

## 铀系元素铀、镎极谱联合测定的研究

李开华 张心祥 董伟康

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文研究了铀系元素铀、镎的极谱联合测定。在2mol/l HAc+2mol/l NH<sub>4</sub>Ac底液中, U(VI), Np(V)有可逆波, 其半波电位为 U(VI) -0.64V (相对汞电极), Np(V) -0.95V (相对汞电极); 两峰相距0.31V, 可以联合测定。此法可应用于氟化物挥发流程、镎回收工艺流程。还研究了电极反应机理, 其结果符合Nernst方程和Ilkovic方程, 并求得在该底液中电子反应数和扩散系数。

**关键词** 铀, 镎, 极谱。

### 一、引言

关于核工艺流程中, 铀的极谱测定已有很多报道<sup>[1-3]</sup>。作者也在这方面进行了较多的工作<sup>[4-8]</sup>。在中性和弱酸性溶液中  $\text{UO}_2^{2+}$  有3个波,  $E'_{1/2} = -0.15\text{V}$ ,  $E'_{1/2} = -0.8\text{V}$ ,  $E'''_{1/2} = -1.06\text{V}$  (相对饱和甘汞电极)。Stromatt<sup>[7]</sup>, Fulda<sup>[8]</sup>和Milner<sup>[9]</sup>曾用电分析方法测定铀。Hindman和Kritchersky<sup>[10]</sup>报道了Np(IV)-Np(III)电对在氯化物和高氯酸介质中极谱法测定镎, Slee<sup>[11]</sup>等应用方波极谱在EDTA介质中测定Np(IV), Musikas<sup>[12]</sup>用极谱法研究了Np(IV)的硫酸盐络合物。由于Np(VI)-Np(V)电对电位较正, 因此Plock<sup>[13]</sup>研究了镎在玻璃碳电极上的伏安法测定。

在氟化物挥发的工艺流程中, 由于其反应是:  $3\text{NaF} + \text{NpF}_6 \longrightarrow 3\text{NaF} \cdot \text{NpF}_6 + \frac{1}{2}\text{F}_2$ , 可得到较稳定的Np(V), 然后将它转移到稀硝酸溶液中, 并加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 以掩蔽氟, 从而消除了对玻璃仪器、毛细管的腐蚀影响。

在镎的回收工艺溶液中, 镎是四价, 需采用氧化法以保证镎为五价, 铀则为六价。还研究了Np(V)-Np(IV)电对和铀、镎的极谱联合测定, 并对电极反应机理进行了研究。类似工作, 国内外尚未见报道。

### 二、实验

#### 1. 仪器与试剂

(1) PO<sub>4</sub>极谱仪, Radiometer公司出产; 自制小型电解池, 以汞作参比电极。测定溶液的总体积为2.00ml (或1.00ml)。自制恒温系统, 温度在 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1987年4月27日收到。

(2) 铈标准溶液, 由原子能科学研究院提供; 铈标准溶液, 经二次 $\text{H}_2\text{O}_2$ 沉淀, 三次乙醚萃取后, 灼烧成 $\text{U}_3\text{O}_8$ , 以此配成硝酸铈酰溶液, 其铈含量为 $1.00\text{mg/ml}$ 。其它试剂, 用普通方法配制, 均为分析纯。用99.999%的高纯氮气除去溶解在溶液中的氧。

## 2. 操作方法

取 $1\text{ml}$   $4\text{mol/l}$   $\text{NH}_4\text{Ac} + 4\text{mol/l}$   $\text{HAc}$ 于 $2\text{ml}$ 容量瓶中, 分别加入 $0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5\text{ml}$ 标准铈溶液和不同体积的标准铈溶液 ( $600\mu\text{g/ml}$ ), 用二次石英蒸馏器重蒸水稀释至刻度, 然后将溶液转移到电解池中, 通氮气除氧并记录极谱图。

