

DHDECMP萃取Np(IV)的研究

赵沪根 杨学先

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 双配位基萃取剂, 铈, 镅, 萃取, 分离。

一、引言

近年来国外不少文献报道了有关双配位基有机磷萃取剂在核燃料后处理中用以回收或清除锕系元素的研究工作^[1-7], 而对这些元素的萃取行为的系统研究报道甚少。在文献[8-10]中, 我们用双配位基中性有机磷萃取剂N,N-二乙胺甲酰甲撑磷酸二己酯(简称DHDECMP)对萃取Am(III), Pu(IV), Nd(III)和硝酸的各种影响因素及Am(III)与Pu(IV)的分离条件进行了一系列的研究, 本文就DHDECMP萃取Np(IV)及Np(IV)与Am(III)的分离条件进行了研究。

二、实验部分

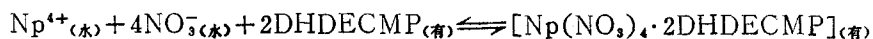
1. **主要试剂** 同文献[9]。指示剂²³⁹Np, ²⁴¹Am, 由本所提供。
2. **测量** ²⁴¹Am及²³⁹Np用井型NaI(Tl)单道γ谱仪测其γ放射性(²⁴¹Am $E_{\gamma}=0.0596$ MeV, ²³⁹Np $E_{\gamma}=0.106$ MeV)。
3. **实验方法** 在含²³⁹Np的HNO₃料液中加入Fe(NH₂SO₄)₂使其溶液浓度为0.04M, 以调节Np为四价, 其它条件同文献[8]。

三、实验结果和讨论

1. **平衡时间对 $D_{Np(IV)}$ 的影响** 实验表明在30.0% (体积百分比, 下同)DHDECMP-DEB (二乙基苯) -3.0M HNO₃体系中, Np(IV)在两相间的转移迅速, 室温下30秒内即达平衡, $D_{Np(IV)} \approx 220$ 。在HNO₃溶液中未经调价的Np主要以五价状态存在, 实验结果表明, 在30秒内亦达到平衡, 但 D_{Np} 仅为0.47。以下实验的萃取平衡时间均采用5分钟。

2. **HNO₃浓度对 $D_{Np(IV)}$ 的影响** 由图1可见, $D_{Np(IV)}$ 随着水相硝酸浓度的增加而迅速上升, 与文献[3]报道一致。

3. **DHDECMP浓度对 $D_{Np(IV)}$ 的影响** DHDECMP的浓度在实验范围内, $D_{Np(IV)}$ 对[DHDECMP]作图得一斜率为2.0的直线(见图2), 即 $D_{Np(IV)}$ 与DHDECMP浓度二次方成正比, 其萃取反应可用下式表达:



1983年12月27日收到。

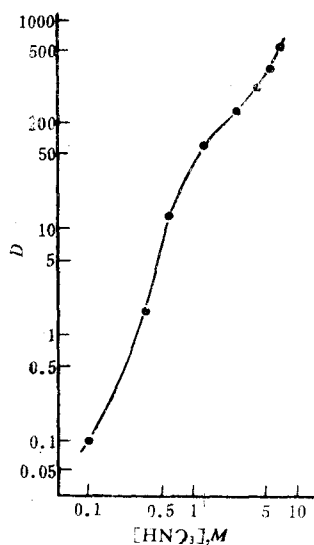


图1 HNO_3 浓度对 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的影响
有机相: 30% DHDECMP;
温度: 30℃; ^{239}Np γ强度~
 10^6cpm/ml 。

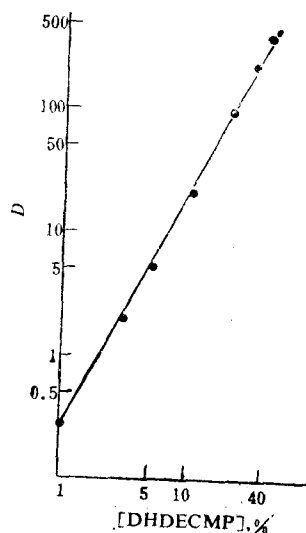


图2 DHDECMP浓度对 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的影响
初始水相: 3.0M HNO_3 ; 有机相:
DHDECMP经DEB稀释为1%—
40%; 余同图1。

