

用萃取色层法分离 Np(IV), Np(V) 和 Np(VI)

鲍梦熊 邱孝熹 朱建民 李大明 江浩

本文研究了用磷酸三(2-乙基己基)酯(以下简称为 TIOP)作固定相、硝酸等为流动相的萃取色层法在分离 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)中的应用。利用 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)在 TIOP-硅胶柱上分配系数的差异使不同价态的镎得到分离。Np(V)不被 TIOP 吸附, Np(IV)、Np(VI)分别用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ 洗脱, 从而达到定量分离。文中并对光的影响进行了讨论。最后简单叙述了用 TIOP-萃淋树脂来分离 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)的实验。

关键词 Np, 价态分析, 萃取色层, TIOP-硅胶。

一、引言

铀在中子辐照下产生 ^{237}Np 。镎的价态变化复杂, 为了弄清楚镎的价态, 以便为提高镎的收率和控制镎的走向提供一些依据, 需要建立一种较可靠的价态分析方法。

镎的价态分析方法有分光光度法、控制电位库仑法、萃取法、沉淀法和萃取色层法等。在镎的浓度超过 0.1 克/升时, 一般用分光光度法测定其价态。这个方法的缺点是灵敏度不高, 而且镎离子的摩尔吸光系数会因络合阴离子的存在而改变^[1]。控制电位库仑法^[1,2]能定量测定镎的价态, 但用此方法测定时为保证得到较高的精密度, 镎的用量大, 而且这个方法仅适用于较纯的镎溶液。有的工厂将萃取法与沉淀法结合起来分析镎的价态^[3]。萃取色层法的主要优点是: 溶液体积小, 镎的用量少, 淋洗液中盐份少, 这对 α 放射性测定是特别重要的, 而且萃取色层具有液-液萃取的高选择性, 并能分离分配系数很接近的组分, 因此在化学性质相似的放射性元素的分离中, 起着重要的作用^[4]。

文献报道过用 TBP 作固定相的反相分配色层法分离 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)^[5], 用双-2-乙基己基磷酸(D_2EHPA)作为固定相分离 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)^[6], 以及用磷酸三辛酯(TOP)作固定相分离 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)^[7]。

一般说来, TOP 和 TBP 是很相似的萃取剂。但是, Np(VI)和 Np(IV)在 TOP-硅胶柱上的分离因数(用 1.5 M HNO_3 时, $\beta = 7.30$)比在 TBP-硅藻土柱上的分离因数(用 0.96—1.98 M HNO_3 时, $\beta = 1.99—1.88$)要高^[7]。

所以, 本文选用了 TIOP 作为固定相, 硝酸等为流动相的萃取色层法, 分析了合成的含铀和不含铀的镎-硝酸溶液中镎的价态。

文献[5,7]指出, 含铀的试样中各价态的镎的分离和测定应避免光进行。要从 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中分离各种价态的 Np 时就须在深色柱中进行。但这两篇文章均未给出含铀的镎价

态分离的结果。文献[6]既未提到光的影响,也未给出含铀的镎价态分离的结果。本文报道了含铀的镎溶液的价态分离结果。另外,本工作在分析镎价态时柱流速为3.2—5.4毫升/厘米²·分(除单价态外),是文献[7]的柱流速(0.34毫升/厘米²·分)的10倍左右,这样可以减少由于洗脱液在柱子上停留时间较长所产生的各种影响,同时可以缩短样品分析的时间。

二、实验部分

1. 试剂

(1) TIOP, 三级, 上海试剂一厂产品。按文献[8]所述方法进行纯化, 然后用无水硫酸钠干燥。

(2) 硅胶, 上海市五四农场化学试剂厂生产的层析专用的颗粒硅胶, 筛取粒度200—260目或300—325目的硅胶作为担体材料。硅胶处理按文献[7]和[9]所述的方法进行。

(3) HNO₃: 分析纯或化学纯, 北京化工厂产品。柱子酸平衡和第一次洗脱时用的各种浓度的HNO₃均在沸水浴中加热半小时, 以除去HNO₂^[10], 冷却后使用。其他的HNO₃溶液用浓HNO₃直接配制。

