

# 1—4 毫克量铀的电位滴定法

魏启慧 高晶荣

将 Davies 和 Gray 制定的在  $H_3PO_4$  介质中, 用  $K_2Cr_2O_7$  滴定  $U(IV)$  的方法, 由指示剂判断终点改为电位法判断终点能获得较准确的结果。不需要外加  $VOSO_4$ , 终点是足够明显的。关键是用  $K_2Cr_2O_7$  滴定时需保持适当的温度, 选择  $25-30^\circ C$  是合适的。制定了 1—4 毫克铀称重滴定程序, 滴定 4 毫克标准铀溶液, 准确度及精密度均  $<0.1\%$ , 分析 1—4 毫克热铀溶液则  $\leq 0.2\%$ 。

关键词 电位滴定, U.

## 一、前 言

容量法测定铀的各种方法中, 以 Davies 和 Gray<sup>[1]</sup> 制定的程序比较简便。此方法是在含有  $HNO_3$ 、氯磺酸、 $H_2SO_4$  以及  $H_3PO_4$  的介质中用  $Fe(II)$  还原铀为  $(IV)$  价, 过量  $Fe(II)$  用  $HNO_3$  氧化(钼酸铵作催化剂), 以二苯胺磺酸钒作指示剂, 用  $K_2Cr_2O_7$  滴定  $U(IV)$ 。通常存在的一定量的硝酸、 $Fe$ 、 $Al$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Pu$  等也不干扰测定, 可不经化学分离直接滴定核燃料液中的铀。陈静仪<sup>[2]</sup> 采用小体积滴定 0.25—1 毫克量铀, 结果满意。Pietri 等<sup>[3]</sup> 按周期表排列报道了各种元素干扰状况及排除方法。近年来测铀, 应用的大都是外加  $VOSO_4$  的电位滴定法; 由于  $K_2Cr_2O_7$  氧化  $U(IV)$  的反应速度慢, 终点不够明显, 在用  $K_2Cr_2O_7$  滴定前加入  $VO^{2+}$ , 经过与  $U(IV)$  反应生成  $V^{3+}$  的中间过程, 再用  $K_2Cr_2O_7$  进行电位滴定时, 终点就明显<sup>[4,5]</sup>。

我们的实验结果表明, 可直接用  $K_2Cr_2O_7$  对  $U(IV)$  进行电位滴定, 不需外加  $VO^{2+}$ 。关键是  $K_2Cr_2O_7$  氧化  $U(IV)$  需维持适当的温度, 选择  $25-30^\circ C$  较合适, 终点足够明显, 电位值约有 35 毫伏突跃; 此外, 也排除了引入误差的可能性。作了对比实验: 按照文献<sup>[5]</sup> 的条件, 滴定 4 毫克铀, 加 15 毫克  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ , 测定值偏高 3.7%; 并且偏高值与  $VOSO_4$  加入量成正比, 这表明偏差是由加入的试剂引起的, 可能是试剂价态不纯的关系。因此, 在准确测定铀的试验中不能引入  $VOSO_4$ 。

本文拟定的程序比 Reeder 等<sup>[6]</sup> 的程序更简便(不需要加  $VOSO_4$ )、灵敏。滴定 4 毫克标准铀, 准确度及精密度均  $<0.1\%$ , 滴定 1—4 毫克热铀溶液则  $\leq 0.2\%$ 。此外, 采用了特制移液管<sup>[6]</sup> 对平行样品取样, 取样的精密度可达 0.02—0.05%。这在热铀分析时, 既减少了称量取样的次数, 节省了时间, 又利于防护。本方法已用于辐照后铀溶解液中铀、钚比值的测定。一根铀棒按选定的对称位置切割了九片, 分片溶解后测铀浓度, 结果满意, 测定值的相对标准偏差均  $\leq 0.2\%$ , 同一溶液同时作钚的分析, 九片样品的铀、钚比值符合规律性, 沿轴向分布有对称关系<sup>[7]</sup>, 表明这两种分析方法有较好的准确度。

## 二、实验及结果

**1. 主要试验及仪器**  $K_2Cr_2O_7$  基准试剂：一级，纯度 99.95—100.05%，120°C 干燥后用 1 M  $H_2SO_4$  溶解，约 0.008 N。

标准铀溶液 I：光谱纯  $U_3O_8$ \* 配成含铀约 4 毫克/克溶液，1 M  $HNO_3$  介质。

标准铀溶液 II：保存在煤油中的金属铀屑（纯度 99.91%\*\*）用丙酮洗、水洗，8 M  $HNO_3$  浸泡至表面发亮。取出后立即用  $H_2O$  洗，丙酮洗，干燥后立即称重。配成 1 M  $HNO_3$  介质，含铀约 4 毫克/克溶液。

硫酸钒酰： $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ，三级，五价钒 < 0.5%，上海试剂三厂。

