

文章编号:0253-9950(2010)02-0084-05

# PMBP 萃取 $\alpha$ 能谱法测定大量钚中微量镅

黄小红, 陈永清, 刘协春, 李瑞雪

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 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(PMBP)萃取  $\text{HNO}_3$  溶液中镅、钚的性能,研究了水相酸度、相比(有机相:水相)、萃取次数、萃取剂浓度等对 PMBP 萃取性能的影响。实验结果表明,在酸度为 2 mol/L、相比为 1:1 时,0.1 mol/L PMBP-二甲苯对分析样品进行一次萃取一次洗涤即能有有效的分离大量钚,满足  $\alpha$  能谱对微量镅的测定。该方法钚与镅的分离系数约为  $10^6$ ,在  $C(\text{Pu})/C(\text{Am}) \geq 10^6$  时对 Am 的相对偏差不大于 8%。

**关键词:** PMBP; Am; Pu; 分离系数

**中图分类号:** O615.11      **文献标志码:** A

## Determination of Trace Americium in the Presence of Large Amount of Plutonium by Extraction $\alpha$ Spectrometry

HUANG Xiao-hong, CHEN Yong-qing, LIU Xie-chun, LI Rui-xue

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

**Abstract:** The effect of the acidity in aqueous phase, phase-ratio, times of extraction and concentration of extractant on the extraction of Pu(IV) and Am(III) from nitric acid solution by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5(PMBP) in organic solution were studied. The results show that the optimum conditions of Pu and Am separation are summed up as 2 mol/L of nitric acid solution, 1:1 of phase-proportion, 0.1 mol/L PMBP-dimethylbenzene, a single extraction and a single washing. The separation factor between Pu and Am ( $SF(\text{Pu}/\text{Am})$ ) is about  $10^6$ . The relative deviation for determination of Am is no more than 8% when  $C(\text{Pu})/C(\text{Am})$  is no less than  $10^6$ .

**Key words:** PMBP; Am; Pu; separation coefficient

在从辐照靶中提取超钚元素的工艺流程中,常常需要测定钚中的镅。镅、钚都是强  $\alpha$  放射体, $^{238}\text{Pu}$  和  $^{241}\text{Am}$  的  $\alpha$  能谱峰又十分相近,所以在用一般的  $\alpha$  计数或  $\alpha$  能谱方法测定微量镅之前,必须把镅和钚进行预分离<sup>[1-2]</sup>。据报道镅、钚分离的方法很多,如沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等,其中溶剂萃取是一种简便快速的分离方

法<sup>[1-4]</sup>,尤其以 TTA 溶剂萃取法最为常见,相对于 TTA, PMBP 离解常数 ( $pK(\text{PMBP}) = 4.0$ ,  $pK(\text{TTA}) = 6.2$ ) 大,在萃取剂浓度相同的情况下, PMBP 可以在较高的酸度下萃取,在同一酸度下,萃取剂的浓度可以大大减少。一般情况下,使用 0.01 mol/L PMBP 可以得到近似于 0.2 mol/L TTA 的萃取效果。另外 PMBP 平衡速度快<sup>[5-6]</sup>。

因此将 PMBP 萃取剂用于将大量钷从微量镅中去除,从而进行微量镅的分析。本工作通过优化萃取条件来建立大量钷中微量镅的分析程序,并依据模拟样品和工艺实验样品对程序进行检验,拟得出简单快速的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与设备

二甲苯、亚硝酸钠、 $\text{HNO}_3$ ,均为分析纯,北京化学试剂公司提供;PMBP,分析纯,百灵威试剂公司提供; $\text{Am(III)}$ 、 $\text{Pu(IV)}$ (经  $\text{NaNO}_2$  调价)水溶液  $\text{HNO}_3$  酸度调至 2 mol/L,中国原子能科学研究院提供;256 $\times$ 4 聚苯乙烯吡啶型强碱性阴离子交换树脂,粒度为 0.18~0.25 mm,自制; $\alpha$ 能谱仪,探测效率为(4.3 $\pm$ 0.1)%,能量分辨率为(4 $\pm$ 2) keV,仪器本底小于 0.4  $\text{min}^{-1}$ ,美国 Canberra 公司;有机炉,自制;800 型离心沉淀机,上海手术器械厂;IR600 型红外灯,500 W,北京汉邦伟业科技发展有限公司;GL-88B 型漩涡混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