(4) 二氯二甲基硅烷: 实验试剂, 天津市化学试剂一厂产品。

(5) Fe(NH₂SO₃)₂: 按常用的制备Fe(NH₂SO₃)₂的方法^[11], 实验前新鲜配制。

2. 镎溶液的制备 Np(IV)的制备: 取纯化过的²³⁷Np溶液, 加入²³⁹Np指示剂, 用阴离子交换法制备^[12]。

Np(V)的制备: 取Np溶液(同上), 在电炉上蒸发至近干, 以2.5 M HNO₃-0.1 M NaNO₂溶液洗出, 在沸腾水浴中加热20分钟, 然后以等体积的30% TBP-煤油萃取三次, 水相以少量煤油洗涤, 最后得到约2 M HNO₃的Np(V)溶液备用。

Np(VI)的制备: 用KMnO₄-Mn(NO₃)₂法^[13]。

Np(IV)、Np(V)和Np(VI)的混合溶液制备: 将一定量的镎加入到小烧杯中, 加热到近干, 再加浓硝酸, 蒸到近干, 用4 M HNO₃洗出, 在沸腾水浴中煮0.5—1小时, 冷却后稀释到适当酸度, 放置1—2天后备用。这样制备的溶液以Np(V)和Np(VI)为主, 只含少量的Np(IV), 若要增加其中Np(IV)的含量, 则需要加入部分Np(IV)溶液。在制备含铀的混合价态溶液时则将4 M HNO₃改为使用4 M HNO₃-307毫克铀/毫升溶液洗出, 然后在沸腾水浴中煮1小时并稀释到3 M HNO₃-230毫克铀/毫升。

为测量方便, 一般Np样品均用²³⁹Np示踪。²³⁷Np浓度高时则直接测量²³⁷Np的α放射性。

3. 分离柱的操作

(1) 按文献[7]所述的蒸发法将TIOP吸附在硅胶上, 硅胶上的TIOP量为0.4克/克硅胶。

(2) 柱子处理: 柱子预先经二氯二甲基硅烷处理, 以消除镎在器壁被吸附的可能性。

(3) 用常规方法装柱, 每根新柱子在进行第一次实验前用1 M HNO₃+0.1 M KBrO₃溶液5—10毫升氧化并放置过夜, 以除去柱子上可能存在的还原性物质, 第二天用大量水将柱子洗到中性, 接着用几个柱体积的一定浓度HNO₃洗涤后, 柱子处于工作状态。流速

由高位槽控制，部分实验用压缩空气来控制。柱子是用直径为 0.40 厘米，床高 30.0 厘米的硬质玻璃制作。吸附 TIOP 的硅胶层柱子段用黑布包裹。

加入到柱子顶端的铈溶液的量为 0.1—0.2 毫升，其中 ^{237}Np 含量为 0.2—78 微克。

Np(V) 用 (1.5 M—4.0 M) HNO_3 来洗脱。 Np(IV) 大部分实验用 2.5 M HNO_3 + 0.04 M HF 来洗脱，开始的部分实验用 3.0 M HNO_3 + (0.002—0.004 M) KBrO_3 和 2.5 M HNO_3 + (0.002—0.004 M) KBrO_3 + 0.02 M HF 来洗脱，以防止在洗脱 Np(IV) 时 Np(VI) 被还原而洗脱。初步实验表明，少量 KBrO_3 的存在并不明显地氧化 Np(IV) 。后来实验表明加与不加少量 KBrO_3 对结果影响不大，所以大部分实验中不加 KBrO_3 洗脱 Np(IV) 。 Np(VI) 用 2.5 M HNO_3 + (0.02—0.04 M) HF + 0.04 M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 来洗脱。全部实验都是在室温下进行的。

三、结果和讨论

1. 光对铈价态的影响 当用 Np(IV) 、 Np(V) 和 Np(VI) 混合价态溶液进行实验时，发现 Np(VI) 在柱上发生还原作用，使价态分析结果不能重复，这个结果在文献[5]中也有报道。后来用包装照相底片用的黑纸或黑塑料布将柱子包起来并在尽可能暗的条件下进行实验，同时将洗脱用的 4 M HNO_3 (或 3 M、2.5 M、1.5 M HNO_3) 在沸腾水浴中加热半小时冷却后使用，这样，就可保证 Np(VI) 在柱中的稳定。

为了证明避光的作用，用同一份溶液进行两个实验，两个实验间隔约为 2 小时，一个用黑纸包，一个不包黑纸进行对比，其结果见表 1。例如实验 1，无铈存在且柱子不用黑纸

