

磷酸盐-亚钛-重铬酸盐(或钒酸盐)法 测定矿石和浓缩物中的铀

邓 有 能

(衡阳矿冶工程学院)

本文研究了用 EDTA 及酒石酸作掩蔽剂,以磷酸盐沉淀六价铀(对低品位样品采用 Ti^{4+} 作共沉淀剂)而达到铀与其他干扰元素分离的目的。

用 12—15% H_2SO_4 溶解 $NH_4UO_2PO_4$ 沉淀后,以硫酸亚钛作还原剂,将六价铀还原到四价。加入 Cu^{2+} 溶液控制 Ti^{3+} 的用量,用 $Hg(ClO_4)_2$ 或 $Hg(NO_3)_2$ 溶液消除由过量 Ti^{3+} 所还原而析出的金属铜沉淀。最后,在二苯胺磺酸钠(或苯基膦氨基苯甲酸)指示剂存在下,用重铬酸钾或钒酸铍标准溶液滴定至微紫色,即示终点。

本方法有较高的精密度(标准偏差 0.02—0.06%),与连二硫酸盐-磷酸盐-重铬酸盐(或钒酸盐)容量法比较,二者的准确度基本上是一致的(相对偏差 0.11—0.52%),但本方法具有适应范围广、速度性以及还原剂(Ti^{3+})不会放出有害气体影响工作人员的健康等优点。

含铀量测定范围为 1—100 毫克,因此不论是低品位矿石(可测低至 0.03% 的品位),或是浓缩物、金属铀等高含量的试样均适应。

一、引 言

文献 [1—3] 介绍了许多测定铀的方法,但能用于实际生产的,却为数不多。

近几年来,对于矿石中铀的测定,大多采用伏尔柯夫(П. А. Волков)提出的连二硫酸盐-磷酸盐-钒酸盐法^[2],然而,该法只适用于较低品位的矿石(含铀量为 0.01—0.5%)至于高含量的试样(含铀量大于 0.5%),则误差较大。因此,在测定高品位矿石和浓缩物中的铀时,均采用莫伊谢夫(И. В. Моисеев)提出的连二硫酸盐-磷酸盐-重铬酸盐法^[2]。这两种方法均受试样中铀含量的影响,适用范围不广;所使用的还原剂——连二硫酸钠在酸性溶液中会产生有害气体(二氧化硫),严重地影响着工作人员的健康。

薩哈罗夫(В. С. Сахаров)提出的亚铁-磷酸-钒酸盐快速分析法^[2]虽广泛地应用于铀工艺过程中的控制分析,但对于准确度要求较高的试样,则不适用。

铜铁试剂-亚钛-硫酸铈法^[4]使用的还原剂——亚钛,既不影响工作人员的健康,也能以非常简便的方法来控制实际需要的加入量。这就避免了象其他方法那样,花去很多的时间来洗涤过剩的还原剂或使用不方便的还原柱。然而,在分离干扰元素时所采用的铜铁试剂法,不但在过滤、洗涤等操作上时间较长,而且要用硝酸与高氯酸重复蒸发滤液以除去其中残余的铜铁试剂。所以,分析速度很慢,满足不了生产的需要。

莫伊谢夫等人提出的特里隆-磷酸盐-重铬酸盐法^[2]的分离手续较为简便、分离速度快,但是分离后还必须将溶液通过还原柱还原铀,这样分析手续就繁复了。该方法只适用于铀含量较高的试样的分析。

我们提出的磷酸盐-亚钛-重铬酸盐(或钒酸盐)法是在铜铁试剂-亚钛-硫酸铈法和特里隆-磷酸盐-重铬酸盐法的基础上加以改进而成的,它不仅集中体现了这两个方法的优点,而且

分析的速度和适用的范围都超过了它们。

二、实验部分

1. 选择滴定酸度的条件试验

铜铁试剂-亚钛-硫酸铈法的氧化-还原滴定酸度是5% (体积)硫酸,而且必须平行做一空白校正试验。我们在工作中发现,当酸度提高时空白值降低,因此进行了酸度的条件试验。

