

文章编号:0253-9950(2006)01-0055-06

容量法测定硝酸胂和 U(IV)

曹 希,汪南杰,张 涛,王 林,郭玉华

兰州核燃料厂,兰州 732850

摘要:为了测定 U(IV)和硝酸胂共存时 U(IV)和硝酸胂的含量,用重铬酸钾和邻菲咯啉分别作 U(IV)的氧化滴定剂和指示剂,溴代丁二酰亚胺(RNBr)和甲基红分别作硝酸胂的氧化滴定剂和指示剂。在硝酸介质中,对同一样品,通过调节硝酸浓度,先后测定了 U(IV)和硝酸胂的含量。测定结果表明,U(IV)的质量浓度在 5.5~205 mg/mL 范围内,精密度优于 2.0%;硝酸胂浓度在 0.05~1.0 mol/L 范围内,精密度优于 2.0%。

关键词:容量法;硝酸胂;U(IV)

中图分类号:TL271.2 文献标识码:A

Determination of U(IV) and Hydrazine Nitrate by Volumetry

CAO Xi, WANG Nan-jie, ZHANG Tao, WANG Lin, GUO Yu-hua

Nuclear Fuel Plant of Lanzhou, Lanzhou 732850, China

Abstract: To be determined U(IV) and hydrazine nitrate in exist together, chromium(VI) and 1,10-phenanthroline is used individually as oxidation titrator and indicator for U(IV), and *N*-bromineimino and methyl red is used individually as oxidation titrator and indicator for hydrazine nitrate, U(IV) and hydrazine nitrate in the same sample is determined sequentially in the nitric acid by adjusting concentration of nitric acid. Results show that the precision is better than 2.0% when the mass concentration of U(IV) is ranged over 5.5~205 mg/mL; and the precision is better than 2.0% when the concentration of hydrazine nitrate is ranged over 0.05~1.0 mol/L.

Key words: capacity method; hydrazine nitrate; U(IV)

在纯体系中单独测定铀(IV)和硝酸胂的方法均有报道^[1-3]。二氧化铀中 U(IV)的测定^[4,5]是用磷酸溶解样品,在硫酸介质中以邻菲咯啉作指示剂,用重铬酸钾标准溶液滴定 U(IV),对 200 mg 的二氧化铀,方法的精密度为 0.5%。硝酸亚铁中胂的测定是在稀硝酸介质中用溴代丁二酰亚胺(RNBr)定量地将胂完全氧化后,用 RNBr 破坏甲基红,使其褪色作为滴定终点。U(IV)和胂共存时,各自含量的测定未见报道。本工作拟在硝酸

介质中,通过调节硝酸浓度,应用各自的氧化剂和指示剂,在同一样品中,先滴定 U(IV),然后滴定硝酸胂,连续分析 U(IV)和硝酸胂的浓度。

1 实验部分

1.1 试剂

所用试剂除特别指明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂,水为蒸馏水或去离子水。

二氧化铀粉末,纯度为 87.510%,核工业 272 厂生产;水合肼,纯度为 80%(1.037 9 g/cm³),天津光复精细化工研究所生产。

邻菲咯啉,天津光复精细化工研究所生产。7 g/L 邻菲咯啉-3 g/L 硫酸亚铁配制:称取 0.7 g 邻菲咯啉和 0.3 g 硫酸亚铁铵,溶解于 100 mL 去离子水中。

甲基红指示剂,天津光复精细化工研究所生产。2 g/L 甲基红配制:称取 0.2 g 甲基红,溶于乙醇,并用乙醇稀释至 100 mL。

重铬酸钾:GBW06105b,纯度 99.984%,国家标准物质研究中心产品。使用前需要在 120~140 °C 烘 6 h,并保存于干燥器中。使用时配制成 2.0 mg/mL,5.0 mg/mL 重铬酸钾标准溶液。

溴代丁二酰亚胺(RNBr), (99.85±0.35)%,天津光复精细化工研究所生产。0.030 0 mol/L 标准溶液配制:准确称取溴代丁二酰亚胺 2.669 9 g,用二次水溶解后,转移到 500 mL 的容量瓶中,用水定容至刻度(此溶液现用现配,不需标定)。

1.1.1 硝酸肼标准溶液的配制和标定 在烧杯中加入适量的水,然后加入一定量的 80%的水合肼,在不断搅拌和冷却的情况下缓慢加入浓硝酸,加完后停止搅拌,小心将溶液转入容量瓶中,用去离子水稀释至刻度。

