

# 铀矿冶分析

(1979年会议资料选编)

董灵英 主编

## 内 容 简 介

本选编选入了 1979 年铀矿冶分析技术交流会议的研究报告和工作简报 共 27 篇。主要内容包  
括：（一）测定矿石、矿渣和废水中铀的分光光度法、极谱法、容量法和固体荧光法的新进展；  
（二）有机萃取剂中铀和其它元素的快速直接测定；（三）混合磷类萃取剂的组分分析。

本选编可供地质、采矿、选冶、环保工作中从事分析的人员和大专院校有关专业师生参考。

### 铀 矿 冶 分 析

(1979年会议资料选编)

董 灵 英 主 编

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

沈阳新华印刷厂印刷

(沈阳市铁西区兴顺街2段10号)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092  $1/16$ ·印张10·字数231千字

1981年11月第一版·1981年11月第一次印刷

印数001—1,400 ·统一书号：15175·327

定价：1.25元

## 前 言

1979年6月召开了第二次铀矿冶分析技术交流会。近五年来,随着生产的发展,铀矿选冶分析技术有了一定的进展:测量铀的容量法和分光光度法有了改进;固体荧光光度法测定痕量铀的精密度有了提高;建立了含铀溶液的酸度和其它离子的快速分析方法,以及有机萃取剂和树脂中的铀和一些其它元素的分析方法;研究了混合磷类萃取剂组分的新分析方法,开展了玻璃碳电极极谱法测定微量铀的工作。这些工作进展,在本选编中都得到了反映。本选编中所介绍的分析方法大都在科研和生产实践中得到了应用,比较可靠,值得推广。

为了相互学习,交流经验,我们将这次会议上的资料选编出版,供分析人员及有关人员参考。由于我们水平有限,错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

参加本选编编辑和审定工作的有董灵英(主编)、卫宏达、李广民、何宏毅和韩国光等同志。

编 者

1980年1月

# 目 录

## 研 究 报 告

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| 矿石和矿渣中六价铀的测定 .....                              | 3   |
| 玻璃碳电极-快速极谱法测定铀的研究 .....                         | 16  |
| 溶剂萃取分离-固体荧光光度法测定痕量铀 .....                       | 24  |
| 乳化剂OP-Br-PADAP分光光度法测定铀 .....                    | 33  |
| 萃取色层分离-Br-PADAP分光光度法测定矿物、岩石中微量铀 .....           | 39  |
| 含钼溶液中铀的测定 .....                                 | 46  |
| 偶氮胂Ⅲ-丙酮直接测定有机相中微量铀 .....                        | 53  |
| 磷类、胺类有机萃取剂中微量铀、钼、铁、磷、硅的分光光度测定 .....             | 58  |
| 离子交换树脂中铀、铁和钼的X射线荧光光谱测定 .....                    | 70  |
| 四氯化铀和二氧化铀中钼、铁、镍、钾和钠的原子吸收光谱测定 .....              | 77  |
| D <sub>2</sub> EHPA-TRPO-TBP煤油溶液中各组分浓度的分析 ..... | 81  |
| 混合磷类萃取剂的组分浓度分析(图解算法) .....                      | 93  |
| 用硝酸根电极差示流分析监测溶液中硝酸根 .....                       | 99  |
| 铀矿石酸性浸出液中酸度的测定 .....                            | 105 |

