

文章编号:0253-9950(2006)01-0049-07

恒电流库仑法测定八氧化三铀中的铀

牟 凌,汪南杰,叶卫华,覃 波

兰州核燃料厂,兰州 732850

摘要:为了对铀产品中的铀含量进行准确定值,建立了用恒电流库仑法测定八氧化三铀中铀的方法。用 Fe(II) 在磷酸介质中还原 U(VI) 为 U(IV),用钼作催化剂,用硝酸选择性地氧化过剩的 Fe(II) 后加入略超过铀化学当量的重铬酸钾,把 U(IV) 氧化到 U(VI),过量的重铬酸钾用恒电流产生的 Fe(II) 滴定。对 250 mg 八氧化三铀,精密度优于 0.015 %。

关键词: 磷酸; 氧化; 还原; 恒电流库仑

中图分类号: TL271.3 **文献标识码:** A

Constant Current Coulometric Determination of Uranium in U_3O_8

MU Ling, WANG Nan-jie, YE Wei-hua, QIN Bo

Nuclear Fuel Plant of Lanzhou, Lanzhou 732850, China

Abstract: Constant current coulometric is established to determine uranium in U_3O_8 in order to correct determination of uranium in uranium product. U(VI) is reduced to U(IV) by Fe(II) in phosphoric acid. Molybdenum is used as catalyzer, the excess Fe(II) is oxidized by nitric acid selectively. The U(IV) is oxidized to U(VI) by adding chromium(VI) that is slightly more than uranium's chemical equivalent in sample solution. The excess chromium(VI) is titrated by Fe(II) which is produced through constant current. The precision is better than 0.015 % for 250 mg U_3O_8 .

Key words: phosphoric acid; oxide; reduce; constant current coulometric

动力堆乏燃料后处理中间试验工厂得到的最终铀产品,需对其铀含量进行准确定值。精密测定铀氧化物中铀含量的方法有重量法、容量法^[1,2]、库仑分析法^[3]。重量法因操作手续繁琐、费时,已不被采用。容量法选用电位指示终点、微量毛细管滴定技术,使方法的准确度有了极大提高,国际标准 ISO 9989:1996(E) 和我国国家标准 GB 11841-89 测定二氧化铀粉末和芯块中的铀含量均采用该技术。该法在含有氨基磺酸的浓磷酸溶液中,用过量硫酸亚铁将 U(VI) 还原为

U(IV),过量亚铁离子以 Mo(VI) 作催化剂用硝酸氧化,然后加入水和硫酸钒酰,用标准重铬酸钾溶液滴定 U(IV) 至 U(VI),以电位法确定滴定终点。该法二氧化铀取样量为 0.20~0.25 g,重复性 $r=0.089$;再现性 $R=0.21$ 。

恒电流库仑法基本上是电位滴定法的变种,不同的是由电解产生滴定剂。本工作采用国际标准 ISO 9989:1996(E) 方法处理样品,待过量的 Fe(II) 被硝酸氧化后,精确加入超过 1% 铀化学

当量的固体重铬酸钾,然后,用电解产生的 Fe(II) 对过量的重铬酸钾进行恒电流库仑滴定,铀在恒电流滴定过程中不参与反应,其含量通过计算而得。本工作仅对库仑滴定过程和过量重铬酸钾氧化铀(IV)所需时间等进行了实验,样品前处理严格按国际标准 ISO 9989:1996(E)操作步骤进行,没有再做条件选择。

