

## 过氧化氢容量法测定铀的改进

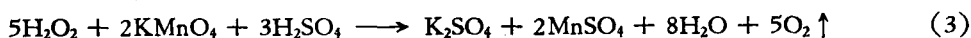
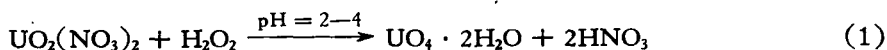
王 福 康

铀的容量分析法主要是基于铀离子的氧化还原反应,目前在这方面的的工作很多<sup>[1-3]</sup>。一般最常用的有伏尔科夫方法:该法是在弱酸性溶液中,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  将六价铀还原到四价,以  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  沉淀铀为  $\text{U}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。沉淀用 1—2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解,最后以二苯胺磺酸钠为指示剂,用  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  进行滴定。其次象利用锌、锌汞齐或铜等还原剂还原六价铀为四价铀,再以  $\text{KMnO}_4$ <sup>[4]</sup>,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>[5]</sup> 或  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  等氧化剂滴定的方法在实际中也有应用。虽然,这些方法具有较高的准确度和精密度,但一般來說,它受很多杂质离子,如  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  的干扰,需要在过程中预先分离;另外还须将溶液通过还原柱,这样,一方面增长了分析时间,另一方面使设备复杂,操作麻烦。

目前,我们的工作就是为了消除上面的缺点,而对过氧化氢沉淀铀-高锰酸钾滴定法测定铀作了某些改进。这个方法过去已有研究<sup>[3]</sup>,但是由于误差较大,操作时间太长,未能得到广泛应用。本工作的特点是把  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀-离心分离-滴定过程改成  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀-抽气过滤-滴定过程,把沉淀的时间缩短。所以,在方法的准确度<sup>1)</sup>有所提高,分析时间有所缩短。因之,可以用于实际工作中大量铀的分析。

### 方 法 原 理

本法是根据  $\text{UO}_2^{2+}$  离子和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 pH 为 2—4 的条件下,生成  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀,通过过滤,洗去过量之  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,然后用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,产生了和铀酰离子等当量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。 $\text{H}_2\text{O}_2$  在硫酸介质中可以定量地被  $\text{KMnO}_4$  滴定,从而可以计算铀的含量。其反应过程如下:



### 实 验 部 分

**试剂**  $\text{H}_2\text{O}_2$ ——30% (A.R.);  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ——北京化工厂出品(A.R.);  $\text{NaOH}$ ——0.3N;  $\text{HNO}_3$ ——0.3N;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ——2N 或 1N; 甲基橙——0.5%。

**$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  溶液** 浓度为 61.5 毫克铀/毫升的用重铬酸钾法标定,浓度为 57.7 毫克铀/毫升的用  $\text{NH}_4\text{OH}$  重量法标定。 $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度分别为 0.0922N 和 0.0788N,均用重量法测定的标准铀酰溶液标定<sup>2)</sup>。

本工作所用的仪器均为一般分析仪器。

**操作步骤** 取一定体积的含铀(约 50—70 毫克)溶液,放入 50 毫升烧杯中(或锥形瓶中)加入 1—2 毫升 30% 的过氧化氢,再加入一滴甲基橙指示剂<sup>3)</sup>,调节酸度至溶液由红色变黄,再

1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀-离心分离-滴定法的准确度,以相对误差表示为  $\pm 1.5-3\%$ 。

2) 用标准铀来测定  $\text{KMnO}_4$  滴定量,可系统地消除本法的一些误差。

3) 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀的最好条件是  $\text{pH} = 2-4$ ,且甲基橙变色明显,较为适用。

