

## PMBP 萃取法分析硝酸介质中铈的价态

隗秀芳 张清轩

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 PMBP, 萃取, Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)。

### 一、前言

在核燃料后处理工艺、锕系元素分离、铈的核素迁移和铈的化学研究中常常需要测定铈的价态组成。除仪器分析方法外, 诸如沉淀载带法, 溶剂萃取法, 离子交换法和萃取色层及纸上色层法等化学分离法也被广泛研究和应用。Savage<sup>[1]</sup>等曾使用 TTA-二甲苯萃取法进行混合价态铈溶液中 Pu(III), Pu(IV) 和 Pu(VI) 的测定。由于 TTA 萃取四价铈平衡很慢, 不仅分析时间很长, 而且也给被测体系中 Pu(III) 的稳定带来困难。

Золотов<sup>[2,3]</sup>、施甯<sup>[4]</sup>和范忠信<sup>[5]</sup>等对于 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP) 萃取纯的 Pu(IV), Pu(III) 和 Pu(VI) 的行为进行过研究。刘玉英等<sup>[6]</sup>曾使用 PMBP 作为萃取剂, 分析 PuTex 流程中 1 AF 溶液中 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的含量。PMBP 对 Pu(IV) 具有很高的分配系数而对 Pu(III) 和 Pu(VI) 的分配系数却很低。另外, PMBP 对 Pu(IV) 的萃取平衡非常快, 适应酸度范围宽, 价格也便宜, 所以用 PMBP 萃取分析不同价态的铈是有其优越性的。

Pu(III) 在 HNO<sub>3</sub> 溶液中是不稳定的。在分析过程中, 为了保持体系中 Pu(III) 的稳定, 同时又不能使体系中 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的稳定性受到影响, 需要使用氨基磺酸、胍、氨基胍和尿素等具有 -NH<sub>2</sub> 基的化合物做硝酸溶液中 Pu(III) 的稳定剂。张清轩等<sup>[7]</sup>在使用 HDEHP 分析硝酸介质中 Pu(III) 和 Pu(IV) 时, 曾使用尿素作为 Pu(III) 的稳定剂, 得到了满意的结果。

本工作使用 PMBP 作为萃取剂, 尿素作为 Pu(III) 的稳定剂, 研究了硝酸介质中 Pu(III), Pu(IV) 和 Pu(VI) 混合价态的分析方法。

### 二、试剂、铈料液的制备和实验方法

#### 1. 主要试剂

PMBP, 二甲苯, 尿素, 亚硝酸钠。均为分析纯, 北京化工厂产品。

#### 2. 铈料液的制备

(1) Pu(IV) 硝酸溶液的制备 用 2606 吡啶型阴离子交换树脂以阴离子交换法制备 Pu(IV)。用文献[6]推荐的方法进行 Pu(IV) 价态分析。Pu(IV) 含量不低于 99.8%。

(2) Pu(III) 和 Pu(VI) 高氯酸溶液的制备 用 2606 吡啶型阴离子交换树脂以阴离子交换法除去非铈  $\alpha$ -放射体后, 吸附在树脂床上的 Pu(IV) 用 1.00 mol/l 的高氯酸溶液洗脱于电解槽中, 使用铂电极进行电解, 阴极区制备 Pu(III), 阳极区制备 Pu(VI)。分别用

文献[6, 7]推荐的方法分析, 电解产品溶液中 Pu(III) 含量不低于 99.0%, Pu(VI) 含量也不低于 99.0%。

(3) 钚歧化溶液的制备 歧化溶液 I: 取 1.00 mol/l HNO<sub>3</sub> 的 Pu(IV) 溶液在水浴 (~70°C) 加热约 15 分钟, 自然冷却放置两天后使用。歧化溶液 II: 用电解氧化还原法制备相同钚浓度的 Pu(VI) 和 Pu(III) 溶液, 各取一份混匀, 放置两周后使用。

### 3. 实验方法

首先, 取所需量的硝酸和尿素放入萃取管中, 混匀, 放置一定时间, 然后加入待测样品溶液, 以等体积的 0.05 mol/l PMBP-二甲苯溶液手摇萃取 1 分钟。离心、分相, 分别取有机相、水相制源, 进行  $\alpha$ -测量。