1 实验部分

1.1 试剂

所用试剂除特别说明外,均使用符合国家标准分析纯试剂,水为蒸馏水或去离子水。

280 g/L 硫酸亚铁:在 2 L 烧杯中,搅拌下将 50 mL 浓硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)缓慢加入到 300 mL 水中。加入 $(140 \pm 1) \text{ g}$ 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),待硫酸亚铁完全溶解后,用水稀释至 500 mL 并混合均匀,此溶液有效期为一个月。
0.3 mol/L 硫酸高铁溶液:将 $(24 \pm 0.1) \text{ g}$ 硫酸高铁溶于 8 mL 硫酸溶液中,用水稀释至 200 mL。
150 g/L 氨基磺酸:在室温下,将 $(150 \pm 0.1) \text{ g}$ 氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$,纯度不小于 99.5%)溶解于 1 L 水中。
氧化剂:将 $(4.0 \pm 0.1) \text{ g}$ 钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,纯度不小于 99.0%)溶解于 400 mL 水中,加入 500 mL 硝酸和 100 mL 氨基磺酸,充分混匀,此溶液有效期为一周。
重铬酸钾:纯度 99.984%,国家标准物质研究中心产品,使用前需在 $120 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 6 h,并保存于干燥器中。
八氧化三铀:GBW04201,铀的质量浓度为 $(84.754 \pm 0.020)\%$,国家标准物质;GBW04205,铀的质量浓度为 $(84.711 \pm 0.021)\%$ 。上述 2 种国家一级标准物质,使用前均需在 $850 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h,并保存于干燥器中。

1.2 仪器

M273A 型库仑仪,美国 EG&G 公司产品。377A 电解池系统由工作电极(黄金网)、辅助电极(铂网)、参比电极(饱和甘汞电极)和由电机驱动的搅拌器组成。分样瓶,示意图示于图 1,用于减量法精确分样,自制。电子天平,美国梅特勒公司生产,一台感量为 0.01 mg,一台感量为 0.1 mg。氩气浓度 $\geq 99.9\%$ 。

1.3 实验方法

准确称取 0.20~0.25 g 的八氧化三铀样品于 250 mL 烧杯中,称准至 0.01 mg,样品质量作浮力校正。加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿,将烧

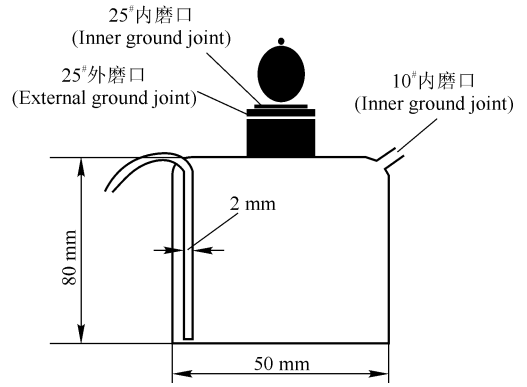


图 1 分样瓶

Fig. 1 Bottle of divide sample

杯放在沸水浴上。待溶解完全后,冲洗表面皿并移走,将烧杯内溶液蒸干。用 10 mL 水溶解残渣,将烧杯放在磁力搅拌器上,加入搅拌子,搅拌下依次加入 5 mL 50% 硫酸、40 mL 浓磷酸、2 滴 20 mg/mL 重铬酸钾溶液、5 mL 150 g/L 氨基磺酸和 5 mL 280 g/L 硫酸亚铁溶液,插入温度计。溶液至少搅拌 1 min 后,调节温度至 $35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$,用移液管沿杯壁加入 10 mL 氧化剂并搅拌,待暗黑色褪去后,继续搅拌 2.5 min,静置 30 s,加入预先称好的超过 1% 铀化学当量的固体重铬酸钾(进行浮力校正),搅动数分钟后,转入已称重过的分样瓶中,用去离子水分数次清洗烧杯内壁,清洗液并入分样瓶中,搅动分样瓶内溶液数分钟,静置一定时间后,称量法分取约 30 g 样品于电解池中,通氩气数分钟后进行恒电流库仑滴定。