## 工 作 简 报

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 401型螯合树脂交换分离-偶氮胂Ⅲ分光光度法测定铀 .....      | 111 |
| 容量法测定含铀煤中的铀 .....                    | 116 |
| 偶氮胂Ⅲ直接分光光度法测定三脂肪胺中低含量铀 .....         | 119 |
| 快速灰化-容量法测定树脂中的铀 .....                | 123 |
| 用亚钛还原快速容量法测定三碳酸铀酰胺中的铀 .....          | 127 |
| TRPO萃取-Br-PADAP 分光光度法测定微量铀 .....     | 130 |
| 离子交换树脂中铀、铁、钼、硅、氟、硫酸根和磷酸根的测定 .....    | 136 |
| 微量TBP 和D <sub>2</sub> EHPA 的测定 ..... | 139 |
| 铀水冶生产中硫酸根的快速测定 .....                 | 142 |
| 快速容量法测定硝酸根 .....                     | 145 |
| 氟离子转型-硅钼蓝分光光度法测定溶液中总硅量 .....         | 149 |
| 快速容量法测定铀矿石浸出液中的硅 .....               | 152 |
| 树脂中铀含量计算方法的讨论 .....                  | 155 |

# 研 究 报 告



# 矿石和矿渣中六价铀的测定

何 力 徐莱丽

本文对矿石中铀(VI)在碳酸盐体系中的溶解行为进行了较为详细的研究,并拟定了矿石和矿渣中铀(VI)的测定方法。方法基于在 60°C 密闭条件下,矿石中的六价铀能与碳酸铵反应,生成  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  而转入溶液;矿石中不与碳酸铵反应的U(IV)、Fe(II)、Fe(III)等仍留在渣中,从而达到分离的目的。容器中的氧在加热下干扰U(VI)的测定,因它可使U(IV)氧化到U(VI),这时可加入羟胺消除氧的干扰。

本方法对矿石中U(VI)的测定范围为0.0n—0.n%,精密密度为±5%;对矿渣中U(VI)的测定范围为0.000n—0.01%,精密密度为±10%。方法简便,易于掌握,对多数样品的测定结果稳定,重现性好。

## 一、引 言

矿石中铀的价态分析,在铀水冶工艺中,对提高铀的浸出率,降低酸、碱耗量;以及在铀矿地质中对铀的成矿规律的研究等都具有很重要的意义。但长期以来,这一问题未得到较好解决,其困难在于用酸或碱溶解样品时,极难保持矿石中铀原有价态不变。因为矿石中含有大量铁和其它一些氧化、还原性物质,以及空气和溶液中存在氧,故它们在溶样过程中会与铀(VI)或铀(IV)起氧化还原反应,导致矿石中铀的原有价态改变,使测定结果不准确。

针对这一课题,国内外进行过一些研究。克拉克(Clarke)<sup>(1)</sup>将磷灰石溶解在含盐酸羟胺的1.2M盐酸中,借助盐酸羟胺来抑制铀(IV)的氧化,而又不还原铀(VI)。但该方法在处理氟磷灰石样品时,由于铀(IV)与氟生成络合物,而使铀(IV)的回收率偏低约20%。

采尔科夫尼茨卡娅(Церковницкая)<sup>(2)</sup>报道了铁氧化物混合物中铀价态的测定。文中指出,在磷酸(1:15)中,铁(II)与EDTA生成的络合物比铁(III)与EDTA生成的络合物稳定,这样可以将铀(IV)和铀(VI)转移到溶液中而保持价态不变。但该方法在加热分解样品时,要求严格控制试验条件,煮沸时间超过30分钟时EDTA会因分解而失去对铁(II)的络合作用,导致Fe(II)还原U(VI),使测定误差超过40%。

有人将矿物与氟氢酸铵熔融,使矿样中的铀(IV)与氟生成四氟化铀沉淀,通过过滤与铀(VI)的氟化物分离,然后将四氟化铀转型,直接测定铀(IV)的含量。并且指出,该方法仅适用于单矿物<sup>(3)</sup>。

在国内,有人采用在室温下以氢氟酸-硫酸混合液分解样品,用亚硝酸钠氧化样品中溶出的铁(II),而铀(IV)与氢氟酸生成的四氟化铀沉淀,过滤之后,以硼酸-硫酸混合酸溶解沉淀,最后用钒酸铵滴定铀(IV)<sup>(4)</sup>。此方法对复杂体系样品不适用。

