



地质样品中铀的氧化滴定法的现状与展望

孙嘉彦

(华东地质学院分析系, 苏州)

本文从铀(VI)的预先还原、铀(IV)的氧化、滴定终点的确定(目视指示剂或电位滴定)等方面讨论了地质样品中铀的氧化滴定法的现状, 并对该法的更趋完善提出了展望。

关键词 铀, 氧化滴定法。

矿样中铀含量为0.02—3%时, 测定方法多采用氧化还原滴定法。此类滴定法又可分为氧化滴定法和还原滴定法两种。前者是选择适当的还原剂将铀(VI)还原成铀(IV), 再用氧化剂除去过量还原剂后用标准氧化剂回滴到铀(VI), 以指示剂变色或电位突跃指示终点; 而后者即用标准还原剂直接滴定铀(VI)至铀(IV)。二者相比, 氧化滴定法虽然增加预先还原的步骤, 但因此种步骤目前已显著简化, 选用的氧化滴定剂如钼酸铵、重铬酸钾都有一级或二级标准, 所以在对样品内的铀的精确含量测定中获得了广泛的应用; 还原滴定法虽无需预先还原铀(VI), 但因采用的还原滴定剂如二氯化铬、三氯化钛^[1]等本身稳定性低, 需要密封在充满惰性气体的棕色容器内在加压下通过活塞流出, 滴定亦要求在密闭体系中进行, 使得在保管与使用上均欠方便, 所以实际应用范围较窄, 仅在某些情况下才用于高含量铀(如产品中铀)的测定^[2]。基于上述原因, 本文主要评述地质样品中铀的氧化滴定法的现状与展望。

一、铀(VI)的预先还原

欲将铀(VI)还原成铀(IV), 要求还原剂的还原能力强, 还原速度快, 使用方便, 并且还原剂本身不干扰铀的测定结果或引起环境污染^[3]。可以选用的还原剂及方法甚多, 分别举例列于表1。五十年代和六十年代初, 琼斯还原剂及二硫四氧酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)常用于铀(VI)的还原, 而现在普遍采用磷酸介质中硫酸亚铁、二氯化锡或三氯化钛作为铀(VI)的还原剂。

铀(VI)被还原成铀(IV)后, 所得溶液的稳定性与静置温度和时间、和铀共存元素浓度、溶液的酸度等因素有关。一般说来, 只要溶液温度不超过30°C, 没有作为催化剂的 Cu^{2+} 存在, 溶液中 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 盐浓度低于10%, Ca^{2+} 盐浓度低于1%, N^{+} 盐浓度低于20%, 溶液中铀(IV)是比较稳定的。即使在空气中暴露10—20分钟也不至被空气中的氧所氧化^[4]。除 Cu^{2+} 外, 高酸度下的 Mo(VI) 、 V(V) 等离子以及太阳光、紫外线都能对 U(IV) 的氧化起催化作用。地质和水冶样品由于组份比较复杂, 还原所得的铀(IV)溶液稳定性较低, 但如在磷酸介质中(如5M H_3PO_4)进行还原, 则铀(IV)由于生成 $\text{H}_2[\text{U}(\text{HPO}_4)_2]$ 络合物, 表现氧化还原电位(0.58V)高于铀的标准氧化还原电位(0.34V), 因而在滴定时能稳定在四价状态, 但若在此溶液中, 仍有 Cu^{2+} 存在, 则因其催化作用, 使铀(IV)很快地在空气中被氧化至高价。

二、铀(IV)的氧化

选择合适的氧化铀(IV)的滴定剂是确保测定铀获得高准确度和精密度的重要因素, 它应该在常温下能迅速地与铀(IV)反应, 而本身又具有较高的稳定性。一些铀(IV)的氧化滴定剂的比较列于表2中^[5-7], 钼酸铵虽没有基准物, 但在硫酸或磷酸介质中采用二苯胺磺酸钠等作指示剂, 具有明显的终点, 并且允

