

# DTPA 与铀、镎、钚的配位作用

## III. TBP-DTPA -铀、镎、钚体系中的氧化还原反应

吴秋林

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

陈树铭 李光鸿

(北京核工程研究设计院, 北京 100840)

研究了 TBP-DTPA 配位萃取体系中铀、镎、钚的一些氧化还原反应。实验结果表明, 在 TBP-DTPA 体系中, 用 U(IV) 能迅速地把 Pu(IV) 和 Np(V) 还原为 Pu(III) 和 Np(IV); 而  $H_2O_2$  能迅速地将 U(IV) 氧化至 U(VI), 但对 Pu(III) 和 Np(IV) 的氧化速度相对较慢, Pu(III) 能氧化到 Pu(VI), 而 Np(IV) 只能氧化到 Np(V)。

关键词 二乙撑三胺五乙酸(DTPA) 铀 镎 钚 氧化还原反应

在二乙撑三胺五乙酸(DTPA)配位萃取分离 U、Np、Pu 的过程中, 由于使用了与 DTPA 配位能力很强的 U(IV) 作还原剂, 这样就会产生如下两个问题: 第一, 与 DTPA 配位的 U(IV) 还能不能把 Pu(IV) 迅速而有效地还原成 Pu(III); 第二, U(IV) 能否氧化生成  $UO_2^{2+}$  而被萃入有机相, 如不能, 则 U(IV) 将会以配合物的形式留在水相。这两个问题关系到在 Purex 流程的哪一个环节加入 DTPA 而进行配位萃取分离 U、Np、Pu。本文为此进行初步的试验研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

DTPA 为北京化工厂生产, 化学纯, 使用时未作进一步纯化, 用  $Gd(NO_3)_3$  标准溶液滴定, 表明其浓度大于 98.5%。TBP 由北京旭东化工厂生产, 配制后的 30% TBP 煤油溶液用  $Na_2CO_3$  及  $HNO_3$  洗涤, 用无离子水洗至中性。煤油为 204<sup>#</sup> 加氢煤油。Np 用硝酸溶解其氧化物后备用。 $H_2O_2$  为天津东方化工厂生产, 分析纯, 其中  $H_2O_2$  的含量为 30%。其它化学试剂均为化学纯或分析纯, 未作进一步纯化。

Pu 和 Np 的放射性活度用美国 PACKARD 公司生产的 2200CA 型液体闪烁计数器测量。溶液酸度用上海第二分析仪器厂生产的 PHS-2 型酸度计及 NaOH 标准溶液滴定。

## 1.2 分析方法

用电解还原方法制备 U(IV)。在约 0.1 mol/L  $UO_2(NO_3)_2$  中加入 0.5 mol/L 硝酸胼, 硝酸浓度为 1.0 mol/L, 电解电压为 1.5 V, 电解时间为 4 h 左右。经重铬酸钾标准溶液滴定, 约 80% 的铀还原成了 U(IV)。

镎、钚的实验和分析方法见文献[2, 3]。在本文中, 镎和钚的还原剂是 U(IV), 用硝酸胼稳定 Np(IV) 和 Pu(III)。所有萃取平衡实验均在  $(25 \pm 0.2)$  °C 下进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Pu(IV)的还原

取一定量的 U(IV) 水溶液, 加入一定量的 DTPA 溶液, 制成还原配位料液, 其中,  $HNO_3$  浓度约为 1 mol/L, DTPA 浓度为 0.08 mol/L。30% TBP-煤油预先与 Pu(IV) 水溶液混合, 使有机相含有一定量的 Pu(IV)。然后往此体系中加入一定量的还原配位料液, 此时水相中铀浓度约为 1 g/L。其中 U(IV) 的浓度约为 0.4 g/L, 而 DTPA 的浓度约为 8 mmol/L, 水相硝酸浓度为 1.02 mol/L。搅拌不同时间后分相, 取出部分水相, 用 0.5 mol/L TTA-二甲苯溶液萃取 Pu(IV)<sup>[1]</sup>。测量水相及有机相中 Pu 的放射性, 测量数据列入表 1, 表中时间为 0 的数据是未加入还原配位料液时的数据。从表 1 可以看出, TTA 萃余液中 Pu 的放射性计数率随着搅拌时间的延长而增加。这说明, 与 DTPA 生成配合物的 U(IV) 能有效地把有机相中的 Pu(IV) 还原成 Pu(III) 而反萃入水相。

