

稀硝酸反萃法测定 30%TBP-煤油中的总铀量

张寿华 张祖逸

本文采用稀硝酸反萃法测定 30%TBP-煤油样品中的总铀量,主要是针对某些样品中铀浓度高达 0.1 克铀/升,且铀钚比 ≤ 800 的特点而建立的。操作简便、快速。准确度*为 97.6%,标准偏差为 1.1%。

一、前 言

对于铀浓度高达 0.1 克/升,且铀钚比 ≤ 800 的 30%TBP-煤油样品,虽能用乙醇互溶-氟化镧沉淀载带法来测定总铀量,但需用 30%TBP-煤油溶剂进行多次稀释,操作既麻烦又增加了含铀有机废液的体积。我们针对这类样品的特点,采用比样品体积大 100 倍的稀硝酸作反萃剂,建立了可以快速、简便地测定其中总铀量的稀硝酸反萃法。

二、方 法 原 理

含于 30%TBP-煤油溶剂中的铀(IV)很容易被稀硝酸反萃,而其中含有的铀(VI)则很少被反萃。据此原理,用稀硝酸将其中的铀反萃到水相后直接取样制源,测 α 放射性计数率求出总铀量。

三、实 验 部 份

1. 仪 器 和 试 剂

萃取管;振荡器;涂有有机涂料环**的不锈钢测量盘(直径为 1.7 厘米);红外灯;离心机; α 闪烁计数器。

已知铀浓度的 30%TBP-煤油-铀(IV)溶液:用 30%TBP-煤油溶剂从辐照过的铀元件中提取出铀,再经 TTA 萃取纯化制得铀(IV)水溶液[阴离子交换法鉴定铀(IV)纯度为 99.96%]。准确移取一定量的上述铀(IV)溶液,调成 4.0 N 硝酸介质,用 30%TBP-煤油溶剂多次萃取,萃取液合并并稀释至一定体积;溶液中铀(IV)浓度为 0.0775 克铀/升。

已知铀浓度的 30%TBP-煤油-铀(VI)溶液:用 30%TBP-煤油萃取硝酸铀酰溶液制得。 γ 吸收法测得铀浓度为 102 毫克铀/毫升。

* 本文准确度定义为反萃测得的铀量与体系中加入的铀量之比,以百分数表示。

** 有机涂料成份: 0.4 克聚苯乙烯 + 0.1 克石蜡 + 5 克苯。

2. 操作步骤

- (1) 移取 0.10 毫升 30% TBP-煤油-铀(IV) 溶液于一干燥的 10 毫升 磨口萃取试管中, 加入 5.0 毫升 0.5 N 硝酸于康氏振荡器上振荡 10 分钟。
- (2) 在 3000 转/分的转速下离心 5 分钟。
- (3) 移取 0.10 毫升反萃液于不锈钢测量盘上, 加一滴 3 N 氨水。
- (4) 于红外灯下烘干, 在电炉上灼烧至白烟冒完, 冷却。
- (5) 于 α 闪烁计数器上测定 α 放射性计数率, 使之与加入铀*的 α 放射性计数率相比, 即求得铀(IV)的反萃率。

3. 实验结果

为了研究各因素对铀(IV)反萃率的影响, 进行了条件试验。实验均按上述操作步骤进行, 仅改变其中某一个因素。实验数据皆为六个数据的平均值。

(1) 硝酸浓度的影响 铀(IV)反萃率随着硝酸浓度的增加而下降。当硝酸浓度在 0.1~0.6 N 范围内时, 铀(IV)反萃率 \geq 96.0%; 而硝酸浓度 $>$ 1.0 N 时, 则反萃率明显下降(见表 1)。

表 1 硝酸浓度对铀(IV)反萃率的影响

硝酸浓度, N	加入铀(IV)量, $\times 50$ 脉冲/分	硝酸反萃铀(IV)量, $\times 50$ 脉冲/分	铀(IV)反萃率, %	标准偏差, %
0.10	5536	5345	96.5	1.1
0.20	5536	5352	96.8	0.90
0.30	5536	5419	97.8	1.5
0.40	5519	5407	98.0	1.5
0.50	5519	5384	97.6	2.7
0.60	5519	5288	96.1	1.7
1.0	5429	5142	94.7	1.2
1.5	5429	4843	89.2	0.80
2.0	5429	4736	87.2	1.3

(2) 硝酸与 30% TBP-煤油体积比的影响 用 0.5 N 硝酸反萃铀(IV)时, 铀(IV)反萃率随着硝酸与 30% TBP-煤油体积比的增加而迅速增加。当体积比 \geq 30 时, 铀(IV)的反萃率 \geq 96%(见图 1)。

