

原成[78]-005

内 部

科学技术成果报告

氨基磺酸亚铁的稳定性

张 琴 芬

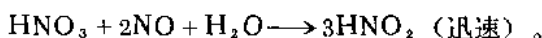
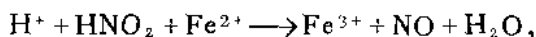
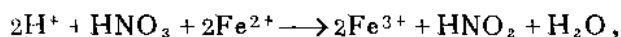
中国科学院原子能研究所

一九七八年一月

氨基磺酸亚铁的稳定性

前 言

在核燃料后处理中,氨基磺酸亚铁(FeSA_2)是广泛应用于控制铈、钚价态的还原剂,它在硝酸溶液中的主要反应为^[1]:



在温度和酸度较低时,第一个氧化反应占优势,由于氨基磺酸的存在,减少了溶液中的 HNO_2 浓度,从而阻止了 HNO_2 氧化亚铁的反应。

亚铁的氧化速率是与酸度、温度、 FeSA_2 浓度和自由的氨基磺酸浓度有关,增加酸度、升高温度以及降低 FeSA_2 和氨基磺酸的浓度,都能使亚铁的氧化速度加快。因此,配制的 FeSA_2 在低酸低温下易于保存,分解得慢。

在用离子交换法从辐照过的 ^{237}Np 中回收 ^{238}Pu 时,常用以肼稳定的 FeSA_2 为还原剂,使溶液中的铈、钚分别保持在 Np(IV) 和 Pu(III) 。在 55°C 下加热该溶液半小时,使 Fe^{2+} 氧化到 Fe^{3+} 。钚由 Pu(III) 氧化到 Pu(IV) ,而铈的价态不变,仍为 Np(IV) ,从而用阴离子交换树脂实现 Pu 、 Np 共去污,随后经还原洗涤(使钚还原为三价)而达到 Pu 、 Np 的分离^[2]。

本工作目的是测定制备好的 FeSA_2 的硝酸溶液的稳定性,以及研究温度和时间对离子交换工艺冷料液中 FeSA_2 的稳定性影响,为从辐照后的 ^{237}Np 靶元件中回收 ^{238}Pu ,提供有效而方便地使用 FeSA_2 的控制条件,也可供实验室使用 FeSA_2 时参考。

实 验 部 分

1. 试 剂 配 制

1M 氨基磺酸亚铁 称2.8克还原铁粉(二级试剂)置于过量10%的氨基磺酸(11克)的0.1N HNO_3 溶液中,放置过夜,过滤除去剩余物,滤液用0.1N HNO_3 稀释至50毫升即得1M FeSA_2 ,密闭于棕色瓶中保存。

5M 硝酸肼溶液 将 $\sim 10\text{M}$ 水合联氨(取一定量稀释后,用甲基橙作指示剂,0.5N HCl 标定^[3])与等克分子浓度的硝酸等体积混合,得 $\sim 5\text{M}$ 硝酸肼溶液(混合

时放出大量热量)。

0.02M EDTA 滴定液 准确称取7.445克EDTA二钠盐溶于1升水中,在pH5-6时二甲酚橙作指示剂,用基准锌溶液予以标定,更低浓度的EDTA溶液用水稀释即可。

10% 磺基水杨酸 称取10克磺基水杨酸溶于100毫升水中。

其他 2M 氯乙酸溶液; 0.1N HNO₃; 去离子水。

2. 铁的分析测定^[4]

在pH=1.5-2.5时,以磺基水杨酸为指示剂,在50-60°C下用EDTA滴定Fe³⁺。操作步骤是取一定体积的含Fe³⁺分析液,加到100毫升予热的0.1N HNO₃中,加10毫升2M 氯乙酸,1毫升10%磺基水杨酸,用EDTA滴定Fe³⁺从紫红色到无色或黄色。测定总铁量时,先在分析液中加入1-2滴30% H₂O₂溶液,将Fe²⁺氧化到Fe³⁺,在电炉上加热除去剩余的H₂O₂,再按上法分析测定。

在测定工艺料液中的Fe³⁺时,由于工艺料液中含HNO₃浓度较高,需用水稀释到使溶液酸度在~0.1N时,才能加氯乙酸,保持滴定液的pH在1.5-2.5范围内,因此一般取含5-7.5N的工艺料液1-2毫升,加到100毫升热水中,将酸稀释,然后再加10毫升2M 氯乙酸及1毫升10%磺基水杨酸,用EDTA滴定。

对于要测定Fe³⁺-Fe²⁺的浓酸溶液中的Fe³⁺时,在调节溶液的pH值时,只能用水稀释以降低酸度到允许值,而不能直接用碱中和其中的酸,因为在中和过程中,很可能有部分的Fe²⁺氧化到Fe³⁺,使分析结果偏高。

分析结果按下式计算:

$$M_{Fe^{3+}} = \frac{M_{EDTA} \cdot V_{EDTA}}{V_{Fe}},$$

$M_{Fe^{3+}}$ 和 M_{EDTA} 分别为Fe³⁺和EDTA的克分子浓度, V_{Fe} 和 V_{EDTA} 分别为Fe分析液和EDTA滴定液的体积。