表 1 预先还原铀(VI)的一些还原剂及方法

类别	名称	还原价态及条件	同时被还原的其它离子	优点	缺点
金属还原剂法	铅、锌、铋、镉、铝、镍	$U^{3+}, U^{4+}, 1-4 N$ HCl 或 H_2SO_4	Fe(III), Mo(VI), V(V), Sn(IV), W(VI), Ti(IV), Cr(VI) 等	不需还原柱操作, 较简单	需加热, 还原时间较长, U^{3+} 通入空气氧化到 U^{4+}
金属还原柱法	柱内装填粒状、铅	$U^{4+}, 1-3 N$ HCl	Fe(III), Mo(VI), V(V), Cu(II), As(V) 等	还原电位低, 不需通入空气	还原柱的制备与保存较为麻烦
金属汞齐及金属合金还原法	锌汞齐(琼斯还原器)、铋汞齐等	$U^{3+}, U^{4+}, 1-4 N$ HCl, H_2SO_4		还原完全, 较还原柱易于制备与保存	使用欠方便, 汞有毒, 需通入空气将 U^{3+} 氧化至 U^{4+} 还原需在氮气氛围中, 以防止空气中氧部分转化为 H_2O_2
低价金属化合物还原法	硫酸亚铁	$U^{4+}, 30-40\%$ H_3PO_4 , 煮沸	As(V), V(V), Cr(VI), Mo(VI) 等	操作简便, 还原速度较快	需加热近沸, 过量亚铁亚锡需用氧化剂* (如亚硝酸钠) 氧化, 需在磷酸介质中才能定量还原
	二氯化锡	U^{4+}, H_3PO_4 或 H_2SO_4 , 加入 Fe^{3+} 作催化剂	Mo(VI), V(V), Fe(III) 等		
	三氯化钛	U^{4+}, HCl 或 H_3PO_4 , 室温		简便, 速度快, 还原酸度低, 不需加热	过量亚铁需用氧化剂氧化, 亚铁溶液本身欠稳定
	硫酸亚铈	U^{4+}, HCl		操作简便, 还原速度较快	过量亚铈需通入空气除去, 亚铈溶液本身不稳定
低价盐类还原法	保险粉	$U^{4+}, 3\% HCl$		还原后分离干扰完全	过剩还原剂难于除去, 放出 SO_2 , 需要钽盐作共沉淀剂
其它还原法	电解还原	U^{4+}		不引入外来离子	需用仪器设备

* 除亚硝酸钠外, 还可采用溴水, 硝酸, 次溴酸钠。如采用硝酸作氧化剂需用钼酸铵作催化剂, 过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去。

许含钒、钼量较高, 故在我国广泛用于矿样中中、低含量铀的测定。国外如新布鲁斯威克实验室(NBL)则采用重铬酸钾作滴定剂。

三、滴定终点的确定

氧化滴定法测定铀的终点即等当点可用目视指示剂或电位测量来确定。一些常用的指示剂列于表 3。在 5 M 磷酸介质中, 用钒酸铵滴定铀(IV)至铀(VI)时, 等当点电位为 0.96 V, 与二苯胺磺酸钠(钼)或邻苯氨基苯甲酸克式量电位相近, 为减小终点误差常选用它们作指示剂。二苯胺磺酸钠虽然要消耗一部分滴定液, 但如配制为悬浮体则可使校正值减少一半^[10]。文献^[11]提出 10-(3-二乙基氨基丙基)吩噻嗪盐酸盐(氢氯二乙吡嗪)在室温下, 在盐酸或硫酸介质中可用作为滴定铀(IV)的指示剂。有人^[12]提出 α -硝基二苯胺可用作指示剂, 其优点是灵敏度较高, 摩尔吸光系数达 3.4×10^4 。此外, 文献^[13]提出普罗麦沙嗪盐酸盐(滴至紫色), 普罗克劳派嗪马来酸盐^[14](滴至粉红色)等可选作为钒酸铵滴定铀(IV)的指示剂, 其优点是能在低酸度下滴定小量铀(IV), 终点变化明显, 本身空白低, 不需校正, 但其缺点是本身不稳定, 易分解。

