

用分光光度法测定 U(IV), U(VI), Pu(III)和 Pu(IV)含量的研究

范明娥 居崇华

本文用分光光度法研究了在硝酸介质中 U(IV), U(VI), Pu(III)和 Pu(IV) 的吸收光谱以及存在的杂质离子、酸度对吸收光谱的影响; 在 U(IV), U(VI), Pu(III)和 Pu(IV) 的特征吸收峰位置, 测量了铀、钚混合液的吸光度及其克分子吸光系数, 计算出四种铀、钚离子的含量。结果表明, 当铀加入量在 10 毫克/毫升, 钚含量在 0.6 毫克/毫升以上时, 测量误差不超过 $\pm 5\%$, 方法的精密度铀为 $\pm 0.4\%$, 钚为 $\pm 0.5\%$, 可信度为 66%。

一、前言

在分析钚的价态中, 萃取分离、离子交换、沉淀载带等化学分析方法操作比较烦琐, 在调节反应条件(尤其是调节酸度)以及操作过程中, 往往会使钚的价态有所改变而影响准确测定。由于各种价态的钚都具有特征吸收峰^[1-4], 因此, 用分光光度法, 可以不经分离进行直接测量。目前在核燃料后处理工艺研究中, 有用分光光度法进行流线分析以控制工艺过程^[4, 5], 也有用分光光度法测定溶液中钚的总浓度^[6-10]和分析钚的价态^[3, 11]。本文是用分光光度法测定铀和钚在电解还原分离循环中的 Pu(III), Pu(IV)及 U(VI), U(IV) 的含量。我们研究了以上四种离子的吸收光谱, 以及可能存在的杂质离子、酸度等的影响。由于 U(IV)还原 Pu(IV)是很迅速的^[12], 在静止状态四种离子不可能共存, 因此, 我们在 U(VI)-U(IV)-Pu(III)和 U(VI)-Pu(III)-Pu(IV) 两种体系中, 对不同比例的混合价态进行了测定。实验结果表明, 用分光光度法可以快速、简单地测定混合液中各组分的含量, 当铀在 10 毫克/毫升以上, 钚在 0.6 毫克/毫升以上时, 测定的相对误差均不超过 $\pm 5\%$ 。

二、实验部分

1. 试剂制备及分析方法

UO₂(NO₃)₂ 溶液: 化学纯固体 UO₂(NO₃)₂·6 H₂O 溶于 1 N HNO₃ 中, 用 TiCl₃-K₂Cr₂O₇ 法分析^[13], 浓度为 120 毫克/毫升。

U(NO₃)₄ 溶液: 以硝酸胂作稳定剂, 用电解还原 UO₂(NO₃)₂ 溶液的方法制备^[14]。铀以二苯胺磺酸钠作指示剂, 直接用 K₂Cr₂O₇ 滴定, 浓度为 86.8 毫克/毫升。硝酸胂的浓度用甲基红作指示剂, 溴代丁二酰亚胺滴定^[14], 浓度约为 0.2 M。硝酸胂存在对分析 U(IV) 的影响小于 2%。

Pu(IV)溶液：由工艺实验回收的 Pu(IV)溶液经调酸度至 7—9N，用离子交换法纯化制得^[15]，用络合滴定法分析其浓度为 9.2 毫克/毫升^[16]，酸度用标准的 NaOH 溶液滴定为 4.9N。

Pu(III)溶液：用上述所制得的标准 Pu(IV)溶液，加入 HNO₃，H₂O，NH₂OH·HCl，使酸度为 1N，NH₂OH·HCl 浓度为 5%，放置过夜即得^[3,8]，用分光光度检验，还原已完全。

K₂Cr₂O₇ 溶液：用常量试剂配制，浓度为 0.1N，对 U(VI)的滴定度为 11.9 毫克/毫升。

其他化学试剂均为分析纯。

2. 实验仪器

英国的 SP 500 分光光度计：单独作铀试验时，用 1 厘米石英杯。作铀和钚、铀混合价态试验时，用 2 厘米微型石英杯，用蒸馏水检验，挑选吸光度基本一致的使用。

U(IV)电解池：参考文献[14]，高瓷管改用玻璃管，一端用玻璃砂封口。

3. 实验溶液配制及测量条件

实验溶液的配制，在单独作铀实验时，都按总体积 10 毫升中所需各组分的量加入，用蒸馏水稀释至 10 毫升制得。在作铀和钚、铀混合价态实验时都按总体积为 1 毫升(或 2 毫升)各组分所需量准确加入制得。

测量时，均用蒸馏水作参比，室温条件。测量铀时光程为 1 厘米，测量钚时为 2 厘米。

三、结果和讨论

1. U(VI)的吸收光谱

图 1 绘出了 0.05 M 的 UO₂(NO₃)₂在 1 N HNO₃中的全吸收光谱，图形与文献[1,4]一致。

(1) HNO₃对 U(VI)吸收光谱的影响 作了 3 N 以下酸度对 U(VI)吸收光谱的影响，所用 U(VI)的浓度为 0.025 M 结果列于表 1，主吸收峰在此酸度范围内基本没有改变，与文献[4]所述一致。只有在较高酸度时，主吸收峰才向长波长的方向移动。从表中可看出，在特征峰处，吸光度随着酸度的提高而显著增加。

