

# 草酸-无机盐体系中微克量铈、 铊的电沉积

陈敏伯 魏连生 樊芝草

本文研究了在草酸与氯离子或硝酸根离子介质中, 定量电沉积微克量铈的条件, 并提出了在铊溶液中用电沉积法测定少量铈相对含量的条件。微克级  $^{237}\text{Np}$  和  $^{239}\text{Pu}$  在  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{Cl}^-$  或  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{NO}_3^-$  ( $\text{pH}=2$ ) 介质中电沉积 60 分钟, 收率都大于 99% (标准误差  $<0.7\%$ )。对  $^{239}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$  放射性比约为 0.4% 的样品溶液, 用本法与  $\alpha$  能谱法相结合所测得的放射性比值, 其绝对误差小于 0.1%。

## 一、前 言

核参数测量、反应堆照射、加速器照射及标准源制备中都涉及到制备均匀薄源的技术。目前常用的方法是水相电沉积法。它具有快速、方便、定量和重复性好等优点。

关于铈系元素电沉积的研究, 早期有用碱性介质的<sup>[1,2]</sup>。其缺点是被沉积的元素要预先定量氧化成难以水解的价态, 而且介质中若有可水解的杂质离子存在, 则载带作用使电沉积收率降低。目前较为实用的水相电沉积介质都用有缓冲能力的微酸性铵盐溶液, 如氯化铵<sup>[3]</sup>、硝酸铵<sup>[4]</sup>、硫酸铵<sup>[5,6]</sup>和草酸铵<sup>[7,8]</sup>等。据文献<sup>[3]</sup>报道, 氯离子介质(最佳氯离子浓度为 2.5 M 以上, 电流密度为 0.53 安培/厘米<sup>2</sup>) 10 分钟可定量电沉积铈(有人认为没有这么快<sup>[9]</sup>)。但由于介质腐蚀性强, 不能用不锈钢作阴极镀片。硫酸介质缓冲能力大, 电解过程中 pH 变化小, 又可在电解前将样品烘干发烟除去干扰电沉积的有机物和其他的一些离子, 但可能由于  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的强络合作用, 一定时间内电沉积收率较低, 如铈的定量电沉积要 120 分钟(最佳硫酸铵浓度在 0.5—1 M, 电流密度为 0.52 安培/厘米<sup>2</sup>)<sup>[5]</sup>。硝酸根离子介质中定量电沉积时间较短, 介质没有腐蚀性。但缓冲能力太差, 电解过程中 pH 变化太大, 于是定量电沉积的 pH 范围狭窄。如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (最佳浓度为 0.1—0.2 M),  $\text{pH}=1.2$ , 电流密度为 0.66 安培/厘米<sup>2</sup> 电解 60 分钟, 定量电沉积铈的 pH 范围只有一个 pH 单位<sup>[4]</sup>。草酸介质缓冲能力大, 无腐蚀性, 也能络合易水解的离子使之不干扰<sup>[7,8]</sup>。

只含一种阴离子的介质各有优缺点, 所以又曾采用了混合体系。普法尔(K. W. Puphal)<sup>[9]</sup>在  $\text{Cl}^--\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  体系中使铈、铊在 40—50 分钟内定量沉积在不锈钢片上, 该法既有  $\text{Cl}^-$  介质快速的特点, 又有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  介质不腐蚀的好处。萨马尔采娃(A. Г. Самарцева)<sup>[10]</sup>在 0.1 M  $\text{HNO}_3$ -0.002 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{pH}=1.2-1.4$ ) 介质中以 1 安培/厘米<sup>2</sup> 电解 120 分钟,  $^{239}\text{Pu}$  收率达  $99.9 \pm 0.7\%$ 。郭(R. Ko)<sup>[11]</sup>在 0.25 M  $\text{HNO}_3$ -0.1 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  介质中 0.3 安培电解 60 分钟, 微克量  $^{239}\text{Pu}$  电沉积收率大于 95%。

