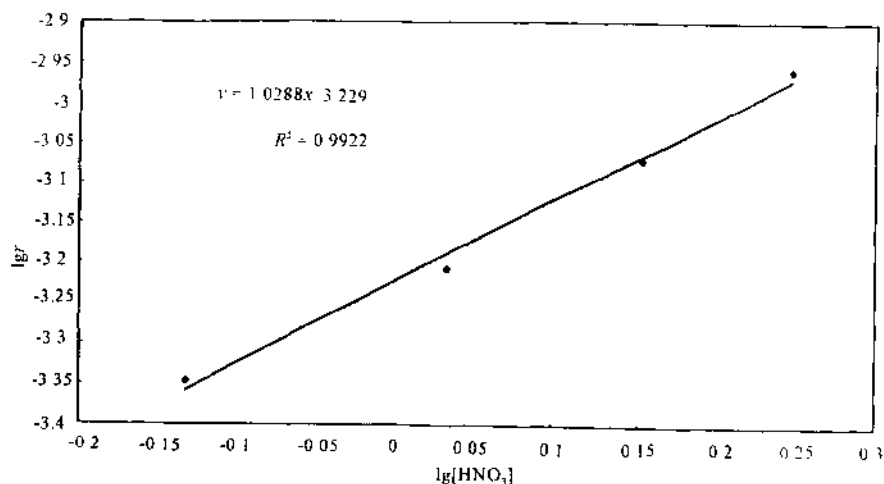


图 6 硝酸浓度对异丁醛还原 Pu (IV) 的影响

作 $\lg r - \lg [\text{HNO}_3]$ 图 (见图 6), 得到一条直线, 其斜率为 1, 表明 $b = 1$ 。

2.1.3 c 的确定

实验中保持 $[\text{HNO}_3]$ 恒定而改变 $[\text{IBD}]$, 则 (2) 式可以写为:

$$r = k''[\text{IBD}]^c$$

$$\lg r = \lg k'' + c \cdot \lg [\text{IBD}]$$

实验结果列于表 2

表 2 异丁醛浓度对还原 Pu (IV) 的影响

No	[HNO ₃] /mol · L ⁻¹	[IBD] /mol · L ⁻¹	[Pu (IV)] /mol · L ⁻¹	r
1	1.76	1.64	7.05×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³
2	1.76	1.09	7.01×10 ⁻³	8.4×10 ⁻⁴
3	1.76	0.547	6.86×10 ⁻³	4.3×10 ⁻⁴
4	1.76	0.274	5.16×10 ⁻³	2.0×10 ⁻⁴

T = 18℃

作图 $\lg r - \lg [\text{IBD}]$ (见图 7), 得到 $c = 1$ 。

于是, 我们得到异丁醛还原 Pu (IV) 的反应动力学速率方程为:

$$r = k[\text{HNO}_3][\text{IBD}]$$

由表 2、表 3 数据求得 18℃ 时反应的速率常数的平均值为:

$$4.28 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

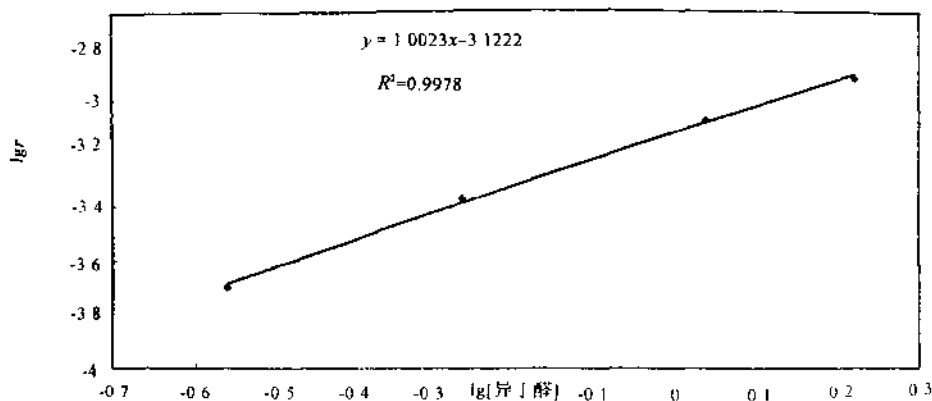


图 7 异丁醛浓度对 Pu (IV) 还原的影响

2.1.4 反应活化能 E_a 的测定

根据 Arrhenius 方程

$$r = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

实验结果列于表 3, 以 $\ln r$ 对 $1/T$ 作图 (图 8), 其斜率为 $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$, 即

$$\text{斜率} = -\frac{E_a}{R} = -0.621 \times 10^4$$

$$E_a = 51.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 3 温度对异丁醛还原 Pu (IV) 的影响

