镎和钚与环境中无机阴离子的配位化学研究进展

董雪^a 曹鸿^a 徐雷^{a,b} 王志鹏^{*,a} 陈靖^a 徐超^{*,a}

(^a清华大学 核能与新能源技术研究院 北京 100084)

(^b浙江大学 原子核农业科学研究所 杭州 310058)

摘要 镎(Np)和钚(Pu)是核能领域两种重要的锕系元素,其在水溶液中的配位化学对于了解和控制其在水环境中的种态分布和迁移行为具有重要意义.综述了近十几年来国内外Np和Pu与环境中常见无机阴离子在水溶液中的配位化学研究进展,重点阐述了不同价态Np/Pu离子与OH⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、F⁻、PO₄³⁻等阴离子之间形成的配位物种和配位热力学信息,并对该领域存在的关键科学问题和未来发展方向进行了分析和展望.

关键词 镎;钚;环境;无机阴离子;配位化学;热力学

Advances in Environmental Coordination Chemistry of Np and Pu with Inorganic Anions in Aqueous Solution

Xue Dong^a Hong Cao^a Lei Xu^{a,b} Zhipeng Wang^{*,a} Jing Chen^a Chao Xu^{*,a}

(^a Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

(^b Institute of Nuclear-Agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract Neptunium (Np) and plutonium (Pu) are two important actinides in nuclear industry. They can be generated through neutron capture of uranium (U) in reactors or decay from other transuranic elements. Representative isotopes of Np and Pu such as ²³⁷Np and ²³⁹Pu have long half-lives and possess high radiotoxicity, therefore may impose great hazard to biological system if they are released into the environment. The rich redox chemistry of Np and Pu further adds complexity of their chemical behavior in the environment. The coordination chemistry of Np and Pu in aqueous solution is of great significance to help understand and control their speciation distribution and migration behaviors in aqua environment. This article reviews the advances in coordination chemistry of Np and Pu with several common inorganic anions (OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻, PO₄³⁻) in aqueous solution, especially the speciation and coordination thermodynamics between Np/Pu in different oxidation states and these anions. In general, Np and Pu ions in the same oxidation state exhibit similar coordination behavior (species, structure, stability constants, etc.) when coordinating with the same anion. The coordination strength for Np/Pu ions in different oxidation states with the same anion ligand is roughly in the order of IV>III, VI>V. For the coordination of Np/Pu ions with different anions, the strength sequences are OH⁻>F⁻>H₂PO₄⁻>NO₃⁻>Cl⁻ for monovalent anions and CO₃²⁻>HPO₄²⁻>SO₄²⁻ for divalent anions. Factors such as instability of Np/Pu ions in some oxidation states, weak complexation, and low solubility of the complexes in the aqueous solution cause difficulties in obtaining precise and reliable coordination parameters for these ions experimentally. Moreover, the coordination parameters determined by different methods may vary with each other. To obtain more reliable parameters for the coordination of Np/Pu ions with these anions in the future, the use of more advanced characterization methods and the assistance of theoretical computation may provide strong support.

Keywords neptunium; plutonium; environment; inorganic anion; coordination chemistry; thermodynamics

1 引言

环境放射化学是由放射化学与环境科学交叉形成的新兴学科,主要关注锕系元素、裂变元素及中子活化产物等各种放射性核素的环境化学行为,其中锕系元素尤为关键^[1].一方面,在放射性废物中,锕系元素的占比较大,是核燃料循环中的重点关注对象;另一方面,很多锕系元素尤其是超铀元素寿命长,放射毒性强,对环境存在长期潜在危害^[2].因此,研究锕系元素在环境

中的化学行为对于放射性污染防控具有重要意义^[3].而在锕系元素环境放射化学中,锕系元素在水溶液环境中的化学行为是重要的研究方向.了解锕系元素在水环境中的存在形态与种态分布规律,剖析不同条件下锕系元素所发生的化学反应、赋存状态以及其与无机/有机配体的配位机制,在此基础上,构建重要锕系元素的化学反应热力学数据库,建立相关反应模型,有助于放射性废物地质储存的安全性评价,推动核能的有效利用与可持续发展.

* E-mail: wangzhipeng@mail.tsinghua.edu.cn; xuchao@tsinghua.edu.cn

Received August 13, 2021; published October 8, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21822606, 21790372).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21822606, 21790372)资助.

锕系元素水溶液化学研究主要涵盖锕系元素在水溶液中发生的溶解、水解、氧化还原以及无机/有机配体之间的配位行为等^[4-5]。由于锕系元素具有未填满的5f电子轨道,因此普遍存在多价性和配位空间异构特性,导致其配合物种类繁多且结构多变。加之自身的水合和水解作用,使得锕系元素的水溶液化学行为极其复杂^[6]。天然水环境中存在多种无机阴离子配体可与锕系离子发生配位作用,会对锕系元素在水环境中的存在形态和化学行为产生显著影响。因此,锕系元素与这些无机阴离子在水溶液中的配位化学是锕系环境放射化学方向的重要研究内容^[7-8]。

镎(Np)和钚(Pu)是两种关键的超铀锕系元素,可通过铀在反应堆中对中子的捕获或其他超铀元素的衰变生成。其中,主要的核素²³⁷Np和²³⁹Pu具有半衰期($T_{1/2}$)长[$T_{1/2}({}^{237}\text{Np})=2.14\times 10^6\text{ a}$, $T_{1/2}({}^{239}\text{Pu})=24110\text{ a}$]及放射性强等特点,对环境潜在危害极大。同时,Np和Pu电子结构复杂,具有从III到VII多种氧化态(其中VII主要在强碱性溶液中存在)^[9-10],化学行为极为复杂,相关的配位行为研究对于了解这些离子在环境中的阻滞和迁移规律具有十分重要的意义。

本文详细介绍了近十几年来不同氧化态(III~VI)的Np和Pu与环境中普遍存在的 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 等无机阴离子在水溶液中配位行为研究的最新进展,并针对相关结果进行了初步的分析、评述和展望,以便进一步理解Np和Pu在环境中的放射化学行为,并为以后相关研究工作的开展提供参考。下文将依次对不同价态的Np/Pu离子与上述阴离子的配位研究进行总结和阐述。

2 三价 Np/Pu 与环境中常见无机阴离子的配位

Np(III)和Pu(III)在水溶液中均以 An^{3+} (An=Np或Pu)球形水合离子形式存在,与三价镧系离子的结构类似。受锕系收缩行为影响,Pu(III)的离子半径比Np(III)小,导致其有效电荷密度比Np(III)大。三价是Np和Pu的非稳定价态,Np(III)和Pu(III)在水溶液中易被氧化为更高价态离子。因此,目前对Np(III)和Pu(III)在水溶液中的配位行为研究较少。

2.1 Np(III)/Pu(III)的水解

采用紫外可见吸收光谱和循环伏安法等手段研究发现,与三价镧系离子类似,Np(III)^[9,11]和Pu(III)^[12]在水溶液中只发生一级水解,分别形成水解产物 $[\text{Np}(\text{OH})]^{2+}$ 和 $[\text{Pu}(\text{OH})]^{2+}$ 。由于Pu(III)的有效电荷密度比Np(III)大,致使Pu(III)的水解能力比Np(III)更强。在 $T=298\text{ K}$, $I=0.3\text{ mol/L}$ 的NaCl溶液中,Pu(III)和Np(III)的一级水解常数分别为 $\log K_1=-7.43$ 和 $\log K_1=-6.18\pm 0.25$ (对应 $\text{An}^{3+}+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{An}(\text{OH})^{2+}+\text{H}^+$,An为Np或Pu)。

2.2 Np(III)/Pu(III)与 F^-/Cl^- 配位

Cl^- 在环境中普遍存在,在海水中其浓度最高约为 0.55 mol/L 。 F^- 在水环境中浓度非常低,在自然水体中低于 $1.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 。相对于负一价的含氧无机阴离子(如 NO_3^-),三价锕系离子与 F^- 的配位能力较强,对应的 $\log K^0_{\text{NpF}^{3+}}=8.96\pm 0.14$, $\log K^0_{\text{PuF}^{3+}}=8.84\pm 0.10$ 。而与 Cl^- 之间的配位能力较弱^[13],如在标准状态下Pu(III)与 Cl^- 配位形成 $[\text{PuCl}]^{2+}$ 的配位常数 $\log K^0_1=1.2\pm 0.2$ ^[14]。

