

氨基磺酸亚铁作还原剂在调节高浓 缩铀靶元件溶解液时的作用

张家骏 何建玉 蒋栋梁

(原子能研究所)

本文研究了 Fe^{2+} 、SA (氨基磺酸) 与 HNO_2 、 H_2O_2 、 HNO_3 的相互作用。实验表明SA能有效地避免 HNO_2 氧化 Fe^{2+} ,但不能阻止因辐解产生的 H_2O_2 的氧化作用。SA也不能防止 HNO_3 直接氧化 Fe^{2+} 。在 HNO_3 溶液中来稳定不同浓度的 Fe^{2+} ,需要有不同的量的SA。Pu在 1.5M HNO_3 、 $1.5\text{M Al(NO}_3)_3$ 的溶液中的价态变化取决于 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值。

测定了 1.5M HNO_3 、 $1.5\text{M Al(NO}_3)_3$ 溶液中 Fe^{3+} - Fe^{2+} 电对的表观电位约为 777mV (S. H. E.)。当 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值较高时, Fe^{3+} - Fe^{2+} 电对电位会出现异常的飞跃,该飞跃与 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值及Pt电极的表面状态有关。研究表明,考虑到上述因素的影响, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值仍可用测定溶液的Redox电位来估算,进而可对Pu的价态变化作出判断。

引言

从辐照的浓缩 ^{235}U -Al元件提取 ^{237}Np 和分离 ^{237}Np 、 ^{238}Pu 的萃取流程中,元件经 HNO_3 溶解后,首先需把Np还原至 Np^{4+} 和Pu还原至 Pu^{3+} ,然后用3.5%或7.5%的TBP/正十二烷萃取 Np^{4+} 到有机相,而 Pu^{3+} 保留在水相中。通常使用氨基磺酸亚铁(简写成FeSA)作为还原剂,它的优点在于在很宽的酸度范围内能使Np、Pu快速还原,这样既可使Np、Pu还原至低价态,又可保护已经还原了的Np和Pu不被 HNO_3 再氧化,从而使Np保持在可萃状态、Pu为不被萃状态。Thompson等人^[1]已对从高浓缩铀中萃取分离Np、Pu作了研究;Bibler^[2]则对FeSA在辐照场中的行为进行了研究。本文侧重研究用 Fe^{2+} 和SA作还原剂调节高浓缩铀靶元件溶解液时的作用,并探索用电位测量法来指示溶液中各种离子价态的可能性。

实验和分析方法

1. 测定溶液电位的装置 用一个50ml的烧杯,装入25ml样品,杯内插入一支213型铂电极(实验前该电极在 8M HNO_3 中、电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行阴极极化处理)。另外再将U型盐桥的一臂(测量时该臂管内充满样品溶液)插入杯中,而盐桥的另一

1980年9月1日收到。

臂则浸入饱和 KCl 溶液中, 用饱和甘汞电极作参比电极。溶液的氧还电位由高输入阻抗的数字电压表测定。测定前, 样品溶液用电磁搅拌器进行搅拌。整个测量装置如图 1 所示。

所用盐桥均系自制, U 型管的一臂是空管, 端头有烧结玻璃, 另一臂被饱和 KCl 琼脂充满, 当待测液被吸入空着的一臂中时, 就与固体琼脂接触, 桥路闭合。此盐桥可减少盐桥杂质对工作液的污染, 使用也较一般液体盐桥方便。

2. 分析方法 Fe^{2+} 离子的浓度用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 微量滴定法测定。 Fe^{3+} 离子的浓度用 EDTA 络合微量滴定法测定。在含 Fe^{2+} 离子的溶液中 SA 的测定参照文献 [5, 6] 提供的方法进行。在 10% 的 H_2SO_4 介质中, 先用略过量的 KMnO_4 氧化 Fe^{2+} 至 Fe^{3+} , 使溶液显淡紫红色, 然后加入过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (稍加温热) 以破坏剩余的 MnO_4^- , 最后用标准 NaNO_2 溶液滴定, 以 I^- -淀粉外指示法确定终点。 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 离子的价态分离和分析采用 D_2EHPA 萃取和 α 计数法。