表 1 不同光照条件下含铈或不含铈的铈混合价态溶液在 TIOP-硅胶柱上的分离实验

实验序号	上柱 ^{237}Np 量, 微克	上柱 U 量, 毫克	无铈时柱子用黑布包							
			色层法结果				萃取法结果*			
			$\text{Np(IV)}\%$	$\text{Np(V)}\%$	$\text{Np(VI)}\%$	$\text{Np收率}\%$	$\text{Np(IV)}\%$	$\text{Np(V)}\%$	$\text{Np(VI)}\%$	$\text{Np收率}\%$
1	0.4	—	1.8	51.7	46.5	99.9	1.2	52.6	46.2	98.7, 104
2	8.0	46								
3	2.5	23								
4	2.5	23								

实验序号	上柱 ^{237}Np 量, 微克	上柱 U 量, 毫克	无铈时柱子不包黑布**				有铈时柱子用黑布包			有铈时柱子不包黑布**		
			$\text{Np(IV)}\%$	$\text{Np(V)}\%$	$\text{Np(VI)}\%$	$\text{Np收率}\%$	$\text{Np(IV)}\%$	$\text{Np(V)}\%$	$\text{Np(VI)}\%$	$\text{Np(IV)}\%$	$\text{Np(V)}\%$	$\text{Np(VI)}\%$
1	0.4	—	2.3	71.3	26.4	104.6						
2	8.0	46					30.4	20.2	49.4	52.5	39.0	8.5
3	2.5	23					32.8	34.3	32.9	51.4	42.6	6.0
4	2.5	23					32.0	36.3	31.7	47.0	50.4	2.6

实验 1 洗脱条件为: 1.5 M HNO_3 2.5 毫升, 3.0 M HNO_3 + 0.002 M KBrO_3 3 毫升, 2.5 M HNO_3 + 0.02 M HF + 0.002 M KBrO_3 7 毫升, 2.5 M HNO_3 + 0.02 M HF + 0.04 M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 5 毫升;

实验 2—4 洗脱条件为: 4 M HNO_3 4.5 毫升, 2.5 M HNO_3 + 0.04 M HF 8 毫升, 2.5 M HNO_3 + 0.04 M HF + 0.04 M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 8 毫升。

* 是由 TTA 萃取 Np(IV) 、TBP 萃取 $\text{Np(IV)} + \text{Np(VI)}$ 再通过计算得到。

** 根据柱子用黑布包与不包的差别, Np(IV) 、 Np(V) 的分析结果受到 Np(VI) 被还原的干扰, 因而 Np(IV) 、 Np(V) 的数据比实际值偏高。

包时 Np(VI)在柱上发生了还原作用,使 Np(VI)从 46.5% 下降到 26.4%, Np(V)% 从 51.7% 增加到 71.3%。有铀存在且柱子不用黑纸包时, Np(VI)的还原更加显著。如实验 2, Np(VI)% 从 49.4% 下降到 8.5%, Np(IV)% 从 30.4% 上升到 52.5%, Np(V)% 从 20.2% 上升到 39.0%。光对含铀的铈溶液中 Np(VI) 的作用还可见表 1 的实验 3—4 和图 1, 实验 3—4 分别为同一天在同一根柱上用同一份溶液进行的四次实验, 其中两次柱子用黑纸包、两次不包黑纸, 结果表明: 用黑纸包是有效果的。例如: Np(IV)% 在用黑纸包时

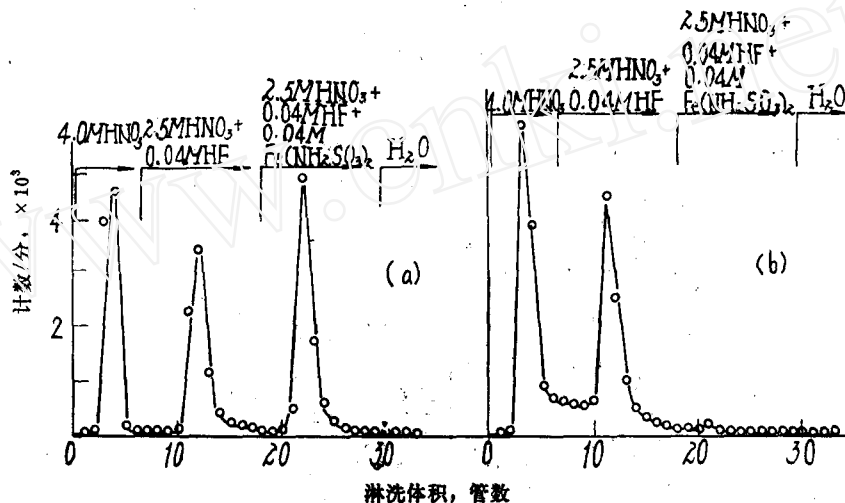


图 1 铀-Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)-HNO₃ 溶液在 TiOP-硅胶柱上的分离实验