### 1.2 实验方法

**1.2.1  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  的测定** 取钷质量浓度约 12 g/L 的样品溶液 20  $\mu\text{L}$ ,用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液稀释到 1 mL,在柱体积为 1 mL 的 256 $\times$ 4 阴离子交换树脂上用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  吸附钷并洗脱镅,直到洗脱液计数接近本底计数,然后用浓度小于 0.5 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  解析钷,取样制源,每个样品制 3 个平行样, $\alpha$ 能谱测定求取平均值,得出  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  的放射性计数比值  $C(^{238}\text{Pu})/C(^{239+240}\text{Pu})$ ,然后利用此值对实验值进行计算。

### 1.2.2 $\text{Am(III)}$ 、 $\text{Pu(IV)}$ 分配比、萃取率的测定

准确移取适量的镅( $\text{Am(III)}$ )、钷( $\text{Pu(IV)}$ )溶液于 10 mL 萃取管中,调节酸度为 2 mol/L,用等体积 PMBP-二甲苯溶液在漩涡混合器上萃取,3 min 后离心分相,分别对有机相和水相取样制源(每个样品制 3 个平行样)并在红外灯下烘干,然后在  $\alpha$ 能谱仪上测量求取平均值,并计算分配比和萃取率,所有实验都在室温(20~30  $^\circ\text{C}$ )进行。

**1.2.3  $\alpha$ 源的制备** 首先对不锈钢  $\alpha$ 小盘在热水中进行微波振荡清洗,对振荡后的小盘先后用去离子水和丙酮或者乙醇清洗,将清洗干净的小盘放在石棉网上用电炉烤至微黄,冷却后对用于制水相样品的不锈钢  $\alpha$ 小盘的内部周边涂上有机涂料(0.8 g 石蜡、3.2 g 聚苯乙烯共同溶于 50 mL

苯中)自然晾干,其次将制水相源(即涂有涂料)的不锈钢  $\alpha$ 小盘放在红外灯下加样,经红外灯烤干,然后放在石棉网上经电炉再次烘烤,冷却后即可进行  $\alpha$ 能谱测量;将制有机相源(即未涂涂料)的不锈钢  $\alpha$ 小盘放在自制的有机炉(自制的不锈钢空心圆柱体放置在石棉网上经电炉加热)上,待温度适中时慢慢加样(使其有机相扩散均匀后挥发),烤干冷却后进行  $\alpha$ 能谱测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^{238}\text{Pu}$ 与 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度比值的测定

$^{241}\text{Am}$  的  $\alpha$ 能谱峰与  $^{238}\text{Pu}$  的  $\alpha$ 能谱峰区域叠加,对于大量钷中微量镅的分析  $^{238}\text{Pu}$  的影响是显著的,因此实验必须测得  $^{238}\text{Pu}$  在钷样品中的含量,在 7~8 mol/L  $\text{HNO}_3$  中, $\text{Pu(IV)}$ 能与  $\text{HNO}_3$  形成络阴离子被阴离子交换树脂吸附,而  $\text{Am(III)}$ 则不被吸附而直接进入吸附流出液,为了准确求得  $^{238}\text{Pu}$  与  $^{239+240}\text{Pu}$  的计数比值,必须对树脂上吸附的微量镅进行洗脱,在  $\text{HNO}_3$  浓度低于 0.5 mol/L 时, $\text{HNO}_3$  和钷的络合阴离子解离成阳离子或者络合阳离子,而不被阴离子交换树脂吸附,因此采用低酸(低于 0.5 mol/L)可将钷从树脂上解吸。本工作利用 256 $\times$ 4 阴离子交换树脂在 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中吸附  $\text{Pu(IV)}$  洗脱  $\text{Am(III)}$ ,然后用 0.474 mol/L 稀  $\text{HNO}_3$  解吸钷产品,对钷产品取样制源,通过  $\alpha$ 能谱测得  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  计数比值,然后利用此值对 PMBP 萃取的各个样品值进行计算。实验在柱体积为 1 mL 的 256 $\times$ 4 阴离子交换树脂上进行纯化,纯化过程中选取了 4 个不同的钷样品,对每个样品的流出曲线选取了 3 个不同的测量点进行测量,结果示于表 1。由表 1 可得, $^{238}\text{Pu}$  与  $^{239+240}\text{Pu}$  计数率比值为 0.014,以下实验数据均以此值为标准进行换算。