2 结果和讨论

2.1 酸介质浓度的初步选择

由于样品进行前处理后,硫酸、磷酸及其它试剂的组成比例已固定,本工作按照实验方法 1.3 给出的试剂量加入硫酸、磷酸、氨基磺酸、氧化剂,搅匀后稀释不同的倍数,分别测定了 Cr(VI)-Cr(III) 、 U(VI)-U(IV) 、 Fe(III)-Fe(II) 的表观氧化还原电位。以磷酸体积分数为横坐标,各物质的表观氧化还原电位为纵坐标作图并示于图 2。由图 2 可知, Cr(VI)-Cr(III) 的表观氧化还原电位远远大于 Fe(III)-Fe(II) 的,可保证滴定终点电位突跃明显;当磷酸的体积分数大于 10% 以上时, Fe(III)-Fe(II) 的电位低于 U(VI)-U(IV) 的,电解 Fe(III) 时 U(VI) 不干扰,电流效率达 100%,

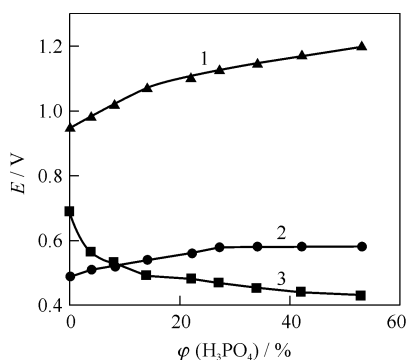


图 2 Cr, U, Fe 在不同浓度酸介质中的表观氧化还原电位

Fig. 2 Apparent oxidation-reduction potential of Cr, U, Fe in the different concentration of acid

1—Cr(VI)/Cr(III), 2—U(VI)/U(IV),
3—Fe(III)/Fe(II)

理论上均可满足电解 Fe(III) 进行库仑滴定的要求。本工作初步选择酸介质中磷酸的体积分数约为 20%，相应的硫酸浓度约为 0.27 mol/L，铁离子浓度约为 0.03 mol/L。

2.2 电解电流的选择

样品进行恒电流滴定前，成分主要是磷酸，硫酸，Fe(III)，U(VI)，Cr(VI) 和 Cr(III)，正确的样品处理过程不会改变其组成。所以，在电解池中加入 6 mL 浓磷酸、0.8 mL 1 mol/L 硫酸、1.5 mL 0.3 mol/L 硫酸高铁和约 40 mg U(VI)，用水稀释至 25 mL。加入 1 滴 20 mg/mL 重铬酸钾溶液，用 1 mA 电流滴定，以扣除底液空白。用重量法分取一定量的、质量分数为 1.03×10^{-3} 的重铬酸

钾溶液，通氩气 5 min 后进行恒电流滴定，在不同电解电流下的滴定结果列入表 1，滴定曲线示于图 3。表 1 结果表明，电解电流在 0.5~1.5 mA 时，结果准确，本实验选用 1.0 mA 电解电流。

从图 3 可以看出，电解电流大时，滴定曲线突跃点变得平滑，不利于确定滴定终点，影响结果的准确性。

2.3 通氩气时间的选择

在电解池中加入 6 mL 浓磷酸、0.8 mL 1 mol/L 硫酸、1.5 mL 0.3 mol/L 硫酸高铁和约 40 mg U(VI)，用水稀释至 25 mL。加入 1 滴 20 mg/mL 重铬酸钾溶液，用 1.0 mA 电流滴定，以扣除底液空白。用重量法分取一定量的、质量分数为 1.03×10^{-3} 的重铬酸钾溶液，改变通氩气时间后进行恒电流滴定，测定结果列入表 2。表 2 结果表明，测定前需通氩气 4 min 以上，才能除去电解液中的溶解氧。本实验采用预先通氩气 4 min。

表 1 电解电流对滴定结果的影响

Table 1 Electrolytic current effect on results

I/mA	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{add}}/\text{mg}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{mea}}/\text{mg}$	$\Delta m/\text{mg}$
0.5	0.315	0.317	0.002
1.0	0.273	0.274	0.001
1.5	0.332	0.331	-0.001
2.0	0.322	0.313	-0.009
2.5	0.328	0.309	-0.019
3.0	0.325	0.215	-0.110
4.0	0.426	0.254	-0.172