(a)——表 1 实验 3, 柱子包黑布; (b)——表 1 实验 4, 柱子不包黑布; 柱尺寸: $\phi 4 \times 300$ mm, 2.5 克硅胶上吸附 1 克 TiOP, 200—260 目硅胶, 流速 4.1 毫升/厘米²·分, 每管 0.7 毫升。

分别为 32.8% 和 32.0%, 比不包时的 51.4% 和 47.0% 要低, Np(V)% 在用黑纸包时分别为 34.3% 和 36.3%, 比不包时的 42.6% 和 50.4% 要低, Np(VI)% 在用黑纸包时分别为 32.9% 和 31.7%, 比不包时的 6.0% 和 2.6% 要高。从这些数据和图 1 可以看出, 在不包黑布时, Np(VI)在光的作用下, 刚上柱时就被部分还原到 Np(V)而被洗脱下来, 使 Np(V)% 增高, 并且不断地被还原到 Np(V)而被洗脱下来, 使 Np(V)和 Np(IV)之间出现一个“平台”, 接着在洗脱 Np(IV)时 Np(VI)还在逐步地还原到 Np(V)而被洗脱下来, 使 Np(IV)% 增高, 结果使 Np(VI)% 降低很多。从上述数据还可看出: 避光时两次分析的数据较重复, 而不避光时两次结果不重复, Np 的各种价态间的分离也不好。

关于光对 Np(VI)的还原作用在文献[5, 7]中已有报道, 文献[7]指出, 在含铀的试样中各价态的铈的分离和测定应避光进行, 文献[5]指出要从 UO₂(NO₃)₂ 溶液中分离各种价态的铈时就须在深色柱中进行。本工作的结果说明在不含铀的铈溶液中各种价态的铈的分离也应避光进行, 在含铀的铈溶液中各种价态的铈的分析更应避光进行。

2. 单一价态的 Np 的色层柱实验 为了确定 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)互相分离的最合适的条件, 做了单一价态的色层柱实验, 结果列于表 2 和图 2—5。从表 2 的各次实验结果可以看出, Np(IV)和 Np(VI)在 3 M HNO₃ 溶液中定量地吸附, Np(V)在 3 M HNO₃ 溶液中在很大程度上不被 TiOP 吸附而在流出液中。如实验 1—4 配好的 Np(V)从柱子上流下后, 其百分含量为 97.4—99.1%, 故能很好地与 Np(IV)、Np(VI)相分离, Np(IV)

表 2 Np 的单一价态在 TIOP-硅胶柱上的吸附及解吸的实验结果

条件: $\phi 6 \times 130$ 毫米, 200—260 目硅胶, 2.5 克硅胶上吸附 1 克 TIOP, 流速为 0.56—0.68 毫升/厘米²·分。

实验序号	料液酸度, M	料液中铀的主要价态	洗脱条件	各种价态 Np, %			Np 收率%	备注
				Np(IV)	Np(V)	Np(VI)		
1	2.0	V	3 M HNO ₃ 洗脱 Np(V), 2.5 M HNO ₃ + 0.02 M H ₂ C ₂ O ₄ 洗脱 Np(IV), 2.5 M HNO ₃ + 0.02 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.05 M Fe(NH ₄ SO ₄) ₂ 洗脱 Np(VI), H ₂ O 洗 Fe(NH ₄ SO ₄) ₂	1.10	98.3	0.60	96.4	柱子未氧化处理
2	2.0	V	同实验 1	0.9	97.4	1.7	96.5	柱子氧化处理后用水洗到中性
3	2.0	V	同实验 1	0.6	98.1	1.3	98.4	
4	2.0	V	洗脱 Np(V) 后加入 3 M HNO ₃ + 0.001 M KBrO ₃ , 2.5 M HNO ₃ + 0.04 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.001 M KBrO ₃ 洗脱 Np(IV), 余同实验 1	0.7	99.1	0.2	97.6	柱子未氧化
5	2.5	IV	2.5 M HNO ₃ + 0.001 M KBrO ₃ + 0.04 M H ₂ C ₂ O ₄ 洗脱 Np(IV), 余同实验 1	97.4 Np(V) + Np(VI) = 2.6			97.1	同实验 2
6	2.5	IV	同实验 4	97.8 Np(V) + Np(VI) = 2.2				萃取法分析 Np(IV) 为 98.2%
7	2.5	IV	洗脱 Np(V) 后加入 3 M HNO ₃ + 0.0007 M KBrO ₃ , 2.5 M HNO ₃ + 0.0007 M KBrO ₃ + 0.04 M H ₂ C ₂ O ₄ 洗脱 Np(IV), 余同实验 1	97.7 Np(V) + Np(VI) = 2.3				萃取法分析 Np(IV) 为 98.5%
8	3.0	VI	同实验 7	“平台”= 5.3, Np(VI) = 94.7			95.5	
9	3.0	VI	2 M HNO ₃ + 0.02 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.001 M KBrO ₃ 洗脱 Np(IV), 余同实验 1	“平台”= 1.5, Np(VI) = 98.5			94.4	

