第26卷第6期 原子能科学技术 Vol. 26, No. 6
1992年11月 Atomic Energy Science and Technology Nov. 1992

硝酸溶液中钼和锆溶解度的测定

林灿生 王效英 张崇海

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

关键词 钼,锆,溶解度。

一、前 言

在核裂变过程中,钼和锆是高产额的裂变产物元素,所以在乏燃料中钼和锆的含量较高。核燃料水法后处理工艺的常用介质是硝酸,因此测定硝酸溶液中钼和锆的溶解度是有意义的。对于裂变产物的过程化学的研究工作,溶解度数据也是必要的。

关于硝酸溶液中钼和锆的溶解度,前人研究得很少,数据也不全[1,2]。为此,我们测定了不同浓度的硝酸中不同温度下钼和锆溶解度;还观测了硝酸根和铀浓度对钼和锆的溶解度的影响;获取的数据较全面。

二、实验部分

1. 主要试剂

三氧化钼,光谱纯;EDTA,当量试剂;氨水,高纯;钼酸铵,硝酸氧锆,硝酸铀酰,硫氰酸铵,α-安息香肟以及其它试剂均用分析纯产品;^{99}Mo 和 ^{95}Zr 指示剂,本院产品。

2. 主要设备

溶解度测定管和专用定量取样管,自己设计加工;超级恒温器;分光光度计;HPGe-S90γ 能谱仪。

3. 实验方法

于溶解度测定管内加入40 ml 介质溶液,再加入过量的溶质固体,剧烈振摇使固液充分混合,于80℃中恒温4—5 h(每隔1 h 取出剧烈振摇一次)。而后分别降到60,40,30,20℃等不同温度平衡一定时间后取清液样品分析溶质含量,计算溶解度。为了观察溶解平衡,在相同的温度下经不同的平衡时间分别取样分析。取样管亦在相同温度的系统中保持恒温,这种取样管能自动定量,而且取样快速。各个取样管的容量为0.800—1.00 ml 不等,用重量法标定过。每次取样后,将溶解度测定管取出,剧烈振摇一次,再放进恒温器内继续平衡。因为固体颗粒很细,悬浮时间较长,无需连续搅拌。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4. 分析方法

(1)钼的分析[3] 在钼的溶解度测定实验中，采用硫氰酸铵为显色剂的分光光度法测定样品中的钼。分光光度法测定钼的标准溶液的配制和标定如下：准确称取经烘干恒重的三氧化钼0.7497 g，用高纯氨水溶解，配成溶液，含钼4.997 mg/ml。准确移取此溶液6份，小心蒸干，于530—550℃灼烧成MoO_3，称重，得原溶液中含钼为4.922 mg/ml(±0.85%)。用α-安息香肟沉淀重量法标定[4]，得该溶液含钼为5.003 mg/ml(±0.9%)。取3个数据的平均值4.97 mg/ml为钼标准溶液的浓度，制作分光光度法的工作曲线。每次分析样品时，再取标准溶液对照。

(2)锆的分析[3] 称取14.6 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$，用5 mol/l HNO_3溶解，配成500 ml溶液，用络合滴定法测定锆浓度：a. 配制EDTA溶液，经过锌标定，EDTA浓度为0.02015 mol/l，用该溶液为络合剂滴定结果，锆浓度为9.24 mg Zr/ml(±0.3%)。b. 用EDTA当量试剂(0.02000 mol/l)滴定结果得锆浓度为9.222 mg Zr/ml(±0.2%)。，两个结果一致，采用EDTA当量试剂分析样品。

(3)含铀样品中的钼和锆采用放射化学法测定 将钼或锆分别配制成200 ml近饱和溶液，各移取10 ml溶液供标定钼或锆浓度。余下190 ml溶液，加入^{99}Mo或^{95}Zr指示剂，混匀，于90—95℃中恒温保持4—5 h，自然冷却，稀释到200 ml，摇匀，准确取出4份溶液测放射性，确定钼或锆的浓度。然后取一定量该溶液与硝酸铀酰固体混合，并调到相应的酸度，进行测溶解度实验。用多道γ能谱仪测放射性，计算钼和锆的浓度。

三、结果与讨论

1. 钼在硝酸中的溶解度

测定了硝酸中钼的溶解度。实验了平衡时间、温度、酸度、硝酸根以及铀浓度等因素对钼溶解度的影响。

(1)平衡时间 在40±1℃中，测定了固液接触时间与钼溶解度的关系，结果列于表1。

表1 钼盐溶解的平衡时间

Table 1 The standing time of dissolution of molybdate in nitric acid

硝酸浓度 /mol·l⁻¹	钼浓度/mol·l⁻¹			
	14h	22h	38h	45h
1.0	0.0168	0.0176	0.0182	0.0186
3.0	0.0992	0.100	0.107	0.0994
4.0	0.118	0.118	0.122	0.119

