

二氧化铀粉末和芯块中铀的测定
硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法

GB 11841-89

Uranium dioxide powder and pellets—Determination
of uranium—Ferrous sulfate reduction-potassium
dichromate oxidation titrimetric method

本标准等效采用ISO 7097《反应堆燃料溶液和铀产品溶液中铀的测定 硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了核级二氧化铀粉末和芯块中铀的测定原理、方法的适用范围、使用的试剂和仪器设备、分析步骤、分析结果的计算和精密度。

本标准适用于核级二氧化铀粉末和芯块中铀的测定。

2 方法提要

2.1 采用减量法称取样品,小量样品用硝酸溶解、蒸干、用水溶解残渣,加入磷酸后进行测定;大量样品直接用磷酸溶解后进行测定。

2.2 在含有氨基磺酸的浓磷酸溶液中,用过量的硫酸亚铁将铀(VI)还原到铀(IV),过量的亚铁离子以钼(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铀(IV)至铀(VI),以电位法确定滴定的终点。

2.3 核级二氧化铀粉末和芯块中存在的杂质元素不干扰铀的测定。

3 试剂

所用试剂除指明者外,均为符合国家标准分析纯试剂。

3.1 氢氟酸(HF, 40%)。

3.2 硝酸(HNO₃, 65.0%~68.0%)。

3.3 磷酸(H₃PO₄, 85%)。

3.4 硫酸溶液(1+1)。

在用水冷却的情况下,边搅拌边将500 mL硫酸(H₂SO₄, 95.0%~98.0%)缓慢地加入到500 mL水中。

3.5 硫酸亚铁溶液(280 g/L)

在不断搅拌下将50 mL硫酸(H₂SO₄, 95.0%~98.0%)加入到300 mL水中,加入140 ± 1 g硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O, 不少于99.0%),搅拌至溶解,用水稀释至500 mL。此溶液容易氧化,宜现配现用。

3.6 氨基磺酸溶液(150 g/L)

将150 ± 1 g氨基磺酸(NH₂SO₃H, 不少于99.5%)溶解在1 L水中。

3.7 氧化剂溶液

将4.0 ± 0.1 g钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 不少于99.0%],溶解在400 mL水中,加入

500 mL 硝酸 (3.2) 和 100 mL 氨基磺酸溶液 (3.6), 混匀。此溶液配制后超过一周就不应再使用。

3.8 硫酸钒酰 ($\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 大于 97.0%)。

3.9 硫酸钒酰溶液 (1.25 g/L)

称取 1.25 ± 0.01 g 硫酸钒酰 (3.8) 溶解在含有 25 mL 硫酸溶液 (3.4) 的 900 mL 水中, 用水稀释至 1 L, 或用其他方法配制。此溶液配制一周后就不要再使用。

3.10 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 标准物质)。

3.11 重铬酸钾溶液

3.11.1 浓重铬酸钾溶液

称一个洗净、干燥的 1 L 容量瓶 (m_1), 称准至 0.01 g。称取约 9.81 g 重铬酸钾 (3.10) (m_2), 称准至 0.000 1 g, 用水溶解, 转移到称过的容量瓶中, 用水稀释至 1 L, 称此容量瓶及溶液的总量 (m_3), 称准至 0.01 g, 混匀。固体重铬酸钾的质量经浮力校正和纯度校正。按式 (1) 计算重铬酸钾溶液的浓度:

$$c_1 = \frac{m_2}{m_3 - m_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: c_1 —— 浓重铬酸钾溶液的重量百分浓度, %;

m_1 —— 容量瓶的质量, g;

m_2 —— 固体重铬酸钾的质量, g;

m_3 —— 容量瓶加浓重铬酸钾溶液的总质量, g。

3.11.2 稀重铬酸钾溶液

称一个洗净、干燥的 2 L 容量瓶 (m_4), 称准至 0.02 g。在一个称量瓶中称取约 150 g 浓重铬酸钾溶液 (3.11.1) (m_5), 称准至 0.001 g, 将此溶液的大部分转移到 2 L 容量瓶中, 再称此称量瓶及残留溶液的量 (m_6), 称准至 0.001 g, 用水稀释至 2 L 并称出总量 (m_7), 称准至 0.02 g, 混匀。用式 (2) 计算稀重铬酸钾溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_1 (m_5 - m_6)}{m_7 - m_4} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_1 —— 与式 (1) 相同;

c_2 —— 稀重铬酸钾溶液的重量百分浓度, %;

m_4 —— 容量瓶的质量, g;

m_5 —— 称量瓶加浓重铬酸钾溶液的总质量, g;

m_6 —— 称量瓶及残留溶液的总质量, g;

m_7 —— 容量瓶加稀重铬酸钾溶液的总质量, g。

4 仪器设备

4.1 pH计, 能读到 1 mV, 输入阻抗不小于 100 MΩ。具有同样性能的离子计或直流数字电压表均可使用。

4.2 磁力搅拌器和聚乙烯复面的搅拌子。

4.3 铂电极, 电极面积约为 0.1~1 cm², 电极的性能应处于正常状态。若发现电极响应变差, 可将电极插入含有少量重铬酸钾的沸腾硫酸 (3.2) 中清洗, 再用蒸馏水冲净, 也可以将电极放在喷灯火焰上烧至红热。

4.4 饱和甘汞电极。

4.5 称量滴定瓶 (带滴头和输液管), 容量约 40 mL。

4.6 微量注射器, 100 μL, 精度 1%。能达到此精度的微量滴定管也可使用。

4.7 天平, 最大载荷 200 g, 分度值 0.1 mg。

4.8 天平, 最大载荷 20 g, 分度值 0.01 mg。