(2) NH₄NO₃对 U(VI)吸收光谱的影响 表 2 列出了在 1 N HNO₃介质中，不同浓度的 NH₄NO₃对 U(VI)在波长为 414 毫微米处吸光度的影响，所用 U(VI)浓

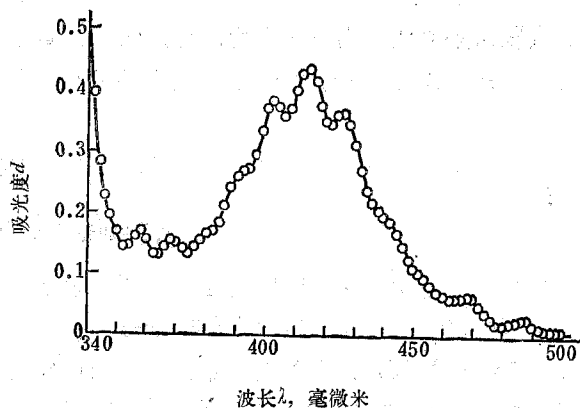


图 1 UO₂(NO₃)₂的全吸收光谱

表 1 硝酸浓度对 U(VI) 吸收光谱的影响

吸光度 d 波长 λ , 微米	[HNO ₃], M					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
404	0.181	0.185	0.195	0.198	0.204	0.214
414	0.210	0.218	0.230	0.236	0.246	0.258
426	0.169	0.180	0.196	0.204	0.267	0.234

表 2 NH₄NO₃ 浓度对 U(VI) 吸收光谱的影响

[NH ₄ NO ₃], M	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
d	0.222	0.223	0.224	0.226	0.231	0.238

度为 0.025 M。从表中可见，加入 NH₄NO₃，即加大 NO₃⁻ 浓度，吸光度随 [NO₃⁻] 的增加而加大。其影响类似于 HNO₃ 的影响。

(3) NaNO₂ 对 U(VI) 吸收光谱的影响 加入不同量的 NaNO₂ 在波长为 414 毫微米处测量其吸光度 (U(VI) 的浓度为 0.25 M, 1 N HNO₃ 介质)，结果列于表 3，从表中可以看出，NO₂⁻ 的增加使 U(VI) 吸光度增加。

表 3 NaNO₂ 浓度对 U(VI) 吸收光谱的影响

[NaNO ₂]*, M	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
d	0.222	0.224	0.228	0.234	0.244	0.247

* 指加入时的浓度

(4) 比耳定律的适用性 在 1 厘米比色杯中，测定了浓度为 15.7 毫克/毫升范围内不同铀浓度的吸光度，计算其克分子吸光系数 ϵ ，结果列于表 4，由表可见，在此范围内很好地符合比耳定律。

表 4 1N HNO₃ 中不同浓度 U(VI) 的克分子吸光系数

ϵ 波长 λ , 微米	[U], M						平均克分子 吸光系数 $\bar{\epsilon}$
	0.01538	0.03588	0.03588	0.05125	0.05125	0.07688	
404	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
414	8.7	8.9	8.8	8.7	8.8	8.7	8.8
476	0.46	0.42	0.39	0.45	0.45	0.42	~0.4
480	0.33	0.25	0.25	0.29	0.29	0.25	~0.3

