

文章编号: 0253-9950(2002)03-0169-04

# TRPO 中 $\text{Am}^{3+}$ , $\text{Pu}(\text{IV})$ , $\text{UO}_2^{2+}$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 的反萃及其红外光谱和裂解色谱分析

吴秋林, 韩宾兵, 刘秀琴, 朱永贻

清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201

**摘要:** 研究了硝酸、草酸、碳酸钠和碳酸铵对 4 种不同来源的 TRPO/煤油中  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{TcO}_4^-$  的反萃, 观察了碳酸钠溶液反萃铀时的乳化现象, 比较了上述 4 种 TRPO 的红外光谱、裂解色谱。结果表明, 不同来源的 TRPO 具有相似的基团, 但组成有差别。

**关键词:** TRPO; 反萃; 红外光谱; 裂解色谱

**中图分类号:** O652.62 **文献标识码:** A

TRPO(混合三烷基氧膦)流程可望用于处理核燃料后处理过程中产生的高放废液<sup>[1]</sup>。文献[2]认为,不同来源的 TRPO 的物理性能及从硝酸溶液中萃取  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  和  $\text{TcO}_4^-$  的性能差别不大,但萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时的容量存在明显的差别。本文研究硝酸、草酸、碳酸钠和碳酸铵对不同来源的 TRPO/煤油中  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{TcO}_4^-$  的反萃,并通过红外光谱<sup>[3]</sup>、裂解色谱探讨其性能存在差异的原因。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**1.1.1 试剂** 4 种 TRPO 分别产自济南磷肥厂、广州制药厂、加拿大 CYTEC 公司和上海试剂四厂,依次标记为 TRPO(1), TRPO(2), TRPO(3) 和 TRPO(4),各种 TRPO 的组成见文献[2];煤油为锦州炼油厂的 240<sup>#</sup> 煤油,使用前经蒸馏处理,提取 180~220 馏份;TRPO 和煤油配制成为 30% TRPO/煤油,TRPO 使用前经酸洗、碱洗后用水洗至中性。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  溶液由分析纯的  $\text{UO}_2$  溶解于浓

硝酸制备;<sup>99</sup>Tc( ) ,英国进口;<sup>239</sup>Pu( ) 示踪剂 ( $w > 99\%$ ),清华大学核能技术设计研究院提供;<sup>241</sup>Am( ) 示踪剂,中国原子能科学研究院提供。

硝酸,分析纯,北京李遂化工厂产品;草酸、四氯化碳、碳酸钠、碳酸铵均为分析纯,北京化工厂产品;其它试剂均为分析纯或化学纯。

**1.1.2 仪器** 721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂产品;Tri-Carb-2200CA 型液体闪烁计数器,美国 Packard 公司产品;Mettler DL40 GP 自动滴定仪,瑞士产品;MAGNA-IR 560 红外光谱仪,美国 MAGNA 公司产品;GC7A 色谱仪和 PYR-2A 顺,日本岛津公司产品。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 实验步骤和条件** (1) 测定  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$  和  $\text{TcO}_4^-$  的反萃率时,先在离心试管中加入一定体积的 1.0 mol/L 硝酸,然后加入一种示踪剂,搅拌均匀后按相比 1:1 加入有机相,在实验温度(23~27℃)下搅拌 20 min,使核素在两相间达到平衡。离心分相后,取一定体积的有机相于离心试管中,按 1:1 的相比加入反萃液(铀的反萃液为浓度较高的硝酸,钷的反萃液为 0.6 mol/L

收稿日期:2001-06-11; 修订日期:2001-09-03

作者简介:吴秋林(1941—),男,江苏无锡人,研究员,博士,核化学化工专业。

的草酸,铀的反萃液为 50 g/L 的碳酸钠,根据处理高放废液的 TRPO 流程,钆的反萃液依次用 5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 0.6 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 50 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 1 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (3 次),  $\text{H}_2\text{O}$  进行), 在实验温度下搅拌 20 min, 使核素在两相间达到平衡。离心分相后测定两相中该核素的计数, 计算反萃率。

(2)  $\text{UO}_2^{2+}$  反萃率的测定: 配制  $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $(\text{U}(\text{---})) = 5 \text{ g/L}$  的硝酸铀酰溶液, 用上述步骤进行萃取、反萃平衡后, 测定两相中铀的质量浓度, 计算反萃率。