表 1 钚放射性计数率随搅拌时间的变化

| t/min | $N_{Pu}/m \cdot \text{in}^{-1}$ |          |          | t/min | $N_{Pu}/m \cdot \text{in}^{-1}$ |          |          |
|-------|---------------------------------|----------|----------|-------|---------------------------------|----------|----------|
|       | TBP 有机相                         | TBP 萃后水相 | TTA 萃后水相 |       | TBP 有机相                         | TBP 萃后水相 | TTA 萃后水相 |
| 0     | 25736                           | 18800    | 891      | 3     | 2176                            | 31821    | 30425    |
| 0.17  | 17926                           | 26554    | 13460    | 5     | 2041                            | 32021    | 30510    |
| 1     | 2485                            | 31715    | 29892    | 10    | 1992                            | 32112    | 30493    |

### 2.2 Np(VI)的还原

在水相酸度大于 2 mol/L 的条件下, 用 30% TBP-煤油萃取一定量的 Np(VI), 弃去水相后, 加入 2.1 节中制备的还原配位料液, 加水稀释, 并加入适量 DTPA, 使水相中铀浓度约为 1 g/L, 其中 U(IV) 的浓度约为 0.4 g/L, 而 DTPA 的浓度约为 0.1 mol/L, 硝酸浓度为 0.98 mol/L。搅拌不同时间后分相, 取出部分水相, 用 0.5 mol/L TTA-二甲苯溶液萃取 Np(IV)<sup>[1]</sup>。测量水相和有机相中的 Np 的放射性计数率并列入表 2。从表 2 可以看出, U(IV) 能有效地把有机相中的 Np(VI) 还原成 Np(IV), 进而与 DTPA 配位而反萃入水相。

表 2 Np 的计数率随搅拌时间的变化

| t/min | $N_{Np}/m \cdot \text{in}^{-1}$ |          |          | t/min | $N_{Np}/m \cdot \text{in}^{-1}$ |          |          |
|-------|---------------------------------|----------|----------|-------|---------------------------------|----------|----------|
|       | TBP 有机相                         | TBP 萃后水相 | TTA 萃后水相 |       | TBP 有机相                         | TBP 萃后水相 | TTA 萃后水相 |
| 0     | 6795                            |          |          | 3     | 1671                            | 5129     | 37       |
| 0.17  | 4180                            | 2543     | 729      | 5     | 1512                            | 5316     | 31       |
| 1     | 1895                            | 4812     | 191      | 10    | 1440                            | 5350     | 25       |

表3列出了用U(IV)还原配位料液与含Pu(IV)或Np(IV)的30% TBP-煤油溶液分别混合后, Pu和Np的分配系数随搅拌时间的变化。水相中HNO<sub>3</sub>浓度约1 mol/L, DTPA的浓度约8 mmol/L。从分配系数的变化也可以推断, 与DTPA配位的U(IV)能有效地把有机相中的Pu(IV)和Np(VI)还原成Pu(III)和Np(IV)。

表3 Pu和Np的分配系数随搅拌时间的变化

| t/m in | D <sub>Pu</sub> | D <sub>Np</sub> | t/m in | D <sub>Pu</sub> | D <sub>Np</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|
| 0      | 1.58            | 5.7             | 3      | 0.070           | 1.34            |
| 0.17   | 0.59            | 2.09            | 5      | 0.066           | 1.30            |
| 1      | 0.073           | 1.41            | 10     | 0.064           | 1.31            |

### 2.3 剩余U(IV)的氧化

在用U(IV)还原Pu(IV)时, 其加入量往往超过化学计量的10倍以上, 因此, 在Pu和Np还原结束后, 还有大量的U(IV)与DTPA的配合物留在水相中。只有把U(IV)氧化成U(VI), 才可能被萃入有机相。选择氧化剂的首要标准是氧化还原标准电势。表4列出了有关反应的标准电势。我们可以从表中数据选择H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为U(IV)的氧化剂。

