

新使用。

五、極譜法測定的計算公式

$$C_x = \frac{i_i V_s C_s}{\Delta i (V_x + V_s) + i_i V_s}$$

V_x 为未知液的体积, V_s 为标准液的体积, i_i 为未知液的扩散电流, Δi 为加入标准溶液后扩散电流的增加值, C_s 为标准液的浓度, C_x 为未知液的浓度。

$$U\% = \frac{C_x V}{M} \times 100\%$$

C_x 为未知液的浓度, M 为矿样重, V 为未知液的总体积数。

六、討 論

1. 本方法应用离子交换法将铀从其他大量杂质中分离, 在中等酸性环境下进行铀的极谱测定, 这在铀的分析工作中是新方向, 具有快速、灵敏、准确的优点。一般当试样中铀的含量少于 0.00025%, 并含有其他大量杂质时, 比色法均受其他微量杂质的影响, 当铀的浓度很低时, 其灵敏度也降低; 荧光法虽对微量铀的测定很灵敏, 但必须严格地将大部分杂质分离。本工作避免了一般分析法为除去杂质而采取的繁琐的化学处理过程, 既节省了时间, 又减少了铀在化学处理过程中的损失, 提高了分析的准确性。

2. 本方法根据多次实验找到进行极谱测定铀的条件是: 树脂取作阴离子交换树脂; 树脂柱高度为 20—25 厘米; 铀络合物溶液的 pH 值调节为 1.5—2 时与树脂进行交换吸附; 淋洗液为 5% 的 H_2SO_4 溶液; 流洗与淋洗速度为 1—1.5 毫升/分; 淋洗时间为 40 分钟。

3. 在进行极谱分析时, 试样溶液中如果有氧存在, 则在铀波前出现极大, 因而破坏了铀波底部。同时扩散电流的总值亦随着氧的含量而增加, 而铀的扩散电流则可能减低, 因此在测定中除去氧是一个很重要的步骤。并要严格控制通氧时间(在 20 分钟左右), 通氧速度不能太快。

参 考 文 献

- [1] 顾里之 袁裕生編譯: 金属极谱分析法。
- [2] C. 罗登丁·譯尔夫等著: 铀和钍的分析化学。
- [3] 苏联科学院情报研究所: 核燃料化学。
- [4] 郭承基: 铀矿化学。

过 氧 化 氢 分 析 铀

華 公 祖

过氧化氢是从较复杂的溶液中分离并测定铀的一个重要试剂。我们的实验表明, 在硝酸铀酰溶液中有一定量的杂质铁、铬、铝存在时, 控制一定的 pH, 加入过量的过氧化氢, 放置一定的时间, 铀的分离和测定是定量的。其中 Fe^{+++} 能催化分解 H_2O_2 , 必须加入适当量的醋酸络合 Fe^{+++} , 使其催化分解作用降低到最小限度。沉淀在 $900^\circ C$ 灼烧, 以 U_3O_8 称重。

实验部分

本实验所用的铀样品是 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液,作为杂质的铁、铬、铝,用的是它们的硝酸盐。

沉淀的完全程度与溶液 pH 的关系

取含铀约 50 毫克的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 于 100 毫升烧杯中,稀释至 30 毫升,在搅拌下逐滴加入 2N NH_4OH ,使刚刚出现不消失的黄色的重铀酸铵沉淀为止。滴加不同滴数的 2N HNO_3 (滴数最少者也须使沉淀溶解),在 J-PII-5 型 pH 计上测定溶液的 pH。然后加 5 毫升 30% H_2O_2 及少量纸浆,搅拌。加热至沸,放置 1 小时后,在两张无灰滤纸上过滤。用荧光法测定滤液中铀的含量。得到的数据整理于表 1 中。

表 1 沉淀的完全程度与溶液 pH 的关系

编号	加入 2N HNO_3 滴数	溶液的 pH (沉淀前)	滤液中铀的浓度(毫克/升)
1	1	4.52	0
2	3	4.14	0.03
3	4	3.90	0.03
4	5	2.10	0.07
5	12	1.86	0.04
6	18	1.41	0.20
7	28	1.26	0.60
8	32	1.16	0.90
9	36	1.03	1.40

