

文章编号:0253-9950(2001)02-0120-05

# Np( ) 的溶解行为研究

章英杰,姚 军,矫海洋,任立宏,周 舵,范显华

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413)

**摘要:**在低氧条件下以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  或铁粉作还原剂,测定了 Np( ) 在模拟地下水和重蒸水中的溶解度,讨论了溶液 pH 值和放置时间对 Np( ) 的形态及在两种水样中溶解度的影响。实验结果表明:放置时间对溶解度的影响不大;随着溶液 pH 值(6~12)的变化,Np( ) 在模拟地下水和重蒸水中的溶解度不变,Np( ) 主要以  $\text{Np}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Np}(\text{OH})_5$  两种形态存在。

**关键词:**溶解度; Np( ); 放射性废物地质处置

**中图分类号:** O614.352 **文献标识码:** A

溶解度是放射性废物地质处置安全及环境评价所需要的重要数据,可用来预测若干年后废物中放射性核素在处置场周围地下水中可能存在的形态和浓度。高放废物中的 Np 毒性大、半衰期长,一直是研究的重点,在高放废物地质处置安全及环境评价中占有重要的地位。关于 Np( ) 溶解度的研究工作已有文献报道<sup>[1~10]</sup>,但大部分仅限于溶解度的理论计算<sup>[1~6]</sup>及在不同浓度  $\text{NaClO}_4$ <sup>[7,8]</sup>或其它浓盐介质中溶解度的测定<sup>[9,10]</sup>,而关于以花岗岩为基岩的地下水中 Np( ) 溶解度研究的文献报道很少。本工作研究了 Np( ) 在模拟地下水和重蒸水中的溶解行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

**1.1.1 试剂**  $^{237}\text{Np}$ :中国原子能科学研究院放射化学研究所铀系元素化学及工艺研究室提供及纯化;模拟地下水:取地下 100 m 深的花岗岩,经过粉碎后,按照每 1 kg 粉末用 50 L 重蒸水的比例浸泡,浸泡时间为 4 a,使用前,经过截留相对分子质量为 10 000 的超滤膜过滤,备用。模拟地下水成分见表 1。除特别说明外,其它试剂均为分析纯。

**1.1.2 仪器** 低氧工作箱:自行研制,箱中氧低于  $5 \times 10^{-6}$  mol/mol; HI8424 型微电脑 pH/mV/ :意大利 HANNA Instruments 公司产品,附 HI1230B 型 pH 电极,HI3130B 型(或 HI3230B 型)ORP 电极;FH408 自动定标器:北京核仪器厂产品;BH1216 低本底 , 测量装

收稿日期:2000-11-08; 修订日期:2001-03-08

作者简介:章英杰(1966-),男,陕西洋县人,工程师,核环境化学专业

置:北京核仪器厂产品。

表 1 模拟地下水成分

Table 1 The composition of simulated underground water

M	/(mg L <sup>-1</sup> )	M	/(mg L <sup>-1</sup> )	M	/(mg L <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10.7	Be	<0.001	As	<0.01
Al	0.11	V	<0.01	Se	<0.01
Fe	0.23	Cr	<0.01	Hg	<0.001
Ca	5.39	Co	<0.01	Pb	<0.002
Mg	0.60	Ni	<0.002	Ag	<0.001
K	5.50	Cu	0.003	Mo	0.003
Na	6.65	Zn	<0.001	Cd	<0.001
Ti	0.018	Br	<0.05	F	1.37
Mn	<0.001	I	<0.001	Cl	2.0
Sr	0.048	Rb	0.008	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.6
Ba	0.074	Cs	<0.001	HCO <sub>3</sub>	42.7
Li	<0.001	Sn	<0.001	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0.05
B	0.055	Sb	<0.001		

注(note): pH=8.06

## 1.2 实验方法

**1.2.1 Np( ) 溶液的制备** 取纯化后的 Np 溶液 1.0 mL (约含 20 mg Np,  $c(\text{H}^+) = 0.5 \text{ mol/L}$ ) 于 10 mL 玻璃离心管中,加入 0.56 mol/L 氨基磺酸亚铁溶液及 6 mol/L 盐酸羟胺溶液各 0.5 mL,混匀后放入恒温水浴(温度控制在 60~70 之间)中 30 min,取出冷却后加入 0.5 mol/L TTA/二甲苯溶液 2.0 mL,萃取 20 min,离心分相,弃去水相,用 0.5 mol/L HClO<sub>4</sub> 溶液 1.0 mL 洗涤有机相 10 min,离心分相,弃去水相,然后加入 8 mol/L HClO<sub>4</sub> 溶液 2.0 mL,反萃 20 min,离心分相,弃去有机相,水相中 Np 以四价存在,备用。