3 四价 Np/Pu 与环境中常见无机阴离子的配位

Np(IV)和Pu(IV)在水溶液中均以 An^{4+} 形式存在,有效电荷密度大。同样受锕系收缩行为影响,Pu(IV)的离子半径比Np(IV)小,导致其有效电荷密度比Np(IV)大。四价是Pu的稳定价态,对其配位行为的研究较为充分。而Np(IV)则不够稳定,易被氧化,但其稳定性强于Np(III),因此也普遍存在于水溶液中。Np(IV)和Pu(IV)在接近中性或弱酸性的水溶液中主要以氢氧化物或碳酸盐的形式存在,因而文献重点关注于水解反应以及其与 CO_3^{2-} 的配位行为。

3.1 Np(IV)/Pu(IV)的水解

Np(IV)和Pu(IV)在水溶液中极易发生水解,且水解产物种类复杂。当水溶液 $\text{pH}\geq 7$ 且无其它配体存在时,Np(IV)在水溶液中剧烈水解,产物主要以 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 形式存在。Fujiwara等^[15]采用溶剂萃取法,以噻吩甲酰三氟丙酮作为萃取剂,研究了Np(IV)在 $0<\text{pH}_e<5$ 范围内的不同离子强度下 NaClO_4 溶液中的水解行为。通过非标准溶液中的离子间相互作用模型^[16](Specific Ion Interaction Theory, SIT)获得了Np(IV)在不同离子强度下的逐级水解反应常数(表1)。对比发现,以溶剂萃取法得到的Np(IV)各级水解常数明显小于此前核能机构热化学数据库(Nuclear Energy Agency-Thermochemical Database)中收录的Np(IV)水解常数^[17]。

表1 Np(IV)和Pu(IV)离子的标准水解常数($I=0$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$)
Table 1 Hydrolysis constants of tetravalent Np/Pu ($I=0$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$)

	$\log \beta^0_1$	$\log \beta^0_2$	$\log \beta^0_3$	$\log \beta^0_4$	Ref.
Np(IV)	0.55 ± 0.20	0.35 ± 0.30		-8.30 ± 1.10	[17]
	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.3	-2.8 ± 1.0	-8.3 ± 1.1	[16]
Pu(IV)	0.60 ± 0.20	0.60 ± 0.30	-2.30 ± 0.40	-8.50 ± 0.50	[17]
	0.0 ± 0.2	-1.2 ± 0.6	-3.1 ± 0.9		[18]

^a $\log \beta^0_n$ 对应的水解反应为 $\text{An}^{4+}+n\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{An}(\text{OH})_n^{4-n}+n\text{H}^+$,其中An代表Np或Pu。

Yun^[18]和Walther^[19]等采用光谱法分析并获取了 $0.3<\text{pH}_e<2.1$ 范围内Pu(IV)在水溶液中的水解产物和各级水解常数。研究发现,随着水解的进行,Pu(IV)在水溶液中会发生氧化还原反应并伴随有胶体的产生,这使得通过光谱法获取的Pu(IV)的一、二级水解常数 $\log \beta^0_1$

和 $\log \beta_2$ 大于真实值. 为了使 Pu(IV) 水解常数更加精准, Yun 等通过激光诱导击穿光谱(LIBS)法和氧化还原电位法确定了不同氧化态的 Pu 随时间变化的分布曲线(图 1), 确定了 Pu(IV) 的水解常数 $\log \beta_1$ 、 $\log \beta_2$ 和 $\log \beta_3$ (表 1). 根据此结果, 作者认为先前 NEA-TDB 数据库收录的 Pu(IV) 的水解常数被严重高估. 此后, Silver^[20-21] 以前人的实验结果为基础, 采用最小二乘法等再次对 Pu(IV) 的初级水解常数进行了修正和估算. 同时, 他还发现 Np(IV) 的水解能力比 Pu(IV) 弱, 这与它们的荷/径比(z/r) 变化规律相吻合, 即比值越大越容易发生水解.

图 1 水溶液中各氧化态 Pu 随时间变化的分布曲线^[18]
Figure 1 Typical examples of plutonium oxidation state distribution curves in aqueous as a function of time

需要强调的是, 由于四价锕系离子电荷密度很高, 水解过程中会同时有单核和多核产物的生成. 此外, 伴生的自身氧化还原反应及胶体形成等过程亦使其水解行为极其复杂, 从而导致不同方法测量得到的水解常数差异较大. 因此, 在研究四价 Np/Pu 的水解行为时, 需要兼顾各种因素的影响并对测量方法进行实时改进, 方能获取更准确的 Np(IV)/Pu(IV) 水解热力学数据.

3.2 Np(IV)/Pu(IV)与 CO_3^{2-} 配位

CO_3^{2-} 广泛存在于水环境中, 如海水中的 CO_3^{2-} 离子浓度高达 1.2×10^{-3} mol/L. CO_3^{2-} 被视为最硬的电子受体, 反应活性高. 了解其与 Np(IV)/Pu(IV) 的配合物种及分布, 对于 Np(IV) 和 Pu(IV) 在环境中存在形态及迁移行为的理解极为重要. Kitamura 等^[22-23] 研究了 Np(IV) 在含有 0.005~0.7 mol/L CO_3^{2-} 的强碱性溶液中的溶解行为, 明确了 Np(IV) 与 CO_3^{2-} 间形成的配合物种及配位常数. 结果表明, 在强碱性溶液中 Np(IV) 可与 CO_3^{2-} 、 OH^- 同时发生配位反应形成 $[\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{NpCO}_3(\text{OH})_4]^{2-}$

及 $[\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4]^{4-}$ 三种配合物. 如表 2 所示, 在 298 K, 离子强度 $I=0$ mol/L 时, 其配位常数分别为 $\log \beta_{122}=46.4 \pm 0.5$, $\log \beta_{114}=50.5 \pm 0.5$ 和 $\log \beta_{124}=47.35 \pm 0.51$. 该配位常数与同等条件下 Pu(IV) 的对应值(表 2)基本处于同一量级.

表 2 Np(IV)、Pu(IV) 离子与 CO_3^{2-} 配位常数比较($T=295 \pm 3$ K)

Table 2 Comparison of the logarithm of coordination constants for tetravalent Np/Pu with CO_3^{2-} at $T=295 \pm 3$ K

	Species	$I/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\log \beta$	Ref.
Np(IV)	$[\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$	0	46.4 ± 0.5	[22]
	$[\text{NpCO}_3(\text{OH})_4]^{2-}$	0	50.5 ± 0.5	[22]
	$[\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4]^{4-}$	0	47.4 ± 0.5	[23]
Pu(IV)	$[\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4]^{4-}$	0.1	49.7 ± 0.5	[24]
	$[\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$	0	44.8	[22]
		0.1	44.2 ± 0.6	[24]

3.3 Np(IV)/Pu(IV)与 SO_4^{2-} 配位

同 CO_3^{2-} 相比, Np(IV)/Pu(IV) 与 SO_4^{2-} 之间的配位反应则相对简单. 以 Np(IV) 为例, 不同文献均报道 Np(IV) 与 SO_4^{2-} 可形成两级配合物 $[\text{NpSO}_4]^{2+}$ 和 $\text{Np}(\text{SO}_4)_2$, 且得到的配位常数值比较接近^[25]. 由于 Np(IV) 在水溶液中极易发生水解反应, 因而 $[\text{NpSO}_4]^{2+}$ 和 $\text{Np}(\text{SO}_4)_2$ 通常只能存在于强酸介质中. 在 2 mol/L HClO_4 介质中, $\log * \beta_1([\text{NpSO}_4]^{2+}) = 2.49 \pm 0.03$, $\log * \beta_2(\text{Np}(\text{SO}_4)_2) = 4.06 \pm 0.02$. Pu(IV) 在同等条件下形成类似的配合物, 其配位热力学参数见表 3^[26]. Pu(IV) 的配位常数比 Np(IV) 稍大. 另外, 其与 SO_4^{2-} 的配位过程主要由熵驱动, 焓不利.