### 2.2 PMBP-二甲苯溶液萃取示踪量 $\text{Pu(IV)}$ 、 $\text{Am(III)}$

**2.2.1  $\text{HNO}_3$  初始浓度的影响** 在  $\text{HNO}_3$  初始浓度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mol/L 时,0.1 mol/L PMBP-二甲苯溶液萃取  $\text{Pu(IV)}$ 、 $\text{Am(III)}$  的实验结果示于图 1、图 2。从图 1、2 可看出,PMBP 萃取  $\text{Pu(IV)}$  的选择性很高,在等体积的 1.0~5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中,0.1 mol/L PMBP-二甲苯溶液对示踪量  $\text{Pu(IV)}$  的萃取率均在 98% 以上,且随着  $\text{HNO}_3$  初始浓度的增加,

表 1  $^{238}\text{Pu}$  与  $^{239+240}\text{Pu}$  的计数率  
Table 1 Counting rate of  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$

样品 (Samples)	$C(^{239+240}\text{Pu})/$ $\text{min}^{-1}$	$C(^{238}\text{Pu})/$ $\text{min}^{-1}$	$C(^{238}\text{Pu})/$ $C(^{239+240}\text{Pu})$	样品 (Samples)	$C(^{239+240}\text{Pu})/$ $\text{min}^{-1}$	$C(^{238}\text{Pu})/$ $\text{min}^{-1}$	$C(^{238}\text{Pu})/$ $C(^{239+240}\text{Pu})$
1	6 476.30	98.15	0.015	3	4 167.25	57.71	0.014
	11 383.60	170.91	0.015		11 383.60	170.91	0.015
	37 919.10	543.37	0.014		3 368.19	50.93	0.015
2	9 399.90	122.57	0.013	4	26 367.10	365.94	0.014
	6 859.95	92.65	0.013		25 832.30	389.66	0.015
	1 495.60	20.74	0.014		9 575.37	135.08	0.014
				(0.014)			

注 (Note): 括号内数值为平均值 (The data in parentheses is the average)

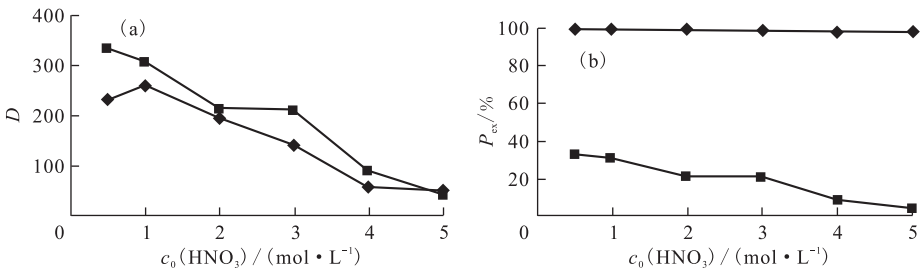


图 1 水相  $\text{HNO}_3$  初始浓度对 Pu、Am 萃取分配比  $D$ (a) 和萃取率  $P_{\text{ex}}$ (b) 的影响

Fig. 1 Effect of initial  $\text{HNO}_3$  concentration in aqueous solution on the distribution ratios  $D$  (a) and the extraction percentage  $P_{\text{ex}}$  (b) of Pu and Am