## 三、结果与讨论

### 1. 铈、铈极谱图研究

(1) 铈、铈直流极谱图 在不同浓度  $\text{HAc} + \text{NH}_4\text{Ac}$  中, 铈、铈均有较好的还原峰。在 $2\text{mol/l}$   $\text{HAc} + 2\text{mol/l}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$ 中, 铈、铈有很明晰的峰(图1)。从直流极谱图得知:  $\text{U(VI)}$   $100\mu\text{g/ml}$ ,  $E_{1/2} = -0.64\text{V}$  (相对汞电极),  $i_p = 1.01\mu\text{A}$ ;  $\text{Np(V)}$   $60\mu\text{g/ml}$ ,  $E_{1/2} = -0.95\text{V}$  (相对汞电极),  $i_p = 2.225\mu\text{A}$ 。波形均很好。由于两峰半波电位相差 $0.31\text{V}$ , 可以联合测定。铈的浓度低于铈浓度, 而铈波的高度远大于铈峰。在对不同浓度铈、铈体系中铈的样品进行分析时, 均呈现此种现象。由此可见在底液中, 铈的测定灵敏度较高。

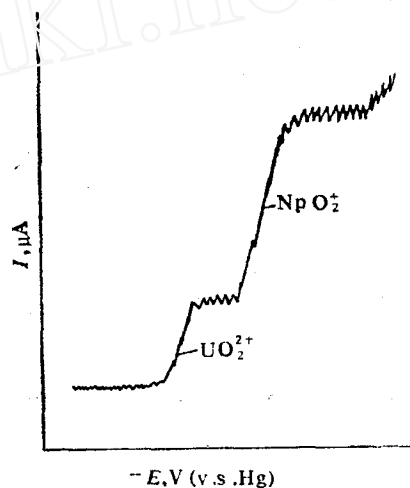


图1 铈、铈直流极谱图

$2\text{mol/l}$   $\text{NH}_4\text{Ac} + 2\text{mol/l}$   $\text{HAc}$ ,  $\text{U(VI)}$   $100\mu\text{g/ml}$ ,  
 $\text{Np(V)}$   $60\mu\text{g/ml}$ .

(2) 直流极谱图波性质分析 对于扩散控制的可逆电极反应过程, 可采用能斯特方程

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

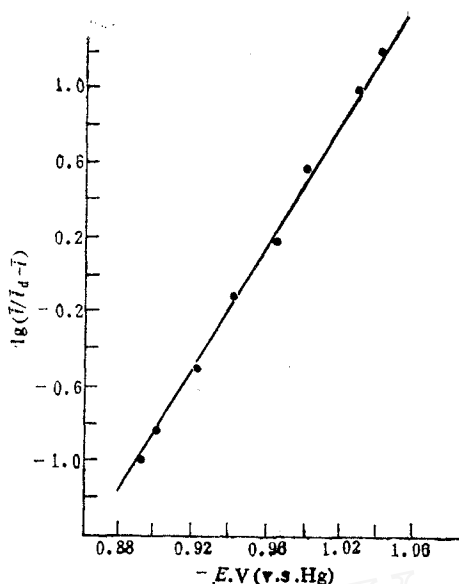
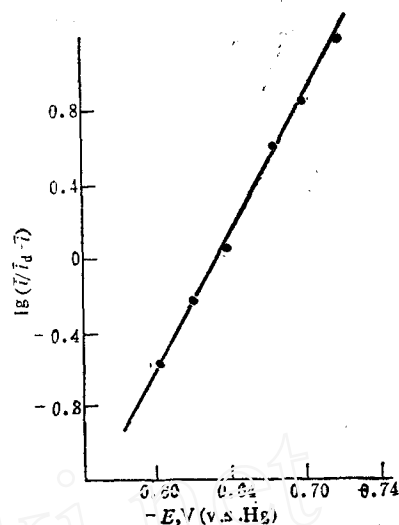
据此对铈的直流极谱图作对数分析。以 $\lg \frac{i_d - i}{i}$ 对 $E$ 作图, 得一直线(图2), 其斜率为

$$2.303 \frac{RT}{nF} = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i_d - i}{i}} = 0.061\text{V}$$

