

文章编号: 0253-9950(2003)-0065-04

短链羟肟酸对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的配位、 还原及反萃

郑卫芳, 江 浩, 朱建民, 朱兆武, 潘永军, 迪 莹, 何建玉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:在 λ -19 分光光度计上观测了加入甲羟肟酸(FHA)前后 $\text{Pu}(\text{IV})$ -硝酸溶液的吸收光谱随时间的变化,并进行了甲、乙羟肟酸(FHA, AHA)对含铀的 30 %TBP/OK 中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反萃实验。结果表明:在硝酸溶液中短链羟肟酸能与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 形成比较稳定的配合物,随着溶液放置时间的延长,溶液中的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 逐渐被还原到 $\text{Pu}(\text{III})$,但该还原过程比较缓慢;在一定条件下,短链羟肟酸能有效地将有机相中的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反萃到水相,配位剂浓度的增加和反萃酸度的降低有利于短链羟肟酸对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反萃。在同样条件下, AHA 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反萃效果比 FHA 好,但这种差别随着配位剂浓度的增加和反萃酸度的降低而变小。

关键词: 短链羟肟酸; $\text{Pu}(\text{IV})$; 配位; 还原; 反萃

中图分类号: O614.353 **文献标识码:** A

PUREX 流程中铀钚的分离通常是通过还原剂将可萃取的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原至不被 TBP 萃取的 $\text{Pu}(\text{III})$ 来实现的。近年来,短链羟肟酸应用于 PUREX 流程中 Np 、 Pu 分离的研究倍受关注^[1,2]。其原因是:一方面,短链羟肟酸是由 C、H、O、N 4 种元素组成的无盐试剂,甲羟肟酸(FHA)则是羟肟酸中分子最简单的化合物,在中等浓度的硝酸中加热, FHA 就能全部分解成 C、N 气体氧化物^[2,3];另一方面,短链羟肟酸具有重要的配位性能,能与四价锕系元素的离子形成稳定的亲水性配合物,而且由于羟肟酸是羟胺的衍生物(羟胺中氮上的 H 被酰基取代),因此它还具有一定的还原性。有关短链羟肟酸的性质以及在后处理流程中的应用研究已取得了一些显著的成果^[3~6]。本文研究短链羟肟酸(FHA, AHA)对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的配位和还原,以及在 $\text{Pu}(\text{IV})$ 浓度较高时各因素对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 反萃的影响,以期对短链羟肟酸的研究获得更多的数据,开拓更广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

λ -19 型分光光度计,美国 PE 公司生产;LS-6000 型液体闪烁计数器,美国 Beckman 公司生

产; $\text{Pu}(\text{IV})$ 的硝酸溶液,经 2606 阴离子交换树脂纯化;FHA, AHA,实验室自制,纯度大于 99 %。

1.2 FHA 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的配位和还原

在 λ -19 分光光度计上首先对 $\text{Pu}(\text{IV})$ - HNO_3 溶液进行扫描,然后在该溶液中加入计算量的 FHA,再进行扫描,并设定扫描间隔时间,按设定时间持续扫描 24 h,通过观测 Pu 吸收光谱的变化来考察 Pu 的配位和价态变化情况。

1.3 短链羟肟酸对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反萃

取等体积含有铀、钚和酸的 30 %TBP/OK 有机相与 FHA(AHA)- HNO_3 溶液于带有磨口塞的 10 mL 试管中,混合振荡一定时间后离心分相,分别取一定量的有机相和水相,用液闪法测量 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的计数,并计算 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的分配比和反萃率。

2 结果和讨论

2.1 FHA 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的配位和还原

FHA 加入前后用 λ -19 分光光度计测得 $\text{Pu}(\text{IV})$ 硝酸水溶液中 Pu 的吸收光谱示于图 1。从图 1 可以看出, FHA 加入之前,在波长 470 nm 处出现 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的特征吸收峰,刚加入 FHA 后($t = 0$ h),吸收光谱没有峰形,这是由于 FHA 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 形成了配合物,溶液呈浅褐色,随着时间

收稿日期:2002-11-07; 修订日期:2002-12-26

作者简介:郑卫芳(1970—),男,江苏金坛人,副研究员,有机化学专业。

的延长,470 nm 处渐渐出现 Pu(IV) 峰,同时在 550 ~ 620 nm 之间也出现了 Pu(IV) 的特征峰。说明 Pu(IV) -FHA- HNO_3 溶液在放置过程中,部分 Pu(IV) 已被还原到 Pu(III) 。这可能是由 FHA 分解生成的羟胺还原所致。从图 1 可知,放置