加入一滴  $\text{HNO}_3$ , 又使溶液刚呈现红色为止。静置几分钟, 在沒有其他杂质存在下, 按上法沉淀即可。如有  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  等离子时, 可按下述方法进行沉淀: 取待分析样品滴加百里香蓝 15 滴 (粉红—黄色,  $\text{pH} = 1.2-2.8$ ), 加入几滴  $2N \text{HNO}_3$  使显粉红色, 再滴加  $2N \text{NH}_4\text{OH}$ , 然后, 再加入 1—2 毫升  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行沉淀, 静置几分钟。以上所得的 (无论哪种方法)  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀在玻璃砂漏斗 (3 号或 4 号漏斗上放一层定量滤纸浆<sup>1)</sup>) 上抽气过滤, 用水将沉淀完全转移到漏斗上, 后再用水洗沉淀<sup>2)</sup>, 至  $\text{H}_2\text{O}_2$  全部除去为止<sup>3)</sup>。接着用 1—2N 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液溶解沉淀, 溶解液收集于 250 毫升的锥形瓶中, 再用水洗两次, 洗液亦收集于该锥形瓶中。接着以已知浓度的  $\text{KMnO}_4$  来进行滴定, 至溶液呈现微红色不再消失为止。记下所需  $\text{KMnO}_4$  的体积, 根据下面公式来计算铀的含量:

$$W(\text{毫克/毫升}) = \frac{119N \times v}{V}$$

式中, 119——一克当量铀重;  $N$ ——高锰酸钾之当量浓度;  $v$ ——滴定用去  $\text{KMnO}_4$  的体积, 毫升;  $V$ ——待分析液的体积, 毫升。

### 实 验 结 果

表 1  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  中铀之测定数据 (铀的标准溶液是用重铬酸钾容量法标定的)  
体积为一毫升, 含铀为 61.5 毫克,  
所用  $\text{KMnO}_4$  之浓度是 0.0922N

编 号	滴定用去 $\text{KMnO}_4$ , 毫 升	得到铀的重量, 毫 克	绝对误差, 毫 克	相对误差, %
1	5.58	61.2	-0.3	-0.49
2	5.60	61.4	-0.1	-0.16
3	5.59	61.3	-0.2	-0.33
4	5.59	61.3	-0.2	-0.33
5	5.58	61.2	-0.3	-0.49
6	5.60	61.4	-0.1	-0.16
7	5.56	61.0	-0.5	-0.81
8	5.60	61.4	-0.1	-0.16
9	5.61	61.6	+0.1	+0.16
10	5.61	61.6	+0.1	+0.16
11	5.62	61.7	+0.2	+0.33
12	5.60	61.4	-0.1	-0.16
13	5.59	61.3	-0.2	-0.33
14	5.61	61.6	+0.1	+0.16
15	5.58	61.2	-0.3	-0.49
平 均		$\bar{x} = 61.4$		

$$\text{单值标准偏差 } \sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \pm \sqrt{0.0375} = \pm 0.2.$$

- 1) 放入一层纸浆是为了使沉淀易于过滤和溶解。
- 2) 因  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在水中 ( $20^\circ\text{C}$ ) 溶解度为 0.6 毫克/100 克  $\text{H}_2\text{O}$ , 看来对分析影响不大。
- 3) 取 4—5 毫升洗液加一滴  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加半滴  $\text{KMnO}_4$ , 如退色表示  $\text{H}_2\text{O}_2$  尚未洗完, 如不退色表示已达到要求。

表2  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  中铀之测定数据(铀的标准溶液是用重量法标定的)

样品溶液体积为一毫升, 含铀 57.7 毫克,

滴定用的  $\text{KMnO}_4$  浓度是 0.0788N

编 号	滴定用去 $\text{KMnO}_4$ , 毫 升	得到铀之重量, 毫 克	绝对误差, 毫 克	相对误差, %
1	6.17	57.9	+0.2	+0.35
2	6.17	57.9	+0.2	+0.35
3	6.15	57.7	0	0
4	6.17	57.9	+0.2	+0.35
5	6.15	57.7	0	0
6	6.14	57.6	-0.1	-0.17
7	6.17	57.9	+0.2	+0.35
8	6.18	57.9	+0.2	+0.35
9	6.17	57.9	+0.2	+0.35
10	6.16	57.8	+0.1	+0.17
平 均		$\bar{x} = 57.85$		

$$\text{单值标准偏差 } \sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \pm \sqrt{0.0145} = \pm 0.12.$$