文献[5]报道了在密闭容器中以浓磷酸-氢氟酸-碳酸钠的混合溶液在室温(25°C)下溶样,用极谱法测定铀(VI)。文献[5]认为常温封闭溶样比加热溶样结果稳定。该方法仅适用于铁(II)含量较少的矿样。

最近有人提出将矿样在含盐酸羟胺的盐酸体系中, 在室温下搅拌浸取1小时; 浸取液以7%三脂肪胺-二甲苯溶液萃取铀(VI), 使之与铀(IV)分离; 然后以0.1N 盐酸反萃取铀(VI), 用偶氮氯膦Ⅲ分光光度法测定<sup>(6)</sup>。

上述文献报道的方法中, 尚无一种适用于各种类型矿石中铀的价态分析的方法。

本工作基于在密闭条件下, 矿石和矿渣中铀(VI)与碳酸铵反应, 生成 $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 而转入溶液中, 而矿石中不与碳酸铵反应的铀(IV)、铁(II)、铁(III)等氧化、还原性物质仍留在渣中, 借此达到溶解和分离六价铀的目的。另外, 还研究了容器中的氧对测定铀(VI)的干扰及其消除方法。

## 二、仪器和试剂

### 1. 仪器

- (1) 恒温控制烘箱。
- (2) 72型分光光度计。
- (3) 聚四氟乙烯密闭坩埚如图1所示。

### 2. 试剂

(1) 5%碳酸铵-0.2%硫酸羟胺混合溶液(硫酸羟胺在使用时加入)。

(2) 2%碳酸钠溶液。

(3) 浓磷酸(含量85.0%)。

(4) 15%三氯化钛溶液。

(5) 15%亚硝酸钠溶液。

(6) 40%脲素溶液。

(7) 标准钽酸铵溶液 滴定度为0.0003 克铀/毫升和0.001克铀/毫升。

(8) 4%三烷基氧膦-环己烷溶液。

(9) 0.5% 1, 2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)-0.5%氟化钠溶液 pH 为7.8。

(10) 20%三乙醇胺缓冲溶液 pH为7.8。

(11) 0.05%2-[5-溴-2-(吡啶偶氮)]-5-二乙氨基苯酚(Br-PADAP)-乙醇溶液。

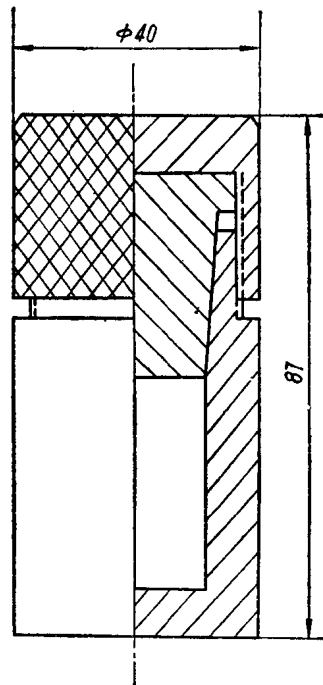


图1 聚四氟乙烯密闭坩埚

## 三、操作步骤

称取0.1—0.6克矿样〔视铀(VI)含量而定〕于聚四氟乙烯密闭坩埚中, 加入15毫升5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.2% $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液, 盖上内塞, 并拧紧外盖。摇匀后, 放入预先加热到60°C的恒温烘箱内, 溶解3小时。取出, 摇动, 冷却。根据铀(VI)含量的多或少, 而分别采取容量法或比色法测定。

### 1. 容量法

将上述冷却后的溶液过滤, 滤液接收于200毫升三角瓶内, 用2%碳酸钠溶液将坩埚中的残渣洗于漏斗中, 再洗几次滤纸上的残渣, 洗液接收在同一三角瓶内, 并使溶液的总体积



