U(IV)-U(VI) 的同位素交换反应(II)

——亚铁离子对交换反应的催化作用*

岳廷盛　凌达仁　王娅妮

(兰州大学现代物理系)

关键词　同位素交换、铀同位素、同位素分离

前文报道了在硫酸介质中酸度和反应温度对 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应的交换速率的影响[1],得到了在分别选择合宜的酸度或温度时,都可以使半交换期 $t_{1/2}$ 达到 10s 左右. 然而,用氧化还原阳离子交换富集铀同位素时,^{235}U 和 ^{238}U 单级分离系数仅可达到 1.001,对于这样的体系,半交换期应当小于 1s 才具有实际应用前景.

为了缩短 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应的半交换期, Seko[2] 等人研究了金属离子和具有还原性能的有机化合物对该同位素交换反应的催化作用. 报道了采用一种新型催化剂可使交换反应速度提高 3000 倍. Tomiyasu[3] 详细地研究了在高浓度的盐酸介质中高铁离子对 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应的催化作用,他们的工作表明,选择合宜的催化剂,可以大幅度地缩短 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应的半交换期.

一、实　验

1. 试剂　所用试剂均为分析纯,除 Fe(II) 溶液外,所有溶液的制备同前报[1]. 实验前,将高纯铁粉溶于硫酸中,制得新鲜的硫酸亚铁溶液,用重铬酸钾法标定其浓度,并保存于密闭容器中备用.

2. 交换反应　交换反应在图 1 所示的暗色玻璃反应器中进行,用恒温水保持反应器的温度恒定,反应前用高纯精氮冲洗反应器,将含不同量亚铁的新鲜的 U(IV) 电解液定量地移入惰性气氛的反应器中;等体积的 U(VI) 溶液置于用乳套封口的玻璃套管(6)中,恒温至反应温度,移入反应器后,用玻棒(3)捅落乳套(7),在氮气搅拌(1)和电磁搅拌(11)下混合均匀. 与此同时,玻棒上端的接触点(3)和反应器端口的金属膜片(4)接触,接通自制的自动时控装置(10). 控制系统以不同的时间间隔切断氮气出口处电磁阀(5),利用氮气的压力将样品由取样口(8)压出. 样品采集量由氮气入口处的气体流量计 (2) 控制,采样间隔时间按指数规律分布.

铀样品直接接入 ϕ15 × 150mm 的试管中,试管的下部装有 2cm 高的水相,水相是 1:1 HCl 与 0.50mol/L 的 H_3PO_4 混合液,水相的上部高为 10cm 的 5% 三正辛胺-二甲苯溶液层,铀样流经该管内的液层后,U(VI) 进入有机相,U(IV) 和部分未进入有机相的 U(VI) 滞留于水相中. 然后,小心地定量移出部分有机相,用 0.3mol/L 的 HCl 溶液反萃取,反萃液用阳离子交换法净化,制成样品,在改装的 ZHT-1301 型质谱仪上测定 ^{235}U 和 ^{238}U 的丰度比,铀样的分析精度为 ±0.5%.

本文 1989 年 1 月 4 日收到. 1989 年 4 月 18 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

二、结果与讨论

加速同位素交换反应的催化剂的选择是十分重要的[2,4-6]. 用氧化还原阳离子交换法富集铀同位素时，该催化剂既不可降低 U(IV) 在树脂上的吸附性，也不能改变阳离子交换树脂的选择性. Seko[2] 根据他的大量研究结果，总结出在等克分子的 U(IV)、U(VI) 的溶液中，催化剂的氧化还原平衡电位 E 和 U(IV)-U(VI) 氧化还原平衡电位 E_0 之差的绝对值 $|\Delta E|$ 小于 0.5，该类催化剂具有较好的催化能力，并认为 ΔE 为正值，催化剂呈还原态时，其催化活性更好. 在以硫酸为介质的体系中，能够满足上述条件者仅有 V^{3+}、V^{4+}、Mo^{6+}、Mn^{2+}、Cr^{3+} 和 Fe^{2+} 等少数几种无机离子可供选择.