按照文献[3]给出的方法,取一定量上述硝酸肼溶液于 100 mL 锥形瓶中,加 30 mL 蒸馏水稀释,加 0.5~1.0 g 碳酸氢钠,摇动使之全部溶解,用已标定好的 0.05 mol/L 的碘标准溶液滴定至淡黄色,即为终点。按下式计算分析结果:

$$c = c_1 V_1 / 2V_2$$

式中, c 为肼的浓度, mol/L; V 为取样体积, mL; c_1 为碘标准溶液的浓度, mol/L; V_1 为碘标准溶液的消耗体积, mL。

1.1.2 U(IV) 标准溶液的配制和标定 准确称取一定量二氧化铀粉末,用浓磷酸加热溶解,按文献[4]给出的方法,对所配制的 U(IV) 进行标定,测定结果按下式计算:

$$\omega(U) = \frac{(m_1 + \rho \times V) \times 2.4273 \times A_r}{m_2} \times 100\%$$

式中, $\omega(U)$ 为样品中 U(IV) 的质量分数,%; m_1 为固体重铬酸钾的质量, g; ρ 为重铬酸钾标准溶液的质量浓度, g/mL; V 为终点时消耗重铬酸钾标准溶液的体积, mL; m_2 为二氧化铀质量, g; A_r

为样品中铀的相对原子质量, 238.029; 2.427 3 为重铬酸钾对天然铀的转换因子。

1.2 仪器

85-1 型恒温磁力搅拌器;分析天平,感量为 0.1 mg,美国梅特勒公司产品。

1.3 模拟料液配制

根据电解硝酸铀酰制备 U(IV) 后料液的主要成分,用标定好浓度的 U(IV)、硝酸肼和 2 mol/L 硝酸,按表 1 配制模拟料液。

表 1 模拟料液组成

Table 1 Composition of analogue sample

No.	$\rho(U(IV))/(mg \cdot mL^{-1})$	$c(NH_2NO_3)/(mol \cdot L^{-1})$
1	97.0	0.144 7
2	220.1	0.052 2, 0.144 7, 0.655 3, 1.001 5, 1.500 1
3	11.0, 55.0, 110.0, 220.1	0.144 7
4	50.0	1.079 0

1.4 实验方法

取一定量含硝酸肼和 U(IV) 的样品溶液于 300 mL 三角瓶中,加入 6 mol/L 硝酸 40~50 mL,置于磁力搅拌器上,加 2~3 滴邻菲咯啉指示剂,用重铬酸钾滴定至溶液红色消失即为 U(IV) 的测定终点。将三角瓶内溶液用水稀释 1 倍,加 2~3 滴的甲基红指示剂,用 0.03 mol/L 的溴代丁二酰亚胺滴定至溶液红色消失即为硝酸肼的测定终点。

2 结果和讨论

在没有支持还原剂的情况下,U(IV) 在硫酸-磷酸溶液中稳定存在^[4]。当有肼存在时,U(IV) 可以在硝酸中稳定存在,而硝酸肼的测定亦可在硝酸介质中进行^[6]。所以,本方法选择硝酸介质测定 U(IV) 和硝酸肼。如果先测定硝酸肼,U(IV) 失去支持还原剂后会导致样品中 U(IV) 的不稳定,造成 U(IV) 测定结果误差较大。因此,本方法选择先测定 U(IV),然后测定硝酸肼。

2.1 硝酸浓度对测定 U(IV) 的影响

移取 1 mL 1# 模拟料液,按照 1.4 节实验方法,改变硝酸浓度,测定 U(IV) 的质量浓度,结果示于图 1。图 1 结果表明,在 U(IV) 和硝酸肼共

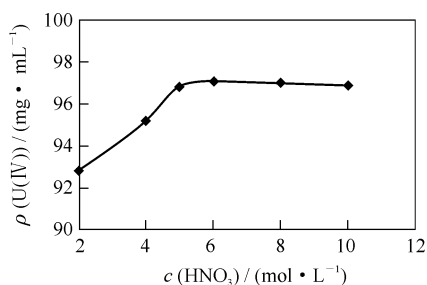


图 1 不同硝酸浓度下 U(IV)的测定结果

Fig.1 Determination of U(IV) in different concentration of nitric acid

存的情况下,用重铬酸钾测定 U(IV),当硝酸浓度低于 5 mol/L 时,实验结果偏低。这主要是因为低酸介质中,重铬酸钾和 U(IV)反应缓慢,在接近终点时,滴定剂重铬酸钾先与指示剂进行反应,使滴定终点提前。当硝酸浓度 ≥ 5 mol/L 时,结果准确。所以,本工作选用 6.0 mol/L 的硝酸。