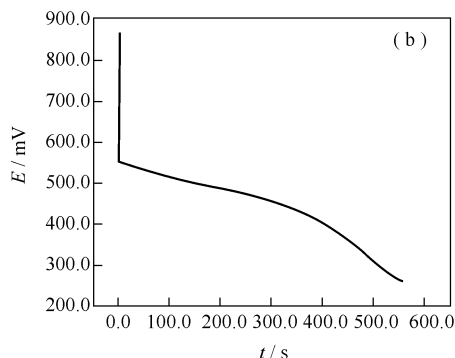
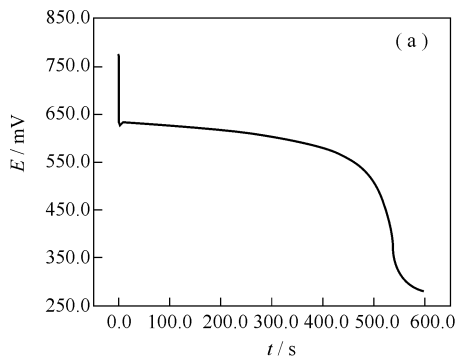


图 3 U(IV) 的恒电流滴定曲线

Fig. 3 Titration curve of U(IV) by constant current coulometric

(a)—1.0 mA; (b)—2.0 mA

表 2 通氩气时间对结果的影响

$t(\text{Ar})/\text{min}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{add}}/\text{mg}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{mea}}/\text{mg}$	$\Delta m/\text{mg}$
0	1.015	1.019	0.004
2	1.075	1.078	0.003
4	1.027	1.026	-0.001
6	1.023	1.024	0.001
10	1.025	1.023	-0.002
12	0.959	0.959	0.000
14	0.891	0.890	-0.001

2.4 样品稀释体积选择

按照 1.3 节的实验方法,样品前处理结束后,溶液中磷酸的体积分数约在 45% 左右,硫酸浓度约为 0.6 mol/L,铁离子浓度约为 0.067 mol/L。能否对其直接滴定或稀释至一定浓度后方可滴定,须通过各自酸浓度对滴定结果的影响来确定。

2.4.1 磷酸用量的影响 在电解池中加入 0.8 mL 1 mol/L 硫酸、1.5 mL 0.3 mol/L 硫酸高铁和约 40 mg U(VI),加入不同量的浓磷酸,用水稀释至 25 mL。其它步骤同 2.2 节。测定结果列入表 3。

表 3 磷酸用量对结果的影响

$V(\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{mL}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{add}}/\text{mg}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{mea}}/\text{mg}$	$\Delta m/\text{mg}$
1	1.010	—	—
3	1.050	1.051	0.001
5	1.018	1.017	-0.001
7	1.004	1.004	0.000
9	1.047	1.046	-0.001
11	0.927	0.724	-0.203
15	0.990	—	—

表 3 数据表明,磷酸用量在 3~9 mL,即磷酸的体积分数为 10%~30% 时,滴定结果准确。由图 2 可知,磷酸浓度太低,电解 $\text{Fe}(\text{II})$ 时效率不能达到 100%;磷酸的体积分数大于 30% 时,由于样品溶液粘度增大,搅拌不充分,滴定终点不明显。U(IV) 在 50% 磷酸溶液中的滴定曲线示于图 4。从图 4 看出,磷酸浓度太大时,滴定曲线已无法确定滴定终点。

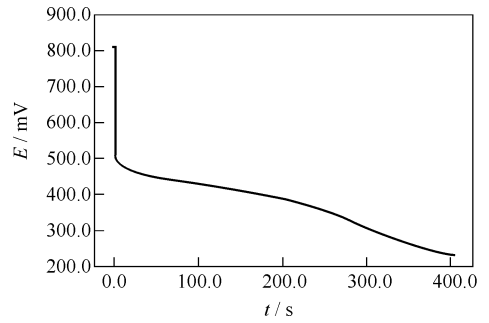


图 4 含磷酸 50% 的溶液中的电解滴定曲线
Fig. 4 Electrolytic titration curve for 50% phosphoric acid