2. $U(NO_3)_4$ 的吸收光谱

图 2 表示的是 1 N HNO_3 中 (N_2H_4 浓度为 0.2 M), $\sim 0.025 M U(IV)$ 的全吸收光谱

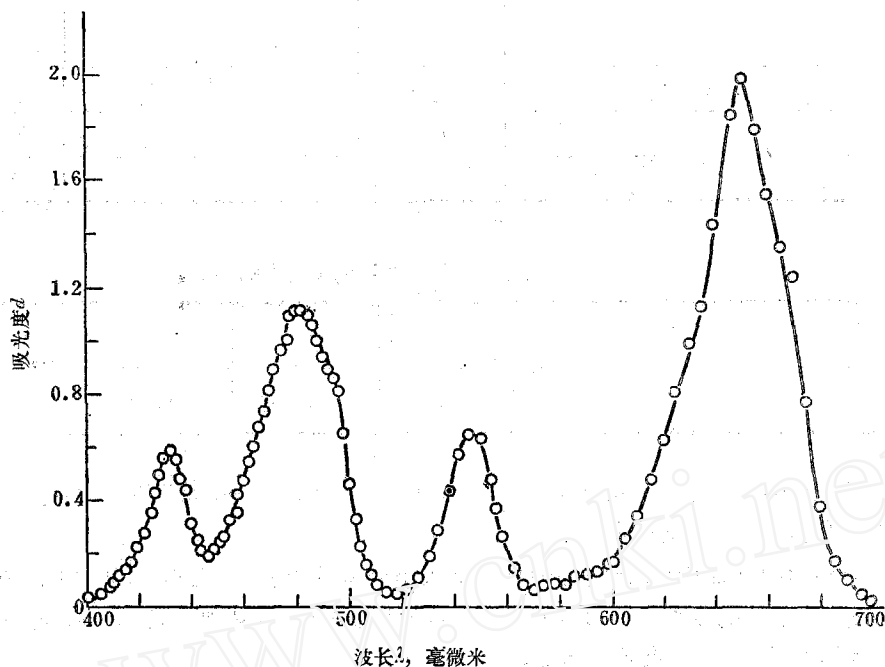


图 2 $U(NO_3)_4$ 的全吸收光谱

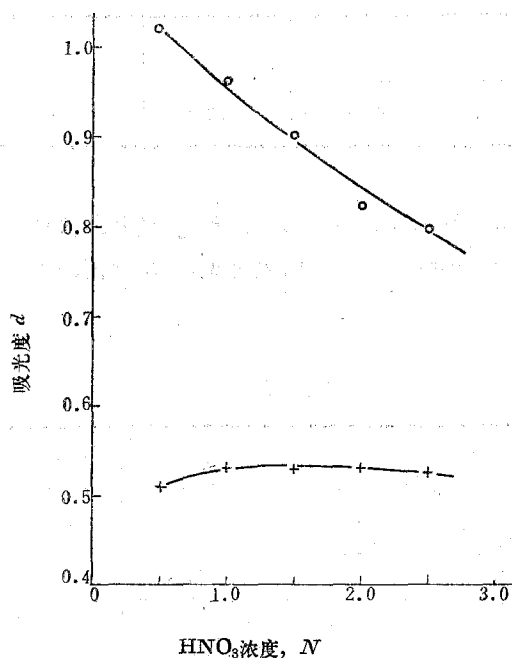


图 3 $U(NO_3)_4$ 的吸光度随 HNO_3 浓度的变化曲线

○— λ 为 650 毫微米; +— λ 为 480 毫微米。

图, 图形与文献[4]一致。

(1) HNO_3 对 $U(IV)$ 吸收光谱的影响

作了 0.5—2.5 M 之间不同 HNO_3 浓度的影响, 结果绘于图 3。 $U(IV)$ 在 HNO_3 介质中随着酸度不同, 可形成不同的络合物^[4], 由图可见, 在波长 650 毫微米处吸光度随酸度增加而明显下降, 但主吸收峰位置没有改变, 在 480 毫微米处, 基本不受酸度影响。

(2) NH_4NO_3 , $UO_2(NO_3)_2$ 和 $N_2H_4 \cdot HNO_3$ 对 $U(IV)$ 吸收光谱的影响

在 1 N HNO_3 介质中, 测量了 NH_4NO_3 , $UO_2(NO_3)_2$ 和 $N_2H_4 \cdot HNO_3$ 对 $U(IV)$ 吸光度的影响, 所用铀量为 2.6 毫克/毫升, 结果分别列于表 5, 表 6 和表 7。

由表 5 可以看出, 在特征峰 650 毫微米处, 随着 NH_4NO_3 浓度增加吸光度变小, 与 HNO_3 浓度影响的规律是一致的。由表 6, 7 可见, 在 650 毫微米处, 加入 $UO_2(NO_3)_2$ 和

表 5 NH_4NO_3 对 $\text{U}(\text{IV})$ 吸收光谱的影响

$\begin{matrix} d \\ \lambda, \text{毫微米} \end{matrix} \begin{matrix} [\text{NH}_4\text{NO}_3], \\ M \end{matrix}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
480	0.208	0.204	0.202	0.208	0.205	0.206
650	0.388	0.376	0.367	0.358	0.349	0.342

表 6 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 对 $\text{U}(\text{IV})$ 吸收光谱的影响

$\begin{matrix} d \\ \lambda, \text{毫微米} \end{matrix} \begin{matrix} [\text{UO}_2^{2+}], \\ \text{毫克/毫升} \end{matrix}$	0	2.44	6.1	12.2	18.3	24.4
480	0.204	0.206	0.210	0.219	0.222	0.236
650	0.383	0.382	0.381	0.379	0.373	0.376

表 7 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 对 $\text{U}(\text{IV})$ 吸收光谱的影响

$\begin{matrix} d \\ \lambda, \text{毫微米} \end{matrix} \begin{matrix} [\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3], \\ M \end{matrix}$	0	0.14	0.24	0.34	0.44	0.54
480	0.204	0.204	0.204	0.201	0.203	0.203
650	0.390	0.383	0.386	0.380	0.378	0.378

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 对 $\text{U}(\text{IV})$ 的吸光度影响不显著。在 480 毫微米处，加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 和 NH_4NO_3 对 $\text{U}(\text{IV})$ 的吸光度都没有影响；而加入 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 则增加吸光度，说明 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 在 480 毫微米处也有吸收，吸光度为 $\text{U}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 的迭加。

(3) 比耳定律的适用性 表 8 列出在不同波长时，铀浓度在 0.01664 M 以内不同浓度时的克分子吸光系数，从结果看，在此浓度范围内是符合比耳定律的。

表 8 不同浓度 $\text{U}(\text{IV})$ 的吸光系数

$\begin{matrix} \epsilon \\ \lambda, \text{毫微米} \end{matrix} \begin{matrix} [\text{U}(\text{IV})], \\ M \end{matrix}$	0.00416	0.00416	0.00832	0.01248	0.01664	0.01664	平均克分子 吸光系数 $\bar{\epsilon}$
404	1.4	0.97	0.97	1.0	0.96	0.96	~1.0
414	3.1	2.6	2.6	2.6	2.5	2.6	2.6
480	19.0	18.5	18.6	18.6	18.4	18.4	18.5
564	1.9	1.4	1.4	1.6	1.5	1.4	1.5
602	3.4	2.9	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1
650	33.9	33.9	34.0	34.0	33.7	33.7	33.9