2.2 硝酸胍对测定 U(IV)的影响

移取 1 mL 2# 模拟料液,按照 1.4 节实验方法,测定 U(IV)含量,结果列入表 2。表 2 结果表明,硝酸胍浓度小于 1.5 mol/L 时,不影响 U(IV)的测定。待测工艺料液中硝酸胍含量约为 0.1~0.65 mol/L,不会影响 U(IV)含量测定。

表 2 硝酸胍浓度对 U(IV)测定的影响

Table 2 Effect of concentration of hydrazine nitrate on determination of U(IV)

No.	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U(IV)})_{\text{mea}}/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.052 2	220.1	0.051 2
2	0.144 7	221.8	0.143 6
3	0.655 3	220.5	0.645 8
4	1.001 5	220.8	1.046 2
5	1.500 1	219.7	1.513 9

注(Note): $\rho(\text{U(IV)})=220.1 \text{ mg/mL}$, $c(\text{HNO}_3)=6 \text{ mol/L}$

2.3 硝酸浓度对测定硝酸胍的影响

移取 1 mL 1# 模拟料液,按照 1.4 节实验方法,改变加入三角瓶中的硝酸浓度,测得硝酸胍的结果示于图 2。从图 2 可知,用溴代丁二酰亚胺(RNBr)测定硝酸胍,当硝酸浓度低于 3 mol/L 时,硝酸胍测定结果一致;当硝酸的浓度大于 3 mol/L 时,实验结果精密度变差。这主要是因为高酸介质中,溴代丁二酰亚胺和甲基红指示剂反应变得非常缓慢,致使对终点指示不够灵敏而引起的。本工作选择测定硝酸胍的硝酸浓度为 2 mol/L。

2.4 U(IV)滴定后的样品体系对硝酸胍测定的影响

2.4.1 准确滴定完 U(IV)的样品体系对硝酸胍测定的影响

分别移取 1 mL 3# 模拟料液,按照实验方法 1.4 节,测定硝酸胍浓度,结果列入表 3。由表 3 数据可以看出,样品体系中当 U(IV)的质量浓度小于 220 g/L 时,准确滴定完 U(IV)的样品体系对硝酸胍的测定无影响。待测工艺料液

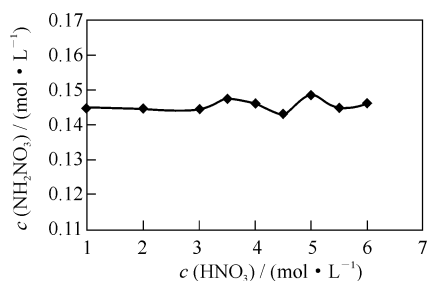


图 2 不同硝酸浓度下硝酸胍的测定结果

Fig.2 Determination of hydrazine nitrate in different concentration of nitric acid

中 U(IV)的质量浓度约为 15~170 g/L,将不影响硝酸胍的测定。

2.4.2 滴定 U(IV)后稍过量的重铬酸钾样品体系对硝酸胍测定的影响

移取 1 mL 1# 模拟料液,按照 1.4 节实验方法,准确滴定完 U(IV)后,加入不同量的重铬酸钾,测定硝酸胍浓度,结果列入表 4。表 4 表明,过量 5 mg 的重铬酸钾也不影响测定结果。

表 3 U(IV) 滴定后的样品体系对硝酸胍测定的影响

Table 3 Effect of sample system on determination of hydrazine nitrate after U(IV) titration

No.	$\rho(\text{U(IV)})/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$\rho(\text{U(IV)})_{\text{mea}}/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	220.1	221.8	0.144 3
2	110.0	109.5	0.147 2
3	55.0	54.8	0.145 6
4	11.0	10.7	0.143 8

注(Notes): $c(\text{NH}_2\text{NO}_3)=0.144 7 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=2 \text{ mol/L}$

表 4 滴定 U(IV) 后稍过量的重铬酸钾样品体系对硝酸胍测定的影响

Table 4 Effect of excess chromium(VI) in sample system on determination of hydrazine nitrate after U(IV) titration

No.	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{add}}/\text{mg}$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	2.0	0.144 3
2	3.0	0.143 7
3	5.0	0.144 4

注(Notes): $\rho(\text{U(IV)})=97 \text{ mg/mL}$, $c(\text{NH}_2\text{NO}_3)=0.144 7 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=2 \text{ mol/L}$

