

# 铀化合物中阴离子的分析(II)

## 大量铀中少量硫酸根分离和极谱测定

王子树 高才生 汪炳武

### 一、引言

用不分离铀的间接极谱法<sup>[1]</sup>测定铀中含量小于 1% 的硫酸根时,由于大量铀的存在,严重地干扰铅的测定,因而会影响硫酸根的测量准确度。

测定硫酸根的方法很多,但我们认为极谱法仍然是一种较好的方法,因为即使没有完全分离出铀,也不会干扰硫酸根的测定。曾看到一些分离铀与硫酸根文献<sup>[2-5]</sup>。虽然铀(VI)与硫酸根可以生成稳定的络阴离子,但当硫酸根浓度比铀低时,溶液中绝大多数的硫酸根以不十分稳定的  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  形式的络合物存在。

我们用国产氢型阳离子交换树脂分离铀(VI)与硫酸根。在适宜条件下,铀与硫酸根可定量分离,然后以间接极谱法测定流出液中硫酸根的含量。硫酸根含量在 0.1—1% 范围内时,可获得较好的结果。

### 二、实验部分

#### 1. 试剂与仪器

硫酸钠和硝酸铅标准溶液的配制见文献[1]。

国产阳离子交换树脂(强酸性苯乙烯型): 粒度为 20—60 筛目,氢型,用过的树脂以 10% HCl 溶液再生,再以去离子水洗至对  $\text{Ag}^+$  呈负反应,保存于瓶中。

硝酸铀酰溶液: 浓度为 70 毫克  $\text{UO}_2^{2+}$ /毫升,  $\text{pH} = 2$ 。

国产 871 型照相式极谱仪: 其毛细管常数见文献[2]。

其他试剂均为分析纯或化学纯。

#### 2. 铀与硫酸根的分离

采用分析上常用的小型交换柱分离铀与硫酸根。由于要求迅速地分离铀和硫酸根,因而必须选择尽可能高的流速,较大的铀浓度和小体积的洗涤水。为了确定这些条件,做了下述实验。

实验时采用高为 30 厘米,内径为 0.7 厘米的玻璃交换柱,内装国产阳离子交换树脂,粒度为 20—60 筛目。用亚铁氰化钾法<sup>[6]</sup>定性地检查铀,以决定漏穿点容量(检出灵敏度为 1 微克 U/毫升)。

(1) 流速与柱容量<sup>1)</sup>的关系 试液铀浓度为 50 毫克/毫升,  $\text{pH}$  值为 2—3, 实验结果如图 1 所示。从图 1 看出,柱容量随流速增大而迅速下降,说明  $\text{UO}_2^{2+}$  在树脂层中的交换平衡还是

1) 柱容量指交换柱内全部树脂在漏穿点前吸附重铀酸铵的毫克数。

需要一定时间的。因此在上述条件下,为了吸附 1000 毫克铀,而且所用交换柱又不宜太大,采用过大的流速是不适合的。当柱高为 15 厘米时,采用 2 毫升/分的流速较好。

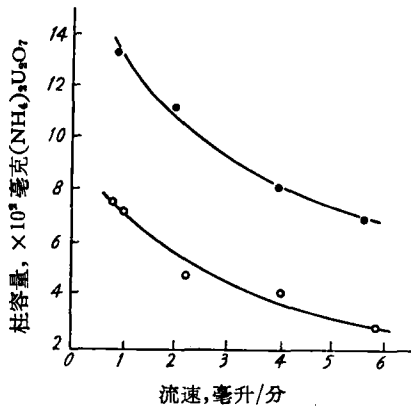


图 1 流速对柱容量的影响

●——柱高 15 厘米(内径 0.7 厘米);  
○——柱高 10 厘米(内径 0.7 厘米)。

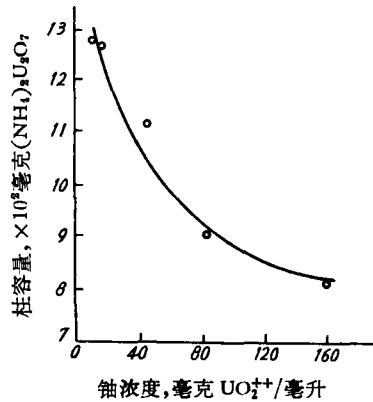


图 2 铀浓度对交换柱容量的影响

树脂层高度 15 厘米,柱内径 0.7 厘米,  
pH = 2-3。

(2) 试液中铀浓度对柱容量的影响 固定流速为 2 毫升/分(其他条件同上),改变流入液铀浓度来进行试验。我们观察到,随铀浓度的增大,柱容量迅速地下降(图 2)。为了缩短分析时间,应尽可能减小流出液体积。因而必须相应地提高流入液中的铀浓度。由图 2 看出,在前述实验条件下,采用 50 毫克  $UO_2^{2+}$ /毫升的铀浓度便可吸附一克重铀酸铵。