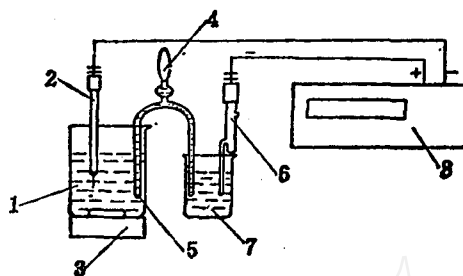


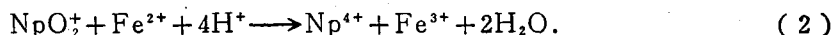
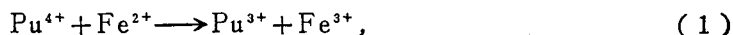
图 1 测定溶液电位的装置

1——待测溶液; 2——铂电极; 3——电磁搅拌器; 4——盐桥; 5——烧结玻璃; 6——饱和甘汞电极; 7——饱和 KCl 溶液; 8——直流数字电压表。

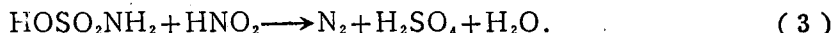
结果和讨论

HNO_3 溶解浓缩铀-铝靶元件所得的料液除含少量的 Np 、 Pu 和裂片外, 其主要成份是 1.5MHNO_3 - $1.5\text{MAl}(\text{NO}_3)_3$ - 0.03MUO_2^{2+} 。在用 FeSA 还原 Np 、 Pu 时, 可以不必考虑少量的 UO_2^{2+} 离子对表观电位的影响。这给实验工作带来了方便。

1. FeSA 在 1.5MHNO_3 - $1.5\text{MAl}(\text{NO}_3)_3$ 中的稳定性及其支持还原作用 在硝酸介质中, FeSA 还原 Np 、 Pu 的主要反应是:

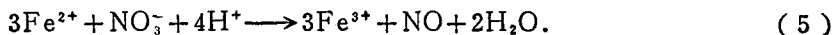
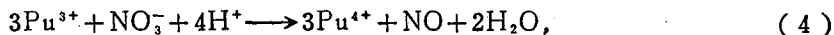


硝酸中含有少量的 HNO_2 , 与 SA 作用产生如下反应:



为了保证 Pu 稳定在三价状态 (相应的 Np 为四价状态), 一般需使用比还原 Pu (和 Np) 所需化学计量大得多的 FeSA , 这是因为在实际过程中, FeSA 、 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 NO_3^- 、 HNO_2 等的相互反应十分复杂, 而且在强放溶液中, 由于水和 NO_3^- 受辐射分解, 生成了 NO_2^- 、 H_2O_2 、 OH 基团等, 使过程更加复杂化。弄清它们之间的相互作用, 对于实际应用具有指导意义。

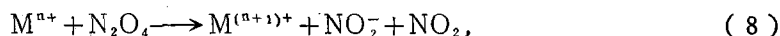
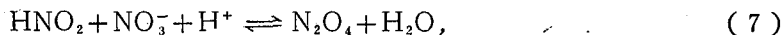
当向含 Pu^{4+} 的硝酸溶液中加入 FeSA 后, Pu^{4+} 很快还原成 Pu^{3+} , 并清除了溶液中的 HNO_2 。可是由于 NO_3^- 的氧化作用, 它与溶液中的 Pu^{3+} 和 Fe^{2+} 还可发生下列反应:



生成的 NO 与 HNO_3 作用, 可产生 HNO_2 :



倘若该溶液中不存在 SA, 则 HNO_2 会使还原性离子 M^{n+} 快速氧化:



由此可见, 每消耗一分子的 HNO_3 , 将新产生 1.5 分子的 HNO_2 ^[1], 所以由 HNO_3 氧化 Fe^{2+} 和 Pu^{3+} 引起的反应是一种自催化氧化反应。若在过程中不及时清除中间生成的 HNO_2 , 起初已被还原了的离子势必重新被氧化, 从而给分离带来困难。在 Pu^{3+} - Fe^{2+} - NO_3^- -SA 体系中, SA 的支持还原作用主要表现在当溶液中一旦生成了 HNO_2 时, SA 能及时从溶液中清除掉 HNO_2 。我们对 1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系中 FeSA 的稳定性及其与 HNO_2 、 H_2O_2 等的相互作用进行了研究, 结果见图 2、3、4、5。

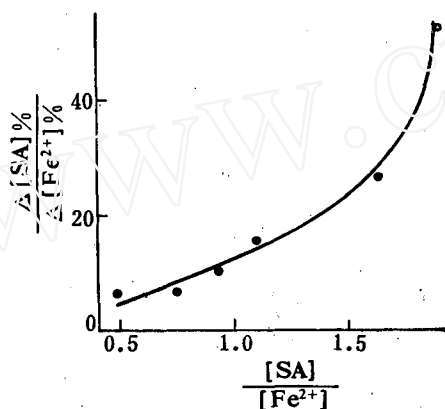


图2 $[\text{SA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 与 $\Delta[\text{SA}]\%/\Delta[\text{Fe}^{2+}]\%$ 的关系

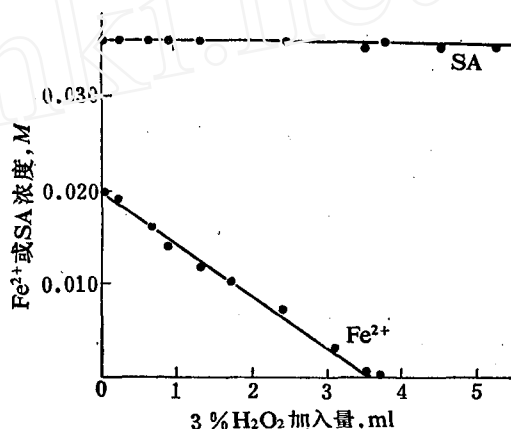


图3 $[\text{Fe}^{2+}]$ 与 $[\text{SA}]$ 随 H_2O_2 加入量的变化

原始溶液: 1.5M HNO_3 -1.5M
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.02M Fe^{2+} -0.036M SA 。

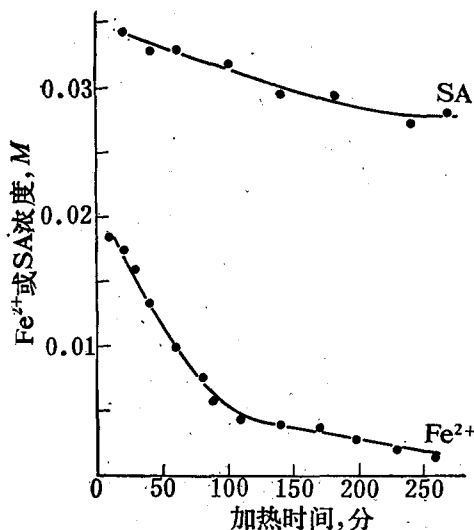


图4 $[\text{Fe}^{2+}]$ 和 $[\text{SA}]$ 随加热(60℃)时间的变化

原始溶液: 1.5M HNO_3 -1.5M
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.02M FeSA 。

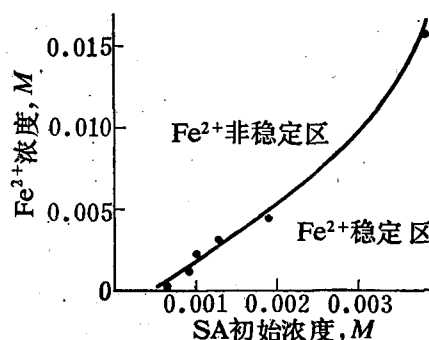
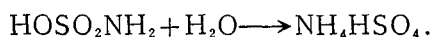