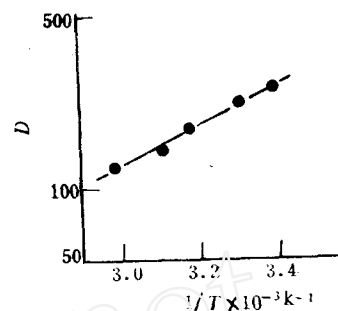


图3 温度对 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的影响
初始水相: 3.0M HNO_3 ;
有机相: 30.0% DHDECMP-
EDB; 温度: 22—62℃; ^{239}Np γ
强度~ 10^6cpm/ml 。

4. 温度对 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的影响 实验结果表明, $D_{\text{Np(IV)}}$ 随着体系平衡温度上升而下降(见图3), 即DHDECMP萃取 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 的过程是一放热反应。将 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的对数与平衡时绝对温度的倒数作图, 在实验温度范围内得一直线, 符合热力学基本规律, 而 HNO_3 在有机相中的分配比不随温度而变化^[10]。在相同的萃取条件下, 分配比与萃取平衡常数成正比, 因此根据Van't Hoff方程的积分式 $\log D_{\text{Np(IV)}} \approx -(\Delta H/2.303R) \cdot (1/T) + C$, 图3中直线斜率即为 $\Delta H/2.303R$, 以最小二乘法处理数据可得: $\Delta H \approx -15\text{kJ/mol}$ 。

5. 盐析剂对 $D_{\text{Np(IV)}}$ 的影响 表1结果表明 $D_{\text{Np(IV)}}$ 随盐析剂硝酸铝的浓度增加而明显上升, 未经 Fe^{2+} 调价的 D_{Np} 亦随盐析剂浓度增加而略有增加, 但大部分 Np 仍保留在水相中。

表1 盐析剂对 D_{Np} 的影响

溶液组成: 3.0M HNO_3 +0.04M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, M				
	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
$D_{\text{Np(IV)}}^*$	2.3×10^2	3.2×10^2	9.2×10^2	1.2×10^3	1.7×10^3

*未经 Fe^{2+} 调价的含 Np 的3.0M HNO_3 中, 当含 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为1.0M及1.5M时, 其 D_{Np} 分别为0.64及0.72。
有机相: 30% DHDECMP-DEB; 萃取温度30℃。

6. Np(IV) 的反萃条件实验及Am与 Np 的分离 由表2数据可见, 在用0.05—0.2M HNO_3 溶液反萃时, 大部分 Np(IV) 仍保留在有机相中, 三次反萃共约3%的 Np 进入水相。在同样条件下, Am已基本全部反萃入水相, 在这样的条件下进行Am与 Np 的分离是可行的。当稀酸中含有0.05M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 三次反萃后 Np 可完全进入水相。若用0.05M或0.2M HNO_3 作反萃剂, 仅一次反萃分离, Am与 Np 的分离因子即可达50以上。

表2 Np(IV)的反萃条件试验

反萃元素	反萃液组成	第一次反萃率, %	第二次反萃率, %	第三次反萃率, %	总反萃率, %
Np(IV)	0.05MHNO ₃	1.2	0.7	0.4	2.3
	0.2MHNO ₃	1.2	0.9	0.9	3.0
	0.4MHNO ₃	1.1	0.9	1.5	3.5
	0.05MHNO ₃ + 0.05MH ₂ C ₂ O ₄	91.7	6.6	1.1	99.4
Am(III)	0.01MHNO ₃	82.3	17.3		99.6
	0.05MHNO ₃	74.2	21.6	1.5	97.3
	0.2MHNO ₃	70.6	24.6	3.2	98.4

萃取温度: 30°C; ²³⁹Np, ²⁴¹Am γ 强度各 $\sim 10^5$ cpm/ml. ²³⁹Np有机相料液制备方法: 30%DHDECMP与²³⁹Np的3.0M HNO₃-0.04MFe(NH₂SO₃)₂溶液萃取平衡, 取有机相备用; ²⁴¹Am料液制备方法相同, 但水相不含Fe(NH₂SO₃)₂.

