

文章编号: 0253-9950(2003)01-0014-04

# 硝酸溶液中镅在硅胶上的吸附行为研究

崔玉国, 林灿生, 叶国安

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**研究了硝酸溶液中  $Np(III)$ ,  $Np(IV)$  和  $Np(V)$  在硅胶上的吸附行为。实验结果表明, 三种价态的镅在硅胶上吸附 2~4 h 达到平衡; 镅在硅胶上的吸附分配系数随温度的升高而增加; 氧化还原剂初始浓度对镅在硅胶上的吸附影响不大; 三种价态的镅的吸附规律符合 Langmuir 吸附等温线, 镅在硅胶上的吸附属于单分子层吸附。从吸附热的数据可判断三种价态的镅在硅胶上的吸附属于化学吸附, 为吸热过程。

**关键词:** 镅; 硅胶; 吸附

**中图分类号:** O614.352 **文献标识码:** A

在 PUREX 流程 1A 萃取器中出来的高放废液中含有  $^{237}Np$  (半衰期为  $2.14 \times 10^6$  a),  $^{237}Np$  是放射性废物, 处理费用高。为了减少放射性废物的最终处置量, 需将 1AW 的锕系元素 (放射性) 与大量的裂变产物元素分离。采用萃取法可以分离 1AW 中的放射性核素, 但由于裂变产物锆的存在, 易形成萃取界面物, 使萃取难以进行。文献 [1] 报道可以用硅胶吸附从 1AW 中预先分离锆, 但对次量锕系元素的吸附尚不清楚, 因而有必要对硝酸介质中硅胶吸附镅的行为进行研究。文献 [2, 3] 报道了硅胶在硝酸溶液中吸附镅, 但只限于 pH 值或硝酸浓度对吸附影响方面的研究, 且数据不全。本文对硝酸溶液中硅胶吸附镅的各种影响因素进行研究, 以期在用硅胶吸附高放废液中裂变产物元素锆时, 防止同时吸附镅。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GP- 型单道能谱仪, 自制; PHS-3C 型酸度计, 上海虹益仪器厂产品; 硅胶, 粒径为 0.15~0.25 mm, 青岛海洋化工厂分厂产品;  $^{239}Np$  溶液, 从  $^{243}Am$  (硝酸介质, 俄罗斯产品, 纯度为

99.28%) 中提取; 其它试剂均为市售分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

**硅胶预处理:**取适量硅胶, 用去离子水漂洗数次, 除去悬浮的粉末。然后用 6 mol/L HCl 浸泡两昼夜, 倾去酸液, 重复两次后, 用去离子水洗至近中性。再用 3 mol/L  $HNO_3$  浸泡一昼夜, 倾去酸溶液, 重复两次后, 用去离子水洗至中性, 于 80℃ 下烘干备用。

**$^{239}Np$  的提取:**取 10 mL  $^{243}Am$  溶液于烧杯中, 加热蒸干, 沿烧杯壁加入约 10 mL 3 mol/L  $HNO_3$  溶液后, 加热蒸干, 如此反复几次, 最后得到约 10 mL 溶液。将上述溶液移入 TBP 萃淋树脂柱中, 收集流出液, 以回收  $^{243}Am$ 。用 0.1 mol/L  $HNO_3$  淋洗 TBP 柱, 收集含  $^{239}Np$  的流出溶液约 10 mL。

**$Np(III)$  的制备:**用 2.15 mol/L 的氨基磺酸亚铁溶液与等体积的镅溶液混合 [4], 将镅还原到四价。镅在硅胶上吸附前后的价态用 TTA/二甲苯萃取法分析。

**$Np(V)$  的制备:**取 0.25 mol/L 的重铬酸钾溶液与镅溶液按体积比 1:2 充分混合一定时间, 再加入与重铬酸钾溶液等体积的 2.54 mol/L 的亚

收稿日期: 2002-04-23; 修订日期: 2002-09-12

作者简介: 崔玉国 (1970—), 男, 天津人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业。

硝酸钠溶液,将铈稳定在五价。吸附前后的价态用 TBP 萃取色层法分析<sup>[5]</sup>。

Np( ) 的制备:用 0.25 mol/L 的重铬酸钾溶液与铈溶液等体积混合,将铈氧化至六价。吸附前后的价态用 TTA/二甲苯萃取和 TBP 萃淋树脂为固定相的萃取色层法结合来分析。