所有实验均在室温下进行。

### 三、实验结果与讨论

我们选用尿素为 Pu(III) 的稳定剂, PMBP 为萃取剂对含 Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) 混合价态硝酸溶液进行萃取。由于 Pu(IV) 具有很高的分配系数, 而 Pu(III) 和 Pu(VI) 的分配系数很低(对 1.20 mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.10 mol/l PMBP-苯萃取体系, Pu(IV) 的分配系数高达 708, Pu(III) 和 Pu(VI) 的分配系数仅分别为 0.029 和 0.028)。用尿素稳定 Pu(III), 萃取后的有机相中钚浓度实际上是 Pu(IV) 的浓度。随后在萃余液中加入 NaNO<sub>2</sub> 破坏尿素, 并氧化 Pu(III) 为 Pu(IV), 再用 PMBP 萃取, Pu(III) 被氧化为 Pu(IV) 后进入有机相, Pu(VI) 留在水相, 从而可求得被分析样品中 Pu(IV), Pu(III) 和 Pu(VI) 的含量。

下面给出的实验结果除特别注明外均为四个平行数据的平均值。

#### 1. 尿素浓度及加入尿素后放置时间对 Pu(III), Pu(IV) 和 Pu(VI) 萃取的影响

PMBP 萃取 Pu(IV), Pu(III) 和 Pu(VI) 的行为研究已有不少报道<sup>[2-6]</sup>。使用 0.05 mol/l PMBP-二甲苯溶液做萃取剂, 在 0.50~4.00 mol/l HNO<sub>3</sub> 溶液中, Pu(IV) 萃取率为 99.2% 以上<sup>[4]</sup>。本工作不对 Pu(IV) 萃取行为进行更系统的研究, 只是参照文献[7]对影响钚混合价态分析的几个因素进行了探讨。首先对 PMBP 萃取 Pu(IV), Pu(III) 和 Pu(VI) 过程中做为 Pu(III) 稳定剂的尿素的加入量和加入尿素后放置时间的影响进行了测定, 结果列于表 1, 2 中。

表 1 尿素浓度对 Pu(III), Pu(IV) 和 Pu(VI) 萃取的影响

Table 1 The effect of urea concentration on extraction of Pu(III), Pu(IV) and Pu(VI)

尿素浓度/mol·l <sup>-1</sup>	0	0.01	0.03	0.05	0.10
Pu(III) 萃取率/%	9.4	1.4	1.4	1.2	1.5
Pu(IV) 萃取率/%	99.8	99.9	99.8	99.7	98.8
Pu(VI) 萃取率/%	0.2	0.3	0.3	0.5	0.3

水相: 1.00 mol/l HNO<sub>3</sub>, 加入尿素后放置时间: 10 min。

表 2 加入尿素后放置时间对Pu(III), Pu(IV) 和 Pu(VI)萃取的影响

Table 2 The effect of standing time on extraction of Pu(III), Pu(IV) and Pu(VI) after urea addition

放置时间/min	0	5	10	15	20	30	40
Pu(III)萃取率/%	0.8	0.9	1.2	1.2	0.9	—	0.8
Pu(IV)萃取率/%	99.5	99.8	99.7	99.5	—	99.7	—
Pu(VI)萃取率/%	—	0.3	0.5	0.2	—	0.2	—

水相: 1.00mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05 mol/l 尿素。

表 1 结果表明, 尿素浓度在不超过 0.05 mol/l 时, 对 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的萃取没有明显的影响, 当尿素浓度为 0.10 mol/l 时对 Pu(IV) 的萃取略有影响。在 Pu(III) 的萃取过程中, 没加尿素时, 约有 9.4% 的 Pu(III) 被氧化为 Pu(IV), 在分析体系中加入 0.01~0.05 mol/l 的尿素能够有效地稳定 Pu(III), 而对 Pu(IV) 和 Pu(VI) 的萃取没有明显影响。表 2 结果表明, 在硝酸溶液中加入尿素混匀放置不同时间, 对 Pu(IV)、Pu(III) 和 Pu(VI) 的萃取都没有明显的影响。

## 2. NaNO<sub>2</sub> 浓度及加入 NaNO<sub>2</sub> 后放置时间对 Pu(III), Pu(VI) 萃取的影响

为了把 Pu(III) 氧化为能被 PMBP 萃取的 Pu(IV), 研究了 NaNO<sub>2</sub> 对 Pu(III) 萃取的影响, 结果示于图 1。由图 1 可以看出, NaNO<sub>2</sub> 浓度在 0.05~0.30 mol/l 时, Pu(III) 可完全被氧化为 Pu(IV), 从而被 PMBP 定量萃取。表 3 结果表明了在分析体系中加入 NaNO<sub>2</sub>, 对 Pu(VI) 的萃取没有明显的影响。

