

钹手册

212 科技图书馆《钹手册》翻译组

1972

第 21 章 分析

本章专门研究铈及其主要合金和化合物的分析方法。重点放在从事铈金属和铈合金生产、燃料元件制造的实验室及涉及到炉渣和废物回收的少数化学处理工艺中有关的方法和技术。对铈分析化学更详细的报导,读者可参阅C.F.Metz⁽¹⁾、P.N. Palei⁽²⁾、V.I.Kuznetsov等人⁽³⁾和 Nebel⁽⁴⁾的评论;及Dirian、Choquet⁽⁵⁾和 Kraft 及其同事⁽⁶⁾的书目;以及Kolthoff、Elving和 Sandell⁽⁷⁾等编著的“分析化学大全”第二部分中的第九卷,由Metz和Waterbury等人编写的铈的分析化学一章。

21—1 铈的测定

21—1.1 概要

测定铈的一些方法可概括的分为几类。根据样品中含铈量的不同,一般可分为常量法和微量法。用于测定铈含量 1 毫克或 1 毫克以上样品的方法叫做常量法;用于测定铈含量低于 1 毫克样品的方法叫做微量法。常量法中主要包括氧化—还原滴定法、直接分光光度测定法、X 射线吸收和 X 射线发射光谱法。微量法主要包括 α 计数法、同位素稀释质谱法、络合离子分光光度测定法、极谱法和微量库仑滴定法。对一种方法的选择取决于很多因素,其中包括:在实验室中所需采用的特殊仪器和分析技巧、以及分析人员的习惯。但对分析样品的类型,所需准确度和分析速度等因素,常常不够重视。在分析大量同一种类型的样品时,方法的速度才成为重要的因素,此时,认为即使使用昂贵的仪器和精密的校准方法,在经济上也是合算的。在以下的讨论中将尽可能的介绍这些方法的一些应用和限制,以帮助分析化学人员在他的工作中选择一种适用的方法。

分析铈时所用试剂的标定和仪器的校正,通常是以基准来完成的。但在分光光度或 X 射线和发射光谱法中,有时需要铈的基准物对方法进行独特的校正。在另外一些情况下,对组成一定的样品来说,为了保证方法的准确和适用,也需要使用铈的标准,库仑滴定和极谱法就是一例。目前一般认为纯金属铈可作为铈的基准,通过国家标准局(美)可以得到这种纯金属铈。

由于金属铈十分活泼,故在存放期间必须严防湿气和氧,以免在金属表面形成氧化膜。为此可将金属铈样品在真空中密封于玻璃瓶内,或在玻璃瓶中充以干燥的惰性气体,或贮存于装有极有效的干燥剂(如无水过氯酸镁或氢化锂)的干燥器中。若金属铈已明显的失去金属光泽时,在用作铈基准之前必须处理。可用阳极抛光;或在水流下、或在充以惰性气氛的干手套箱中,用锉屑或再加工来处理金属表面, Bergstresser⁽⁸⁾和 Smiley⁽⁹⁾曾对阳极抛光法作过介绍。

许多研究者对适于作为铈基准的化合物进行了探索,在正常实验室条件下,这些铈化合物必须是稳定的、并易于以精确组成和纯态制得的可溶性铈盐。目前认为最合适的铈基准化合物是硫酸铈的四水合物^(10,11)和铯与铈的氯化物复盐 Cs_2PuCl_6 ^(12,13)。将硫酸铈的水合物加热至800℃左右所生成的无水硫酸铈 $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$,看来也有希望作为铈的基准化合物⁽¹³⁻¹⁵⁾。

纯铈溶液的标定方法是:分取一定体积的纯铈溶液,灼烧成 PuO_2 称重;或以称重的 PuO_2 样品来制备纯铈溶液⁽¹⁶⁾。Mills⁽¹⁷⁾ 推荐:在约1100℃灼烧硝酸铈;而 Drummond⁽¹⁸⁾ 推荐:在1250℃灼烧硫酸铈所得到的二氧化铈作为标准。也可用另外一种方法制备铈的标准:在800℃左右将水合硫酸铈转化为无水硫酸铈⁽¹⁴⁾。 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的碘酸盐、草酸盐和8-羟基喹啉盐,在限定的温度范围内,用于重量法中测定铈时⁽¹⁵⁾,足够稳定,故这些化合物也可用作标准。

用重量法标定铈溶液是有缺点的,因为必须反复灼烧和称重干燥的毫克量级铈化物,易使贵重的实验室设备遭到严重的污染。因此需要推荐一种操作较简单的铈化合物作为基准。

21-1.2 氧化-还原滴定法

(a) **Ce(IV)滴定法** 用任何一些常用的还原剂都可将铈还原到 $\text{Pu}(\text{III})$,然后以标准 $\text{Ce}(\text{IV})$ 溶液将 $\text{Pu}(\text{III})$ 滴定到 $\text{Pu}(\text{IV})$, 电位计指示滴定终点。方法的精密度取决于所采用的技术, 滴定毫克量铈时, 其精密度的标准偏差在 $\pm 0.5\% - \pm 0.02\%$ 之内, 若分取称量样品和用称量滴定管加入所有试剂时, 则精密度较佳。

由于硝酸根有干扰, 故经常在 H_2SO_4 溶液中滴定, 滴定前至少以 H_2SO_4 蒸发到 SO_3 冒烟2-3次, 以除去挥发酸阴离子。Corpel和Regnaud⁽¹⁹⁾ 介绍了一种在硝酸根存在下滴定铈的方法: 首先加入氨基磺酸以破坏亚硝酸根, 然后再以 $\text{Ti}(\text{III})$ 将铈还原至 $\text{Pu}(\text{III})$, 并以 $\text{Ce}(\text{IV})$ 滴定 $\text{Pu}(\text{III})$ 至比色终点。

铁、铀、钍、钒和铬等元素能与铈一起参与氧化还原反应, 因而干扰铈的滴定。在 H_2SO_4 溶液中, 当电位值约为-0.4伏时, $\text{U}(\text{IV})$ 被 $\text{Ce}(\text{IV})$ 氧化, 而铈在-0.75伏左右被氧化, 在理论上是有可能分别滴定这两个元素, 但由于铀的氧化过程 ($\text{U}(\text{IV}) - \text{U}(\text{VI})$) 缓慢麻烦, 因此还是推荐先将铀分离。在滴定铈时, 因为铁与铈无法区别, 故需分离铁, 用分光光度法或比色法测定铁含量, 求出校正值。当 Pu/Fe 的当量浓度比小于10:1左右时, 采用分离法是适当的。铈中的干扰元素常以阴离子交换法分离⁽²⁰⁻²³⁾ (见21-3.1(b)节)。

常用液体铈汞齐、汞齐化的固体铈、金属铅、金属银、二价铬离子和三价钛离子作为铈的还原剂。液体铈汞齐是最早提出的铈滴定法之一, 在一些实验室中已应用多年⁽²⁴⁻²⁶⁾。方法是: 在 CO_2 气氛中以汞齐搅拌铈的2N H_2SO_4 溶液一小时, 将铈还原, 然后将汞齐完全除去, 并以0.05N左右的标准 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定铈, 电位计指示终点。用称量滴定管加入标准 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 亦可以用注射器型微量滴定管加入试剂⁽²⁶⁾。

