

Электрохимическое окисление ионов Am(V) в растворах HNO₃

© Е. А. Ерин, А. А. Баранов, А. Ю. Волков,
В. М. Чистяков, Г. А. Тимофеев

ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград

Получено 17.12.2002

УДК 546.799.5

Потенциометрическим методом со спектрофотометрической индикацией валентных состояний измерены окислительные потенциалы (E_0^p) пары Am(VI)/Am(V) и изучена кинетика электрохимического окисления Am(V) на платиновом электроде в концентрированных растворах HNO₃ (1–7 моль·л⁻¹), содержащих фосфорвольфрамат калия K₁₀P₂W₁₇O₆₁ (KPW). Показано, что E_0^p не зависит от изменения концентрации HNO₃ и KPW, а сдвиг потенциала (ΔE_0^p) в отрицательную область по сравнению с его значением в 1 моль·л⁻¹ HClO₄ составляет 70 мВ. Степень окисления Am(V) до Am(VI) в изученных экспериментальных условиях остается практически постоянной и составляет в среднем 90%. Установлено, что процесс электрохимического окисления Am(V) описывается кинетическим уравнением первого и нулевого порядков относительно концентрации Am(V): $-dC_{Am(V)}/dt = k_1' C_{Am(V)} - k_0'$.

Возможность стабилизации ионов Am(IV) и Am(VI) в концентрированных растворах HNO₃, содержащих фосфорвольфрамат калия, значительно расширяет область применения этой системы для разработки новых технологических процессов выделения и очистки Am, обезвреживания радиоактивных отходов. Однако для реализации этих технологий необходим поиск способов, условий окисления и стабилизации Am в высших валентных состояниях.

Так, в работах [1–6] авторами изучено окисление Am(III) до Am(IV) и (VI) в растворах минеральных кислот (1–8 моль·л⁻¹) в присутствии KPW с использованием химического и электрохимического способов окисления. Важное значение в окислительных процессах имеет знание окислительных потенциалов (E_0^p) отдельных пар ионов америция для установления направления, степени завершения редокс-реакций, а также закономерностей в кинетике и механизма окисления Am(III).

Ранее нами [7] были измерены значения E_0^p пары Am(IV)/Am(III), изучена кинетика электрохимического окисления Am(III) и устойчивость Am(IV) в растворах HNO₃, содержащих KPW.

Представляло интерес измерить E_0^p для пары Am(VI)/Am(V) и изучить кинетику электрохимического окисления ионов Am(V) на платиновом электроде в системе HNO₃–KPW.

Экспериментальная часть

В работе использовали препарат ²⁴³Am, содержащий 3.6 мас% ²⁴¹Am и 0.04 мас% ²⁴⁴Cm. Ионы Am(V) получали окислением Am(III) пероксидсульфатом калия (0.2 моль·л⁻¹) в карбонате калия (3.5 моль·л⁻¹) при температуре 90–95°C [8]. Осадок двойного карбоната Am(V) и K промывали

бидистиллатом и растворяли в 1.0 моль·л⁻¹ HNO₃. Полученный раствор Am(V) вводили в раствор KPW заданного состава. Электрохимическое окисление осуществляли на гладком платиновом электроде с использованием кулонометра К-5312/02 при рабочем потенциале 1.9 В относительно н.в.э. в электрохимической ячейке, описанной в работе [9]. Значения E_0^p пары Am(VI)/Am(V) измеряли потенциометрическим методом со спектрофотометрическим определением концентраций валентных форм америция. Спектры поглощения измеряли на регистрирующем спектрофотометре Beckman DU-640. Фосфорвольфрамат калия K₁₀P₂W₁₇O₆₁ синтезировали по методике [10].

Результаты и обсуждение

В таблице приведены результаты измерения E_0^p пары Am(VI)/Am(V) и степени окисления Am(V) до Am(VI) (α) в зависимости от концентрации HNO₃ и KPW.

Значения окислительных потенциалов (E_0^p) пары Am(VI)/Am(V) и степени окисления Am(V) до Am(VI) (α) при различных концентрациях HNO₃ и KPW. $C_0^{Am} = 0.91 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $S/V^* = 4.36$ см²·мл⁻¹

C_{HNO_3} , моль·л ⁻¹	$C_{KPW} \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	C_{KPW}/C_0^{Am}	E_0^p , В	α , %
1.0	4.6	5.1	1.55	88
3.0	4.6	5.1	1.56	91
4.0	4.6	5.1	1.51	92
5.0	4.6	5.1	1.53	92
7.0	4.6	5.1	1.50	92
3.0	1.8	2.0	1.53	91
3.0	3.8	4.2	1.53	92
3.0	5.6	6.2	1.52	94
3.0	9.3	10.2	1.53	94
1.0	0	–	–	80

* S – площадь электрода, см²; V – объем раствора, мл.

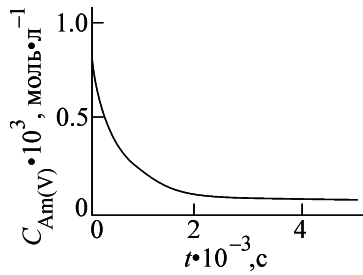


Рис. 1. Кинетическая кривая электрохимического окисления Am(V). $C_{\text{KPW}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HNO}_3} = 5.0$, $C_0^{\text{Am}} = 0.91 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$.