2.5 NO_2^- 对硝酸胍测定的影响

用硝酸胍作 U(IV) 的支持还原剂以破坏 NO_2^- ^[7]。本实验选用硝酸为测定介质,但硝酸中含有少量的 NO_2^- ,所以,进行了 NO_2^- 对硝酸胍测定的影响实验。首先,用分光光度法^[8]对选用的硝酸介质中的 NO_2^- 浓度进行了测定,结果为 $4.23 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。然后,在该硝酸介质中加入不同体积的 10 g/L NO_2^- ,以确定 NO_2^- 对硝酸胍测定的影响,结果列入表 5。从表 5 结果可以看

出,当测定体系中 NO_2^- 浓度 $\geq 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,由于 NO_2^- 和硝酸胍的反应,造成硝酸胍测定结果偏低。本工作所用硝酸中 NO_2^- 的浓度远小于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,所以不影响硝酸胍的测定。

2.6 磷酸对 U(IV) 和硝酸胍测定的干扰

待测料液中不含磷酸,但在本试验中需用磷酸溶解二氧化铀获得 U(IV),因此会将磷酸引入样品。为保证方法的可靠性,进行了磷酸的影响实验。移取 1 mL $1^\#$ 模拟料液,按照 1.4 节实验方法,加入不同量的磷酸,测定结果列入表 6。从表 6 结果可知,磷酸浓度小于 0.50 mol/L 时,对 U(IV) 和硝酸胍的测定无干扰。本实验制样所引入的磷酸浓度小于 0.3 mol/L 。因此不会影响 U(IV) 和硝酸胍的测定。

2.7 测定过程中 U(IV) 和硝酸胍的稳定性

移取 $4^\#$ 模拟料液 1.0 mL ,加入 50 mL 6 mol/L 的硝酸后,在 30 min 内测定 U(IV) 和硝酸胍的含量,其结果示于图 3。实验结果表明, U(IV) 和硝酸胍在 6 mol/L 的硝酸体系中, 30 min 内其含量均保持稳定。

表 5 NO_2^- 对硝酸胍测定的影响Table 5 Effect of NO_2^- on the determination of hydrazine nitrate

No.	$V(\text{NO}_2^-)_{\text{add}}/\text{mL}$	$c(\text{NO}_2^-)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.05	3.14×10^{-4}	0.107 4
2	0.10	6.28×10^{-4}	0.108 8
3	0.15	0.94×10^{-3}	0.103 3
4	0.20	1.26×10^{-3}	0.091 4

注(Notes): $c(\text{NH}_2\text{NO}_3)=0.108 0 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=2 \text{ mol/L}$

表 6 磷酸对 U(IV)和硝酸胍测定的影响

Table 6 Effect of phosphoric acid on the determination of hydrazine nitrate and U(IV)

No.	$c(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{add}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U}(\text{IV}))_{\text{mea}}/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.50	97.4	0.144 2
2	0.32	97.2	0.143 6
3	0.16	97.5	0.145 8
4	0.08	96.2	0.145 2
5	0.02	97.7	0.143 9

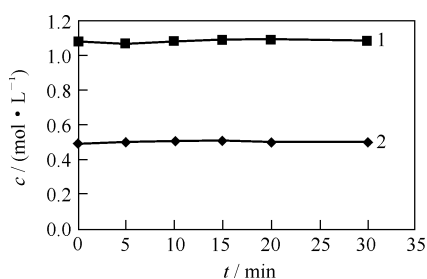


图 3 取样后 U(IV)和硝酸胍的稳定性

Fig. 3 Stabilization of hydrazine nitrate

and U(IV) after sampling

1— NH_2NO_3 , 2—U(IV)

2.8 方法的精密度和准确度

对给定含量(U(IV)用标准方法测定,硝酸胍用碘量法测定)的 U(IV)和硝酸胍样品分别用本实验方法测定多次,计算本实验方法的精密度和准确性。其结果列入表 7。从表 7 实验数据可知,U(IV)的质量浓度为 5.5~11 mg/mL 较低含量时,6 次测量的 $s_r \leq 3.0\%$,与给定 U(IV)的质量浓度相比,相对偏差优于 $\pm 5.0\%$;U(IV)的质

量浓度为 11~205 mg/mL 较高含量时,6 次测量的 $s_r \leq 1.3\%$,与给定 U(IV)的质量浓度相比,相对偏差优于 $\pm 1.8\%$;硝酸胍的浓度为 0.05~0.1 mol/L 时,6 次测量的 $s_r \leq 4.5\%$,与碘量法所测硝酸胍的浓度相比,相对偏差优于 $\pm 3.5\%$;硝酸胍的浓度为 0.1~1.0 mol/L 时,6 次测量的 $s_r \leq 1.0\%$,与碘量法所测硝酸胍的浓度相比,相对偏差优于 $\pm 1.0\%$ 。