铈的吸附:取适量调价后的铈溶液在 10 mL 塑料离心管中与一定量的硅胶混合,用 0.1 mol/L 的硝酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠调节溶液的酸度(溶液中铈的浓度约为  $10^{-13}$  mol/L)。将离心管放入振荡器中,恒温振荡至吸附达到平衡。离心分离固液相,用能谱仪测量上清液中和硅胶上铈的计数,用酸度计测量上清液的酸度,分析上清液中铈的价态,计算铈的分配系数。

## 2 结果和讨论

### 2.1 硝酸浓度对铈吸附的影响

称取 0.1 g 粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 的硅胶,放入 10 mL 塑料离心管中,与 7.4 mL 含铈溶液混合,放入振荡器中在恒温 27 下振荡,平衡时间为 5 h。实验结果为两次实验的平均值。硝酸浓度对铈的吸附分配系数的影响示于图 1。

由图 1 可以看出,三种价态的铈在硅胶上的吸附在不同的酸度范围呈现很大的差别。在高酸度条件下,三种价态的铈都几乎不被硅胶吸附。在低酸和碱性条件下,三种价态的铈都有很大程度的吸附,在相同 pH 值下,其吸附分配系数由大到小的顺序为:Np( ),Np( ),Np( )。

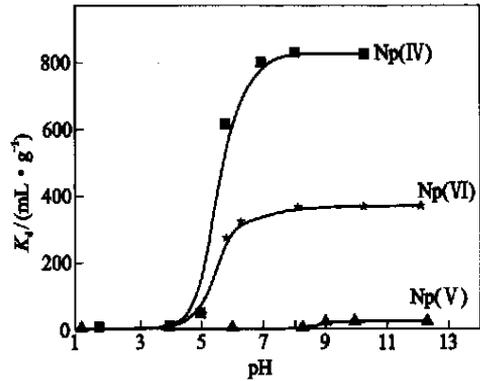


图 1 酸度对铈在硅胶上吸附的影响  
Fig. 1 Adsorption of neptunium on silica gel in nitric acid solutions

### 2.2 温度对铈吸附的影响

实验结果示于图 2。由图 2 可以看出,在较高酸度条件下,铈几乎在任何温度下都不会被硅胶吸附,而在低酸和碱性条件下,铈吸附分配系数随温度升高而升高。从宏观上看,铈在硅胶上的吸附是一个吸热的过程。

### 2.3 氧化还原剂的浓度对铈吸附的影响

改变氧化还原剂的初始浓度,铈的吸附分配系数没有大的改变。说明在实验范围内,氧化还原剂的初始浓度的改变对铈在硅胶上的吸附影响不大。

### 2.4 铈的吸附等温线

铈的吸附等温线的实验结果示于图 3。由图 3 可见,三种价态的铈的吸附等温线都几乎与 Langmuir 吸附等温线重合,属于单分子层吸附。

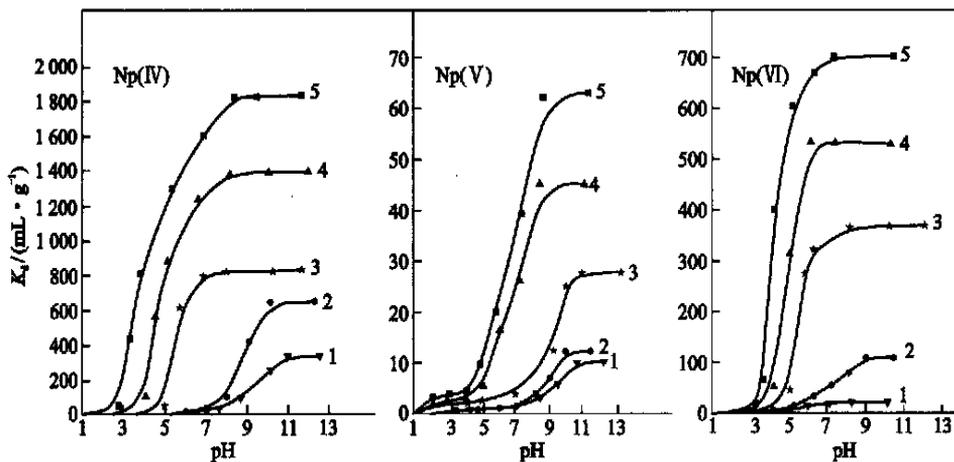


图 2 温度对铈在硅胶上吸附的影响

Fig. 2 Influence of temperature on adsorption of neptunium on silica gel  
t: 1—11, 2—18, 3—27, 4—40, 5—50