表4 有关反应的氧化还原标准电势

| 反 应                                     | 标准电势/V |
|---|--------|
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$          | 1.77   |
| $NpO_2^{2+} + e^- = NpO_2^+$            | 1.14   |
| $NpO_2^+ + 4H^+ + e^- = Np(IV) + 2H_2O$ | 0.74   |
| $Pu(VI) + 2e^- = Pu(IV)$                | 1.05   |
| $Pu(IV) + e^- = Pu(III)$                | 0.92   |
| $U(VI) + 2e^- = U(IV)$                  | 0.47   |
| $Fe(III) + e^- = Fe(II)$                | 0.771  |

在离心试管中加入1 mL 4.5 g/L U(IV)溶液, HNO<sub>3</sub>浓度为0.98 mol/L, 再加入1 mL 30% TBP-煤油溶液, 振荡混合后离心分相, 测得U(IV)的分配比为0.28。弃去有机相, 加入1 mL新的有机相, 并加入0.1 mL 0.5 mol/L DTPA溶液, 混合后分相, 测得U(IV)分配比小于0.001。加入0.02 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 振荡10 s后离心分相, 测得水相中U(IV)的浓度为2.36 g/L, 再加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 其浓度升至0.044 mol/L, 振荡10 s后离心分相, 水相中已测不到U(IV)。表5列出了铀的分配比随H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的增加而变化的情况(铀浓度用α液闪仪测定)。结果说明, 化学计量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>能很快地将铀从四价氧化到六价。

表5 铀的分配比随过氧化氢浓度的变化

| c <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> /mol·L <sup>-1</sup> | D <sub>U</sub>     | c <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> /mol·L <sup>-1</sup> | D <sub>U</sub> |
|--|--------------------|--|----------------|
| 0  | 5.82 <sup>1)</sup> | 0.06   | 5.68           |
| 0  | 1.56               | 0.12   | 5.88           |
| 0.03   | 2.82               | 0.24   | 5.90           |

注: c<sub>HNO<sub>3</sub></sub>为1.4 mol/L, c<sub>DTPA</sub>为0.08 mol/L, 料液为U(IV); 1) 料液为硝酸铀酰

## 2.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对 $\text{Pu}(\text{III})$ 的氧化作用

从表 4 数据可以推断,  $\text{H}_2\text{O}_2$  不仅能氧化  $\text{U}(\text{IV})$ , 也能把铀氧化到它的最高价态。如果这样, 就失去了用  $\text{U}(\text{IV})$  还原萃取分离的可能性。对此我们进行了以下实验研究。

取 1 mL 含  $\text{Pu}(\text{IV})$  的 30% TBP-煤油溶液, 与 1 mL 硝酸水溶液混合平衡后, 加入一定量的  $\text{U}(\text{IV})$ , 使其浓度约为  $0.4 \text{ g/L}$ , 混合平衡并测定  $\text{Pu}$  的分配比, 然后加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 使水溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度约为  $5 \text{ mmol/L}$ , 进行不同时间的振荡混合, 分相后测定  $\text{Pu}$  的分配比, 所得结果示于图 1。从图 1 曲线可以看出,  $\text{Pu}(\text{III})$  的氧化速度比起  $\text{U}(\text{IV})$  来是比较慢的。其原因可能是  $\text{Pu}(\text{III})$  氧化的标准电势 ( $0.92 \text{ V}$ ) 高于  $\text{U}(\text{IV})$  氧化的标准电势 ( $0.47 \text{ V}$ )。

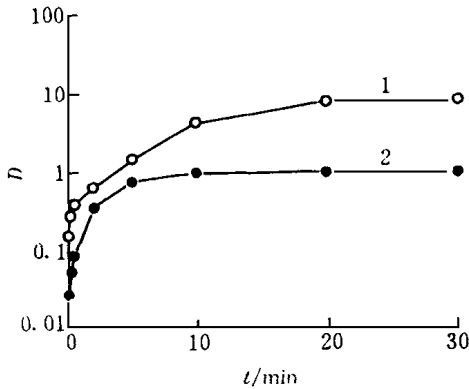


图 1  $\text{Pu}(\text{III})$  的氧化动力学曲线

$0.04 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ ;

1— $2.0 \text{ mol/L HNO}_3, 6 \text{ mmol/L Pu}$ ;