1.2.2 分析方法 常量  $\text{UO}_2^{2+}$ , 以铀试剂 作显

色剂用分光光度法测定<sup>[3]</sup>;  $\text{Pu}(\text{---})$ ,  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{TcO}_4^-$  均为示踪量, 用液闪法测定 和 放射性; 水相酸度用标准  $\text{NaOH}$  溶液滴定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 镅的反萃

4 种 30% TRPO/煤油对硝酸反萃  $\text{Am}^{3+}$  的影响列入表 1。由表 1 可见, 随硝酸浓度提高, 4 种有机相中  $\text{Am}^{3+}$  的反萃率都提高, 当酸度大于 5.0 mol/L 后, 4 种有机相中镅的一次反萃率都大于 89%, 表明高浓度硝酸对 4 种有机相中镅的反萃性能都很好。

表 1 硝酸浓度对 4 种 30% TRPO/煤油中反萃镅的影响

Table 1 Effect of nitric acid concentrations on back-extraction of  $\text{Am}^{3+}$  from four kinds of 30% TRPO/ kerosene

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol L}^{-1})$	$E/\%$			
	TRPO( )	TRPO( )	TRPO( )	TRPO( )
3.0		64.4	63.8	62.5
3.6	79.4			
4.0		82.0	69.2	79.4
5.0		90.7	89.0	95.4
5.6	95.9			

### 2.2 钷的反萃

用 0.6 mol/L 草酸从 4 种 30% TRPO/煤油中反萃  $\text{Pu}(\text{---})$ , 其反萃率分别为 99.9%, 78.3%, 84.7%, 78.6%。由此可见, 用 0.6 mol/L 草酸反萃 TRPO( ) 中的  $\text{Pu}(\text{---})$ , 其反萃率明显高于其它 3 种。

### 2.3 铀的反萃

50 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对 4 种 30% TRPO/煤油中  $\text{UO}_2^{2+}$  的反萃率分别为 92.2%, 93.2%, 81.7%, 96.3%。由此可见,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对 4 种有机相中铀的反萃有所差别, TRPO( ) 中的反萃率较低, 但一次反萃率仍高于 80%。

用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反萃有机相中的  $\text{UO}_2^{2+}$  时有乳化现象发生, 导致分相时间延长和分相困难。采用离心分相效果良好。

### 2.4 钆的反萃

$\text{TcO}_4^-$  在 TRPO 流程中的分布比较分散, 大部分进入镅/稀土物流, 少部分进入铀物流和保留于有机相中, 其余很少部分进入萃残液和镓/钷物流。文献[4]的研究表明, 用 pH 8 的碱性水洗

涤反萃铀后的有机相可以有效地反萃有机相中残留的钆。4 种 30% TRPO/煤油中钆的反萃结果列入表 2。从表 2 可看出, 钆在 4 种 TRPO 中的反萃行为存在差别。当用 1 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (pH 8) 洗涤有机相(反萃钆)时, 第一次洗涤效果不好, 第二次和第三次时, TRPO( ) 和 TRPO( ) 中的钆可以被部分反萃去除; 当用水反萃时, 除 TRPO( ) 外, 钆在其它 3 种 TRPO 中的分配比均小于 1, 可使得部分去除。

### 2.5 TRPO 的谱图分析

4 种 TRPO 的红外吸收光谱图示于图 1。由图 1 可见, 4 种 TRPO 的红外吸收光谱非常类似。其中, 2850~2950  $\text{cm}^{-1}$  位置为 C—H 伸缩振动, 1465  $\text{cm}^{-1}$  位置为 C—H 的不对称弯曲振动, 1382  $\text{cm}^{-1}$  位置为 C—H 的对称弯曲振动, 723  $\text{cm}^{-1}$  位置为  $(\text{CH}_2)_n$  ( $n > 4$ ) 中  $\text{CH}_2$  的平面摇摆振动, 1145  $\text{cm}^{-1}$  位置为 P—O 伸缩振动, 1405  $\text{cm}^{-1}$  位置为 P—C 伸缩振动。3423  $\text{cm}^{-1}$  位置和 1640  $\text{cm}^{-1}$  位置的两个宽峰并不是烷基氧膦的典型谱, 而是由于 TRPO 中含有少量的水, 水的羟