3.4 Np(IV)/Pu(IV)与 NO_3^- 配位

硝酸是乏燃料和核废物处理过程中最常见的介质, 很多放射性废物都处于高浓度硝酸或硝酸盐环境中. 另外, 现代工业中氮氧化物的排放使得 NO_3^- 广泛存在于水环境中. 尽管 NO_3^- 的配位能力较弱, 但其仍可以和高电荷密度的 Np(IV) 和 Pu(IV) 形成多级配合物. Np(IV) 在强酸性水溶液中可与 NO_3^- 形成 $[\text{Np}(\text{NO}_3)]^{3+}$ 和 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$, 但其配位能力非常弱, 在 298 K, $I=4$ mol/L 条件下的逐级配位常数分别为 $\log K_1([\text{NpNO}_3]^{3+}) = 0.7 \pm 0.2$, $\log K_2([\text{Np}(\text{NO}_3)_2]^{2+}) = 0.18 \pm 0.05$ ^[27]. Ikeda-Ohno 等^[6] 通过扩展 X 射线吸收谱精细结构(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)研究了高氯酸盐和硝酸盐水溶液中 Np 的电化学和配位特性. 研究发现, 在高 NO_3^- 浓度(10.4 mol/L)下, 溶液中主要存在的物种为 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_3]^+$, 这表明随着 NO_3^- 浓度的增大, Np(IV) 倾向于同多个 NO_3^- 配位. 相比之下 Pu(IV) 与 NO_3^- 之间的配位反

表 3 Pu(IV) 与 SO_4^{2-} 形成 1:1 和 1:2 型配合物的热力学参数^[26]

Table 3 Thermodynamic parameters for the complexation of Pu(IV) with SO_4^{2-}

	$\log \beta$	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{PuSO}_4]^{2+}$	2.71 ± 0.05	-15.5	11.2	89.6
$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	4.59 ± 0.04	-26.2	5.1	104.8

应更强且更加复杂. 此前文献报道 Pu(IV)可以在水溶液中形成多级配合物 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_n]^{4-n}$ ($n=1\sim6$), 但 EXAFS 结果表明, 溶液中 $n=1, 2, 4, 6$ 的物种占主导地位, 而 $n=3$ 或 5 的配合物不存在^[28]. Berg 等^[29]通过光谱法确定了 $I=0$ mol/L 时, $n=1, 2$ 时两个物种的配位常数分别为 $\log \beta_1([\text{PuNO}_3]^{3+})=0.51\pm0.05$, $\log \beta_2([\text{Pu}(\text{NO}_3)_2]^{2+})=1.05\pm0.08$, 该值明显大于 Np(IV)与 NO_3^- 之间的配位常数. Allen 等^[30]还通过 EXAFS 研究了 Pu(IV)在 3、8、12 mol/L 的硝酸溶液中的配位情况. 结果表明, 随着硝酸浓度的增加, 硝酸根的配位作用逐渐增强, 水被逐渐挤出第一配位层. 进一步研究发现, 该体系下形成的主要配位物种是二硝基、四硝基和六硝基配合物. 对铀系硝酸盐配合物的结构进行对比, 发现 Np(IV)和 Pu(IV)的硝酸配合物具有相似结构, 即硝酸根以双齿配位的形式与金属离子形成中心对称配合物.

3.5 Np(IV)/Pu(IV)与 PO_4^{3-} 配位

PO_4^{3-} 作为弱酸根离子可在水溶液中质子化形成 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 H_3PO_4 等物种, 因此磷酸盐体系与 Np(IV)和 Pu(IV)的配位反应较为复杂. 研究发现, 与环境中其他常见的阴离子无机配体相比, 由于 Np(IV)和 Pu(IV)在水溶液中与 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等配位后极易产生沉淀, 因此有关四价 Np 和 Pu 与磷酸根离子的沉淀反应研究较多^[25,31-32], 对其纯粹的水溶液配位反应研究较少. 目前文献中仅报道了在 $I=0$ mol/L 时 Pu(IV)和一个中性 H_3PO_4 分子配位形成 $[\text{Pu}(\text{H}_3\text{PO}_4)]^{4+}$ 的配位常数 $\log \beta_1=2.4\pm0.3$ ^[14].

3.6 Np(IV)/Pu(IV)与 F^-/Cl^- 配位

早期关于 Np(IV)与 F^- 配位反应的研究结果比较一致^[25], 在强酸性水溶液中, Np(IV)可与 F^- 发生多级配位反应形成 1:1、1:2、1:3 和 1:4 型配合物 $[\text{NpF}]^{3+}$ 、 $[\text{NpF}_2]^{2+}$ 、 $[\text{NpF}_3]^+$ 和 NpF_4 , 各物种在 293 K, $I=4.0$ mol/L HClO_4 溶液中的配位常数分别为 $\log \beta_1=4.82\pm0.02$, $\log \beta_2=7.57\pm0.15$, $\log \beta_3=9.85$ 和 $\log \beta_4=11.15$. 相比于 F^- , Cl^- 与 Np(IV)之间的配位则弱得多. 研究表明, Cl^- 与 Np(IV)在酸性水溶液中只生成了单一的配合物 $[\text{NpCl}]^{3+}$, 其配位常数 $\log K_1$ 在 293 K, 离子强度 $I=0.5$ 、1.0、2.0 mol/L 的 HClO_4 中分别为 0.15 ± 0.20 , -0.04 ± 0.20 , 0.04 ± 0.20 ^[25]. 由于该数值未随着离子强度改变呈现出规律性变化, 因此有待于进一步验证. 与 Np(IV)不同, 目前文献报道 Pu(IV)与 F^- 只形成两级配合物 $[\text{PuF}]^{3+}$ 和 $[\text{PuF}_2]^{2+}$, 配位常数分别为 $\log \beta_1=8.84\pm0.10$, $\log \beta_2=$

15.7 ± 0.2 ; 而与 Np(IV)类似的是, Pu(IV)与 Cl^- 也只形成一级配合物 $[\text{PuCl}]^{3+}$, 其配位常数 $\log K_1$ 为 1.8 ± 0.3 ^[14]. 以上结果显示 Pu(IV)与 F^- 或 Cl^- 的配位常数均远大于相应 Np(IV)的数值, 但其准确性仍有待考证.

4 五价 Np/Pu 与环境中常见无机阴离子的配位

不同于三价和四价 Np/Pu 离子, Np(V)和 Pu(V)在水溶液中均以铀酰离子 (AnO_2^+) 的形式存在. AnO_2^+ 整体呈现 +1 价, 其有效电荷远小于 III、IV 价 Np/Pu 离子, 与环境中阴离子配位能力弱. 因此, Np(V)和 Pu(V)在水环境中具有较大的溶解度和很强的迁移能力^[33], 该现象在地表湖泊水和海水环境中较为常见^[34]. 由于五价是 Np 在水溶液中的最稳定价态且 Np(V)在环境中易发生迁移, 因而人们对其配位行为相关研究较为充分. 而五价的 Pu(V)在酸性环境中则非常不稳定, 易发生歧化反应变成 Pu(IV)和 Pu(VI), 因而其水溶液化学研究相对较少.

4.1 Np(V)/Pu(V)的水解

由于 Np(V)和 Pu(V)有效电荷少, 因此其水解能力比三、四价 Np/Pu 离子弱. Rao 等^[35]以光谱法、电位滴定法和微量热法研究了 Np(V)在温度为 10~85 °C, 离子强度 $I=1.12$ mol/kg 的 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 溶液中的水解反应 ($\text{NpO}_2^+ + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Np}(\text{OH})_n^{1-n} + n\text{H}^+$). 通过追踪反应过程中的光谱和电位变化, 发现 Np(V)主要发生了两级水解反应, 其水解产物分别为 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^-$, 其在 25 °C 时的水解热力学参数见表 4, 其水解常数 $\log^* \beta_1$ 和 $\log^* \beta_2$ 分别为 -9.01 ± 0.07 和 -18.95 ± 0.07 . 研究发现, 当温度由 10 °C 升高到 85 °C 时, $\log^* \beta_1$ 和 $\log^* \beta_2$ 值分别增加了 0.8 和 3.4, 表明温度对于 Np(V)的水解具有重要影响. 此外, 随着 pH 的增大, 溶液中还可形成除 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^-$ 之外的四级水解产物 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$. 由于其几何构型具有中心对称性, f-f 轨道电子跃迁被禁阻, 因而在近红外区没有光谱吸收.

