

二氧化铀中氧/铀比的示波极谱测定

李开华 黄 斌 潘云霞

本文拟定了用示波极谱仪测定二氧化铀中氧/铀比的方法。采用 $1.4 M H_3PO_4 + 1.6 M H_2SO_4$ 为底液, 测定范围溶解后立即测定为 $10-100$ 微克/毫升及氧化后总铀测定为 $600-1200$ 微克/毫升。样品用磷酸溶解, 以硫酸稀释防止产生磷酸铀(IV)胶状沉淀; 取出一份溶液直接极谱测定铀(VI), 再取出另一份溶液用高锰酸钾将四价铀氧化成六价, 用亚硫酸钠破坏过量的高锰酸钾, 测定总铀量, 以差减法求出铀(IV), 实验的结果与库博塔(H. Kubota)计算法和伯德(R. M. Burd)图解法一致。方法的精密度为 $\pm 2\%$, 微量的铁(III)、镍(II)、硼(IV)、硅(IV)、铜(II)、铝(III)、钨(VI)、锰(II)、钼(VI)、钒(V)等杂质元素对铀的测定无影响, 方法简便、快速, 不需分离, 适用于工厂例行分析。

引 言

为了获得合格的二氧化铀产品, 测定其中氧/铀比是一个重要问题。

有关氧/铀比的测定, 弗洛伦斯(T. M. Florence)^[1]作过比较和评论。伯德等^[2]以极谱法测定二氧化铀中氧/铀比进行了详细研究。在二氧化铀中六价铀含量低时, 用极谱测定能获得准确结果。

为了分析二氧化铀中氧/铀比, 应把样品溶解和采用的底液统一考虑。适于极谱法测定铀的底液很多, 盐酸和硝酸就是经常采用的底液, 铀在这种底液中也有很好的极谱波, 此两种酸也是溶解二氧化铀的常用酸, 但是在以盐酸或者硝酸溶解样品时, 为保证样品的完全溶解, 都要加少量 H_2O_2 , 这样就使样品中四、六价铀的价态发生变化, 氧/铀比就不准, 因此不宜采用盐酸或硝酸。在用磷酸溶解二氧化铀时, 铀的四、六价价态不变, 而且它又能与铀形成很强的络合物, 适宜于作铀的极谱测定。在溶解样品后, 可直接进行极谱测定。

伊萨(I. M. Issa)^[3]研究了在不同浓度磷酸介质中铀的极谱行为。铀的极谱性质与磷酸浓度、铀的浓度、明胶浓度有关, 最合适的介质是 $6 M H_3PO_4 + 0.5 M H_2SO_4 + 0.0125\%$ 明胶。

伯德测二氧化铀中六价铀是用磷酸溶解样品, 以 $2 M H_2SO_4$ 稀释, 防止产生磷酸铀(IV)胶状沉淀。

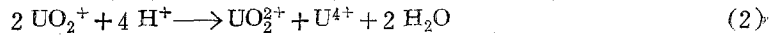
库博塔^[4]测定二氧化铀中六价铀, 磷酸的浓度保持在 35% (相当于 $6 M$), 以 $0.1 M$ 高氯酸稀释。

谢戈斯基(H. I. Shalgosky)^[5]用比较极谱法测二氧化铀中 O/U 比, 采用的底液是 $1.7 M H_3PO_4 + 2 M H_2SO_4$ 来提高测量铀的精度。

由于磷酸溶解样品后, 用水稀释产生四价铀的磷酸盐胶状沉淀, 据报道, 一定要用高

氯酸、草酸或硫酸来稀释才能避免。

据弗洛伦斯报道,磷酸溶样后,用硫酸稀释,不仅降低溶液的粘度,还保持高酸度,有利于五价铀的歧化反应:



在我们实验中也采用磷酸溶解样品,用硫酸稀释。

实 验 部 分

1. 仪器及试剂

(1) 仪器 英国 A 1660 型差示阴极射线示波极谱仪。A 1661 极谱架。

(2) 试剂 标准铀溶液。准确称取光谱纯的八氧化三铀 0.5896 克,用 HNO_3 溶解,加数滴 H_2O_2 ,蒸至近干,再加 5 毫升 HNO_3 蒸至近干,使铀成六价铀,转移到 100 毫升容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀,此溶液为 5.000 毫克/毫升,其它不同浓度的标准铀溶液均用这个溶液稀释来制备。

H_3PO_4 、 H_2SO_4 无水亚硫酸钠, KMnO_4 均为分析纯。

氮气。99.99% 以上,氧在 1.5 ppm 以下的高纯氮气,北京氧气厂。

2. 底液浓度的选择

(1) 磷酸浓度变化对铀波的影响 在六个 10 毫升容量瓶中,每个加入 3.2 M H_2SO_4 5 毫升,加入标准铀溶液 1000 微克/毫升 0.3 毫升,分别加入不同体积的浓 H_3PO_4 0.6, 0.9, 1.4, 2, 3, 4 毫升,用水稀释到刻度,也就是固定硫酸浓度为 1.6 M,铀的浓度 30.0 微克/毫升,改变磷酸浓度,观察对铀波的影响,实验结果见表 1。

