

ACCELERATOR PRODUCED ^{22}Na

SHEN ZILONG* WU SHUYUN CHEN CHUENMEI

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

A target of Mg alloy is irradiated by deuteron in a cyclotron to produce ^{22}Na at a rate of $2.33 \times 10^4 \text{Bq}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$, and the ^{22}Na produced is separated and purified by means of a cation-type ion exchanger that can remove 99.9% Mg. No γ -nuclide can be found in the purified ^{22}Na by Ge (Li) multichannel spectrometer.

Key words Gamma-spectrometer, Na-22, Cyclotron, Radioisotope,

* Present address: Nanjing College of Pharmacy, Nanjing

铀(III) 草酸盐溶解度

孙中汉 胡怀忠 薛士瑾 秦忠宪

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 铀(III) 草酸盐, 络合物

一、引言

铀(III)草酸盐晶体具有适于铀转化过程的优良的物理化学性能^[1-3]。研究铀(III)、草酸盐溶解度的文献所见不多^[2-4],且未见系统的,特别是用硝酸羟胺(HAN)作为铀还原剂的研究。

国外多数文献报道,尽管铀(III)草酸盐沉淀的各项性能均优于铀(IV),但因采用铀(III)草酸盐沉淀需要调价步骤而未能用于工厂规模。如果核燃料后处理中铀的最后纯化循环采用羟胺还原反萃取,则所得铀产品液中主要为三价,此溶液可直接作为铀(III)沉淀过程的料液。这与铀(IV)沉淀过程相比较,可免去铀的调价步骤。所以我们首先在较为广泛的条件范围内,对铀(III)草酸盐在硝酸和草酸混合介质中的溶介度进行了测定。

二、实验部分

1. 主要试剂及铀的处理

- (1) **硝酸羟胺** 以分析纯盐酸羟胺为原料,用阳离子交换法制备^[5,6]。
- (2) **硝酸脲溶液** 取相同体积和相同浓度的硝酸和水合脲混匀,冷却后待用。
- (3) **TTA/二甲苯** 称取一定量 TTA 溶于二甲苯溶剂中,置于暗处备用。
- (4) **硝酸铀溶液** 二氧化铀粉末投入装有 40% HBr-0.005 mol/l NaF 溶液的溶解器

中,油浴加热,溶液沸腾时间累计 40 小时。溶解液降温,维持油温 90°C,用 15 mol/lHNO₃ 驱溴。用 30% H₂O₂ 调价,65°C下维持 1.5 小时。溶液冷却后以 15 mol/lHNO₃ 调酸度。用微孔滤纸过滤溶液、观察不到滤渣。得到酸度为 7.5 mol/lHNO₃ 的铈溶液,进入 201×3 型号的阴离子交换树脂柱吸附铈。经洗涤纯化后,“切割”洗脱液浓集部分作为硝酸铈贮备液。用 EDTA,硝酸钍络合滴定分析,贮备液铈浓度为 21,0 g/l,硝酸浓度为 0.84mol/l。

(5)其他试剂 均为分析纯。

2. 实验方法及实验条件

(1)调价 取一定量硝酸铈贮备液,移入充有计算好的含有 HAN-N₂H₄-HNO₃ 溶液的萃取管中,在室温下保持 24 小时。调价后的料液组成为:10.5 g/lPu, 0.1 mol/lN₂H₄, 0.2 mol/lHAN, 0.5 mol/lHNO₃。经 TTA 萃取价态分析,没有发现明显量的四价铈。

(2)工艺料液制备 为使沉淀-溶解平衡溶液组成满足实验设计条件,取不同计算量的 HNO₃, N₂H₄, HAN, NaNO₂ 和水加入萃取管反应器内,再加入铈(III)硝酸溶液。采用 NaNO₃ 为支持电解质以保持溶液离子强度为 2.3(3 mol/lHNO₃ 一组除外,为 3.3)。

(3)沉淀 反应器置于恒温水浴中恒温(温度分别控制在 21±0.5°C, 50±0.5°C),在氮气鼓泡搅动下,向制备的工艺料液中加入不同化学计算量的草酸溶液。沉淀出的晶体呈亮绿色,在同温度下陈化 50 小时(其间以氮气鼓泡搅动三次,各 5 分钟)。