这说明此波为可逆波, 电极反应电子数为1。它相应于 $\text{Np(V)}$ 醋酸络合物还原到相应 $\text{Np(IV)}$ 的络合物。

对铈的直流极谱图作对数分析, 得一直线(图3), 其斜率为 $0.056\text{V}$ 。所以 $n=1$ , 电极反应是可逆的, 它相应于 $\text{U(VI)}$ 醋酸络合物还原为 $\text{U(V)}$ 的络合物。

(3) 铈、铈的扩散系数 在 $2\text{mol/l}$   $\text{NH}_4\text{Ac} + 2\text{mol/l}$   $\text{HAc}$ 底液中, 在 $-0.65\text{V}$ 处滴汞周期 $t = 4.8\text{s}$ ,  $m = 1.73\text{mg/s}$ , 毛细管特性是 $m^{2/3}t^{1/6} = 1.86\text{mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/6}$ 。根据尤考维奇方程 $i_d =$

图2 锌在2mol/l NH<sub>4</sub>Ac+2mol/l HAc中的对数分析图3 铀在2mol/l NH<sub>4</sub>Ac+2mol/l HAc中的对数分析

607n · D<sup>1/2</sup> · m<sup>2/3</sup> · t<sup>1/3</sup> · c。扩散电流常数为  $I = 607nD^{\frac{1}{2}} = \frac{i_d}{m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{3}}c}$ 。所得实验结果列于表1

和表2。锌的扩散系数D的平均结果是5.62 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>，而铀的扩散系数D的平均结果

表1 锌在2mol/l HAc+2mol/l NH<sub>4</sub>Ac中扩散电流常数和扩散系数

| Np(V) 浓度, mmol/l        | 扩散电流 $i_d$ , μA | 扩散电流常数 $I$ | 扩散系数 $D$ , × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> |
|-------------------------|-----------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| 5.06 × 10 <sup>-4</sup> | 4.665           | 4.956      | 6.666                                                           |
| 2.53 × 10 <sup>-4</sup> | 2.163           | 4.591      | 5.720                                                           |
| 1.26 × 10 <sup>-4</sup> | 1.071           | 4.569      | 5.665                                                           |
| 7.59 × 10 <sup>-5</sup> | 0.664           | 4.607      | 5.760                                                           |
| 2.53 × 10 <sup>-5</sup> | 0.187           | 3.978      | 4.294                                                           |

表2 铀在2mol/l HAc+2mol/l NH<sub>4</sub>Ac中扩散电流常数和扩散系数

| U(IV) 浓度, mmol/l        | 扩散电流 $i_d$ , μA | 扩散电流常数 $I$ | 扩散系数 $D$ , × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> |
|-------------------------|-----------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| 2.10 × 10 <sup>-3</sup> | 6.24            | 1.597      | 5.129                                                           |
| 1.68 × 10 <sup>-3</sup> | 4.80            | 1.536      | 5.029                                                           |
| 1.26 × 10 <sup>-3</sup> | 3.45            | 1.472      | 4.929                                                           |
| 8.4 × 10 <sup>-4</sup>  | 2.18            | 1.395      | 4.785                                                           |
| 4.2 × 10 <sup>-4</sup>  | 1.05            | 1.344      | 4.700                                                           |
| 3.36 × 10 <sup>-4</sup> | 0.840           | 1.344      | 4.700                                                           |
| 2.52 × 10 <sup>-4</sup> | 0.618           | 1.318      | 4.798                                                           |
| 1.60 × 10 <sup>-4</sup> | 0.411           | 1.381      | 4.769                                                           |
| 8.40 × 10 <sup>-5</sup> | 0.225           | 1.44       | 4.870                                                           |

是 $4.856 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 铀的 $D$ 值同Kalthoff在盐酸底液中测得的 $D=0.53 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 是相近似的。而Np(V)的 $D$ 值与Np(III)的 $D$ 值( $0.64 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )相差一个量级, 但在 $2 \text{mol/l HAc} + 2 \text{mol/l NH}_4\text{Ac}$ 中Np(V)的 $D$ 值未见报道。

