

基于 Davies-Gray 电位滴定法 精密测定 25~50 mg 铀含量

王 岚¹, 黎 春¹, 张继龙¹, Kayron Rogers², 杨丽芳¹, 武朝辉¹, 刘立坤¹

1. 国家核安保技术中心, 北京 102401;

2. 美国能源部 橡树岭国家实验室, 美国 田纳西州 37830

摘要: 铀是重要的核燃料, 精密、准确地测量铀含量对提高核设施单位有效履行其核保障责任的能力具有极其重要的作用。依据 Davies-Gray 电位滴定法, 将原方法中加入硫酸亚铁后搅拌速度和时间进行了条件实验优化, 同时使用纯铂金电极替代了目前通用的商用复合电极, 在此基础上建立了对 25~50 mg 铀含量样品的测定方法。本方法在对铀含量为 25~50 mg 的铀溶液进行滴定时, 相对标准偏差为 0.056 8% ($n=12$), 优于国内相关方法对克级铀含量的滴定。同时, 本实验室用该方法对 2017 年国际原子能机构组织的二氧化铀芯块实验室分析能力比对中的铀含量进行了测定, 稳健 Z 比分数为 0.78, 小于 2, 结果满意。

关键词: 25~50 mg 铀含量; 条件实验; Davies-Gray 电位滴定

中图分类号: TL271.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2019)06-0573-05

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018082

Precision Measuring 25-50 mg Uranium Concentration by Davies-Gray Potentiometric Titration Method

WANG Lan¹, LI Chun¹, ZHANG Ji-long¹, Kayron Rogers²,
YANG Li-fang¹, WU Zhao-hui¹, LIU Li-kun¹

1. State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China;

2. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 37830, America

Abstract: Uranium is an important material of nuclear fuel. Precise and accurate measurement of uranium concentration is critical to improving the nuclear facilities' capabilities to effectively fulfill their responsibility of nuclear safeguard. The Davies-Gray potentiometric titration method is optimized by modifying the stirring speed and period and replacing the commonly used composite electrode with pure platinum wire and then the measurement method of 25-50 mg uranium sample is established. When this method is used for titrating 25-50 mg uranium solution, the relative standard deviation is 0.056 8% ($n=12$), which is more precise than any other methods available at home for gram level uranium titration. Besides, this method is also used for measuring the uranium concentration in UO_2 pellets during

收稿日期: 2018-09-13; 修订日期: 2018-11-14

作者简介: 王 岚(1977—), 女, 甘肃天水人, 高级工程师, 分析化学专业, E-mail: wanglan437@163.com

网络出版时间: 2019-06-04; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190603.1525.002.html>

inter-laboratory capability comparisons hold by IAEA in 2017. The Z-score is 0.78, less than 2, which is satisfactory.

Key words: 25-50 mg uranium concentration; experimental study; Davies-Gray potentiometric titration

核材料中铀的精密测量对整个核燃料生产和循环的各个环节都至关重要,尤其在核安保和核保障方面,对铀含量进行精密、准确地测定是国家核材料管制的首要条件。

目前国内各个核材料制造厂及核燃料厂均采用传统的电化学方法进行核材料中铀含量的测定,该方法是在浓磷酸溶液中用过硫酸亚铁将 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$,以 $Mo(VI)$ 为催化剂,用硝酸氧化过量的硫酸亚铁,氨基磺酸除去氧化过程中生成的氮氧化物,用标准重铬酸钾滴定到电位终点来测定 $U(IV)$ 。该方法对于铀质量分数为 0.039 9% 的样品,相对标准偏差为 1.2% ($n=5$);对于铀质量分数为 0.424% 的样品,相对标准偏差为 0.57% ($n=5$);对于铀质量分数在 0.04% 以下的样品,则未提供相应的数据^[1]。传统电化学方法虽然能精密测定克级铀含量,但样品使用量大(约为 2 g),滴定需要的重铬酸钾量也较大,且滴定过程中分两次滴定,分别用高浓度和低浓度重铬酸钾滴定。有些相关方法由于用样量大,在滴定前直接加入预先准确称量的计算接近滴定终点所需的固体标准重铬酸钾,然后再用低浓度重铬酸钾标准溶液滴定^[2];同时,滴定过程中对温度的要求较高,且需用温度计严格控制温度(① 加入硫酸亚铁后 100 °C 水浴 1 h;② 加入硝酸-氨基磺酸-钼酸铵后用温度计控制温度在 35 °C 搅拌 2 min 30 s)。所以,该方法滴定步骤较繁琐,且易对环境造成不利影响。而对于毫克级铀含量的滴定测定中,相关文献报道^[3]使用商用全自动电位滴定法测定时具有较低的检出限、较高的精密度和正确度。但商用全自动电位滴定仪购置成本较高,且商用复合电极滴定指示终点相对纯铂金电极指示滞后,虽然精密度高,但有可能导致最终结果相对偏高。