3. 操作方法

模拟热试验的氧化条件,应用热试验的玻璃调料装置(200毫升),在密闭的调料器中将被测液加热氧化。

方法:用超级恒温槽的循环水保持调料器夹套中的水温恒定在所需的温度上,调料器上部有一冷凝装置,供蒸发出来的蒸汽冷凝回流用,侧壁有一温度计孔,同时作取样用,当调料器已达到所需温度后,加入被测试液25-30毫升,进行加热氧化。

调料器除取样时打开瓶口外,其余时间均用橡皮塞塞住各瓶口。

料液配置时,先将酸度配至接近工艺料液的酸度,然后加入硝酸胍,最后加氨基磺酸亚铁(此溶液在每次实验前新配制)。

4. 实验结果

(1) 氨基磺酸亚铁在稀硝酸溶液中的稳定性。

本实验研究了在稀酸溶液中亚铁料液在两种不同温度下放置时间对稳定性的影响,

结果见表1和表2。

表1 室温下料液放置时间对稳定性的影响

料液: $0.98M FeSA_2-0.3NHNO_3$;

EDTA浓度: $0.01M$;

温度: 室温

放置时间, 天	取样体积, 毫升	耗EDTA, $\bar{V}$, 毫升	$[Fe^{2+}]$ $\times 10^{-2}, M$	Fe^{3+} , %	注
0	3	2.14	0.71	0.72	27°C
2	2	1.60	0.80	0.83	
4	2	1.78	0.89	0.92	
10	2	2.56	1.28	1.32	
15	1	1.75	1.75	1.80	25°C
17	2	4.03	2.01	2.07	22°C
28	1	3.50	3.50	3.60	
32	1	4.05	4.05	4.15	

* $\bar{V}$: 用EDTA滴定所消耗的体积, 两次分析的平均值, 以下同

上述 $FeSA_2$ 是已经在冰冷藏瓶中放置14天后取出的料液。

表2 45°C下料液放置时间对稳定性的影响

料液: $0.98M FeSA_2-0.1NHNO_3$; EDTA浓度:

$0.01M$; 温度: 45°C; 取样体积: 2毫升。

时间, 小时	耗EDTA, $\bar{V}$, 毫升	Fe^{2+} , $\times 10^{-2} M$	Fe^{3+} , %
—	0.68	0.34	0.35
0.5	0.82	0.41	0.42
1.5	0.86	0.43	0.44
2.5	1.03	0.52	0.53
6.5	1.40	0.70	0.72
9.0	1.70	0.85	0.87

表1中, 室温下 $\sim 1M FeSA_2$ 在 $0.3NHNO_3$ 中经两天后, Fe^{3+} 增加了 $\sim 0.09\%$, 相对于表2中45°C下放置9小时后的数据, 虽然料液中酸度仅为 $0.1NHNO_3$, 但 Fe^{3+} 含量却增加了 0.87% 。因此, 为了降低存放过程中 Fe^{2+} 的氧化, 低温保存是极为有利的。

(2) 离子交换工艺冷料液中 $FeSA_2$ 的稳定性

以下研究了三种离子交换料液在不同温度下随放置时间的影响, 结果列于表3、表4和表5。

由表3及表4可见, 温度升高, Fe^{2+} 氧化加速, 放置时间延长, Fe^{2+} 的氧化也增加, 在65°C以上, 两种溶液放置50分钟, 都有90%以上的 Fe^{2+} 被氧化。在同样温度

下, $5N\text{HNO}_3-1M\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的料液与 $7.5N\text{HNO}_3$ 的料液 (含有同样浓度的 FeSA_2 和 $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) 氧化速度相近, 但后者稍高。

对 $5.7N\text{HNO}_3$ 的 Fe^{2+} 料液, 希望其中的 Fe^{2+} 氧化得愈少愈好, 所以放置温度宜低, 表 5 表示, 同样的料液在 35°C 下 2 小时后 Fe^{3+} 含量就能达到 18°C 下放置 22 小时后的量。

表 3 在 $5N\text{HNO}_3-1M\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 料液中, 三种不同温度下 Fe^{3+} 浓度随放置时间的变化
料液: $5N\text{HNO}_3-1M\text{Al}(\text{NO}_3)_3-0.05M\text{FeSA}_2-0.05M\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 1 毫升, EDTA 浓度: $0.00932M$

反应温度, 放置时间,		耗 EDTA,	Fe^{3+} ,
$^\circ\text{C}$	分	毫升	%
55°C	10	1.41	29.8
	20	2.33	49.2
	30	2.89	61.0
	40	3.01	63.6
	50	3.53	74.5
	—	4.74*	100
65°C	10	2.79	56.5
	20	3.58	72.8
	30	3.74	76.0
	40	4.27	87.0
	—	4.92*	100
75°C	10	3.56	73.2
	20	4.22	86.6
	30	4.41	91.0
	50	4.61	95
	—	4.86*	100