20 h 后,溶液中仍有少量的 Pu(IV) 存在。以上结果说明, Pu(IV) 溶液中加入 FHA 后 Pu(IV) 首先被配合,后又逐渐地被还原到 Pu(III) 。还原过程比较缓慢。 Pu(IV) 与 FHA 形成的配合物也具有一定的稳定性。

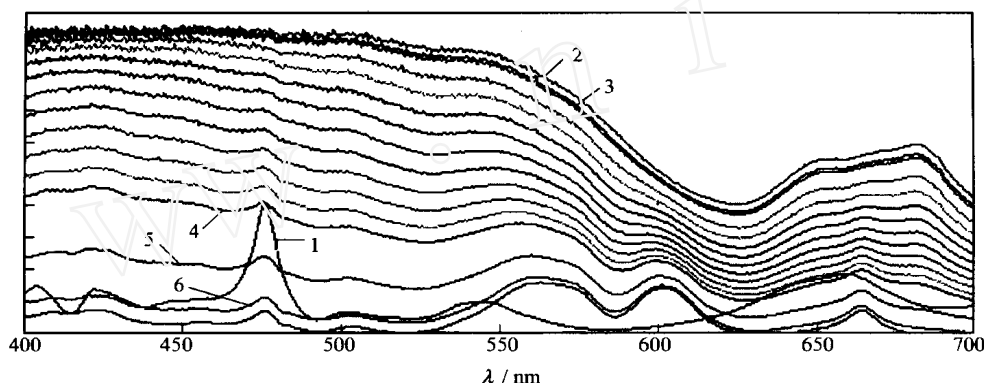


图 1 FHA 加入前后 Pu 的吸收光谱

Fig. 1 Pu absorption spectra before and after the addition of FHA
 $\rho(\text{Pu(IV)}) = 2 \text{ g/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $t = 14 \text{ min}$, $c(\text{FHA}) = 0.04 \text{ mol/L}$;
1 —FHA 加入前(Before the addition of FHA), 2 — $t = 0 \text{ h}$, 3 — $t = 1 \text{ h}$,
4 — $t = 11 \text{ h}$, 5 — $t = 15 \text{ h}$, 6 — $t = 20 \text{ h}$

2.2 Pu(IV) 的反萃

研究了反萃条件,包括两相接触时间、羟肟酸浓度、水相酸度、相比、磷酸二丁酯(HDBP)加入量等对短链羟肟酸反萃 Pu(IV) 的影响。在没有注明的情况下,反萃实验条件为:相比 $R_{(O/A)} = 1$;接触时间为 2 min;水相酸度为 0.5 mol/L;当配位剂与原始有机相中总 Pu(IV) 的摩尔比(n)为 10:1 时,在相比 1:1 情况下,配位剂浓度即为原始有机相中 Pu(IV) 浓度的 10 倍。原始有机相中 Pu(IV) 的质量浓度为 2.13 g/L。

2.2.1 两相混合时间对 Pu(IV) 反萃的影响 两相混合时间对 Pu(IV) 反萃的影响结果列入表 1。从表 1 看出,短链羟肟酸对有机相中 Pu(IV) 的反萃速度是很快的,只需 0.5 min 就能达到反萃平衡。在相比为 1:1,水相酸度为 0.5 mol/L 和 FHA 浓度 10 倍于原始有机相中 Pu(IV) 浓度时, Pu(IV) 的一次反萃率接近 90%。两相混合时间继续增大,对 Pu(IV) 反萃率影响不大。

2.2.2 配位剂浓度和水相酸度对 Pu(IV) 反萃的影响 配位剂浓度(文中以加入配位剂与溶液中

Pu(IV) 的摩尔比(n)计)和水相酸度对 Pu(IV) 反萃的影响结果示于图 2 和图 3。图 2 表明,随着摩尔比(n)的增加,即羟肟酸加入量的增加, Pu(IV) 的反萃率增加,但当加入配位剂的量为 Pu(IV) 量的 20 倍之后, Pu(IV) 的反萃率增加不明显。从图 2 也可看出,同样条件下 AHA 对 Pu(IV) 反萃的效果要比 FHA 的效果好。当要求 Pu(IV) 的一次反萃率为 90% 时,FHA 的加入量为 Pu(IV) 量的 10 倍,而 AHA 量只需 5 倍,但这种差别随着羟肟酸加入量的增大变得越来越小。