3 结 论

(1) 实验选用重铬酸钾和溴代丁二酰亚胺(RNBr)分别作为测定 U(IV)和硝酸胍的氧化滴定剂,选用邻菲咯啉和甲基红分别作为二者测定的指示剂进行 U(IV)和硝酸胍的测定,效果良好。

(2) 实验证明 U(IV)-硝酸胍溶液可以在同一种硝酸介质中测定。

(3) 由于后处理工艺中 U(IV)和硝酸胍共存的料液体系较纯,杂质元素的含量较低,对 U(IV)和硝酸胍的测定没有影响,所以本实验未做杂质离子的干扰实验。

表 7 U(IV)和硝酸胍测定结果的精密度

Table 7 Measurement precision of hydrazine nitrate and U(IV)

样品(Sample)		$\rho(\text{U}(\text{IV}))_{\text{mea}}/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)_{\text{mea}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s/\%$	
$\rho(\text{U}(\text{IV}))/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$c(\text{NH}_2\text{NO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			U(IV)	NH_2NO_3
5.55	0.093 7	5.29(1±2.8%)	0.094 1(1±0.8%)	-4.7	+0.4
11.00	0.052 2	11.20(1±1.3%)	0.053 8(1±4.2%)	+1.8	+3.1
172.0	0.093 7	170.7(1±0.7%)	0.093 5(1±0.6%)	-0.8	-0.2
205.3	0.481 0	206.0(1±0.5%)	0.482 7(1±0.4%)	+0.3	+0.4
120.0	1.079 0	118.8(1±0.9%)	1.070 7(1±0.9%)	-1.0	-0.8

注(Note): $n=6$

(4) 该方法可以用于动力堆乏燃料后处理工艺 U(IV)-硝酸胍溶液中 U(IV) 和硝酸胍的控制分析。

参考文献:

[1] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1982:126-127.
 [2] 迟锡增. 铀(IV)和钚(IV)的分光光度联合测定[R]. 北京:中国原子能科学研究院, 1970.
 [3] 储洁玉, 丁芝培. 核燃料后处理试剂配制与贮存 [C]//张天祥. 核工业工人技术理论培训统编教材. 北京:出版社不详, 1993: 121.

[4] 佚名. ISO 9989 Test Method for Uranium by Iron (II) Reduction in Phosphoric Acid Followed by Chromium(VI)[S]. 1996.
 [5] 佚名. GB 11841—89 二氧化铀粉末和芯块中铀的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
 [6] Moisy PH. 硝酸介质中硝酸胍的电解氧化[M]//蒋云清. 乏燃料后处理'98. 北京:原子能出版社, 2000: 136.
 [7] 姜圣阶, 任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社, 1995: 446-447.
 [8] 佚名. 核燃料后处理工厂生产控制分析规程汇编: 分光光度法测定亚硝酸根[G]. 兰州:兰州核燃料厂, 1982.

征文通知

关于召开 2006 年放射化学与化工学术交流会的征文通知

由四川省核学会主办、表面物理与化学国家重点实验室和四川大学化学学院承办的 2006 年放射化学与化工学术交流会拟于 2006 年 9 月召开, 现在面向全国征集论文。征文截止日期 2006 年 7 月 25 日。若作者本人愿意, 会议将推荐未公开发表过的优秀论文在 EI 网络版源刊《核化学与放射化学》上发表。论文请按照《核化学与放射化学》征稿要求撰写。

征文内容:

(1)核燃料化学与化工;(2)核化学与放射化学;(3)放射分析化学及仪器分析;(4)核材料表面物理和化学;(5)同位素化学、示踪原子应用及有关分离分析方法、同位素分离技术;(6)核(放)药物化学与标记化合物;(7)环境放射化学与放射性调查、核素迁移;(8)放射性三废处理与处置技术;(9)辐照化学与工艺;(10)同位素效应研究;(11)材料设计与材料化学;(12)放化工艺与核燃料循环工艺;(13)物料衡算技术;(14)其他相关核技术基础研究。

联系人:陆春海(Tel:0816-3625955)、周南华(Tel:0816-3625540)。通讯地址:四川省江油市华丰新村 9 号, 邮政编码:621700。论文需要打印件 1 份(附单位保密审查意见和电子文本), 电子文本可以用软盘和光盘邮寄, 或用 winzip 或 winrar 压缩后发送电子邮件至 radiochem@126.com, 每份稿件请单独打印。单位保密审查表必须邮寄, 各单位可以统一出具保密审查证明, 但是在证明上必须注明每篇论文的第一作者姓名和论文标题。

四川省核学会放射化学与化工专业委员会
2006 年 2 月