

溶剂萃取分离- α 计数法 分析铀的价态

贾瑞和 窦世仁

(兰州核燃料厂)

用 0.1 mol/l D₂EHPA-5% TIOA-二甲苯从 1.5 mol/l 硝酸中萃取 Pu (IV) 和 Pu (VI), Pu (III) 留在水相, 用 0.1 mol/l 草酸将 Pu (IV) 反萃, Pu (VI) 留在有机相。将分开的不同价态的铀定量取样、制源后进行 α 计数测量, 便分析出它们在原样中的浓度。当源盘中铀量达 1.5 μ g 时, 相对标准偏差为 $\pm 4\%$ 。该方法与恒电位库仑法的相对偏差约为 2%。

关键词 铀, 价态, 溶剂萃取分离, 测定。

一、引言

在核燃料后处理工艺液流中, 铀常以四价或三价的形式存在, 有时液流中也有少量六价铀。铀的价态分析, 可用噻吩甲酰三氟丙酮萃取分离- α 计数测量法^[1], 由于该分离过程较长, Pu (III) 可能在分离过程中被氧化。用直接分光光度法进行铀的价态分析^[2]可迅速完成, 但分析下限高。有的分析家用流动库仑法^[3]着重研究了 Pu (III) 和 Pu (IV), 该方法灵敏、迅速, 但不便进行低浓 Pu (VI) 的测定。二-2-乙基己基磷酸 (D₂EHPA) 可以从低酸中萃取铀^[4], 三异辛胺 (TIOA) 也被用于铀的分离测定^[5]; 但是这两种萃取剂都不能有效地将三种价态的铀分开。为建立一个简单、迅速、灵敏的分析方法, 本实验用 D₂EHPA-TIOA 协同萃取 Pu (IV) 和 Pu (VI), 以草酸反萃 Pu (IV), 成功地将 Pu (III)、Pu (IV) 和 Pu (VI) 分离, 分离后的铀用 α 计数法测量。由于该萃取及反萃过程均可很快达到平衡, 所以分析时间短, 铀的不稳定价态在短时间内变化不大。本方法已在铀的光氧化工艺试验中应用, 并取得了满意的结果。

二、实验

1. 主要仪器和试剂

(1) FH 408 型自动定标器及 α 探头

(2) 石墨烘台 即放在电炉上的石墨块, 其厚度为 3 cm。台顶部有凹坑, 使 α 源盘边缘可架在坑的边缘上, 如此, 源盘边缘受热较强, 有机物挥发时, 不致扩散到盘外。

(3) 萃取剂 0.1 mol/l D₂EHPA-5% TIOA-二甲苯, 用 1.5 mol/l 硝酸预平衡过。

(4) 反萃剂 0.1 mol/l 草酸溶液。

(5) 洗涤剂 1.5 mol/l 硝酸溶液。

(6) 钚标准溶液 0.4 g/l, 将基准四水硫酸钚溶于 1.5 mol/l 硝酸而成, 其中 ^{239}Pu 丰度为 95 %。

2. 实验步骤和条件

(1) 取样 将 0.1 ml 钚标准溶液放入 10 ml 萃取管中, 加入 2 ml 1.5 mol/l 硝酸。

(2) 调价 加入 2 滴 0.5 mol/l 氨基磺酸亚铁和 2 滴 0.5 mol/l 抗坏血酸, 使钚为稳定的 Pu (III)。如果不加抗坏血酸而加入 2 滴 1 mol/l 亚硝酸钠摇匀并放置 5 min, 钚为 Pu (IV)。为制得 Pu (VI), 可在取样后, 加入约 5~10 mg 铋酸钠粉末, 摇动 3 min 后, 加入 2 滴 0.5 mol/l 重铬酸钾溶液。

(3) 萃取 加入 2 ml 萃取剂, 使相比为 1:1。手摇 30 s 后在 1500 r/min 的速度下离心 1 min。将萃残液转至另一试管。

(4) 洗涤 分离萃残液后, 沿管壁加入 5 滴洗涤液, 将洗液弃去。

(5) 反萃 加入 2 ml 反萃液, 使相比为 1:1。手摇 30 s, 离心 1 min, 将反萃水相转至另一试管。

以上各步实验温度为 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

(6) 制源 水相制源时, 取 0.1 ml 于不锈钢源盘中, 加入约 0.5 ml 1.5 mol/l 硝酸使溶液铺开。在红外灯下烘干后于电炉上灼烧 1 min。有机相制源时, 取 0.1 ml 于源盘中, 立刻在石墨烘台上烘干, 然后在电炉上灼烧 1 min。