采用电位滴定法测定铀的关键是在合适的电极上能得到一个确定的终点电位。由于地质样品成份比较复杂, 在不同介质(如硫酸、盐酸、磷酸等)和不同温度下和铀生成不同组成的络合物, 故 $UO_2^{2+}-U^{4+}$ 体系的氧化还原电位随介质与温度而异, 企图用理论计算方法来确定电位起始值与滴定终点电位值是不现实的。实验表明, 滴定矿样中铀时的起始电位与终点电位值与滴定纯铀是不同的。为此文献^[15]采

表 2 几种铀(IV)的氧化滴定剂的比较

氧化滴定剂	半反应, 滴定时 适用介质	标准电位, V	优 点	缺 点
高锰酸钾	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, 1—2 NH ₂ SO ₄	1.51	1. 氧化性强, 滴定纯铀溶液较好 2. 本身有颜色, 有助于观察滴定终点	1. 溶液不稳定难保存 2. 氧化势高, 干扰元素多, 导致正误差 3. 不能含 Cl ⁻ 存在
重铬酸钾	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$, 2—3 NH ₂ SO ₄	1.36	1. 为一级标准, 溶液稳定, 易于保存 2. 在酸性溶液中即使煮沸也不分解, 并能在不太高的盐浓度溶液中滴定 3. 被滴定铀的浓度范围较宽(从二百多毫克到数十微克) 4. 滴定时电位有一个明确终点(铂-甘汞电极)	1. 钒、铁干扰严重 2. 氧化势较高, 还原性杂质允许量少 3. Cr ³⁺ 呈绿色, 影响观察终点 4. 溶液浓度不能低于 0.01 N, 因低浓度铀与它用量呈非线性关系 5. Cr ³⁺ 污染环境 6. 电位滴定时需用硫酸氧钒(VOSO ₄) 作催化剂
钒酸铵	$VO_2^+ + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$, 28—38% H ₃ PO ₄	1.00	1. 浓度可配得低(2×10 ⁻⁵ ~5×10 ⁻⁴ N) 并稳定, 长期保存不变, 适用于低浓度铀的测定 2. 试液中钒铁允许量高于重铬酸钾 3. 在 0.25—2.7 NH ₂ SO ₄ 介质中, 电位控制在 0.95—1.45 V 范围内控制硫酸浓度可得一定电位的钒酸铵溶液 4. 电位滴定时在铂电极上有一确定的终点电位	1. 钒量高时, 终点有反复 2. 滴定需在 H ₂ SO ₄ 或 H ₃ PO ₄ 介质中进行 3. 滴定速度较慢 4. 需标定后才能使用 5. 滴定低浓度铀(IV) 时同样存在非线性效应, 滴定度要校正
硫酸铈 (六硝基铈酸铵)	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$, 0.5—4 M H ₂ SO ₄	1.44	1. 溶液稳定, 放置较长时间或加热煮沸也不分解 2. 与铀(IV) 反应简单, 本身只有一个电子转移, 副反应少 3. 终点敏锐	1. Ce ⁴⁺ 易水解生成碱式盐沉淀 2. 硫酸铈价格较贵 3. 需标定后使用
硫酸铁	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, 0.5 NH ₂ SO ₄	0.71	1. 铁(III) 或少量钒(IV) 不干扰 2. 与铀(IV) 反应简单, 只有一个电子转移 3. 电位低, 选择性较好	1. 反应缓慢, 需在 60—70°C 条件下滴定 2. 采用电位指示终点缓慢, 滴定误差较大 3. 缺少一合适的目视滴定指示剂

注 $E^{\circ}_{VO_2^{2+}/VO^{2+}} = 0.34$ 伏

表 3 滴定铀(IV)的常用指示剂

名 称	克式量电位 E°_{in}, V	颜 色 变 化		适用的氧化滴定剂	备 注
		氧化态	还原态		
二甲胺磺酸钠 (钼)	0.85 [H ⁺] = 1 M				指示剂要消耗一部分滴定液, 需校正之
邻苯氨基苯甲酸	1.08 [H ⁺] = 1 M	紫 红	无 色	重铬酸钾, 钒酸铵	在 6~12 NH ₂ SO ₄ 介质中还原型和钒(V) 反应较慢, H ₃ PO ₄ 介质中由于催化作用反应较快
邻二氮菲亚铁	1.4 [H ⁺] = 1 M	浅 蓝	深 红	重铬酸钾, 硫酸高铈	终点敏锐, 可逆
氢氧二乙吡啶	0.76 0.5 M HCl	暗 红	孔雀绿	重铬酸钾	空白较高, 需用试剂空白校正