通过光谱法测得的 Np(V)的水解常数比此前 NEA 数据库^[17]收录的 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^-$ 的水解常数 -11.3 ± 0.7 和 -23.6 ± 0.5 要小得多. 同 Np(V)相比, 关于 Pu(V)的水解行为研究的较少. Bennett 等^[37]以激光声光谱法测得 Pu(V)在 $I=0.1$ mol/L 的 NaClO_4 溶液中的一级水解常数为 $\log^* \beta_1=-9.73\pm0.10$. 由于 Pu(V)在水溶液中不稳定, 易受到 CO_3^{2-} 干扰^[34], 因此, 其准确的多级水解常数尚未获得, 相关工作有待进一步的研究.

表 4 Np(V)水解的热力学参数 ($T=25$ °C)^[35]

Table 4 Thermodynamic parameters for Np(V) hydrolysis ($T=25$ °C)

	$\log^* \beta_n$	$\Delta G_n^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_n^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_n^0/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{NpO}_2(\text{OH})$	-9.01 ± 0.07	51.3 ± 0.5	31.6 ± 0.6	-66 ± 3
$[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^-$	-18.95 ± 0.07	28.6 ± 0.3	39.7 ± 0.5	47.5 ± 0.5

4.2 Np(V)/Pu(V)与CO₃²⁻配位

Np(V)和 Pu(V)容易与 CO₃²⁻ 发生配位生成碳酸盐. Np(V)可与 CO₃²⁻ 在水溶液中分别形成 [NpO₂(CO₃)]⁻、[NpO₂(CO₃)₂]³⁻ 和 [NpO₂(CO₃)₃]⁵⁻. NE 数据库^[17]中收录的数据由光谱法获得, 三级配位产物的平衡常数在离子强度 $I=0$ mol/L 的条件下分别为 $\log \beta^0_1=4.92\pm0.06$, $\log \beta^0_2=6.53\pm0.06$, $\log \beta^0_3=5.50\pm0.15$; 而 Pu(V)与 CO₃²⁻ 的配位产物只有 [PuO₂(CO₃)]⁻ 和 [PuO₂(CO₃)₃]⁵⁻ 两种, 相应的平衡常数分别为 $\log \beta^0_1=4.95\pm0.10$ 和 $\log \beta^0_3=5.03\pm0.95$. NEA 中没有 Pu(V)与 CO₃²⁻ 二级配位常数的原因可能是光谱法难以区分 PuO₂(CO₃)₂³⁻ 和 PuO₂(CO₃)₃⁵⁻^[36], 导致无法对数据进行准确拟合分析. Topin 等^[34]采用毛细管电泳 (Capillary electrophoresis, CE) 与等离子电感耦合质谱 (ICP-MS) 联用的手段 (CE-ICP-MS) 成功解决了 PuO₂(CO₃)₂³⁻ 和 PuO₂(CO₃)₃⁵⁻ 难以区分的问题, 分别得到了 Np(V)和 Pu(V)与 CO₃²⁻ 之间全部三级配合常数 (表 5). 相关数值与 NEA 收录的采用光谱法得到的配位常数吻合较好, 表明 CE-ICP-MS 联用法测定的 Np(V)、Pu(V)与无机配体间的配位常数非常可靠. 同时, CE-ICP-MS 具有灵敏度和分辨率高、抗干扰强等特点, 在痕量锕系元素的检测方面具有独特的优势.

表 5 五价锕系离子 Np(V)、Pu(V)与 CO₃²⁻ 的配位常数 ($T=25$ °C)
Table 5 Stability constants for pentavalent Np/Pu with CO₃²⁻ at $T=25$ °C

	Method	$\log \beta^0_1$	$\log \beta^0_2$	$\log \beta^0_3$	Ref.
Np(V)	光谱法	4.92 ± 0.06	6.53 ± 0.06	5.50 ± 0.15	[14, 17]
	CE-ICP-MS	4.88 ± 0.12	6.27 ± 0.11	5.64 ± 0.15	[34]
Pu(V)	光谱法	4.95 ± 0.10		5.03 ± 0.95	[17]
	CE-ICP-MS	4.95 ± 0.01	6.34 ± 0.10	5.61 ± 0.16	[34]

4.3 Np(V)/Pu(V)与SO₄²⁻配位

同 CO₃²⁻ 一样, SO₄²⁻ 也是环境中常见的无机阴离子配体, 尤其是在黏土介质和海水中, SO₄²⁻ 的浓度很高. 海水中 SO₄²⁻ 的浓度约为 1.2×10^{-2} mol/L, 是 CO₃²⁻ 浓度的十倍左右. 相对于 CO₃²⁻, SO₄²⁻ 属于较软的路易斯碱, 其配位能力弱于 CO₃²⁻. 研究表明, 水溶液中的 SO₄²⁻ 与 Np(V)配位时, SO₄²⁻ 可以替代水分子进入 Np(V)的第一配位层, 生成内界配合物^[37]. Np(V)与 SO₄²⁻ 一般只形成一级配合物 [NpO₂SO₄]⁻. 早期关于 Np(V)与 SO₄²⁻ 的配位反应研究较多, 主要是通过液-液萃取法, 但得到的配位常数误差较大. 例如在 $I=1.0$ mol/L 的 NaClO₄ 溶液中, 文献报道了三个不同的 $\log \beta$ ([NpO₂SO₄]⁻) 数值, 分别为 0.06 ± 0.04 ^[17]、 0.49 ± 0.31 ^[38] 和 0.76 ± 0.04 ^[39].

为了获取更准确的配位常数, Rao 等^[40]以吸收光谱-微量热法研究了 Np(V)与 SO₄²⁻ 在 10~70 °C 的配位反应 (图 2). 在 $I=1.0$ mol/L 的 NaClO₄ 溶液中, $\log \beta$ ([NpO₂SO₄]⁻) 数值为 0.53 ± 0.14 , 换算成标准状态下 $I=0$ mol/L 时的配位常数 $\log \beta^0$ ([NpO₂SO₄]⁻) 为 1.03 ± 0.25 , 焓变

$\Delta H=(21\pm7)$ kJ·mol⁻¹, 熵变 $\Delta S=(81\pm25)$ J·K⁻¹·mol⁻¹, 表明其配位主要由熵驱动. 随着温度的升高, Np(V)与 SO₄²⁻ 的配位强度增加. 此外, Topin 等^[41]通过 CE-ICP-MS 法研究了 Np(V)/Pu(V)与 SO₄²⁻ 的配位反应, 根据电泳迁移速率的差异进行拟合, 首次获得了 Pu(V)与 SO₄²⁻ 的配位常数. 在 $I=1.051$ mol·kg⁻¹ 的 NaClO₄ 溶液中, Np(V)/Pu(V)与 SO₄²⁻ 的配位常数分别为 $\log \beta$ ([NpO₂SO₄]⁻) = 0.40 ± 0.11 , $\log \beta$ ([PuO₂SO₄]⁻) = 0.37 ± 0.11 . 对应的标准状态下 $I=0$ mol/L 时, 配位常数 $\log \beta^0$ ([NpO₂SO₄]⁻) 为 1.32 ± 0.10 , $\log \beta^0$ ([PuO₂SO₄]⁻) 为 1.26 ± 0.12 . 从以上结果可知, 同等条件下 Np(V)/Pu(V)与 SO₄²⁻ 的配位能力相当. 另外, 该方法得到的 Np(V)与 SO₄²⁻ 的配位常数与 Rao 等以光谱法得到的数据比较接近, 再次证明 CE-ICP-MS 法可有效用于锕系水溶液配位化学研究.

