

氟化镧法分别测定Pu(III, IV) 和Pu(V, VI)的含率

林漳基 谈炳美

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文研究了在HNO₃体系中以K₂Cr₂O₇为支持氧化剂,用氟化镧载带法分别测定Pu(III, IV)和Pu(V, VI)含率的条件,提出了具体的分析程序以及某些杂质产生干扰的浓度范围。

关键词 Pu, 价态, 氟化镧。

一、前言

在铀的生产和科学研究中,经常需要测定溶液中各种价态铀的含率,而分别测定Pu(III, IV)和Pu(V, VI)的含率,则又是最常遇到的测定要求之一。

测定Pu(III, IV)和Pu(V, VI)含率的方法,在常量的情况下,一般可用分光光度法(它可以测定各个价态铀的含率),这也是成熟的方法;在微量的情况下,一般是先经分离而后进行放射性强度测量来定量的。氟化镧载带法、碘酸钪载带法等^[1]可以用来分离Pu(III, IV)和Pu(V, VI),而纸上色层法^[2]和反相分配色层法^[3]则可将各个价态分离,当然也可以达到上述分离测定的目的。

用得最早而又广泛的是氟化镧载带法。氟化镧分析法的基本原理是:在一定的条件下,使Pu(III, IV)被氟化镧定量载带下来,而Pu(V, VI)又能定量地留在清液中,这样就可以将Pu(III, IV)和Pu(V, VI)分开。当分别测定了固相和液相中铀量(测放射性)后,或者测定了固相的放射性和总放射性(用一般测定总铀量的氟化镧方法^[4])后,就可以计算出它们的含率。

这当中有两个关键问题,其一是如何减少Pu(V, VI)被氟化镧吸附载带的量,另一是在分析过程中如何防止Pu(VI)被还原。Pu(VI)被还原的原因,一般认为是由于氟离子的存在,改变了Pu(VI)-Pu(IV)对的电位,从而使得Pu(VI)易被溶液中少量还原性杂质所还原。

因此,在美国所使用的标准程序中,是以加入一定量的UO₂(NO₃)₂, H₂SO₄, K₂Cr₂O₇混合溶液*的办法来解决这些问题的。在这里, K₂Cr₂O₇是作为支持氧化剂来防止高价铀被

1989年11月10日收到。

* 取样于分析试管中,加入1ml 0.05mol/l UO₂(NO₃)₂+0.25mol/l H₂SO₄+0.033mol/l K₂Cr₂O₇溶液,然后按氟化镧沉淀分离程序进行操作,此程序称为“伯克利(Berkeley)技术”。

还原。当然采用其他合适的支持氧化剂也可以,例如溴酸钾^[6]。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 可能是作为Pu(VI)的反载体,以减少Pu(VI)被氟化铈所携带,Walton^[7]曾指出这种可能。

上述程序的缺点也就是由于额外引进 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 H_2SO_4 ,并给废液处理和贮存带来麻烦和困难。

本文通过实验,确证了以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为支持氧化剂,在较高的酸度(2—3 mol/l HNO_3)下,氟化铈法不单适用于纯铈溶液的分析,而且当一些其他介质和杂质元素存在时也可以应用。为分析方便起见,沉淀剂(HF)改用 NH_4F 。这种改变在测定总铈量的氟化铈分析程序上已有先例^[8]。

二、实验部分

1.试剂 Pu(VI)溶液:含1 mol/l HNO_3 ,铈浓度1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,6价铈含率在99%左右(TTA萃取检验)。

Pu(IV)溶液:含1 mol/l HNO_3 ,铈浓度0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$,4价铈含率在99.7%以上(离子交换色层检验)。

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液:含0.5 mol/l HNO_3 ,铈浓度2 mg/ml。

NH_4F 溶液:浓度12.5% (重量/体积),使用时用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 处理至黄色不褪。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液:浓度10 mg/ml。

HNO_3 溶液:5, 0.5, 0.25 mol/l。

2.设备 离心机,使用转速3000转/分;刻度离心试管,5 ml;尖嘴滴管,移清液和移沉淀分开使用;尖头玻璃棒,直径2—3 mm,长13—15 cm;不锈钢平底带边圆盘;底面积2 cm^2 ; α -闪烁计数装置;红外灯;电炉。