常用汞齐化的固体铈(琼斯(Jones)还原器)还原铈。方法的详细步骤与上述方法类

似。有 Cl^- 存在时可用铅^[27]或银^[28]还原铈，在某些情况下用此法相当方便，因为铈及铈的许多合金都易溶于 HCl 中，所以还原后加入 H_2SO_4 ，即可在硫酸介质中进行滴定。用 Ce(IV) 滴定铈时，以邻菲罗啉硫酸亚铁指示剂指示终点。若铈样品是在 HCl 中溶解并立即进行滴定时，则不需进一步还原。此法可滴定约 500 毫克的样品，以邻菲罗啉指示分光光度终点，分析精密度的相对标准偏差为 $\pm 0.05\%$ ^[27]。

也可用 Cr(II) 或 Ti(III) 在约 1N H_2SO_4 溶液中，于惰性气氛下还原铈，并用与上述类似的方法以标准 Ce(IV) 来滴定 Pu(III) ^[21, 29-32]。这些还原剂必须是新制备的，可用铈汞齐还原铬和钛，或在 HCl 中溶解钛的氢化物制备 Ti(III) 溶液。一般说来，二价铬和三价钛还原法比汞齐法更快，同时铈溶液的转移和处理也较少。但因需要用过量的还原剂，故必须回滴，在这种方法中可测得两个终点。亚铁(Ti(III))还原法可用于 HCl 及 H_2SO_4 溶液中铈的测定。

以 Cr(II) 和 Ti(III) 还原， Ce(IV) 滴定方法测定铈，其精密度的相对标准偏差约为 $\pm 0.05\%$ ^[32]。

(b) **重铬酸钾滴定法** Pietri 和 Baglio 曾提出了用重铬酸钾氧化 Pu(III) 到 Pu(IV) 的一种滴定方法，可得到较高的精密度^[33]。方法是：在 4N H_2SO_4 中，以铈汞齐于琼斯还原柱中将铈还原至 Pu(III) ，并以标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液直接滴定，用电位计测定终点。99% 以上的滴定剂是以称量滴定管加入，然后以微量滴定管滴加更稀（约 0.005N）的滴定剂，滴定至终点。此终点是测量以小恒电流极化的金—金电极系统之电压变化检测。

(c) **Pu(VI) 的滴定** 可以将铈氧化为六价的试剂有：热的 HClO_4 、热 KMnO_4 和 Ag(I) 。在适当的条件下，铈的氧化是定量的，并且过量的氧化剂可以除去而铈不被还原，因而能以一适当的还原剂准确地测定 Pu(VI) 。通常是以 Fe(II) 作还原剂。此滴定方法的优点是：①与铈共存的铁和铀没有干扰；②操作步骤简单；③仅测定一个滴定终点。但能被强氧化剂氧化，接着又可被亚铁离子还原的一些物质（如铬、锰、钒、金和铂等）仍有干扰。若以 Ag(I) 或高锰酸钾氧化铈时，铈也干扰，但是用过氯酸盐氧化铈时，最初若有 Ce(IV) 存在，它首先被还原，因而不干扰测定。

(1) **HClO_4 氧化——电位滴定法** Waterbury 和 Metz^[34] 介绍的电位滴定法表明：对含铈量 200 毫克以上的样品，其准确度和精密度的标准偏差在 $\pm 0.02\%$ 之内。以 HClO_4 加热至冒白烟 2 次，过量的氧化剂可将溶液稀释消除。再以稍过量的 Fe(II) 将 Pu(VI) 还原到 Pu(IV) ，然后以标准 Ce(IV) 滴定。为了能得到较高的精密度，至少需称 2 克样品，以称量滴定管加入 Fe(II) 试剂，用铂—甘汞电极对检测电位终点。 Cl^- 、 NO_3^- 和一些有机阴离子用 HClO_4 加热至冒烟消除，但 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的干扰不能除去。在含有一定量硫酸根的溶液中，铈被稳定在 Pu(IV) ，因而干扰，可采用下述氧化银步骤氧化铈。

(2) **铈的安培滴定法** 阿贡国立实验室提出的方法是：在 0.5N H_2SO_4 溶液中，用 AgO 将铈氧化至 Pu(VI) ，然后以标准 FeSO_4 溶液将 Pu(VI) 滴定到 Pu(IV) ，以电流计检测终点。样品以 H_2SO_4 加热冒烟至干，再用 0.5N H_2SO_4 溶解，并以几份 10—25 毫克的固体 AgO 连续处理，溶液产生黑色沉淀和经久不变的黑褐色指明：

Ag(II) 已过量,并保证铈的氧化是完全的。经10-15分钟后,用1N H_2SO_4 稀释,并将溶液加热至约85℃,以破坏过量的氧化剂,然后再将溶液酸度提高至6N,于室温下以0.05N FeSO_4 -1N H_2SO_4 溶液滴定铈。以安培法测量在约+0.6伏下工作的旋转微型铂电极(用饱和硫酸汞作参比电极对)产生的电流检测终点。用称量滴定管加入滴定液,以保持较高的精密密度。

为降低取样量,可采用下述测安培法测定终点:取终点以外的两个点(终点的到达是以电极电流上升来表示),根据这两个点,可以计算电流-滴定剂用量曲线的斜率,并计算出此曲线与通过起始电流值(“残余”电流)水平线的交点。亦可图解划出终点,对10-20毫克样品,其精密度的标准偏差可达 $\pm 0.06\%$ 左右。

除硫酸根的干扰外, Ag(II) -安培测定法的干扰与过氯酸氧化法相同,但安培滴定法的优点是需要的样品量较少。

(3) Pu(V) 的库仑滴定 用滴定 Pu(V) 来测定铈的另一种方法是以库仑法产生的 Fe(II) 作滴定剂,在这个原理基础上已发表的两方法将在下节讨论。

(d) 库仑滴定法 库仑滴定是在电流效率为100%或精确重现的条件下,用电解来控制一种物质的氧化或还原。通过电解池的库仑值即是参与反应物质的数量。选择一个适当的方法,测定反应的化学计量终点,此过程可用于滴定。库仑滴定一般具有较高的灵敏度(需要少量样品),并比常规的滴定方法更适合于微量操作、遥控和自动滴定等。因而这种方法对从事原子能工作的分析化学工作者来说是很感兴趣的。目前库仑滴定法分为两类:即恒电流库仑法和恒电位库仑法。

(1) 恒电流库仑滴定法 在恒电流库仑法中,是用电解产生滴定剂,恒电流库仑法基本上是一段电位滴定法的变种,不同的是以一个电流发生器和电极代替滴定管。选择合适的电极、电流密度和电解质成份,以达到100%的电流效率。终点检测方法与常用方法一样。以准确测定的电解时间(从开始至终点)和电流,用法拉第定律计算氧化剂和还原剂的当量数。

Furman及其同事^[36]发表了以库仑法(电量)产生 Ce(IV) 的方法,可用于铈的滴定^[37]。方法是:在酸性硫酸盐溶液中,以 Ti(III) 或铈汞齐将铈还原至 Pu(III) ,并在含有过量 Ce(III) 的溶液中,以内部产生的 Ce(IV) 进行电位滴定。

当试图将上述方法应用于小量铈样品时,认为仍可应用库仑法的基本原理,Carson及其同事发现:试剂中的铁有干扰,并且一般来说滴定空白也太高。因而他们又提出了一个方法,这种方法是用电解产生的亚铁离子还原 Pu(V) 至电位终点^[37]。在稀 HNO_3 溶液中,以热高锰酸钾将铈氧化,加入甲醛并加热以除去过量的氧化剂和所有生成的 MnO_2 ,加入适当过量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 电解质之后滴定 Pu(V) 。用观察到的极化铂合金电极对之间的电位变化测定终点。