* 萃取法的结果是用 TTA 萃取法得到。

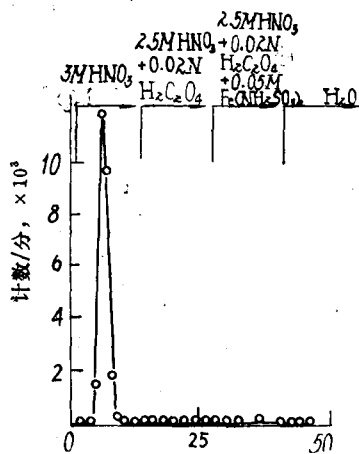


图 2 表 2 实验 3 的淋洗曲线

柱尺寸: $\phi 6 \times 130$ mm; 200—260 目硅胶; 流速: 0.56—0.68 毫升/厘米²·分; 每管 0.37 毫升。

图 2-5 中的洗脱条件有误, 以表 2 为准(校后注)。

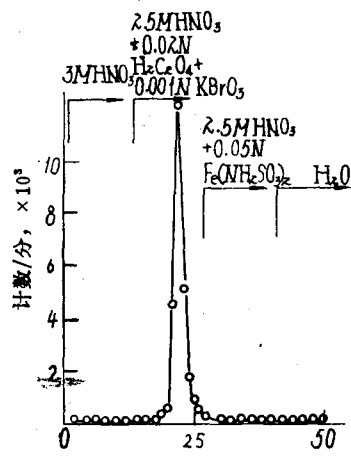


图 3 表 2 实验 5 的淋洗曲线

条件同图 2。

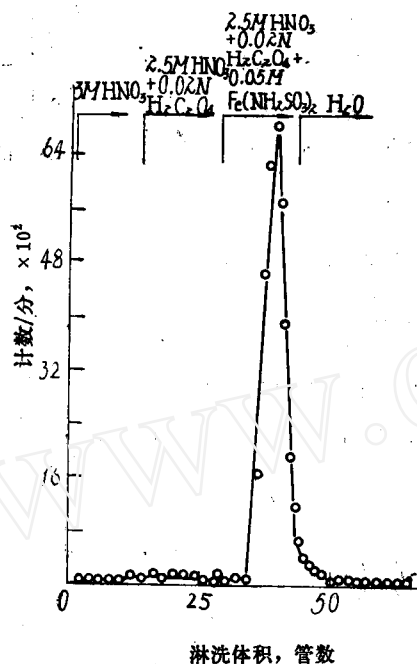


图4 表2实验8的淋洗曲线
每管0.33毫升,其余条件同图2。

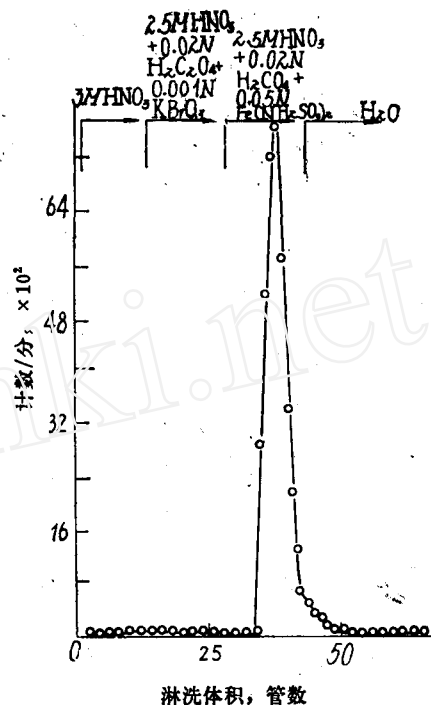


图5 表2实验9的淋洗曲线
条件同图4。

起初用纯 HNO_3 洗脱, 但速度比较慢, 故改用 $2.5 \text{ M HNO}_3 + 0.04 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $2.5 \text{ M HNO}_3 + 0.04 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.001 \text{ M KBrO}_3$ 溶液络合 Np(IV) 而使洗脱峰变窄, 并且洗脱较完全, 如实验 5—7, Np(IV)\% 分别为 97.4、97.8、97.7, 这个结果与用 TTA 分析结果 98.2、98.5 较接近, 用 HF 代替 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 洗脱时效果也差不多。由于 Np(VI) 的分配系数较大, 用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 洗脱 Np(IV) 时, Np(VI) 不被洗脱, 故在洗脱 Np(VI) 时再加入 $\text{Fe(NH}_2\text{SO}_3)_2$ 使 Np(VI) 还原到 Np(IV) 而被络合洗脱。