3.分离测定程序 (1)在离心试管中配好所需的溶液,体积为1 ml,其中含有0.3 mg铈,所需浓度的 HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,其他介质(或杂质)和铈(除做铈量影响外,一般总铈量为0.1或0.2 μg);(2)搅匀后,加入4滴 NH_4F 溶液,彻底搅拌混合;(3)放置20 min,熟化沉淀;(4)离心5 min;(5)移去清液(留0.05 ml以避免沉淀损失);(6)彻底搅碎沉淀后,加入2滴 NH_4F ,续加0.5 mol/l HNO_3 至1 ml,彻底搅拌洗涤;(7)离心5 min;(8)重复(5)—(7)步骤(不同点为洗涤改为1滴 NH_4F 和0.25 mol/l HNO_3);(9)移去清液(仍留0.05 ml);(10)用滴管将沉淀搅成浆状后,小心移入不锈钢小盘(事先涂有有机涂料环),分别以2滴,2滴,1滴蒸馏水洗试管,洗液并入小盘;(11)在小盘浆液中加入2滴浓氨水(防止腐蚀);(12)在红外灯下烘干;(13)在电炉石棉网上灼烧10 min;(14)在 α 闪烁计数装置上测量放射性。

三、实验结果及讨论

1. HNO_3 浓度和支持氧化剂($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)浓度对Pu(IV)和Pu(VI)载带的影响*

*考虑到支持氧化剂是必要的,Pu(III),Pu(V)将分别快速氧化为Pu(IV),Pu(VI),因此,在本文研究可不必考虑Pu(III),Pu(V)的行为。

沉淀前溶液的调配：先在离心管中加入0.3mg钼（以硝酸钼溶液形式加入），计算量的 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 稀释至0.9ml，搅匀后，加入0.100ml钚溶液（相当于 $\text{Pu}(\text{VI})$ 0.1 μg 或 $\text{Pu}(\text{IV})$ 0.08 μg ）。表1、2中所列 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度即为此时的浓度。进行对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的影响的实验时，该溶液调制后放置20min再进行氟化钼沉淀。目的在于强化影响的效果。

表1 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度对 $\text{Pu}(\text{VI})$ 载带率(%)的影响

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mg/ml	HNO_3 , mol/l				
	0.20	0.50	1.0	2.0	4.0
0**	30 $\pm$ 2		3.5 $\pm$ 0.5	3.0 $\pm$ 0.8	2.4 $\pm$ 0.7
0.1				1.1 $\pm$ 0.1	
0.2			2.3 $\pm$ 0.2		
0.5				1.2 $\pm$ 0.1	
1.0				1.1 $\pm$ 0.2	
2.0		6.0 $\pm$ 0.8	1.8 $\pm$ 0.2	1.2 $\pm$ 0.2	1.1 $\pm$ 0.1

• 误差表示系取平均值之标准误差乘以不可靠度5% ($P=0.05$) 之 t 值。 t 值由 t 表查得。以后各表皆同。

• • 这里虽不加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，但 NH_4F 仍是用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 处理过的，表2同。

表2 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 载带率(%)的影响

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mg/ml	HNO_3 , mol/l			
	0.2	1.0	2.0	4.0
0	98 $\pm$ 2	99 $\pm$ 2	100 $\pm$ 1	100 $\pm$ 2
2.0	97 $\pm$ 1	99 $\pm$ 2	99 $\pm$ 3	98 $\pm$ 2

由表1可以看到， $\text{Pu}(\text{VI})$ 的载带率随着 HNO_3 浓度的提高而减少，在低酸度部分变化激烈，而在高酸度部分变化缓慢。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的加入（这里顺便指出，单用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 处理 NH_4F 是不够的）能进一步减少 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的载带率。但是，从表1可以清楚地看到， HNO_3 浓度在2mol/l以下时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度变化对 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的载带率是有影响的，但当酸度大于2mol/l时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度变化则几乎无影响。总之，酸度在2—4mol/l（甚至更高）时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度0.1—0.2mg/ml（甚至更高）间， $\text{Pu}(\text{VI})$ 的载带率达到一最小而几乎恒定之值。

由于所用的 $\text{Pu}(\text{VI})$ 还不是绝对纯的。因此，在上述 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度的范围内纯 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的载带率问题在后面还要讨论。