钋、铂、金、钪、锡、汞和几个稀有元素干扰,测定1毫克铈样品时,其精密度的标准偏差约为 $\pm 1\%$,铈样为3微克时,精密度的标准偏差约为 $\pm 5\%$ 。铈的含量更高时,可得到更高的精密密度,但当滴定毫克量的铈时,除非使用大电解池和改进电极,否则测定时间将要延长。本方法大部分已为下面将要讨论的恒电位库仑滴定法取代。

(2) 控制电位库仑法 当电极保持在适当的氧化或还原电位时,多种离子能

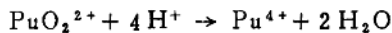
直接在电极上被电解或还原,无中间产物试剂产生。若电解效率为100%时,通常电解电流的积分值即代表库仑值,校正了本底电流之后,则在任何时间内,此值都代表被电解物质的量。当可氧化或可还原离子的浓度接近于零时,则电解电流接近于一个小的、恒定的残余值,指明滴定的终点。为了进行控制电位(恒电位)库仑滴定,已发展了精密程度相当高的仪器^[38-42],并已证实用此法可测定许多(其中也包括钷)物质^[22,39,41-49]。

用库仑滴定法可十分准确的测定毫克量的钷^[39,44,54]。不论在铂电极或在汞电极上,以100%电流效率电解,都能将Pu(III)定量氧化,同时也能将Pu(IV)定量还原。在柠檬酸-Al₂(SO₄)₃溶液中,调节溶液pH=4.5,在汞电极上滴定;而在铂电极上是在稀HNO₃、HCl或HClO₄溶液中进行滴定。通常样品中的钷是用控制电位电解预先将钷还原到Pu(III),然后再滴定到Pu(IV),假如希望得到重复的结果时,向两方面(氧化-还原)的滴定都可以重复。在Pu(IV)-Pu(III)电对特征的电极电位(0.18伏左右)都能完成氧化或还原,Pu(IV)-Pu(III)电对的电位值随溶液组成而变化,并可在滴定系统中测定之。由于电极电位是有选择的,因此,干扰物质很少。大量铀和相当大量的裂变产物、铁常与钷混在一起没有干扰,当Fe/Pu的克分子比小于1/5时,铁的干扰可忽略,铁量超过此比值时,可根据电化学理论计算校正。其它物质,金、银、汞、钼和钆的容许量与铁的浓度相似。

滴定比较纯的钷样品时,10毫克钷的标准偏差约为±0.05%,1毫克左右钷的相对标准偏差约为±0.1%。用此法滴定低于50微克的钷时,精密度的标准偏差仍可保持在±1.5%左右。

Propst⁽⁵⁰⁾介绍了在库仑滴定法中一个有趣的变化,即在滴定过程中,电极电位以与电解电流成反比的速度扫描。用电量计中的补偿电路自动校正本底电流和电偶层充电。滴定2-5微克钷的相对标准偏差是±1%,用于测定少量钷时,比以前讨论的常规库仑滴定法精密要好。

(3) 产生中间试剂的控制电位库仑法 Shults⁽⁵¹⁾综合上述两种库仑滴定法的原理又发展了一个方法:将钷在HClO₄中加热至冒烟,氧化至Pu(V),然后在HClO₄或H₂SO₄溶液中,以控制电位库仑法产生的Fe(II)来滴定。产生的过量还原剂与在全部滴定过程中生成的Pu(III)一起用控制电位库仑法反滴定。根据所消耗的总电量来计算按下列总反应被还原的钷量。

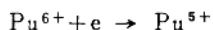


本法的所有干扰,在Waterbury和Metz的文章中已有明确的叙述⁽³⁴⁾。由于在蒸发至冒烟的步骤中,铁和铀不易生成沉淀,因而限制铁和铀的总容许量为钷量的十倍左右(以重量计),但显然,铁没有构成干扰。也可用不同的氧化方法来克服此限制。对含12-50毫克钷的标准样品,其精密度的相对标准偏差为±0.1-±0.2%。

21-1.3 其它量电法

已经证实钷的极谱还原波可用于分析。在草酸盐溶液中用一般极谱仪⁽⁵²⁾,或在

HCl或HNO₃溶液中用方波极谱仪⁽⁶³⁾，以微铂电极测定Pu(IV)的浓度。后一方法可测定至 10^{-5} M以下的Pu(IV)。Cooke及其同事⁽⁵⁴⁾已证明了在草酸盐溶液中Pu(VI)的极谱还原。



虽然没有介绍上述方法的应用，但测定铀的极谱法可能是有价值的。特别是在超铀元素存在的情况下，由于超铀元素的 α 比放射性很高，所以当某些超铀元素存在时， α 计数方法受到一定的限制。

Mechelynck⁽⁵⁵⁾介绍了在铀的恒电流电解中（计时电位法），可能应用电压—时间测定铀。已用灵敏度较高的电压扫描库仑法测定了低至 10^{-7} M左右的铀^(56,57)。

21—1.4 X射线吸收和X射线发射法

最近Liebhafsky、Pfeiffer、Winslow和Zemany⁽⁵⁸⁾已摘录了X射线法在化学分析中许多成功的应用。X射线法可分为X射线吸收法和X射线发射光谱法。

(a) **多色束吸收测定法** 元素对X射线多色束的减弱是测定溶液及合金中重元素含量的某些精密方法的基础，这种方法与光吸收测定法类似。提供了X射线吸收测定法的一些独特的特征是：

①元素的质量吸收系数随原子序数增加而增加；

②除了相应于特征的吸收带边缘有明显的 discontinuity 外，任何给定元素的吸收系数都随X射线波长按指数增加；

③实际上，吸收与元素的同位素组成和化学状态无关。

由于这些特性，X射线吸收对测定重元素十分灵敏，而对轻元素比较不灵敏。因此对多组份轻元素的混合物，虽经十分准确的校正，也仅能知道混合物的近似组份。然而此方法毕竟是实验的，并不能用于测定含重元素（铀或钍）的铀溶液混合物。适当选择X射线的波长，以改进吸收带的边缘效应，可适当增加选择性，但这种影响对多色束表现并不强烈。

常见的X射线源是一个普通的医用型X射线源，最大电压可达到50—80千伏左右。探测器可用电离室或闪烁屏。由于一般多色束很强，故束强度的读数（探测器电流）是连续的，并且实际上是瞬时的，因而测定精密度很高。在典型的X射线光度计中，X射线束被准直平行分开，并通过一对隔离小室，一个小室放样品，另一个小室放标准或适当的参考样品。可以利用截光束或用双探测器系统，并在其中一束上用螺丝刀校正或用金属片调节到零点读数。若用截波器鉴别光束，则两束可用一个探测器。

Lambert、Bartlett及其同事⁽⁵⁹⁻⁶³⁾介绍了X射线吸收法在含HNO₃或TBP和少量轻元素（如铝）的铀和钍溶液中的应用，可以在30毫米槽中测定浓度为0.1—15克/升的铀，及在1毫米槽中测至500克/升的铀。相对标准偏差约为 $\pm 0.2\%$ 。利用一“十字线”测量法可以得到标准偏差为 $\pm 0.1\%$ 的精密度⁽⁶⁰⁾。准确度是校正值的函数，并可控制在精密度的范围之内，测定铀的灵敏度和精密度与钍相同。