表 1 磷酸浓度变化对铀波的影响

$\text{H}_3\text{PO}_4, M$	$-E_p$, 伏	$i_p \times 10 \times 100$, 毫米
0.9	0.49	11.6
1.4	0.47	10.8
2.1	0.46	9.6
3.0	0.45	8.4
4.5	0.44	6.8
6.0	0.39	5.2

随着磷酸浓度增大,极谱波向前移动,峰高降低,在实验中选定磷酸浓度为 1.4 M。

(2) 硫酸浓度变化对铀波形的影响 在七个 10 毫升容量瓶中,每个加入浓 H_3PO_4 0.9 毫升,加入标准铀溶液 1000 微克/毫升 0.3 毫升,分别加入不同体积 9 M H_2SO_4 0.6, 1.2, 1.4, 1.8, 2, 2.2, 2.5 毫升,用水稀释到刻度,极谱测定结果见表 2。

在固定磷酸浓度为 1.4 M,铀浓度为 30.0 微克/毫升,硫酸浓度改变,峰电位略前移,峰电流降低,在实验中选定硫酸浓度为 1.6 M。

表 2 硫酸浓度对铀波形影响

硫酸, M	$-E_p$, 伏	$i_p \times 10 \times 100$, 毫米
0.54	0.50	11.6
1.1	0.49	10.4
1.3	0.47	11.2
1.6	0.47	10.8
1.8	0.47	10.8
2.0	0.47	9.2
2.3	0.45	10.0

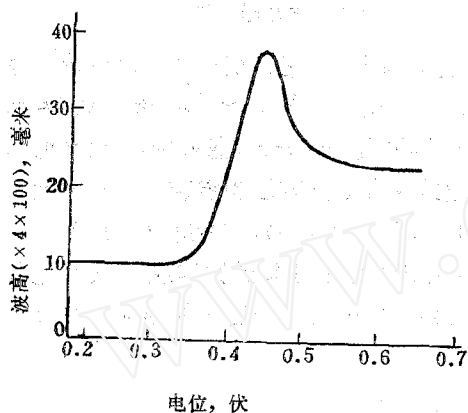


图 1 铀在 $1.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 1.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 底液中的示波极谱图

在我们选定 $1.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 1.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 混合底液中铀有明晰极谱图, 示于图 1。【 $E_p = -0.47$ 伏 (相对静汞电极), 铀浓度为 30.0 微克/毫升, 波高等于 $27 \times 4 \times 100$ 毫米。

(3) 杂质离子的干扰影响 在 11 个 10 毫升容量瓶中各加入标准铀溶液 250 微克, 分别加入不同杂质元素 (其加入量见表 3), 加 $3.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 5 毫升, 加浓磷酸 0.9 毫升, 用水稀释到 10 毫升, 进行极谱测定, 实验结果见表 3。

在表 3 所列的杂质元素和所列的浓度下对铀波测定无影响。

表 3 杂质离子干扰影响

杂质离子	加入量, 微克/10毫升	加入铀量, 微克/10毫升	测得铀量, 微克/10毫升	相对误差, %
Fe(III)	300	25.0	25.0	0
Ni(II)	50	25.0	24.5	-2
B(IV)	0.3	25.0	25.0	0
Si(V)	100	25.0	24.5	-2
Cu(II)	30	25.0	25.0	0
Al(III)	200	25.0	24.5	-2
W(VI)	10	25.0	25.0	0
Cr(III)	100	25.0	24.5	-2
Mo(VI)	50	25.0	24.5	-2
V(V)	100	25.0	25.0	0
Mn(II)	100	25.0	25.0	0

(4) 标准曲线的绘制 将 0.5 毫升浓 H_3PO_4 和 0.9 毫升 $9 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 混合底液放入 5 毫升容量瓶中, 加入一系列不同量的标准铀溶液, 用水稀释到刻度, 摇匀, 转移部分溶液到电解池中, 在水封的情况下, 通氮气 5 分钟以除去溶解在溶液中的氧, 在电位 -0.2 — 0.7 伏范围内, 显示极谱图。

铀在 $1.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 1.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中, 波高和浓度有很好的线性关系, 实验结果见图 2 及图 3。