本工作是用电沉积法配合  $\alpha$  能谱法测定铊溶液中少量  $^{239}\text{Pu}$  的相对含量。该法在分析

少量 $\alpha$ 能量高的同位素含量时可避免冗长的化学分离。

## 二、实 验

**1. 实验装置** 电解池结构见图1。直流电源只要能提供30伏和1安培以上者均可。电解池的冷却夹套内通自来水。阳极是一根绕成直径约7毫米环状的铂丝(铂丝直径约1毫米)。由于电解时生成气体能自行搅拌,所以在一般情况下阳极不必旋转。阴极为不锈钢片(1Cr18Ni9Ti,厚0.3毫米,直径24毫米)。表面光洁度 $\nabla 7$ ,用洗衣粉洗去油污后晾干待用。镀源面积1.0厘米<sup>2</sup>。玻璃冷却夹套与不锈钢阴极片之间有软聚氯乙烯垫圈,防漏并控制镀源的面积和形状。

**2. 试剂** 实验所用的放射性溶液有<sup>237</sup>Np的3MHNO<sub>3</sub>溶液(3毫克Np/毫升),<sup>239</sup>Pu的7MHNO<sub>3</sub>溶液(25微克Pu/毫升)和硝酸铀酰溶液(10克U/升)。Np, Pu的浓度用与标准源放射性测量值相比的方法测得。其他试剂均为分析纯。pH试纸两种,pH=0.5—5.0,显色反应间隔为0.5;pH=1—14,显色反应间隔为1。

**3. 实验程序** 向阴极底座上滴一滴蒸馏水(以利于导热),放上清洁的不锈钢片,抛光面向上。将冷却夹套、垫圈和夹具按图1装好。加入体积约8毫升的各种组分的放射性溶液,用浓氨水调成所需的pH值,pH值用pH试纸测定。然后通冷却水,放入阳极(电极间距为5毫米),恒电流电解。电解结束时先加1—2毫升浓氨水,然后停止通电,吸出电解液,卸下电镀片。镀片用0.5MNH<sub>4</sub>OH冲洗后在红外灯下烘干,再经灼烧后测量。

电解过程中应经常用电解池内的溶液将溅到池壁上的电解液洗下,以保证定量电沉积。因此不同时间下的电沉积收率可在不同时间取出少量准确体积的电解液制源、测量,经体积换算后得到。

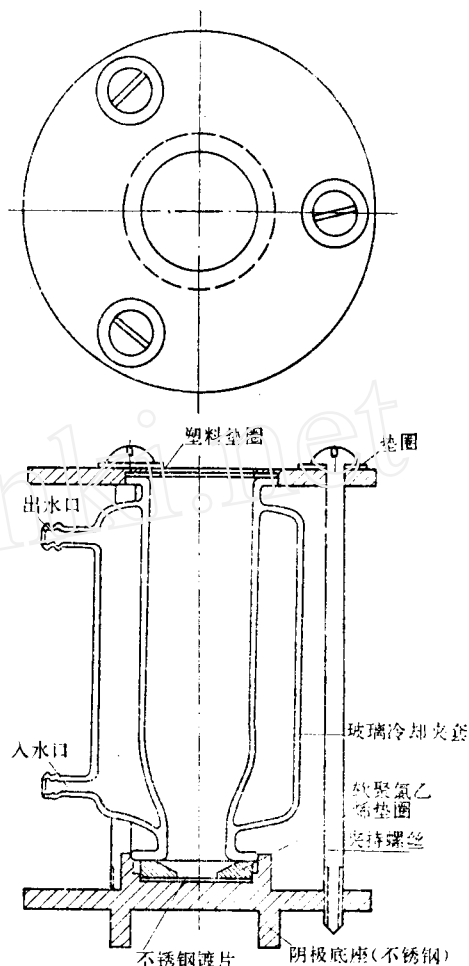


图1 电解池结构

## 三、结果和讨论

**1. 草酸浓度的影响** 据文献[10]报道,硝酸介质中铈的定量电沉积时间稍大于铈,且在草酸-硝酸介质中铈的电沉积条件同样可使铈定量电沉积。所以本工作影响参数的条件实验均用<sup>239</sup>Pu进行。图2为H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-0.075MNH<sub>2</sub>OH·HCl(pH=1.5—2.0)体系

中草酸浓度对  $^{239}\text{Pu}$  电沉积收率的影响。可见草酸浓度越大，由于络合作用使电沉积收率下降。草酸浓度大于  $0.1\text{ M}$  会妨碍铀的定量电沉积。

普法尔等人在  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-NH}_4\text{Cl}(0.3\text{--}1.1\text{ M})\text{-}0.15\text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}(\text{pH}=4)$  介质中电沉积铀时曾发现，当草酸浓度为零时，电沉积收率反而下降<sup>[9]</sup>。我们重复了他们的实验，在  $0.010\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  时看到了这个现象。但是在不加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的条件下，即使草酸浓度降到  $0.0050\text{ M}$  也未看到收率下降的趋势(图 2)。