不大于50毫升。慢慢加入5—6毫升浓盐酸和15毫升浓磷酸，摇匀。逐滴加入三氯化钛溶液，至溶液呈紫色，放置冷却后，逐滴加入15%亚硝酸钠溶液，至紫色完全消退。加入5毫升左右的40%脲素，摇动三角瓶至气泡完全消失，然后以0.2%二苯胺磺酸钠和0.2%苯基邻氨基苯甲酸作指示剂，用钒酸铵标准溶液滴定至溶液出现微红色，即为终点。

## 2. 比色法

将冷却后的溶液过滤，滤液接收于120毫升分液漏斗中，用2%碳酸钠将坩埚中的残渣完全洗于漏斗上，再洗几次漏斗上的残渣，洗液接收于同一分液漏斗中，并使总体积不大于50毫升。慢慢加入7—8毫升浓硝酸，使气泡完全逸出。加入5毫升4%三烷基氧磷-环己烷溶液，萃取2分钟，分层后弃去水相。用少许水（约5毫升）洗分液漏斗壁（不摇动），弃去水相。加入10毫升0.5%CyDTA-0.5%NaF溶液反萃取2分钟，分层后，水相接收于25毫升容量瓶中。加入1滴1%酚酞溶液，用1:1氢氧化铵调到红色出现，再用1N盐酸调到红色消失。加入2毫升（pH为7.8）三乙醇胺缓冲溶液，加入7毫升丙酮，2毫升0.05%Br-PADAP-乙醇溶液，摇匀。用水稀释至刻度，放置30—40分钟，在72型分光光度计上，于波长572毫微米处，用20毫米吸收池并以试剂空白为参比测定吸光度。

以同样手续绘制0，5，10，15，20和25微克铀的工作曲线。

后面所列数据，当U(VI)含量在0.01%以上时，均为容量法结果；当U(VI)含量在0.01%以下时，均为比色法结果。

## 四、人工样品的制备

本工作主要研究铀矿石中铀(VI)溶解过程的条件。为此，我们模拟矿样，制备了下列已知固体样品。

### 1. 样-1的配制

称取100克含铀量低于0.0008%的硅酸盐矿样，加81.6毫克三氧化铀(UO<sub>3</sub>，中铀的理论值为83.22%，测得铀值为73.63%)和65.0毫克二氧化铀(UO<sub>2</sub>，中铀的理论值为88.15%，测得铀值为87.30%，测得铀(VI)为0.34%)，混匀即成。

### 2. 样-2的配制

称取50克含铀量低于0.0008%的硅酸盐矿样，加59.0毫克基准八氧化三铀，混匀即成。

### 3. 样-3的配制

称取50克含铀量低于0.0008%的硅酸盐矿样，加65.0毫克二氧化铀，混匀即成。

上述三个样品算得的总铀和六价铀值与实际测得的总铀和六价铀值均列于表1。

表1 已知样品中铀的含量

| 样品编号 | 算得总铀，% | 测得总铀，% | 算得铀(VI)，% | 测得铀(VI)，% |
|------|--------|--------|-----------|-----------|
| 样-1  | 0.119  | 0.117  | 0.061     | 0.060     |
| 样-2  | 0.100  | 0.098  | —         | 0.0010    |
| 样-3  | 0.115  | 0.116  | 0.0004    | 0.0004    |

## 五、结果与讨论

### 1. 溶样体系的选择

在用碱溶样的过程中, 曾以碳酸钠、碳酸铵或碳酸钠-碳酸铵混合溶剂, 以及不加羟胺或加羟胺作为溶样体系, 对三个已知样品分别进行溶样试验。试验中除加入上述不同溶剂外, 其它按操作步骤进行。结果列于表 2。

表 2 不同溶样体系溶样结果的比较

| 溶 样 体 系                                                                                                                                                           | 测得铀 (VI), % |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------|--------|
|                                                                                                                                                                   | 样-1         | 样-2    | 样-3    |
| 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                                                                                                               | 0.006       | 0.004  | 0.0004 |
| 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2% (NH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                      | 0.010       | 0.0007 | 0.0003 |
| 5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                                                                                                | 0.060       | 0.004  | 0.0008 |
| 5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2% (NH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                       | 0.060       | 0.001  | 0.0004 |
| 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                                                          | 0.060       | 0.005  | 0.0008 |
| 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2% (NH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.059       | 0.0009 | 0.0004 |