取25毫克铈,分别在不同的硫酸酸度下,用亚钛还原铈后,以重铬酸钾滴定,其结果列于表1。

表1 酸度对测定铈的影响

编号	酸度, % (体积) H_2SO_4	加入铈量, 毫克	测得铈量, 毫克	误差, 毫克
1	1	25.00	29.00	+4.00
2	2	25.00	27.50	+2.50
3	4	25.00	26.00	+1.00
4	6	25.00	25.00	0
5	8	25.00	25.00	0
6	10	25.00	25.00	0
7	12	25.00	25.00	0
8	15	25.00	25.00	0
9	18	25.00	25.00	0
10	21	25.00	25.00	0
11	24	25.00	25.00	0

由表1可以看出,酸度大于6% (体积)硫酸时,结果稳定,误差等于零,因而不必进行空白的校正;但酸度为6—10% (体积)硫酸时,终点出现迟缓;酸度大于18% (体积)硫酸时,指示亚钛过量的金属铜析出缓慢;故酸度以12—15% (体积)硫酸为宜。

2. 铈量测定范围的试验

分别取1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 55, 70, 85, 100毫克标准铈溶液置于250毫升烧杯中,用水冲至60毫升左右,加入2—3克 $(NH_4)_2SO_4$, 10毫升10% EDTA水溶液。加热煮沸数分钟,取下稍冷,于搅拌下加入10—15毫升10% $(NH_4)_2HPO_4$ 。继续加热煮沸2—3分钟,于温热处放置2小时左右,用双层定性滤纸过滤。用热的含有1% $(NH_4)_2SO_4$ 的水溶液[并加几滴EDTA溶液及 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液]洗涤6—8次之后,用80—100毫升热的12—15% H_2SO_4 于滤纸上分7—8次溶解沉淀,滤液收集在250毫升锥形瓶中。加入2毫升4% $CuSO_4$ 溶液,滴加亚钛至红色的金属铜析出为止。放置5—10分钟,加入 $Hg(ClO_4)_2$ 溶液至金属铜消失。随后加二苯胺磺酸钠和苯代膦氨基苯甲酸指示剂各一滴,用标准的重铬酸钾溶液滴至微紫色,即示终点。结果列于表2。

由表2看出,铈量小于5毫克时误差甚大;小于2毫克时,铈量损失殆尽。这是由于在上述条件下,磷酸盐沉淀不完全或者完全没有沉淀之故。

为了扩大方法的适用范围,以适应5毫克以下铈量的测定,我们采用钛离子作共沉淀剂,对1, 2, 3, 5毫克铈量进行了试验。操作手续同前,只是在调整酸度之前加20—30毫克 Ti^{++} ,结果列于表3。

表 2 铀量测定范围的试验结果

编 号	加入铀量, 毫克	回收铀量, 毫克	误 差	
			毫 克	%
1	100.00	99.25	-0.75	-0.75
2	85.00	84.50	-0.50	-0.59
3	70.00	70.00	0	0
4	55.00	54.80	-0.20	-0.36
5	40.00	39.80	-0.20	-0.50
6	30.00	30.00	0	0
7	20.00	19.85	-0.15	-0.75
8	10.00	9.95	-0.05	-0.50
9	5.00	4.95	-0.05	-1.00
10	3.00	1.50	-1.50	-50.00
11	2.00	0	-2.00	-100
12	1.00	0	-1.00	-100

表 3 加入 Ti^{4+} 时的铀量测定范围试验结果

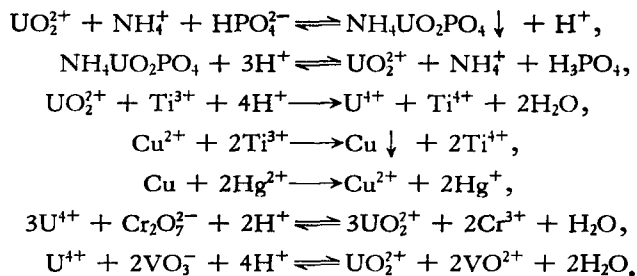
编 号	加入铀量, 毫克	回收铀量, 毫克	误 差	
			毫 克	%
1	5.00	4.95	-0.05	1.00
2	3.00	2.98	-0.02	0.66
3	2.00	1.96	-0.04	2.00
4	1.00	0.98	-0.02	2.00