## 2. 底液的组成和影响

(1) **HAc浓度对铀、镎极谱峰和 $E_{1/2}$ 的影响** 在 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 浓度固定为 $2 \text{mol/l}$ , U(IV)的浓度为 $100 \mu\text{g/ml}$ , 镎的浓度为 $60 \mu\text{g/ml}$ 时, HAc浓度的改变, 对U(VI)、Np(V)的影响结果列于表3和表4。

表3 不同浓度HAc对铀的峰电流和半波电位影响

| HAc, mol/l            | 0.4    | 0.8    | 1.6    | 2.0    | 2.4    | 2.8    | 3.2    |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 峰电流, $\mu\text{A}$    | 1.050  | 1.070  | 1.029  | 1.022  | 1.029  | 1.029  | 1.008  |
| $E_{1/2}$ , V(v.s.Hg) | -0.610 | -0.635 | -0.650 | -0.650 | -0.650 | -0.655 | -0.670 |

表4 不同浓度HAc对镎的峰电流和半波电位影响

| HAc, mol/l            | 0.4    | 0.8    | 1.6    | 2.0    | 2.4    | 2.8    | 3.2    |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 峰电流, $\mu\text{A}$    | 2.352  | 2.401  | 2.254  | 2.163  | 2.121  | 2.016  | 1.918  |
| $E_{1/2}$ , V(v.s.Hg) | -0.935 | -0.950 | -0.965 | -0.965 | -0.965 | -0.965 | -0.970 |

随着HAc浓度增加, 铀和镎的峰电流略有降低, 其半波电位向负方向稍有移动。

(2)  **$\text{NH}_4\text{Ac}$ 浓度对铀、镎峰电流和 $E_{1/2}$ 的影响** 在U(VI)浓度为 $100 \mu\text{g/ml}$ , Np(V)浓度为 $60 \mu\text{g/ml}$ , 固定HAc浓度为 $2 \text{mol/l}$ ,  $\text{NH}_4\text{Ac}$ 浓度的改变对峰电流和 $E_{1/2}$ 的影响列于表5和表6。

表5 不同浓度 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 对铀峰电流和 $E_{1/2}$ 影响

| $\text{NH}_4\text{Ac}$ , mol/l | 0.8    | 1.6    | 2.0    | 2.4    | 3.2    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 峰电流, $\mu\text{A}$             | 2.107  | 1.428  | 1.260  | 1.106  | 0.896  |
| $E_{1/2}$ , V(v.s.Hg)          | -0.685 | -0.665 | -0.655 | -0.645 | -0.625 |

表6 不同浓度 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 对镎峰电流和 $E_{1/2}$ 影响

| $\text{NH}_4\text{Ac}$ , mol/l | 0.8    | 1.6    | 2.0    | 2.3    | 3.2   |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 峰电流, $\mu\text{A}$             | 2.961  | 2.674  | 2.506  | 2.317  | 1.946 |
| $E_{1/2}$ , V(v.s.Hg)          | -0.970 | -0.965 | -0.955 | -0.950 | -0.95 |

随着 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 浓度变大,铀、镎峰电流急剧降低,而半峰电位前移。作者认为,半波电位的移动,可能是生成醋酸络合物而引起的。

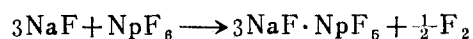
(3)样品分析 在 $2\text{mol/l HAc}+2\text{mol/l NH}_4\text{Ac}$ 中,铀的扩散电流常数为 $1.425\times 10^{-3}$ ,镎的扩散电流常数为 $4.540\times 10^{-3}$ 。根据此数据,按以上条件,对镎回收工艺流程各阶段,其中包括阴离子交换溶液( $1.19\text{mol/l HNO}_3$ 中含 $\text{Np}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$ ;  $\text{Pu}$ 的溶液);阳离子交换溶液( $3.1\text{mol/l HNO}_3$ 中含 $\text{Np}$ ,  $\text{Th}$ 的溶液);草酸盐沉淀的溶解液;草酸盐沉淀的澄清液; $\text{NpO}_2$ 溶解液进行了分析,实验结果列入表7。