No	t/℃	1/T / (K ⁻¹)	[HNO ₃] mol/L	[IBD] mol/L	[Pu (IV)] mol/L	r
1	16	3.46×10 ⁻³	0.638	0.216	5.52×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁵
2	21.5	3.40×10 ⁻³	0.638	0.216	5.39×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵
3	24	3.37×10 ⁻³	0.638	0.216	5.11×10 ⁻⁵	4.3×10 ⁻⁵
4	34.5	3.25×10 ⁻³	0.638	0.216	4.98×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻⁴

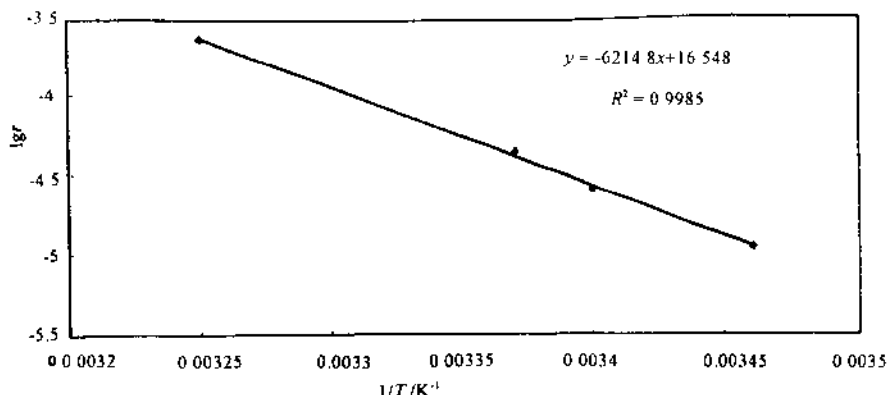


图8 温度对异丁醛还原 Pu (IV) 的影响

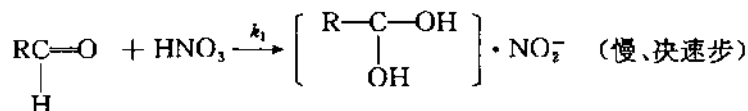
2.2 反应机理的推测

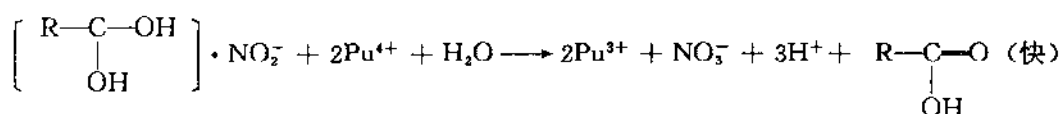
在一个反应过程中，反应物、中间产物、反应产物是共存于反应体系中的。而动力学研究中，很重要的一点是测准某时间瞬间各物质的浓度，为此，常用二种方法，方法之一是在某瞬间迅速“冻结”反应，使反应停止，这样，各种物质的浓度不再变化，同时迅速将要测量浓度的物质分离出来，然后对其单独测量。方法之二是用某种分析仪器（如常见的分光光度计），记录下某瞬间体系的谱图，当然，这种情况下，记录下的谱图是各种物质的综合谱，这种方法的优点是不影响反应，记录真实，但从综合谱中分析各组分的浓度存在困难。