由表 3 看出, 采用四价钛离子作共沉淀剂时, 即使铀量小至 1 毫克也能得到满意的结果, 从而扩大了本法的适用范围。

3. 测定矿石和浓缩物中铀的新容量法

根据上述条件试验结果, 我们拟定了测定矿石和浓缩物中铀的新的容量分析法。

(1) 方法原理 用盐酸、硝酸或硫酸分解矿石和浓缩物, 调整溶液至 5% 的硫酸酸度, 加入 EDTA 溶液和酒石酸溶液作掩蔽剂, 加 $(NH_4)_2HPO_4$ 使铀成 $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ 形式沉淀, 而达到与其他金属离子(除 Ti^{4+} 和 Be^{2+} 外)分离的目的。将磷酸铀酰铵沉淀溶于硫酸, 用亚钛还原六价铀到四价状态, 最后用标准重铬酸钾溶液(或钒酸铵溶液)滴定四价铀。其主要反应是:



(2) 试剂 必备的试剂有:

盐酸(比重 1.19); 硝酸(比重 1.4); 硫酸(比重 1.84); 硫酸铵(固体); 10%(重量/体积)乙二胺四乙酸二铵(或钠)水溶液; 10%(重量/体积)酒石酸水溶液; 刚果红试纸; 氨水(1:1);

4% 硫酸铜水溶液。

10% 磷酸氢二铵(或钠)溶液: 称取10克磷酸氢二铵溶于100毫升蒸馏水中,再加2毫升浓硫酸,充分搅拌并加热,使其全部溶解,摇匀备用。

高氯酸汞溶液: 称取454克 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 用2%高氯酸稀至1升。

硫酸钛溶液: 称取20克 TiO_2 、45克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 混合;然后加入125毫升浓 H_2SO_4 , 在喷灯上小心地加热(在通风柜中进行)至发沫停止,再升高温度加热至沸腾,直至所有氧化钛完全溶解,冷却,用水稀至500毫升。

硫酸亚钛溶液: 将所制得的硫酸钛溶液通过装有海绵状的金属镍柱,即得所需要的硫酸亚钛溶液。

重铬酸钾标准溶液:

(i) 0.084N: 精确称取4.118克经二次重结晶的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 用蒸馏水溶解,然后移入1000毫升容量瓶中,以蒸馏水稀至刻度。此溶液1毫升 \approx 10毫克铀;

(ii) 0.042N: 精确称取2.059克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 照上述方法配成为1000毫升溶液。此溶液1毫升 \approx 5毫克铀。

钒酸铵标准溶液:

(i) 0.00252N: 精确称取0.2948克 NH_4VO_3 (G. R. 或 A. R.), 溶解于200—250毫升热的稀 $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ 溶液中,冷却,然后移入1000毫升容量瓶,用蒸馏水稀至刻度,摇匀备用。此种溶液1毫升 \approx 0.3毫克铀;

(ii) 0.0084N: 精确称取0.9828克 NH_4VO_3 , 照上述手续配置后即得,此溶液1毫升 \approx 1毫克铀。

0.5% 二苯胺磺酸钠溶液: 称取0.5克二苯胺磺酸钠,溶于100毫升0.2%碳酸钠溶液中。

0.2% 苯基膦氨基苯甲酸溶液: 称取0.2克苯基膦氨基苯甲酸,溶于100毫升0.2%碳酸钠溶液中。

(3) 分析步骤 准确称取矿石或浓缩物1—3克(取决于铀的含量)放在锥形瓶中,加入15—30毫升 HCl (比重为1.19), 5—10毫升 HNO_3 (比重为1.4), 置于电炉上煮沸20—30分钟以分解试样。取下稍冷后,加入4—8毫升 $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ (每克试样加3—4毫升), 并加热至有大量 SO_3 白烟冒出。取下冷却,然后加入50毫升水,并煮沸到盐类完全溶解。过滤,不溶残渣用热的5% H_2SO_4 洗涤后弃去,滤液收集在250毫升容量瓶中,冷却后加入5% H_2SO_4 至刻度,摇匀。用吸量管移取溶液20—25毫升到200毫升烧杯中,再用5% H_2SO_4 稀至80—100毫升。然后加入3克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10—20毫升10%乙二胺四乙酸二铵溶液和5—20毫升10%酒石酸溶液。将溶液煮沸2—3分钟,在搅拌下加入10—15毫升10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,用滴管加入氨水(1:1)至刚果红试纸由蓝色变为红色(pH为5—5.5)。

将有沉淀的溶液煮沸2—3分钟,并置于热砂浴或水浴上保温1—2小时(视铀量而定),然后用双层定性滤纸过滤。沉淀用热的含有2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.05M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和0.01M乙二胺四乙酸二铵的混合溶液洗涤7—8次。