Davies-Gray^[4-5] 电位滴定原理和传统电位滴定原理相同,但其在滴定过程中可弥补传统电位滴定的不足,铀含量仅仅只需 25~50 mg,滴定只需一种浓度的重铬酸钾溶液,滴定过程全部以称重计算;温度控制要求不高,在室温 23~31 °C 即可顺利完成滴定。由于铀含量为毫克级,对重铬

酸钾的用量也较小;且无需使用全自动电位滴定仪,其相对标准偏差可小于 0.1% ($n=12$)。目前,Davies-Gray 电位滴定在国际上已广泛用于国际或地区核安保事件核查中铀含量的测定和相关核单位日常样品中的测定。本工作在原有 Davies-Gray 滴定法的基础上,结合本实验室对该方法的部分修订,实现了人工电位滴定对毫克级铀含量精密、准确地测定,且精密度优于传统电位滴定对克级铀含量的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

BT125D 分析天平(感量 0.01 mg)、SOP 分析天平(感量 0.01 g),德国赛多利斯集团;雷磁 PHS-3C 型带电位读数的 pH 计、雷磁 217-01 型饱和甘汞参比电极、雷磁 E-201F 型 pH 复合电极,上海仪电科学仪器股份有限公司;铂电极(使用前用高温灼烧,并在硝酸中猝灭),自制;马弗炉,温度 $(1\ 000 \pm 50)$ °C,天津市中环实验电炉有限公司。

18.2 MΩ·cm 超纯水,北京厉元电子仪器有限公司超纯水器制备;硝酸、硫酸均为 MOS 级,北京化学试剂研究所;重铬酸钾、钼酸铵,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸亚铁,分析纯,西陇化工股份有限公司;氨基磺酸,分析纯,西陇科学股份有限公司;磷酸,分析纯,北京化学试剂研究所;硫酸氧钒,纯度 99.9%,Alfa Aesar;重铬酸钾标准物质(GBW06105e),中国计量科学研究院;八氧化三铀国家标准物质(GBW04205),核工业北京化工冶金研究院。

1.2 实验方法

在烧杯中称取 25~50 mg 铀样品,精确至 0.000 02 g,加少量超纯水润湿,加入 3 mL 8 mol/L 的硝酸,盖好表面皿,等样品溶解完全后,移去表面皿,将烧杯放在电热板低温加热(80 °C),蒸干;冷却后,沿壁加入 14 mL 0.05 mol/L 硫酸溶解,溶液静置 30 min 以确保硝酸铀完全溶解;慢慢加入 40 mL 加入过 0.25 mL 的 $w=2\%$ 重铬酸钾的磷酸($w=85\%$);沿壁加入 5 mL 1.5 mol/L 氨基磺酸溶液,加入 5 mL 1.0 mol/L 硫酸亚铁溶

液,加入磁子,快速搅拌 45 s 使得溶液中的 U(VI) 还原成 U(IV)。沿壁加入 10 mL 8 mol/L 硝酸-氨基磺酸-钼酸铵溶液,当黑色消失后,计时 3 min 以确保反应完全,计时过程中慢慢搅拌溶液。迅速加入 100 mL 0.003 8 mol/L V(IV)-0.18 mol/L 硫酸氧钒溶液(需当天配制),插入电极,调节磁力搅拌器,使溶液出现带漩涡的搅拌状态。称重微滴管瓶中 0.004 5 mol/L 重铬酸钾标准溶液的质量,开始进行滴定,直到电位为 580~605 mV 到达终点。滴定过程中溶液始终要保持在带漩涡的搅拌状态,且要快速完成。滴定终点后,再称重微滴管瓶,以精确计算滴定所耗用的重铬酸钾量。整个滴定过程中,室温需保持在 23~31 ℃,且在加入硫酸氧钒后,滴定到终点的时间最好控制在 5 min 内。

