

大量镅中小量铀的测定

张祖逸 钟家华

(原子能研究所)

本文研究了1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (简称 PMBP) 从硝酸溶液中萃取镅、铀时, 相接触时间、水相酸度、萃取剂浓度, 以及水相中某些杂质的影响; 测定了草酸对铀的反萃取能力; 找到了 PMBP 萃取分离镅、铀的最佳条件, 为从反应堆辐照靶子提取超铀元素的工艺过程检测铀, 提供了一个简便、快速而有效的镅中小量铀的放化测定方法。该方法的铀回收率为 $(98 \pm 3)\%$ (27次测量, 有机炉直接取样) 和 $(96 \pm 2)\%$ (24次测量, 草酸反萃取)。对镅的去污因数达 10^5 。

一、引言

在从堆照靶子提取超铀元素的过程中, 常常需要分离测定大量镅中的小量铀。由于铀和镅都是比放射性较大的 α 发射体, 并且 ^{238}Pu 和 ^{241}Am 的 α 能谱又十分相近, 所以在用一般的 α 计数或 α 能谱方法来测定微量铀之前, 必须把镅和铀进行预分离, 这种分离用溶剂萃取法能最有效地实现。

整合萃取剂 PMBP 是铀的优良萃取剂, 能在较酸性的介质中萃取铀, 平衡时间短, 是比噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)更为优越的萃取剂。Ю. А. Золотов 等^[1-3] 曾研究了 PMBP 的有机溶液对铀、镅、铀和镅等元素的萃取, 表明有可能实现铀与铀和镅的分离。

本文利用在 3 N 硝酸中 PMBP-二甲苯溶液对铀(IV)的选择性萃取, 而镅(III)实际上不被萃取的原理, 制定了放化测定大量镅中小量铀的方法。并用合成样品测定了该方法的铀回收率及镅的去污因数。实验证明, 只要样品中镅的 α 放射性在 10^6 计数/分钟以下时, 镅的 α 沾污小于 30 计数/分钟。此时即便样品中镅/铀的 α 放射性强度比为 10^3 时, 此法 仍能有满意的结果。

二、实验部份

1. 试剂与设备

PMBP: 市售商品, 又称萃取剂 III。北京化工厂出品, 化学纯。按文献[4]所述方法纯化。

1980年8月8日收到。

^{239}Pu : 把大部份是Pu(IV)的硝酸溶液, 用0.5M TTA-二甲苯溶液萃取、10N 硝酸反萃取的方法, 调成适当比度的5N 硝酸溶液。其放化纯度用 α 能谱鉴定。

^{241}Am : 经 TTA 萃取纯化, 调成适当比度的1N 硝酸溶液待用。其纯度用 α 能谱鉴定。

氨基磺酸亚铁溶液: 称取一定量二级铁粉和按化学计量过量10%的氨基磺酸, 溶入0.1N 硝酸, 搅拌后放置过夜, 过滤。用标准重铬酸钾溶液标定其浓度。

亚硝酸钠水溶液: 必需使用新鲜溶液(超过三天应重新配制)。

二甲苯、硝酸、草酸等均为化学纯。

有机炉: 供有机相直接取样制源用。

2. 操作步骤

准确移取适量的钚($\sim 2 \times 10^4$ 计数/分钟)或镅($10^6 - 10^7$ 计数/分钟)溶液于萃取管中, 加入适量的硝酸及其它试液调至所需浓度, 溶液体积为2.0毫升。用等体积 PMBP-二甲苯溶液手摇萃取。离心分相后自有机相和萃余水相中各取一部份溶液分别在有机炉上和红外灯下烘干(如果萃余水相不能直接制源, 则用氯化钡沉淀载带法^[5]制源)。灼烧后测量 α 放射性强度, 并计算分配比 D 和萃取率 R 。所有实验都在室温进行。文中数据一般为3个平行试验的算术平均值。

三、实验结果与讨论

1. PMBP-二甲苯溶液萃取分离镅、钚条件的选定

Золотов等^[1]报道, 当用 PMBP 自硝酸溶液中萃取钚(IV)时, 溶剂的性质对钚的萃取没有明显的影响, 在适当的酸度下钚(IV)都能被定量地萃取。我们选择极性较大的二甲苯作溶剂, 以使 PMBP 在其中易于溶解。另外从钚反萃取的角度看, 溶剂极性越大, 反萃总是要容易些。为确定 PMBP-二甲苯溶液萃取分离钚、镅的最佳条件, 我们研究了相接触时间、硝酸浓度以及 PMBP 浓度对钚(IV)和镅(III)分配比的影响, 并且对钚(IV)的萃取机理和萃取物的组成进行了初步的探讨。