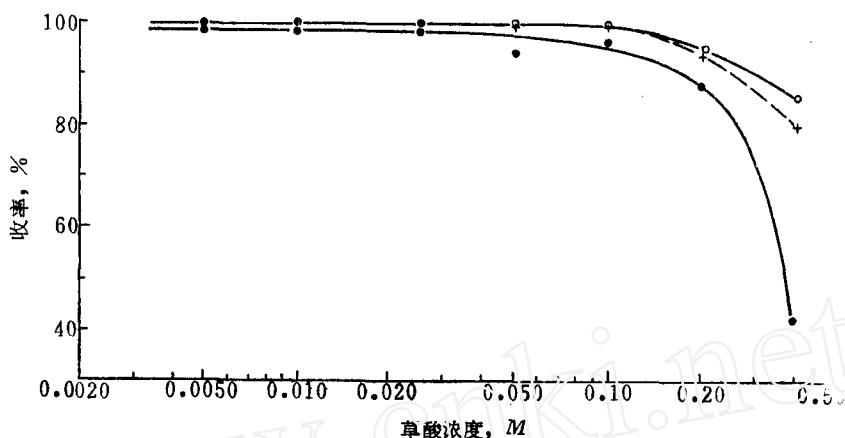


图 2 草酸浓度对铀电沉积的影响  
 $^{239}\text{Pu}$  约  $0.4$  微克,  $0.80 \pm 0.05$  安培。  
 ●——40 分钟; +——60 分钟; ○——80 分钟。

根据图 2 结果，在以后的实验中我们选用  $0.025\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，既保证收率，又保证有一定的缓冲量使定量沉积的 pH 范围足够宽，同时还对杂质元素保持一定的去干扰作用。

## 2. 起始 pH 值的影响

从电解液的酸度来看，酸度愈大，阴极表面 pH 升高愈慢，因此也难于在阴极表面形成氢氧化物镀膜。反之，电解液 pH 愈高，愈有利于电沉积。但电解液起始 pH 太高则水解产物不只限于在阴极表面形成，而是悬浮在整个电解液内，收率反而下降，所以定量电沉积有一个 pH 范围。图 3 是  $0.025\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-}0.075\text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\text{-}0.4$  微克  $^{239}\text{Pu}$  体系中电解液起始 pH 值对收率的影响。电流  $0.80 \pm 0.05$  安培。pH 值大于 2 时只用浓氨水调节即可，pH=0.3 是由加  $\text{HNO}_3$  到  $0.48\text{ M}$  计算得到的。由图 3 可见在该介质中定量电沉积铀的起始 pH 值在 1.5—7 之间。pH 太大或太小时，正如预期的那样收率会下降。一般选用较小的 pH 值，以减

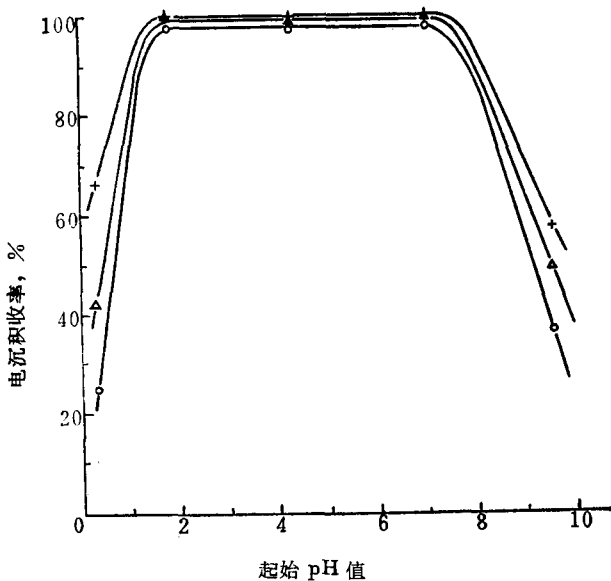


图 3 电解液起始 pH 值对铀电沉积的影响  
 +——80 分钟; △——60 分钟; ○——40 分钟。

少杂质金属离子的电沉积,降低源厚。应当指出,用浓氨水调节 pH,一般认为 Pu(IV)的局部水解是难免的,但实验表明,在本体系中可能是由于草酸的存在,因而并不影响电沉积收率。