从表 2 可知, 只用碳酸钠溶样, 测得的六价铀结果很低, 这是由于碳酸钠碱度较高 (pH 在 12 以上), 碳酸钠中的氢氧化钠将溶出的铀 (VI) 重新沉淀为重铀酸钠所致。用碳酸铵或碳酸钠-碳酸铵都能将六价铀溶出, 测得铀 (VI) 的结果接近计算值。不加羟胺时, 比色法测得铀 (VI) 的结果比加羟胺时稍高; 用容量法测定时, 加羟胺与不加羟胺, 在 60°C 下对样-1 测定的结果无明显差别。我们选用碳酸铵-硫酸羟胺为溶样体系。

### 2. 碳酸盐溶样中氧对铀 (VI) 测定的影响

按操作步骤, 但不加羟胺, 在 105°C 密闭坩埚中, 于不同溶样时间下测得铀 (VI) 的结果列于表 3。

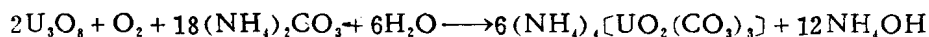
表 3 不同溶样时间下测得铀 (VI) 的结果

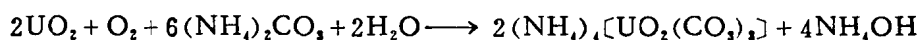
(溶样温度 105°C)

| 溶样时间, 小时    |     | 2.0    | 2.5    | 3.0    | 3.5    | 4.0    | 4.5    | 5.0   | 6.0    |
|-------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 测得铀 (VI), % | 样-2 | 0.025  | 0.042  | 0.059  | 0.075  | 0.084  | 0.087  | 0.090 | 0.097  |
|             | 样-3 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0008 | 0.0010 | 0.0014 | —     | 0.0016 |

从表 3 可以看出, 测定结果随溶样时间的增加而增高。样-2 (含 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 经溶样 6 小时, 测得的铀 (VI) 值已等于总铀量; 样-3 (含 UO<sub>2</sub>) 也随溶样时间的增加结果逐渐增高, 因而说明密闭坩埚中氧可以使四价铀氧化成六价铀, 即氧对铀 (VI) 的测定有影响。

空气和水中均含有氧, 经计算, 每毫升空气中约含有 0.31 毫克。在 25°C, 1 大气压下, 毫升碳酸钠溶液中约含有 0.007 毫克氧。本实验所用的密闭坩埚中的氧足够将四价铀氧化成六价铀, 其反应为





### 3. 氧的消除

羟胺在碱性溶液中是一种强还原剂，在密闭坩埚中，它将与容器中的氧起反应，反应为

$$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$$

多余的羟胺在碱性溶液中被分解为 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等，它们对随后的容量法或比色法测铀(VI)无影响。

按操作步骤，在加羟胺和不加羟胺下进行试验，测得已知样品中铀(VI)的结果列于表4。

表4 加羟胺和不加羟胺下铀(VI)的测定结果

| 试 验 条 件 |        | 样品编号 | 总铀, % | 加羟胺量, 毫克 | 测得铀(VI), % | 总铀中铀(VI)的含量, % |
|---------|--------|------|-------|----------|------------|----------------|
| 温度, °C  | 时间, 小时 |      |       |          |            |                |
| 105     | 2.5    | 样-1  | 0.117 | 0        | 0.062      | 52.99          |
|         |        |      |       | 30       | 0.062      | 52.99          |
|         |        | 样-2  | 0.098 | 0        | 0.042      | 42.85          |
|         |        |      |       | 30       | 0.0010     | 1.02           |
|         |        | 样-3  | 0.116 | 0        | 0.0007     | 0.60           |
|         |        |      |       | 30       | 0.0004     | 0.34           |
| 60      | 3.0    | 样-1  | 0.117 | 0        | 0.061      | 52.13          |
|         |        |      |       | 30       | 0.061      | 52.13          |
|         |        | 样-2  | 0.098 | 0        | 0.0040     | 4.08           |
|         |        |      |       | 30       | 0.0010     | 1.02           |
|         |        | 样-3  | 0.116 | 0        | 0.0008     | 0.68           |
|         |        |      |       | 30       | 0.0004     | 0.34           |