图5 保持 Fe^{2+} 稳定所需 SA 的最低浓度

介质: 1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -
0.02M ΣFe 。

图2表示在不同摩尔浓度的SA和 Fe^{2+} 的比值下,SA和 Fe^{2+} 与 HNO_2 反应后它们的浓度下降百分数之比。实验是在500ml 1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.02M FeSA 溶液中进行,每次滴加2ml 1M的 NaNO_2 溶液,待反应完全后,测定并计算 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和SA的浓度变化,并将变化的绝对值 $\Delta[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $\Delta[\text{SA}]$ 变换成相对原始浓度0.02M Fe^{2+} 和0.04M SA的相对值百分数 $\Delta[\text{Fe}^{2+}]\%$ 、 $\Delta[\text{SA}]\%$, $[\text{SA}]$ 和 $[\text{Fe}^{2+}]$ 值系取每次变化前后的平均值。由图可以看出SA对 Fe^{2+} 的保护作用随溶液中的 $[\text{SA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值的变化而变化。当比值 >1.5 时,保护作用更为强烈,若小于此值,SA对 Fe^{2+} 的保护作用下降,但仍然明显。由此可以认为溶液中存在一定量的SA对于及时清除溶液中生成的 HNO_2 是有效的。但是,如果由于水的辐解而产生了 H_2O_2 ,则正如图3所示,SA基本上不与 H_2O_2 作用,故溶液中即使含有足量的SA,也无法阻止 H_2O_2 对 Fe^{2+} 的氧化。

为了观察 NO_3^- 对 Fe^{2+} 的氧化,我们把1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.02M FeSA 溶液在60℃水浴中加热,同时将无 Fe^{2+} 的1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.04M SA溶液在70℃水浴下加热,测量溶液中SA和 Fe^{2+} 随时间的变化。实验结果见表1和图4。由表1可知,无 Fe^{2+} 的该溶液相当稳定,加热1小时后,SA的浓度只发生微小变化,这种变化可归因于本身的水解^[8]。



但是,当溶液中含有 Fe^{2+} 时(图4),SA的变化变得明显起来。这是因为 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 生成的 HNO_2 与SA发生作用的缘故。如果反应按(5)、(6)、(3)式的步骤进行,那末每氧化两个 Fe^{2+} 离子所生成的 HNO_2 应消耗一个分子的SA。但是,事实上SA的消耗要大得多,可见反应历程并非完全按式(5)、(6)、(3)的次序进行,这可能是反应生成的部份NO未能及时转化为 HNO_2 就从溶液中释出之故。由此可以认为,SA并不能保护 Fe^{2+} 不受 NO_3^- 的直接氧化。Bibler^[2]对于类似溶液进行了辐照试验,也证明 Fe^{2+} 的氧化速度比SA的消耗速度大得多。因此在用 Fe^{2+} 还原 Pu^{4+} 时,为了维持 Pu^{3+} 的稳定,加入大量的SA并非必要。反之,如果溶液中没有一定量的SA来中止 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 、 Pu^{3+} 时发生的自催化氧化链,那末势必造成 Fe^{2+} 和 Pu^{3+} 的迅速氧化。图5给出了为保持 Fe^{2+} 在该体系中的稳定性所需SA的最低浓度。该实验是这样进行的:取25ml 1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 于50ml烧杯中,插入铂电极,启动电磁搅拌器,依次滴加一定量的1.0M SA溶液、0.5M $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和相应的0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,(保持溶液总Fe浓度为0.02M)待体系稳定下来后读下电位值。这样,当在某一个固定的 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值下,逐渐降低SA的初始浓度,会找到一个最低值,低于此值就会发生电位的飞跃,此时从溶液中无法检出有 Fe^{2+} 离子的存在。同样依次变化 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值,就可以得到相应的SA初始浓度的最低值,由图5可以看到不同的 Fe^{2+} 浓度所需SA的最低浓度也不同。曲线上部为 Fe^{2+} 的非稳定区,在该区中, Fe^{2+} 迅速甚至瞬时氧化,最终产生 HNO_2 ,曲线下部为 Fe^{2+} 的相对稳定区。值得指出,当我们需用 NaNO_2 来破坏过剩的 FeSA 以使 Pu^{3+} 氧化至 Pu^{4+} 时,所需加