用标准样以钒酸铵作氧化滴定剂, 铂电极为指示电极求出实验数值, 确定终点电位约为 460 mV。起始电位虽很难确定, 但只要低于终点电位 60 mV 左右即可滴定。该文作者并采用数字显示滴定仪直接读出铀的百分含量。对铀含量在 0.02% 以上的样品与指示剂目视终点所得结果相一致。文献^[10]采用的自动滴定法与此法原理基本相同, 控制终点电位为 480 mV, 采用标准曲线求出铀的含量已成功用于 10—500 μg 范围内样品中铀的测定。用重铬酸钾作氧化滴定剂, 在铂电极上有确定的终点电位(660 mV), 在 630 mV 处即有明显的实跃, 可用于铀含量为 0.04—7% 的样品分析。用硫酸高铁作氧化滴定剂, 氧化电位低; 选择性较好, 但终点变化缓慢, 滴定误差较大, 用于实际存在许多困难, 其原因有待研究。

四、常用氧化滴定法的化学过程

目前常用的铀的氧化滴定法列于表 4。

在铀的氧化滴定法中与铀共存于矿样中的非变价元素一般无干扰, 钒、钼、砷、铁等变价元素分别小于一定量均不显干扰, 但对钒、钼含量较高矿样尽管采用变换试剂加入顺序(如先加尿素后加亚硝酸钠)等方法奏效也不大, 需采用 3.5—5 M H₃PO₄ 介质中的 N-苯基羟胺-氟仿萃取分离法, 氨水沉淀分离法、TBP 萃淋树脂分离法, 将钒、钼等干扰元素分离后再进行测定。

表 4 常用于测定铀的氧化滴定法

名称	矿样分解方法	还原剂, 磷酸浓度, 温度	过量还原剂的除去, 温度及磷酸浓度	滴定 U ⁴⁺ 的氧化剂, 磷酸浓度、温度	指示剂	特点	缺点
亚铁-钒酸铵法	H ₃ PO ₄ + H ₂ O ₂ + HF	FeSO ₄ (或摩尔盐) 36~67% (V/V) H ₃ PO ₄ , 煮沸	用氧化剂除去过量 FeSO ₄ , SnCl ₂ , TiCl ₃ 及其它还原性低价离子 (Mo, As), 钒氧化至高价, 用尿素除去 NaNO ₂ , 15—20°C, 1:2 H ₃ PO ₄ 或 25—35% H ₃ PO ₄ 煮沸	NH ₄ VO ₃ , 20—25% 或 28—38% H ₃ PO ₄ , 温度低于 20°C	二苯胺磺酸钠 苯基邻氨基苯甲酸	简单快速, 适用于大批生产, 还原与滴定酸度范围宽, 可测定低品位矿样中铀, 测定下限为 10 ⁻³ —5 × 10 ⁻⁶ 克	较高量 V, Mo 有影响
亚锡-钒酸铵法	HCl + H ₂ O ₂ + H ₃ PO ₄	SnCl ₂ , 36~67% H ₃ PO ₄ 煮沸	同上	同上	同上	同上	TiCl ₃ 不易保存
亚钛-钒酸铵法	H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄ + Na ₂ O ₂ 熔融,	TiCl ₃ , H ₃ PO ₄ 浓度保持 33% 左右与滴定时浓度相同, 室温	以 NaBrO 除去过量 TiCl ₃ 及低价干扰, 再用亚硝酸钠-尿素除去过量 NaBrO, 25—40°C	同上	同上	同上	同上
毛细管微量滴定法	H ₃ PO ₄ + HCl + H ₂ O ₂	同上	同上	同上	同上	同上	同上
Na ₂ S ₂ O ₄ -Na ₂ HPO ₄ -NH ₄ VO ₃ - (或 K ₂ Cr ₂ O ₇) 法	HCl + H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₄ (Fe ³⁺ 作催化剂), 2—3% HCl 或 HClO ₄	用 Na ₂ HPO ₄ 沉淀 U ⁴⁺ , 过滤 U(HPO ₄) ₂ 沉淀以除去干扰, 用 25% 硫磷混合酸溶解沉淀, 过量 Na ₂ S ₂ O ₄ 加热分解除去	同上	同上	分离完全, 可测定铁矿中铀	采用沉淀分离, 所需时间长, 放出 SO ₂ , Pb, Mo 使结果偏高
H ₃ PO ₄ -Fe ²⁺ -K ₂ Cr ₂ O ₇ 法 (NBL 法)	HCl + HNO ₃ + HClO ₄ + K ₂ S ₂ O ₈ 或 NaBF ₄ 熔融	FeSO ₄ 浓 H ₃ PO ₄ 介质	以钼酸铵为催化剂在氨基磺酸存在下用 HNO ₃ 氧化亚铁离子	K ₂ Cr ₂ O ₇ (加入钒离子)	4,7-二甲基-1,10-二氮杂菲, 二苯胺磺酸钠或电位滴定		