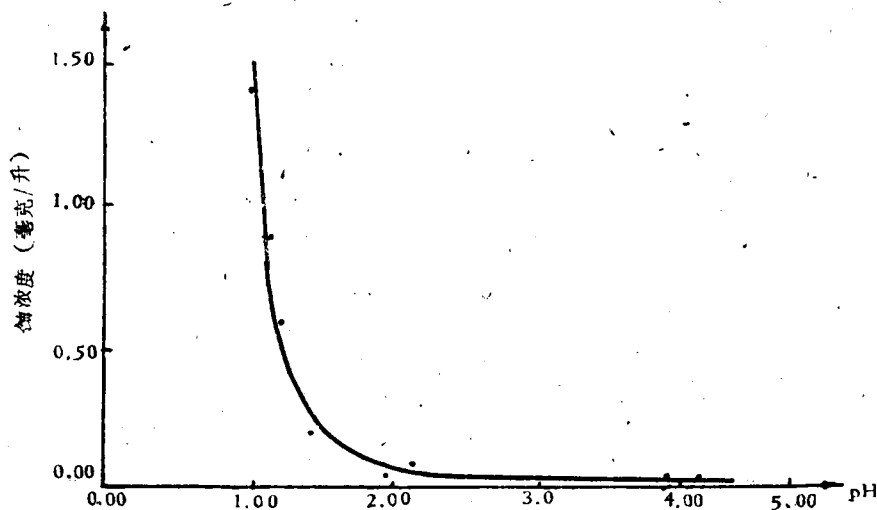


图 1 沉淀的完全程度与溶液的 pH 的关系

由表 1 和图 1 可以看出,在所试验的 pH 范围内 ($\text{pH}=1.03-4.52$) 沉淀是完全的。显然,当 pH 小于 2 时,特别是小于 1.5 时,滤液中铀的含量急剧增加。因而,为了充分可靠,对沉淀合适的 pH 值应规定为 2.0—4.5。根据实验的情况知道,按上述方法滴加 2N HNO_3 至重铀酸铵沉淀刚刚溶解, pH 肯定在此范围内。

沉淀的完全程度与沉淀剂量的关系

采取与(1)相似的步骤(但这里沉淀的溶液的体积是50毫升),加入不同量的30% H_2O_2 ,然后过滤、烘干、灼烧、称重,结果见表2.

表2 沉淀的完全程度与沉淀剂量的关系

编号	加入的30% H_2O_2 (毫升)	U_3O_8 重(克)	滤液中铀的浓度 (毫克/升)	放置时间
1	0.1	0.0581	7.5	1小时
2	0.5	0.0591	2.2	1小时
3	1.0	0.0593	0.6	1小时
4	1.5	0.0593	1.2	1小时
5	0.1	0.0592	0.5	过夜

由上表数据可知,沉淀50毫克铀时,如果放置1小时,加0.5毫升30% H_2O_2 ,沉淀可以完全;如果放置过夜,加0.1毫升 H_2O_2 就可以了.为了可靠起见,沉淀50毫克铀,放置1小时,最好加1毫升30% H_2O_2 .

硝酸铀酰溶液中铀的测定

取含铀约50毫克的 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液于100毫升烧杯中,稀释至40毫升,在搅拌下加入2N NH_4OH 至出现不消失的沉淀后,再滴加2N HNO_3 至沉淀刚刚溶解.加1毫升30% H_2O_2 ,搅匀.加适量(约1小勺)用无灰滤纸做的纸浆、搅拌、加热至沸,放置1小时后,在两张无灰滤纸上过滤.用2%的 H_2O_2 溶液洗涤沉淀.将沉淀烘干,于900℃下灼烧,以 U_3O_8 称重.将滤液进行荧光分析.结果见表3.

表3 用测定中的结果

编号	U_3O_8 重(克)	滤液中铀的浓度 (毫克/升)	个别测定与平均值的偏差 f $\times 10^4$	$f^2 \times 10^8$
1	0.0589	0.10	+1	1
2	0.0590	0.20	0	0
3	0.0590	0.12	0	0
4	0.0588	0.70	+2	4
5	0.0594	0.12	-4	16
6	0.0590	2.0	0	0
7	0.0595	0	-5	25
8	0.0593	0.12	-3	9
9	0.0591	0.20	-1	1
10	0.0586	0	+4	16
11	0.0588	0.15	+2	4
12	0.0588	0.15	+2	4
13	0.0589	0.18	+1	1
14	0.0591	0	-1	1
15	0.0589	0.13	+1	1

$$n = 15, \text{平均值 } M = 0.0590, f = 0.00018, \Sigma f^2 = 83 \times 10^{-8}$$

$$\text{均方根誤差 } F_M = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{83 \times 10^{-8}}{15(15-1)}} = \pm 0.0001,$$

$$\text{相对誤差 } \epsilon = \frac{f}{M} = \frac{0.00018}{0.0590} = 0.3\%.$$

由以上数据可以看出, 无论均方根误差或相对误差均很好地满足了重量法的要求。滤液中铀含量是可以忽略的。因而可以肯定, 用过氧化氢测定 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中的铀是一个可靠的方法。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中存在铁、铬、铝等个别金属杂质时铀的测定

试验了不同量的 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Al^{+++} 存在时, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中 U 的测定。操作步骤与上节相似。不同者: 1. 沉淀含 U 100 毫克的样品中的铀时, 溶液的体积为 100 毫升; 2. Fe^{+++} 存在时需加浓醋酸 5 毫升; 3. 调 pH 时不再用氨水和稀硝酸(因 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Al^{+++} 与 NH_4OH 也生成沉淀, 干扰 pH 的调节), 而用指示剂百里香兰(Thymol blue), 步骤如下: 取好样品, 加入一定量的杂质后, 滴加百里香兰溶液 15 滴, 加几滴 2N HNO_3 使显粉红色, 再滴加 2N NH_4OH 至刚变为黄色。然后按上节的步骤进行沉淀、过滤、洗涤、烘干、灼烧、称重。结果见表 4。