◆—Pu; ■—Am

(a)— $D(\text{Am}) \times 10^6$ , (b)— $P_{\text{ex}}(\text{Am}) \times 10^3$

$\text{Pu}(\text{IV})$  的分配比减小。而在相同条件下,  $\text{Am}(\text{III})$  的萃取率和分配比均很低, 此时 Pu 与 Am 的分离系数  $\text{SF}(\text{Pu}/\text{Am})$  达到  $10^7$  以上。本实验结果跟文献<sup>[1-2,5]</sup>报道基本一致, 考虑 PMBP 在强酸中稳定性稍差, 从图 1 看出, 在  $c_0(\text{HNO}_3) = 1 \sim 4$  mol/L 时,  $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Am}(\text{III})$  的分离系数最大, 此时  $\text{Pu}(\text{IV})$  足以被定量萃取, 而  $\text{Am}(\text{III})$  在  $c_0(\text{HNO}_3) = 2 \sim 3$  mol/L 时分配比变化很小, 因此本实验选定  $c_0(\text{HNO}_3) = 2$  mol/L 作为萃取初始酸度。

**2.2.2 相比的影响** PMBP 浓度升高萃取率一般上升, 但 PMBP 浓度超过 0.2 mol/L 时则溶解较难, 因此选定 PMBP-二甲苯中  $c(\text{PMBP}) = 0.02 \sim 0.2$  mol/L。表 2 为 PMBP 浓度变化对  $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Am}(\text{III})$  萃取的影响结果。从表 2 可以看出, 相比增大, 萃取率略有增加, 在 PMBP 浓度为 0.2 mol/L 时, 萃取过程中偶尔会出现三相。另外相比增加相应的废液量增大。0.1 mol/L PMBP-二甲苯在相比为  $R(o/a) = 2 : 1$  和  $1 : 1$  时, 对示踪量  $\text{Pu}(\text{IV})$  萃取率 ( $P_{\text{ex}}(\text{Pu})$ ) 均在 99%

以上, 而对示踪量  $\text{Am}(\text{III})$  的萃取率和分配比均很低, 分离镅、钷效果较好, 故选定实验条件为: 0.1 mol/L PMBP-二甲苯, 在相比  $R(o/a) = 1 : 1$  情况下进行萃取。另外由公式  $\text{SF}(\text{Pu}/\text{Am}) = D(\text{Pu})/D(\text{Am})$  可得出, 镅中去钷的分离系数  $\text{SF}(\text{Pu}/\text{Am})$  最高可达  $2.7 \times 10^6$ 。

**2.2.3 萃取次数的影响** 分析大量钷中微量镅, 首先必须分离大量的钷才能较准确测定镅的含量, 钷萃取次数越多将更有利于镅、钷的  $\alpha$  能谱测量, 因此需考察萃取次数是否影响镅、钷的分离。实验选定 0.1 mol/L PMBP-二甲苯, 在相比不同的情况下萃取 3 min, 离心分相, 用等体积 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤有机相 1 次, 洗涤时间 3 min, 再离心分相 (对于多次萃取的样品, 离心分相后需合并有机相; 对于多次洗涤的样品, 离心分相后需合并水相), 取样制源, 进行  $\alpha$  能谱测量。钷、镅在不同相比和不同萃取次数下的萃取结果列于表 3。由表 3 看出, 钷的萃取率均在 99.6% 以上, 而镅的萃取率仍然在 0.12% 以下, 与相比  $1 : 1$ 、萃取 1 次情况下钷的萃取率没有明显差别, 因为在有机相中的  $\text{Pu}(\text{IV})$  经

表 2 PMBP 浓度变化对 Pu(IV)、Am(III) 萃取的影响  
Table 2 Influence of PMBP concentration on extraction of Pu(IV) and Am(III)

$c(\text{PMBP})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R(\text{o/a})$	$D(\text{Pu})$	$P_{\text{ex}}(\text{Pu})/\%$	$10^4 D(\text{Am})$	$P_{\text{ex}}(\text{Am})/\%$	SF(Pu/Am)
0.02	1:1	0.23	18.8	2.03	0.02	$1.1 \times 10^3$
0.05		61.1	98.4	3.76	0.038	$1.6 \times 10^5$
0.10		223	99.6	2.14	0.021	$1.0 \times 10^6$
0.20		608	99.8	-	-	-
0.02	2:1	7.92	88.8	3.77	0.038	$2.1 \times 10^4$
0.05		633	99.8	10.5	0.105	$6.0 \times 10^5$
0.10		871	99.9	3.26	0.033	$2.7 \times 10^6$
0.20	出现三相(The second organic phase)				4.16	0.042

