

U(IV)-U(VI)同位素交换反应动力学研究

I. Fe²⁺对U(IV)-U(VI)同位素交换反应的催化作用

杨恩波 张桂芹 王似铁 苏友仁 徐宝兰 袁斯鸣 赵墨田 李思林

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 ²³³U, U(IV)-U(VI), Fe²⁺, 催化剂, 同位素交换反应速度。

一、前言

由于U(IV)-U(VI)同位素交换体系具有相当大的同位素效应和很好的稳定性, 并且容易实现两相迥流, 这对于分离U同位素的工业应用都是十分有利的。但是, U(IV)-U(VI)同位素交换反应速度非常慢, 常温下H⁺浓度为1.0—4.0 mol/l时, 速度常数为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{s}$ 。因此要用U(IV)-U(VI)交换体系浓缩铀同位素, 必须研究U(IV)-U(VI)交换反应动力学, 找到加快交换反应的方法。

E. Rona^[1]用²³³U示踪法研究U(IV)-U(VI)交换反应的速度, 并用薄源 α 计数法测量²³³U从U(VI)向U(IV)的转移。M. Seko^[2]曾采用贫化U(IV)与天然U(VI)进行交换, 最后用质谱分析测定²³⁵U的转移速度。七十年代A. Ekstron等^[3]采用 α 液闪计数器测量²³³U的转移速度, 提高了测量精度。本文采用固体薄源 α 计数法进行测定。

二、²³³U示踪法测定交换速度的原理

在同位素交换反应



中, U*表示²³³U标记的铀化合物。

设 a 为U(IV)浓度, b 为U(VI)浓度; x 为示踪剂在U(IV)中的浓度, y 为U(VI)中示踪剂的浓度。

²³³U在U(IV)中的增长速度可用下式表示:

$$\frac{dx}{dt} = R \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right) \quad (1)$$

式中 R 为交换速度。设:

$$t=0 \text{ 时, } x=x_0, y=y_0$$

$$t=\infty \text{ 时, } x=x_\infty, y=y_\infty$$

且

$$x + y = x_\infty + y_\infty \quad (2)$$

$$ay_\infty = bx_\infty \quad (3)$$

根据(1—3)式可得

$$R = \frac{-\ln(1-F)}{(a+b)t} a \cdot b \quad (4)$$

式中

$$F = \frac{x_t - x_0}{x_\infty - x_0} \quad (5)$$

为交换分数。(4)式可写成

$$R = kab \quad (6)$$

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{(a+b)t} \quad (7)$$

k 定义为速度常数。因此,只要测得交换分数 F ,就可计算出 U(IV)-U(VI) 交换反应的速度常数 k 。

三、实 验

1. 仪器和试剂

FJ 通用闪烁计数器,北京 261 厂出品。721-2 型分光光度计,湖南益阳仪器厂。 ^{233}U 示踪剂,堆辐照钍元件经后处理提取 ^{233}U ,再用阴离子交换剂纯化。U(VI)溶液为金属 U 用盐酸加 H_2O_2 溶解, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定; U(IV)溶液由 U(VI)溶液用 Zn-Hg 齐还原制备。

其他试剂均为分析纯。

2. 实验步骤

(1) 交换 将一定浓度 ^{233}U (VI) 加到天然 U(VI) 溶液中,调至适当酸度;将另一份 U(IV) 溶液,加入一定量 Fe^{2+} 和 HCl 。将上二份溶液除氧,置于恒温槽中达预定温度,迅速将两份溶液混合,混合时即交换开始($t=t_0$),交换一定时间 t ,取样分析。

(2) 停止交换和 U(IV), U(VI) 分离 用定量取样器迅速取样 0.1 ml,加入先准备好的小离子交换柱上,柱中先加 1.0 ml 0°C 盐酸 (4mol/l) 溶液,使样品温度降低到 10°C 以下,并用氮气加压,迅速分离。分离过程中,将 U(IV) 和 U(VI) 流分分别收集于平板玻璃测量盘中,制成固体源,源厚 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,直接在 α 计数器上进行测量。

四、结果和讨论

1. 无催化剂存在时 U(IV)-U(VI) 交换反应的速度

在常温下试验了 U(IV)-U(VI) 交换过程中 ^{233}U 从 U(VI) 向 U(IV) 的转移速度,交换介质为 4.0 mol/l 盐酸。结果列于表 1 中。经 96 小时的交换, ^{233}U 从 U(VI) 向 U(IV) 的转移量很小或没有明显的转移。说明该条件下交换速度非常慢。