从实验 8 可以看出: 在洗脱 Np(V) 和 Np(IV) 的条件下, Np(VI) 略有解吸, 即在 Np(VI) 主峰出现前, Np(VI) 已有小部分被解吸, 出现一个以 Np(V) 峰值位置为起点并与 Np(VI) 峰相连的一个“平台”, 这可能是 Np(VI) 被 TIOP-硅胶柱还原到不被萃取的 Np(V) 而解吸之故, 为了使“平台”尽可能地降低, 在实验前, 先用 $1 \text{ M HNO}_3 + 0.1 \text{ M KBrO}_3$ 溶液 5—10 毫升氧化柱子, 以除去柱子上所存在的还原性物质, 接着用大量水将柱子洗到中性, 但这样的处理对“平台”的降低没有明显的效果, 所以后来只对新柱子进行一次氧化处理, 以后实验中不再氧化, 所得结果与前者是相同的, 但都没有解决 Np(VI) 的还原问题, 为了降低“平台”, 在洗脱 Np(IV) 时加入 KBrO_3 , 实验 9 的结果表明“平台”从 5.3% 降到了 1.5%。从初步结果来看这个方法是可行的, 因为 $3 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M KBrO}_3$ 基本上不会使 Np(IV) 氧化到 Np(VI) , 而 Np(VI) 的还原现象却是减少了。实验 1—9 都是在柱子未用黑布包的条件下进行的; 实验 1—7 的料液中所含 Np(VI)\% 很低, 所以即使有光的影响也不显著; 实验 8、9 的料液是不含铀的镥溶液。

3. 不含铀的 Np(IV) 、 Np(V) 、 Np(VI) - HNO_3 溶液的色层柱实验 开始时用 1.5 M HNO_3 (或 2.5 、 3 M HNO_3) 洗脱 Np(V) , 后来发现一开始就用 4 M HNO_3 洗脱 Np(V) ,

能使 Np(IV) 与 Np(V) 分离得好些, 所以后来全部实验都改用 4 M HNO₃ 洗脱 Np(V)。

表 3 是用不同比例的混合价态溶液在柱上的分离实验, 这些结果说明 Np(IV)、Np(V) 和 Np(VI) 得到了完全的分 离(见图 6)。表 3 的实验 1—4 是同一份溶液、同一天在同一根柱上进行的四次实验, 实验 5—7 是用同一份溶液在三根柱上做的实验, 实验 8—9 是同一份 ²³⁷Np 溶液在同一根柱上做的平行实验, 由表中数据可见这几次实验结果的重复性都较好。

表 3 Np(IV) Np(V) 和 Np(VI) 在 TIOP-硅胶柱上的分离实验
柱子尺寸均为: φ4×300 毫米。

实验 序号	上柱 ²³⁷ Np量, 微克		Np(IV)%			Np(V)%			Np(VI)%			备 注
	色层法	库仑法	色层法	库仑法	萃取法	色层法	库仑法	萃取法	色层法	库仑法	萃取法	
1	2.5		40.1			15.6			44.3			实验 1—4 的平均值 (%) : Np(IV)=39.58±0.027, Np(V)=16.28±0.42, Np(VI)=44.15±0.54。
2	2.5		39.4			15.9			44.7			
3	2.5		39.9			17.5			42.6			
4	2.5		38.9			16.1			45.0			
5	8.0		30.9			11.4			57.7			实验 8—9 的料液为离子交换纯化过的 ²³⁷ Np经氢氧化物沉淀, 用 2 M HNO ₃ 溶解, 放置半年后备用。
6	8.0		28.0			13.5			58.5			
7	8.0		29.7			15.3			55.0			
8	65		1.6			76.9			21.5			实验 10—12 的料液为经离子交换纯化的 ²³⁷ Np(含 0.35 N HNO ₃) + 浓 HNO ₃ 配成 12 M HNO ₃ -Np 溶液, 放置四个月后使用。实验 8—12 用的是纯 ²³⁷ Np, 未加 ²³⁹ Np
9	65		1.7			76.7			21.6			
10	78	1200	21.2	20.2		2.6	2.7		76.2	77.1		
11	78		20.5			2.0			77.5			
12	78	1200	19.5	19.2	19.2	1.9	2.3	6.2	78.6	78.5	74.7	