在经典的分光光度法中，常见的数据处理有5种方法，如图9所示。（1）单波长无本底校正法；（2）基于单波长本底校正的单波长法；（3）基于双波长本底校正的单波长法；（4）微分法；（5）无本底校正的面积法。这5种方法中，（1）和（5）无抗干扰能力，在动力学研究中，不宜使用。方法（2）、（3）和（5）中，在波长 W_1 处的吸收值被切去一小段，这样别种物质在 W_1 处的吸收干扰可能被（但并不百分之百可以）排除，但在吸收值较大时，被切除段所占比例较小，所以，影响不大，但在动力学研究中，反应物在反应快结束时或反应产物在反应刚开始不久，它们的吸收值是比较小的。因此，被切除的一小段所占比例并不少，导致分析结果出现偏差。

在动力学研究中，采用解谱法处理数据比较合理。解谱法的优点是具有很强分辨率，所以不怕谱图重叠干扰，而反应刚开始时的扫描谱可以做为该介质下纯 Pu (IV) 的标准谱，反应终了时的扫描谱可以做为该介质下纯 Pu (II) 的标准谱，有了这二个标准谱，运行解谱程序，就可以对反应过程任何时刻测得的综合谱作解谱分析，算出各自的浓度。这些结果示于图2~图5，从图可见，浓度-时间关系呈线性关系，反应速度与 $[Pu(IV)]$ 或 $[Pu(II)]$ 无关。

根据上面推导的动力学方程式，初步推测这一氧化还原体系的反应机理如下：





对此, 还需进一步深入研究。

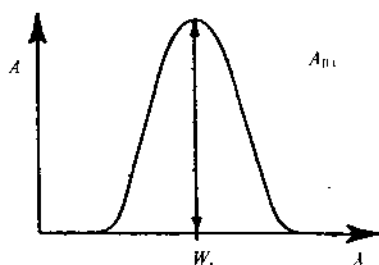


图 9 (1) 单波长无本底校正法

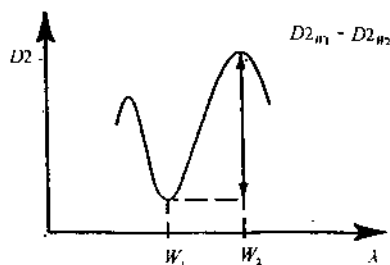


图 9 (4) 微分法

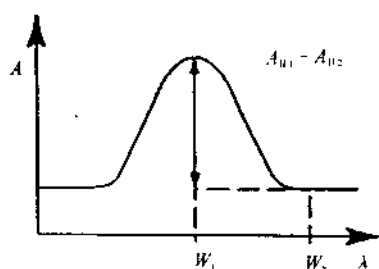


图 9 (2) 基于单波长本底校正的单波长法

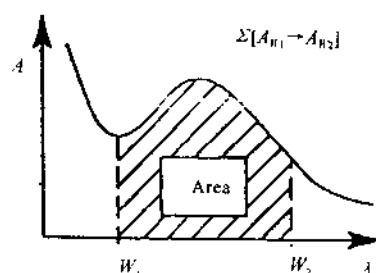


图 9 (5) 无本底校正的面积法

$$A_{W1} = \{A_{W2} - A_{W1}\} \times \{W_1 - W_2\} / [W_2 - W_1] - A_{W2}$$

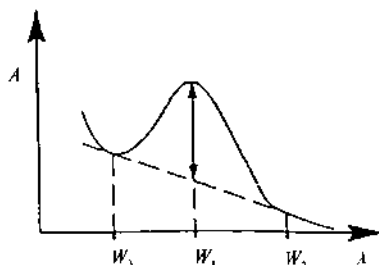


图 9 (3) 基于双波长本底校正的单波长法

图 9 分光光度法测量数据处理方法

参考文献

- 1 Kolarik Z, Schuler R. Proc. Extraction '84, Symp. Liquid-Liquid Extraction Science, Dounreay, Scotland, November 27-29, 1984 I Ch E Sym Series No. 88 (1984)
- 2 Uchiyama G, Horokv S, Kihara T, Fujine S, Maeda M. Proc. Int. Solvent Extraction Conf. 1990, Part A, Kyoto, Japan
- 3 Uchiyama G, Fujine S, Horokv S, Maeda M. Nuclear Technology, 1993, V. 102, 341
- 4 庄维新等. 多组份解谱分析法, CN1158990A

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2009-7



9 787502 220099 >