用60—80毫升热的12—15% H_2SO_4 分5—6次直接加入漏斗中以溶解已洗涤过的沉淀。将溶液收集在250毫升锥形瓶中,然后往锥形瓶中加入1毫升4% CuSO_4 溶液,于不断摇荡下缓慢地滴加硫酸亚钛溶液,直至出现微弱红色的金属铜。将带有金属铜沉淀的溶液放置8—10分钟,使反应达到平衡;之后,在激烈摇荡下加入2毫升 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液,以使金属铜消失。

加入2—3滴0.5%二苯胺磺酸钠溶液和苯基膦氨基苯甲酸指示剂后,用标准重铬酸钾溶液滴定至呈微紫色。

铀的含量按下式计算:

$$U = \frac{TV}{H} \times 100\%$$

式中: T ——重铬酸钾(或钒酸铵)标准溶液对铀的滴定度; V ——重铬酸钾(或钒酸铵)标准溶液的用量; H ——试样量。

(4) 分析结果 我们按本文所拟订的分析步骤对浓缩物和矿石进行了分析,并用连二硫酸盐-磷酸盐-重铬酸盐(或钒酸盐)法对同一物料进行分析,以资比较,结果列于表 4。

表 4 两种方法分析结果的比较

分析物料	连二硫酸盐-磷酸盐-重铬酸盐			磷酸盐-亚钛-重铬酸盐			相对误差 %
	测定数	平均值, %	标准偏差, %	测定数	平均值, %	标准偏差, %	
矿石 I	9	52.58	0.02	8	52.50	0.02	0.15
矿石 II	12	0.194	0.001	7	0.195*	0.004	0.52
浓缩物 I	9	34.25	0.00	6	34.21	0.01	0.12
浓缩物 II	7	36.71	0.00	7	36.67	0.06	0.11

* 加 Ti^{4+} 作共沉淀剂测定的结果。

由表 4 可以看出,与连二硫酸盐-磷酸盐-重铬酸盐法比较,磷酸盐-亚钛-重铬酸盐法有同样高的准确度。而后者还具有下列优点: 适用范围广、速度快和不因放出有害气体而影响工作人员的健康。

我们认为,对于象金属铀、氧化铀以及工艺过程中某些纯铀溶液等试样,均不需经过沉淀分离手续,只将试样制备成酸度为 12—15% H_2SO_4 的溶液即可用本法进行还原-氧化滴定,从而大大提高了测定的速度。完成一份上述试样的分析估计仅需 30—40 分钟。

三、讨 论

1. 在用 EDTA 及酒石酸作掩蔽剂,溶液 $pH > 3$ 的条件下,以磷酸盐沉淀铀时, Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ce^{3+} 等离子均不沉淀,而只有 Be^{2+} 和 Ti^{4+} 与 UO_2^{2+} 一道形成磷酸盐沉淀下来,但 Be^{2+} 和 Ti^{4+} 都不干扰以后的氧化-还原滴定^[2]。

2. 用本文提出的方法分析物料时,其络合剂的用量须视试样的称取量而定,兹将试样的称取量和络合剂的用量列于表 5 以供参考^[2]。

表 5 试样的称取量与相应的络合剂用量

物料名称	样品含铀量, %	样品称量, 克	分 样	络 合 剂 用 量, 毫 升	
				10% EDTA 溶液	10% 酒石酸溶液
浓缩物	80—40	1—1.5	} 溶液转入 250 毫升容量瓶中,再取出十分之一进行分析	10.0	5.0
矿石	30—20	2.0		10.0	10.0
矿石	10—1	1.0		20.0	20.0
矿石	1—0.5	2.0	} 取其全部溶液进行分析	30.0	20.0
矿石	0.5—0.03	3.0		40.0	25.0

3. 消除金属铜的高氯酸汞溶液亦可用饱和硝酸汞溶液代替。

参 考 文 献

- [1] C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, McGraw-Hill, New York, 1950.
- [2] В. К. Марков и др., Уран, методы его определения, Атомиздат, Москва, 1964. стр. 198, 193, 203, 92, 204.
- [3] Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Аналитическая химия уран, Москва, 1962.
- [4] J. S. Wahlberg et al., *Anal. Chem.*, **29**, 954 (1957).

(编辑部收稿日期1965年5月4日)

www.cnki.net

