

浓硝酸进行中和, 但不要过量。样品分解完成后, 溶液体积约为 5 毫升。用约 15 毫升无水乙醇洗表皿及瓶壁。以下操作步骤与滴定度测定相同, 结果见表 2。

### 参 考 文 献

- [1] F. W. Chen, *Microchem. J.*, **3**, 537(1959).
- [2] F. E. Clarke, *Anal. Chem.*, **22**, 553(1950).
- [3] D. C. White, *Mikrochim. Acta*, **3**, 449(1961).
- [4] 王昌益等, 化学通报, **4**, 53(1962).

## 用 Hf 指数量度 30% TBP-煤油-HNO<sub>3</sub> 体系的辐照降解

尹淑瑶 耿永勤 童天真 張世煌

### 前 言

核燃料后处理工艺过程中溶剂 TBP-煤油受到射线作用, 发生辐射降解, 辐解产物对主要产品 U、Pu 的收率及过程的再循环带来不利影响。溶剂降解问题, 一直有不少人在进行研究, 由于降解产物对裂片元素 Zr、Nb、Ru 等有强烈的络合作用, 所以通常研究溶剂对 Zr 的保留作为溶剂降解程度的一个量度, 用 Zr 指数 (即 10<sup>0</sup>升溶剂所保留的 Zr 的克分子数) 表示<sup>[1-3]</sup>。Zr 指数的测定是用 <sup>95</sup>Zr 为指示剂。为除去 <sup>95</sup>Zr 的放射性子体 <sup>95</sup>Nb, 必须随时进行 <sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 分离<sup>[3]</sup>或采用高分辨率的探测器除去 <sup>95</sup>Nb 的干扰。A. Rochou<sup>[4]</sup>指出 <sup>95</sup>Nb 在辐照溶剂中的保留不规律, 故作 Zr 指数测定时一般都采用 <sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 分离的办法, 但这个程序较烦琐, 易引入误差, 且每次分离子体后接着就要进行同位素交换才能配制成具有一定比放的 <sup>95</sup>Zr 指示剂。E.S.Lane 等<sup>[5-7]</sup>人应用 Hf 指数或 Hf 分配代替 Zr 指数量度溶剂的降解, 他们指出 Zr 和 Hf 对溶剂的保留数是一致的, Hf 指数是用 <sup>181/175</sup>Hf 为指示剂, 它具有不产生放射性子体的优点, 可免去分离手续及可能引入的误差, 但作 Hf 指数的详细程序未见报道。为了给辐射溶剂降解行为的研究提供一个简便、有效的方法, 我们对 <sup>181/175</sup>Hf 指示剂的制备、标定及 Hf 指数测定过程中 HNO<sub>3</sub> 反洗次数等作了一些条件试验, 得到一个用 Hf 指数量度辐照 30% TBP-煤油-HNO<sub>3</sub> 体系中永久性有害降解产物的测定程序。结果表明此法较 Zr 指数法快速、简便、精密度好, Hf 指数小于 50 时, 精密度为 12.8%, Hf 指数大于 1000 时, 精密度为 5% 左右。

### 实 验 部 分

1. 仪器及设备 马弗炉、铂坩埚、振荡器、离心机、GP-1 型单道  $\gamma$  谱仪, <sup>60</sup>Co 辐照源 (剂量率为 3.2 × 10<sup>5</sup> 拉德/小时)。

2. 试剂制备及其标定方法 Hf (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液: 称取高纯 HfO<sub>2</sub> 0.2101 克置于铂坩埚中, 加入无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 克于马弗炉内, 900°C 中熔融 3 小时, 然后用水浸煮除去 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 剩下熔融物用 9 N 热 HNO<sub>3</sub> 溶解, 即得 Hf (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液。用 EDTA-Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 反滴定法

标定, 浓度为 0.0148 M, 回收率为 74%。HfO<sub>2</sub> 的熔融及溶解, 我们曾作过条件试验, 原方法用 HCl 溶解碱熔物, 我们改为用 9 N 热 HNO<sub>3</sub> 溶解, 省去了由 HCl 介质转化为 HNO<sub>3</sub> 介质的繁琐手续。实验证明用 HNO<sub>3</sub> 直接溶解是可行的, 在碱熔温度为 1000°C 熔融 1 小时 25 分后再用 HNO<sub>3</sub> 溶解效果较好(见表 1)。由于我们用于熔融放射性样品的马弗炉, 操作最高温度允许为 900°C, 故采用 900°C 下熔融 3 小时。

表 1 不同温度不同时间碱熔后用 HNO<sub>3</sub> 溶解的效果

熔融温度, °C	熔融时间	9N热 HNO <sub>3</sub> 溶解的回收率, %
1100	4 小时	79
1000	1小时 25 分	80
900	3 小时	74