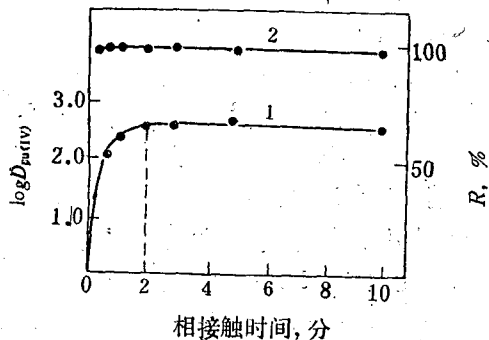


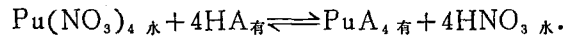
图1 相接触时间对萃取钚(IV)的影响
1——分配比; 2——萃取率。

范围内镅(III)的萃取很少, 仅约百万分之一。无论用0.1M或是0.05M PMBP-二甲苯溶液自

(1)相接触时间的影响 测定了萃取时间对0.05M PMBP-二甲苯溶液自3N 硝酸溶液中萃取钚(IV)的影响, 结果见图1。由于钚(IV)的分配比较高, 在相接触时间为0.2分钟时钚已被萃取99%, 从图1可见, 随着相接触时间的增加, 分配比 D 增加也很快, 真正的萃取平衡是在2分钟以后。

(2)硝酸浓度的影响 在不同硝酸浓度(1.0—8.0N)时试验了0.05M及0.10M PMBP-二甲苯溶液对钚(IV)和镅(III)的萃取。实验结果见图2。实验证明: 在所研究的酸浓度

等体积的 1.0—5.0N 硝酸溶液中钚(IV)的萃取都在 98% 以上。并且由图 2 可见, 随着硝酸浓度的增加, 钚(IV)的分配比减小。在 3—6N 硝酸浓度范围内钚(IV)分配比的对数随硝酸浓度的对数以斜率近似于负 3.8 的速度直线下降。故可以预计在此酸度范围内 PMBP 萃取钚(IV)的反应为:



式中 A 为萃取剂 PMBP 的阴离子, PuA_4 为含有四个螯合基的萃合物。这与文献 [6] 的报道一致。在我们的实验中, 发现硝酸浓度大于 6N 时, 萃余水相直接取样制源, 源上往往有一层黑色物质, 并且钚(IV)分配比下降更快。这可能是由于部份 PMBP 与高浓硝酸接触后被破坏的缘故。

(3) 萃取剂浓度的影响

测定了不同浓度 (0.00125—0.10M) PMBP 自 2.0, 3.0 和 4.0N 硝酸中对钚(IV)的萃取。实验结果见图 3。由图 3 可见在 PMBP 浓度 $\geq 0.05M$ 时, 自 2—4N 硝酸中均能定量地萃取钚(IV), 其萃取率随 PMBP 浓度的增加而增加。直线 $\lg D_{\text{Pu(IV)}} \sim \lg [\text{PMBP}]$ 的斜率也近似

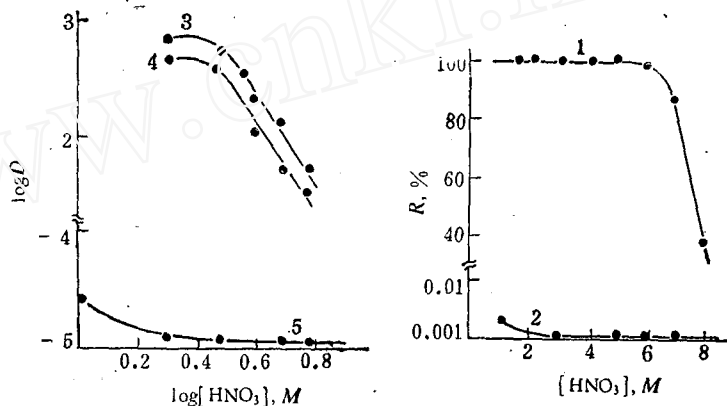


图 2 硝酸浓度对萃取 Pu(IV) 和 Am(III) 的影响
 相比为 1, 萃取 10 分钟; 1—Pu(IV), 0.10M 及 0.05M PMBP-二甲苯; 2—Am(III), 0.05M PMBP-二甲苯; 3—Pu(IV), 0.10M PMBP-二甲苯; 4—Pu(IV), 0.05M PMBP-二甲苯; 5—Am(III), 0.05M PMBP-二甲苯。