3. Pu(IV)的吸收光谱

图4为Pu(IV)在1N HNO₃中的全吸收光谱图, Pu(IV)的浓度为0.00308M, 图形与文献[1,3,4,8]一致。

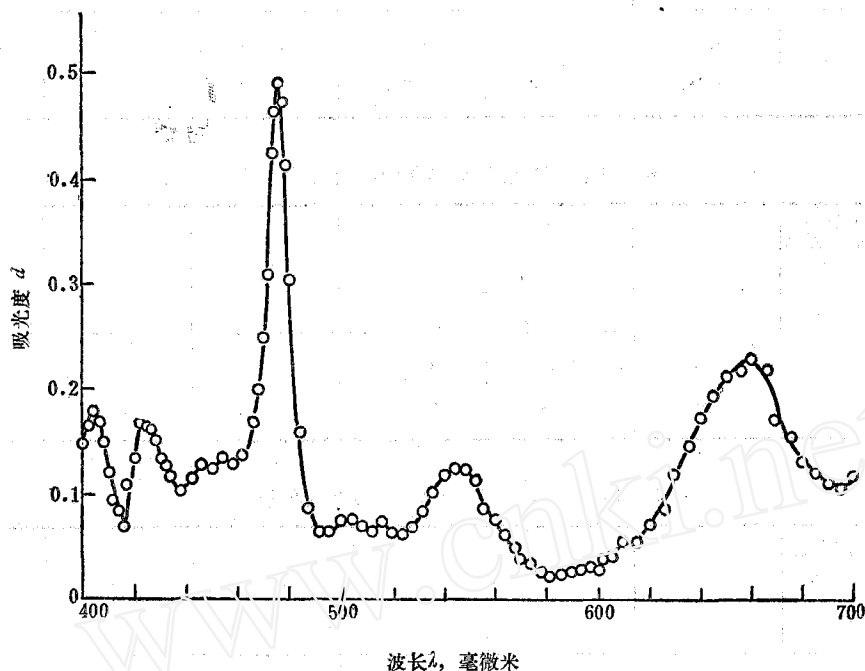


图4 Pu(IV)的全吸收光谱

(1) HNO₃对Pu(IV)吸收光谱的影响 图5绘出Pu(IV)在某些波长处, 在不同浓度的HNO₃中的吸光度。由图可见, 在Pu(IV)的特征峰476毫微米处的吸光度与HNO₃浓度关系很大, 似乎在2.0N HNO₃时出现最大吸收, 文献[17]给出特征峰480毫微米处的最大吸光度也在2.0N HNO₃时出现, 图形与我们的类似, 只是该文献在7.0N HNO₃吸光度

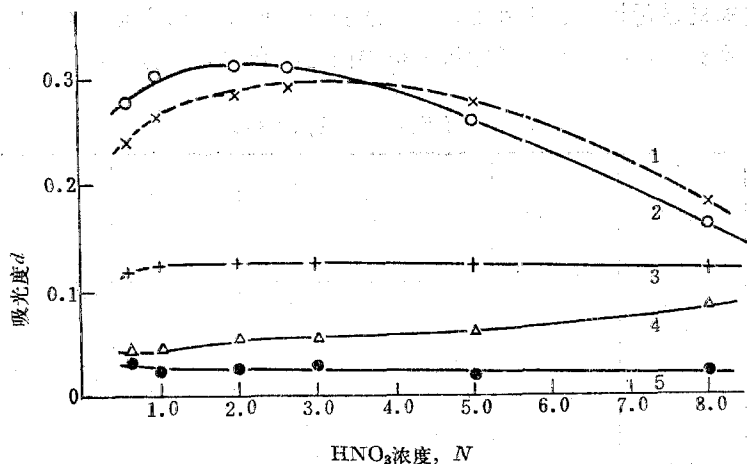


图5 Pu(IV)的吸光度随HNO₃浓度变化的曲线

1—480; 2—476; 3—650; 4—416; 5—564 (单位为毫微米)。

出现最小值, 而我们没有作该点的实验。文献[3]报道的结果认为, 似乎最大吸光度出现在 $3.0 N HNO_3$ 时。

(2) $UO_2(NO_3)_2$ 对 $Pu(IV)$ 吸收光谱的影响 结果绘于图 6, UO_2^{2+} 料液浓度为 119 毫克/毫升。由图可见, $UO_2(NO_3)_2$ 对 $Pu(IV)$ 吸光度没有影响, 而在 $U(VI)$ 的特征峰 404, 414 毫微米处, 是 $U(VI)$ 和 $Pu(IV)$ 吸光度的迭加, 若除去 $Pu(IV)$ 本底, 根据加入 $U(VI)$ 的量计算其克分子吸光系数分别为 7.3 和 8.6, 与单独作 $U(VI)$ 的克分子吸光系数 (见表 4) 近似。