由于铈的不同价态间的反应^[14], 将各单一价态的铈混合后其百分含量与混合前的百分含量可能不相等, 要寻找标准有困难, 所以与控制电位库仑法及萃取法进行了比较^[15], 结果见表 3 中的实验 10—12, 这三次实验是用同一份溶液在同一根柱上进行的, 上柱 ²³⁷Np 量为 78 微克左右, 库仑法分析时, 加入 ²³⁷Np 量为 1200 微克, 结果说明色层法与库仑法的结果符合得较好。从表 3 还可以看出, 色层法与萃取法的结果也基本一致。

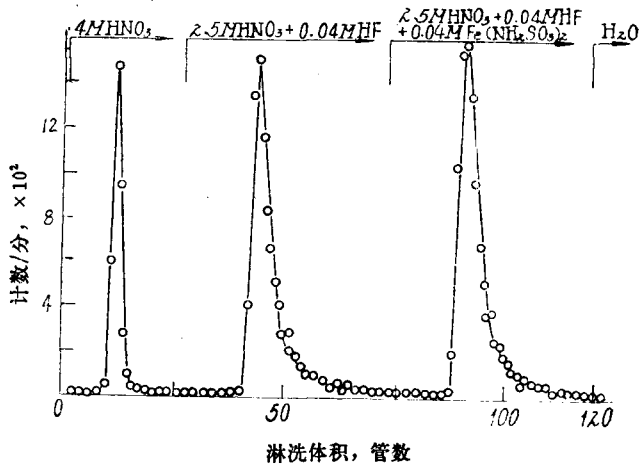


图 6 表 3 实验 1 的淋洗曲线
柱尺寸: φ4×300 mm; 每管 0.17 毫升。

4. 含铈的 Np(IV)、Np(V)、Np(VI)-HNO₃ 溶液的色层柱实验 含铈的铈溶液的价态分析结果见表 4。用同一份溶液分别由两人各做两根柱, 实验是在同一天进行的, 结果见表 4 的实验 1—4, 结果说明四根柱子间的重复性较好。又在三根柱上用同一份溶液做了五次实验(实验 5—9), 数据的重复性也较好。这部分实验也与萃取法进行了比较, 见实验 10—11, 二者基本上一致。

表 4 U-Np(IV)、Np(V)、Np(VI)-HNO₃ 在 TIOP-硅胶柱上的分离实验

实验序号	上柱 ²³⁷ Np量, 微克	上柱U量, 毫克	Np(IV)%		Np(V)%		Np(VI)%		备注
			色层法	萃取法*	色层法	萃取法	色层法	萃取法	
1	20	58	34.8		30.1		35.1		实验 1—4 平均值(%): Np(IV)=34.83±1.22 Np(V)=27.2±1.03 Np(VI)=37.98±1.30
2	20	58	31.4		27.2		41.4		
3	20	58	36.2		29.0		37.8		
4	20	58	36.9		25.5		37.6		
5	8.0	46	29.7		22.0		48.3		
6	8.0	46	26.3		20.8		52.9		
7	8.0	46	30.2		19.1		50.7		
8	8.0	46	30.2		20.3		49.0		
9	8.0	46	30.4		20.2		49.4		
10	6.0	46	17.6	12.0	44.4	48.2	37.0	33.6	
11	6.0	46	16.0	16.0	56.7	55.7	27.3	28.7	

* TTA 萃取法分析 Np(IV) 时离心管包黑纸; TBP 萃取法分析 Np(IV)+Np(VI), 通过计算得出结果。分相在红灯下进行。

表 5 Np(IV)、Np(V)、Np(VI)-HNO₃, U-Np(IV)、Np(V)、Np(VI)-HNO₃ 在 60% TIOP-萃淋树脂柱上的分离实验

柱尺寸: $\phi 4 \times 300$ 毫米, 萃淋树脂粒度 260—325 目以上。

实验序号	上柱 ²³⁷ Np量, 微克	上柱U量, 毫克	Np(IV)%	Np(V)%	Np(VI)%
1	16	0	34.8	21.7	43.5
2	16	0	35.3	21.7	43.6
3	12	69	34.9	33.8	31.3
4	12	69	34.5	30.0	35.5