表1 SA在1.5M HNO_3 -1.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0.04M SA溶液中的稳定性($t=70^\circ\text{C}$)

时 间, 分	0	5	13	21	35	45	50	60
SA 浓 度, M	0.0410	0.0410	0.0410	0.0410	0.0393	0.0405	0.0387	0.0387

入的 NaNO_2 的量只要满足使溶液中的 SA 浓度下降到图 5 曲线所给浓度以下, Fe^{2+} 就可被介质本身的 NO_2^- 自催化氧化至 Fe^{3+} 。这将节省 NaNO_2 的用量, 减少废液体积。

2. 溶液电位与 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的关系

在 $1.5\text{M}\text{HNO}_3$ - $1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $0.02\text{M}\Sigma\text{Fe}$ - $0.04\text{M}\text{SA}$ 的溶液中, 其体系的还原性主要取决于 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值。根据溶液电位来估计溶液中的 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值, 从而可了解 Pu 的价态分布。由于电位受酸度、络合剂、不同离子的存在及离子强度等因素的影响, 故应先求出给定溶液中 Fe^{3+} - Fe^{2+} 电对的表观电位值。

$$E = E'_0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

式中 E'_0 为表观电位 (mV); $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为表观浓度 (M)。

在 $1.5\text{M}\text{HNO}_3$ - $1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $0.04\text{M}\text{SA}$ 溶液中, 在不同 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值下 (Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 形式加入, Fe^{2+} 以 FeSA 形式加入), 用铂电极相对甘汞电极测量溶液中的电位。实验结果见图 6 曲线 1, 由图可见, 当 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值低于 40 时 (即 $\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \leq 1.6$), $\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 对 E 是一直线关系, 斜率 59, 所得的表观电位 $E'_0 = 777\text{mV}$ (S.H.E)。但当 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值继续加大时, 溶液电位就发生飞跃; 再增加, 电位增值减少, 这时 Nernst 方程已不再适用。由于 FeSA 和 HNO_2 反应产生的 SO_4^{2-} 是一种强络合剂, 电位飞跃是否是由于它造成的呢? 因而需弄清 SO_4^{2-} 对 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 电位的影响, 为此我们在保持 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值接近 1 的情况下, 向该体系加入不同量的 H_2SO_4 , 观察其电位的变化, 结果见表 2。由表 2 可见, 在该体系中, 即使在 SA 转化成 SO_4^{2-} 可能达到的最大浓度情况下, 对 E'_0 的影响仍不大。

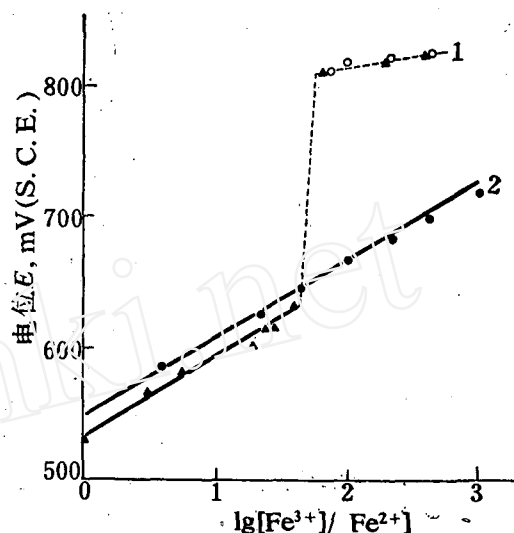


图 6 溶液电位与 $\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值的关系

介质: $1.5\text{M}\text{HNO}_3$ - $1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $0.04\text{M}\text{SA}$ 。

▲——旧铂电极, 经阴极极化;

●——新铂电极, 经阴极极化;