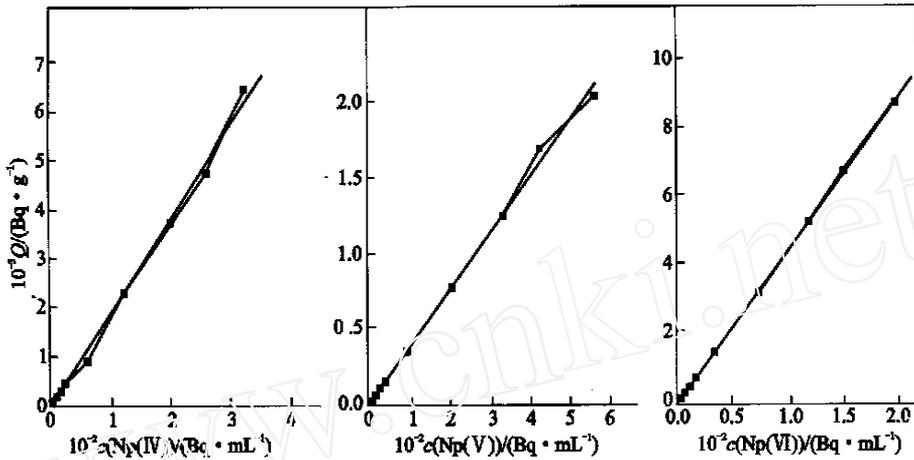


图 3 镎在硅胶上吸附的等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of neptunium on silica gel

— Experiment data, — Langmuir adsorption isotherm

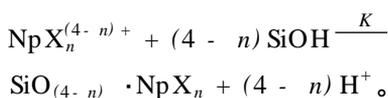
2.5 镎在硅胶上的吸附热

由 Clausius-Clapeyron 方程的积分形式  $\ln p = -\frac{H}{RT} + C$  可推导出  $\ln K_d = -\frac{H}{RT} + C$ 。结合温度对镎的吸附分配系数的影响的数据,可计算出表观吸附热: Np(IV), 30 ~ 120 kJ/mol; Np(V), 40 ~ 70 kJ/mol; Np(VI), 30 ~ 100 kJ/mol。

2.6 吸附机理的讨论

镎在硅胶上的吸附表观上是一个吸热过程, 吸附热的数值表明镎在硅胶上的吸附属于化学吸附的范畴, 又镎在硅胶上的吸附属于单分子层吸附。综合结果表明, 镎在硅胶上的吸附属化学吸附。由图 2 还可看出, 酸度对硅胶吸附镎影响的规律, 比较符合阳离子交换过程, 可认为溶液中以不同形态阳离子存在的镎与硅胶表面 —OH 上的 H<sup>+</sup> 交换而被吸附。酸度高时 (如 > 1 mol/L), 硅胶上的 H<sup>+</sup> 不易离解, 所以不吸附镎; 降到一定酸度 (如 pH = 2) 开始吸附; 酸度继续下降, K<sub>d</sub> 随之增大; 当 pH > 8 以后, H<sup>+</sup> 浓度很低, 几乎不影响吸附, K<sub>d</sub> 值出现平稳。

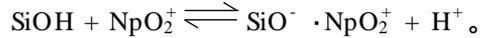
Np(IV) 可吸附的阳离子形态可能有: Np<sup>4+</sup>, NpX<sup>3+</sup>, NpX<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 NpX<sub>3</sub><sup>+</sup> 等, 其交换吸附反应可用下式表示:



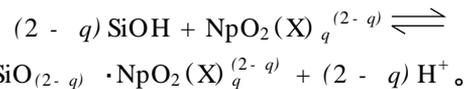
式中, X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, n = 0, 1, 2, 3。

Np(V) 的可吸附阳离子只有一种: NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 交

换吸附反应可表示为:



Np(VI) 存在两种可吸附的阳离子: NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 NpO<sub>2</sub>X<sup>+</sup>, 其交换吸附反应可表示为:



式中, X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, q = 0, 1。

3 结 论

(1) 在硝酸溶液中, Np(IV) 在硅胶上吸附 4 h, Np(V), Np(VI) 吸附 2 h 达到平衡。

(2) 在较高酸度条件下, 三种价态的镎几乎都不被硅胶吸附; 在低酸和碱性条件下, 三种价态的镎在硅胶上都有不同程度的吸附, Np(VI) 被吸附的程度大于 Np(V) 和 Np(IV)。

(3) 在低酸和碱性条件下, 温度对镎在硅胶上的吸附有不同程度的影响, 分配系数随着温度的升高而增加, 说明镎在硅胶上的吸附是一个吸热过程。

(4) 实验范围内, 改变氧化还原剂初始浓度, 对三种价态的镎在硅胶上的吸附没有明显影响。

(5) 三种价态的镎的吸附规律基本上符合 Langmuir 吸附等温线。

(6) 根据镎在硅胶上的表观吸附热及单分子层吸附的结论, 初步判断镎在硅胶上的吸附属于化学吸附。

致谢:在提取 $^{239}\text{Np}$ 的工作中得到了王孝荣、沈东等同志的大力协助,特此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] 张裕卿,王榕树,林灿生,等.高吸附活性硅胶对模拟高放废液中锆分离行为的研究[J].核化学与放射化学,2000,22(3):156~160.
- [2] SOUKA N, FARAH K, SHABANA R. Sorption Behavior of Some Actinides on Silica Gel From Mineral Acids and Alcoholic Solutions [J]. Radicaal Chem, 1976,34:277~284.
- [3] YASUSHI Inoue, OSAMU Tochiyama. Determination of the Oxidation States of Neptunium at Tracer Concentrations by Absorption on Silica Gel and Barium Sulfate [J]. J Inorg Nucl Chem, 1977,39:1 443~1 447.
- [4] 柴霍尔斯基 A A. 镎化学[M]. 邱孝喜译. 北京:原子能出版社,1986. 101~106.
- [5] 米哈依洛夫 B A. 镎的分析化学[M]. 张心祥等译. 北京:原子能出版社,1978. 220~224.

## ADSORPTION BEHAVIOR OF NEPTUNIUM ON SILICA GEL IN NITRIC ACID SOLUTION

CUI Yu-guo, LIN Can-sheng, YE Guo-an

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

**Abstract:** The adsorption behavior of  $\text{Np}(\text{IV})$ ,  $\text{Np}(\text{V})$  and  $\text{Np}(\text{VI})$  on silica gel in nitric acid solutions is studied. The results show that the adsorption equilibrium can be reached within 2 to 4 hours. Adsorption distribution coefficients increase with the increasing of temperature. The concentrations of redox reagents have light effects on adsorption within the studied concentration range. The adsorption isotherm of neptunium on silica gel corresponds to the form of Langmuir isotherm. From the data of adsorption heat it is concluded that the adsorption of neptunium on silica gel in nitric acid solutions belongs to chemical adsorption and the adsorption process is an endothermic reaction.

**Key words:** neptunium; silica gel; adsorption

(上接第 5 页, Continued from page 5)

## STUDY ON REACTION OF $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ WITH cit IN AQUEOUS SOLUTION

WANG Yi, HU Shao-wen, CHU Tai-wei,

LIU Xin-qi, WANG Xiang-yun, LIU Yuan-fang

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering,  
Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** The ligand substitution reaction between  $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$  and cit in aqueous solution is carefully studied. The charge of the reaction product is determined by electrophoresis on paper strip to be zero and the stoichiometric ratio of the product is also measured to be 1:1. The kinetics equation of the substitution reaction is described.

**Key words:** electric charge property;  $\text{Tc}(\text{VI})$  complex; ligand substitution reaction; kinetics