<sup>181/175</sup>Hf 指示剂溶液用高纯 HfO<sub>2</sub> (Zr 含量 < 0.1%) 作靶子, 在反应堆内通量为 10<sup>14</sup> 中子/厘米<sup>2</sup>·秒下照射 12 天, 冷却后使用时比度约为 12 毫居/30 毫克, 按 Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液的制备方法配成 HNO<sub>3</sub> 溶液, 取出一定体积使之与一定量的 Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液混合放置过夜, 进行同位素交换, 即得所需指示剂溶液(3 N HNO<sub>3</sub> 介质)。本工作所用指示剂溶液浓度用 EDTA-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 微量络合滴定法<sup>[8]</sup> 标定为 0.00099 M; 在 γ 谱仪上测量得到指示剂溶液比放为 2.145 × 10<sup>6</sup> 计数/毫升; 指示剂纯度经 Ge-Li 探头、4096 道分析器测定证明无其它放射性杂质。

HfO<sub>2</sub> 为天津化学试剂三厂出品, 高纯试剂(Zr < 0.1%); TBP 为北京化工厂三级品; 煤油系锦西 240 号; 其他试剂均为二级品。

**3. Hf 指数的测定程序** 取辐照过的溶剂 1.5 毫升和 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 1.5 毫升放入离心试管内混合振荡 2 分钟, 离心 1 分钟, 去水相, 重复两次, 然后用 1.5 毫升 3 N HNO<sub>3</sub> 反洗 6 次, 每次加入 HNO<sub>3</sub> 后振荡 5 分钟, 离心 1 分钟, 然后分相取有机相 1.0 毫升在 γ 谱仪上测量其比放。

Hf 指数按下式计算(Hf 指数——10<sup>9</sup> 升辐照溶剂所保留的 Hf 的克分子数, 又可简称为“Hf 值”或“H 值”)

$$\text{Hf 指数} = \frac{M a_0}{a_w} \times 10^9.$$

式中 M 为 <sup>181/175</sup>Hf 指示剂溶液的浓度(克分子/升); a<sub>0</sub> 为辐照溶剂与 <sup>181/175</sup>Hf 指示剂溶液平衡后有机相的比放(计数/毫升), a<sub>w</sub> = <sup>181/175</sup>Hf 指示剂溶液的比放(计数/毫升)。

**4. HNO<sub>3</sub> 反洗次数试验** HNO<sub>3</sub> 反洗是洗去过量的未被溶剂保留的 Hf 量, 实验证明洗涤次数增加则 Hf 指数下降, 并逐步达到稳定, 故洗涤完善与否

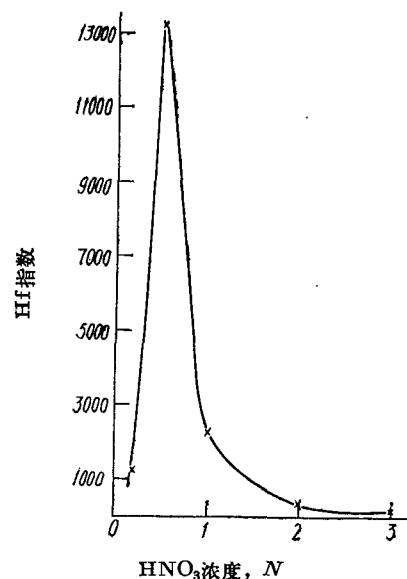


图 1 Hf 指数与 HNO<sub>3</sub> 浓度的关系

直接影响 Hf 指数。表2 数据说明洗涤 5 次才能达到平衡，为保证洗涤完全我们采用 6 次洗涤。

5. 与不同浓度 HNO<sub>3</sub> 平衡后，辐照过的30% TBP-煤油的 Hf 指数 分别用 0.2、0.5、1.0、2.0、3.0 N HNO<sub>3</sub> 与 30% TBP-煤油等体积平衡两次，各自取有机相进行辐照，剂量均为 1.3 × 10<sup>7</sup> 拉德，辐照溶剂分别作 Hf 指数测定。从表 3 与图 1 可看出用 0.5 N HNO<sub>3</sub> 平衡过的 30%TBP-煤油辐照后其 Hf 指数最高，而用 3.0 N HNO<sub>3</sub> 平衡的则 Hf 指数最低。将图 1 与文献[1]给出的 Zr 指数与 HNO<sub>3</sub> 浓度关系图对照，整个趋势是一

表 2 0.3 N HNO<sub>3</sub> 反洗次数对 Hf 指数的影响

No	样品名称	洗涤次数	Hf 指数
1	*30%TBP-煤油	3	80234
2	30%TBP-煤油	4	72097
3	30%TBP-煤油	5	61008
4	30%TBP-煤油	6	61118