若溶液组成中，除铀外的其它物质是不变的、或已知其在适当的范围之内，及无其

它重元素时,吸收测定法可用于例行分析铀的含量。X射线吸收法已应用于铀-铝合金燃料板的非破坏性检验⁽⁶³⁾。

(b) **γ射线的应用** γ射线和X射线在检定和吸收测定方面是没有区别的。γ射线源的应用与手提式射线照相源的应用一样,并已开始用于某些分析中⁽⁶⁵⁾。分析者已使用 Am^{241} 或 Tm^{170} 作γ源测定工艺溶液中铀和钚的浓度⁽⁶⁶⁻⁷⁰⁾,并且在工业上利用 Cs^{137} 、 Co^{60} 和 Tm^{170} 源作为工艺流程分析中的“密度计”是有效的。

γ吸收计的优点是:源比较稳定、简单和牢固,更接近于单色束,并且能量选择范围比较宽。反之能获得的最大源强度却十分低,因此吸收测定的精密性也受统计上的限制。高能源如 Cs^{137} 、 Co^{60} 或 Ta^{182} 对钚溶液的分析应用较少,但用于燃料元件和重型铸件的非破坏性检验是很好的⁽⁶⁵⁾。

(c) **单色束吸收测定** 由X射线管产生的多色束经滤波或衍射后,可得到近似的单色束。与多色束相比较,单色束很弱,同时以单色束吸收测定需相当长的计数时间。另一方面,单色束吸收测定服从吸收定律:

$$\log(I_0/I) = km$$

式中: m—样品中每单位面积吸收物质的质量数;

k—与质量成正比的吸收系数。

因此应用吸收带边缘效应有利于改善样品中被测元素和其它组份之间吸收的区别。一些作者⁽⁷¹⁻⁷⁴⁾介绍了用吸收带边缘效应可测定铀和其它重元素,并推断也可用于测定钚。

(d) **X射线发射光谱法** X射线光谱法是以足够能量的X射线照射样品,以激发K层或L层电子。这些受激电子回到基态时,则产生荧光X射线,其波长代表样品中存在的特定元素。测定荧光光谱的波长可以定性的鉴别这些元素,测量所选定的特征发射谱线的相对强度可以定量的分析这些元素。使用内标和校正标准的方法与发射光谱类似。由于一种元素的光谱简单、重叠或干扰线较少,且实际上元素的化学状态对结果几乎没有影响,故提高了X射线光谱法的效用。

X射线光谱法可测定浓度低至百分之几的某些元素,但它最经常的用途是测定样品中的主要成份。已报导了应用本法快速测定溶液和固体中的铀和钚,以及测定钚合金燃料元件上的镀层厚度⁽⁷⁵⁻⁸⁰⁾。Flikkema和Schablaske⁽⁷⁵⁾应用X射线光谱法测定低浓钚溶液中钚的含量,其相对标准偏差为±1%左右。应用范围是 $2 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-3} \text{M}$ 的钚。Kofoed利用X射线光谱法测定了浓度高达1M左右的钚,用钚作内标以保持较高的精密性⁽³²⁾。

Turnley⁽⁸⁰⁾介绍了测定液体和固体中钚的各种方法,其精密性(σ)范围:对含≥10 ppm钚的淤渣样品,σ是±10%左右;而对氧化钚样品σ为±0.63%。

Menis及其同事⁽⁸¹⁾介绍了在多种混合物中测定钚和铀的方法,他们用钚作复杂混合物的内标,并将样品与内标在助熔剂焦硫酸钾中熔化。测定钚的相对标准偏差为±1.3%。

21-1.5 分光光度法

可用溶液中钚离子对光的直接吸收或它与有机试剂形成的有色络合物对光的吸收

测定铀的浓度。

直接分光光度法可用于测定常量水平的总铀量和溶液中各种价态铀离子的比例。在测定总铀量前,需将铀转化为同一种价态, Pu(III) 或 Pu(IV) , 在适当的波长上测其吸光。本方法的基础显然是根据水溶液中铀离子的光谱研究得到的, 这些研究在本书第13章已讨论过。

发现在很多波长都有可用于分析的吸收带^[6,82,83], 特征的吸收带是: Pu(III) 在 602 毫微米、 Pu(IV) 在 470 毫微米、 Pu(V) 在 569 毫微米、 Pu(VI) 在 833 毫微米。例如, 在 470 毫微米用 1 厘米比色槽可测定低至 1 克/升的 Pu(IV) 。克分子吸收系数与很多因素有关, 为了准确地测定铀的含量, 需严格控制温度、pH 和酸度, 以及在有关的介质中需进行精确的校正。

用分光光度法直接测定毫克级的总铀量时, 其精密度 (σ) 在 $\pm 0.5 - \pm 1.0\%$ 之间^[83-86]。用羟胺或其它试剂可将铀还原至 Pu(III) , 或用亚硝酸根氧化至 Pu(IV) 。无色金属离子和中等含量的铀没有干扰。当以 Pu(III) 为测定形式时, 铁的允许量可为铀的 25%^[84], 如使用强还原剂, 如亚锡离子还原时, 铁过量二倍仍没有明显干扰^[87]。为了除去大量的铁、铀或有色裂变产物, 或为了减少辐射危险, 将铀分离常常是必要的。Larsen、Seils^[85]、Hart 及其同事^[86]、Maeck 及其同事^[88] 评述了用分离—分光光度法分析反应堆燃料溶液和其它混合物。

Phillips^[87-88] 介绍了一种差示分光光度法, 测定铀—钍和铀—钍合金中的铀, 其精密度约为 $\pm 0.15\%$, 而测定纯铀溶液的相对标准偏差可达到 $\pm 0.05\%$ 。为达到这样的精密度, 他推荐使用 Pu(III) 在 565 毫微米的吸收峰。

用铀与有机试剂形成有色络合物的分光光度法测定铀, 可以得到更高的灵敏度。虽然许多有机试剂都能与铀形成有色络合物, 但已用于分析中的很少, 可能是由于 α 计数法具有更高的灵敏度和特效性之故。已介绍了用 2-(邻羧基苯偶氮基)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸(铀试剂, 偶氮胂)^[90]、茜素磺酸钠(茜素红-S)^[91] 和邻-2-羟基-3,6-二磺基-1-萘偶氮基-苯肼酸(钍试剂)^[92] 分光光度法可测定约 5-150 微克内的 Pu(IV) , 铁和能与 Pu(IV) 络合的试剂如 (F^-) 、 $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 对三种方法均有干扰。铀和所有四价离子与苯肼酸络合, 可使结果偏高。

21-1.6 络合滴定法

用乙二胺四乙酸 (EDTA) 比色终点测定铀的快速滴定法已有介绍。Palei 和 Chang^[93] 介绍的方法是: 在 0.1-0.2N 的 HNO_3 或 HCl 中, 以偶氮胂 (I) 指示终点, 直接滴定铀。 La^{3+} 、 UO_2^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和少量 Fe^{3+} 没有干扰。Milner 和 Woodhead^[94] 介绍的方法是: 加入过量的 EDTA, 以亚甲蓝和茜素红-S 混合指示剂指示终点, 在 pH=2.5 时以标准钍溶液回滴。方法可用于测定 5-15 毫克左右的铀, 其精密度的标准偏差约为 1%。温茨凯尔厂的方法是用标准氯化钍回滴^[95]。先将铀萃取分离, 以避免可能的干扰。Brown 及其同事^[96] 提出的方法与上法类似, 他们利用铜-1-(2-偶氮吡啶)-2-萘酚 (Cu-PAN) 检测终点, 并介绍了直接和间接的两种滴定法(用铜回