小 结

1. DHDECMP-DEB-HNO₃体系能在广泛的酸度范围内有效地萃取 Np(IV), 在3.0M HNO₃介质中, $D_{Np(IV)}$ 可达200以上。在盐析剂 Al(NO₃)₃存在下, D_{Np} 随盐析剂浓度的增加而明显上升, 当Al(NO₃)₃浓度在1.5M时, $D_{Np(IV)}$ 可达 10^3 以上。
2. 确定了DHDECMP与Np(IV)的萃合物组成为Np(NO₃)₄·2DHDECMP。
3. DHDECMP-DEB-HNO₃体系萃取 Np(IV)是一放热过程, 在实验温度范围内 $D_{Np(IV)}$ 随温度上升而下降, 测得其反应热为 $\Delta H_{Np(IV)} \approx -15$ kJ/mol。
4. 在稀HNO₃中含有0.05MH₂C₂O₄时, 经三次反萃后Np可定量进入水相, 用0.05M 0.2MHNO₃溶液一次反萃, Am/Np的分离因子可达50以上, 因此能够达到Am与Np的初步分离。

参 考 文 献

- [1] Müller, W. et al., Transplutonium 1975, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1976, p. 433.
- [2] Maxey, H. R. et al., International Solvent Extraction Conference, 80, 3, Liege-Belgium, 1980, p.80-193.
- [3] Mcisaac, L. D. et al., Actinide Separation, A. C. S. Symposium Series 117, Washington, D. C., 1980, p. 395.
- [4] Schulz, W. W. et al., U. S. ERDA Report ARH-SA-263, 1977.
- [5] Siddall, T. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1991 (1964).
- [6] Schulz, W. W. U. S. ERDA Report ARH-2901, 1973.
- [7] Nareratil, J. D. et al., International Solvent Extraction Conference, 80, 3, Liege-Belgium, 1980, p.80-196.
- [8] 赵沪根等, 科技, 3, 332 (1983).
- [9] 赵沪根等, 核化学与放射化学, 6, 236 (1984).
- [10] 杨学先等, 科技, 5, 599 (1983).

STUDIES ON THE EXTRACTION OF Np (IV) WITH BIDENTATE ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANT DHDECMP

ZHAO HUGEN YANG XUOXIAN

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

ABSTRACT

The extraction of Np (IV) and separation of Am (III) from Np (IV) by DHDECMP-DEB in nitric acid medium is described.

Experimental results show that equilibrium for Np (IV) is reached in 30 s. The distribution ratio of Np (IV) decreases with increase of temperature and increases with concentration of nitric acid and DHDECMP. The enthalpy change $\Delta H_{\text{Np(IV)}}$ is estimated to be 15 kJ/mol. The logarithmic plots of $D_{\text{Np(IV)}} \sim [\text{DHDECMP}]$ is a straight line with a slope of 2.0. Therefore, extraction reaction for Np (IV) with DHDECMP can be expressed as $\text{Np}^{4+} + 4\text{NO}_3^- + 2\text{DHDECMP} \rightleftharpoons \text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DHDECMP}$.

The separation of Am from Np can be achieved by means of nitric acid stripping with a separation factor of higher than 50.

Key words Bidentate extractant, Extraction, Separation, Np, Am.

气-液交换法制备氚标记棉酚

杨子成 郭子丽 李立新

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词 棉酚, 氚, 同位素交换, 标记化合物。

前 言

棉酚(8,8'-二醛基-1,1',6,6',7,7'-六羟基-5,5'-二异丙基-3,3'-二甲基-2,2'-二萘)是从棉籽油中提取的一种有毒物质。它对男性的抗生育作用,首先受到我国科学工作者的重

1984年1月6日收到。