1.3 计算

铀的质量百分含量按照公式(1)计算:

$$\omega(U) = 0.1 \times T(m_{unk} - m_{blk})R/(Fm) \quad (1)$$

式中: T 为滴定因子,表示每 g 重铬酸钾溶液可滴定的铀质量,mg/g; m_{unk} 为滴定未知样品使用的重铬酸钾的质量,g; m_{blk} 为滴定试剂空白使用的重铬酸钾的质量,g; R 为样品中铀与天然铀原子质量比; F 为样品的稀释因子,表示滴定溶解量大的样品时所分取的样品量(滴定时每 g 样品溶液约含铀 25~50 mg),g/g; m 为称取的样品质量,g。

铀滴定因子按照公式(2)计算:

$$T = \omega(K_2Cr_2O_7)M \quad (2)$$

式中: $\omega(K_2Cr_2O_7)$ 为重铬酸钾溶液的质量分数,mg/g; M 为重铬酸钾到铀的转换倍数。

对于标准的重铬酸钾,根据反应方程式:

$K_2Cr_2O_7 + 3U(IV) \longrightarrow 2Cr(III) + 3U(VI) \quad (3)$
3 mol U(IV) 与 1 mol $K_2Cr_2O_7$ 反应,其对铀的转换倍数 M 为:

$$M = M_r(\text{天然铀}) \times \frac{3}{M_r(K_2Cr_2O_7)} = 2.427\ 34\ \text{g/g} \quad (4)$$

式中,天然铀的摩尔质量 $M_r(\text{天然铀})=238.028\ 9\ \text{g/mol}$,重铬酸钾的摩尔质量 $M_r(K_2Cr_2O_7)=294.184\ 4\ \text{g/mol}$ 。

2 结果和讨论

2.1 加入硫酸亚铁后搅拌速度和时间对结果造成的影响

原方法^[5]中,加入硫酸亚铁后为避免溶液溅出,慢速(100 r/min)搅拌 30 s 后加入硝酸-氨基磺酸-钼酸铵溶液,黑色褪去等待反应 3 min 后开始滴定。表 1 为完全参照原方法慢速搅拌 30 s 后对八氧化三铀国家标准物质 GBW04205 U 质量分数的分析结果。从表 1 可以看出,所测结果精密度差,正确度低,明显偏低于其标准值。分析原因在磷酸介质中,由于磷酸的粘稠性,加入硫酸亚铁后,若慢速搅拌,硫酸亚铁和硝酸铀反应不充分,导致溶液中的 U(VI) 没有全部被还原为 U(IV),造成结果偏低^[6]。所以,本实验室对搅拌时间和搅拌速度进行了条件实验(见表 2),从表 2 中可看出,慢速搅拌 30~45 s 结果差异不大,搅拌 1 min 后结果也偏低。将速度调至快速(250~300 r/min)搅拌 30 s 所测结果接近参考值,到 45 s 后结果与标准值在误差范围内一致。所以,将原方法中此处的搅拌时间修改为在避免溶液溅出的情况下,快速搅拌至少 45 s,可使溶液中的 U(VI) 和亚铁完全反应。

表 1 未修正方法对八氧化三铀国家标准物质(GBW04205)的分析结果
Table 1 Analysis results of national reference material
for U₃O₈ (GBW04205) by uncorrected method

测量次数	取样铀含量/mg	$\omega(U)/\%$	$\bar{\omega}(U)/\%$	U 质量分数标准值/%	$s_r/\%$	正确度/%
1	27.58	83.381	83.175	84.711±0.021	1.042	98.154
2	26.89	83.792				
3	27.11	84.148				
4	27.72	82.103				
5	27.83	83.515				
6	27.76	82.113				

2.2 使用商用复合电极对测定结果的影响

由于商用复合电极中铂金丝与测量溶液的接触面积较小,易造成 pH 计的读数滞后,导致滴定结果偏高。本工作同时采用雷磁 E-201F 型 pH 商用复合电极对八氧化三铀标准物质(GBW04205, U 质量分数标准值(84.711±0.021)%)进行了滴定,结果列于表 3。从表 3 可见,使用商用复合电极后对标准物质连续 6 次测定的结果中,其中 5 次都超出其最高值范围。