滴至Cu-PAN终点)。这些方法已用于测定8—40毫克左右的钚,直接滴定法的平均误差约为0.1毫克,间接滴定法的平均误差约为0.2毫克。

21-1.7 α 计数法

α 计数法是测定低含量钚应用最广泛的方法。当其它的 α 放射体不存在时,或采取适当的分离步骤后,本方法对测定钚是十分合适的。当其它的 α 放射体存在时,常用 α 能量分析(见21-3.4(a)节)改进 α 计数法的适应性。用 α 计数法可测定极微量的钚,因为 Pu^{239} 的 α 比放射性是 1.36×10^{11} 蜕变/分·克,而 α 计数器的本底计数率可达到 <1 计数/分,因此,工艺废液、生物物质、土壤、水和空气滤布等样品中的钚(通常小于微克量),采用 α 计数法测定是十分理想的。测定上述样品中钚含量所用的化学分离方法和 α 计数法将在第28章讨论,这里只着重讨论准确度近似1%的定量分析。

用 α 计数法定量测定钚含量产生误差的原因很多。一般来讲,有两方面原因:一是根据 α 蜕变率换算成钚的重量引起的误差;另一个原因是 α 计数的绝对值测不准。第一种误差来源于反应堆生产的钚是由几种不同含量的同位素组成。 α 比放射性是由三种同位素 Pu^{238} 、 Pu^{239} 和 Pu^{240} 的相对含量来决定的。这些同位素的 α 比放射性列于表21.1。

如欲测定一个钚样品的 α 比放射性时,必须已知样品的同位素组成。在某些情况下,因同位素分析的成本很高,要知道同位素的组成是困难的。然而为了其它的目的,也常常需要同位素分析。若经常测定的钚,其同位素含量固定时,则可选定一适当的比放射性系数,并在相对基础上求出结果。测定比放射性的另一个方法是制备钚的标准溶液,然后由此溶液制备含已知钚量的标准源,以校正 α 计数器。用这种方法可以校正 α 计数法产生的误差,并且避免了比放射性问题。如果经过非常仔细的校正,则 α 计数法测定钚的总误差可降低到 $\pm 1\%$ 以下。

表21.1 钚主要同位素的 α 比放射性

同 位 素	比 放 射 性 蜕变/分·克
Pu^{238}	3.86×10^{13}
Pu^{239}	1.36×10^{11}
Pu^{240}	5.02×10^{11}

与 α 计数绝对测量有关的,且在分析中可以控制的一些因素是:吸收、反散射、符合损失、计数效率和 β 甄别⁽⁹⁷⁻¹⁰⁰⁾。吸收系指在载样盘中由于固体对 α 粒子的吸收,或载样盘表面粗糙所引起的散射减少了源的 α 放射性。这些效应可能是由于在样品溶液中有不挥发的可溶性物质,比如用大量钼作载体、在装样和蒸发过程中溶液与计数盘作用产生的腐蚀物、计数盘的粗糙或腐蚀、或为了“固定”装入的样品在盘上使用了过量的涂层剂等各种原因所造成。如经严格的校正,这些效应中的某些因素可被消除,经同样材料的标准源校正后,则吸收误差可以消除。

α 粒子从样品盘表面和样品中的固体上弹回和散射时其能量损失不大,所测得的 α 计数率比只根据计数条件下所测得的应有计数率有所增加,此效应称为反散射⁽¹⁰¹⁻¹⁰³⁾。

一般利用校正法足以补偿此效应。

若两个或更多的所测 α 粒子在极短的时间间隔内发射出来时,计数器只能鉴别出一个 α 粒子的发射,这就引起符合损失。若计数器的分辨时间是已知的,则这种损失可以估计⁽¹⁰⁴⁾。计数率为 10^5 计数/分时,正比计数管的符合损失通常小于1%,闪烁计数器的分辨时间较短,因而符合损失也成正比的减少。

一般所谓的计数效率,包括几何效率和探测器效率。根据理论计算和几何条件常常不能准确测定计数效率,必须以适当的 α 标准源来刻度每一个计数器。因为对闪烁计数器来说,源对探测器的作用区及源与闪烁体之间精确的间距是很严格的,因此 α 正比计数器的计数效率(几何效率)比 α 闪烁计数器更易于保持在一个恒定值⁽¹⁰⁵⁾。

由于 α 计数器对样品中的 β 辐射也有一定的探测效率,故需要进行 β 甄别。通过仪器调试只能将计数器所能负担的 β 放射性控制在一定水平上,因此,对每个计数器都必须测定它所能负担的 β 放射性水平。当样品中的 β 放射性在 10^7 蜕变/分以下时, β 误差通常是不显著的。

(a) 刻度 虽然在 α 计数器没有刻度,铀的 α 比放射性也没有准确测定时,也可半定量的测定铀,但这个方法对于精确的定量分析是不满意的。 α 计数器的刻度方法可用铀的标准溶液;或用专门的 α 绝对计数器校正过的 α 标准源;或用 $\alpha-\gamma$ 符合测量法校正过的标准 Am^{241} 源。

第一种刻度方法是求出计数管的转换系数,以便将 α 计数率换算为同位素组成一定的铀重量。如欲分析铀的其它同位素组成时,如前所述,还需要知道比放射性系数。若测定铀时其计数条件和制样方法与制备和标定标准源时相同,则 α 计数法的大部分误差便可消除。在分析不纯的铀溶液时,自吸收损失和 β 甄别误差不能消除。可用纯铀溶液制备铀标准源,纯铀溶液可通过化学分析或用 $4\pi\alpha$ 液体闪烁计数器进行标定^(107,108)。

第二种刻度方法需要专门设计一个 α 计数室,其计数的几何效率可以根据几何尺寸测量准确地计算得出。应用一立体角特别小的计数器⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾。在这种计数器中,用准直孔和源与正比计数管灵敏区之间精确重复的间距来严格限制探测器对源所张的立体角。这样,大角度和反散射的 α 粒子不能进入灵敏区。计数管的几何因数一般可以计算出来,其准确度在0.1-0.3%范围内⁽¹¹¹⁻¹¹³⁾。用这种方法刻度过的 α 源,可用来刻度标准的 2π 正比计数管,其精密度约在 $\pm 0.5\%$ 之内。

$\alpha-\gamma$ 符合计数法可用 Am^{241} 作为 $\alpha-\gamma$ 源⁽¹¹⁴⁾。本法所需要的仪器一般在设备最好的放化实验室中才具备,但方法简单。Lyon和Reynolds⁽¹¹⁴⁾所报导的资料表明:用标准源刻度后,准确度可达 $\pm 0.3\%$ 左右。Overman⁽¹¹⁵⁾用 $\alpha-\gamma$ 符合测量法检验了三个 Am^{241} α 源刻度是否准确,这些源曾用前面介绍的小立体角计数法校正过。用符合法测得的 α 蜕变率比小立体角法平均高0.5%。此结果仍在刻度的精密度范围之内,相对标准偏差是 $\pm 0.4-\pm 0.5\%$ 。