将上述交换体系的温度提高到 63°C ,交换速度明显增加。从交换分数 F 对时间 t 的关系曲线上(图 1) 确定其半交换时间为 10 小时。可见反应速度还是相当慢,按式(7)计算其速度常数为 $4.6 \times 10^{-412}/\text{mol}\cdot\text{s}$ 。文献给出的值为 $1.0 \times 10^{-412}/\text{mol}\cdot\text{s}$ (1.0-4.0 mol/l HCl , 常温)。

表 1 U(IV)-U(VI)同位素交换 (介质4.0 mol/l HCl)

交换时间/h	0	0.2	0.5	1.0	1.5	……	96
U(IV)中 α 放射性/%	0.081	0.088	0.080	0.079	0.091	……	0.083

2. 存在催化剂 Fe^{2+} 时的 U(IV)-U(VI) 交换反应速度

(1) Fe^{2+} 的催化作用 在 4.0 mol/l 盐酸介质中控制温度 $63^{\circ}C$, 使 U(IV) 和 U(VI) 浓度为 0.02 mol/l。比较存在 Fe^{2+} 和不存在 Fe^{2+} 时的交换过程, 结果如图 2 所示。从 $\ln(1-F)-t$ 曲线上可以看出, 存在 Fe^{2+} 时交换速度显著增加。按式(7)计算速度常数 k 分别为 7.5×10^{-2} 和 $4.6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 交换反应速度提高两个数量级以上。

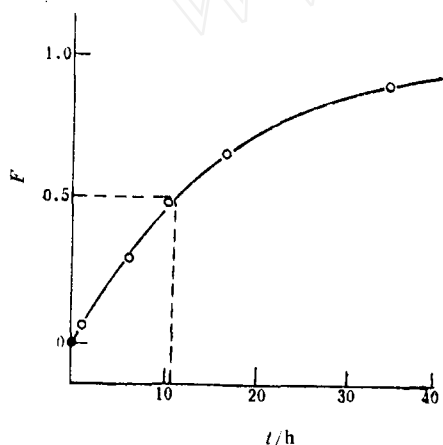


图 1 U(IV)-U(VI)交换 $F-t$ 曲线
 $63^{\circ}C$, 4.0 mol/l HCl。

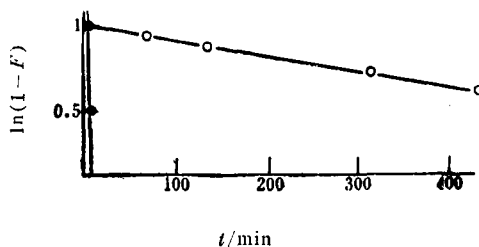


图 2 $\ln(1-F)-t$ 曲线
 $63^{\circ}C$, 4.0 mol/l HCl
○—— $[Fe^{2+}] = 0$; ●—— $[Fe^{2+}] = 0.4 \text{ mol/l}$ 。

在氧化还原排代色谱浓缩 U 同位素的实验中, 比较了 Fe^{2+} 存在与否对浓缩效果的影响, 实验条件和结果列于表 2。可以看出存在 0.4 mol/l Fe^{2+} 的交换体系对 ^{235}U 的浓缩效果明显地高, 这就从实际分离过程证实 Fe^{2+} 对 U(IV)-U(VI) 的催化作用。

表 2 Fe^{2+} 对铀同位素浓缩效果的影响

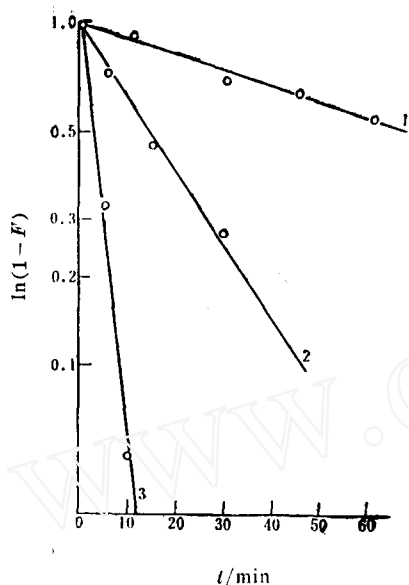
柱尺寸, 内径 \times 高/mm	温 度/ $^{\circ}C$	Fe^{2+} 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	谱带后界面 ^{235}U 丰度/%
15 \times 1000	70	0.4	0.7383
15 \times 1000	70	0	0.7292

(2) 存在 Fe^{2+} 时 U(IV)-U(VI) 交换反应活化能 按阿累尼乌斯公式, 速度常数可表示为

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{8}$$

或

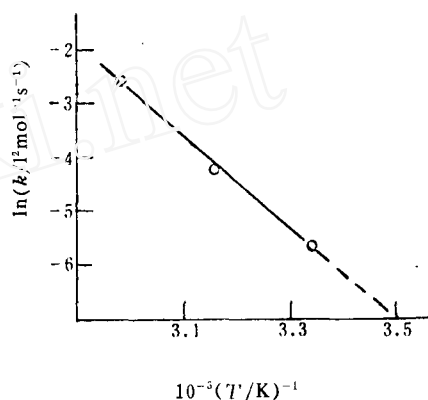
$$\ln k = \ln A - E_a/RT \tag{9}$$

图 3 $\ln(1-F)-t$ 曲线

$[\text{HCl}] = 4.0 \text{ mol/l}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.4 \text{ mol/l}$; $[\text{U(IV)}]$