表 2 振荡时间对铀(IV)反萃率的影响

振荡时间, 分	加入铀(IV)量, $\times 50$ 脉冲/分	硝酸反萃铀(IV)量, $\times 50$ 脉冲/分	铀(IV)反萃率, %	标准偏差, %
1	5454	5365	98.4	2.7
3	5454	5424	99.5	1.3
5	5454	5384	98.7	0.5
10	5519	5384	97.6	1.1

* 取与 30% TBP-煤油-铀(IV)溶液的铀浓度相同的水溶液(0.0755 克铀/升)稀释 50 倍后, 再取 0.10 毫升(平行五份)于不锈钢测量盘上烘干, 测其 α 计数率, 作为加入铀量。

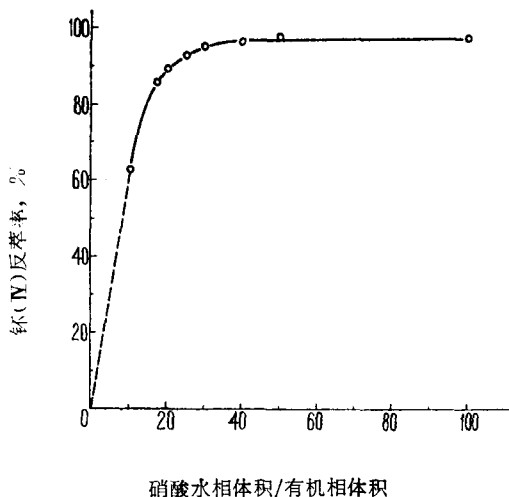


图 1 硝酸与 30% TBP-煤油体积比对铀(IV)反萃率的影响

(3) 振荡时间的影响 振荡时间只要大于 1 分钟, 就足以使含于 30% TBP-煤油溶剂中的铀(IV)迅速地进入 0.5 N 硝酸水相而达到平衡(见表 2)。

(4) 硝酸对 30% TBP-煤油中铀(VI)的反萃 表 3 指出, 当 30% TBP-煤油溶剂中铀(VI)含量小于 102 克铀/升时, 用 0.5 N 硝酸以 50 倍体积比进行反萃, 进入硝酸水相中的铀(VI)量很少。当 30% TBP-煤油溶剂中同时含有 0.1 克铀(IV)* /升时, 进入硝酸水相中的铀(VI)的 α 放射性计数率不到铀(IV)的 α 放射性计数率的百分之一。

表 3 0.5 N 硝酸对 30% TBP-煤油-铀(VI)溶剂中铀(VI)的反萃

铀(VI)浓度, 克/升	0.50	1.00	1.50	2.04	2.55	5.10	25.5	40.8	51.0	102.0
进入硝酸中的铀量*, 脉冲/分·0.5 毫升	19 ± 1	16 ± 6	14 ± 4	15 ± 2	8 ± 1	36 ± 4	145 ± 10	215 ± 17	130 ± 16	185 ± 16

* 在仪器效率为 26% 的 α 闪烁计数器上测得的结果。

(5) 铀(VI)含量对铀(IV)反萃率的影响 当 0.5 N 硝酸反萃液与 30% TBP-煤油溶剂的体积比为 50 和 100 倍时, 溶剂中铀(VI)浓度分别高达 51 和 85 克铀/升时, 对铀(IV)反萃率无影响(见表 4)。

(6) 适宜条件下测定总铀量的准确度和标准偏差 根据以上实验结果选定, 测定总铀量的适宜条件为: 硝酸 0.10~0.60 N; 硝酸水相与 30% TBP-煤油溶剂的体积比 40~100; 振荡时间 1~10 分钟; 铀(VI)浓度 0~85 克铀/升, 铀钚重量比 ≤ 800 。从适宜条件下的 18 组共 108 次铀(IV)反萃率的测定值求出本方法测定总铀量的准确度为 97.6%, 标准偏差为 1.1%。

* 0.1 微克铀在效率为 26% 的 α 闪烁计数器上可测得约 3700 脉冲/分。

表 4 铀(VI)浓度对铀(IV)反萃率的影响

硝酸与30%TBP-煤油溶剂的体积比	铀(VI)浓度, 克/升	加入铀(IV)量, ×50脉冲/分	硝酸反萃铀(IV)量, ×50脉冲/分	铀(IV)反萃率, %	标准偏差, %
50	25.5	5390	5373	99.7	1.5
	40.8	5390	5241	97.2	0.8
	51.0	5390	5296	98.3	1.0
	68.0	4331	3720	85.8	1.9
	85.0	4331	3843	88.6	2.1
100	51.0	7242	6990*	96.7	2.4
	68.0	7242	6889*	95.1	2.2
	85.0	7242	7226*	99.8	2.8