图 2 Np(V)与 SO₄²⁻ 配位反应的近红外吸收光谱图
Figure 2 Representative spectrophotometric titrations of Np(V)/sulfate complexation

$I=1.0$ mol/L NaClO₄/Na₂SO₄. Upper figures are normalized absorption spectra. Titrant: 0.5 mol/L Na₂SO₄. Initial solution in cuvette: 2.50 mL; 10 °C: $C_{\text{NpClO}_4}/C_{\text{HClO}_4} = 5.124\times10^{-3}$ mol·L⁻¹/1.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹; 70 °C: $C_{\text{NpClO}_4}/C_{\text{HClO}_4} = 5.0\times10^{-3}$ mol·L⁻¹/1.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹. Lower figures are calculated molar absorptivity of NpO₂⁺ and [NpO₂SO₄]⁻^[40]

4.4 Np(V)/Pu(V)与NO₃⁻配位

早期 NEA 报道 NO₃⁻ 可与 Np(V)反应形成 1:1 型配合物 NpO₂NO₃, 且不同方法所得的配位常数差别较大. 例如 $\log \beta$ (NpO₂NO₃) 数值分别有 -0.25 ± 0.05 ^[42], -0.55 ± 0.09 ^[43] 及 -0.52 等. 近年来, Topin 等^[44]以 CE-ICP-MS 方法得到了在 $I=1.0$ mol/L (0.9 mol/L NaNO₃ + 0.1 mol/L NaClO₄) 条件下, NpO₂⁺ 与 NO₃⁻ 的配位常数 $\log \beta^0$ (NpO₂NO₃) = -0.22 ± 0.10 , 对应在 $I=0$ mol/L 时, $\log \beta^0$ (NpO₂NO₃) = 0.13 ± 0.14 . 此外, 该工作首次得到了 PuO₂⁺ 与 NO₃⁻ 的配位常数 $\log \beta^0$ (PuO₂NO₃) = -0.21 ± 0.10 , 对应在 $I=0$ mol/L 时的配位常数 $\log \beta^0$ (PuO₂NO₃) 为 0.14 ± 0.14 . 以上结果表明 Np(V)和 Pu(V)与 NO₃⁻ 之

间的配位强度很接近.

4.5 Np(V)/Pu(V)与 PO_4^{3-} 配位

与 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 相比,一般水环境中的 PO_4^{3-} 浓度要小得多.但随着现代农业中大量含磷化肥的使用,部分水体和土壤中含有较高浓度的 PO_4^{3-} . PO_4^{3-} 的反应活性介于 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 之间,其与Np(V)、Pu(V)的配位能力较强.从目前文献^[33]报道看,Np(V)可与 PO_4^{3-} 形成如 $\text{NpO}_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $[\text{NpO}_2\text{HPO}_4]^-$, $[\text{NpO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{NpO}_2\text{PO}_4]^{2-}$ 等多种配合物,但这些物种的存在并未被证实.NEA数据库中只收录了以共沉淀方法得到的 $[\text{NpO}_2\text{HPO}_4]^-$ 的配位常数 $\log \beta^0 = 2.95 \pm 0.10$.在相同条件下以共沉淀法得到的 $[\text{PuO}_2\text{HPO}_4]^-$ 的标准配位常数 $\log \beta^0$ 为 2.35 ± 0.05 ,该值与 $[\text{NpO}_2\text{HPO}_4]^-$ 的配位常数差别较大.相关配位模式有待进一步研究.

4.6 Np(V)/Pu(V)与 F^-/Cl^- 配位

F^- 与Np(V)/Pu(V)的配位能力强于 Cl^- 和 NO_3^- .NEA^[17]收录的Np(V)与 F^- 配位形成1:1配合物时其标准配位常数 $\log \beta^0(\text{NpO}_2\text{F}) = 1.2 \pm 0.3$.目前关于Pu(V)同 F^- 之间的配位反应尚未见报道.Xia等^[38]进一步以溶剂萃取法研究了Np(V)与 F^- 在25~60 °C范围内的配位反应.结果表明,该配位过程为吸热反应,随着温度的升高 $\log \beta(\text{NpO}_2\text{F})$ 值增大,在298 K, $I = 1.0 \text{ mol/L}$ NaClO_4 条件下其配位常数 $\log \beta^0(\text{NpO}_2\text{F})$ 为 1.42 ± 0.10 .Maiwald等^[45]利用可见/近红外吸收光谱(Vis/NIR)研究了 NpO_2^+ 与氟化物在水溶液中的配位反应,光谱监测得出反应生成两种复杂物种($\text{NpO}_2\text{F}_n^{1-n}$, $n = 1, 2$),其在25 °C时的配位常数及热力学信息见表6,该反应为吸热反应,配位主要由熵驱动.此外,Tian等^[46]采用分光光度法和微量热法研究了不同温度下Np(V)与氟化物在水溶液中的配位反应.光谱显示在10~70 °C范围内生成了两个连续的配合物(NpO_2F 和 NpO_2F_2^-),这与前人的研究整体一致,微量热测量结果显示Np(V)与氟化物的配位反应吸热(表6),随着温度的升高,配位作用增强.

表6 NpO_2^+ 与 F^- 在水溶液中配位的热力学参数($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1.0 \text{ mol/L}$)

Table 6 Thermodynamic parameters for the complexation of NpO_2^+ with F^- in aqueous solution ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1.0 \text{ mol/L}$)

	$\log \beta$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ref.
	1.42 ± 0.10	20.8	96.9	[38]
NpO_2F	1.26 ± 0.15	7.3 ± 3.6	48 ± 11	[45]
	1.25 ± 0.05	8.1 ± 1.0	51 ± 5	[46]
	1.79 ± 0.20	17.2 ± 6.0	90 ± 18	[45]
$[\text{NpO}_2\text{F}_2]^-$	1.77 ± 0.09	14.2 ± 3.1	82 ± 12	[46]

Cl^- 与Np(V)/Pu(V)之间的配位相对较弱.Topin等^[41]以CE-ICP-MS法研究了Np(V)和Pu(V)与 Cl^- 间的

配位反应,对不同 Cl^- 浓度下Np(V)和Pu(V)的电泳迁移速率进行拟合,获得了Np(V)/Pu(V)与 Cl^- 的配位常数.对比发现, NpO_2^+ 和 PuO_2^+ 与 Cl^- 的标准配位常数 $\log \beta^0(\text{NpO}_2\text{Cl})$ 和 $\log \beta^0(\text{PuO}_2\text{Cl})$ 值相同,均为 -0.12 ± 0.13 .

以上论述结果表明,Np(V)/Pu(V)与水环境中常见无机阴离子配位有以下特点:在不同条件下得到的配位常数差别较大,在使用这些数据时必须充分考虑溶液的具体条件,如离子强度、温度、pH和氧化还原电势等;Np(V)/Pu(V)在与一价阴离子配位时,其配位能力强弱顺序为: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$,与二价阴离子配位能力强弱顺序为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

5 六价 Np/Pu 与环境中常见无机阴离子配位

与Np(V)和Pu(V)相同,Np(VI)和Pu(VI)在水溶液中也是以铀酰离子形式 AnO_2^{2+} 存在,离子整体呈现+2价.Np(VI)和Pu(VI)一般在水溶液中难以长时间稳定存在,其稳定性远不如U(VI),易发生还原反应.但在强氧化性环境下,Np(VI)和Pu(VI)则较为稳定,且Pu(VI)的化学稳定性要强于Np(VI).目前,有关Np(VI)/Pu(VI)的溶液配位化学行为研究较少,相关热力学数据也较为匮乏.

5.1 Np(VI)/Pu(VI)的水解

NEA^[17,14]数据库中关于Np(VI)在水溶液中的热力学数据很少,只提到在水溶液中Np(VI)可通过水解反应形成多种水解产物如 $[\text{NpO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[(\text{NpO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $[(\text{NpO}_2)_3(\text{OH})_3]^+$ 等,对应的标准水解常数 $\log \beta^0$ 分别为 -5.1 ± 0.4 、 -6.27 ± 0.21 和 -17.12 ± 0.22 ,而对于其它潜在的水解产物如 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$,并没有给出相应的存在证据和水解常数.Gaona等^[47-48]通过电化学及光谱法研究了Np(VI)在碱性四甲基铵盐及NaCl-NaOH介质中的氧化还原和水解反应,鉴定了Np(VI)在水溶液中形成的两种可溶性水解产物 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$,并计算得到其标准水解平衡常数 $\log \beta^0$ 分别为 -19.60 ± 0.10 和 -31.60 ± 0.10 .该数值与NEA^[17]中U(VI)对应的水解常数 -20.25 ± 0.42 和 -32.40 ± 0.68 较为接近.考虑到U(VI)与Np(VI)的化学相似性,此数据被认为具有较高的可信度.此外,通过EXAFS表征,作者还成功鉴定了Np(VI)的一种固体水解产物,其化学组成为 $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.结合Np(VI/V)的氧化还原电位及NEA中Np(VI/V)的水解数据,作者给出了在 $-0.8 \text{ V} \leq E_H \leq +1.0 \text{ V}$, $10 \leq \text{pH} \leq 14$ 范围内Np的优势区相图(图3),通过相图可直接获取特定pH、 E_H 条件下Np的物种分布以及氧化态,有助于深入理解Np(VI/V)在水环境中的化学行为.