(7) 测量 在高压为 1200 V, 阈值为 6 的条件下测量 1 min。

三、结果与讨论

1. 钚的萃取系数和反萃系数

按二、2. 节条件萃取各种价态的钚, 测定它们的萃取系数, 即钚在有机相中浓度与水相中浓度之比。按二、2. 节反萃钚, 测定 Pu (IV) 和 Pu (VI) 的反萃系数, 即水相中钚的浓度与有机相中的浓度之比。结果列入表 1。表 1 说明, 经过一次萃取, 可以将 Pu (IV) 和 Pu (VI) 与 Pu (III) 分离, 经过一次反萃, 可将 Pu (IV) 与 Pu (VI) 分离。

表 1 钚萃取系数和反萃系数
Table 1 Extracting and stripping coefficients of plutonium

| 价 态 | 萃 取 系 数 | 反 萃 系 数 |
|---------|---------|---------|
| Pu(III) | 0.004 | — |
| Pu(IV) | 893 | 645 |
| Pu(VI) | 80 | 0.01 |

2. 硝酸浓度对钚萃取收率的影响

按二、2. 节步骤萃取各种价态的钚, 测量有机相中钚浓度, 计算萃取收率, 结果如表

2 所示。在所选定的萃取条件下，当硝酸浓度在 0.5 ~ 3.0 mol/l 范围内变化时，对钚的萃取系数有轻微影响。如果控制水相硝酸浓度为 1.5 ± 0.5 mol/l，则酸度变化不会影响钚的萃取收率。

表 2 硝酸浓度对钚收率的影响

Table 2 Effect of the concentration of nitric acid on the extraction recovery of plutonium

| 水相硝酸浓度/mol·l ⁻¹ | 钚的萃取收率/% | | |
|----------------------------|----------|--------|--------|
| | Pu(III) | Pu(IV) | Pu(VI) |
| 0.5 | 0.50 | 95.3 | 89.3 |
| 1.0 | 0.50 | 10.1 | 97.9 |
| 1.5 | 0.66 | 98.0 | 100.6 |
| 2.0 | 0.50 | 97.2 | 98.8 |
| 2.5 | 0.90 | 94.6 | 100.8 |
| 3.0 | 1.00 | 94.1 | 100.3 |

3. 三异辛胺浓度对钚萃取收率的影响

固定有机相中 D₂EHPA 浓度为 0.1 mol/l，在不同的 TIOA 浓度下分别萃取 Pu(IV) 和 Pu(VI)，测定有机相中钚浓度，计算萃取收率，结果如表 3 所示。Pu(IV) 收率与 TIOA 浓度无关。在所选定的 5% 的 TIOA 浓度下，若其变化不超过 2%，也不影响 Pu(VI) 收率。

表 3 TIOA 浓度对钚萃取收率的影响

Table 3 Effect of the concentration of TIOA on the extraction recovery of plutonium

| TIOA 浓度/% | Pu(IV) 收率/% | Pu(VI) 收率/% |
|-----------|-------------|-------------|
| 0 | 98.2 | 66.4 |
| 1 | 99.6 | 93.0 |
| 3 | 102.3 | 99.9 |
| 5 | 100.6 | 102.1 |
| 7 | 102.0 | 98.7 |
| 10 | 102.2 | 95.2 |

4. D₂EHPA 浓度对钚萃取收率的影响

固定有机相中 TIOA 浓度为 5%，在不同的 D₂EHPA 浓度下分别萃取 Pu(IV) 和 Pu(VI)，测定有机相中钚浓度，计算收率，结果列入表 4。可以看出，当 D₂EHPA 浓度为 0.1 mol/l 时，它的轻微变化不影响 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的萃取收率。

5. 萃取时间对钚收率的影响

在萃取 Pu(IV) 和 Pu(VI) 时改变萃取时间，结果如表 5 所示。从表 5 可见，用 D₂EHPA-TIOA 萃取 Pu(IV) 和 Pu(VI)，可以很快达到平衡，实际采用 30 s 是足够

表 4 D₂EHPA浓度对钚萃取收率的影响Table 4 Effect of the concentration of D₂EHPA on the extraction recovery of plutonium

| D ₂ EHPA浓度/mol·l ⁻¹ | Pu(IV)收率/% | Pu(VI)收率/% |
|-------------------------------------------|------------|------------|
| 0 | 48.0 | 36.0 |
| 0.050 | 99.7 | 94.0 |
| 0.075 | 98.2 | 99.0 |
| 0.100 | 95.7 | 97.9 |
| 0.150 | 99.4 | 98.0 |
| 0.200 | 99.2 | 98.0 |

表 5 萃取时间对钚收率的影响

Table 5 Effect of extraction time on the recovery of plutonium

| 萃取时间/s | Pu(IV)收率/% | Pu(VI)收率/% |
|--------|------------|------------|
| 15 | 100.1 | 100.6 |
| 30 | 99.0 | 97.9 |
| 60 | 99.5 | 98.3 |
| 90 | 101.7 | 101.6 |
| 120 | 98.0 | 101.6 |
| 180 | 100.1 | 96.6 |