2.4.2 硫酸用量的影响 在电解池中加入 6 mL 浓磷酸、1.5 mL 0.3 mol/L 硫酸高铁和约 40 mg U(VI),加入不同体积的 9 mol/L 硫酸,用水稀释至 25 mL。其它步骤同 2.2 节。测定结果列入表 4,滴定曲线示于图 5。表 4 表明,硫酸用量在 0~24 mL,即硫酸浓度 0~8 mol/L 时,滴定结果准确。从图 5 看出,随硫酸用量的增加,滴定终点突跃范围变小,但不影响结果的准确性。

2.4.3 硫酸高铁用量的影响 在电解池中加入 6 mL 浓磷酸、0.8 mL 1 mol/L 硫酸和约 40 mg U(VI),加入不同体积的 0.3 mol/L 硫酸高铁,用水稀释至 25 mL。其它步骤同 2.2 节。测定结果列入表 5。表 5 表明,硫酸高铁用量在 1.0~4.0 mL,即铁离子浓度为 0.024~0.120 mol/L 时,滴定结果准确。

表 4 硫酸用量对结果的影响

Table 4 Effect of amount of H_2SO_4 on results

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mL}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{add}}/\text{mg}$	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{mea}}/\text{mg}$	$\Delta m/\text{mg}$
0	0.356	0.357	0.001
1	0.355	0.356	0.001
3	0.385	0.383	-0.002
5	0.350	0.349	-0.001
10	0.286	0.286	0.000
15	0.962	0.963	0.001
24	0.130	0.128	-0.002

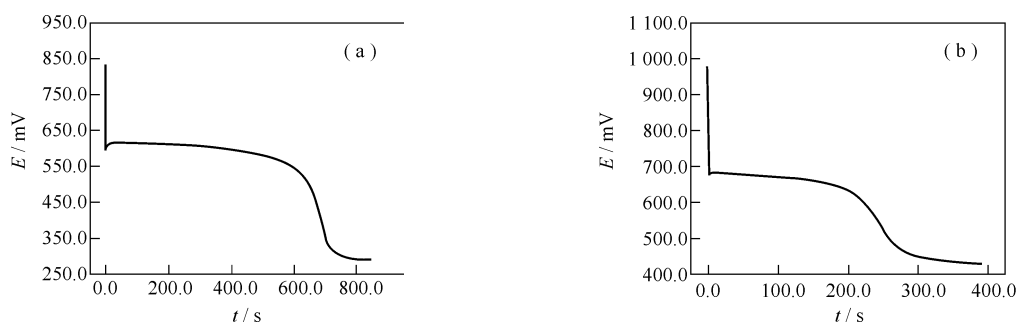


图 5 加入不同体积硫酸溶液的滴定曲线

Fig. 5 Titration curve for adding different volume sulfuric acid

(a)——5 mL 1 mol/L H_2SO_4 ; (b)——24 mL 1 mol/L H_2SO_4

表 5 硫酸高铁用量对结果的影响

Table 5 Effect of amount of $Fe_2(SO_4)_3$ on results

$V(Fe_2(SO_4)_3)/$ mL	$m(K_2Cr_2O_7)_{add}/mg$	$m(K_2Cr_2O_7)_{mea}/mg$	$\Delta m/mg$
0.5	0.976	0.951	-0.025
0.7	1.105	1.099	-0.006
1.0	1.009	1.007	-0.002
1.5	1.048	1.048	0.000
2.0	1.102	1.104	0.002
3.0	0.962	0.963	0.001
4.0	0.969	0.971	0.002