表 3 NaNO<sub>2</sub> 浓度对 Pu(VI) 萃取的影响

Table 3 The effect of sodium nitrite concentration on extraction of Pu(VI)

NaNO <sub>2</sub> 浓度/mol·l <sup>-1</sup>	0	0.01	0.03	0.05	0.10	0.20	0.30
Pu(VI) 萃取率/%	0.5	1.1	1.2	0.9	0.3	0.3	0.1

水相: 1.00mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05mol/l 尿素; 加入 NaNO<sub>2</sub> 后放置 10 min。

表 4 加入 NaNO<sub>2</sub> 后放置时间对 Pu(III) 和 Pu(VI) 萃取的影响

Table 4 The effect of standing time after addition on extraction of Pu(III) and Pu(VI)

放置时间/min	0	5	10	15	30
Pu(III) 萃取率/%	—	98.9	99.4	99.4	—
Pu(VI) 萃取率/%	0.3	0.6	0.3	0.4	0.4

水相: 1.00mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05 mol/l 尿素, 0.10 mol/l NaNO<sub>2</sub>。

表 4 给出了加入 NaNO<sub>2</sub> 后放置时间对 Pu(III) 和 Pu(VI) 萃取的影响。结果表明, 放置 10 min 可定量把 Pu(III) 氧化为能够被 PMBP 定量萃取的 Pu(IV) 状态。在 0~30 min 时间内对 Pu(VI) 的萃取没有影响。

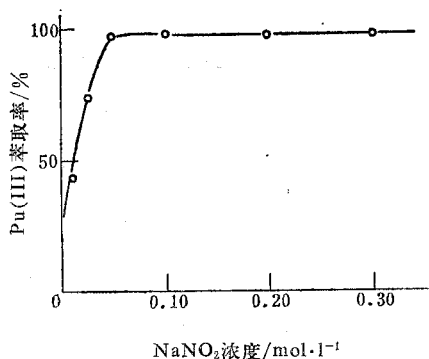


图 1 NaNO<sub>2</sub>浓度对 Pu(III)萃取的影响  
Fig. 1 The effect of sodium nitrite concentration on extraction of Pu(III)  
水相: 1.00 mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05 mol/l 尿素, 加入 NaNO<sub>2</sub>后放置 10 min。

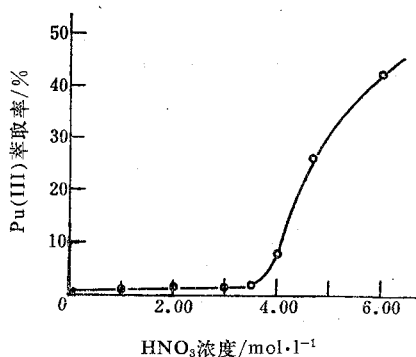


图 2 HNO<sub>3</sub>浓度对 Pu(III)萃取的影响  
Fig. 2 The effect of HNO<sub>3</sub> concentration on Pu(III) extraction  
水相: 0.05 mol/l 尿素。

### 3. HNO<sub>3</sub>浓度对 Pu(III)和 Pu(VI)萃取的影响

图 2 给出了各种 HNO<sub>3</sub> 浓度下 Pu(III) 的萃取结果。由图 2 可以看出, 在 ≤3.00 mol/l HNO<sub>3</sub> 溶液中 Pu(III) 的萃取率低于 1.5%, 进一步增加酸浓度钚萃取率也随着增加, 当 HNO<sub>3</sub> 浓度高于 3.50 mol/l 时, 钚的萃取率随 HNO<sub>3</sub> 浓度增大而急剧上升。这表明在 HNO<sub>3</sub> 浓度高于 3.50 mol/l 时, 尿素已不能有效地稳定 Pu(III)。在不同浓度的 HNO<sub>3</sub> 溶液中, Pu(VI) 萃取结果列于表 5。结果表明, 在 HNO<sub>3</sub> 浓度低于 1.00 mol/l 时, Pu(VI) 有明显的萃取, 而在 1.00~6.00 mol/l HNO<sub>3</sub> 范围内, Pu(VI) 基本不被萃取。

由上面实验结果可以总结出, 在 HNO<sub>3</sub> 介质中以 PMBP 萃取法分析 Pu(III)、Pu(IV) 和 Pu(VI) 的最佳条件为: 萃取剂——0.05 mol/l PMBP-二甲苯; 水相——1.00~3.00 mol/l HNO<sub>3</sub>, 0.05 mol/l 尿素, 0.10 mol/l NaNO<sub>2</sub>; 萃取平衡时间——1 min。