了。

6. 洗涤剂用量对钚在有机相中保留的影响

将 Pu (IV) 和 Pu (VI) 分别萃取并弃去萃残液后, 用不同量的洗涤剂漂洗有机相, 测定漂洗后有机相中钚浓度, 计算钚在有机相中的保留率 (以洗涤剂用量为零时有机相中钚浓度为 100 %), 结果列入表 6。可以看出, 用少量 1.5 mol/l 硝酸漂洗有机相不会造成 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的损失。

表 6 洗涤剂用量对钚在有机相中保留率的影响

Table 6 Effect of the amount of used rinsing agent on the retaining efficient of plutonium in the organic phase

| 洗涤剂(1mol/l HNO ₃)用量/滴 | 钚在有机相中的保留率/% | |
|-----------------------------------|--------------|--------|
| | Pu(IV) | Pu(VI) |
| 2 | 102.3 | 97.4 |
| 3 | 101.6 | 101.1 |
| 4 | 101.3 | 98.8 |
| 5 | 100.3 | 98.1 |
| 6 | 100.3 | 100.0 |
| 7 | 100.8 | 101.0 |

7. 草酸浓度对铈反萃效率的影响

将 Pu (IV) 和 Pu (VI) 分别萃入有机相并弃去水相后, 用不同浓度的草酸反萃, 测定并计算铈在有机相中的保留率, 结果如表 7 所示。可以看出, 0.1 mol/l 的草酸可以将 Pu(IV) 反萃至水相, 而 Pu(VI) 保留在有机相。若草酸浓度大于 0.3 mol/l, Pu (VI) 可被部分反萃。

表 7 草酸浓度对铈反萃效率的影响
Table 7 Effect of the concentration of oxalic acid on the stripping efficiency of plutonium

| 草酸浓度 / mol·l ⁻¹ | 铈在有机相中的保留率 / % | |
|----------------------------|----------------|--------|
| | Pu(IV) | Pu(VI) |
| 0.075 | 0.16 | 101.0 |
| 0.100 | 0.13 | 100.7 |
| 0.125 | 0.10 | 99.7 |
| 0.200 | 0.04 | 98.0 |
| 0.300 | 0.07 | 96.1 |
| 0.400 | 0.05 | 89.9 |
| 0.500 | 0.06 | 86.9 |

8. 反萃时间对铈反萃效果的影响

按二、2. 节萃取和反萃铈, 改变反萃时间, 测定有机相中铈的保留量, 结果列入表 8。另外, 修改萃取 Pu(VI) 的步骤, 即在萃取前不加重铬酸钾, 其结果也列入表 8。可以看出, 0.1 mol/l 草酸可以在短时间内将 Pu(IV) 反萃至水相, 而 Pu(VI) 留在有机相。若无支持氧化剂重铬酸钾存在, Pu(VI) 在有机相中的保留率随反萃时间延长而降低, 这可能是草酸还原 Pu(VI) 的结果。

表 8 反萃时间对铈在有机相中保留率的影响
Table 8 Effect of stripping time on the retaining efficiency of plutonium in the organic phase

| 反萃时间 / s | Pu(IV)在有机相中的保留率 / % | Pu(VI)在有机相中的保留率 / % | |
|----------|---------------------|---------------------|---------|
| | | 有重铬酸钾存在 | 无重铬酸钾存在 |
| 20 | 0.170 | 100.4 | 99.4 |
| 30 | 0.100 | 102.8 | 99.5 |
| 45 | — | 100.7 | 97.9 |
| 60 | 0.079 | 101.2 | 96.8 |
| 90 | 0.079 | 100.3 | 94.7 |
| 120 | 0.079 | 98.9 | — |
| 180 | 0.100 | 99.4 | — |

9. 灼烧残渣对 α 计数测量的影响

取有机相制源时, D_2EHPA 不能完全挥发, 如果其灼烧残渣在源盘中积存, 可能对 α 计数测量有影响, 即残渣对 α 射线吸收使结果偏低。对此, 进行了一些试验。先在源盘中加入一定量钚标准水溶液, 烘干、灼烧后测其 α 计数率。然后, 在上述小盘中加入不含钚的有机溶剂, 烘干、灼烧后再测其 α 计数率, 结果列入表9。可以看出, 0.1 ml 有机相的灼烧残渣对 α 射线的吸收不明显, 一般不超过 2%。