于 3.8, 当 PMBP 浓度固定, 酸浓度越高钚的萃取减少。这些结果与前面的结果一致, 更进一步证实了在此条件下钚(IV)的萃合物含有四个配位基。

综合以上结果, 我们初步确定萃取分离镅、钚的最佳条件为: 在室温下用 0.10—0.05M PMBP-二甲苯溶液, 自 3N 硝酸溶液中等体积萃取 3 分钟, 此时钚(IV)足以被定量地萃取, 而镅(III)实际上不被萃取。分离系数, $\beta_{\text{Pu(IV)/Am(III)}} > 10^7$ 。

2. 杂质对萃取分离镅、钚的影响

在提取超钚元素的工艺流程中, 过程溶液中常常含有某些无机物 [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, HF 等] 和络合剂 (二乙三胺五乙酸 DTPA、乳酸、 α -羟基异丁酸等), 我们研究了这些杂质对 PMBP-二甲苯溶液萃取钚(IV)的影响。在维持水相酸度为 3N 硝酸和萃取剂浓度为 0.05M PMBP-二甲苯的情况下, 分别改变它们的浓度, 以确定它们对分配比的影响。结果列于表 1 中。由表 1 可见, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度在 0.1M, HF 在 0.01M, DTPA-乳酸在 0.025—0.5M, α -羟基异丁酸在 0.4M 以下时都不影响钚(IV)的萃取。样品溶液中有 Al^{3+} 存在时, 由于铝对氟离子的络合作用, HF 的影响还将减弱。

另外, 我们还试验了在调节钚的价态时, 体系中引进的氧化-还原剂 [$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ - NaNO_2] 对 0.05M PMBP-二甲苯溶液自 3N 硝酸溶液中萃取钚(IV)的影响。实验证明, 为保证钚(IV)的定量萃取, 在亚硝酸钠加入后, 溶液必须在 90°C 水浴中加热 30 分钟, 以使剩余

的亚硝酸钠完全分解, 否则 PMBP 将与亚硝酸钠发生化学反应而被破坏, 致使钚(IV)萃取很少。

3. 钚的反萃取

由于钚(IV)与 PMBP 形成很牢固的络合物, 所以产生了有关钚的反萃取剂的选择问题。Золотов等^[1]曾用等体积 15N 硫酸和 10N 盐酸自 0.1MPMBP-苯溶液中定量反萃钚, 用 8N 硝酸和饱和草酸水溶液从稀释了的萃取剂中也能完全反萃钚。但除草酸外, 不是腐蚀不锈钢测量小盘, 就是由于对 PMBP 的破坏而引起反萃液制源不好, 影响 α 测量。

为确定饱和草酸水溶液反萃取的条件, 用 0.1M 或 0.05MPMBP-二甲苯溶液从 3N 硝酸溶液中萃取钚(IV) 3 分钟。离心分相后用二甲苯稀释有机相若干倍, 再用等体积饱和草酸水溶液反萃取, 反萃液制源, 测量 α 计数, 计算钚的反萃率。实验结果列于表 2 中。由表 2 可见, 在 0.05MPMBP-二甲苯有机相稀释到 3 倍后, 用饱和草酸水溶液 (在 5 分钟内) 能定量地反萃钚。

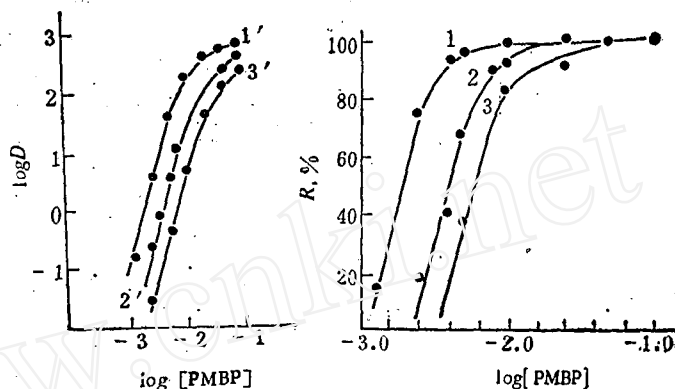


图3 PMBP浓度对萃取Pu(IV)的影响
相比为 1, 萃取10分钟; 1, 1'—2 NHNO₃; 2, 2'—3 N HNO₃; 3, 3'—4 NHNO₃。