表 1 两相混合时间对 Pu(IV) 反萃的影响

Table 1 Effect of mixing time on the stripping of Pu(IV)

t/min	0.5	1	2	3	5
$D(\text{Pu(IV)})$	0.116	0.127	0.116	0.111	0.104
$E/\%$	89.9	89.2	89.7	90.3	90.9

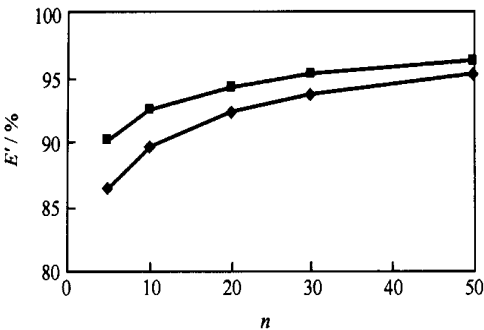


图 2 配位剂与 Pu(Ⅲ)的摩尔比对 Pu(Ⅲ)反萃的影响
Fig. 2 Effect of the molar ratio of ligand to Pu(Ⅲ) on the stripping of Pu(Ⅲ)

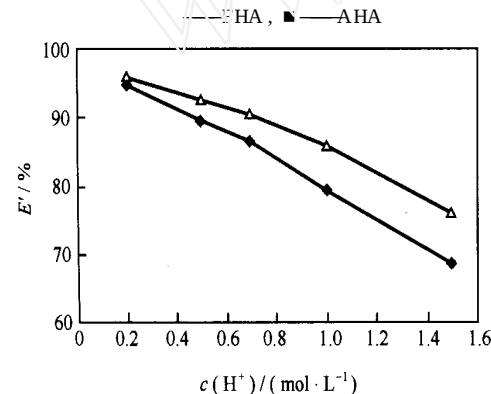


图 3 酸度对 Pu(Ⅲ)反萃的影响
Fig. 3 Effect of H⁺ concentration on the stripping of Pu(Ⅲ)

图 3 表明,随着反萃酸度的增加,Pu(Ⅲ)的反萃率降低。在对 Pu(Ⅲ)的反萃效果上,AHA 比 FHA 好。同样在图 3 中也可看出,反萃酸度越低,这种差别表现得越小。在 1 mol/L 酸度下,FHA 对 Pu(Ⅲ)的反萃率接近 80 %,AHA 对 Pu(Ⅲ)的反萃率约为 85 %。

2.2.3 相比和 HDBP 浓度对 Pu(Ⅲ)反萃的影响

相比和 HDBP 浓度对 Pu(Ⅲ)反萃的影响结果列入表 2 和表 3。从表 2 看出,随有机相与水相比的增大,Pu(Ⅲ)反萃率下降。有机相中 HDBP 对 Pu(Ⅲ)反萃的影响源于它对 Pu(Ⅲ)的配位作用。表 3 表明,有机相中 HDBP 浓度从 5.00×10^{-5} mol/L 增加到 5.00×10^{-3} mol/L 时,对 Pu(Ⅲ)反萃的影响不是很大,这是因为无论从配位能力还是配体浓度上讲,羟肟酸都具有竞争的优势。

表 2 相比对 Pu(Ⅲ)反萃的影响

Table 2 Effect of the phase ratio on the stripping of Pu(Ⅲ)

$R_{(o/a)}$	1	2	4	10
$D(\text{Pu(Ⅲ)})$	0.127	0.102	0.152	0.308
$E / \%$	89.7	84.9	78	57

表 3 HDBP 浓度对 Pu(Ⅲ)反萃的影响

Table 3 Effect of the concentration of HDBP on the stripping of Pu(Ⅲ)

$c(\text{HDBP}) / (\text{mol L}^{-1})$	5.00×10^{-5}	5.00×10^{-4}	5.00×10^{-3}
$D(\text{Pu(Ⅲ)})$	0.125	0.136	0.161
$E / \%$	89.7	89.1	87.1