**3. 阴极电流密度的影响** 阴极电流密度对铈电沉积的影响见表 1。可见电流密度 0.40—0.80 安培/厘米<sup>2</sup>都不影响铈在 60 分钟内定量电沉积。电流密度达 1 安培/厘米<sup>2</sup>时则因过热使镀片呈深拷蓝状,厚度增加,严重时可导致镀层剥落。

表 1 阴极电流密度的影响

(约 0.4 微克 <sup>239</sup>Pu; 0.025 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-0.075 M NH<sub>2</sub>OH·HCl, pH=1.5-2.0; 源面积 1.0 厘米<sup>2</sup>)

收率, % 电流, 安培	时间, 分	40	60	80
0.40		72.5	99.7	99.7
0.60		96.6	99.4	99.6
0.80		97.6	99.6	99.8
1.00		99.1	99.2	98.7

**4. 改用其他盐类代替盐酸羟胺的实验** 普法尔在使用 NH<sub>2</sub>OH·HCl 时不明其作用<sup>[9]</sup>, 只指出加入后可使收率稳定。在我们的实验中发现,由于 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NH<sub>2</sub>OH·HCl 介质中含氯离子, 不锈钢镀源长期放置后外观上出现锈斑, 于是试用其他盐类代替盐酸羟胺, 结果见表 2。

表 2 各种添加盐对铈电沉积的影响

(约 0.4 微克 <sup>239</sup>Pu; 0.025 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-添加盐, pH=1.5-2.0; 0.80±0.05 安培)

收率, % 添加盐	时间, 分	40	60	80	100
0.075 M NH <sub>2</sub> OH·HCl		97.6	99.6	99.8	—
0.019 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		74.0	91.0	98.7	99.6
0.075 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		78.0	94.0	99.5	—
0.10 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		97.5	99.1	99.6	—

从表 2 可看出:

1) 虽然 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 比 NH<sub>2</sub>OH·HCl 的电沉积收率低些, 但将 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 浓度提高到 0.10 M, 则仍可在 60 分钟内定量电沉积铈。

2) Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 三种阴离子介质中一定时间内铈的电沉积收率次序为: Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。从制得的不锈钢镀源外观来看, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 介质制得的源最薄, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 介质的次之, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Cl<sup>-</sup> 介质的更次之。

**5. 铈含量的影响** 电沉积法对元素的选择性较差, 因此分析样品中其他易水解的金属离子, 往往也同时电沉积。又因为大量组分是铈, 所以在实验中, 我们以铈酰离子为代表, 观察杂质元素对铈电沉积收率的影响(表 3)。可以看出, 在实验范围内铈含量对电沉积收率是有影响的。因此要注意干扰离子的影响。

**6. 推荐程序** 根据以上实验, 针对不同的阴极材料和用途, 可提出两个铈铈同时电沉积的程序: 草酸-氯离子介质(推荐程序 I)和草酸-硝酸介质(推荐程序 II)。

表 3 铀含量对镅电沉积的影响

(约 40 微克  $^{237}\text{Np}$ ; 0.025 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.075 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , pH=1.5-2.0; 0.80±0.05 安培)

收率, % 铀量, 微克	时间, 分	40	60	80
0		97.0	99.4	99.5
9.8		92.5	97.6	98.8
29.4		—	93.8	97.4
49		87.5	89.6	92.6
490		82.0	90.8	92.1

推荐程序 I 的条件: 电解液为 8 毫升 0.025 M 草酸加两滴(0.1 毫升)6.2 M 盐酸羟胺和一定量被分析的放射性溶液(草酸在放射性溶液加入的前后分两次加入, 洗下槽壁上残留的放射性), 然后用浓氨水或 0.5 M 氨水调到 pH=1.5-2.0。电流密度 0.80 安培/厘米<sup>2</sup>, 电极间距 5 毫米。其他实验条件见前面实验部分。

推荐程序 II 的条件与程序 I 的差别, 仅在于用 3 滴 (0.15 毫升) 6.0 M  $\text{HNO}_3$  代替盐酸羟胺。

纯  $^{237}\text{Np}$  和纯  $^{239}\text{Pu}$  用推荐程序 I, II 进行电沉积所得的实验数据和标准误差分别见表 4 和表 5。可见, 微克量镅、钚在 60 分钟内收率达 99% 以上, 标准误差小于 0.7% (关于毫克量镅的电沉积尚待研究), 同时证明开始时以钚来做条件实验是可行的。