表 9 D_2EHPA 灼烧残渣对 α 射线的吸收

Table 9 α -Ray absorption of burning remains of D_2EHPA

| 编 号 | 不含有有机物时源盘计数率/ 10^5min^{-1} | 复盖有机物后源盘计数率/ 10^5min^{-1} | 计数率变化/% | 备 注 |
|-----|--------------------------------------|-------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------|
| 1 | 2.002 | 1.959 | -2.1 | 1—3号盘中, 各加入0.1 ml有机溶剂(0.15 mol/l D_2EHPA -5% TIOA-二甲苯) |
| 2 | 1.941 | 1.935 | -0.3 | |
| 3 | 2.091 | 2.080 | -0.5 | |
| 4 | 2.036 | 2.042 | +0.3 | 4—6号盘中, 各加入0.1 ml用二甲苯稀释10倍的上述有机溶剂 |
| 5 | 1.905 | 1.905 | 0 | |
| 6 | 1.918 | 1.931 | +0.7 | |

10. 样 品 分 析

(1) 样品分析步骤 按二、2.节取样和萃取(不调价), 将萃残液转至另一试管留待Pu(III)测定。按二、2.(4)~(5)节洗涤、反萃, 将反萃水溶液转至另一试管留待测定Pu(IV), 有机相留作测定Pu(VI)。分别取0.1 ml萃残液、反萃水溶液和有机相, 按二、2.(6)步骤制源后进行 α 计数测量, 最后计算样品中Pu(III)、Pu(IV)和Pu(VI)的浓度。如制源前某一价态的钚浓度超过0.4 g/l, 应先稀释。萃残液、反萃水相用1.5 mol/l硝酸稀释, 有机相用二甲苯稀释。

(2) 精密度和准确性 钚的各种价态分析的精密密度取决于它们各自在溶液中含量的高低。当原样中某种价态钚的浓度高达0.3 g/l时, 源盘中钚的量可达1.5 μg , 其测定精密密度(单次测定的相对标准偏差)为 $\pm 4\%$ 。当含量偏低时, 精密密度随之变差。将本方法得到的一些测量结果与控制电位库仑法进行比较, 如表10所列。可以看出, 本方法与控制电

表 10 两种不同方法测定结果的比较

Table 10 A comparison of the results obtained by two different methods

| 编 号 | 价 态 | 钚浓度/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ | | 相对偏差 % |
|-----|---------|-------------------------------------|----------|-----------|
| | | 本方法结果 | 恒电位库仑法结果 | |
| 1 | Pu(III) | 0.1416 | 0.1391 | +1.8 |
| | Pu(IV) | 0.1401 | 0.1391 | +0.7 |
| 2 | Pu(III) | 0.1283 | 0.1283 | 0 |
| | Pu(IV) | 0.1305 | 0.1283 | +1.7 |
| 3 | Pu(III) | 0.09923 | 0.1003 | -1.1 |
| | Pu(IV) | 0.1027 | 0.1003 | +2.4 |

位库仑法之间的相对偏差约为 2%。由于恒电位库仑法不能准确地给出 Pu(VI) 的浓度, 所以未能提供有关的比较数据。考虑到样品溶液中钚只以 III, IV, VI 价存在, 又因为萃残液和反萃水相中的 III 价、IV 价的数据是可靠的, 所以有机相中 VI 价钚的数据也不会有太大的误差。上述库仑法是个准确的方法, 其精密密度为 $\pm 0.046\%$ 。

参 考 文 献

- [1] Savage, J. D. et al., Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle. Proc. IAEA Symp., Wien 1971, p. 409.
- [2] Schmieder, H. et al., *Chem. Ing. Tech.*, 44, 104(1972).
- [3] Kihara, S. et al., *Talanta*, 19, 329(1972).
- [4] Wick O. J., 钚手册; 212 科技图书馆翻译出版, 13—86 页。
- [5] 金琪新等, 超铀元素分析 (1973 年会议资料汇编), 原子能出版社, 北京, 1977, 13 页。

(编辑部收到日期: 1988 年 11 月 3 日)

THE ANALYSIS OF THE VALENCY STATE OF PLUTONIUM BY SOLVENT EXTRACTION SEPARATION AND ALPHA COUNTING

JIA RUIHE DOU SHIREN

(Lanzhou Nuclear Fuel Plant)

ABSTRACT

Plutonium (VI) and plutonium (IV) in 1.5 mol/l nitric acid are extracted by 0.1 mol/l D₂EHPA-5%TIOA-dimethyl benzene, plutonium (III) remains in the aqueous phase. Extracted Pu(IV) can be stripped by 0.1 mol/l oxalic acid while Pu(VI) is still in the organic phase. After sampling the separated plutonium species and making them into sources, alpha counting is carried out and the concentration of them are calculated. When the amount of plutonium in a source plate is as high as 1.5 μg , the relative standard deviation is $\pm 4\%$. The relative deviation of this method from controlled-potential coulometry is about 2%.

Key words Plutonium, Valency state, Solvent extraction separation, Determination.