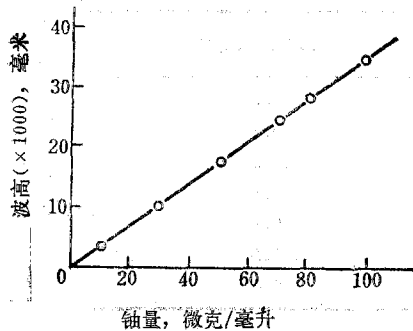


图 2 铀的标准曲线

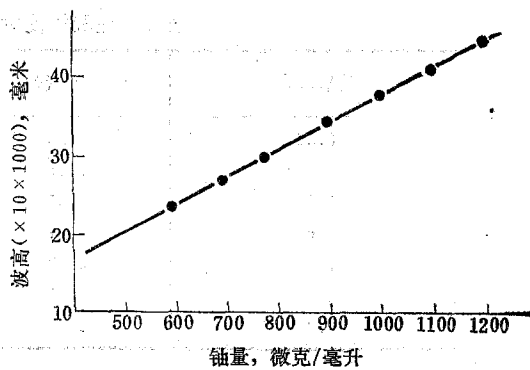


图 3 铀的标准曲线

(5) 样品分析 准确称取二氧化铀样品 0.1000 克, 置于 50 毫升烧杯中, 以少量水湿润样品, 加入 9 毫升浓磷酸, 加热溶解样品, 取下冷却后用 3.6 M H_2SO_4 稀释, 转移到 50 毫升容量瓶中, 稀释到刻度, 充分摇匀。取 5 毫升溶液置 10 毫升容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 转移部分溶液到电解池中, 以标准曲线法或者比较法测定铀 (VI) 浓度。

另取一份 5 毫升溶液于 10 毫升容量瓶中, 滴加 1% KMnO_4 溶液, 将铀 (IV) 氧化成铀 (VI), 摇匀, 待溶液呈微红色不退, 然后滴加 50% 新配制的亚硫酸钠溶液, 使红色刚好消失, 用水稀释到刻度, 摇匀, 以下操作同标准曲线, 实验结果与容量法核对, 结果如表 4 所示。

表 4 极谱法与容量法结果比较

方 法	铀(总), %	铀(VI), %	铀(IV), %
极 谱 法	87.3	7.8	79.4
	87.3	7.5	78.8
	86.2	7.5	78.7
	86.4	7.8	78.6
容 量 法*	86.2	5.6	80.6
	86.4	5.6	80.8

*在浓 H_3PO_4 介质中, 用 Fe(II) 还原 U(VI) 到 U(IV) , 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 U(IV) 。

(6) 计算法^[4] 在二氧化铀试样中, 在测得铀 (VI) 后, 可根据库博塔提出的公式, 计算二氧化铀中过剩氧值 A , 从而计算出铀 (IV) 量, 总铀量, 氧/铀比。库博塔公式如下:

$$A = \frac{C \cdot V}{F \cdot W} \quad (1)$$

式中 C 为测得铀 (VI) 浓度 (毫克/毫升), V 为溶液的体积 (毫升), F 为二氧化铀 (UO_2) 中总铀量的系数, W 为样品称取量 (毫克)。对纯的 UO_2 和含有 1—5% 及 5—10% 六价铀的二氧化铀, F 值分别为 0.8815, 0.8789, 0.8738。

求得 A 值, 氧/铀比可用下式表示:

$$\text{O/U} = 2.0000 + A \quad (2)$$

例: UO_2 试样中 O/U 比的计算。

称取 UO_2 样品重量 W 为 100 毫克, 由极谱法测得的铀 (VI) 浓度 $C=0.078$ 毫克/毫升, 溶液的体积 $V=100$ 毫升, 此试样中铀 (VI) 含量约为 5—10%, 故其 UO_2 中总铀量系数 $F=0.8738$, 由式 (1) 和 (2) 算得:

$$A = \frac{0.078 \times 100}{100 \times 0.8738} = 0.089,$$

$$\text{O/U} = 2.000 + 0.089 = 2.089;$$

故其分子式应为 $\text{UO}_{2.089}$, 分子量 $= 238 + 16 \times 2.089 = 271.424$ 。

设样品中总铀量为 $U_{\text{总}}$,

$$271.424 : 238 = 100 : U_{\text{总}}$$

$$U_{\text{总}} = 87.82 \text{ 毫克.}$$

四价铀含量为,

$$U_{\text{IV}} = U_{\text{总}} - U_{\text{VI}} = 87.82 - 7.8 = 80.02 \text{ 毫克.}$$

所以, 根据库博塔公式, 只要测定二氧化铀中六价铀, 就可以用计算法迅速求得氧/铀比, 总铀量和四价铀。我们的实验值与用库博塔公式计算得到的值相符。

(7) 图解法 二氧化铀试样中氧/铀比的确定, 可用极谱法测得铀 (VI) 后, 再用伯德^[2]图解法迅速查得铀 (IV), 总铀量, 氧/铀比。

对于 $\text{UO}_{2.0}$ 至 $\text{UO}_{3.0}$ 的范围, 总铀、 $U(\text{IV})$ 和 $U(\text{VI})$ 之间的关系是氧/铀比的函数, 可由图 4 中的图解表示。用此互相制约的三个变数中的任何一个, 可直接内插查到氧铀比。这图也可以用来彼此直接比较或核对这三个变数中任何两个的分析值。

