

Электрохимическое окисление ионов Am(V) в растворах HNO₃

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

ГНИЦ 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.

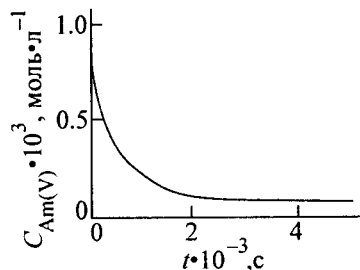


Рис. 1. Кинетическая кривая электрохимического окисления Am(V). $C_{\text{KPW}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HNO}_3} = 5.0$, $C_0^{\text{Am}} = 0.91 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$.

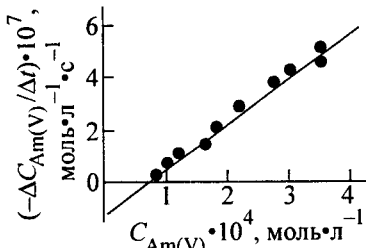


Рис. 2. Трансформация кинетической кривой убыли Am(V) в прямую при его электрохимическом окислении.

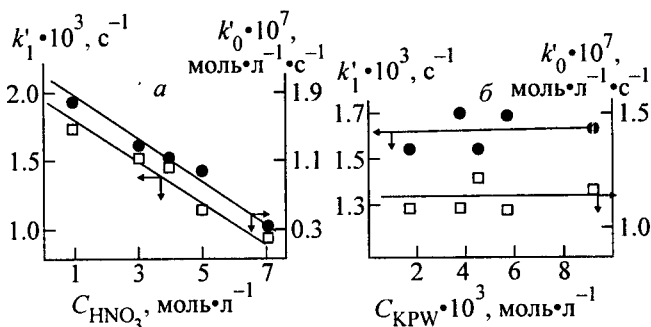


Рис. 3. Зависимость констант скорости k'_1 и k'_0 при окислении Am(V) от концентрации HNO_3 при $C_{\text{KPW}}/C_{\text{Am}} = 5.1$ и $C_{\text{KPW}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ (а) и от концентрации KPW при $C_{\text{HNO}_3} = 3.0$ и $C_{\text{Am(V)}} = 0.91 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot 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 HNO_3 + 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 HNO₃ и практически не зависят от концентрации КРВ. Такой же характер зависимости константы скорости k_1 от концентрации HNO₃ 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 (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 HNO₃ 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 HNO₃ (3 моль · 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 HNO₃ 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) ($k_1^{VI} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $k_0^{VI} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), приведенные в работе [13] для 1 моль · л⁻¹ HNO₃, и электрохимическом окислении Am(V) ($k_1^V = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_0^V = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), 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 HNO₃ 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 HNO₃, 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] Милюкова М. С., Литвина М. Н., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, N 6. С. 706–713.
- [2] Милюкова М. С., Литвина М. Н., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1985. Т. 27, N 6. С. 736–743.
- [3] Милюкова 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 актиноидов. М.: Атомиздат, 1997. С. 186.
- [13] Ерин Е. А., Копытов В. В., Васильев В. Я. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 2. С. 185–191.