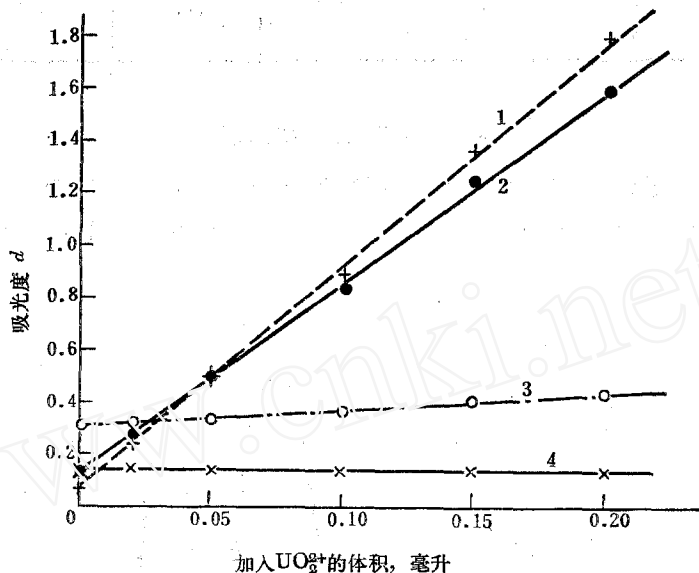


图 6 $UO_2(NO_3)_2$ 对 $Pu(IV)$ 吸光度的影响
未校正波长, 近似将 416, 406 分别算作 414, 404 毫微米;
1—416; 2—406; 3—476; 4—650 (单位为毫微米)。

(3) $NaNO_2$ 对 $Pu(IV)$ 吸收光谱的影响 结果绘于图 7, $NaNO_2$ 浓度是指加入量, 由图看出, 在波长 476 毫微米处 $NaNO_2$ 对 $Pu(IV)$ 的吸光度影响很大。

(4) 比耳定律的适用性 为了测得一些有用波长处的 $Pu(IV)$ 的克分子吸光系数, 测量了 0.00077—0.00462 M 之间不同浓度的 $Pu(IV)$ 在 1 N HNO_3 中克分子吸光系数, 结果列于表 9。可以看出, 在波长 476 毫微米处是符合比耳定律的。

不同作者使用不同仪器, 测得的克分子吸光系数往往差异很大, 我们的结果在 $Pu(IV)$ 特征峰 476, 660 毫微米处与文献[3]的数据一致。

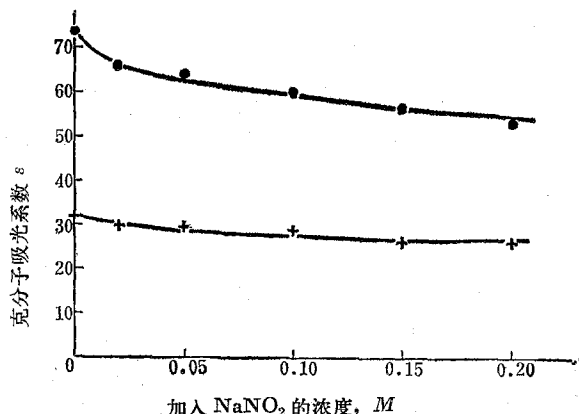


图 7 $NaNO_2$ 对 $Pu(IV)$ 特征吸收光谱的影响

表 9 不同浓度 Pu(VI) 的克分子吸光系数

λ , 毫微米	[Pu(VI)], M					平均克分子吸光系数 $\bar{\epsilon}$
	0.00077	0.00154	0.00231	0.00308	0.00462	
404	28.6	28.6	27.7	28.3	28.8	28.4
414	12.3	12.3	12.7	13.0	13.7	12.8
476	74.7	73.4	75.3	72.8	72.5	73.8
564	8.4	6.5	7.4	7.2	7.0	7.3
602	5.8	3.9	3.7	4.4	3.9	4.3
660	28.6	29.9	32.0		28.9	30.5

4. Pu(III) 的吸收光谱

图 8 表示的是用 5% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 还原制备的 Pu(III) 在 1.0 N HNO_3 中的全吸收光谱图, Pu(III) 的浓度为 0.00616 M, 图形与文献^[1,3,4,8]一致。少量的 Cl^- 对吸收光谱没有影响^[1,8]。