表 2 搅拌速度和时间对八氧化三铀
国家标准物质(GBW04205)分析结果的影响

Table 2 Effect of stirring speed and period on analysis results of national reference material for U ₃ O ₈ (GBW04205)			
搅拌速度/ (r • min ⁻¹)	不同搅拌时间下的 w(U)/%		
	30 s	45 s	1 min
100	83.175	82.103	84.546
250~300	84.627	84.698	

2.3 方法精密度和正确度

用本实验室修正后的方法对八氧化三铀国家标准物质(GBW04205)连续进行了 12 次测定,铀取样量约为 30 mg,结果列于表 4。从表 4 可以看出,对于毫克级含量的铀,测定结果的相对标准偏差为 0.056 8%(n=12),正确度为 99.998%。

表 3 使用商用复合电极对八氧化三铀
国家标准物质(GBW04205)的分析结果

Table 3 Analysis results of national reference material for U ₃ O ₈ (GBW04205) with composite electrode		
测量次数	取样铀含量/mg	w(U)/%
1	25.06	84.788
2	25.14	84.723
3	25.43	84.767
4	25.15	84.800
5	24.99	84.766
6	25.32	84.750

表 4 本实验室修正后方法对八氧化三铀国家标准物质(GBW04205)分析结果

Table 4 Analysis results of national reference materials for U ₃ O ₈ (GBW04205) by corrected method						
测量次数	取样铀含量/mg	w(U)/%	$\bar{w}(U)/\%$	U 质量分数标准值/%	$s_r/\%$	正确度/%
1	29.76	84.786	84.709	84.711±0.021	0.056 8	99.998
2	29.82	84.746				
3	29.40	84.720				
4	29.47	84.678				
5	29.79	84.770				
6	29.65	84.648				
7	29.78	84.768				
8	29.57	84.658				
9	29.81	84.696				
10	29.57	84.660				
11	29.76	84.697				
12	29.48	84.680				

2.4 对 IAEA 国际比对样品的测试

国际原子能机构(IAEA)核保障分析办公室(SGAS)为评估其网络实验室、候选网络实验室以及其他实验室的核材料分析能力,在 2017 年举办了第 3 轮核材料分析实验室比对的性能测试活

动(nuclear material round robin, NMRORO),比对内容是:克级氧化铀芯块中铀同位素比和铀含量实验室分析能力。本次比对共有 34 个实验室参加,涉及 IAEA 的 5 个网络实验室、5 个候选网络实验室、10 个设施单位实验室和 14 个其它实

验室,本中心实验室参加了此次比对工作。本中心实验室采用以上建立的方法对铀含量进行了测试,测得铀质量分数为 $(88.42\pm0.24)\%$, $k=2$;在实验室间的分析测试能力评价中, Z 为0.78,小于2,被评为满意结果。

3 结 论

本工作在基于 Davies-Gray 电位滴定的基础上,将其方法中的部分条件参数进行了优化修正,建立了电位滴定法对 25~50 mg 铀含量的滴定方法。该方法克服了传统电位滴定法用样量约为2克、滴定过程需两次控温(① 加入硫酸亚铁后100℃水浴1h;② 加入硝酸-氨基磺酸-钼酸铵后用温度计控制温度在35℃搅拌2min30s)、步骤相对繁琐等缺点;相对于传统电位滴定法,滴定过程更简单,精密度和正确度更高,对于铀含量为25~50 mg样品,相对标准偏差为0.0568%($n=12$),可广泛用于毫克级铀含量的测定。

参考文献:

[1] 国家技术监督局. GB/T 13070- 91 铀矿石中铀的测定: 电位滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.

[2] 中华人民共和国核工业部. EJ 277-86 高纯八氧化三铀中铀的精密测定: 硫酸亚铁还原/重铬酸钾电位滴定法[S]. 北京: 核工业部标准化研究所, 1986.

[3] 姚海云, 谭靖, 夏晨光. 全自动电位滴定分析仪精密测定矿石中的铀[J]. 铀矿地质, 2004, 20(3): 177-182.

[4] Davies W, Gray W. A rapid and specific volumetric method for the precise determination of uranium using ferrous sulfate as reductant[J]. Talanta, 1964: 1203-1211.

[5] ASTM. C1267-11 standard test method of uranium by iron(II) reduction in phosphoric acid followed by chromium(VI) titration in the presence of vanadium[S]. USA: ASTM, 2011.

[6] 汤磊, 傅中华, 刘雪梅, 等. 纯铀样品中铀总量的恒电流库仑分析[J]. 核技术, 2015, 38(10): 100302-1-8.