由表1可知，酸度低时(如1.0 mol/l)，溶解平衡较慢些，在45 h内，尚未达到平衡。酸度高(如3.0 mol/l以上)时，溶解平衡较快，14 h以上就基本上达到平衡。

(2)酸度和温度对钼溶解度的影响 在1.0—7.5 mol/l HNO_3中测定了钼的溶解度，平衡时间45—65 h，结果列于表2。表中每个溶解度数据为4—8个重复实验数据的平均值，并给出标

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

准偏差。

表2　钼溶解度与酸度和温度的关系

Table 2　The dependence of solubility of molybdete on acidity and temperature

硝酸浓度 /mol·l⁻¹	钼溶解度/mol·l⁻¹			
	20℃	30℃	40℃	60℃
1.0	0.0179±0.0002		0.0186±0.0008	0.020±0.0014
2.0	0.0468±0.0008	0.0458±0.0008	0.048±0.002	0.057±0.005
3.0	0.100±0.003	0.098±0.002	0.101±0.004	0.12±0.01
4.0	0.121±0.002	0.120±0.004	0.119±0.002	0.134±0.007
6.0	0.075±0.001	0.0745±0.003	0.088±0.003	0.11±0.02
7.5	0.047±0.003		0.046±0.005	

实验结果表明，硝酸浓度对钼的溶解度影响比较大。硝酸浓度低时，钼的溶解度较低。随着硝酸浓度的增加，钼的溶解度也增加。当硝酸浓度为4.0 mol/l时，钼溶解度最高。而后随着酸度的增高，钼溶解度下降。这一规律与文献[1]的结果一致。文献[1]只给出20℃时钼的溶解度数据，其最高值为0.137 mol/l，未给出误差。本工作数据是0.121±0.002 mol/l。从表2可见，温度对钼的溶解度略有影响，但不明显。

(3)硝酸根对钼溶解度的影响　在3.0 mol/l HNO_3中，分别于20和40℃下测定了钼的溶解度与硝酸根浓度的关系，平衡时间42—45 h。在实验范围内，钼溶解度随加入硝酸钠的增加而下降，结果列于表3。

表3　硝酸根浓度对钼溶解度的影响

Table 3　Effect of nitrate concentration on solubility of molybdate

硝酸钠浓度 /mol·l⁻¹	钼溶解度/mol·l⁻¹	
	20℃	40℃
2.0	0.070±0.008	0.071±0.008
3.0	0.054±0.002	0.055±0.003

(4)铀量对钼溶解度的影响　在3.0 mol/l HNO_3中，不同铀浓度时，分别于20和40℃下测定了钼的溶解度。平衡时间42—45 h。结果(表4)表明，溶液中铀含量增加，使钼的溶解度下降。

(5)平衡固相的分析　在测定钼的溶解度实验中，钼是以钼酸铵形式加入的。开始时，钼酸铵很快溶解，而后出现沉淀。从不同浓度的硝酸中测定钼溶解度的实验结束后，滤去溶液，用丙酮洗涤固相3次。抽干，于110℃下烘干，恒重，准确称取适量固体，用氨水溶解，分析钼含量。剩余的固体在530℃以下分别于不同温度下恒重，观察其失重情况，结果列于表5和6。由表5可知，固相中主要成分是MoO_3。固相于不同温度下恒温数据列于表6。在110—230℃中失重2.5—3.5%，是由于结晶水挥发；在230—320℃中失重不明显；在320—530℃间失重2%—3%，可能是固相中含有部分钼酸转化为三氧化钼的缘故。表6中，经加热失重后的数据计算得三氧化钼

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的相对含量与表5的数据符合较好。在测定硝酸中钼的溶解度的实验时，加入钼酸铵固体量为1.5—2.5 g，溶液中相应的铵离子浓度为0.18—0.30 mol/l。在这范围内，钼的溶解度不受铵离子的影响。

表4 钼溶解度与溶液中铀量的关系

Table 4 Effect of uranium concentration in the solution on solubility of molybdate

铀浓度 /mol·l⁻¹	钼溶解度/mol·l⁻¹	
	20℃	40℃
0.42	0.0204±0.0004	0.0198±0.0009
0.84	0.0106±0.0003	0.012±0.001

表5 固体中钼含量的分析数据

Table 5 The quantity of molybdenum in solid phase

液相硝酸浓度 /mol·l⁻¹	取固体量 /mg	测得钼量 /mg	固相中 MoO_3 含量 /%
1.0	151.4	93.7	93.0
2.0	151.9	96.5	95.3
3.0	151.9	96.9	95.7
4.0	151.2	96.8	96.0
6.0	150.2	95.5	95.4