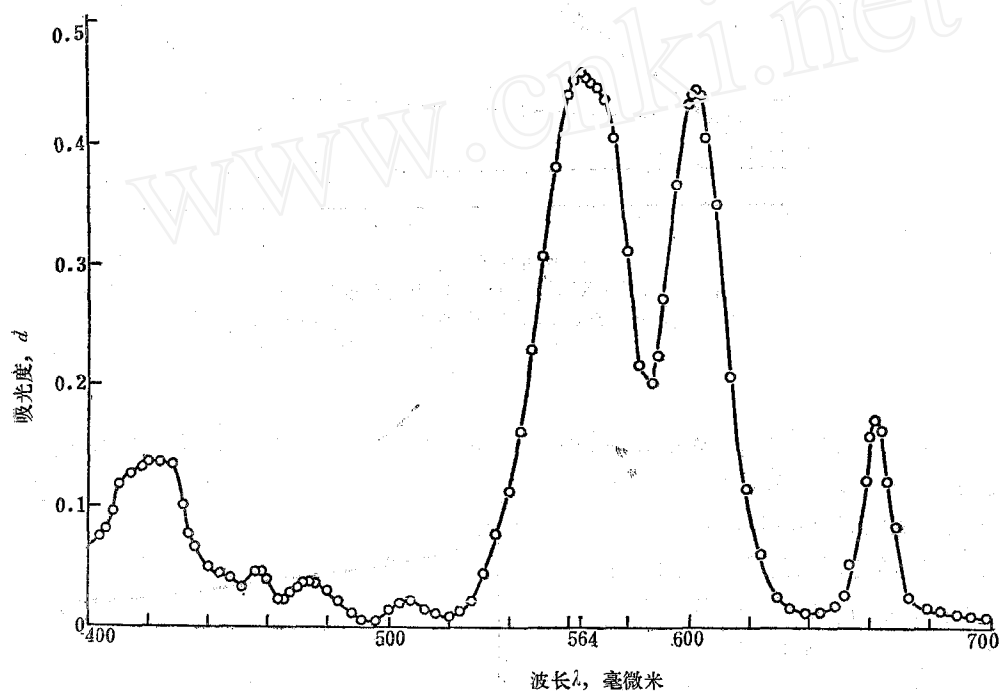


图 8 Pu(III) 的全吸收光谱

(1) HNO_3 对 Pu(III) 吸收光谱的影响 采取两种方法配制不同 HNO_3 浓度的 HNO_3 -Pu(III) 溶液。其一是在 0.6 N—5.0 N 之间不同浓度的 HNO_3 中进行还原的, 测量结果绘于图 9(a)。其二是吸取 Pu(IV) 标准液, 调酸度至 1.5 N, 加入 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 进行还原, 然后再调到所需的酸度, 测量结果绘于图 9(b)。

从图 9 可以看出, 在 3.0 N 时, 在 Pu(III) 的特征峰 564 毫微米处吸光度基本没有改变, 但在 Pu(IV) 的特征峰 476 毫微米处, 当 HNO_3 浓度为 3.0 N 时, 吸光度已比 2.0 N

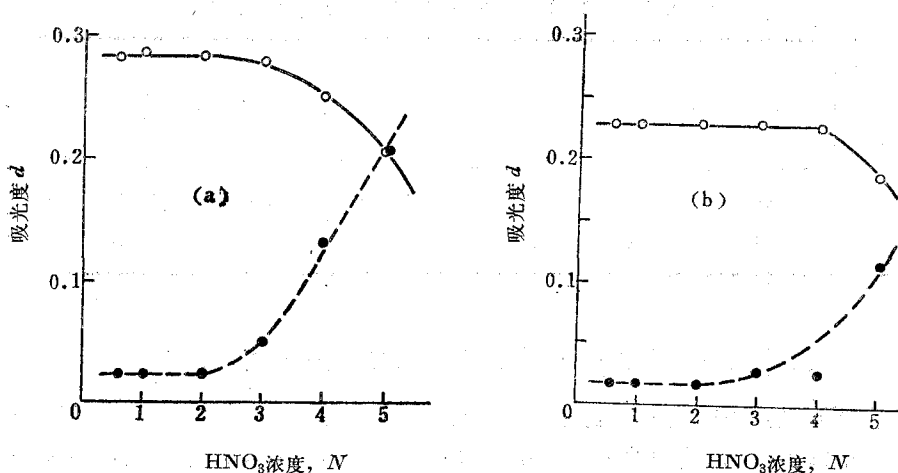


图 9 Pu(III)吸光度随 HNO₃ 浓度变化曲线
 (a) 是先调酸度后还原, [Pu]~0.00385 M; (b) 是先还原后调酸度, [Pu]~0.00323 M;
 ○——564 毫微米; ●——476 毫微米。

时有显著的增加,表明有少量 Pu(IV)生成,说明 Pu(III)在 3.0 N 的 HNO₃ 溶液中是不稳定的。

(2) 比耳定律的适用性 为了测量一些有用波长处的克分子吸光系数,测量了 0.00077 M—0.0077 M 之间不同浓度 Pu(III)在 1.0 N HNO₃ 中的克分子吸光系数。结果列于表 10,由表可见,在此浓度范围内,在特征峰 564 毫微米和 602 毫微米处符合比耳定律。

不同作者使用不同的仪器所测得的克分子吸光系数也有差异。

表 10 不同浓度 Pu(III)的克分子吸光系数

λ , 毫微米	[Pu(III)], M						平均克分子吸光系数 $\bar{\epsilon}$
	0.00077	0.00154	0.00308	0.00462	0.00616	0.0077	
564	35.7	37.3	38.1	38.7	37.0	37.5	37.4
602	35.1	37.0	36.9	37.8	35.7	36.4	36.5
476	3.90	3.57	3.56	4.10	2.84	3.44	~ 3.6
660	12.3	13.0	11.7	14.3	12.6	10.3	~12.3
480		3.25	3.24	3.89	2.84	3.25	~ 3.3
650	1.99	2.60	3.40	3.02		2.01	~ 2.6
404	10.4	12.7	9.7	13.2	10.3	11.0	~11.2
414	7.8	6.5	6.5	8.4	6.1	6.7	7.0