数字式精密 pH 计：OP-208 型（匈牙利产品）。磁力加热搅拌器：681 型。

聚乙烯称量瓶：容积约 10 毫升，出口拉成毛细管，每滴约 8 毫克（装  $K_2Cr_2O_7$  溶液）。

**2. 推荐程序** 用特制移液管（见图 1）取 1 M  $HNO_3$  介质铀溶液约 1 克重（含铀量 1—4 毫克）放称量瓶中，准确称量。另取平行样品放入 50 毫升烧杯中，加 1.5 M 氨磺酸 0.4 毫升，浓  $H_3PO_4$  3.2 毫升，1 M 硫酸亚铁 0.4 毫升，室温放置 5 分钟。沿壁加入 0.8 毫升 4 M  $HNO_3$ —0.1 M 氨磺酸混合液冲洗杯壁，再加 0.2 毫升浓  $HNO_3$ ，0.25 毫升

1% 钒酸铵。此时溶液呈暗棕色，室温下搅拌至溶液退色，再继续搅拌 5 分钟。再加 9 M  $H_2SO_4$  2 毫升搅拌 2 分钟后加去离子水 10 毫升，并插入铂电极、甘汞电极、温度计。接通 pH 计将旋钮转至测毫伏处，在 25—30°C 用  $K_2Cr_2O_7$  溶液（装在聚乙烯瓶中）称重滴定，至终点附近（约 3—4 分钟）后，逐滴加入并随时测定电位值，到电位出现突跃，电位上升约 35 毫伏。称量  $K_2Cr_2O_7$  溶液，作图求等当点，计算样品含铀量。滴定可在 10 分钟内完成。为防止铂电极毒化，每测一批数据后，用 HF 和  $HNO_3$  浸泡铂电极。



图 1 特制移液管 溶液（约 4 克重）按推荐程序滴定。以标准铀为基准，称重配制的铀浓度为计算值。滴定值与计算值的偏差均  $\leq \pm 0.1\%$ （准确度）。滴定值的相对标准偏差  $\leq \pm 0.1\%$ （精密度），结果列于表 1。

取标准铀溶液 II 0.25—1 克，其含铀量分别为 1、2、4 毫克，按推荐程序滴定。铀浓度的滴定值与计算值的偏差  $\leq 0.07\%$ ，说明准确度是好的。三者滴定值的相对标准偏差依次为  $\pm 0.19\%$ 、 $\pm 0.15\%$ 、 $\pm 0.040\%$ 。取铀量越大，精密度越好，与一般电位滴定的规律相同，结果列于表 2。

(2) 用加入法检查测定实际样品的准确度 取标准铀溶液 II，按推荐程序滴定其含铀

\* 原子能所光谱组自制光谱纯  $U_3O_8$ （44 号基体）。\*\* 姚孙贤等，《金属铀的精密电位滴定》，原成 [76]-018（原子能所内部资料）。

表 1 方法的准确度及精密度

标准铀种类	铀浓度, 毫克铀/克溶液			偏差 (滴定值-计算值/计算值), %
	计算值	滴定值	平均值(±精密度, %)	
I	4.72449	4.73194 4.73025 4.72851 4.72947 4.72941	4.72902(±0.055)	-0.096
	4.53475	4.53758 4.53473 4.53353 4.53405	4.53497(±0.040)	+0.0048
II	4.33977	4.34110 4.34052 4.34109 4.34313	4.34146(±0.026)	+0.039
	4.32565	4.32323 4.31935 4.32436 4.31913 4.32774	4.32276(±0.084)	-0.066

表 2 滴定标准铀溶液浓度的准确度及精密度

样品含铀量, 毫克	铀浓度, 毫克铀/克溶液			偏差 (滴定值-计算值/计算值), %
	计算值	滴定值	滴定值的平均值 (±精密度, %)	
4.53498	4.09340	4.09358	4.09358(±0.040)	+0.0045
2.27978	4.09340	4.10385 4.10246 4.09394 4.09194 4.09683 4.08875	4.09700(±0.15)	-0.088
1.16513 1.28764 1.36537 1.45653 1.44278 1.39333	4.09340	4.09370 4.08321 4.09222 4.09735 4.09137 4.10672	4.09410(±0.19)	-0.017

量为A。取辐照后铀元件溶解液, 滴定其含铀量为B。将A量标准铀溶液II加入B量铀元件溶解液中, 滴定此混合液中总的含铀量。其滴定值为(A+B)<sub>测定</sub>与预期的计算值(A+B)<sub>计算</sub>在0.2%以内符合。因此可认为滴定含铀量为1—4毫克的热铀溶液, 其准确度≤0.2%, 结果列于表3。

#### 4. 搅拌时间与K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>滴定时温度的影响 Fe(II)还原铀, 多余的Fe(II)以钼酸铵为

表 3 用加入法检查测定实际样品的准确度

序号	含铀量滴定值, 毫克		混合样品含铀量, 毫克		偏 差 $\left(\frac{(A+B)_{\text{计算}}-(A+B)_{\text{滴定}}}{(A+B)_{\text{计算}}}\right), \%$
	A(标准铀)	B(实际样品)	(A+B)计算	(A+B)滴定	
1	1.44058	3.78269		5.22173	-0.2%
2	1.43926	3.80162		5.21973	
3	1.43988	3.79102		5.21998	
4	—	3.78946		5.22048	
平均	1.43990	3.79120	5.23110	5.22048	