在 $\text{UO}_{2.00} - \text{UO}_{2.04}$ 范围内, 极谱法测 $U(\text{VI})$ 比容量法测 $U(\text{IV})$ 要优越。对大多数的情况来说, 直到 $\text{UO}_{2.30}$ 也是采用测 $U(\text{VI})$ 的方法来定氧/铀比值。

实验测得六价铀 0.078 毫克/毫升, 其含量百分率为 7.8%;

由图解法查得: 四价铀为 79.5%, 总铀量为 87.7%;

$$\text{O/U} = 2.09,$$

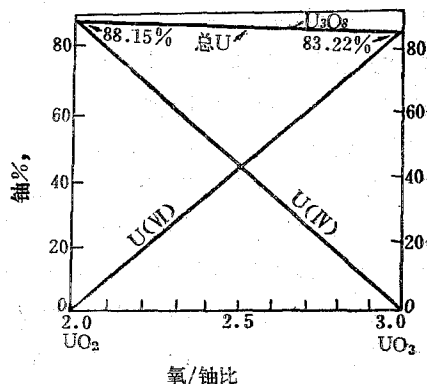


图 4 总铀、铀 (IV) 和铀 (VI) 的关系是 O/U 比的函数

表 5 四种方法的比较

方 法	铀总量,%	铀(VI),%	铀(IV),%	氧/铀
极 谱 法	86.2	7.5	78.7	2.087
	86.4	7.8	78.6	2.090
伯 德 图 解 法	87.7	7.5	80.0	2.090
	87.5	7.8	79.5	2.095
库 博 塔 计 算 法	87.8	7.8	80.0	2.089
	87.7	7.5	80.2	2.089
容 量 法	86.2	5.6	80.6	
	86.4	5.6	80.8	

图解法比库博塔法准, 计算法用于低 A 值时较准。

(8) 样品核对 现将四种方法的测量和计算结果列于表 5。

(9) 方法的精密度 精密度在 $\pm 2\%$ 以内, 实验结果见表 6。

表 6 方法的精密度

编号	测得铀量, 微克/毫升	平均值, 微克/毫升	标准偏差, σ	结果微克/毫升
1	36.0, 36.0 35.3, 35.3 35.3, 35.3	35.5	0.36	35.5 ± 0.36
2	150.0, 150.0 150.0, 147.0 147.0, 150.0	149.0	1.5	149.0 ± 1.5

结 论

本实验拟定了二氧化铀产品中六价铀和总铀量极谱测定方法。六价铀的测定是二氧化铀样品用浓磷酸溶解, 再用硫酸稀释。采用 $1.4 M H_3PO_4 + 1.6 M H_2SO_4$ 为底液, 铀(VI) 在此底液中有明晰波, $E_p = -0.47$ 伏 (相对静汞电极) 铀的浓度在 10—100 微克/毫升和 600—1200 微克/毫升的范围内, 波高和浓度有良好线性关系, 少量杂质元素铁(III)、镍(II)、硼(IV)、硅(IV)、铜(II)、铝(III)、钨(VI)、铬(III)、钼(VI)、钒(V)、锰(II) 对铀波测定不干扰, 方法精密度在 $\pm 2\%$ 以内。

总铀量的测定是在样品用磷酸溶解和硫酸稀释后, 再用高锰酸钾将四价铀氧化到六价铀, 用 Na_2SO_3 破坏过量高锰酸钾, 在同样的底液中测铀(VI) [总铀量], 铀(IV) 由差减法求出, 分析结果与容量法一致。

按照库博塔计算法和伯德图解法, 在实验中测出二氧化铀中六价铀后, 可以迅速计算或者图解查到铀(IV), 总铀量, 氧铀比, 毋需再用实验测定。结果证明由实验测得值与图解法查得值是一致的。

由于我们所分析的二氧化铀样品, 是未密闭地长期放置的粉末状物质, 因此含六价铀量较高, 在溶样时, 没有考虑吸收空气中的氧。如果实际样品中六价铀含量极低, 是否要在惰性气氛中溶样, 维持溶液中各物质价态不变, 有待作进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] IAEA, Anal. Methods in the Nuclear Fuel Cycle, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1972, p. 47.
- [2] R. M. Burd et al., WAPD-205 (1959).
- [3] I. M. Issa, *Z. Anal. Chem.*, **32**, 610 (1960).
- [4] H. Kubota, *Anal. Chem.*, **32**, 610 (1960).
- [5] H. I. Shalgosky, AERE-R 4270 (1964).