根据上述实验结果,磷酸的体积分数在 10%~30%,铁离子浓度为 0.024~0.120 mol/L,硫酸浓度在 0~8 mol/L 时,滴定结果准确。样品前处理结束后溶液中的磷酸的体积分数超过 30%,所以,需对样品进行稀释。根据样品前处理结束(氧化)后,溶液体积约为 75 mL,则稀释倍数为氧化后样品体积的 1.5~2.5 倍时,磷酸、铁离子、硫酸浓度在上述浓度范围内。

2.5 氧化剂对测定结果的影响

依照 1.3 节实验方法,加入不同体积的氧化剂溶液,测定结果列入表 6。表 6 表明,氧化剂用量在 14 mL 以下时,不影响测定结果。大于 14 mL 时,结果偏高。本工作选择氧化剂用量为 10 mL,不影响测定结果。

2.6 重铬酸钾氧化时间对滴定结果的影响

加入固体重铬酸钾后,由于重铬酸钾与 U(IV)在终点时反应变慢,以及温度对溶液重量的影响(样品氧化时曾调节溶液温度为 35~40 ℃),都将对结果产生影响,需实验确定分取样

品前的静置时间。依照 1.3 节实验方法,加入固体重铬酸钾后静置不同时间,分取样品并测定,结果列入表 7。表 7 表明,样品用重铬酸钾氧化后静置 2 h,即可反应完全,温度达到平衡,并在 24 h 内稳定。

2.7 样品分析

2.7.1 八氧化三铀样品分析 按照 1.3 节实验方法,待过量的 Fe(II)被氧化后,加入预先称好

表 6 氧化剂用量对滴定结果的影响

Table 6 Effect of amount of oxygenant on results

V/mL	$m(U)_{add}/mg$	$m(U)_{mea}/mg$	$\Delta m/mg$
10	33.351	33.355	0.004
11	33.215	33.216	0.001
12	30.514	30.510	-0.004
13	32.152	32.154	0.002
14	31.653	31.656	0.003
15	32.517	32.759	0.242
16	32.218	32.839	0.621

表 7 重铬酸钾氧化时间对结果的影响

Table 7 Effect of oxidized time on results by chromium(VI)

t/h	$m(U)_{add}/mg$	$m(U)_{mea}/mg$	$\Delta m/mg$
0	34.252	33.521	-0.731
0.5	31.515	31.054	-0.461
1	32.587	32.515	-0.072
2	32.246	32.245	-0.001
4	31.651	31.653	0.002
8	32.598	32.595	0.003
24	32.054	32.050	0.004

的固体重铬酸钾(进行浮力校正),搅动 5 min 后,转入已称重的分样瓶中,用 40~120 mL 水分数次清洗烧杯内壁,清洗液并入分样瓶中,搅动 10 min,静置 2 h 后,称量法分取约 30 g 样品于电解池中,通氩气 4 min 后,用 1 mA 恒电流进行库仑滴定。

2.7.2 分析结果计算 (1) 电解时间的计算。滴定终点时测得电位与其相应电解时间,以二阶导数法计算滴定终点时的电解时间。用电位变化对电解时间变化的二阶导数($\Delta E^2/\Delta t^2$)对电解时间作图并示于图 6。

二阶导数为零的点为化学计量点,即重铬酸钾滴定终点的时间。从图 6 可见,在 765~780 s 处电位变化最大。采用内插法计算。先找出 $\Delta E^2/\Delta t^2$ 的正值与负值,此二点之间的距离是电位变化最大部分。按式(1)计算电解时间。

$$t = 765 + 15 \times \left(\frac{12}{12 + 9.4} \right) = 773(\text{s})。 \quad (1)$$