在氧化还原阳离子交换排代色谱中，使用Ti(III)作还原-阻滞离子，Fe(III)作氧化-排代离子，在铀区段，前、后沿，发生同位素交换反应，在这个过程中自身产生了 Fe(II)离子[7]. 显然，以亚铁离子作催化剂，研究其对铀同位素交换反应的催化作用是适宜的.

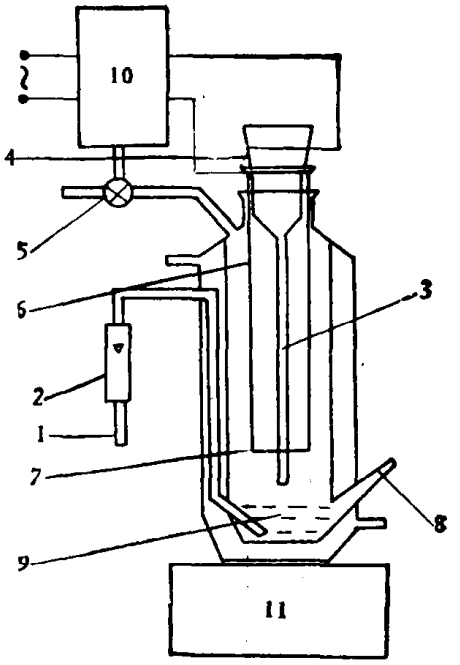

图 1 反应器示意图

1.氮气入口； 2.流量计； 3.玻璃插棒； 4.接触片； 5.电磁阀； 6.套管； 7.乳套封口； 8.取样口； 9.铀溶液； 10.时控装置； 11.电磁搅拌器

实验数据用 Mckay 速度方程处理，求得 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应：

$$^{235}U(IV) + ^{238}U(VI) = ^{238}U(IV) + ^{235}U(VI)$$

的交换速率 R(mol/s)[1]和速度常数 k(1/mol·s)[2].

实验中将硫酸浓度控制在 0.27 ± 0.02mol/L 的范围内，在该范围内硫酸浓度的变化不会明显地影响反应速度[1]. 在 25 ± 0.1℃ 的条件下，研究亚铁离子对铀同位素交换反应速度的影响. 采用的铀 (IV) 浓度为 $(5.3\pm0.1)\times10^{-3}$mol/L，铀 (VI) 浓度为 $(5.2\pm0.2)\times10^{-3}$ mol/L，亚铁离子浓度的变化范围是 0 至 0.01mol/L. 结果列于表 1.

由表 1 可以看到，催化剂亚铁浓度由 1×10^{-2}mol/L 降低到 2×10^{-4}mol/L 时，交换速率 R 由 1.70×10^{-6}mol/s 升高到 2.55×10^{-3}mol/s，半交换期相应地由 17.3min 下降到 0.70s. 继续降低亚铁离子的浓度，R 值或 k 值明显地减小，$t_{1/2}$ 增大. 用 k_0 表示无催化剂引入的同实验条件下的铀同位素交换反应的速度常数，k 表示含催化剂的同实验条件下的铀同位素交换反应速度常数，用 k/k_0 表示催化剂的加速效应. 表 1 表明亚铁离子浓度为 2×10^{-4}mol/L 时，有最佳的加速效应，$k/k_0 = 980$，近千倍地增大了反应速度. 与在 HCl 介质中亚铁离子的催化作用相比(表 2)，显然硫酸介质中亚铁离子的催化作用更明显.

Tomiyasu[3] 研究 U(IV)-U(VI) 的电子交换反应中 Fe(III) 的催化作用时，建议最可能的机制是通过形成 U(V) 的单电子转移反应，初始阶段可能是 Fe(III)氧化 U(IV)：

$$U(IV) + Fe(III) \underset{}{\overset{k_1}{=\!=}} U(V) + Fe(II), \qquad (3)$$

接着完成快速电子交换反应：

$$U(V) + Fe(III) \overset{k_2}{=\!=} U(VI) + Fe(II), \qquad (4)$$

与此同时，存在着 U(V) 和 U(VI) 之间的电子交换反应：

表 1　亚铁离子对 U(IV)—U(VI) 同位素交换反应速度的影响 ($t = 25 \pm 0.1$℃)