* 水相取样测量体积为0.20毫升。

四、讨 论

1. 含于30%TBP-煤油溶剂中的铀能否完全反萃到水相中, 第一, 取决于水相中的硝酸浓度。文献[1]指出:

$$D^* = \frac{[Pu_{(有)}^{4+}]}{[Pu_{(水)}^{4+}]} = K_1 [NO_3^-]_{(水)}^4 \cdot [TBP]_{(有)}^2,$$

式中 D 为铀(IV)的分配系数, K_1 为萃取平衡常数。即铀(IV)的分配系数与硝酸根浓度的四次方成正比。在我们的测定条件下, 当硝酸浓度 $> 1.5 N$ 时, 铀(IV)的反萃率就明显地下降至 89.2% 以下; 第二, 取决于水相与有机相的体积比。文献[2]中将铀(IV)的萃取率 ($E, \%$) 表示为:

$$E(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{水}}{V_{有}}} \times 100,$$

式中 D 为铀(IV)的分配系数; $V_{水}$ 为水相体积, $V_{有}$ 为有机相体积。即铀(IV)的萃取率 ($E, \%$) 与 $V_{水}/V_{有}$ 值成反比, 换言之, $V_{水}/V_{有}$ 值愈大, 铀(IV)反萃率就愈高。在我们的测定条件下, 当 $V_{水}/V_{有}$ 值从 10 增加到 17 时, 铀(IV)反萃率从 62.6% 剧增至 85.7%; 而当 $V_{水}/V_{有} \geq 50$ 时, 铀(IV)反萃率不变, 大于 97%。

2. 本方法曾对含有 ~ 80 克铀(VI)/升、 ~ 0.14 克铀/升和裂片元素的复杂混合物样品取 0.10 毫升进行过十二次重复实验, 测定总铀量的准确度平均为 97.9%, 标准偏差为 3.3%。

参 考 文 献

- [1] O. J. Wick, 铀手册, 212 科技图书馆出版, 1972年, 86 页。
 [2] 吴克明, 邱孝熹, 噻吩甲酰三氟丙酮液-液萃取分离和测定铀, 中华人民共和国科学技术文献原 30026 化离 004, 1963 年。

* 原文中为 $E_{Pu(IV)}$, 称为萃取系数, 为统一起见本文改写为 D , 并改称为分配系数。

附录 样品分析推荐程序

1. 移取含有适量钚的 30%TBP-煤油样品待测液于一个干燥的 10 毫升磨口萃取离心管中, 加入待测液 50 倍的 0.5 N 硝酸溶液, 于康氏振荡器上振荡 3 分钟。
2. 按本文“操作步骤”中(2)~(4)进行操作。
3. 于 α 闪烁计数器上测定 α 放射性计数率, 同时测定钚标准源的 α 计数率。
4. 计算,

$$\begin{aligned} \text{总钚浓度 (微克/毫升)} &= \frac{\text{钚标准源中钚的绝对量(微克)}}{\text{钚标准源的}\alpha\text{计数率(脉冲/分)}} \times \frac{\text{所测水相的}\alpha\text{计数率(脉冲/分)}}{\text{所测水相的取样体积(毫升)}} \\ &\times \frac{\text{水相总体积(毫升)}}{30\%TBP\text{-煤油样品的取样体积(毫升)}} \end{aligned}$$

(上接第 245 页)

如图 5 所示)。垫补试验的结果不在此一一列举, 现将我们得到的几点初步结论概述如下:

1. 试验垫片只要有两倍磁间隙的长度(21 厘米)就足够了, 所以 75 厘米弧长的试验垫片是不必要的;
2. 垫片截面大小是影响垫片场大小的主要因素;
3. 垫片截面形状对垫片场也有很大影响。在截面面积相同的情况下, 随着垫片变宽变薄, 垫片场减小, 曲线变化也越来越平缓。

虽然截面形状较复杂的垫片(例如阶梯状垫片)能够得到更好的垫补效果, 但是为了加工简便起见, 我们最后采用的还是矩形截面垫片, 截面尺寸 $2a \times 2b$ 为 30×2 毫米²。在极面内外边缘上所用的垫片是相同的。原来无垫片时的场分布曲线与垫补后的场分布曲线如图 5 所示。若以场强偏差小于 $5 \times 10^{-4} H_{00}$ 的区域为均匀区, 则垫补后均匀区由原来的 13.5 厘米扩展为 22.5 厘米, 即增加了 65%。

参 考 文 献

- [1] J. Camplan et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **31**, 192(1964).
- [2] В. И. Данилов и др., *Ускорители, Атомиздат.*, ст.73(1960).