基会在这两个位置呈现出特征峰。同时 TRPO 中可能含有少量的醇等杂质,在  $3423\text{ cm}^{-1}$  位置也会出现特征峰。在  $1145\text{ cm}^{-1}$  与  $1382\text{ cm}^{-1}$  之间各个 TRPO 的吸收峰不尽相同,这可能反映了 TRPO 中基团比例的差异,从而导致其反萃性能的某些差别。

TRPO( ) 用  $CCl_4$  稀释不同倍数后的红外谱图示于图 2。从图 2 看出, P—O 伸缩振动峰在

TRPO 稀释到 30% 和 1% 后,由  $1145.5\text{ cm}^{-1}$  分别移到  $1159.0\text{ cm}^{-1}$  和  $1168.7\text{ cm}^{-1}$ 。这说明在纯的 TRPO 中,TRPO 分子间存在着相互作用,因而引起 P—O 的伸缩振动向低波数移动。这种相互作用可能来源于 P—O 的 O 与烷基上 H 的作用。因为三个长碳链烷基的推电子作用使得氧原子周围的电荷密度增大,电负性增强,从而与烷基上的氢原子形成氢键。

表 2 反萃剂不同时在 4 种 30% TRPO/煤油中的分配比

Table 2 Distribution ratios of  $TcO_4^-$  with four kinds of 30% TRPO/ kerosene by different reagents

	D							$H_2O$
	1.0 mol/L	5.0 mol/L	0.6 mol/L	50 g/L	1 g/L $(NH_4)_2CO_3$			
	$HNO_3$	$HNO_3$	$H_2C_2O_4$	$(NH_4)_2CO_3$	1 st	2 nd	3 rd	
TRPO( )	59.8	0.65	35.9	16.0	2.17	0.67	0.81	0.14
TRPO( )	56.5	0.66	42.4	47.2	4.79	2.17	1.73	2.82
TRPO( )	42.9	0.7	15.6	11.3	3.11	0.27	0.35	0.45
TRPO( )	55.4	1.07	48.5	33.8	3.26	0.98	1.91 *	0.82

注(Note):“\*”表示出现三相(“\*”represent the third phase is formed)

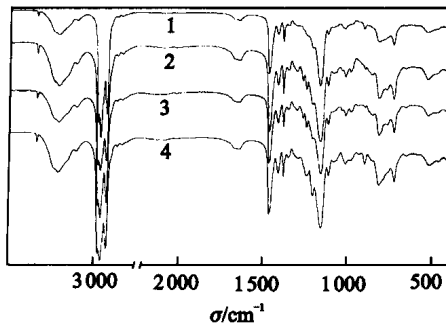


图 1 4 种 TRPO 的红外吸收光谱图

Fig. 1 Infrared sorption spectra of four kinds of TRPO

1—TRPO( ), 2—TRPO( ),  
3—TRPO( ), 4—TRPO( )

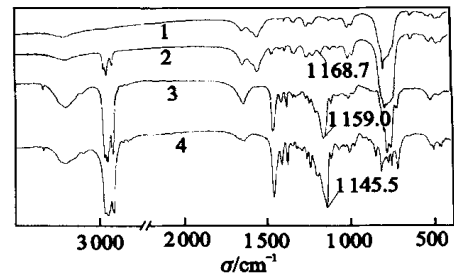


图 2 TRPO( ) 在用  $CCl_4$  稀释不同倍数后的红外谱图

Fig. 2 Infrared sorption spectra of TRPO( ) diluted to different concentrations with  $CCl_4$

1— $CCl_4$ , 2—1% TRPO( )/ $CCl_4$ ,  
3—30% TRPO( )/ $CCl_4$ , 4—TRPO( )

用气相和液相色谱法分析 TRPO 的组成都很难,裂解色谱可以将 TRPO 的 P—C 键断开,根据峰的位置和峰面积可判断出烷基的种类和含量。4 种 TRPO 的裂解色谱图示于图 3。为便于比较,图中同时列出了 TOPO 的裂解色谱。由图 3 可知,TOPO 的烷基峰只有 1 个,而 TRPO( ) 有 6 个,TRPO( ) 有 6,7 个,TRPO( ) 仅有 4