**1.2.2 溶解度实验操作程序** 取处理后的模拟地下水或重蒸水 15 mL 于 30 mL 聚丙烯离心管中,将离心管转移至低氧工作箱中放置过夜,测其 pH 值,并在溶液中加入 0.20 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液 5.0 mL (或 0.2 g 铁粉)及 20 μL 制备好的 Np( ) 溶液,调节溶液的 pH 值,室温条件下,在箱中放置 100 d,间歇振荡,每隔一定时间取样 2.0 mL,经过截留相对分子质量为 10 000 的超滤膜(美国 Lida Manufacturing 公司产品,经过实验证明该超滤膜对 Np( ) 不吸附)过滤后,取滤液 1.0 mL,制源,测其放射性。

## 2 结果和讨论

### 2.1 放置时间对 Np( ) 溶解度的影响

实验中,选用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和铁粉两种不同的还原剂,作为溶液中 Np( ) 的稳定剂,同时用模拟地下水和重蒸水做对比实验。经过不同放置时间取样分析,结果示于图 1,2。将图 1,图 2 中所得到的结果进行数学处理,结果列入表 2。由表 2 可以看出,对于同一种介质,所用的还原剂不同,得到的结果却几乎相同。由于铁粉在稳定 Np( ) 价态的同时,还可能对 Np( ) 进行吸附,从而使溶液中 Np( ) 的溶解度增大;介质条件不同,测得的 Np( ) 溶解度稍有不同,这是由于模拟地下水的组成较重蒸水复杂,溶液中存在“竞争反应”,Np( ) 在模拟地下水中

除了水解反应外,还可能与溶液中阴离子如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$  等发生配合反应,从而使测得的模拟地下水中  $\text{Np}(\text{IV})$  溶解度比重蒸水中的大。

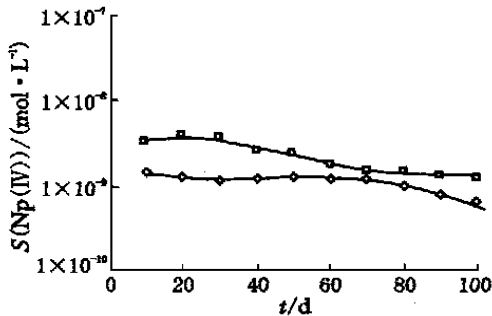


图 1 放置时间对  $\text{Np}(\text{IV})$  在模拟地下水中溶解度的影响

Fig. 1 Effect of storage time on the solubility of  $\text{Np}(\text{IV})$  in simulated underground water  
pH = 8.05,  
1 — 铁粉 (metallic Fe), 2 —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

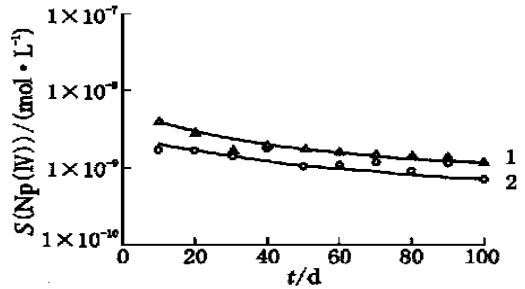


图 2 放置时间对  $\text{Np}(\text{IV})$  在重蒸水中溶解度的影响

Fig. 2 Effect of storage time on the solubility of  $\text{Np}(\text{IV})$  in redistilled water  
pH = 8.00,  
1 — 铁粉 (metallic Fe), 2 —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

表 2  $\text{Np}(\text{IV})$  在模拟地下水及重蒸水中的溶解度

Table 2 Solubility of  $\text{Np}(\text{IV})$  in simulated underground water and redistilled water