No.	$[Fe^{2+}]$ mol/L	$[U(IV)] \times 10^5$ mol/L	$[U(VI)] \times 10^3$ mol/L	k $(mol \cdot s)^{-1}$	R mol/s	k/k_0	$t_{1/2}$ s
3	1×10^{-1}	5.24	4.95	6.5×10^{-2}	1.70×10^{-6}	0.66	1038
4	1×10^{-3}	5.43	5.12	1.2×10^{-1}	3.29×10^{-6}	1.2	540
11	5×10^{-4}	5.25	5.41	3.6×10^{1}	1.04×10^{-3}	366	1.7
6,10,14,15	2×10^{-4}	5.26	5.06	9.6×10^{1}	2.55×10^{-3}	980	0.7
12	5×10^{-5}	5.25	5.21	4.7×10^{1}	1.30×10^{-3}	480	1.4
8	0	5.25	4.94	9.8×10^{-2}	2.55×10^{-6}	1	696

表 2　不同介质中亚铁离子的催化作用

$[Fe^{2+}]$, mol/L		[酸], mol/L		t(℃)	k/k_0	文　献
$FeCl_2$	2.5	HCl	1	55	179	[2,4]
$FeCl_2$	0.1	HCl	2	50	58	[2]
$FeCl_2$	0.07	HCl	2	50	170	[2]
$FeCl_2$	0.07	HCl	2	70	129	[4]
$FeCl_2$	0.1	HBr	2	50	62	[2]
$FeCl_2$	0.4	HCl	4	63	163	[8]

$$^{235}U(V) + {}^{238}U(VI) = {}^{235}U(VI) + {}^{238}U(V), \qquad (5)$$

反应(5)式的速度之快，致使(3)式反应后，紧跟着完成(5)式表示的铀同位素交换反应。

我们注意到，在 Tomiyasu 的工作中，作为催化剂加入反应体系的 Fe^{3+} 离子，相当一部分使 U(IV) 氧化到 U(VI)，故使本平衡溶液中的亚铁离子浓度比高铁离子浓度大 1—2 倍。因此，在解释 Fe^{3+} 的催化作用上，似乎存在一定的不足之处。

考虑到 Tomiyasu 假设的合理部分，本文对于在固定酸度下 Fe^{2+} 对铀同位素交换反应的催化作用的可能机制做如下讨论。在 U(IV)-U(VI) 的混合溶液中存在着反应：

$$U(IV) + U(VI) = 2U(V). \qquad (6)$$

Heal 估计在暗光环境中，和 0.03mol/L U(IV)、0.03mol/LU(VI) 平衡的 U(V) 浓度近于 10^{-5}mol/L[9]。因此，在 Fe^{2+} 存在下，可能发生如下反应：

$$Fe(II) + U(V) \xrightleftharpoons{k_1} U(IV) + Fe(III), \qquad (3)'$$

$$Fe(III) + U(V) = U(VI) + Fe(II), \qquad (4)'$$

它加速了 U(V) 的歧化反应，与此同时，发生(5)式的快速铀同位素交换过程。

如果存在过高的亚铁离子浓度，便被认为是可逆反应 (3)'[或 (3) 式]的平衡右移[3](或左移)，使中间产物 U(V) 降低，不利于(5)式反应的进行。过低的 Fe^{2+} 离子浓度有碍于它对 U(V) 歧化反应的加速作用。亚铁离子浓度为 U(IV) 或 U(VI) 浓度的 1/10—1/20 为宜。

参　考　文　献

[1] 凌达仁、岳廷盛等，科学通报，33(1988)，10：743.

[2] Seko, Maomi et al., *U. S. Patent*, 4 049 769(1977).

[3] Tomiyasu, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48(1975), 13.

[4] Seko, Maomi et al., *G. B.*, 1 565 392(1980).

[5] Miyake, T. et al., *U. S. Patent*, 4 112 044(1978).

[6] Miyake, T. et al., *G. B.*, 2 053 175A(1980).

[7] 邱骏等，离子交换与吸附，1985，1：17.

[8] 杨恩波等，原子能科学技术，1987，3：330.

[9] Betts, R. H., *Can. J. Research*, 26(1848), 702.