从表2可以看到，提高 HNO_3 浓度，或者在较高 HNO_3 浓度下加有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，都不影响 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的载带完全度。这说明 $\text{Pu}(\text{IV})$ 没有被氧化。但是，在低酸度（0.2mol/l HNO_3 ）和有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 存在时，则发现 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的载带率似乎偏低，这可能是在低浓度 HNO_3 时， $\text{Pu}(\text{IV})$ 与 NO_3^- 不形成较稳定络合物，而被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化的缘故。这一点可以通过实验加以确定。

综上所述，保持 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度在0.1—2mg/ml（再高一些或低一些可能仍然可取）， HNO_3 浓度在2—3mol/l可以保证既不氧化 $\text{Pu}(\text{IV})$ ，又能使 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的吸附载带达最小

值。酸度再高对Pu (IV) 的氧化, Pu (VI) 的载带虽无显著影响, 但所形成的氟化钼沉淀的粒子过细, 沉淀过于紧密, 不利于洗涤。

2. Pu (VI) 的载带率问题 表3列出了Pu (VI) 储液经过补充氧化后钚的载带率。补充氧化是在 0.3mol/l HNO_3 和 $7\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的条件下用沸水加热进行的。表3结果表明, 补充氧化使Pu (VI) 载带率由1.2%降低到0.4%。由此可知, 原来的Pu (VI) 储液中含有1%左右的Pu (IV)。这与用TTA检定的结果基本一致。

表3 Pu (VI) 储液经过补充氧化后Pu的载带率
沉淀条件: 2mol/l HNO_3 , $2\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $0.10\mu\text{gPu(VI)}$ 。

补充氧化时间, min	0	45	90
载带率, %	1.2 ± 0.2	0.42 ± 0.09	0.40 ± 0.05

考虑到Pu (VI) 的载带可能是吸附载带, 则载带率与Pu (VI) 浓度 (对分析时一定体积来说就是Pu (VI) 量) 有关。表4为不同Pu (VI) 量的载带率, 其结果肯定了这一点 (所用的Pu (VI) 溶液仍是未经补充氧化的储液, 其中约有1%的Pu (IV))。结果表明, 当Pu (VI) 浓度大于 $0.1\mu\text{g/ml}$ 时, 载带率少于0.4% (参看表3)。而当Pu (VI) 浓度小于 $0.1\mu\text{g/ml}$ 时, 则Pu (VI) 之载带率随浓度的降低而增加。

表4 不同Pu (VI) 量的载带率
沉淀条件: 2mol/l HNO_3 , $0.5\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

Pu(VI)量*, μg	0.3	0.1	0.05	0.01
载带率, %	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1	2.2 ± 0.4	8.3 ± 1.5

* 分析液1ml中之量。

3. 纯钚溶液的分析 本节想证明不同价态钚在此条件下的分析过程中不会相互转化, 从而进一步确证拟定中的程序之可行。

实验方法的原理是: 一定量Pu (VI) 和Pu (IV) 分别被氟化钼载带的量 (放射性) 之和应等于两者同时 (即混合在一起) 被载带之量 (放射性)。

沉淀条件选用 2mol/l HNO_3 和 $0.5\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 操作程序同前。结果列入表5。

表5 Pu (IV) 与Pu (VI) 分别和混合测定结果的比较

0.08 μg Pu(IV)单独 载带的放射性, 计数*	不同量Pu(VI)单独载带的放射性		0.08 μg Pu(IV)与不同量 (与左行相应) Pu(VI)混合 载带的放射性, 计数*
	μg	计 数*	
$(109 \pm 3) \times 100$	0.3	$(3.9 \pm 0.3) \times 100$	$(112 \pm 2) \times 100$
	0.1	$(1.6 \pm 0.2) \times 100$	$(111 \pm 2) \times 100$
	0.05	$(1.2 \pm 0.2) \times 100$	$(110 \pm 2) \times 100$

* 为4min测量之计数值。

表5表明, Pu (IV) 与Pu (VI) 单独测定的放射性和混合测定的值很好地符合, 这就肯定了, 在分析过程中不同价态钚之间没有发生转化。从而也说明此方法可以用来分析钚溶液中不同价态钚的含率。