介质 (mediums)	pH	还原剂 (reductants)	t/d	S / (mol L <sup>-1</sup> )
模拟地下水 (simulated underground water)	8.06	铁粉 (metallic Fe)	10 ~ 100	$(1.85 \pm 0.56) \times 10^{-9}$
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	10 ~ 100	$(9.23 \pm 0.48) \times 10^{-10}$
重蒸水 (redistilled water)	8.00	铁粉 (metallic Fe)	10 ~ 100	$(1.48 \pm 0.66) \times 10^{-9}$
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	10 ~ 100	$(8.31 \pm 0.35) \times 10^{-10}$

### 2.2 溶液 pH 值变化对 $\text{Np}(\text{IV})$ 溶解度及其形态的影响

放置 100 d 后测得的结果示于图 3。由图 3 看出,溶液 pH 值的变化对  $\text{Np}(\text{IV})$  在模拟地下水及重蒸水中溶解度的影响不大。

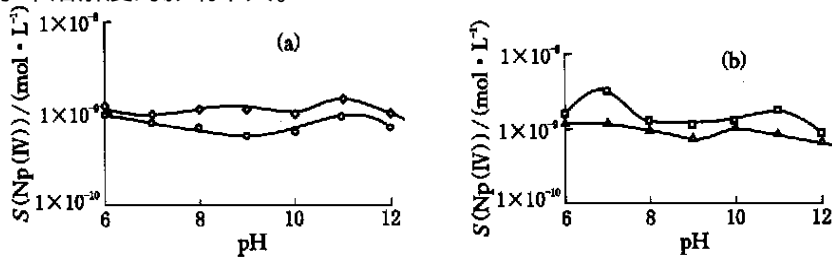


图 3 溶液 pH 值变化对  $\text{Np}(\text{IV})$  溶解度的影响

Fig. 3 Effect of pH value on the solubility of  $\text{Np}(\text{IV})$

(a) — 铁粉 (metallic Fe), (b) —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

— 模拟地下水 (simulated underground water); — 重蒸水 (redistilled water)

在一定的 pH 值条件下, Np( ) 在水溶液中可能存在的水解产物<sup>[3]</sup>有:  $\text{NpOH}^{3+}$  ( $\lg K = 12.5, I = 0$ ),  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$  ( $\lg K = 25, I = 0$ ),  $\text{Np}(\text{OH})_3^+$  ( $\lg K = 36, I = 0$ ),  $\text{Np}(\text{OH})_4$  ( $\lg K = 46, I = 0$ ),  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  ( $\lg K = 50, I = 0$ ), 则 Np( ) 的溶解度为不同水解产物的浓度之和:

$$S = c(\text{Np}^{4+}) + c(\text{NpOH}^{3+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_3^+) + c(\text{Np}(\text{OH})_4) + c(\text{Np}(\text{OH})_5^-) \quad (1)$$

根据表 2 和文献[3]给出的 Np( ) 水解产物的水解常数  $\lg K$  及式(1), 经过数学计算, 得到了不同 pH 值条件下, Np( ) 水解产物的浓度, 结果示于图 4。由图 4 可以看出, 随着溶液 pH 值的变化, 水解产物  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  的浓度发生不同程度的分配, 在  $\text{pH} < 10$  范围内, 主要水解产物为  $\text{Np}(\text{OH})_4$ , 尽管  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  的浓度随 pH 值的增大而增大, 但在该范围内, 它不是 Np( ) 溶解度的控制者, 其它水解产物如  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3^+$ , 其浓度均随 pH 值的增大而急剧下降。

根据水解产物  $\text{Np}(\text{OH})_4$  的水解常数及溶度积常数<sup>[3]</sup> ( $\lg K_{sp} = -56$ ), 经过数学计算, Np( ) 的溶解度在  $\text{pH} < 10$  时, 为  $1 \times 10^{-10}$  mol/L, 不随 pH 值的变化而变化。这一点与实验结果相符合。但由于 Np( ) 的水解产物, 特别是  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{s})$  在溶液中可能形成了胶体, 在实验过程中很难彻底分离, 因此使实验测定的溶解度数据大于理论计算值。