(3) NH₂OH·HCl 加入量对还原 Pu(IV) 的影响 在实验时,均采用溶液中 NH₂OH·HCl 浓度为 5% 来还原,为检验 NH₂OH·HCl 浓度对还原的影响,以及对 Pu(III)吸光度的影响,我们作了 15% 以下 NH₂OH·HCl 浓度的试验,结果列于表 11。从计算可知, NH₂OH·HCl 浓度为 1.25% 时,已能把 Pu(IV) 全部还原成 Pu(III),浓度增至 15% 时,也没有使 Pu(III)的吸光度引起明显的变化;浓度为 0.1% 时,已有 10.7% 的 Pu(IV) 不能被还原,当浓度到了 0.01% 时,几乎不能还原 Pu(IV) (还原量约 1%)。

表 11 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 加入量对 $\text{Pu}(\text{III})$ 吸收光谱的影响

d λ , 毫微米 [$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$], %	0.01	0.1	1.25	2.5	7.0	10.0	15.0
564	0.054	0.259	0.269	0.279	0.280	0.279	0.283
476	0.570	0.084	0.020	0.022	0.022	0.020	0.019

5. $\text{U}(\text{VI})$, $\text{U}(\text{IV})$, $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{Pu}(\text{III})$ 混合价态的分析

作了多次不同量, 不同酸度的混合价态分析。作 $\text{U}(\text{VI})$, $\text{U}(\text{IV})$ 和 $\text{Pu}(\text{III})$ 混合体系时, 测量 414 毫微米, 650 毫微米和 564 毫微米处的吸光度, 根据测出来的克分子吸光系数列出如下方程组:

$$\begin{cases} \varepsilon_{414}^{\text{U}(\text{VI})} C^{\text{U}(\text{VI})} + \varepsilon_{414}^{\text{U}(\text{IV})} C^{\text{U}(\text{IV})} + \varepsilon_{414}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} = \frac{d_{414}}{2}, \\ 0 + \varepsilon_{564}^{\text{U}(\text{IV})} C^{\text{U}(\text{IV})} + \varepsilon_{564}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} = \frac{d_{564}}{2}, \\ 0 + \varepsilon_{650}^{\text{U}(\text{IV})} C^{\text{U}(\text{IV})} + \varepsilon_{650}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} = \frac{d_{650}}{2}. \end{cases}$$

作 $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Pu}(\text{III})$ 和 $\text{Pu}(\text{IV})$ 混合价态分析时, 测量 414 毫微米, 564 毫微米和 476 毫微米处的吸光度, 列出如下方程组:

$$\begin{cases} \varepsilon_{414}^{\text{U}(\text{VI})} C^{\text{U}(\text{VI})} + \varepsilon_{414}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} + \varepsilon_{414}^{\text{Pu}(\text{IV})} C^{\text{Pu}(\text{IV})} = \frac{d_{414}}{2}, \\ 0 + \varepsilon_{564}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} + \varepsilon_{564}^{\text{Pu}(\text{IV})} C^{\text{Pu}(\text{IV})} = \frac{d_{564}}{2}, \\ \varepsilon_{476}^{\text{U}(\text{VI})} C^{\text{U}(\text{VI})} + \varepsilon_{476}^{\text{Pu}(\text{III})} C^{\text{Pu}(\text{III})} + \varepsilon_{476}^{\text{Pu}(\text{IV})} C^{\text{Pu}(\text{IV})} = \frac{d_{476}}{2}. \end{cases}$$

上述方程中, $\varepsilon_{414}^{\text{U}(\text{VI})}$ 为 $\text{U}(\text{VI})$ 在 414 毫微米处的克分子吸光系数, $C^{\text{U}(\text{VI})}$ 为 $\text{U}(\text{VI})$ 克分子浓度, d_{414} 为溶液在 414 毫微米处的吸光度, 其余类推。

当溶液酸度改变时, 克分子吸光系数由单独价态的酸度影响的图中查出。

解出上述方程, 结果列于表 12。由表可见, 在 1.0 N HNO_3 中, 总铀量为 10 毫克/毫升左右, 总钚量在 600 微克/毫升以上, 分析结果的误差均在 $\pm 5\%$ 以下; 当酸度改变时, 因所用的克分子吸光系数都是取在作酸度影响时的一次测量结果作标准, 势必有较大误差; 当铀量为 200 微克/毫升时, 误差达 $+25\%$ 。钚量为 100 微克/毫升时, 误差达 -10% 。可见, 误差随着加入量减少而增加。

作了一次六个样品的平行试验, 以计算方法的精密度, 结果列于表 13。

表 12 混合价态的分析结果

项目	数据序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		HNO ₃ 浓度, N	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.55
铀、钚加入量	U(VI), 毫克/毫升	9.76	9.76	9.76	9.76	0.0	0.0	10.98	10.98	11.00	9.76	9.76	10.73
	U(IV), 毫克/毫升	2.38	0.20	2.38	0.20	0.0	0.20	0.16	0.08	0.20	2.38	0.20	0.20
	U总, 毫克/毫升	12.14	9.96	12.14	9.96	0.0	0.20	11.14	11.06	11.20	12.14	9.96	10.93
	Pu(IV), 微克/毫升	698.9	698.9	698.9	698.9	698.9	698.9	667.0	667.0	102.0	665.0	667.0	712.5
铀、钚测得量	U(VI), 毫克/毫升	10.33	10.04	10.13	10.21	0.01	0.25	10.87	10.78	11.08	10.56	10.59	11.00
	U(IV), 毫克/毫升	2.05		2.09						0.08	2.05		
	U总, 毫克/毫升	12.38	10.04	12.22	10.21	0.01	0.25	10.87	10.78	11.16	12.61	10.59	11.00
	误差, %	+2.0	+0.8	+0.7	+2.6		-2.5	-2.4	-2.5	+0.4	+3.9	+6.0	+0.07
	Pu(IV), 微克/毫升		293.2		305.0	156.0	219.6	421.2	546.4			279.0	287.0
	Pu(III), 微克/毫升	682.0	385.8	689.0	375.0	512.4	449.2	275.2	142.8	92.7	652.0	380.0	427.0
	Pu总, 微克/毫升	682.0	679.0	689.0	680.0	668.4	668.8	696.4	689.2	92.7	652.0	659.0	714.0
	误差, %	-2.4	-2.8	-1.4	-2.7	-4.4	-4.3	+4.4	+3.3	-9.1	-2.0	-1.2	+0.3