○——新铂电极, 经阳极极化后再阴极极化。

表 2 H_2SO_4 浓度对 $1.5\text{M}\text{HNO}_3$ - $1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $0.02\text{M}\Sigma\text{Fe}$ - $0.04\text{M}\text{SA}$ 体系
氧化电位的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.935$)

体系 SO_4^{2-} 浓度, M	0	0.011	0.022	0.033	0.040	0.055	0.11
氧化电位 (S.C.E.), mV	532	532	532	531	531	530	528

为了弄清在 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值高的情况下发生电位异常飞跃的原因, 我们观察了电极表面状态对电位测量的影响。一支光亮的新铂电极, 经阴极极化后, 对溶液电位进行测量, 如图 6 曲线 2 所示, 在 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的全部变化范围内, 不再出现电位飞跃。求得的表观电位比曲线 1 高 15mV 左右。在显微镜下我们观察到旧电极的表面有大量的刻蚀 (图 7), 而新电

极表面(图8)除了加工时留下的痕迹外,没有刻蚀坑。为了进一步确定电极表面状态对电位飞跃的贡献,我们将新电极先经过阳极极化、后经阴极极化处理,然后用以测量电位,结果又能出现高电位,而且电位值与图6曲线1的高电位完全吻合,在显微镜下也观察到了阳极极化后的电极表面的明显刻蚀。由此可以认为,电极表面状态是造成 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 电对电位异常飞跃的原因之一,从而增加了估算价态的复杂性。

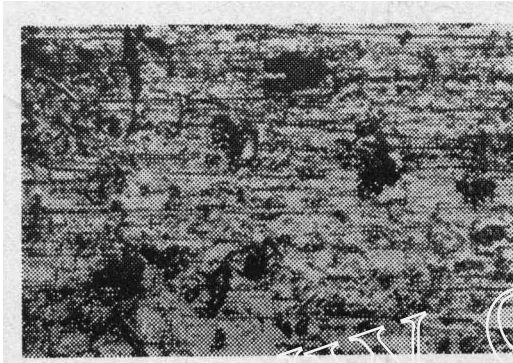


图7 经阴极极化处理后的旧铂电极表面
放大200倍,坑深1—3 μ 。



图8 经阴极极化处理后的新铂电极表面
放大200倍。

3. FeSA 对 Pu^{3+} 的支持还原作用 向 $1.5\text{M}\text{HNO}_3-1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3-30\mu\text{g}\text{Pu}^{4+}/\text{ml}$ 溶液中加入 FeSA 使成 0.02M , 让 Pu^{4+} 瞬时还原至 Pu^{3+} , 然后把料液加热至 60°C , 观察 $[\text{Pu}^{3+}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 及溶液电位的变化。每次样品是在冷却至 25°C 左右时进行分析和电位测量, 结果如图9所示。由图可见, 当溶液中 Fe^{2+} 被氧化到一定程度后, 电位也发生异常飞跃, 在高电位还仍然保留少量的 Fe^{2+} 离子, 由于 Fe^{2+} 的存在, 在该区中仍然保持有相当量的 Pu^{3+} 不被氧化。此外, 我们的实验也表明了由于溶液中含有大量 Al^{3+} 及少量 SO_4^{2-} , 这两种离子能影响到 $\text{Pu}^{4+}-\text{Pu}^{3+}$ 的表观电位, 使其低于标准电位较多(文献[4]也报道有类似现象), 从而使 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Pu}^{4+}-\text{Pu}^{3+}$ 电对之间的表观电位差值变小, 影响到 Fe^{2+} 还原 Pu^{4+} 的能力。

由于 Np^{4+} 在硝酸介质中比 Pu^{3+} 更为稳定, 因而 Np^{4+} 在该体系中发生再氧化的可能性比 Pu^{3+} 要小, 所以本文未予研究。