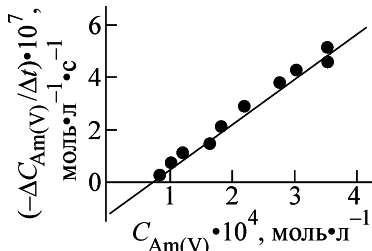


Рис. 2. Трансформация кинетической кривой убыли Am(V) в прямую при его электрохимическом окислении.

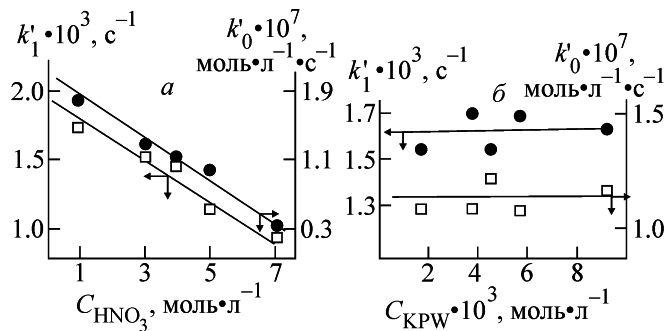


Рис. 3. Зависимость констант скорости k'_1 и k'_0 при окислении Am(V) от концентрации HNO_3 при $C_{\text{KPW}}/C_{\text{Am}} = 5.1$ и $C_{\text{KPW}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ (а) и от концентрации KPW при $C_{\text{HNO}_3} = 3.0$ и $C_{\text{Am(V)}} = 0.91 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ (б).

Данные таблицы показывают, что в исследованном диапазоне концентраций HNO_3 и KPW значение E_0^{p} мало изменяется и лежит в пределах 1.50–1.55 В. В работе [11] были измерены потенциалы пары Am(VI)/Am(V) в растворах HNO_3 , содержащих KPW, в области pH от 0 до 6.0. В частности, для pH 0 и $C_{\text{KPW}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ получено значение потенциала, равное 1.58 В, которое хорошо согласуется с результатами данной работы.

Наблюдаемый сдвиг окислительного потенциала (ΔE_0^{p}) пары Am(VI)/Am(V) в отрицательную область по сравнению с его значением в 1 моль \cdot л $^{-1}$ HClO_4 [12] составляет 70 мВ и примерно в 4 раза меньше ΔE_0^{p} изучаемой пары в системе $\text{HNO}_3 + \text{KPW}$ при pH 5.0. Эти данные свидетельствуют о снижении устойчивости комплексов шестивалент-

ного америция с PW-ионами при переходе к концентрированным растворам HNO_3 .

С другой стороны, полученная величина ΔE_0^{p} пары Am(VI)/Am(V) в 15 раз меньше ΔE_0^{p} для пары Am(IV)/Am(III) в этих же экспериментальных условиях [7]. Полученные результаты указывают на значительно меньшую разницу в устойчивости комплексов, образуемых ионами Am(VI) и Am(V) в растворах KPW, по сравнению с парой Am(V) и Am(III).

Из таблицы также видно, что во всех изученных экспериментальных условиях степень окисления Am(V) до Am(VI) остается практически постоянной и составляет в среднем 90%. Возможно, одной из причин, по которой не достигается количественное окисление Am(V), является восстановление Am(VI). Таким образом, соотношение скоростей процессов электрохимического окисления Am(V) и восстановления Am(VI) определяет степень окисления Am(V). С другой стороны, в растворе 1 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 без KPW степень окисления Am(V) еще меньше и составляет 80%. Это, по-видимому, связано с меньшей устойчивостью образующегося Am(VI) в отсутствие KPW.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая электрохимического окисления Am(V) при концентрациях $C_{\text{HNO}_3} = 5$ и $C_{\text{KPW}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Кинетические кривые убыли концентрации Am(V), полученные при других экспериментальных условиях, аналогичны приведенной на рис. 1.

Математическая обработка кинетических кривых для всех серий экспериментов показала, что они хорошо трансформируются в прямые в координатах $-\Delta C_{\text{Am(V)}}/\Delta t - C_{\text{Am(V)}}$. На рис. 2 приведен пример такой трансформации. Из этого следует, что уравнение закона скорости процесса электрохимического окисления Am(V) имеет вид

$$-dC_{\text{Am(V)}}/dt = k'_1 C_{\text{Am(V)}} - k'_0,$$

где k'_1 – эффективная константа скорости реакции первого порядка, k'_0 – эффективная константа скорости нулевого порядка относительно $C_{\text{Am(V)}}$.

Необходимо отметить, что по такому же закону скорости в общем виде протекает процесс электрохимического окисления Am(III) [7]. Однако вкладом стадии, подчиняющейся закону нулевого порядка, в общий процесс электрохимического окисления Am(III) можно пренебречь. В случае же электрохимического окисления Am(V) реакцию нулевого порядка следует учитывать.