(4)分析 在同温下离心分离晶体,取澄清平衡母液,制源,测量 α 计数。

三、结果和讨论

1. 测定铈(III)草酸盐溶解度过程中,制备和稳定铈(III)是重要的。O'Connor^[7] 选用 SO₂ 作还原剂,在沉淀过程中部分铈氧化为铈(IV),因而未取得准确结果。Dowson^[8], Brown^[9] 选用碘化物作还原剂制备铈(III)进行溶解度测定,由于碘(氢碘酸)对金属设备的腐蚀作用,从而减少其工艺意义。Burngy^[10], Porter^[11] 选用抗坏血酸作还原剂,取得了较满意的结果。本工作结合工艺条件选用 HAN-N₂H₄ 为还原剂,取得了如前所述的满意结果。

2. 对影响溶解度的主要因素,即草酸浓度,硝酸浓度,沉淀和陈化温度的影响进行了测试。各次实验按工艺条件计算得出的结果汇于表 1 中,并讨论如下:

(1) 表 1 中数据按铈溶解度-[H₂C₂O₄], 绘制成图 1。从图 1 可见,在各同硝酸浓度下,随草酸浓度增高,溶解度逐渐降低。在低硝酸浓度下(0.2—1.0 mol/lHNO₃)溶解度随草酸浓度增加而降低至最低值(在 0.1—0.2 mol/lH₂C₂O₄, 0.2 mol/lHNO₃ 下溶解度为 32 mg/lPu, 0.5 mol/lHNO₃ 下为 45 mg/lPu, 在 1.0 mol/lHNO₃ 下为 64 mg/lPu)后转而增加,这只能认为是由于生成不同类型铈(III)草酸盐络合物所引起的。在较高硝酸浓度下(>2 mol/l, 21°C)未出现最低值。在此实验条件下,增加草酸超过 0.5 mol/l 时,溶液中出现草酸结晶。

(2) 表 1 中数据按铈(III)草酸盐溶解度-[HNO₃], 绘制成图 2。从图 2 可见,在等离子条件下,增加硝酸浓度,在分别恒定的草酸浓度下,铈(III)草酸盐络合物溶解度以不同的速率增加。

在等离子强度及等 NO₃⁻浓度的溶液中,在恒定草酸浓度下,溶解度的变化规律,可

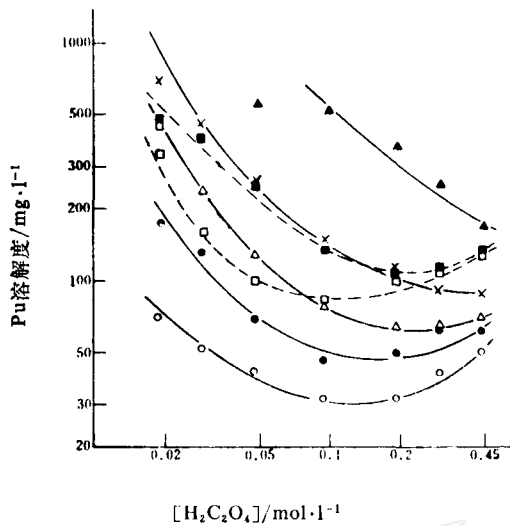


图 1 草酸浓度对 Pu(III) 草酸盐溶解度的影响

○—0.2 mol/l HNO₃; ●—0.5 mol/l HNO₃;
 △—1.0 mol/l HNO₃; ▽—2.0 mol/l HNO₃;
 ▲—3.0 mol/l HNO₃; □—0.2 mol/l HNO₃;
 ■—0.5 mol/l HNO₃; —21°C; ···50°C.

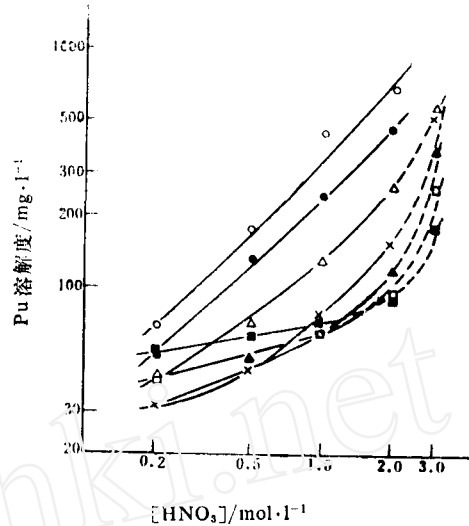


图 2 硝酸浓度对 Pu(III) 草酸盐溶解度影响

○—0.02 mol/eH₂C₂O₄; ●—0.03 mol/eH₂C₂O₄;
 △—0.05 mol/eH₂C₂O₄; ▽—0.10 mol/eH₂C₂O₄;
 ▲—0.20 mol/eH₂C₂O₄; □—0.30 mol/eH₂C₂O₄;
 ■—0.45 mol/eH₂C₂O₄; —I=2.3; ···I=3.3