\* 30%TBP-煤油辐照剂量为 1.9 × 10<sup>8</sup> 拉德，辐照后用未辐照的溶剂稀释 5 倍。

表 3 Hf 指数与 HNO<sub>3</sub> 浓度关系

HNO <sub>3</sub> 浓度 N	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
Hf 指数	1249	13188	2196	276	158

致的，从而亦可说明 Zr 和 Hf 对溶剂的保留基本上是一致的。

6. 方法的精密度 分别用 3 种样品各作六次平行测定，结果说明当溶剂的辐照剂量较低，Hf 指数较小时，精密度为 12.8%，而一般精密度为 5%左右(见表 4)。

表 4 样品测定结果

样品名称	Hf 指数	平均值	δ	精密度
30% TBP-煤油内加入 0.01M 羟肟酸	1216 1217 1068 1123 1172 1148	1157	±57.39	5.0%
30% TBP-煤油 (辐照剂量为 3.5 × 10 <sup>6</sup> 拉德)	21 24 27 26 20 27	24	±3.07	12.8%
30% TBP-煤油 (辐照剂量为 5.1 × 10 <sup>6</sup> 拉德)	1849 1892 1781 2075 1927 1848	1895	±100.75	5.3%

## 结 论

Hf 指数法量度溶剂降解性能操作简便，指示剂一次配好即可一直应用，不必在每次

测定前进行放射性子体分离及同位素交换, 故较之 Zr 指数法程序易于进行, 重现性好。

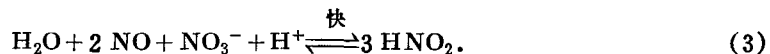
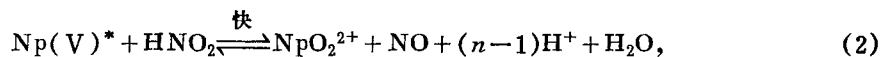
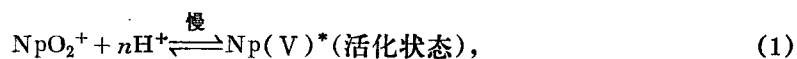
### 参 考 文 献

- [1] Zofia Nowak, *Nukleonika*, 22, 155 (1977).  
 [2] T. V. Healy, IAEA-SM-207/23  
 [3] Zr 指数测定实验小结, 203 所内部资料(1970).  
 [4] A. Rochouï, *Isotopenpraxis*, 13, 394 (1977).  
 [5] E. S. Lane, AERE-M 809 (1961).  
 [6] R. Becker et al., KFK-1373  
 [7] R. Becker et al., KFK-2304  
 [8] 范明娥等, 原子能科学技术, 4, 350 (1975).

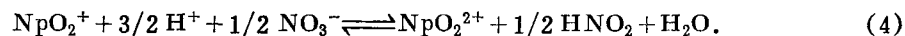
## 亚硝酸对硝酸溶液中 Np(V) 氧化的影响

刘玉英 隗秀芳 伍光浦 周舜元 刘 忍

铈在酸性水溶液中能以 +3, +4, +5 及 +6 价存在, 如无氧化剂或还原剂存在时, 它的较稳定价态为 +5。T. H. Siddal<sup>[1]</sup> 在 1959 年发表的文章中, 报道他发现在硝酸溶液中微量的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化 Np(V) 起催化作用, 其反应机理为:



其总平衡式为:



Siddal 的研究结果是当  $[\text{HNO}_2] \geq 5 \times 10^{-6} M$  时

$$-\frac{dc_5}{dt} \propto [\text{HNO}_2]^0 [\text{HNO}_3]^4.$$

式中  $c_5$  为 Np(V) 的浓度。而 J. L. Swanson<sup>[2]</sup> 及 D. Gourisse<sup>[3]</sup> 研究的结果是当  $[\text{HNO}_3] > 2 M$  时

$$-\frac{dc_5}{dt} \propto [\text{HNO}_2]^1 [\text{HNO}_3]^0$$

在上述反应机理中, HNO<sub>2</sub> 在 HNO<sub>3</sub> 氧化 NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的过程中起催化作用。在总平衡式中, 在低酸度下提高 [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] ( $\geq 10^{-2} M$ ) 时, 反应式向左进行。当 HNO<sub>3</sub> 浓度增高时 ( $> 8 M$ ), 反应向右进行。

在硝酸介质中, [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] 对铈的氧化还原, 不但在后处理工艺中有很大的影响, 而且在分析过程中的影响也很大。从分析的角度出发, 为了了解 Np(V) 在各种酸度及各种亚硝酸浓度时的变化, 我们对 Np(V) 在 1~9 M HNO<sub>3</sub> 中、10<sup>-4</sup> M 至 10<sup>-1</sup> M NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 时的变化以及温度的影响作了半定量测定。测定时是利用 30% TBP/加氢煤油-硝酸萃取法测出表现