(3) 树脂层高度与柱容量的关系 固定流入液 pH 值为 2-3,  $UO_2^{2+}$  浓度为 50 毫克/毫升,流速为 2 毫升/分,改变树脂层高度(柱内径固定为 0.7 厘米)。实验结果如图 3 所示。当树脂层的高度在 15 厘米以上时,可以吸附 1000 毫克以上的重铀酸铵。

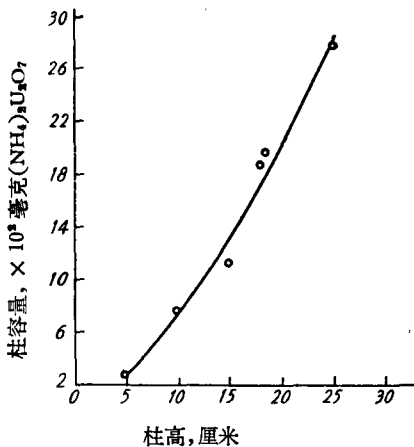


图 3 树脂层高度对柱容量的影响

(4) 硫酸根含量与柱容量的关系 与前述条件相同,固定柱高为 15 厘米,使试液中硫酸根含量在 0-0.5 毫克/毫升之间,测定铀酰离子的柱容量。实验结果证明,硫酸根在此含量范围内,并

表 1 经离子交换分离与未经分离的试液中硫酸根测定结果的比较

加入 $SO_4^{2-}$ , 毫克	波高, 毫米	
	含铀试液 (1 克 $UO_2^{2+}$ )	不含铀的试液
2.0	62.0	62.0
4.0	47.5	48.0
6.0	33.0	31.5
10.0	6.5	6.5

不影响柱容量。

(5) 铀与硫酸根的分 我们曾测定过流出液中铀的含量。在柱高为 18 厘米,内径为 0.7 厘米和 pH 为 2 的条件下,使 20 毫升试液(50 毫克  $UO_2^{2+}$ /毫升和 0.5 毫克  $SO_4^{2-}$ /毫升)通过交换柱,流出液含铀小于 6 微克/20 毫升(以偶氮胂 III 比色法测定)。

接下面“工作曲线的绘制”一节所述的方法,对不含铀的、未经离子交换分离的硫酸根试液进行了测定,所得结果与含铀试液经分离后测定结果的同列于表 1。在其他测定条件相同的

情况下,二者所得结果是一致的,可见硫酸根是定量流出的。

(6) 洗涤水用量的影响 在离子交换过程中,有少量硫酸根存留于树脂层孔隙内,故需以去离子水冲洗树脂层。本实验分别以 0—35 毫升水冲洗吸附了铀的交换柱,其他条件与“工作曲线的绘制”一节所述的相同(见后述)。实验结果表明,5 毫升以上洗涤水已足可洗下全部存留于树脂层内的硫酸根。

### 3. 硫酸铅沉淀条件

为了确定在硫酸根含量较小的情况下,酸度及乙醇浓度对硫酸铅溶解度的影响,在 50 毫升容量瓶中,加入一定量硫酸根,再在不同酸度或乙醇浓度下,用一定量的  $Pb^{++}$  沉淀硫酸根,然后加入适当的底液,测定过量铅之波高。结果如图 4 和 5 所示。图 4 表明,乙醇浓度在 30—50% 范围内,波高变化较小。在实验中可观察到当乙醇浓度低于 20% 时,甚至看不到沉淀的生成。由图 5 看出,硝酸浓度在 0.05—0.25N 之间,波高变化不大。

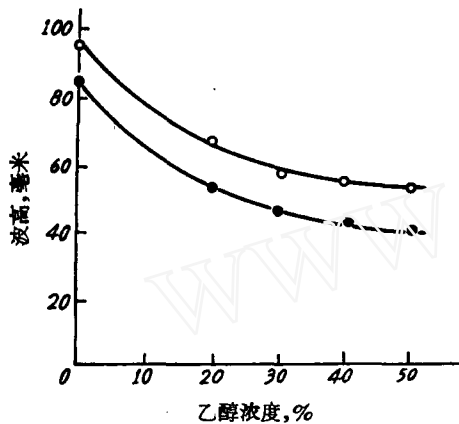


图 4 乙醇浓度对硫酸铅沉淀生成的影响  
条件:底液为 0.05 N  $HNO_3$  + 0.2 N  $NaNO_3$  + 0.003%动物胶 + 21.5 毫克  $Pb^{++}$ ; 温度为 11°C, 分路为 1/100。  
○—1.0 毫克  $SO_4^{2-}$ ; ●—3.0 毫克  $SO_4^{2-}$ 。