表 3 萃取次数的影响  
Table 3 Influence of the extraction times

样品 (Samples)	$R(\text{o/a})$	萃取次数 (Extraction times)	洗涤次数 (Washing times)	$P_{\text{ex}}(\text{Pu})/\%$	$P_{\text{ex}}(\text{Am})/\%$
1	1:1	1	0	100.0	0.021
2	1:1	2	1	99.6	0.119
3	1:1	3	1	99.9	0.070
4	2:1	2	1	99.7	0.024
5	2:1+1:1	1+1	1	99.6	0.020

过洗涤总有部分被洗涤入水相,所以经过多次萃取后 1 次洗涤其萃取率必然降低,而镅的萃取率波动幅度很小,因此分析选定 1 次萃取即可。

**2.2.4 水相中钷浓度的影响** 对于一定体积一定浓度的有机相,其萃取容量将影响待分离样品的分离系数。表 4 为水相钷浓度对 Pu(IV) 萃取率的影响。由表 4 可看出,对于示踪量的 Pu(IV),在酸度为 2 mol/L、相比为 1:1 时,萃取 1 次其萃取率可达到 99% 以上;而对于大量钷中微量镅的分析样品,其钷的浓度很高,在钷质量浓度为 3~4 g/L 时,其萃取率最高为 99%。这是因为一定量的萃取剂对特定的金属离子其萃取容量是固定的,对于含钷 4.0 g/L 的待分析样品,99% 的萃取率完全满足精确分析的需要。

综合以上实验结果,初步确定 PMBP 萃取  $\alpha$  能谱测量镅、钷的最佳条件为:室温、 $c(\text{HNO}_3) \approx 2 \text{ mol/L}$ 、相比 1:1 时用 0.1 mol/L PMBP-二甲苯萃取 3 min,离心分相,用等体积 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤有机相 1 次,洗涤时间 3 min,再离心分相并合并水相,取样制源,用  $\alpha$  能谱测量。

表 4 水相钷浓度对 Pu(IV) 萃取率的影响  
Table 4 Effect of Pu concentration in aqueous solution on the extraction percentage of Pu(IV)

样品 (Samples)	$m_{\text{add}}(\text{Pu})/\mu\text{g}$	$m_{\text{ex.o}}(\text{Pu})/\mu\text{g}$	$P_{\text{ex}}(\text{Pu})/\%$
1	2.231	2.222	99.6
2	3.763	3.713	98.7
3	4.139	4.099	99.0

## 2.3 PMBP-二甲苯溶液萃取分离大量钷中微量镅的样品

**2.3.1 模拟样品的分析** 每个样品中均加入钷 1.330  $\mu\text{g}$ ;分别加入镅 0.002 1、0.002 7、0.006 4、0.013 0、0  $\mu\text{g}$ ,然后调至  $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ ,体积为 1 mL,再按推荐程序加入 1 mL 0.1 mol/L PMBP 萃取 3 min,离心分相,用 1 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤有机相 3 min,再离心分相,合并水相,分别对有机相和水相取样制源测  $\alpha$  能谱,测得结果列于表 5。从表 5 结果可以得出,在镅/钷浓度比为  $1.6 \times 10^{-6} \sim 9.8 \times 10^{-6}$  范围内,其相对偏差在 8% 以内。检出的镅浓度在  $10^{-3} \text{ mg/L}$  数量级,其结果均满足实验要求。

表 5 模拟样品按程序分析的实验结果  
Table 5 Determination results of simulated samples by the analysis procedure

样品 (Samples)	$m_{\text{add}}(\text{Am})/\mu\text{g}$	$m_{\text{det}}(\text{Am})/\mu\text{g}$	相对偏差 (Relative deviation)/%
1	0.002 2	0.002 3	4.5
2	0.002 7	0.002 9	7.4
3	0.006 5	0.006 5	0.0
4	0.014 0	0.015 0	7.1
5	0	0.000 0	0.0