表 1 钚(III) 草酸盐沉淀溶解度(单位:g/l)

(温度21°C)

[HNO ₃]/mol·l ⁻¹	[H ₂ C ₂ O ₄]*/mol·l ⁻¹						
	0.02 0.018	0.03 0.028	0.05 0.048	0.10 0.098	0.20 0.198	0.30 0.298	0.45 0.448
0.2	70	52	43	32	32	41	52
0.5	175	133	69	45	49	62	62
1.0	449	237	128	79	64	64	70
2.0	693	458	266	150	113	91	89
3.0	—	—	547	502	365	253	170
(温度50°C)							
0.5	333	153	97	83	96	107	131
1.0	467	392	265	135	110	110	134

* 上行数据为沉淀前草酸化学计算浓度；下行数据为沉淀后母液中自由草酸推算浓度。

认为是单一变数[H⁺]所引起的各效应的综合。

(3) 温度效应。从表 1 和图 1 可以看出，各相应条件下的钚(III) 草酸盐溶解度随温度的增高均有相应的增高。

(4) 本文的部分数据与文献^[12]的数据颇为一致。

3. 为使所测数据具有提供工艺上应用和络合物化学探讨上加以应用的双重意义，我们在维持平衡溶液离子强度相等(3 mol/l HNO₃ 一组除外)的条件下，测取钚(III) 草酸盐溶解度。对低于 2 mol/l HNO₃ 各组溶液，因加入支持电解质 NaNO₃ 引起的盐效应

而使沉淀溶解度有相应的增高。

四、小 结

1. 得出了在混合酸 ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液中, HNO_3 浓度, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度, 沉淀和陈化温度改变时的钚 (III) 草酸盐溶解度变化规律。

2. 溶液离子强度为 2.3, 21°C 时, 硝酸浓度为 0.2, 0.5, 1.0 和 2.0 mol/l 时, 最小溶解度分别为 32, 45, 64 和 89 mg/lPu; 3.0 mol/l HNO_3 时为 170 mg/lPu。

参 考 文 献

- [1] 原子能参考资料 (核燃料部分) 3—4(1964)。
- [2] Wick, O. J., Plutonium Handbook, Vol. 1—2 12—46, 13—45, 15—19, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, London, Paris (1967)。
- [3] Cleveland, J. M., The Chemistry of Plutonium, 398, 538, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. New York, N. Y. 10011(1970)。
- [4] Keller, C., The Chemistry of the Transuranium Elements (English Translation) Express Translation Service, London, 1,403,409(1971)。
- [5] Bruns, L. E., Swafford, S. W., ARH-1309(1969)。
- [6] Wheelwright, E. L., BNWL-CC-2170(1969)。
- [7] O'Connor, P. R., CN-1702(1944)。
- [8] Dawson, J. K., Elliott, R. M., AERE-C/R-1207(1953)。
- [9] Brown, W. A. et al., LA-141(1944)。
- [10] Burney, G. A. et al., Nucl. Chem. Letters (3),79(1967)。
- [11] Porter, J. A., Symonds, A. E., DP-981(1965)。
- [12] DPST-75-128-12(1975)。

(编辑部收到日期: 1985年4月5日)

THE SOLUBILITY OF Pu(III) OXALATE

SUE ZHONGHAN HU HUAIZHONG XUE SHIJING QING ZHONGXIAN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The solubility of Pu (III) oxalate in the $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ medium is determined in the present work. Experimental results show that at different concentrations of nitric acid the solubility of Pu (III) oxalate gradually decreases with the increase in the concentration of oxalic acid. Results also show that when the concentration of nitric acid is less than 1 mol/l, the increase in the concentration of oxalic acid causes a gradual decrease in the solubility of the oxalate, which reaches a minimum and then increases with the addition of more oxalic acid. This is interpreted in terms of the formation of oxalate complexes. At different concentrations of oxalic acid, the solubility of Pu (III) oxalate increases with the increase in the concentration of nitric acid to some extent. The elevation of temperature results in greater solubility of Pu(III) oxalate. The ionic strength was kept at $I=2.3$ except when the concentration of nitric acid is 3 mol/l, in which case $I=3.3$.

Key words Pu (III) oxalate.