图3 Np在 $-0.8\text{ V} \leq E_H \leq +1.0\text{ V}$, $10 \leq \text{pH} \leq 14$ 范围内的优势区相图^[47]

Figure 3 Predominance diagrams of Np for $-0.8\text{ V} \leq E_H \leq +1.0\text{ V}$ and $10 \leq \text{pH} \leq 14$

与Np(VI)相比,近年来有关Pu(VI)的水解行为研究较多。Reilly等^[49]以电位滴定法和光谱法在 $2.7 < \text{pH} < 9.5$ 范围内研究了 $10^{-5} \sim 10^{-2}\text{ mol/L}$ Pu(VI)在 0.1 mol/L NaNO₃溶液中的水解行为(图4)。研究发现, Pu(VI)在低、高浓度下可分别形成单核、双核等可溶性水解产物,如 $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 、 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4$,对应的标准水解常数 $\log \beta^0$ 分别为 -5.51 ± 0.16 、 -11.48 ± 0.05 、 -7.56 ± 0.20 和 -18.8 ± 0.05 。Pu(VI)的水解常数与Np(VI)较为接近,表明Np(VI)和Pu(VI)具有一定的化学相似性。吸收光谱测量发现溶液中Pu(VI)的浓度会随着时间延长而逐渐降低,表明Pu(VI)在溶液中发生了还原反应,生成了Pu(V)或Pu(IV)。

为了抑制Pu(VI)在水解过程中氧化还原反应的发生以及多核水解产物的形成,更准确地测定Pu(VI)的单核水解产物的水解常数,Cho等^[50]向溶液中加入氧化剂,在 $C_{\text{Pu(VI)}} < 50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的条件下研究了Pu(VI)的水解行为。结合电位滴定和光谱滴定的结果,确定了Pu(VI)的一级、二级和三级单核水解产物 $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 和 $[\text{PuO}_2(\text{OH})_3]^-$ 的摩尔吸光系数和水解常数。其标准水解常数 $\log \beta^0$ 分别为 -5.6 ± 0.3 、 -13.1 ± 0.2 和 -24.0 ± 0.8 。另外,Cho等^[51]还研究了Pu(VI)在非氧化环境下的水解和还原行为,发现当Pu(VI)浓度为 $0.1 \sim 0.12\text{ mmol/L}$ 时,其在弱酸性($\text{pH} = 5 \sim 6$)环境中可形成双核水解产物 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$,在 $I = 0.01\text{ mol/L}$ NaClO₄条件下的水解常数为 $\log \beta^0 = -7.34 \pm 0.22$ 。光谱结果表明,随着时间的延长,Pu(VI)在溶液中可被还原成Pu(V),且在14个月后几乎完成定量转化。

图4 Pu(VI)在不同pH条件下水解的近红外吸收光谱($C_{\text{Pu(VI)}} = 50\text{ }\mu\text{mol/L}$, $I = 0.01\text{ mol/L}$ NaClO₄)^[50]

Figure 4 Representative near infrared absorption spectra of Pu(VI) hydrolysis species under different pH conditions ($C_{\text{Pu(VI)}} = 50\text{ }\mu\text{mol/L}$, $I = 0.01\text{ mol/L}$ NaClO₄)

Rao等^[52]以电位滴定法、光谱法结合微量热法研究了Pu(VI)在 $I = 1.0\text{ mol/L}$ NaClO₄, $T = 298.15\text{ K}$ 条件下,不同 pC_H 范围内的水解行为。结果表明,Pu(VI)在水解过程中可形成三种水解产物 $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $[(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$,其对应的标准水解常数 $\log \beta^0$ 分别为 -5.85 ± 0.49 、 -7.71 ± 0.24 和 -20.37 ± 0.22 。 $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 和 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 的水解常数与NEA中收录的数值相吻合。此外,作者认为在接近中性的水溶液中,当Pu(VI)浓度较高时,其水解产物主要为 $[(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ 。微量热实验结果表明,Pu(VI)的水解反应为吸热过程。当温度由 298 K 升高到 343 K 时, $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $[(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ 的水解常数 $\log \beta^0$ 分别增加了1、1.5和4,表明温度对Pu(VI)在水环境中的物种分布具有重要影响。

通过以上论述可知,Pu(VI)的水解行为极其复杂,常伴随着氧化还原反应同时进行。根据已有研究结果,较低浓度的Pu(VI) ($\approx 10^{-5}\text{ mol/L}$)在氧化环境中的水解产物主要以单核形式存在: $[\text{PuO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 和 $[\text{PuO}_2(\text{OH})_3]^-$;当Pu(VI)浓度较高时($\approx 10^{-3}\text{ mol/L}$)可水解产生多核产物如 $[(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4$ 和 $[(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ 等。

将U(VI)、Np(VI)和Pu(VI)的水解反应进行对比,可以发现在同等条件下形成级数相同的水解产物时,水解能力顺序为 $\text{U(VI)} > \text{Np(VI)} > \text{Pu(VI)}$,这主要与六价锕酰离子的荷/径比有关。从U(VI)到Pu(VI),随着有效电荷逐渐降低,其水解能力逐渐减弱。Moriyama等^[53-54]基于中心离子的有效电荷和离子半径等参数,尝试用一种简单的硬球模型对U(VI)、Np(VI)和Pu(VI)的水解常数进行了模拟。结果发现,用该模型计算得出的 $\log \beta^0$ 与已有的U(VI)、Np(VI)、Pu(VI)水解常数实验值吻合较好,表明该模型在预测六价锕系离子水解行为方面具有理论指导价值。

5.2 Np(VI)/Pu(VI)与 CO_3^{2-} 配位

Np(VI)和 Pu(VI)与 CO_3^{2-} 之间的配位反应通常作为 U(VI)与 CO_3^{2-} 配位行为的拓展来进行类比研究. 受限于实验条件不一致, 所得到的配位常数往往差别较大, 难以直接进行比较. 另外, Np(VI)和 Pu(VI)与 CO_3^{2-} 形成的配合物在水溶液中的溶解度较小, 易产生沉淀. 根据已有文献报道, Np(VI)与 CO_3^{2-} 可形成一级、二级和三级配合物 NpO_2CO_3 、 $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 和 $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. 由溶剂萃取法^[55]得到的 $I=0.1$ mol/L NaClO_4 下的一级配位常数 $\log \beta_1(\text{NpO}_2\text{CO}_3)=9.02\pm0.10$. 相同条件下采用电位滴定法^[56]得到的二级和三级配位常数分别为 $\log \beta_2([\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-})=16.51\pm0.14$ 和 $\log \beta_3([\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-})=21.15\pm0.12$. 与之类似, Pu(VI)与 CO_3^{2-} 同样可以形成 PuO_2CO_3 、 $[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 和 $[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 等三级配合物, 对应的累积配位常数 $\log \beta$ 分别为 8.7 ± 0.3 、 14.1 ± 0.5 和 17.8 ± 0.2 ^[57]. 该值小于 Np(VI)同 CO_3^{2-} 之间的配位常数, 即 Np(VI)与 CO_3^{2-} 之间的配位能力要强于 Pu(VI). 此外, 上述一级和三级配位产物均可通过光谱法直接验证, 而二级配位产物却无法直接通过光谱法测定, 这可能与配合物的中心对称结构有关. 根据 Larporte's 规则^[58], 具有中心对称结构的 $[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 的 f-f 电子跃迁被禁阻从而导致其无光谱吸收.