表6 固相样品于不同温度下的恒重数据

Table 6 The weight of solid phase to be constant at different temperature

液相硝酸浓度 /mol·l⁻¹	固体重量/g					MoO_3 含量 /%
	110℃	200—230℃	300—320℃	400—430℃	530℃	
1.0	1.3495	1.3020	1.2970	1.2614	1.2607	93.4
2.0	1.5579	1.5134	1.5074	1.4960	1.4676	94.2
3.0	1.7356	1.6917	1.6761	1.6393	1.6388	94.4
4.0	1.7110	1.6705	1.6545	1.6201	1.6197	94.7
6.0	1.7653	1.7103	1.7008	1.6866	1.6682	94.5

2. 锆在硝酸中的溶解度

测定了锆在硝酸中的溶解度。实验了平衡时间、温度、酸度以及铀浓度对锆在硝酸中的溶解度的影响。

(1)平衡时间 在60±1℃中测定了锆盐溶解平衡时间，结果表明，放置22 h 已达溶解平衡。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表7　锆盐在硝酸中的溶解平衡时间

Table 7　The standing time of zirconium nitrate in nitric acid

硝酸浓度 /mol·l⁻¹	锆浓度/mol·l⁻¹		
	22h	39h	47h
1.0	0.307	0.306	0.307
2.0	0.269	0.271	0.270
4.0	0.268	0.268	0.266

(2)温度和酸度对锆溶解度的影响　在0.5—6.0 mol/l HNO_3中，于不同温度下测定了锆的溶解度。相平衡时间为43—49 h，结果列于表8。表8中每个数据为4—6个重复实验数据的平均值，并给出了标准偏差。表8表明，在实验条件下，1.0 mol/l HNO_3中锆的溶解度最大，低于这一酸度，锆溶解度明显下降，高于这一酸度时，也逐渐下降。温度变化对锆在硝酸中的溶解度几乎不产生影响。

表8　锆溶解度与酸度和温度的关系

Table 8　The dependence of solubiliy of zirconium on acidity and temperature

硝酸浓度 /mol·l⁻¹	锆的溶解度/mol·l⁻¹			
	20℃	30℃	40℃	60℃
0.5	0.120±0.005	0.117±0.004	0.119±0.007	0.122±0.007
1.0	0.310±0.023	0.310±0.022	0.308±0.022	0.307±0.021
2.0	0.273±0.009	0.273±0.009	0.270±0.009	0.270±0.009
3.0	0.270±0.001	0.270±0.002	0.267±0.001	0.268±0.002
4.0		0.277±0.005	0.269±0.002	0.267±0.002
6.0	0.251±0.004	0.251±0.004	0.252±0.005	0.253±0.009

(3)锆溶解度与铀浓度的关系　测定铀量对锆溶解度的影响时，用^{95}Zr指示剂示踪法测定锆含量。因为实验室条件所限，只能在锆盐溶液中加^{95}Zr进行同位素交换，制成近饱和溶液，以至在测定溶解度实验中锆盐溶液未达到过饱和，所以未能获取真实的溶解度数据，给出的是其尚未出沉淀的下限值，列于表9。在裂变产物的过程化学研究中，这些数据也有参考价值。

表9　含铀的硝酸溶液中锆尚未出沉淀的下限浓度

Table 9　The solubility of zirconium in the solution of nitric acid and uranyl nitrate

铀浓度 /mol·l⁻¹	锆溶解度/mol·l⁻¹	
	20℃	40℃
0.21	>0.248	>0.240
0.42	>0.227	>0.231
0.84	>0.203	>0.207

硝酸浓度均为3.0 mol/l。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] Cannon, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 124-127(1959).

[2] Howard, L. S., Solubility of Inorganic and Organic compunds Vol. 3, Pt. 1, p. 240-241, Oxford Pergamon, 1979.

[3] 王效英等,硝酸介质中钼和锆的定量分析,中国原子能科学研究院资料,1990年。

[4] Knowles, H. B., *Journal Research of the National Bureau of Standards*, 9(1), 1(1932).

(编辑部收到日期:1990年8月24日)

THE DETERMINATION OF SOLUBILITIES OF MOLYBDENUM AND ZIRCONIUM IN NITRIC ACID

LIN CANSHENG WANG XIAOYING ZHANG CHONGHAI

(*China Institute of Atomic Energy P. O. Box 275, Beijing*, 102413)

ABSTRACT

The methods to determine solubilities of molybdate and zirconium in solutions of nitric acid are described. The solubilities of molybdate and zirconium in 0.5—7.5 mol/l nitric acid at 20, 30, 40, and 60℃ are determined. The results show that nibric acid, nibrate and uranyl ion could effect on the solubilities of molybdate and zirconium.

Key words Molybdenum, Zirconium, Solubility.

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net