$= [\text{U(VI)}] = 0.021 \text{ mol/l}$

温度 1— 26°C ; 2— 43°C ; 3— 63°C 。

图 4 $\ln k - \frac{1}{T}$ 曲线

式中 E_a 为活化能。在不同温度下研究 Fe^{2+} 存在时的交换反应, 实验结果示于图 3。从图 3 中曲线的斜率求出 26, 43 和 63°C 时的反应速度常数 k , 并按 $\ln k - \frac{1}{T}$ 曲线(图 4), 求出其斜率 E_a 活化能值为 73.6 kJ/mol 。H. Tomiyasu 等^[4]曾在盐酸介质中测得 $\text{U(IV)}-\text{U(VI)}$ 交换反应的活化能, $E_a = 134.6 \text{ kJ/mol}$ 。 Fe^{2+} 使交换反应活化能明显降低, 这就从速度常数的理论上说明 Fe^{2+} 的催化作用。

(3) Fe^{2+} 的催化作用与盐酸浓度的关系 实验表明 Fe^{2+} 的催化作用与盐酸浓度有关。当盐酸浓度降至 2.0 mol/l 以下时, Fe^{2+} (0.4 mol/l) 几乎无明显催化作用, 经五十分钟的交换, 未发现 ^{233}U 从 U(VI) 向 U(IV) 的明显转换; 而在同样情况下, 在 4.0 mol/l 盐酸介质中, 其交换分数接近于 1。H. Kakihana^[5] 在研究中也曾发现 $\text{U(IV)}-\text{U(VI)}$ 交换反应在 $2-3 \text{ mol/l}$ 盐酸介质中速度很低, 盐酸浓度增加, 反应速度也随着增加。后者在交换体系中未引入 Fe^{2+} 。

参 考 文 献

- [1] Rona, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4339(1950).
- [2] Seko, M. et al., *U S Patent* 4049769.
- [3] Ekstron, A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 2355(1974).
- [4] Tomiyasu, H. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2501(1968).
- [5] Yasuhiko Fujii and Kakihana, H., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **15**, 745(1978).

(编辑部收到日期: 1985 年 6 月 13 日)

THE KINETIC STUDY ON U(IV)-U(VI) ISOTOPIC EXCHANGE REACTION

I. THE CATALYTIC EFFECT OF Fe^{2+} IN THE U(IV)-U(VI) ISOTOPIC EXCHANGE REACTION

YANG ENBO ZHANG GUIQING WANG SHIHE SU YOUREN
XU BAOLAN YUAN SIMING ZHAO MUQTIAN LI SILIN

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

ABSTRACT

The kinetics of the U(IV)-U(VI) isotopic exchange reaction was studied with ^{233}U as tracer in hydrochloric acid of high concentration. The catalytic effect of Fe^{2+} in the U(IV)-U(VI) isotopic exchange reaction was observed in the presence of hydrochloric acid of high concentration. The exchange rate was found to be accelerated by 10^2 times because of the addition of Fe^{2+} . The activation energy was calculated to be 73.6 kJ/mol for the Fe^{2+} catalyzed U(IV)-U(VI) isotopic exchange reaction. This value is much smaller than that of 134.6 kJ/mol which was found in the non-catalytic reaction.

Key words ^{233}U , U(IV)-U(VI), Fe^{2+} , catalyst, Isotopic exchange reaction Velocity.

HNO₃-TBP-煤油体系中RuNO络合物分配系数测定

黄浩新 刘兰珍

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 RuNO 硝酸根络合物, TBP, 分配系数。

一、引言

在HNO₃-TBP-煤油体系中RuNO硝酸根和亚硝酸根络合物的分配系数, 前人做了一些工作, A. A. Siczek等作了综合评论^[1]。从所列出的数据来看, 不同作者给出的结果差别相当大。这可能是由于各个作者所控制的实验条件不尽相同, 因而RuNO络合物各种组分的含量不同等因素所造成的。后来D. J. Pruett^[2]比较详细地研究了混合的RuNO硝酸根络合物在HNO₃-TBP-正十二烷体系中的分配系数, 做了萃取酸度、时间、TBP以及DBP、硝酸根浓度等对分配系数的影响。

本文是在Pruett工作的基础上测定了RuNO硝酸根和亚硝酸根络合物在HNO₃-TBP-