表 4 推荐程序 I 的实验结果

(0.025 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.075 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , pH=1.5-2.0; 约 0.4 微克  $^{239}\text{Pu}$  或约 40 微克  $^{237}\text{Np}$ , 0.80±0.05 安培)

收率, % 核素	时间, 分	40	60	80
$^{239}\text{Pu}$		—	99.2	99.8
		97.6	99.6	99.8
		98.9	99.9	99.8
		99.0	99.8	99.9
		97.6	99.5	99.8
		96.3	99.4	99.6
		96.7	99.8	99.9
		平均 97.6±1.0	99.6±0.2	99.8±0.1
$^{237}\text{Np}$		95.3	98.8	98.8
		95.0	98.6	99.6
		95.3	98.5	98.5
		99.5	99.9	100.0
		99.6	100.0	100.0
		99.1	100.0	100.0
		97.1	99.7	100.0
		平均 97.0±2.2	99.4±0.7	99.5±0.6

又将  $^{237}\text{Np}$  和  $^{239}\text{Pu}$  以一定的放射性比例混合, 电沉积制源, 镀片作  $\alpha$  能谱分析。结果见表 6。实验表明, 当加入的  $^{239}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$  放射性比约为 0.4% 时, “电沉积- $\alpha$  能谱” 法

表 5 推荐程序 II 的实验结果

(0.025 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-0.10 M HNO<sub>3</sub>, pH=1.5-2.0; 约 0.4 微克 <sup>239</sup>Pu  
或约 40 微克 <sup>237</sup>Np; 0.80 ± 0.05 安培)

核素	收率, %	时间, 分		
		40	60	80
<sup>239</sup> Pu	—	—	99.3	100.0
	—	—	99.4	99.5
	97.3	—	98.8	99.5
	97.2	—	98.9	99.5
	97.6	—	99.1	99.6
	97.6	—	99.0	99.6
	97.2	—	98.7	99.2
	—	平均 97.4 ± 0.2	99.1 ± 0.3	99.6 ± 0.2
<sup>237</sup> Np	—	—	99.5	99.8
	—	—	99.4	99.6
	—	—	100.0	100.0
	94.5	—	100.0	100.0
	—	—	—	99.7
	97.8	—	99.5	99.9
	98.1	—	99.7	99.9
	—	平均 96.8 ± 2.0	99.7 ± 0.3	99.8 ± 0.2

表 6 合成料液中 Pu/Np 放射性比加入值与测得值的比较

[分析方法: 电沉积(程序 I)-α 能谱]

实 验 号	1	2	3	4	5	6	7	8	
铀 量, 微 克	0	0	0	9.8	9.8	49	490	490	
<sup>239</sup> Pu/ <sup>237</sup> Np 放射性比, %	加入值	0.44	0.45	0.43	0.42	0.52	0.42	0.42	0.43
	测得值	0.50	0.52	0.56	0.55	0.39	0.61	0.49	0.49

测定的绝对误差小于 0.1%。同时可看到在实验浓度范围内铀的存在不影响铈镅相对含量的测定, 这可能是由于铀(或许还有其他干扰离子)对铈、铈电沉积收率是按相同比例影响的, 虽然给绝对测量造成困难, 但在相对含量测定时影响大致抵销了。实验中又曾提高计数率, 在 <sup>239</sup>Pu/<sup>237</sup>Np 放射性比为 1% 时达到相对误差小于 5%。

用程序 II 制源得到的 α 能谱图和分辨率见图 4。本电沉积法制得的源经核乳胶照相法和小准直孔不同位置测量法证明, 放射性分布的不均匀度小于 1%<sup>[12]</sup>。

本工作通过草酸-氯离子介质和草酸-硝酸根介质的研究, 提出了铈、铈同时定量电沉积的条件, 为大量 <sup>237</sup>Np 中少量 <sup>239</sup>Pu 的分析提出了程序。与文献方法相比, 本文方法电解时间较短<sup>[6-8,10,11]</sup>、pH 范围较宽<sup>[4]</sup>和对源片无腐蚀性<sup>[3,9]</sup>。