个,TRPO( ) 也较多,但显然是短碳链的烷基较多。由图 3 可见,这 4 种 TRPO 在组成上是有差别的。从红外吸收光谱提供的信息分析,4 种 TRPO 含有的基团是基本一致的,因而具有类似的萃取性能,但各基团比例不同可能是导致萃取性能不同的原因。

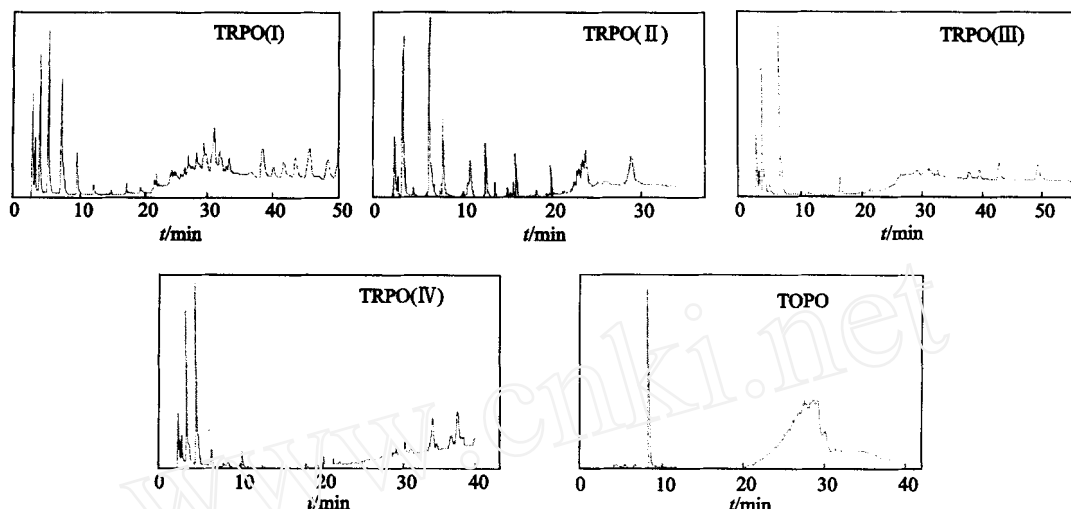


图 3 4 种 TRPO 和 TOPO 的裂解色谱图

Fig. 3 Pyrographies of four kinds of TRPO and TOPO

### 3 结 论

TRPO 来源对有机相中  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的反萃有影响,但高浓度硝酸、0.6 mol/L 草酸和 50 g/L 碳酸钠仍能有效反萃有机相中的  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$  和  $\text{UO}_2^{2+}$ ;稀碱液对 4 种 TRPO 中  $\text{TcO}_4^-$  的反萃存在明显的差别。对 TRPO 的红外光谱和裂解色谱的分析表明,TRPO 在浓度高时分子间将形成氢键,不同来源 TRPO 所含的基团类型相同,但基团组成存在差别。

### 参考文献:

- [1] 朱永曙.三烷基膦萃取——由高放射性废液回收铜系元素的有效方法[J].清华大学学报,1992,32(6): 1~12.
- [2] 刘秀琴,韩宾兵,吴秋林,等. TRPO 性能的比较研究[J].核科学与工程,1998,18(4):376~380.
- [3] 陈国珍,黄贤智,刘文远,等.紫外-可见分光光度法(下册)[M].北京:原子能出版社,1987.496~497.
- [4] 冯孝贵. TRPO 流程中 Tc 的萃取行为研究[D].北京:清华大学核能技术设计研究院,1996.

## BACK-EXTRACTION OF $\text{Am}^{3+}$ , $\text{Pu}(\text{IV})$ , $\text{UO}_2^{2+}$ AND $\text{TcO}_4^-$ FROM DIFFERENT TRPO AND IR AND PYROGRAPHY ANALYSIS OF THE TRPO

WU Qin-lin, HAN Bin-bing, LIU Xiu-qin, ZHU Yong-jun

Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China

**Abstract:** The back-extraction of  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{TcO}_4^-$  with high concentration nitric acid, oxalic acid, sodium carbonate, ammonium carbonate respectively from different 30% TRPO/kerosene systems are studied. The emulsification phenomenon during the back-extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$  with sodium carbonate is investigated. The infrared sorption spectra and the pyrography of these TRPOs are compared. The results show that different TRPOs have same kinds of base groups, but have different constitution of these base groups.

**Key words:** TRPO; back-extraction; infrared sorption spectra; pyrography