**2.3.2 工艺流程实验样品的分析** 为了进一步验证推荐的分析方法,实验选取了 4 个工艺流程中的样品(钷、镅浓度比约  $10^5$ )进行研究,对每个样品采用不同实验方法或分析方法进行对比实验,结果列于表 6。其中  $\gamma$  能谱测量方法如下:配

置一系列接近待测样品浓度的已知浓度的 Am 和 Pu,在  $\gamma$  能谱仪上进行刻度,得到一条直线  $\rho(\text{Am})(\text{mg/L})=1.7637 \times 10^{-3} \times A$ (其中  $A$  为  $\gamma$  测量活度值, kBq),然后通过  $\gamma$  能谱仪对工艺流程实验中的样品进行测量,求得样品值。从表 6 可以看出,钷、镅浓度比为  $10^5$  的样品直接测量是不准确的;萃取后不洗涤得到的水相镅含量基本满足要求;经过 1 次洗涤,有机相几乎不含镅;而 2 次洗涤和 1 次洗涤(其相比为 2:1)效果没有明显的变化。以上样品中钷的分析结果误差在  $\pm 5\%$  范围内,钷的分析结果不影响实验目的故数据未列出,对镅的分析能准确到 0.1 mg/L,能满足工艺要求。从表 6 可以看出,此分析方法可用于分离测定超钷元素提取过程中的镅钷混合样品,在镅/钷  $\alpha$  能谱计数比在 0.004 以上时,推荐的分析程序可以满足需要。

表 6 不同实验条件下 4 个样品中镅的测量结果  
Table 6 Results of americium measurement for 4 samples under different conditions

样品 (Samples)	$\rho(\text{Am})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					$\gamma$ 能谱测量 ( $\gamma$ -spectrum analysis)
	$\alpha$ 能谱测量( $\alpha$ -spectrum analysis)					
	直接测量 (Direct measure)	萃 1 次测量 (A single extraction and measure)	萃 1 次后洗 1 次 (Extraction one time and washing one time) $R(\text{o/a})=1:1$	萃 1 次后洗 2 次 (Extraction one time and washing two times) $R(\text{o/a})=1:1$	萃 2 次后洗 1 次 (Extraction two times and washing one time) $R(\text{o/a})=2:1$	
1	0.201	0.036	0.041	0.032	0.046	0.028
2	0.649	0.043	0.031	0.023	0.053	0.026
3	0.986	0.032	0.026	0.046	0.037	0.025
4	$\approx 0$	0.030	0.057	-	-	0.025

### 3 结 论

(1) 通过 PMBP 对镅和钷的萃取实验得出分离镅、钷的最佳条件为:初始  $\text{HNO}_3$  浓度为 2 mol/L,相比为 1:1,用 0.1 mol/L PMBP-二甲苯溶液萃取 3 min,离心分相,再对有机相用等体积的 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤 1 次,洗涤时间为 3 min,离心分相并合并水相,取样制源,用  $\alpha$  能谱测量。

(2) 镅与钷的分离系数  $\text{SF}(\text{Pu}/\text{Am})$  最高可达  $2.7 \times 10^6$ ,在  $C(\text{Pu})/C(\text{Am}) \geq 10^6$  时对 Am 测定的相对偏差不大于 8%。

(3) 此方法可以用于工艺中实际样品的分析。

### 参考文献:

- [1] 张祖逸,钟家华.大量镅中小量钷的测定[J].核化学与放射化学,1981,8(3):180-186.
- [2] 隗秀芳,张清轩.PMBP 萃取法分析  $\text{HNO}_3$  介质中钷的价态[J].原子能科学技术,1991,25(3):62-66.
- [3] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995:435-441.
- [4] 张祖逸,钟家华.混合介质中 HDEHP 溶剂萃取法测定钷中镅[J].原子能科学技术,1983,17(5):605-612.
- [5] 施 鼎,王文清,徐光宪.1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(PMBP)萃取钷的研究[J].原子能科学技术,1980,14(4):376-379.
- [6] 彭春霖.PMBP 萃取在分析化学中的应用[J].分析化学,1975,(3):240-245.