表7 样品分析结果

| 样 品                             | 阴离子交换液 | 阳离子交换液 | 草 酸 盐 沉 淀 |       | $\text{NpO}_2$ 溶解液 |
|---------------------------------|--------|--------|-----------|-------|--------------------|
|                                 |        |        | 溶 解 液     | 澄 清 液 |                    |
| $\text{U (VI)}, \mu\text{g/ml}$ | 40     | 250    | 24        | 520   | 650                |
| $\text{Np (V)}, \%$             | 0.58   | 25.5   | 0.59      | 18.8  | 10.8               |

在镎的草酸盐沉淀的澄清液和其溶解液中镎均为四价,往它们的溶液中滴加几滴浓 $\text{KMnO}_4$ 溶液,并加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,以保证镎为五价,然后转入底液中进行极谱测定。

此外,还对氟化物挥发流程中镎进行了测定,此流程的反应是:



其中,镎是稳定的五价,用铝盐络合氟,即可直接转入底液中进行测定。

将本法分析样品的结果与放化分离测定镎的结果进行了比较,结果列入表8。

表8 三种不同样品分析结果( $\mu\text{g/ml}$ )的比较

|       |       |      |     |
|-------|-------|------|-----|
| 放 化 法 | 693   | 1340 | 708 |
| 极 谱 法 | 665.5 | 1306 | 718 |

本方法同放化测定法相比较,结果一致。

## 四、结 论

本文研究了锕系元素铀、镎的极谱联合测定方法,并应用于实际核工艺流程样品分析。还求出了镎、铀电极反应的电子数和扩散系数。

## 参 考 文 献

- [1] Fisher, D.J., *Anal. Chem.*, **28**(8), 1235(1956).
- [2] 村田寿典, *ポ-ラログラフイ*, **7**, 4(1959).
- [3] 村田寿典, *日本化学杂志*, **81**(8), 1244(1960).
- [4] 李开华等, *原子能科学技术*, (1), 54(1977).
- [5] 李开华等, *原子能科学技术*, (3), 267(1977).
- [6] 李开华等, *氟化物水解液中铀的极谱测定*, 中国原子能科学研究院科学成果报告, 1978年.
- [7] Stromatt, R.W., HW-59447(1959); *Anal. Chem.*, **32**, 134(1960).

- [ 8 ] Fulda, M.O., DP-673(1962).
- [ 9 ] Milner, G.W.C., Anal.Chem.Proc.Intern. Symp., Birmingham University, Birmingham, England, 1962, Publ., 1963, p.255.
- [10] Hinoman, J.C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 953(1950).
- [11] Slee, L.J. et al., *Analyst*, **84**, 596(1959).
- [12] Musikas, M.C., *Radiochem. Acta*, **2**, 92(1963).
- [13] Plock, C.E., *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 289(1968).

## SIMULTANEOUS DETERMINATION OF URANIUM AND NEPTUNIUM BY POLAROGRAPHY

LI KAIHUA    ZHANG XINXIANG    DONG WEIKANG

(Institute of Atomic Energy, P.O.Box275 Beijing)

### ABSTRACT

In this paper, the simultaneous determination of U and Np by polarography is described. In the supporting electrolyte of 2mol/l HAc-2mol/l  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , the polarographic waves of  $\text{U}^{6+}$  and  $\text{Np}^{5+}$  show characteristic reversible waves. The half wave potential vs Hg pool electrode is -0.64 V for  $\text{U}^{6+}$  and -0.95 V for  $\text{Np}^{5+}$ , with a difference of 0.31 V; so they could be determined simultaneously. Besides, the electrode reactions correspond with Nernst Equation and Ilkovich Equation, and the electron number and coefficient of diffusion could be calculated. This method can be used for the analyses of U and Np in 'Fluoride Volatilization Process' for reprocessing spent fuel.

**Key words** Uranium, Neptunium, Polarography.