2— $0.98 \text{ mol/L HNO}_3, 2 \text{ mmol/L Pu}$

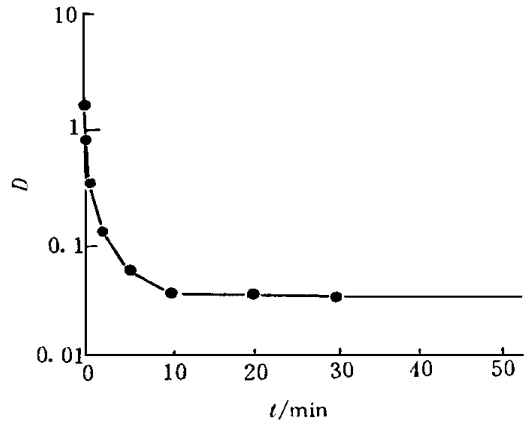


图 2 镎的氧化萃取动力学曲线

$1.01 \text{ mol/L HNO}_3, 0.1 \text{ mol/L DTPA}$

## 2.5 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对 $\text{Np}(\text{IV})$ 的氧化作用

从表 4 数据可以看出, 过氧化氢也能氧化  $\text{Np}(\text{IV})$ 。有机相为 30% TBP-煤油, 往表 3  $\text{Np}$  的萃取体系中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进行搅拌混合,  $\text{Np}$  的氧化动力学曲线示于图 2。从图 2 可以看出, 有机相中的  $\text{Np}(\text{IV})$  及与 DTPA 配合的  $\text{Np}(\text{IV})$  在加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后逐渐氧化到五价而使  $\text{Np}$  的分配比下降, 但其氧化速度比  $\text{U}(\text{IV})$  的慢。

从以上  $\text{H}_2\text{O}_2$  对  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{Np}(\text{IV})$  和  $\text{U}(\text{IV})$  的氧化萃取动力学数据来看,  $\text{U}(\text{IV})$  的氧化比镎、铀的氧化要快得多。这就在使用 DTPA 及  $\text{U}(\text{IV})$  进行还原配位萃取(反萃)分离时, 有可能利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  对它们氧化的不同动力学性能, 把铀氧化至六价, 而镎、铀基本不被氧化, 这样, 铀被萃入有机相, 而镎、铀留在水相, 达到分离的目的。

## 3 结 论

(1) 与 DTPA 配位的  $\text{U}(\text{IV})$  能有效地把  $\text{Pu}(\text{IV})$  还原到三价, 同时把镎还原到四价。

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  能把  $\text{U}(\text{IV})$  迅速而有效地氧化到六价, 而对  $\text{Pu}(\text{IV})$  和  $\text{Np}(\text{IV})$  的氧化速度较慢, 因此, 有可能利用这种不同的动力学性能把铀与镎、铀分离开来。

## 参 考 文 献

- 1 米哈伊洛夫BA 著. 镎的分析化学. 张心祥等译. 北京: 原子能出版社, 1978. 80
- 2 吴秋林, 陈树铭, 李光鸿. DTPA与铀、镎、钚的配位作用 I. DTPA与 $Np(IV)$ 配合物稳定常数的测定. 核化学与放射化学, 1997, 19(2): 39
- 3 吴秋林, 陈树铭, 李光鸿. DTPA与铀、镎、钚的配位作用 II. TBP-DTPA萃取 $Np(IV)$ 的动力学研究. 核化学与放射化学, 1997, 19(3): 60

**COMPLEX REACTIONS OF DTPA WITH  
URANIUM, NEPTUNIUM AND PLUTONIUM  
III. OXIDATION-REDUCTION REACTIONS IN  
TBP-DTPA-U, Np, Pu SYSTEM**

W u Q i u l i n

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

C h e n S h u m i n g      L i G u a n g h o n g

(Beijing Institute of Nuclear Engineering, Beijing 100840)

A B S T R A C T

Some oxidation-reduction reactions in the complex-extraction systems of TBP-DTPA-U, Np, Pu have been investigated. The results show that  $Np(V)$ ,  $Np(VI)$  and  $Pu(IV)$  can be rapidly reduced to  $Np(IV)$  and  $Pu(III)$  by  $U(IV)$  in the TBP-DTPA system. In such a system  $U(IV)$  can be rapidly oxidized by  $H_2O_2$  to  $U(VI)$ , but the oxidation reactions for  $Np(IV)$  and  $Pu(III)$  are relatively slow.  $Pu(III)$  can be oxidized to  $Pu(VI)$ , while  $Np(IV)$  can only be oxidized to  $Np(V)$ .

**Key words** Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) Uranium Neptunium Plutonium Oxidation-reduction reaction