A——标准铀样品溶液中铀含量的滴定值;

B——辐照后铀元件溶解液中铀含量的滴定值;

(A+B)计算——A的平均值和B的平均值之和;

(A+B)滴定——A量标准铀加入B量铀的元件溶解液, 其总铀量的滴定值。

催化剂用  $\text{HNO}_3$  氧化, 产生的  $\text{NO}$  及  $\text{NO}_2$  被搅拌除去。室温  $12-15^\circ\text{C}$  下搅拌 5 分钟即可, 结果见表 4。推荐安全和合理的条件为室温下搅拌至退色后, 再继续搅拌 5 分钟 (室温高退色时间就短)。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化铀, 需保持较高温度,  $15^\circ\text{C}$  以下无突跃点不能判断终点。温度升高反应速度加快, 铀(IV)在空气中氧化的速度也加快,  $40^\circ\text{C}$  显示了稍偏低的结果 ( $-0.2\%$ )。而  $17-34^\circ\text{C}$  测定值的偏差都在方法的误差范围内, 故选择  $25-30^\circ\text{C}$  是合适的, 见表 4。滴定终点附近电位值突跃足够明显, 见图 2。

表 4 搅拌时间与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  滴定 U(IV) 温度的影响

滴定温度, $^\circ\text{C}$	搅拌时间 ( $12-15^\circ\text{C}$ ), 分	样品中含铀量, 毫克		偏 差, %
		计 算 值	滴 定 值	
25—30	15		4.55473	+0.09
	10	4.55067	4.55068	+0.0002
	5		4.55045	-0.004
40			4.54105	-0.2
34			4.54660	-0.09
17	10	4.55067	4.54974	-0.02
<15			没有突跃点	—

5. 加入  $\text{VOSO}_4$  对滴定值的影响 样品中含 4 毫克铀, 比较了加与不加  $\text{VOSO}_4$  对滴定值的影响。按文献 [5] 用量, 加入新配制的  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  15 毫克, 结果偏高 3.7%。将  $\text{VOSO}_4$  量减少一半, 偏高值也降低一半 (1.9%), 这表明误差是由于加入  $\text{VOSO}_4$  而引起。而我们多次实验已表明, 用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  直接滴定 U(IV), 准确度及精密度均  $<0.1\%$ , 结果列于表 5。

6.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  对滴定值的影响 一些文献<sup>[3]</sup>建议在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中加入少量  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  排除其还原性杂质的影响, 以免引起偏高的结果。本文采用优级  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 样品中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  量也不大, 实验结果表明, 加与不加滴定值在误差范围内相符, 见表 6。故只推荐在滴定少量铀时 ( $<2$  毫克), 加  $\text{H}_3\text{PO}_4$  后预先加入几滴  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

7. 辐照后铀元件中铀、钚比值的测定 核燃料循环中, 铀、钚比值是重要数据之一,

表 5 加入  $\text{VOSO}_4$  对滴定值的影响

加入 $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 量 毫克	样品中含铀量, 毫克		偏差, %
	计算值	滴定值	
0	4.04004	4.04361 4.04042 4.04327 平均 4.04243	+0.059
7.5	4.04004	4.11673 4.11937 平均 4.11790	+1.9
15	4.04004	4.19418 4.18485 4.19105 4.19103 平均 4.19028	+3.7

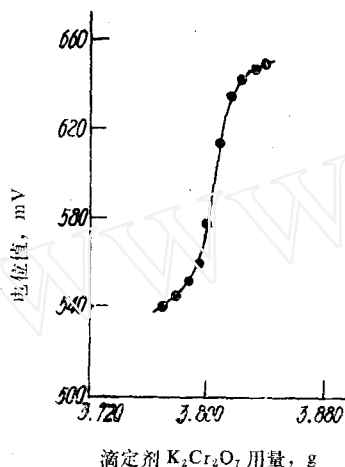


图 2 电位滴定曲线

要求铀及钷的分析有较好的准确度。一根辐照后铀元件,按选定的对称位置切割了九片<sup>[6]</sup>,每片厚约 5 毫米,见图 3。分片用酸溶解,取样后直接用本文方法滴定热铀溶液,精密度均  $\leq 0.2\%$ ,见表 7。相应地取适量样品,用放化

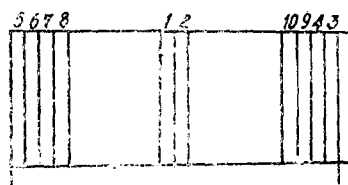


图 3 元件切割示意图

法分离测定钷<sup>[7]</sup>,获得的铀、钷比值符合规律性。以第一片的铀、钷比值为 1.00 计算,各片的相对值沿轴向分布有对称性;同时铀棒两端值逐步升高,见表 8。这一结果表明,所采用的铀(及钷)分析方法是比较准确的。

表 6  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中加入  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{O}_7$  对滴定值的影响

样品中含铀量, 毫克		偏差
滴定值 I( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 中加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	滴定值 II(纯 $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	
4.33083	4.33234	+0.04
2.75649	2.75644	-0.002
1.37631	1.37929	+0.2