(b) 分析方法 制备定量分析用的 α 计数源时,必须非常小心,以控制自吸收和散射损失,因为自吸收和散射可能引入严重的误差。减少自吸收和散射办法已有很多论述⁽¹¹⁶⁻¹²¹⁾,其中包括板状源的平坦和表面状况,随样品取入样品盘的固体量以及源物质的厚度和均匀性等。

对于不含腐蚀样品盘物质和过量非挥发性物质的钚溶液,可不经分离,在适当稀释后直接制样。经烘干和灼烧后,加1或2滴胶棉-醚溶液(0.4克固体/升)于样品盘内以固定样品。与钚溶液一起滴入样品盘的固体总量限制在30微克/厘米²以下时,则没有自吸收损失^(105,122)。Fontaine等⁽¹²³⁾提出用一种内 α 闪烁法以减少大量盐或铀的干扰。

含有其它 α 放射体、大量裂变产物或干扰量的非挥发物质的钚溶液,可在分离后进行分析。早期的分离方法有载体沉淀法,常用 LaF_3 作沉淀剂^(119,122,124-127),也可使用苯肼酸锆⁽¹²⁸⁾。沉淀溶解后再重新沉淀以增加纯化系数。最近对溶剂萃取和离子交换法更感兴趣,因为这两种方法分离系数较大,且不引入非挥发性物质。2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)萃取法应用最广泛⁽¹²⁹⁻¹³²⁾,方法是将有机相溶液直接移到样品盘上制样,或用10M左右的 HNO_3 反萃钚后,取部分水相蒸发。有机相钚溶液易于扩散至样品盘的边缘,故取样和蒸发时,必须十分少量的加入,用仅加热样品盘外部边缘的加热器加热是十分有效的。

也曾报导了四丙胺三硝酸酯-异己酮^(88,133)和三异辛胺⁽¹³⁴⁾萃取法,适当调节样品中钚及其它组份的价态,并调节水相中的酸度和盐浓度,则萃取法的效率和选择性非常好。Wish⁽¹³⁵⁾和Watanabe⁽¹³⁶⁾也评论了测定钚的离子交换分离法。

21-1.8 同位素稀释法

自从许多元素的同位素以一定量从反应堆生产和分离出来后,同位素稀释分析法开始被广泛使用。同位素稀释法是将已知量的被测元素的示踪物加入到已知量的样品中,采取一定的措施使示踪同位素与样品中的被测组份同处于一种化学形态后,将被测元素分离、进行同位素分析。以观察到的示踪物的稀释程度计算样品中元素的原始浓度。曾以 U^{235} 作示踪同位素测定过铀⁽¹³⁷⁾,但现常用 U^{233} 作示踪物⁽¹³⁸⁾。已介绍了用 Pu^{240} 和 Pu^{242} 为示踪原子,以质谱计测定同位素组成的同位素稀释法测定钚含量^(86,139)。

以 α 能量法分析同位素混合物时,可用 Pu^{238} 作为示踪物,但目前一般是用质谱法测定,因示踪同位素组成应尽可能与样品不一样,故以 Pu^{242} 作为示踪物的方法更好些,钚经长时间的照射后,可产生高浓的 Pu^{242} 示踪同位素,一次测定仅需小于0.1微克样品即可。同位素稀释法总方程式的形式之一是:

$$C = C_t \frac{R_s(R_m - R_t)}{R_s - R_m} \left(\frac{239}{242} \right) \left(\frac{100}{P} \right) \frac{\text{所取示踪物体积}}{\text{所取样品体积}}$$

式中:

C —样品中钚的浓度;

C_t —示踪物中 Pu^{242} 的浓度;

R_s —样品中 $\text{Pu}^{239}/\text{Pu}^{242}$ 之比;

R_m —样品和示踪物的混合物中 $\text{Pu}^{239}/\text{Pu}^{242}$ 之比;

R_t —示踪物中 $\text{Pu}^{239}/\text{Pu}^{242}$ 之比;

P —钚的样品中 Pu^{239} 的重量百分数;

C_t 和 C 单位相同,所有 R 均为原子比。

本方法已为一些研究工作者所验证⁽¹³⁹⁻¹⁴²⁾。Webster及其同事⁽¹³⁹⁾用实验溶液

测定钚含量的相对标准偏差为 $\pm 0.2\%$ 左右。这个方法对不纯的或高放射性钚溶液（如溶解液）的测定（特别是当用其它方法测定有干扰、或为了其它原因需要分析钚的同位素时），是特别有价值的。其优点是：

- ① 一次分析仅需 0.1 微克或更少的钚；
- ② 加入示踪物之后，样品中钚的提取不需要完全，也不必知道化学产率；
- ③ 可同时分析同位素组成和测定钚含量（除 Pu^{242} 的含量是未知的）；
- ④ 与重量分析标准比较，本法易校正到很高的准确度。

21—1.9 光谱法

一般的光谱法都能测定钚，其精密度约为 $\pm 5 - \pm 10\%$ 。Birks^[143]介绍的方法是：在铜电极上以硫酸铁和硫酸铵为助熔剂，用直流电弧激发样品，以铁线和钚的 2904.3 Å 谱线之比进行测定。

21—2 钚的同位素分析

21—2.1 概要

钚的同位素组成，直接影响钚作为反应堆燃料的性质和纯钚的 α 辐射水平。此外，为了将 α 计数换算为钚的重量，也需要知道钚的同位素组成。这个问题在本章第 1 节中已讨论过。

在第 1 章中已综述了钚的同位素的生产方式，现将反应堆中生产的钚，通常能以一定量存在的一些同位素之核衰变性质概括于表 21.2 中。

表 21.2 一些钚同位素的核衰变性质

同 位 素	半 衰 期, 年	蜕变形式和粒子主要能量, 兆电子伏
Pu^{238}	86.4	α (5.495, 5.452, 5.352)
Pu^{239}	2.36×10^4	α (5.147, 5.134, 5.096)
Pu^{240}	6.58×10^3	α (5.162, 5.118, 5.014)
Pu^{241}	13.2	$\beta > 99\%$ (0.0208); α (4.89)
Pu^{242}	3.79×10^5	α (4.898, 4.853)

虽然可以用发射光谱法和辐射测量法测定某些同位素，但钚的同位素组成经常是以质谱法测定。

一般说来，用同位素方法分析钚之前，需将钚适当的分离和纯化。辐射测量法需要对其它放射性元素有比较高的净化程度，特别是 Am^{241} ，它干扰用 α 能量分析法测定 Pu^{238} ；同时裂变产物可能干扰 β 计数法测定 Pu^{241} 。质谱法则需要除掉其它的化合

物, 因为象 U^{238} 、 Am^{241} 、 Cm^{242} 和许多高分子量的有机化合物的离子, 其质/荷比 (m/q) 与钚的同位素中的一种相同。但因铀和钚的热电离能力不同, 所以在钚的样品中相当量的铀并不干扰。然而在用质谱计分析同位素之前, 通常还需要将钚的样品仔细纯化以防止误差。溶剂萃取和阴离子交换可用于分离和纯化钚的样品(见21-3.1(b)节)。在上述两种方法中, 剩余的有机物最后是以含少量 HNO_3 的硫酸或过氯酸加热至冒烟破坏。

21-2.2 质谱测定法

质谱法一般地用于铀系、钍系以及许多其它元素的同位素分析。这个方法是利用表面电离技术。质谱仪和分析技术在资料中已有详细记载, 许多书刊评论了表面电离方法及其应用^(137, 138, 144-150)。