4. 其他物质存在的影响 为进一步了解上述分析方法适用的范围,对一些常遇到的杂质的影响进行了研究。同时作了一些消除影响的试验。

实验方法是:以混合 $0.1\mu\text{gPu}$ (VI) 和 $0.08\mu\text{gPu}$ (IV) 在没有其他杂质存在下所测得之放射性为100% (取6个测定值之平均值)*。然后以有各种杂质存在时所测得之放射性与之比较,从而确定是否有影响。实验结果列入表6。

表6 其他介质或杂质元素的存在对分析结果的影响

杂质及其浓度	分析过程中采取的补充措施	测得之相对结果, %
没有其他介质或杂质存在		100±2
HAc, 2mol/l		100±1
HCl 1mol/l		100±2
H ₂ SO ₄ 0.5mol/l		100±1
KNO ₃ , 0.05mol/l		99±2
0.1mol/l		94±1
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 0.14mol/l		99±4
0.28mol/l		94±2
0.28mol/l	沉淀时多加4滴NH ₄ F	100±2
NaNO ₃ , 0.5mol/l		100±1
1mol/l		95±2
1mol/l	第二次洗涤再重复一次	100±2
Cr(NO ₃) ₃ , 0.05mol/l		99±1
0.2mol/l		96±2
0.5mol/l		90±2
0.2mol/l	第一次洗涤再重复一次	96±2
0.2mol/l	加0.25mol/l H ₂ SO ₄ [†]	98±3
0.2mol/l	加0.5mol/l H ₂ SO ₄ [†]	100±2
0.2mol/l	沉淀时多加2滴NH ₄ F	98±3
Fe(NO ₃) ₃ , 0.1mol/l		100±3
0.2mol/l		•
没有杂质存在	沉淀时多加4滴NH ₄ F	102±3

* 6个沉淀值在30—80%之间,不稳定。

结果表明, 2mol/l HAc, 1mol/l HCl, 0.5mol/l H₂SO₄对分析皆无影响。考虑到实际的需要, 没有做更大浓度的影响。

钾离子浓度在0.05mol/l以下, 影响可以忽略。0.1mol/l则有显著的影响, 结果偏低, 这和钾离子对氟化钼法测定总钍量时的影响一致^[10]。

钠离子浓度在0.5mol/l以下没有影响。增加一次洗涤可以消除1mol/l钠离子的影响。

当铀酰离子浓度低于0.14mol/l (即32mg/ml) 时, 影响可以忽略, 高于此浓度则结果偏低。实验表明 (见表6), 沉淀时多加2滴 (0.1ml) NH₄F可以消除0.28mol/l铀的影响。增加NH₄F用量的作用主要是补充由于铀 (与F⁻) 的络合而减少的F⁻。当铀浓度大时, 甚至可以观察到, 如果不增加NH₄F用量则LaF₃沉淀不出来。为进一步证明不是由于增加

• 分析条件为2mol/l HNO₃和0.5mg/ml K₂Cr₂O₇。在其他杂质存在时, 仍保持这一条件。

NH_4F 用量而导致Pu (VI) 载带量的增加从而补偿了Pu (IV) 的损失, 曾做了没有铀存在下增加 NH_4F 用量对载带量的影响实验(见表6最下行)。结果表明, 即使多加4滴(0.2ml) NH_4F 溶液, 铀的载带率似乎也只增加2%左右(也可能是没有影响)。

如果被分析的溶液含有还原剂, 则部分 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 将被还原成 Cr^{3+} 。表6结果表明, 小于 0.05mol/l Cr^{3+} 所产生的影响可以忽略。浓度再高时产生负偏差。加入 $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$ 可以消除 0.2mol/l Cr^{3+} 的影响(见表6)。为避免 Cr^{3+} 的影响, 采用溴酸钾^[6]作支持氧化剂可能是有好处的。

但是在实际分析上, 在最后氟化镧分析(经过分析前的稀释)要遇到 Cr^{3+} 浓度大于 0.50mol/l 或由于加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 而引入大于 0.05mol/l K^+ 的情况是很少的。例如在“伯克利技术”^[6]中也只是加入含有 $0.0033\text{mol/l K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合液1ml就能满足一般分析的需要。

铁离子浓度小于 0.1mol/l 时对分析没有影响, 浓度再高时, 则发现氟化镧沉淀量变小, 结果偏低, 而且不稳定。铁离子的主要来源可能是使用某些亚铁还原剂(如硫酸亚铁, 氨基磺酸亚铁)引入的。但通常不会超过 0.1mol/l , 而且分析前还可能经过稀释。