表3 个别杂质存在  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  中铀的测定结果

样品溶液体积为一毫升, 含铀 61.5 毫克,

滴定用的  $\text{KMnO}_4$  浓度是 0.0922N

种 类	加 入 杂 质	滴定用去 $\text{KMnO}_4$ , 毫 升	得到铀重, 毫 克	相对误差, %
	重量, 毫克			
0	0	5.63	61.8	+0.49
		5.60	61.4	-0.16
		5.60	61.4	-0.16
$\text{Fe}^{2+}$	4	5.58	61.2	-0.49
		5.60	61.4	-0.16
	8	5.61	61.6	+0.16
		5.62	61.7	+0.33
$\text{Cr}^{2+}$	10	5.59	61.3	-0.33
		5.58	61.2	-0.49
	20	5.61	61.6	+0.16
		5.60	61.4	-0.16
$\text{Al}^{3+}$	14	5.59	61.3	-0.33
		5.60	61.4	-0.16
	28	5.61	61.6	+0.16
		5.59	61.3	-0.33

## 结 果 讨 论

1. 本法所造成的误差主要由下列几个因素所致: (1) 沉淀的完全程度; (2) 操作过程中的机械损失, 以及用水洗沉淀时由于  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  有一定的溶解度而造成的损失; (3)  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀中过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  被清洗的程度, 以及用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  后, 形成的不稳定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分

解程度,等等。对这些因素我們都沒有做过系統的研究,但只要細心操作,上述誤差完全可以降至最低限度。从实验結果看出,尽管在不同的程度上受这些因素的影响,但仍能得到令人比較滿意的結果。其优点是,快速、簡便、安全、操作簡單、仪器及药品一般,某些杂质(象  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  等)无需預先分离。因此可以认为,在一些工厂和实验室中,可以采用此法分析大量铀。

2. 对于杂质的影响,我們只做了  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的試驗。其中  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  在所試的范围内看不出有影响。 $\text{Fe}^{3+}$  离子的存在,由于加速了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解,所以存在量大时会有影响。这个影响大概是溶液在  $\text{Fe}^{3+}$  的作用下大量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,使  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  不可能完全地形成最牢固的沉淀。但是,在  $\text{Fe}^{3+}$  量不大时催化分解作用很小,加入过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以补偿分解的部分,因之影响不致太明显。文献[6]的作者曾建議在沉淀  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前加入 HAc 絡合  $\text{Fe}^{3+}$ 。至于其它一些杂质,象  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等可能影响沉淀的完全。另外一些在酸性介质中不被  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀和不易分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  的阳离子,也可能对分析大量铀沒有影响,但是我們沒有做过专门研究。

3. 我們认为,提高准确度的关键在于,用抽滤代替离心分离,这不但能减少沉淀的损失,提高洗涤效率,而且还节省时间。在离心分离的情况下,操作不易控制,不是  $\text{H}_2\text{O}_2$  洗除不完全,就是沉淀遭受损失。至于沉淀放置时间,我們觉得在分析铀浓度大的条件下,是不需要的,只有在铀浓度很低时,才显得重要。

## 結 論

1. 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀铀以  $\text{KMnO}_4$  滴定法测定了  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中的铀。試驗表明,存在一定量的  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 对铀的测定沒有影响。

2. 实验結果表明,含铀量在 60 毫克附近时,本法和重量法所得結果比較,相对誤差不大于  $\pm 0.5\%$ ,而精密度以单值相对标准偏差表示为  $0.3\%$ ,因此完全可以滿足一般分析要求。

## 参 考 文 献

- [1] 罗登等,铀和钍的分析化学(王大維等譯),地质出版社出版,1959年。
- [2] В. К. Марков, Уран методы его определения, Атомиздат, 1960.
- [3] А. П. Виноградов, Аналитическая химия элементов (уран), стр. 100—101, Издательство АН СССР, Москва, 1962.
- [4] 大連工学院,原子能科学技术,第 4 期,219(1960)。
- [5] 袁治华,原子能科学技术,第 1 期,41(1961)。
- [6] 华公祖,原子能科学技术,第 9—10 期,619(1960)。

(編輯部收稿日期 1963 年 4 月 28 日)