一般的方法是: 将少量钚的硝酸或盐酸溶液, 滴在钨、钽或铼丝上, 于空气中蒸干。再将此丝置于质谱计中适当的离子源内, 当加热至高温时, 自丝上发射出钚离子。产生的离子束在质谱计中分解。 Pu^{239} 、 Pu^{240} 、 Pu^{241} 和 Pu^{242} 的离子束强度比与样品中同位素的丰度有关。由于钚的高放射性所造成的危险, 故需使用灵敏度很高的仪器以减少样品需要量。常用“舟形丝”或“复丝”方法来增加离子源的效率, 并常用电子倍增离子束接收器, 以提高探测灵敏度。一般取零点几微克的钚样品就已足够^(146, 149, 151)。

虽然同位素分析所用的表面电离技术基本上是一种绝对方法, 但在测定离子束强度比时, 有几个方面的原因仍可产生误差。仔细注意仪器的细调(电阻器校正等)可以减少这些偏差。在同位素比中存在的未知偏差可达1%。偏差的大小只能用标准同位素测定, 美国国家标准局以重量法制备的铀可作为铀的同位素标准。

21-2.3 发射光谱法

测定了由于同位素效应, 在钚的发射光谱谱线上引起的许多波长位移⁽¹⁵²⁻¹⁵⁴⁾。Richards和Ridgely⁽¹⁵⁴⁾为了进行同位素分析, 对2950和5750 Å 之间适宜的谱线作了评价。位移大部分产生在5000 Å 以上, 同位素的最大位移约为0.06 Å。Artaud、Chaput和Gerstenkorn^(155, 156)用5044.57 Å 和 6887.8 Å 谱线位移的平均值对一些 Pu^{239} - Pu^{240} 的混合物进行了同位素分析, 并指出: 4676.46、4986.78 和 5561.98 Å 的谱线也可应用。他们利用空阴极光源和Fabry-Perot光电光谱计, 分析了含3% Pu^{240} 的样品, 得到的相对标准偏差为2%。Vejvoda介绍了在带有一个Ebert装置的光谱仪上用4021 Å 谱线测定 Pu^{240} 的方法⁽¹⁵⁷⁾。相对精密度的±1.9%。也可用此法分析钚的其它同位素⁽¹⁵²⁾。进一步改进分析技术可得到更高的精密度。

发射光谱法可以与质谱法相比拟, 但前者还需要进一步的改进。发射光谱法需要大量的样品和十分熟练的技术, 但所需仪器比较简单而且也便宜。

21-2.4 辐射测量法

(a) **α 能量分析法** 测定钚同位素的辐射测量法有 α 能量分析法、测定 α - β 比和自发裂变计数法，每种方法都仅限于测定钚的一种同位素。

α 能量分析法可用于测定钚中 Pu^{238} 的含量，将 Pu^{238} 在 5.5 兆电子伏特左右的 α 计数与 Pu^{239} 和 Pu^{240} 在 5.15 兆电子伏特左右的 α 计数相比较， Pu^{241} 和 Pu^{242} 的 α 计数一般可忽略，测得的比值一般简单的代表 Pu^{238} 的 α 百分数。

也可用 α 能量分析法测定 Np^{237} (4.8 兆电子伏特， α) 中钚的含量；也可测定钚和 Am^{241} (5.5 兆电子伏特， α) 样品中 Cm^{242} (6.1 兆电子伏特， α) 和 Np^{237} 的含量。分析的精密度主要是计数率统计涨落的函数。

用屏蔽电离室^[118, 158, 159] (例如 Frisch 屏蔽电离室) 或固体探测器^[160] 也可进行 α 能量分析。虽然在一定范围内可使用单道分析器，但以用多道脉冲高度分析器为佳。 α 能量分析样品的装样必须十分小心，否则会引起自吸收，尽管这种自吸收还不足以影响 α 总计数，但对 α 能量的减弱足以妨碍准确测定峰的相对高度。最好用真空蒸发^[161, 162] 和电沉积^[120, 161, 163-168] 法制备样品。但是少量的纯钚溶液，特别是钚的有机相溶液常常可以很方便的在光滑的铂盘上直接蒸发。

(b) **β 计数法** 如使用绝对的或重现性非常好的低能 β 计数方法时，可用 β 放射性测量来测定钚中 Pu^{241} 的含量。 Pu^{241} 可用 4π 液体闪烁计数法测定^[167, 168]，用 4π 液体闪烁计数法也可测定同一样品中钚的总 α 放射性。但需已知样品的 α 比放射性，以便将计数换算为 Pu^{241} 的百分数。由于通常 Pu^{240} 和 Pu^{242} 的含量与 Pu^{241} 的含量之间具有比较简单的线性关系，故将测定 Pu^{241} 的 β 计数法与测定 Pu^{238} 的 α 能量分析相结合，可快速、经济的测定全部同位素组份。

(c) **自发裂变计数法** 自发裂变计数法可测定钚中 Pu^{240} 的含量^[169-173]，但此法已几乎完全被质谱法代替。自发裂变计数法需要较长的计数时间和较大量 (毫克量) 的样品。方法的原理是基于 Pu^{240} 的自发裂变率比 Pu^{239} 和 Pu^{241} 高。

21-3 含钚材料的分析

21-3.1 金属钚的分析

(a) **取样和溶解** 大块金属经常用切削、钻或研磨取样，片状金属可用冲压机或剪切取样。必须防止切片或碎屑的氧化，特别是在切削或机械加工中更要注意。在切削、研磨或碎屑时应用水冷却，并在干燥气氛或惰性气体手套箱中处理样品。由于金属钚在空气中氧化极为迅速，故应避免使用非常小的样品碎片或粉末状的样品。样品应存放在抽成真空或充以惰性气体的容器或 CCl_4 中。已严重氧化的样品可在水中锉屑或用阳极抛光处理。可以在 20% K_2CO_3 电解质溶液选用约 20-25 伏的电压进行阳极抛光^[8, 9]，另外也可用 H_3PO_4 - 乙二醇电解液^[174]。

钎铸件中的杂质易于集中在铸件的顶端。铸件用酸浸泡或机械加工直到表面明显的无夹杂物之后,从铸件的顶部和底部车屑和钻屑取样合并为一个样品。由一片或几片碎屑组成的样品代表性很差。为了设计一种可靠同时也是简单的而又不破坏样品元件的取样方法,进行了取样实验,并得到了较满意的资料。测定了样品之间的变化;并考虑到不同样品不同部位之间,分析结果差别很大,最后得到了铸件、挤压件、棒材、板材内杂质分布的“轮廓图”,并设计了一种可靠的取样方法。有关取样方法的设计和实验的实用指南,可查阅“钎和铀的选择性测定方法”一书第一部分第三章⁽¹⁷⁵⁾和美国标准方法(ASTM)的某些有关取样问题的论文,如ASTM报告M242就是一例。

任何氢卤酸都能溶解金属钎,而最常用的是6M HCl。当用更稀的酸溶解时,可能形成一种淤浆,但这种淤浆一般可再滴加30% H₂O₂并加热溶解。若样品中含有大量氧化物时,则残渣很难溶解,常常加入几滴稀HF于此溶液中,可用含几滴HF的HNO₃溶解分离出来的残渣。也可用含少量HF的浓HNO₃、浓HClO₄和稀的(约4N)H₂SO₄溶解金属钎,但金属与H₂SO₄的作用很慢,除非金属不纯才比较快(见11章表11.2)。