3 结 论

(1) 硝酸溶液中短链羟肟酸能与 Pu(Ⅲ)形成比较稳定的配合物,随着溶液放置时间的延长,溶液中的 Pu(Ⅲ)逐渐被还原到 Pu(Ⅱ),但过程比较缓慢。

(2) 在一定条件下,短链羟肟酸能有效地将有机相中的 Pu(Ⅲ)反萃到水相,并且在同样条件下 AHA 对 Pu(Ⅲ)的反萃效果比 FHA 的好,但这种差别随着配位剂浓度的增加和反萃酸度的降低变得越来越小。

(3) 配位剂浓度的增加和反萃酸度的降低有利于短链羟肟酸对有机相中 Pu(Ⅲ)的反萃。在相比为 1:1,配位剂的量是原始有机相中 Pu(Ⅲ)量的 10 倍时,为使 Pu(Ⅲ)的一次反萃率达到 90 %以上,对 AHA 而言,水相酸度须小于 0.7 mol/L,而对 FHA 而言,水相酸度须小于 0.5 mol/L。

参考文献:

[1] TAYLOR R J, MAY I, DENNISS I S, et al. The Development of Chemical Separation Technology for an Advanced Purex Process[A]. Recod 98. France. 1998.

[2] TAYLOR R J, DENNISS I S, MAY I. Hydroxamic Acids- novel Reagents for Advanced Purex Process[A]. Atanante 2000 Avignon. France. 2000.

[3] TAYLOR R J, MAY I, WALLWORK A L, et al. The Applications of Formo- and Aceto- hydroxamic Acids in Nuclear Fuel Reprocessing [J]. J Alloys and Compounds, 1998, 271 ~ 273: 534 ~ 537.

- [4] 郑卫芳,常志远. 乙羟肟酸的合成及其与 $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物稳定常数的测定[J]. 核化学与放射化学,2001,23(1):1~6.
- [5] 郑卫芳,刘黎明. 乙羟肟酸改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离[J]. 原子能科学技术,2000,34(2):110~115.
- [6] 郑卫芳,章泽甫,林漳基,等. 乙羟肟酸用于 PUREX 流程中 Np/U 的分离[J]. 核科学与工程,2001,21(4):369~374.

COMPLEXATION, REDUCTION AND STRIPPING OF $\text{Pu}(\text{IV})$ BY SIMPLE HYDROXAMIC ACID

ZHENG Wei-fang, JIANG Hao, ZHU Jian-min,
ZHU Zhao-wu, PAN Yong-jun, DI Ying, HE Jian-yu

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The $\text{Pu}(\text{IV})$ absorption spectra before and after addition of FHA has been investigated using λ -19 spectrophotometry and $\text{Pu}(\text{IV})$ stripping from 30 % TBP/OK by FHA and AHA has been undertaken. The results show that simple hydroxamic acid can form stable complexes with $\text{Pu}(\text{IV})$ which on standing is reduced to $\text{Pu}(\text{III})$. In appropriate condition, $\text{Pu}(\text{IV})$ can effectively be stripped into aqueous solution by simple hydroxamic acid from 30 %TBP/OK-U(IV) and the efficiency of stripping is improved with increasing concentration of hydroxamic acid and decreasing concentration of nitric acid. In the same condition, the efficiency of AHA stripping is better than that of FHA, but the difference decreases with increasing concentration of hydroxamic acid and decreasing concentration of nitric acid.

Key words: simple hydroxamic acid; $\text{Pu}(\text{IV})$; complexation; reduction; stripping

新书介绍

环境中的钚

Plutonium in the Environment

编者: A Kudo. 2001 年 Elsevier 出版社出版。

本书论述了环境中钚的产生、钚的特定状态、性能、应用以及对人类健康的影响。

众所周知,自然界中钚是在不断地产生,而且自地球诞生以来就一直存在于环境之中。但其浓度却不是一成不变的。在地球的环境史中,曾有过 3 次钚浓度的高峰值:第一次是在 46 亿年前(地球刚刚诞生之后);第二次是在 20 亿年前(由 Oklo 天然反应堆引起);最近一次是在 55 年前(由人工铀-235 核反应堆造成)。本书主要介绍了在 1945 年因广岛原子弹爆炸造成的环境中钚的第 3 次峰值。这一期间表面环境中钚的浓度在表层土壤中陡然增加到 0.1 mBq/kg。经过随后的几十年,目前环境中人工钚的总量在 10 吨以上。

书中论文收自《第 2 届环境中的钚研讨会》征文。该会于 1999 年 11 月 9~12 日在日本的大阪召开。

目次如下:钚的成因与产生,分析方法学,钚在环境中的特定状态与分布,范例研究。