На рис. 3, а, б представлены зависимости эффективных констант скорости k'_1 и k'_0 от концентрации HNO_3 и KPW. Видно, что значения k'_1 и k'_0

уменьшаются с увеличением концентрации HNO_3 и практически не зависят от концентрации КРВ. Такой же характер зависимости константы скорости k_1 от концентрации HNO_3 и КРВ установлен нами при исследовании электрохимического окисления Am(III) [7]. Следует отметить также, что значения константы k_1 в случае электрохимического окисления Am(III) и Am(V) лежат в пределах одного порядка.

Таким образом, на основании тождественности уравнений закона скорости, аналогии характера зависимостей и близости констант скоростей (k_1) электрохимического окисления Am(III) и Am(V) можно предположить, что в обоих случаях стадией, определяющей скорость процесса окисления, является одна и та же реакция.

Уменьшение константы k_1 с ростом концентрации HNO_3 в случае электрохимического окисления Am(V) (рис. 3, а), возможно, связано с уменьшением закомплексованности Am(VI) с РВ-ионами. Это в свою очередь приводит к уменьшению устойчивости ионов Am(VI) . Независимость k_1 от концентрации КРВ при постоянной концентрации HNO_3 (3 моль \cdot л $^{-1}$) указывает, по-видимому, на то, что в исследуемых экспериментальных условиях закомплексованность ионов Am(VI) остается практически постоянной.

Объяснение характера зависимости константы скорости k_0 от концентрации HNO_3 и КРВ представляется более сложным и связано прежде всего с установлением химической природы стадии, подчиняющейся кинетическому уравнению нулевого порядка. Как видно из уравнения (1), процесс электрохимического окисления Am(V) осложнен некой реакцией, приводящей к накоплению Am(V) . Возможно, одной из таких реакций является самовосстановление Am(VI) , как это было установлено в работе [13] при исследовании устойчивости Am(VI) в растворах КРВ при рН 0–6. Однако сравнивая численные значения констант первого и нулевого порядков при самовосстановлении Am(VI) ($k_1^{\text{VI}} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $k_0^{\text{VI}} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), приведенные в работе [13] для 1 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 , и электрохимическом окислении Am(V) ($k_1^{\text{V}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_0^{\text{V}} = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), полученные в данной работе для этих же условий, нетрудно видеть, что вкладом самовосстановления Am(VI) можно пренебречь. С другой стороны, величина радиационно-химического выхода (G), рассчитанная из значений k'_0 при электрохимическом окислении

Am(V) , лежит в пределах 150–700 ион/100 эВ. Столь высокие значения G свидетельствуют о том, что реакция нулевого порядка относительно концентрации Am(V) не является следствием радиолитического восстановления Am(VI) .

Другой возможной стадией, подчиняющейся кинетическому уравнению нулевого порядка, может быть каталитическое восстановление ионов Am(VI) под воздействием платины, используемой в качестве рабочего электрода. И наконец, не исключено восстановление Am(VI) продуктами электрохимического разложения HNO_3 и воды, образующимися в процессе электролиза при столь высоком значении потенциала окисления (1.9 В). Установление химической природы стадии восстановления Am(VI) до Am(V) является предметом самостоятельных исследований.

Однако полученные данные по электрохимическому окислению ионов Am(III) [7] и Am(V) в концентрированных растворах HNO_3 , содержащих КРВ, показывают, что для разработки новых и эффективных процессов выделения америция следует ориентироваться на электрохимическое окисление Am(III) до Am(IV) .

Список литературы

- [1] Миллюкова М. С., Литвина М. Н., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, N 6. С. 706–713.
- [2] Миллюкова М. С., Литвина М. Н., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1985. Т. 27, N 6. С. 736–743.
- [3] Миллюкова М. С., Литвина М. Н., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1985. Т. 27, N 6. С. 744–747.
- [4] Adnet J. M., Donnet L., Brossard P., Bourges J. // Int. Conf. Global-95. France, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 1040–1049.
- [5] Adnet J. M., Donnet L., Brossard P., Bourges J. // 4th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. St. Malo (France), Sept. 8–13, 1996. Vol. 1. C-03.
- [6] Adnet J. M., Donnet L., Chartier D. et al. // Int. Conf. Global-97, Pacifico Yokohama (Japan), Oct. 5–10, 1997. Vol. 1. P. 592–597.
- [7] Ерин Е. А., Баранов А. А., Волков А. Ю. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 4. С. 308–310.
- [8] Чистяков В. М. // Дис. ... канд. хим. наук. Димитровград, 1978. С. 113–130.
- [9] Косяков В. М., Симакин Г. А., Баранов А. А., Тимофеев Г. А. // Радиохимия. 1977. Т. 19, N 3. С. 360–365.
- [10] Souchay P. Polianions et polikations. Paris: Gauthier Villars, 1963.
- [11] Ерин Е. А., Баранов А. А., Волков А. Ю. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 2. С. 115–118.
- [12] Борин Л. Л., Карелин А. И. // Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актинидов. М.: Атомиздат, 1997. С. 186.
- [13] Ерин Е. А., Копытов В. В., Васильев В. Я. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 2. С. 185–191.