表1 杂质对萃取钚(IV)、镅(III)的影响
(相比为 1, 萃取 3 分钟)

[Al(NO ₃) ₃], M	Pu萃取率, %	[HF], M	Pu萃取率, %	[α -羟基异丁酸], M	Pu萃取率, %	[DTPA-乳酸]*, M	Pu萃取率, %	Am萃取率, %
1.0	90	0.12	4	0.45	99	5.0×10^{-2} —1.0	96	<0.001
0.5	92	0.08	6	0.30	99	3.75×10^{-2} —0.75	98	—
0.3	97	0.05	19	0.20	99	2.5×10^{-2} —0.50	99	<0.001
0.1	99	0.025	56	0.10	99	1.25×10^{-2} —0.25	99	<0.001
		0.01	99			0.5×10^{-2} —0.10	99	—
		0.005	99			0.25×10^{-2} —0.05	99	—
		0.001	100					

*萃取剂浓度为 0.01MPMBP-二甲苯。

表2 草酸溶液反萃取铀
(相比为1, 反萃5分钟)

含Pu有机相(PMBP)初始浓度, M	每毫升PMBP中加入的二甲苯量, 毫升	PMBP有机相的稀释倍数	PMBP有机相中原有Pu量, 计数/分钟	H ₂ C ₂ O ₄ 反萃液中测得Pu量, 计数/分钟	Pu反萃率, %
0.10	0	0	16560 8365 31710	13500 6649 25890	81
	1.0	2	4183 21140	3692 18920	88
	3.0	4	2091	1976	95
0.05	0	0	8365	7408	89
	1.0	2	4183	3937	95
	2.0	3	10630 16920	10580 16440	98

注: 表中数据均为两个平行实验的算术平均值。

四、分析程序

准确移取适量(0.1—0.5毫升)样品溶液, 加入硝酸和0.1M氨基磺酸亚铁溶液(1滴), 混匀, 使硝酸浓度为3N, 亚铁浓度约为0.01M。室温下还原5分钟, 再加入2M亚硝酸钠水溶液(1滴)使其浓度约为0.02M。在90℃水浴中氧化30分钟以调节铀到四价态和除去剩余的亚硝酸钠, 冷却, 再用适量3N硝酸调节水相, 使总体积约为1毫升。用等体积0.05MPMBP-二甲苯溶液萃取3分钟, 离心, 弃去萃余水相, 有机相用等体积3N硝酸洗涤1分钟, 离心, 弃去洗涤液。重复洗涤一次。准确移取0.10毫升有机相在有机炉上直接烘干制源, 测量 α 放射性; 或者向有机相中加入2毫升二甲苯, 用2毫升饱和草酸水溶液反萃5分钟, 离心分相, 取0.50毫升反萃液于不锈钢小盘中, 红外灯下烘干、灼烧、测量 α 放射性。

若样品中的铀基本上是四价态, 则可省去亚铁-亚硝酸钠调价步骤; 若镅含量不高可以减少洗涤次数。

五、合成样品的分析

为确定此方法对镅、钷和裂变产物的去污因数, 以及铀的回收率。我们分别用纯的²⁴¹Am、²⁴²Cm、¹⁵², ¹⁵⁴Eu、裂片元素和²³⁹Pu, 以及²⁴¹Am-²³⁹Pu的各种混合样品溶液, 按上述推荐程序进行分析, 实验结果列于表3和4中。

由表3和4可见, 此法对镅、钷都有高的净化系数。当样品中的镅含量在 3.7×10^6 计数/分钟以下时, 镅的 α 沾污在20—30计数/分钟以下。用有机炉制源, 铀的回收率为(98±3)% (27次测量), 用草酸反萃为(96±2)% (24次测量)。此法能用于分离测定超铀元素提取过程中的镅-铀混合样品, 对于镅/铀相对含量(放射性比)高达 10^2 — 10^3 的样品溶液, 实验结果仍是满意的, 此时镅的 α 沾污<1%。

表3 ^{241}Am 、 ^{242}Cm 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 以及裂片元素的净化