本工作中, α 能谱分析由陈恒良、佟伯廷两同志完成。

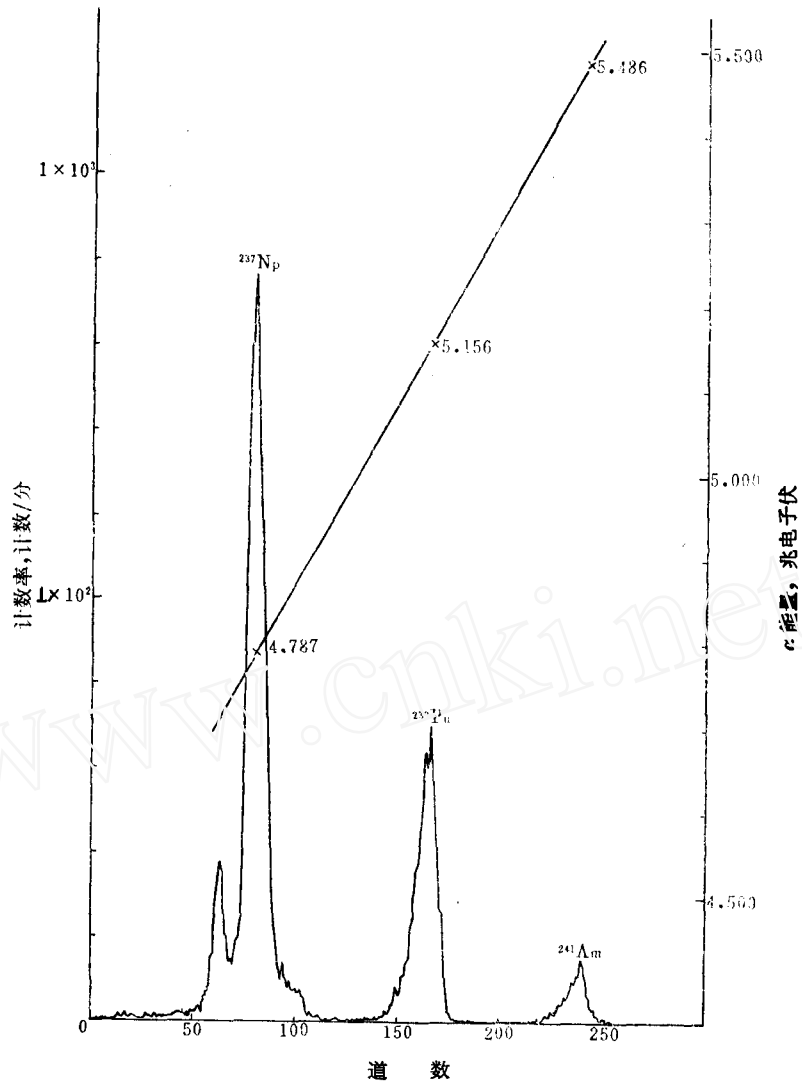


图4 推荐程序II制得的电沉积源的 $\alpha$ 能谱图  
 $\phi$  8毫米金-硅面全探测器; 准直孔 $\phi$  6毫米; 源到探测器距离2毫米; 真空度 $10^{-1}$ 毛左右;  
 分辨率:  $^{241}\text{Am}$  0.66%,  $^{239}\text{Pu}$  0.99%,  $^{237}\text{Np}$  0.85%。  
 [图中左侧纵座标自上而下, 第二个刻度应改为 $5 \times 10^2$ ——校后注]

### 参 考 文 献

- [1] H. W. Miller et al., *Anal. Chem.*, **24**, 536 (1952).
- [2] M. L. Miller, MDDC-469 (1964).
- [3] R. F. Mitchell, *Anal. Chem.*, **32**, 326 (1960).
- [4] N. E. Barring, AE-217 (1966).
- [5] N. A. Talvitie, *Anal. Chem.*, **44**, 280 (1972).
- [6] J. W. Morgan, *Radiochim. Acta*, **15**, 190 (1971).
- [7] F. L. Moore et al., *Nuclonics*, **13**, 4, 66 (1955).
- [8] M. Valentin et al., AERE-R-5097, 86 (1965).
- [9] K. W. Puphal et al., *Anal. Chem.*, **44**, 284 (1972).
- [10] A. Г. Самарцева, *Атом. энергия*, **8**, 342 (1960).
- [11] R. Ko, HW-32673 (1954).
- [12] 陈恒良、佟伯廷, 用半导体 $\alpha$ 谱仪测定铈产品中的铀杂质, 内部资料, 1975年。