表 4 个别杂质存在时 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中铀的测定

加入杂质 种类	重量 (毫克)	应得 U_3O_8 重 ¹⁾ (克)	测得 U_3O_8			与应得 U_3O_8 重 比较的相对误差 (%)	滤液中铀的浓度 (毫克 U/升)
			个别重 (克)	平均重 (克)	相对误差 (%)		
Fe^{+++}	8	0.1185	0.1189 0.1191	0.1190	0.1	0.2	0.02 0.90
	20	0.1185	0.1189 0.1191	0.1190	0.1	0.2	4.0 1.2
Cr^{+++}	10	0.1181	0.1178 0.1180	0.1179	0.1	0.1	1.0 1.0
	20	0.1181	0.1182 0.1187	0.1182	0.1	0.1	0.60 0.20
Al^{+++}	0.4	0.1181	0.1186 0.1182	0.1184	0.2	0.2	0.55 0.07
	40	0.1181	0.1193 0.1189	0.1191	0.2	0.4	0.15 0.16

1) 应得 U_3O_8 重量指用 NH_4OH 法测得者。

由表中数据可以看出, 有试验量的个别杂质 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Al^{+++} 存在时, 滤液中铀的含量很小, 故沉淀是完全的。测得 U_3O_8 的相对误差在 0.2% 以下, 与用 NH_4OH 法测得的 U_3O_8 重量相比较, 相对误差也不大(仅 40 毫克 Al^{+++} 者测得 U_3O_8 为高), 因而精密性与精确度尚为满意, 可以认为分离与测定都是完全的。

结 论

实 验 证 明

1. 含铀约 50 毫克, 体积为 40 毫升的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 调节 pH 为 2.0—4.5, 加入 1 毫升 30% H_2O_2 , 放置 1 小时, 沉淀是完全的。

2. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中含有 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Al^{+++} 等个别金属杂质的量分别为 20%、20%、40% 时,用 H_2O_2 法可以定量地将铀分离并测定出来。

参 考 文 献

[1] C. J. Rodden: Analytical Chemistry of Nanhattan Prefect, P. 18, 48, McGRAW-HILL Book Co. 1950.

用电导滴定法測量 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統中的自由硝酸和铀

華 公 祖

本文敘述了在 $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 的體系中,不經任何事先化學處理,應用電導滴定法直接測定出體系中的 HNO_3 含量,並研究了當一定量的 Fe(III) 、 Cr(III,VI) 、 Al 鹽存在時對測定 HNO_3 的影響。

本文中描述了測定 NaOH 與 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 反應時的克分子比值,並利用此克分子比值在一次電導滴定中同時測出 $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 體系中的 HNO_3 及 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的含量,誤差不大於 3%。

引 言

在鈾的科學研究等工作中,往往需要了解硝酸鈾酰的水溶液中自由硝酸及鈾的含量。由於硝酸鈾酰離子 UO_2^{++} 顏色顯著,能水解^[1],並能与鹼相互作用,所以不經化學處理,直接用普通的酸鹼滴定法測定鈾酰溶液中的自由硝酸是有困難的^[2]。關於 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中自由硝酸測定的研究,已有很多學者進行過不少工作。如斯特提文特(Sturtevent)^[2]的經驗法,他用 NaOH 將溶液中自由硝酸及 UO_2^{++} 一起滴定,然後用其他化學分析測定 UO_2^{++} 的量,按他自己測定的每 1M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 須消耗 2.716M NaOH 這一經驗比值,計算出溶液中自由 HNO_3 的濃度。康尼克(Connick)^[4]、班克(Bunce)和莫里孫(Morrison)^[5] 等人用 H_2O_2 將鈾沉淀掉後以電位滴定法測出溶液中的自由硝酸。哈曼德(Hommond)^[6]、凡·拉姆(Van Name)^[7] 等將含有鈾酰、鐵(III)、鋁、銅、鈣、鎂、鈉的硝酸鹽溶液用亞鐵氰化鉀 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀後,用電位滴定法測出溶液中的自由 HNO_3 。布哈特拉格(Bhatnagar)^[8] 用 H 型樹脂通過離子交換除去溶液中 UO_2^{++} 後用酸鹼滴定法測量溶液中自由硝酸的總量,再用其他方法測得 UO_2^{++} 的量後,在測得的自由硝酸的總量中減去 UO_2^{++} 與樹脂進行離子交換後所生成的酸的量,即可求得溶液中原來自由酸的量。蒙蒂(Mundy)^[9] 曾採用電導滴定法成功地測得了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中自由 HNO_3 的含量。門尼斯(Menis)、曼寧(Manning)和哥爾德斯特恩(Goldstein)^[10] 等用 F^- 離子將鈾酰絡合後滴定溶液中的自由酸。

關於水溶液中鈾的測定,成熟的化學方法是很多的^[11]。蒙蒂^[9] 也曾採用電導滴定測出 UO_2^{++} 與 NaOH 反應時一克分子 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 須消耗 2.305M NaOH 的經驗比值,按照此比值可以用電導滴定測定出溶液中 UO_2^{++} 的量,但他所得的結果與 CeSO_4 法測定 UO_2^{++} 的結果偏差較大。