序号	元素	元素加入量, α 或 γ 计数/分钟	残留的 α 或 γ 放射性, 计数/分钟		去污因数*	
			有机炉制源	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃制源	有机炉制源	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃制源
1	^{241}Am	7.48×10^4 6.05×10^5 8.66×10^6 5.30×10^7	~ 0 ~ 1 ~ 30 ~ 550	— — ~ 20 ~ 540	$\geq 7.5 \times 10^4$ $\sim 6.0 \times 10^5$ $\sim 2.9 \times 10^5$ $\sim 9.6 \times 10^4$	— — $\sim 4.3 \times 10^5$ $\sim 8.8 \times 10^4$
2	^{242}Cm	1.48×10^5	~ 0	44	$\sim 1.5 \times 10^5$	—
3	$^{152,154}\text{Eu}$	3.92×10^4	61	41	643	956
4	^{95}Zr - ^{95}Nb	9.10×10^6	3.8×10^6	1.6×10^6	2.4	5.7
5	^{106}Ru	5.00×10^4	7624	6156	5.6	8.1
6	^{144}Ce	8.58×10^4	4516	1132	19	76
7	^{137}Cs	8.30×10^6	2332	700	3.6×10^3	1.2×10^4

* 元素的加入量与经过分离后残留量的比值为去污因数。核素 ^{241}Am 、 ^{242}Cm 测 α 放射性, $^{152,154}\text{Eu}$ 和裂片元素测 γ 放射性。

表4 样品分析

序号	样品组成	加入示踪剂, 计数/分钟		测得Pu, 计数/分钟		Pu收率, %	
		^{241}Am	^{239}Pu	有机炉制源	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃制源	有机炉制源	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃制源
1	纯 HNO_3	0	2.45×10^4	24900 24020 24160	—	102 98 99	—
		0	1.69×10^4	16060 16920 17520 16940	16600 16550 16100 16490	95 100 104 100	98 98 95 97
2	纯 HNO_3	1.54×10^6	1.30×10^4	12970 11900 12550 12220	12920 12840 12140 12500	100 91 96 94	99 99 93 96
		8.66×10^6	8.65×10^3	8613 8094 8769 8406	8345 8397 8217 8267	100 94 101 97	97 97 95 96
3	0.05M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.0005M HF	1.54×10^6	1.30×10^4	12210 13120 12720 12550	12820 12790 12250 12270	94 101 98 96	98 98 94 94
4	0.0005M DTPA 0.01M 乳酸	1.58×10^6	1.36×10^4	13870 12680 13520 13690	13228 12712 12984 13011	102 93 99 101	97 93 95 96
5	0.04M α -羟基 异丁酸	8.66×10^6	8.65×10^3	8354 8356 8560 8302	8430 8397 8233 8302	97 97 99 96	98 97 95 96
总平均值						98 ± 3	96 ± 2

参 考 文 献

- [1] Ю. А. Золотов и др., *ЖАХ*, 21(10), 1217 (1966).
[2] М. К. Чмутова и др., *ЖАХ*, 23 (10), 1476 (1968).
[3] Б. Ф. Мясоедов и др., *ЖАХ*, 28 (9), 1723 (1973).
[4] Б. Ф. Мясоедов и др., *ЖАХ*, 26 (10), 1984 (1971).
[5] 林漳基等, 原子能科学技术资料选编, 第三辑, 原子能出版社, 1975年, 98页。
[6] [美]J. M. 克利夫兰著, 钚化学翻译组, 钚化学, 科学出版社, 1974年, 267页。

DETERMINATION OF SMALL AMOUNT OF PLUTONIUM IN LARGE AMOUNT OF AMERICIUM

ZHANG ZUYI ZHONG JIAHUA

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

ABSTRACT

The effect of phase-contact time, water phase acidity, concentration of extractant and the presence of some impurity on the extraction of Pu (IV) and Am (III) by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 (PMBP) in organic solution from nitric acid solution has been studied. The efficiency of Pu stripping with $H_2C_2O_4$ solution was determined and optimum conditions of Pu and Am separation were found. A simple and effective radiochemical method was presented for the determination of small amount Pu in Am, and was successfully used for the detection of Pu in the technological process of the separation of transplutonium elements from reactor-irradiated target. The yield of Pu by this method is $(98 \pm 3)\%$ for extraction and $(96 \pm 2)\%$ for stripping, and a decontamination factor of $\sim 10^5$ from Am can be obtained.