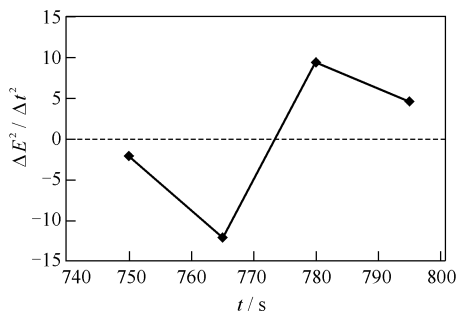


图 6 $\Delta E^2/\Delta t^2$ 与电解时间的曲线

Fig. 6 Curve for $\Delta E^2/\Delta t^2$ and electrolysis time

(2) 浮力校正。按式(2)进行浮力校正:

$$m_1 = m_2 \left[1 + \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \rho_3 \right]。 \quad (2)$$

式中, m_1 为真空条件下物质的质量, g; m_2 为空气中物质的质量, g; ρ_1 为空气中物质的密度; ρ_2 为空气中天平砝码的密度; ρ_3 为在称量物质质量的温度和压强下的空气的密度。求得八氧化三铀的浮力校正系数为 1.000 009, 重铬酸钾的浮力校正系数为 1.000 298。

(3) 纯度校正。按式(3)^[6]进行纯度校正:

$$m_c = m_v(\text{PF})。 \quad (3)$$

式中, m_c 为校正后物质的质量, g; m_v 为浮力校正后物质的质量, g; PF 为证书中给出的纯度系数, %。

(4) 铀含量的计算。按下式计算八氧化三铀

中铀的质量分数($w/\%$):

$$w(\text{U}) = \frac{2.4273}{m_1} \left(m_2 - \frac{I \cdot t \cdot M_r}{N \cdot F} \right) \times 100\%。$$

式中, m_1 为移入电解池中的八氧化三铀质量(浮力校正过的), mg; m_2 为移入电解池中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 质量(纯度和浮力校正过的), mg; M_r 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的相对分子质量, 294.184 4; 2.427 3 是重铬酸钾对天然铀的转换因子; I 为电解电流, mA; t 为电解时间, s; N 为得失电子数, $N=6$; F 为法拉第常数, $F=96484.56 \text{ C/mol}$ 。

2.7.3 分析结果 对标准物质 GBW04201 U_3O_8 进行了 6 次分析, 每次平行测定 6 个样本, 测得其铀的质量分数为 $(84.760 \pm 0.010)\%$ 。

对标准物质 GBW04205 U_3O_8 也进行了 6 次分析, 每次平行测定 6 个样本, 测得其铀的质量分数为 $(84.714 \pm 0.013)\%$ 。

对以上分析结果根据下式进行了 t 检验:

$$t = \sqrt{n} \times |\bar{x} - \mu| \div s。$$

式中, n 为测定次数; \bar{x} 为测量平均值; μ 为参考值; s 为标准偏差。

$$t_1 = \sqrt{6} \times |84.760 - 84.754| \div 0.010 = 1,$$

$$t_2 = \sqrt{6} \times |84.714 - 84.711| \div 0.013 = 0.6。$$

查表得 $t_{0.05,5} = 2.57$ 。由于 t_1, t_2 值均小于 $t_{0.05,5}$, 说明本方法测得值与标准值无显著性差异, 方法的相对标准偏差优于 0.015%, 证明该方法准确可靠。

4 结 论

本工作采用国际标准 ISO 9989:1996(E) 的样品前处理步骤, 通过选择合适的电解质溶液、电解电流等, 保证样品电解时电流效率达 100%, 终点电位突跃明显, 滴定剂的量由电解电量通过法拉第定律计算, 保证了方法的精密度和准确度。

测定了 U_3O_8 中的铀含量, 测定结果良好。对 250 mg 的 U_3O_8 样品, 本方法测得值与标准值无显著性差异, 方法相对标准偏差优于 0.015%。

由于 UO_3 样品制备过程与 U_3O_8 相同, 所以, 本方法亦可适用于 UO_3 产品中铀含量的分析。

参考文献:

- [1] ISO 9989:1996(E). Test Method for Uranium by Iron (II) Reduction in Phosphoric Acid Followed by Chromium(VI)[S]. 1996.