* 样品用 H_2O_2 将 Fe^{2+} 全部氧化到 Fe^{3+} 后测得的, 以下同。

表 4 在 $7.5N\text{HNO}_3$ 的料液中, 三种不同温度下 Fe^{3+} 浓度随放置时间的变化
料液: $7.5N\text{HNO}_3-0.05M\text{FeSA}_2-0.05M\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 1 毫升, EDTA 浓度: $0.00932M$

反应温度,放置时间,耗EDTA,Fe ³⁺ ,			
°C	分	毫升	%
55°C	10	1.49	32
	20	2.42	52
	30	2.94	63
	40	3.40	73
	50	3.56	76.5
	—	4.66	100
65°C	10	2.69	59.5
	20	3.39	75
	30	3.82	84.5
	40	4.07	90
	50	4.18	92.6
	—	4.51	100
75°C	10	3.75	83.5
	20	3.98	89.5
	30	4.10	91.4
	40	4.28	95.5
	50	4.49	96
	—		100

表5 在5.7 $NHNO_3$ 的料液中 Fe^{3+} 浓度在不同温度下随放置时间的变化

料液, 5.7 $NHNO_3$ -0.05 $MFeSA_2$ -0.05 $MN_2H_5NO_3$.

温度, °C	放置时间, 小时:分	取样体积, 毫 升	[EDTA], M	耗EDTA, 毫 升	[Fe^{3+}] $\times 10^{-3}M$	Fe^{3+} , %
18°C	0:30	8	0.004977	0.29	0.48	1.05
	2:45	8	"	0.81	1.34	2.94
	4:15	8	"	1.03	1.71	3.76
	5:00	8	"	1.19	1.97	4.32
	6:00	8	"	1.48	2.46	5.40
	22:00	8	"	4.08	6.78	14.9
	30:00	2	0.00932	1.95	9.10	20
	46:30	2	"	2.83	13.2	29
	53:30	2	"	3.11	14.1	31
	—	1	"	4.89	45.6	100
35°C	0:10	2	0.00932	0.39	0.97	2.13
	0:30	2	"	0.89	2.20	4.84
	1:00	2	"	1.40	3.48	7.65
	1:15	2	"	1.82	4.52	9.54
	1:30	2	"	2.10	5.22	11.5
	2:00	2	"	2.56	6.36	14.0
	2:30	2	"	3.28	8.15	17.9
	3:00	2	"	3.96	9.85	21.6
	3:30	2	"	4.28	10.7	23.6
	—	1	0.01	4.50	45.5	100

结 果 讨 论

1. 在低酸度时, 1 M 氨基磺酸亚铁在室温下, 密闭避光保存一个月, Fe^{3+} 含量 $\sim 1\%$, 半个月內仅有2%的 Fe^{2+} 氧化到 Fe^{3+} , 因此配制一批 $FeSA_2$ 的稀硝酸溶液可供多次使用, 不必在使用前临时配制。

2. 铈元件的硝酸溶解液, 用 $FeSA_2$ 和 $N_2H_5NO_3$ 调料, 进入一循环离子交换柱的冷料液, 其组分为5 $NHNO_3$ -1 $MAI(NO_3)_3$ -0.05 $MFeSA_2$ -0.05 $MN_2H_5NO_3$, 在55°C下加热30分钟后有61%的 Fe^{2+} 氧化到 Fe^{3+} , 在65°C及75°C下加热30分钟, 则分别有76%及91%的 Fe^{2+} 被氧化。

二循环离子交换进料液调料后, 其组分为7.5 $NHNO_3$ -0.05 $MFeSA_2$ -0.05 $MN_2H_5NO_3$ 的溶液, 在55°C下加热30分钟有63%的 Fe^{2+} 被氧化, 在65°C及75°C下加

热 30 分钟则分别有 85% 和 91% 的 Fe^{2+} 被氧化, 此结果比 $5\text{N HNO}_3-1\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ 的料液在相同条件下得到的结果稍高。

3. 在 $^{237}\text{Np}-^{238}\text{Pu}$ 分离循环中, 组分为 $5.7\text{N HNO}_3-0.05\text{M FeSA}_2-0.05\text{M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 的还原洗涤液, 在 35°C 下具有较高的氧化率, 放置 2 小时 Fe^{3+} 含量就达 14%, 而在 18°C 下放置 6 小时, Fe^{3+} 含量仅为 5.4%, 放 22 小时 Fe^{3+} 含量才达 15%, 文献^[2]指出, 在 23°C , $6\text{N HNO}_3-0.05\text{M FeSA}_2-0.05\text{N N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 溶液 8 个小时内大约有 10% 的 Fe^{2+} 被氧化, 因此, 在离子交换过程中使用这一还原洗涤液时, 必须充分注意控制此溶液的放置时间和温度, 以保证对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 有效的还原洗脱。

参 考 文 献

- [1] E.K.Dukes et al., USAEC DP-871 (1964) .
- [2] G.A.Burney, *Ind.Eng.Chem., Process Design Develop.*, 3, 328 (1964) .
- [3] L.F.Audrieth et al., *The Chemistry of Hydrazine*, New York, Wiley, 1951, P.155-157.
- [4] 杨德俊编著, 络合滴定的理论和应用, 国防工业出版社, 1965年, 第188, 383页。