* 误差指测得量与加入量相差的百分数

表 13 六个平行样品分析结果

样品号	1	2	3	4	5	6	平均	标准偏差, σ	精密性, $\pm\%$
U(VI), 毫克/毫升	10.294	10.296	10.398	10.350	10.294	10.346	10.330	± 0.042	0.41
U(IV), 毫克/毫升	2.047	2.062	2.054	2.062	2.047	2.047	2.053	± 0.007	0.34
U总, 毫克/毫升	12.341	12.358	12.452	12.412	12.341	12.393	12.383	± 0.044	0.36
Pu(III), 微克/毫升	684.5	677.3	684.0	677.3	684.5	684.5	682.0	± 3.6	0.53

四、结 论

利用测量铀、钚的特征吸收峰 414 毫微米 [U(VI)]、476 毫微米 [Pu(IV)]、564 毫微米 [Pu(III)] 和 650 毫微米 [U(IV)] 处的混合吸光度及其克分子吸光系数可以计算铀、钚混合液中 U(IV), U(VI) 及 Pu(III), Pu(IV) 各组分的含量。当铀加入量在 10 毫克/毫升以上, 钚加入量在 600 微克/毫升时, 误差均在 $\pm 5\%$ 以下, 方法的精密性是好的, 铀为

(下转第 228 页)

测量气体靶物质反应的角分布。为了测量角分布，只需将气体反应室，即气囊加以改进。改进的方法主要是将气囊的一侧的 90° 出射粒子窗的开口改成在水平面内，围绕气囊从小角区到大角区的一个长条形开口，并封以薄膜(如 Mylar 膜)。用可转动的探测器作为探测系统，将另一个 90° 窗作为角分布测量的监督器，并将其它部分作相应的改进就可以实现角分布的测量了，但还必须作相应的计算才能得到实际的角分布。

参 考 文 献

- [1] 静电加速器带电粒子核反应组, 原子能科学技术, 本期, 229(1977).
- [2] 姜承烈等, 物理学报, **23**, 362(1974).
- [3] J. L. Yarnell et al., *Phys. Rev.*, **90**, 292(1953).
- [4] G. Freier et al., *ibid*, **93**, 825(1954).
- [5] W. R. Arnold et al., *ibid*, **93**, 483(1954).
- [6] T. W. Bonner et al., *ibid*, **88**, 473(1952).

(上接 259 页)

$\pm 0.36\%$ (可信度 66%), 钷为 $\pm 0.5\%$ (可信度 66%)。若酸度改变时, 可用该酸度下相应的克分子吸光系数进行计算。如有其它不使价态改变的离子存在, 也可用校正的克分子吸光系数进行计算。由于分光光度计没有恒温设备, 根据一些文献报道^[5,17], 温度会引起测量误差, 因此, 在测量分析溶液时, 同时用分光光度计测量标准溶液进行校正, 可减小分析方法的误差。

参 考 文 献

- [1] R. E. Connick et al., The Transuranium elements, NNS, Division IV, Vol.14 B, paper 4.20, N. Y.(1949).
- [2] C. F. Metz, *Anal. Chem.*, **29**, 1748(1957).
- [3] 祝寿焜, 分光光度法分析硝酸体系中 Pu 的混合价态及某些体系中 Pu 浓度的研究, 内部资料(1965).
- [4] H. Schmieder et al., KFK-1306(1970).
- [5] D. W. Colvin, DP-461(1960).
- [6] G. M. Allison, AECL-1371(1961).
- [7] C. A. Colvin, RL-SA-33(1965).
- [8] G. R. Hall, AERE-C/R-712(1957).
- [9] K. Buijs et al., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 409(1968).
- [10] K. Buijs et al., *Anal. Chim. Acta*, **66**, 304(1973).
- [11] M. N. Myers, HW-44744(1956).
- [12] Mc Kay H. A. C. et al., AERE-R-4381(1963).
- [13] 亚钛-氨基磺酸-重铬酸钾直接容量法测定铀, 内部资料(1967).
- [14] 汪尔康等, 肼作为保护剂汞阴极电解法制备四价铀, 内部资料(1963).
- [15] 胡怀忠, 林漳基, 原子能科学技术资料选编, 第三辑, 第 88 页。
- [16] 范明娥等, 微量钷的络合反滴定, 内部资料(1972).
- [17] Б. Г. Пожарский и др., *Ж.Неорг. Хим.*, **9**, 279(1964).