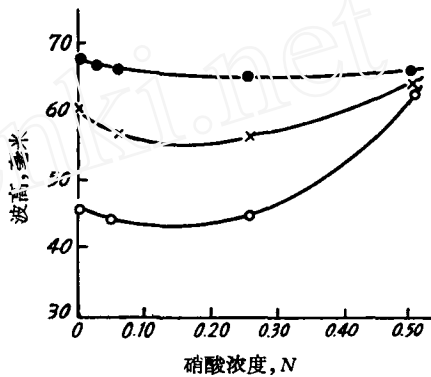


图 5 硝酸浓度对沉淀硫酸铅的影响  
条件:底液为 0.2N  $NaNO_3$  + 0.003%动物胶, +35%乙醇;温度为 11°C;分路为 1/100。  
1—不含  $SO_4^{2-}$ , 21.5 毫克  $Pb^{++}$ ;  
2—1.0 毫克  $SO_4^{2-}$ , 21.5 毫克  $Pb^{++}$ ;  
3—3.0 毫克  $SO_4^{2-}$ , 21.5 毫克  $Pb^{++}$ 。

### 4. 工作曲线的绘制

分别取 0, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 和 10.0 毫克硫酸根,加入 14.5 毫升浓度为 70 毫克  $UO_2^{++}$ /

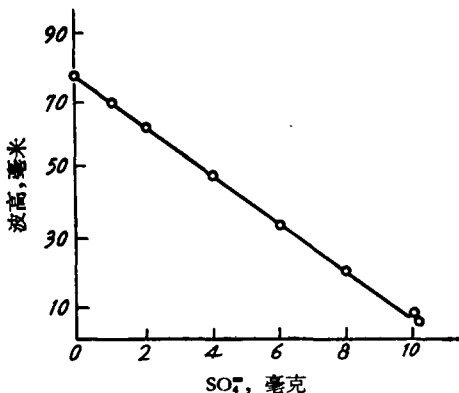


图 6 工作曲线

毫升、pH 为 3 的硝酸铀酰溶液( $UO_2^{++}$  总量为 1 克),再用水稀释至 20 毫升。将此试液以 2 毫升/分流速通过柱高为 18 厘米,内径为 0.7 厘米的交换柱,然后以 5 毫升除去离子水洗涤交换柱,流出液及洗涤液一并收集于 50 毫升容量瓶中。以氨水调至 pH=2,加入 17.5 毫升无水乙醇及 1.20 毫升(用微量滴定管加入)的标准铅溶液(17.9 毫克  $Pb^{++}$ /毫升)沉淀硫酸根。摇匀,静置 5 分钟,加入 5 毫升 2N  $NaNO_3$  溶液及 0.5 毫升 0.3%动物胶,用水稀释至刻度。摇匀,取 3 毫升溶液置于电解池中,在 25°C, -0.2—-0.7 伏

(对饱和甘汞电极而言) 之间测其极谱波。分路为 1/100。将波高对硫酸根含量作图, 得一直线 (图 6)。

### 5. 样品分析

称取一定量重铀酸铵试样, 使其中硫酸根含量为 1—10 毫克。加入少量水及几滴浓硝酸, 在水浴上加热至 50—60℃, 待试样溶解后, 以水稀释至 20 毫升, 再以氨水调至 pH 为 3 左右, 然后用工作曲线的绘制一节中所述方法分离铀并测定硫酸根。由工作曲线查出硫酸根含量。试样分析结果见表 2。

表 2 重铀酸铵中硫酸根分析结果

试样重, 毫克	测得 $\text{SO}_4^{2-}$ , 毫克	$\text{SO}_4^{2-}$ 含量, %	平均, %
64.5	7.50	11.6	11.4 ± 0.2
61.1	6.90	11.3	
62.2	6.90	11.1	
62.9	7.20	11.4	
50.0	5.80	11.6	
789.0	6.95	0.88	0.88 ± 0.01
817.4	7.30	0.89	
787.7	6.90	0.88	
799.3	6.95	0.87	
786.0	6.90	0.88	

### 三、小 结

1. 确定了用阳离子交换树脂使大量铀和少量硫酸根分离的条件, 在此条件下流出液中铀含量不大于 6 微克, 硫酸根定量流出。

2. 找出了在水-乙醇介质中, 以  $\text{PbSO}_4$  形式使少量硫酸根定量沉淀的条件, 从而解决了大量铀中少量硫酸根的测定问题。

3. 本方法可测定 0.1—1% 的硫酸根, 平行 6 个样品的分析可以在 4 小时内完成。相对误差小于 ±2%。

\* \* \*

本工作是在陈琪先生的关怀和指导下完成的, 在此谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 王子树等, 原子能科学技术, 第 11 期, 943 (1965).
- [2] K. F. Sporek, *Anal. Chem.*, **30**, 1032 (1958).
- [3] J. S. Fritz et al., *Anal. Chem.*, **29**, 158 (1957).
- [4] В. Ф. Лукьянов и др., *ЖАХ.*, **16**, 448 (1961).
- [5] H. O. Day, Jr. et al., *Anal. Chem.*, **26**, 611 (1954).
- [6] В. К. Марков, Уран методы его определения, Атомиздат, Москва, 1960.

(编辑部收稿日期 1965 年 8 月 20 日)