(b) **分离** 在许多含钎物质的分析中,需要先将钎或样品中的一种或多种其它组份分离以免产生干扰。在本章的其它部分,有关专门分析方法的许多文献中,已介绍了一些适当的分离方法。钎与其它物质的分离方法的一般评论见13章。用于分析的溶剂萃取法和讨论这些方法的一些参考资料有:磷酸三丁酯萃取⁽⁸⁵⁾、铜铁灵萃取^(176、177)、TTA萃取⁽¹³⁰⁻¹³²⁾、三异辛胺萃取^(134、179)、三辛基氧化膦萃取⁽¹⁸⁰⁾、和四丙基胺三硝酸酯-异己酮萃取⁽⁸⁸⁾。HNO₃或HCl溶液的阴离子交换法也是同样适用的^(23、135、181-186),而阳离子交换法应用较少⁽¹⁸⁶⁾。

(c) **碳的测定** 钎及钎合金中的碳系用燃烧法测定⁽¹⁸⁷⁻¹⁸⁹⁾。燃烧时生成的CO₂可用测压法测定,或以苛性碱吸收称重、或吸收在碱液中滴定。因测压法需要的样品量较少,故最经常使用。Smiley⁽¹⁸⁷⁾已介绍了微量方法的某些改进⁽¹⁹⁰⁻¹⁹²⁾。将钎的样品置于管式电阻炉内,于氧气中燃烧,生成的CO₂被氧气流带入纯化和收集系统,CO₂收集在液氮冷却的毛细管冷阱中,然后升华并测定体积。气体系统中连接一个铂网预热器(此预热器在900℃时使含碳组份燃烧),还有CO₂和水份的吸收剂、燃烧管、装有汞齐化的铜吸收剂以吸收氧化硫、吸收水份的干燥管和毛细管冷阱。CO₂被截留后体系抽成真空,然后CO₂升华到已被校正的装有水银压力计的容器中,在大气压下测定体积。Leboeuf⁽¹⁹¹⁾的方法是将CO₂升华到一已知的固定的容器中,并以麦克利奥德压力计(McLeod gage)测量压力。方法的灵敏度可达到约2微克的碳或100毫克金属钎样品中的20ppm左右的碳。燃烧-容量法也可用于测定碳化钎和碳化铀中的碳含量⁽¹⁹³⁾。

当在系统中采用两个毛细管冷阱时⁽¹⁹⁴⁾,微量燃烧法也可同时测定氢和碳。第一个冷阱保持于冰温度使水冷凝出,第二个冷阱保持在液氮温度以冷凝CO₂。用上述方法在大气压下测量每种气体的体积。水在100℃蒸发和测定。

(d) **氧的测定** 真空熔融法的改进被广泛的用来测定钎中的O₂、N₂和H₂。一般的方法是:在约1900℃时,于石墨坩埚中的铂浴内熔融样品^(195、196),放出的气体收集在一个已校正过的球形管中,并用经典的微量法或用质谱法分析。可在一个样品

中同时测定 H_2 、 O_2 和 N_2 。需用1—5克亮屑状的铈样品。用铁浴结果也很理想，但因碳化铁迅速饱和，因而使用寿命太短。

另一种是惰性气体熔融法，与Smiley所叙述的方法相似^(197, 198)。方法也如前所述，将铈在一熔融铂浴中熔化，但放出的气体是被纯氩气流带出。氩气流以无水过氯酸镁干燥、用硅胶(Schutze试剂)或Hopcalite⁽¹⁹⁹⁾上的 I_2O_5 将CO氧化至 CO_2 ，在液氮温度下将 CO_2 收集在冷阱中，捕集 CO_2 并测定 CO_2 体积的仪器和方法与测定碳(见21-3.1(c)节)所用方法类似。方法灵敏度可达0.3微克左右的氧，50毫克铈样的分析标准偏差约为 ± 7 ppm氧。Taylor和Prior已将此法应用于碳化铈和碳化铀样品的分析⁽¹⁹⁹⁾。

(e) 氢的测定 氢可用一般的燃烧法测定，在此方法中，气体通过热的氧化铜以保证将氢完全氧化成 H_2O ，吸收后称重。于5克样品中可测定约为5 ppm的氢。当上述量的铈样品燃烧时，氧必须以惰性气体稀释，以控制燃烧速度。

以较小样品分析，其灵敏度可与用微量燃烧法联合测定碳—氢(见21-3.1(c)节)或以真空熔融或惰性气体熔融联合测定氧—氢法(见21-3.1(d)节)相匹敌。

(f) 氮的测定 氮可以与氢和氧一起用真空熔融法测定。用质谱分析气体混合物，可参考上述有关氧的测定(见21-3.1(d)节)。质谱测定需要0.05毫升左右的标准气体，因此在这样一种气体样品中(CO作为主要组分)，氮的含量大约低于10%时，不能测得其准确值。其检测下限为5—10微克的氮，在真空熔融法中测定气体混合物常用的微量分析法也有类似的灵敏度。

通常以湿法测定固定氮，该方法是将金属在HCl中溶解，将氮转化为 NH_3 ，铈的氮化物及碳化物易溶于酸中，但铈合金中的某些金属与氮生成更稳定的氮化物，因此为完全溶解样品必须强烈的氧化⁽²⁰⁰⁾。样品溶解后，将溶液置于一密封系统中，(例如基耶达(Kjeldahl)装置中)以NaOH调为强碱性，同时将 NH_3 蒸汽蒸馏到已知量的酸溶液中，以常用的滴定法^(201, 202)完成测定，或用奈斯勒(Nessler)试剂以分光光度法测其浓度。取0.5克样品可检测5—10 ppm的氮，用分光光度法测定100 ppm氮的标准偏差约为 $\pm 3\%$ 。

(g) 铁的测定 在比较纯的铈中，是用比色法或光谱法测定铁，对于含1—10微克铁的硝酸或盐酸样品溶液，常用邻菲罗啉或 α, α' -联吡啶法测定。当样品中的铈量超过1毫克左右时(铈中铁约为1000 ppm)应进行分离，以避免对Pu(III)进行大的校正⁽²⁰²⁾。在直接测定中是用盐酸羟胺将铈与铁还原，以醋酸盐缓冲溶液调节pH于2—6范围内并加入邻菲罗啉，在分光光度计515毫微米左右测定吸光。除非Pu/Fe比较低的情况外，要作铈的空白并对吸光进行校正。若必须分离铁与铈时，可以用 CCl_4 —二氯乙醚的混合物自7 M HCl溶液中将Fe(III)萃取出来⁽¹⁸⁸⁾。在联吡啶方法中^(174, 188)，是将亚铁—联吡啶络合物自含有烷基磺酸钠的醋酸盐缓冲溶液中或自HCl溶液萃取至氯仿中，用分光光度法测定有机相中络合物的浓度。

在21-3.1(k)节中所描述的发射光谱法也可用于测定铈中的铁，测定范围约为50—1000 ppm，标准偏差约为 $\pm 10\%$ ⁽²⁰³⁾。分光光度法精密度的标准偏差约为 ± 2 — $\pm 5\%$ 。

(h) 铀的测定 低含量的铀一般可用荧光或极谱法测定。荧光测定法通常是先用萃取法与铈分离，甲基异丁基酮(异己酮)萃取法能用于自盐浓度很高的并含有氨