四、推荐的分析程序

1. 试剂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液: 含 0.5mol/l HNO_3 , 2mg/ml La 。 NH_4F 溶液: 浓度12.5% (重量/体积), 使用前用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 处理至黄色不褪。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$ 混合液: 4mol/l HNO_3 , 0.6mg/ml La , $2\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液: 10% (重量/体积)。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液: $10\text{mg/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。 HNO_3 溶液: $0.5, 0.25, 0.1\text{mol/l}$ 。试剂皆可用三级品。

2. 设备 同实验部分所述。

3. 操作程序 (1) Pu (III, IV) 量的测定: (i) 取样(含铀量 $0.2\text{--}0.5\mu\text{g}$)于离心试管中, 加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$ 混合液 0.5ml 。加入 0.1mol/l HNO_3 稀释至 1ml 。(ii) 按实验部分“分离程序”中(2)以下步骤进行。

(2) 总铀量测定: (i) 取样(含铀 $0.2\text{--}0.5\mu\text{g}$)于试管中, 加入 0.1mol/l HNO_3 至 1ml ; 加3滴 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液, 如果酸度小于 0.3mol/l , 放置 10min , 否则, 放置过夜, 进行还原。(ii) 按实验部分“分离程序”中(2)以下步骤进行。

(3) 计算

$$\text{Pu (III, IV) 含率} = \frac{\text{按程序 (1) 所得放射性} \times \text{程序 (2) 的取样量 (ml)}}{\text{按程序 (2) 所得放射性} \times \text{程序 (1) 的取样量 (ml)}} \times 100\%$$

$$\text{Pu (V, VI) 含率} = 1 - \text{Pu (III, IV) 含率}$$

(4) 说明: 如果程序(1)中所加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不够中和样品的还原剂, 则应另加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 使溶液最终有适量($0.1\text{--}1\text{mg/ml}$) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 存在(可以呈显著黄色为准)。但以所产生的 Cr^{3+} 不超过 0.05mol/l 为限, 否则加入 H_2SO_4 (见结果及讨论第4节)。

五、结 论

研究了在 HNO_3 体系中以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为支持氧化剂时, 用氟化镧法测定Pu (III, IV) 和

Pu (V, VI) 含率的条件, 确定了在较高的酸度 ($2-3\text{mol/l HNO}_3$) 和有适量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 存在下能够得到可靠的结果。

当有 1mol/l HCl , $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$, 2mol/l HAc , 0.05mol/l K^+ , 0.5mol/l Na^+ , $0.14\text{mol/l UO}_2^{2+}$, 0.05mol/l Cr^{3+} 和 0.1mol/l Fe^{3+} 存在时, 对测定没有影响, 同时提出了消除 $0.28\text{mol/l UO}_2^{2+}$, 1mol/l Na^+ , 0.2mol/l Cr^{2+} 影响的方法。

参 考 文 献

- [1] Koshland, D.E., USAEC Report, CN-2041 (1945) .
- [2] Cowan, M.R., *Chem.Ind.* (London) , 2, 1583 (1954) .
- [3] Gwozdz, R.et al., *Nukleonika*, 5(10), 697 (1960) .
- [4] Master Analytical Manual, USAEC Report TID-7015 (Section 2) , Method Nos.231620 (1957) .
- [5] Ibid, Method Nos.231662 (1957) .
- [6] Gilbreath, J.R.et al., USAEC Report, CN-3678 (1946) .
- [7] Walton, G.N.et al., AERE-C/R-2388 (1958) .
- [8] UKAEA PG Report,199(W) (1961) .
- [9] Johnson G.L.et al., USAEC Report,CN-2043 (1945) .

DETERMINATION OF Pu(III, IV) and Pu(V, VI) BY USING LaF_3 COPRECIPITATION METHOD

LIN ZHANGJI TAN BINGMEI

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

ABSTRACT

This paper describes the analytical conditions for the determination of Pu(III, IV) and Pu(V, VI) by using LaF_3 coprecipitation method with supporting oxidizing agent of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in nitric acid solution and presents the analytical procedure. The interfering ions and the measures to eliminate their interference are given in this paper.

Key words Plutonium, Valence state, LaF_3 .