5.3 Np(VI)/Pu(VI)与 SO_4^{2-} 配位

近年来没有关于 Np(VI)/Pu(VI)与 SO_4^{2-} 之间配位的研究报道. 早期研究结果表明^[25], Np(VI)和 SO_4^{2-} 配位时可形成两种配合物 NpO_2SO_4 和 $[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. 在 294 K, $I=1.0$ mol/L NaClO_4 条件下采用萃取分配法得到其配位常数 $\log \beta$ 分别为 0.79 ± 0.13 和 0.55 ± 0.31 ^[59]. 同样地, Pu(VI)同 SO_4^{2-} 也形成两种配合物 PuO_2SO_4 和 $[\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. NEA^[14]数据库中收录的此两级配合物在 $I=0$ mol/L 时的配位常数 $\log \beta$ 分别为 3.38 ± 0.20 和 4.40 ± 0.20 . 由于以上热力学数据是在不同条件下得到的, 彼此差距较大, 因此, 更准确的数据有待进一步确认.

5.4 Np(VI)/Pu(VI)与 NO_3^- 配位

目前关于 Np(VI)同 NO_3^- 之间配位反应的研究极少, 尚无可用的热力学数据. Gaunt 等^[60]首次以 X 射线单晶衍射法表征了 Pu(VI)与两个 NO_3^- 配位形成的配合物 $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的单晶结构. 通过光谱法证明了即使在 NO_3^- 浓度很高条件下, Pu(VI)与 NO_3^- 配位形成的主要物种并不是 1:2 型配合物而是 1:1 型配合物 $[\text{PuO}_2\text{NO}_3]^+$, 遗憾的是文献中并未给出相关配位常数.

5.5 Np(VI)/Pu(VI)与 PO_4^{3-} 配位

Mathur 等^[61]以溶剂萃取法研究了在酸性溶液中 ($\text{pH}=2.5\sim5.14$) PO_4^{3-} 与 Np(VI)的配位行为, 发现可形成 $[\text{NpO}_2\text{H}_2\text{PO}_4]^+$ 、 NpO_2HPO_4 和 $[\text{NpO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ 三种配合物, 在 298 K, $I=1.0$ mol/L NaClO_4 条件下的配位常数

$\log \beta$ 分别为 2.52 ± 0.07 、 4.54 ± 0.13 和 7.49 ± 0.13 . 通过比较发现, 该配位常数比相同条件下 U(VI)配合物 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4]^+$ 、 UO_2HPO_4 和 $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ 的值要低. 对于 Pu(VI), 文献中虽有 Pu(VI)与 PO_4^{3-} 配位反应生成一系列化合物的报道, 但并未给出相关热力学数据. Gaunt 等^[62]通过单晶 X 射线衍射、固态可见-近红外光谱和拉曼光谱等手段对二硝酸铈酰配合物 $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行了表征. 光谱研究表明, 即使在浓硝酸中, 硝酸根和 Pu(VI)的配位作用依然较弱, 单硝酸根配合物占主导地位, 二硝酸根配合物可以忽略不计.

5.6 Np(VI)/Pu(VI)与 F^-/Cl^- 配位

与 NO_3^- 配位研究现状相似, 近年来文献中关于 Np(VI)/Pu(VI)与 F^-/Cl^- 之间配位的研究较少. Sawant 等^[63]在多年前使用电位滴定法研究了 Np(VI)/Pu(VI)与 F^- 之间的配位行为. 研究结果表明, Np(VI)/Pu(VI)与 F^- 可分别形成 $[\text{NpO}_2\text{F}]^+$ 、 $[\text{PuO}_2\text{F}]^+$ 、 $\text{NpO}_2\text{F}_2/\text{PuO}_2\text{F}_2$ 和 $[\text{NpO}_2\text{F}_3]^-$ 、 $[\text{PuO}_2\text{F}_3]^-$ 等三级配合物, 在 294 K, $I=1.0$ mol/L NaClO_4 条件下的配位常数 $\log \beta$ 分别为 $3.94/3.84$ 、 $6.82/6.31$ 和 $8.49/7.73$. 该结果表明, 同等条件下 Np(VI)同 F^- 的配位能力要强于 Pu(VI). 与 F^- 不同的是, Np(VI)与 Cl^- 配位时只形成了一级配合物 $[\text{NpO}_2\text{Cl}]^{+127}$, 其配位能力较弱, 在 $T=298$ K 时配位常数 $\log \beta_1=0.69\pm0.05$. 而 Pu(VI)与 Cl^- 却可以形成两级配合物 $[\text{PuO}_2\text{Cl}]^+$ 和 PuO_2Cl_2 , 对应的标准状态下配位常数 $\log \beta$ 分别为 0.23 ± 0.05 和 -1.15 ± 0.30 ^[17]. 考虑到 Pu(VI)与 Np(VI)化学性质的相似性, 以上结果有待进一步的验证.

6 总结与展望

综述了近十几年来不同价态镎钚离子与环境中共见无机阴离子 (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^-/F^- , NO_3^-) 的配位行为, 对相同价态 Np/Pu 离子配位行为、配位常数及物种分布特点进行了比较和分析. 结果表明, 具有相同价态的 Np/Pu 离子在与同种阴离子配位时, 其配合物的种类、配位常数具有一定相似性, 可以进行类比研究. 不同价态的 Np/Pu 离子与阴离子配位能力大体按照 $\text{IV}>\text{III}$, $\text{VI}>\text{V}$ 的顺序排列. Np/Pu 离子与一价阴离子配位时, 其配位能力强弱顺序大致为: $\text{OH}^->\text{F}^->\text{H}_2\text{PO}_4^->\text{NO}_3^->\text{Cl}^-$, 与二价阴离子配位能力强弱顺序为: $\text{CO}_3^{2-}>\text{HPO}_4^{2-}>\text{SO}_4^{2-}$. 由于 Np 和 Pu 氧化态较多且部分价态离子不稳定, 在水溶液中易发生氧化还原反应, 产生沉淀, 导致其水溶液配位化学研究难度大. 此外, 不同学者采用不同方法, 在不同条件下获取的热力学数据差别也较大. 因此, 在引用相应数据前须充分考虑溶液的离子强度、温度、pH 和氧化还原电势等具体条件. 为了得到更为可靠的镎钚离子配位参数, 为相关废物处理和环境行为预测提供有力支撑, 未来有必要在以下几方面继续加强研究.

目前已获取的热力学数据主要集中于稳定价态镎/钚离子,而不稳定的非典型价态离子,如 Np(III) 和 Pu(V) 等的相关数据却极为匮乏. 这些数据的获取对于进一步完善数据库、深入理解 f 族元素配位化学行为具有十分重要的意义. 因此,关于非典型价态离子的制备以及相应配位行为的考察是未来研究的重点内容之一.

由于不同研究者使用的研究方法不同,过程中采取的实验参数不一,使获得的数据形式多样,缺乏明确的换算及统一标准. 在今后的研究过程中需对实验条件和标准进行统一并建立相关数据库.

镎/钚等超铀元素的研究一直是核燃料循环领域的重要课题之一,仅靠单一的研究手段难以保证数据的准确性和可重复性. 为了避免实验操作及方法局限带来的误差,在后续的研究过程中还应进一步丰富分析手段,如利用同步辐射等先进技术和理论模拟计算,来配合佐证实验数据的真实性和准确性.

理论联系实际,结合核燃料循环和核废物处置库的实际环境条件(如高盐度和高温等),开展针对性的物种分析及配位化学研究,补充和完善镎/钚等超铀元素配位热力学数据库,为超铀元素放射性污染防控提供有效的理论指导.

作者简介

董雪,男,博士研究生. 2018年7月毕业于西南科技大学国防科技学院,获学士学位. 目前就读于清华大学核能与新能源技术研究院,主要从事核废物处理中超铀元素的化学行为和分离机制研究.

王志鹏,男,助理研究员. 2019年于四川大学获放射化学专业博士学位. 2019~2021年在清华大学核能与新能源技术研究院开展博士后研究. 2021年8月起任助理研究员. 主要从事于核燃料循环相关的分离化学、氧化还原化学和配位化学研究.