### 3 结 论

溶液 pH 值的变化对 Np( ) 在模拟地下水及重蒸水中的溶解度影响不大; 介质条件不同, 对 Np( ) 的溶解度有影响; 在  $\text{pH} < 10$  时, Np( ) 主要以  $\text{Np}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  两种形态存在; 以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  为还原剂时, 测得 Np( ) 在模拟地下水中的溶解度为:  $(9.23 \pm 0.48) \times 10^{-10}$  mol/L, 在重蒸水中的溶解度为:  $(8.31 \pm 0.35) \times 10^{-10}$  mol/L; 以铁粉为还原剂时, 测得 Np( ) 在模拟地下水中的溶解度为:  $(1.85 \pm 0.56) \times 10^{-9}$  mol/L, 在重蒸水中的溶解度为:  $(1.48 \pm 0.66) \times 10^{-9}$  mol/L。

### 参考文献:

- [1] ALLARD B, KIPATSI H, LILJENZIN J O. Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Neutral Aqueous Solutions[J]. J Inorg Chem, 1980, 42:1 015 ~ 1 027.
- [2] EWART F T, HOWSE R M, THOMASON H P, et al. The Solubility of Actinides in the Near-Field[A]. In: WERMEL O, ed. Scientific Basis for Nuclear Waste Management [C]. Materials Research Society Symposium Proceedings. Stockholm Sweden, 1985. 701.
- [3] ALLARD B, OLEFSSON U, TORSTENFEL T B. Environmental Actinide Chemistry[J]. Inorg Chim Acta, 1984, 92:205.
- [4] FREEMAN A J, KELLER C. Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides[M]. Vol 4. New

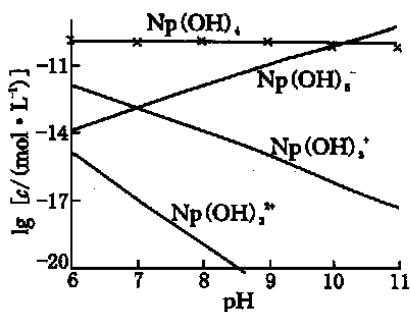


图 4 溶液 pH 值变化对不同形态 Np( ) 浓度的影响

Fig. 4 Effect of pH value on the species concentration of Np( )

York: Elsevier Science Publishers, 1986.

- [5] NITSCH H. Solubility Studies of Transurznium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview[J]. Radiochim Acta, 1991, 52/53:3~8.
- [6] ALLARD B. Solubility of Actinides in Neutral or Basic Solutions, in Actinides in Perspective[A]. In: EDELSTEIN N M ed. Actinides 1981 Conference[C]. Pacific Grove: Pergamon Press, 1982. 553.
- [7] RAID, RYAN J L. Neptunium( ) Hydrous Oxide Solubility Under Reducing and Carbonate Conditions [J]. Inorg Chem, 1985, 24:247.
- [8] NAKAYAMA S, YAMAGUCHI T, SEKINE K. Solubility of Neptunium( ) Hydrous Oxide in Aqueous Solutions[J]. Radiochim Acta, 1996, 74:15.
- [9] EWART F T, GORE S J M, WILLIAMS S T. The Solubility of Neptunium( ) at High pH[R]: AERE-R-11975. Harwell, U K:AERE 1985.
- [10] MOSKVIN A I. Hydrolytic Behavior of Np( , , ) [J]. Radiokhimiya, 1971, 13:681.

## SOLUBILITY STUDIES OF Np( )

ZHANG Ying-jie, YAO Jun, JIAO Hai-yang, REN Li-hong, ZHOU Duo, FAN Xian-hua

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China)

**Abstract:** The solubility of Np( ) in simulated underground water and redistilled water has been measured with the variations of pH(6~12) and storage time(0~100 d) in the presence of reductants( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , metallic Fe). All experiments are performed in a low oxygen concentration glove box containing high purity Ar(99.99%), with an oxygen content of less than  $5 \times 10^{-6}$  mol/mol. Experimental results show that the variation of pH in solution has little effect on the solubility of Np( ) in the two kinds of water; the measured solubility of Np( ) is affected by the composition of solution; with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  as a reductant, the solubility of Np( ) in simulated underground water is  $(9.23 \pm 0.48) \times 10^{-10}$  mol/L, and that in redistilled water is  $(8.31 \pm 0.35) \times 10^{-10}$  mol/L; with metallic Fe as a reductant, the solubility of Np( ) in simulated underground water is  $(1.85 \pm 0.56) \times 10^{-9}$  mol/L, and that in redistilled water is  $(1.48 \pm 0.66) \times 10^{-9}$  mol/L.

**Key words:** solubility; Np( ); geologic disposal of radioactive waste