近年来, 为了适应生产需要提出了亚锡还原小体积容量法, 亚钛还原-次溴酸钠氧化-钒酸铵毛细管滴定微量法, 它们的共同特点是取样量少, 节约试剂, 测定下限可达 5 mg/l, 但其缺点是对矿样粒度要求过细, 需全部通过 150—200 筛孔, 对难分解矿样结果常常偏低。

五、发展趋势

自 1955 年, 在日内瓦召开第一次国际和平利用原子能会议上, 伏尔柯夫^[17]提出的二硫酸钠-磷酸盐沉淀分离-钒酸铵滴定法以及随后萨哈罗夫^[18]提出的硫酸亚铁作还原剂的方法在我国推广应用以来,

许多铀矿分析工作者相应提出三氯化钛、氯化亚锡等作还原剂的铀的氧化滴定法。近二十年来, 这些方法经受生产实践检验, 愈来愈趋完善。不但适用于常量铀而且也可用于小量铀的测定。在最近铀矿标样定值中对亚铁、亚钛法进行了系统研究, 确定它们之间没有系统误差, 均可用于标样的定值^[19,20], 上述事实说明铀的氧化滴定法已日趋成熟。但在下列方面的研究还不够透彻, 我们提出如下几个研究途径作为发展趋势。

1. 磷酸介入中, 亚铁能还原六价铀是由于 Fe(III)-Fe(II) 体系的电位随磷酸浓度的增加而减低, U(VI)-U(IV) 体系的电位随磷酸浓度增加而升高, G, RaO^[21] 曾经测定铀(VI) 以及一系列同时被还原的 V(V)Mo(VI) 等体系在不同浓度磷酸中的克式量电位。由于这些电位同铀、钼、钒等元素和磷酸生成络合物的稳定常数、表观稳定常数有关, 然而在文献中还未见有此类数据报道, 因此如能测出这些稳定常数及络合物化学式则可进一步研究氧化还原稳定性变化, 便于消除相互间干扰。

2. 钼酸铵作为氧化剂优点很多, 但选择性、抗干扰能力还不强, 所选用的指示剂变色慢, 欠敏锐。因此须寻求滴定速度快的有机盐滴定剂和终点变色敏锐的目视指示剂。现用的二苯胺磺酸钠的变色电位与等当点电位还不一致, 需要从理论上探讨滴定误差, 进一步提高准确度。

3. 钼、钒是矿样中铀的主要伴生元素, 但是对钼、钒的干扰机理及消除方面的研究尚不透彻, 许多操作规程中只提出钼、钒允许量, 缺乏在理论上关于这方面的探讨。事实上, 采用不同还原剂、氧化剂和操作步骤(如试剂加入顺序、组合方式、加入速度、有无硝酸根存在^[22])均会程度不同地影响分析结果。因此, 需要进一步探讨钼、钒干扰机理以提高分析结果的准确度和精密性。