徐超,男,清华大学核能与新能源技术研究院院长聘副教授. 2009年于北京大学获理学博士学位,同年进入清华大学核能与新能源技术研究院工作至今. 中国化学会核化学与放射化学分会理事会副秘书长,中国核学会铀系物理与化学分会理事. 主要研究领域包括放射性废物高效分离和处理技术,铀系及镭系离子配位化学等.

References

- [1] Altmaier, M.; Gaona, X.; Fanghaenel, T. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 901.
- [2] Magill, J.; Berthou, V.; Haas, D.; Galy, J.; Schenkel, R. *Nucl. Energy* **2003**, *42*, 263.
- [3] Maher, K.; Bargar, J. R.; Brown, G. E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3510.
- [4] Wang, Z. P.; Pu, N.; Tian, Y.; Xu, C.; Wang, F.; Liu, Y.; Zhang, L. R.; Chen, J.; Ding, S. D. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5457.
- [5] Neck, V.; Altmaier, M.; Fanghänel, T. *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 959.
- [6] Ikeda-Ohno, A.; Hennig, C.; Rossberg, A.; Funke, H.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Yaita, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8294.
- [7] Knope, K. E.; Soderholm, L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 944.
- [8] Altmaier, M.; Vercouter, T.; Poinssot, C.; Geckeis, H. *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2012**.
- [9] Shilov, V. P.; Gogolev, A. V.; Fedoseev, A. M.; Ershov, B. G. *Radiochemistry* **2012**, *54*, 22.
- [10] Choppin, G. R. *Radiochim. Acta* **1983**, *32*, 43.
- [11] Mefod'Eva, M. P.; Krot, N. N.; Afanas'Eva, T. V.; Gel'Man, A. D. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1974**, *23*, 2285.
- [12] Cho, H. R.; Youn, Y. S.; Jung, E. C.; Cha, W. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19449.
- [13] Thomas, V.; Vitorge, P.; Amekraz, B.; Giffaut, E.; Hubert, S.; Moulin, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5833.
- [14] Lemire, R. J.; Fuger, J.; Nitsche, H.; Potter, P. E.; Rand, M. H.; Rydberg, J.; Spahiu, K.; Sullivan, J. C.; Ullman, W. J.; Vitorge, P.; Wanner, H. *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, Elsevier, North Holland, Amsterdam, **2001**.
- [15] Fujiwara, K.; Kohara, Y. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 613.
- [16] Neck, V.; Kim, J. I.; Seidel, B. S.; Marquardt, C. M.; Dardenne, K.; Jensen, M. P.; Hauser, W. *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 439.
- [17] Guillaumont, R.; Mompean, F. J. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- [18] Yun, J. I.; Cho, H. R.; Neck, V.; Altmaier, M.; Seibert, A.; Marquardt, C. M.; Walther, C.; Fanghänel, T. *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 89.
- [19] Walther, C.; Cho, H. R.; Marquardt, C. M.; Neck, V.; Seibert, A.; Yun, J. I.; Fanghänel, T. *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 7.
- [20] Silver, G. L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *288*, 89.
- [21] Silver, G. L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *291*, 915.
- [22] Kitamura, A.; Kohara, Y. *Radiochim. Acta* **2004**, *92*, 583.
- [23] Kitamura, A.; Kohara, Y. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39*, 294.
- [24] Yamaguchi, T.; Sakamoto, Y.; Ohnuki, T. *Radiochim. Acta* **1994**, *66*, 9.
- [25] Clark, D. L.; Hecker, S. S.; Jarvinen, G. D.; Neu, M. P. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [26] Xia, Y. X.; Friese, J. I.; Moore, D. A.; Bachelor, P. P.; Rao, L. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *274*, 79.
- [27] Danesi, P. R.; Chiarizia, R.; Scibona, G.; D'Alessandro, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3503.
- [28] Veirs, D. K.; Smith, C. A.; Berg, J. M.; Zwick, B. D.; Marsh, S. F.; Allen, P.; Conradson, S. D. *J. Alloys Compd.* **1994**, *213*, 328.

- [29] Berg, J. M.; Veirs, D. K.; Vaughn, R. B.; Cisneros, M. R.; Smith, C. A. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 812.
- [30] Allen, P. G.; Veirs, D. K.; Conradson, S. D.; Smith, C. A.; Marsh, S. F. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2841.
- [31] Dacheux, N.; Thomas, A. C.; Brandel, V.; Genet, M. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *257*, 108.
- [32] Brandel, V.; Dacheux, N. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4743.
- [33] Topin, S.; Aupiais, J. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *153*, 237.
- [34] Topin, S.; Aupiais, J.; Moisy, P. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 1747.
- [35] Rao, L. F.; Srinivasan, T. G.; Garnov, A. Y.; Zanonato, P. L.; Bernardo, P. D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 4821.
- [36] Bennett, D. A.; Hoffman, D.; Nitsche, H.; Russo, R. E.; Torres, R. A.; Baisden, P. A.; Andrews, J. E.; Palmer, C. E. A.; Silva, R. J. *Radiochim. Acta* **1992**, *56*, 15.
- [37] Oliver, J. H. *Radiochim. Acta* **1983**, *33*, 29.
- [38] Xia, Y.; Friese, J. I.; Moore, D. A.; Rao, L. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2006**, *268*, 445.
- [39] Inoue, Y.; Tochiyama, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *58*, 2228.
- [40] Rao, L. F.; Tian, G. X.; Xia, Y.; Friese, J. I. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95*, 409.
- [41] Topin, S.; Aupiais, J.; Baglan, N.; Vercouter, T.; Vitorge, P.; Moisy, P. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5354.
- [42] Gainar, I.; Sykes, K. W. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4452.
- [43] Rao, P. R. V.; Gudi, N. M.; Bagawde, S. V.; Patil, S. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 235.
- [44] Topin, S.; Aupiais, J.; Baglan, N. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 71.
- [45] Maiwald, M. M.; Fellhauer, D.; Skerencak-Frech, A.; Panak, P. J. *Appl. Geochem.* **2019**, *104*, 10.
- [46] Tian, G. X.; Rao, L. F.; Xia, Y.; Friese, J. I. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95*, 415.
- [47] Gaona, X.; Tits, J.; Dardenne, K.; Liu, X.; Rothe, J.; Denecke, M. A.; Wieland, E.; Altmaier, M. *Radiochim. Acta* **2012**, *100*, 759.
- [48] Gaona, X.; Fellhauer, D.; Altmaier, M. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 2027.
- [49] Reilly, S. D.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1839.
- [50] Cho, H. R.; Jung, E. C.; Park, K. K.; Kim, W. H.; Song, K.; Yun, J. I. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 765.
- [51] Cho, H. R.; Jung, E. C.; Park, K. K.; Song, K.; Yun, J. I. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 555.
- [52] Rao, L. F.; Tian, G. X.; Bernardo, P. D.; Zanonato, P. L. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 10985.
- [53] Moriyama, H.; Kitamura, A.; Fujiwara, K.; Yamana, H. *Radiochim. Acta* **1999**, *87*, 97.
- [54] Moriyama, H.; Sasaki, T.; Kobayashi, T.; Takagi, I. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*, 1302.
- [55] Kato, Y.; Kimura, T.; Yoshida, Z.; Nitani, N. *Radiochim. Acta* **1996**, *74*, 21.
- [56] Maya, L. *Inorg. Chem.* **1984**, *16*, 3926.
- [57] Pashalidis, I.; Czerwinski, K. R.; Fanghanel, T.; Kim, J. I. *Radiochim. Acta* **1997**, *76*, 55.
- [58] Matsika, S.; Pitzer, R. M. *The Electronic Spectrum of the Neptunyl ion, NpO_2^{2+}* , Department of Chemistry, The Ohio State University, **1998**.
- [59] Ahrlund, S.; Brandt, L.; Magnéli, C.; Tolboe, O.; Paasivirta, J. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1579.
- [60] Gaunt, A. J.; May, I.; Neu, M. P.; Reilly, S. D.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4244.
- [61] Mathur, J. N.; Choppin, G. R. *Radiochim. Acta* **1994**, *64*, 175.
- [62] Gaunt, A. J.; May, I.; Neu, M. P.; Reilly, S. D.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4244.
- [63] Sawant, R. M.; Chaudhuri, N. K.; Rizvi, G. H.; Patil, S. K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1985**, *91*, 41.

(Zhao, C.)