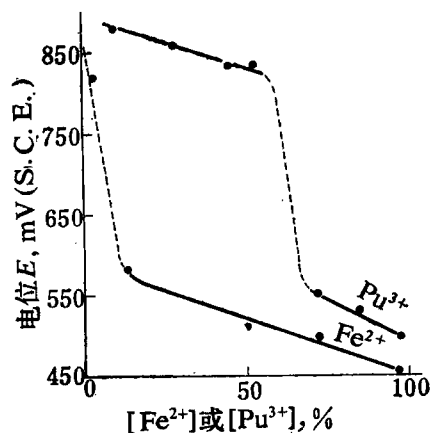


图9 溶液电位与 Fe^{2+} 、 Pu^{3+} 百分浓度的关系
介质: $1.5\text{M}\text{HNO}_3-1.5\text{M}\text{Al}(\text{NO}_3)_3-0.30\mu\text{g}/\text{ml}$
 $\Sigma\text{Pu}-0.02\text{M}$ $\Sigma\text{Fe}-0.04\text{M}$ MSA ; 温度: 60°C ; 电极: 旧Pt电极。

结 论

在处理高浓铀-铝元件中用 FeSA 调节 Pu 价态时, 为了保持 Pu 的三价态, 关键是使溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 保持一定比例。根据 Fe^{2+} 和 SA 在过程中各自的作用, 在用 Fe^{2+} 还原

Pu^{4+} 并用 SA 保持 Pu^{3+} 不再被氧化所需的 SA 量可以适当减少。在再氧化 Pu^{3+} 至 Pu^{4+} 时, 所加 NaNO_2 的量可比化学计算量小。用电位测量来指示溶液中 Fe 的价态时, 当 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 值不太高时, 可用 Nernst 方程估算。但当 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 大于一定值后, 可能发生电位异常飞跃, Nernst 方程不再适用。在 1.5M HNO_3 — $1.5\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, Fe^{3+} — Fe^{2+} 电对的表观电位 $E'_0 \approx 777\text{mV}(\text{S.H.E})$ 。

感谢罗金汉同志帮助摄制铂电极金相照片。

参 考 文 献

- [1] M. C. Thompson et al., DP-1396 (1976).
- [2] N. E. Bibler, *Nuclear Technology*, 34 (3), 412 (1977).
- [3] Leonard W. Gray, *Nuclear Technology*, 40 (2), 185 (1978).
- [4] Г. А. Симакин и др., *Радиохимия*, 16, 4 (1974).
- [5] W. W. Bowler et al., *Anal. Chem.*, 19, 5, 336 (1947).
- [6] Hans-Heinz Emons et al., *Z. Chem. LPZ*, 12, 7, 273 (1972).
- [7] P. Biddle et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1291 (1968).
- [8] Samuel H. Maron et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, (8), 3571 (1950).

THE ROLE OF FERROUS SULFAMATE AS REDUCTANT IN VALANCY ADJUSTMENT OF HIGHLY ENRICHED URANIUM FEED SOLUTION

ZHANG JIAJUN HE JIANYU JIANG DONGLIANG

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

ABSTRACT

In the study of the interaction of Fe^{2+} , SA with HNO_2 , H_2O_2 and HNO_3 , it was found that SA is effective for preventing oxidizing action of HNO_2 but not of radiolytically formed H_2O_2 on Fe^{2+} . SA could not protect Fe^{2+} from direct oxidation by HNO_3 . The quantity of SA required to stabilize Fe^{2+} in HNO_3 solution depends on the latter's concentration. The valency change of Pu in 1.5M HNO_3 — $1.5\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ solution depends on $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ value.

The potential measurement of solution containing 1.5M HNO_3 — $1.5\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ was accomplished. The formal potential of Fe^{3+} — Fe^{2+} couple in above mentioned solution is about 777 mV vs S. H. E.. An anomalous potential jump of Fe^{3+} — Fe^{2+} couple was observed, when $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ value is relatively high. The occurrence of anomalous potential jump depends on $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ value and surface condition of Pt electrode. The $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ value can be calculated over a wide range by measuring Redox potential in the solution and in turn used for estimating the change of Pu valency.