4. 铀电极的研制和应用, 近年来对铀电极的研究正在迅速开展, 它响应速度快, 测量范围宽, 用于铀的电位滴定是有希望的。国内有人^[23]做了不少工作, 不仅可用于纯铀体系而且也可用于组份较复杂的体系。但适用范围尚不宽, 需要继续进行电极机理的研究以及制备一些新的铀电极。

5. 电位滴定法的仪器自动化是目前的一个发展方向, 国内外做了不少工作。如文献^[24]用 12 KPPD LS₁₁-03 型电子计算机控制自动电位滴定铀, 测定下限为 1 mg, 方法准确度优于 ±0.03%, 北京铀矿选冶研究所研制成自动电位滴定仪, 测定下限为 10 μg, 精密性为 ±2.5%。但这些仪器还存在不少问题, 尚未得到广泛应用, 需要进一步研究实现采用电子计算机控制的自动连续测定, 在提高准确度、精密性、分析速度方面迈出更新的步伐。

参 考 文 献

- [1] 张仁秀, 原子能参考资料(地矿部分), (1), 1 (1979).
- [2] 铀矿冶分析基础知识编写组, 铀矿冶分析基础知识, 原子能出版社, 北京, 1980年, 256页.
- [3] 史慧明主编, 稀有元素分析化学, 高等教育出版社, 北京, 1966年, 272页.
- [4] Sorantin, H., Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels, Vienna, 1972, p. 111.
- [5] 杨振周主编, 矿石岩石中铀钍化学分析, 原子能出版社, 北京, 1980年, 150页.
- [6] 符茂, 铀矿选冶, (3), 91(1981).
- [7] 中南 230 所, 矿石化学分析, 1973年.
- [8] 董灵英主编, 铀的分析化学, 原子能出版社, 北京, 1982年, 118页.
- [9] 李玉成, 原子能科学技术, (6), 669(1982).
- [10] Kolthoff, I. M., Quantitative Chemical Analysis, 4th Edition, 1969, p 257.
- [11] Tarasiewicz, H. P., 铀钍分析译文集(孙嘉彦译), 放射性地质编辑部编印, 北京, 1980年.
- [12] Gandikata, M. et al., Anal. Chem. Acta, 72, 1163(1974).
- [13] Gowda, H. S. et al., Talanta, 15, 266(1968).
- [14] Gowda, H. S. et al., Indian J. Chem., 14A, 431(1976).
- [15] 程永龄等, 江西地质, (3-4), 125(1982).
- [16] 关多元等, 铀矿选冶, (3), 47(1978).
- [17] Palay, P. N., Proceedings of The International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, p. 629, United Nations, New York, 1956.
- [18] Марков, В. К., Уран Методы его определения стр, 193, Атомиздат, 1964.
- [19] 封国宁等, 矿石中铀的亚铁亚钛容量法及其验证报告(内部资料), 衡阳第六研究所, 1981年.
- [20] 沈球琴, 亚铁法补充报告(内部报告), 北京铀矿地质研究所, 1981年.

- [21] Rao, G. G. et al., *Talanta*, 9, 715(1962).
[22] 邵炜源, 铀矿冶, (3), 41(1981).
[23] 孙珠芳等, 铀矿冶, (3), 35(1982).
[24] Gouda, H. et al., *Z. Annl. Chem.*, 23, 6(1975).

(编辑部收到日期: 1984年3月10日)

THE STATE-OF-THE-ART AND PROSPECTS OF THE OXIDATION TITRATION METHOD FOR THE DETERMINATION OF URANIUM IN GEOLOGICAL SAMPLES

SUN JIAYAN

(Department of Analytical Chemistry, Huadong Geological College, Fuzhou, Jiangxi)

ABSTRACT

The state-of-the-art of the oxidation titration method for the determination of uranium in geological samples is reviewed in some respects such as the pre-reduction of U (VI), oxidation of U (IV) and the detection of the end-point. Comments are also made on the prospects of further improvements of this method.

Key words Uranium, Oxidation titration.