表 5 HNO<sub>3</sub> 浓度对 Pu(VI) 萃取的影响

Table 5 The effect of HNO<sub>3</sub> concentration on extraction of Pu(VI)

HNO <sub>3</sub> 浓度 / mol/l	0.30	0.50	1.00	2.00	3.00	4.50	6.00
Pu(VI) 萃取率 / %	0.7	0.9	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1

水相: 0.05 mol/l 尿素, 0.10 mol/l NaNO<sub>2</sub>, 放置 10 min。

### 4. 混合价态钚样品溶液的分析

我们制备了纯 Pu(III)、Pu(IV) 和 Pu(VI) 溶液以及钚混合价态溶液, 用上述条件分析测定, 并与经典的 TTA 萃取法进行比较, 结果列于表 6。

结果表明, 用 PMBP 萃取法对钚的价态进行分析, 方法是可靠的, 准确的。

## 四、推荐操作程序

1. 在萃取管中加入 HNO<sub>3</sub>, 使浓度落在 1.00~3.00 mol/l 之间, 然后加入尿素, 使

表 6 钚溶液的价态分析结果

Table 6 The analytical results of plutonium valence in solution

实验 编号	样品溶液	分析方法	测定结果 /%			物料恒算/%
			Pu(III)	Pu(IV)	Pu(VI)	
1	纯Pu(III)	PMBP萃取法	99.4	—	—	—
2	纯Pu(IV)	PMBP萃取法	—	99.8	—	—
3	纯Pu(VI)	PMBP萃取法	—	—	99.7	—
4	人工配制的 Pu(IV)+Pu(VI)	配制值	—	89.9	10.1	—
		TTA萃取法	—	89.9	10.1	100.0
		PMBP萃取法	—	89.8	10.2	100.0
5	人工配制的 Pu(III)+Pu(IV)	配制值	63.7	36.3	—	—
		PMBP萃取法	61.3	37.8	0.9	100.0
6	歧化溶液 I	TTA萃取法	2.0	86.4	11.6	100.0
		PMBP萃取法	2.3	86.4	11.3	100.0
7	歧化溶液 I	TTA萃取法	1.1	88.4	10.8	100.3
		PMBP萃取法	2.1	83.8	9.1	100.0
8	歧化溶液 II	TTA萃取法	23.3	66.4	3.9	100.1
		PMBP萃取法	33.2	62.5	3.4	99.1

溶液中的尿素浓度为 0.05 mol/l。

2. 加入待分析的 Pu 样品溶液, 混匀, 加入等体积的 0.05 mol/l PMBP-二甲苯溶液, 摇动 1 min, 离心, 分相, 取含 Pu(IV)的有机相制源, 测  $\alpha$  的活度。

3. 在萃余水相中加入  $\text{NaNO}_2$ , 使溶液中  $\text{NaNO}_2$  的浓度为 0.10 mol/l, 混匀, 放置 10 min。

4. 加入等体积的 0.05 mol/l PMBP-二甲苯溶液, 摇动 1 min, 离心, 分相, 分别取水相和有机相制源, 测  $\alpha$  的活度, 前者为 Pu(VI)的, 后者则为 Pu(III)的。

5. 根据加入 Pu 总量可计算出各价态 Pu 的百分含量。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Savage, D. J. and Drummond, J. L., Proceedings of Symposium on Anal. Methods in the Nucl. Fuel Cycle, Vienna, Austria INEA, 409—419(1971); CONF 711107(1972).
- [ 2 ] Золотов Ю. А., Чмугова, М. К. и Палей, П. Н., ЖАХ, 21(10), 1217(1966).
- [ 3 ] Чмугова, М. К., Палей, П. Н. и Золотов Ю. А., ЖАХ, 23(10), 1476(1968).
- [ 4 ] 施籍等, 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 萃取分离钚的研究, 北京大学资料, 1964.
- [ 5 ] 范忠信, “PMBP-二甲苯对微量<sup>239</sup>Pu 的萃取, 中国原子能科学研究院资料, 1974.
- [ 6 ] 刘玉英等, 1 AF 中钚的价态分析, 中国原子能科学研究院资料, 1976.
- [ 7 ] 张清轩等, 原子能科学技术, 23(3), 33(1989).

(编辑部收到日期: 1988 年 12 月 28 日)