5. 含铀和不含铀的 Np(IV)、Np(V)、Np(VI)-HNO₃ 溶液在 TIOP-萃淋树脂柱上的分离* 我们对铀在 60% TIOP-萃淋树脂(由北京铀矿选冶研究所提供)柱上的分离作了初步的尝试。在实验时除了把硅胶柱改为萃淋树脂柱外, 其他条件都不变。这部分实验柱子均用黑纸包, 共做了四次, 两次料液中不含铀, 两次含铀, 结果见表 5。平行实验之间的重复性较好。说明 TIOP-萃淋树脂柱也能定量分离 Np(IV)、Np(V)、Np(VI)。与硅胶柱相比, 萃淋树脂的优点是洗脱峰较陡, TIOP 流失少, 因此柱子使用的寿命长, 但由于合成方面存在一些问题, 使萃淋树脂的粒度比所要求的粒度要小些, 这样树脂粒度大小不均匀, 但对结果影响不大。

四、结 论

1. 由实验结果可以看出, 以 TIOP 作固定相和 HNO₃ 为流动相的萃取色层法, 可获得各种价态铀的完全的分离, 但必须用黑纸将柱子包好后并在尽可能暗的条件下进行。在含铀的条件下, 更应如此。

2. 用同一根柱子分析铀-硝酸溶液中铀的价态和用四根柱子分析铀-铀-硝酸溶液中铀的价态时结果都较重复。

3. TIOP-萃淋树脂代替 TIOP-硅胶进行价态分析时也能定量分离 Np(IV)、Np(V) 和 Np(VI)。

五、推 荐 程 序

1. 在已装好的色层柱上加入 5—10 毫升 0.1 M KBrO_3 -1 M HNO_3 溶液氧化柱子并放置过夜,然后用 H_2O 洗到无 KBrO_3 为止,再加入 4 M HNO_3 (煮沸过) 5—10 毫升使柱子酸度平衡。

2. 吸取 0.1—0.4 毫升料液通过柱子,流速为 3.2—5.8 毫升/厘米²·分,然后用几滴 4 M HNO_3 (煮沸过)洗柱壁顶部 2—3 次,料液一上柱就将流出液全部收集在 γ 测量管(或不锈钢小盘内)内,每管 4、8 或 16 滴。

3. 加入 4 M HNO_3 4.5 毫升(包括上柱洗柱壁的几滴 HNO_3 在内)洗脱 Np(V)。

4. 加入 2.5 M HNO_3 +0.04 M HF 8 毫升洗脱 Np(IV)。

5. 加入 2.5 M HNO_3 +0.04 M HF+0.04 M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 溶液 8 毫升洗脱 Np(VI)。

6. 加入 H_2O 洗 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 。

7. 以每管中的单位时间内的放射性计数对管数作图,由 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)峰面积下的计数/分算出 Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)的百分含量。

参 考 文 献

- [1] B. A. 米哈依洛夫, 铈的分析化学, 原子能出版社, p. 158—230, 1978.
- [2] 《铈的分析》翻译小组, 铈的分析, 原子能出版社, p. 19—24, 1974.
- [3] N. Srinivasar et al., *J. Radioanal. Chem.*, **8**, 223 (1971).
- [4] 孙素元, 原子能科学技术, **4**, 466 (1979).
- [5] H. Eschrich, *Z. Anal. Chem.*, **226**, 100 (1967).
- [6] V. N. Ushalski et al., *Radiokhimiya*, **14**, 892 (1972).
- [7] D. N. Cvjeticanin et al., *J. Chromatogr.*, **103**, 305 (1975).
- [8] K. Alcock, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, Part 1, 39 (1956).
- [9] 陈云东等, 反相分配色层-阴离子交换法同时分离和测定 Np(IV)、Np(V) 和 Np(VI), 原子能科学技术, 待发表。
- [10] E. Zebroski and R. C. Feber, KAPL-89 (1975).
- [11] 蒋法顺等, 铈的回收和纯化 II. 阴离子交换法浓集和纯化铈, 原成 [73]-014 (1973).
- [12] 胡怀忠等, 原子能科学技术, **2**, 189 (1975).
- [13] W. Bähr, KFK-797(1972).
- [14] J. C. Hindman. Proc. 2nd Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol.28, p. 349, 1958.
- [15] 张清轩等, 用控制电位库仑法分离 Np(IV)、Np(V) 和 Np(VI), 待发表。

(编辑部收到日期: 1982年3月18日)