从表4看出，对样-1( $\text{UO}_3 + \text{UO}_2$ )，在两种条件(加羟胺和不加羟胺)下结果一致。这说明在碱性体系中羟胺不能把铀(VI)还原到铀(IV)，羟胺对测定铀(VI)无干扰。而对样-2( $\text{U}_3\text{O}_8$ )，在105和60°C，不加羟胺时，分别有42.85%和4.08%的铀被溶出；加羟胺时，均只有1.02%的铀被溶出。实验表明，羟胺能消除氧对测定铀(VI)的干扰。

### 4. 晶质铀矿、沥青铀矿和八氧化三铀的区别

晶质铀矿(uraninite)亦称为原生沥青铀矿(系天然 $\text{UO}_2$ ，其中含有少许 $\text{UO}_3$ )。沥青(精质)铀矿(pitchblende)即沥青铀矿，它是含氧系数不固定的铀的氧化物，一般铀氧比是在 $\text{UO}_{2.2} - \text{UO}_{2.1}$ 之间变化，故在过去有关铀化学的一些书籍和教科书中把沥青铀矿说成是 $\text{U}_3\text{O}_8$ 。

根据文献<sup>(7)</sup>介绍，对晶质铀矿样品加热处理后进行的X射线粉晶分析表明，随着样品温度的增高，四价铀逐渐氧化，其晶胞参数逐渐减小；矿物加热到700°C以上时，才开始逐渐出现 $\text{U}_3\text{O}_8$ 的晶格，直到加热到1100°C， $\text{U}_3\text{O}_8$ 的谱线得到加强和增多，但仍保留 $\text{UO}_2$ 的谱线，这是晶质铀矿的特点。而沥青铀矿被加热到200°C时，晶体结构未见变化；加热到500、600°C时，开始出现少数 $\text{U}_3\text{O}_8$ 相的谱线，晶体结构仍属 $\text{UO}_2$ 型，但晶胞体积明显缩小；加

热到700°C就完全转为 $U_3O_8$ 的谱线。

差热分析结果表明，晶质铀矿的差热曲线有两个放热峰，它可以与合成的  $UO_2$  曲线类比，被认为是 $UO_2$ 氧化成 $U_3O_8$ ， $U_3O_8$ 进一步氧化成  $U_3O_{11}$  所引起。沥青铀矿的放热峰随含氧系数增高而减弱。 $U_3O_8$  则不具有放热峰。

该文献还提出，沥青铀矿的形成温度在 25—250 °C 之间，但热液成因沥青铀矿主要是在 200°C 左右形成。而  $U_3O_8$  是在700°C以上，在空气中灼烧铀的氧化物或铀的盐类而形成的。如果在氢气、氮气、二氧化碳、氨气等还原性气氛下灼烧铀的化合物，得到的主要是  $UO_2$ 。

另外，对我国各种类型铀矿石进行的 X-射线衍射分析表明，除在高温灼烧过的煤灰中发现有少量  $U_3O_8$  存在外，在所分析过的铀矿中未曾发现含有  $U_3O_8$ ，这表明沥青铀矿不是  $U_3O_8$ 。

我们曾对某精矿（含铀50.64%，经岩矿检定确认为沥青铀矿）和  $UO_2$  样品进行X射线衍射分析，结果见图 2。将此沥青铀矿在700°C和900°C马弗炉中分别灼烧6.5小时和 2 小时，再进行X射线衍射分析，结果见图 3。

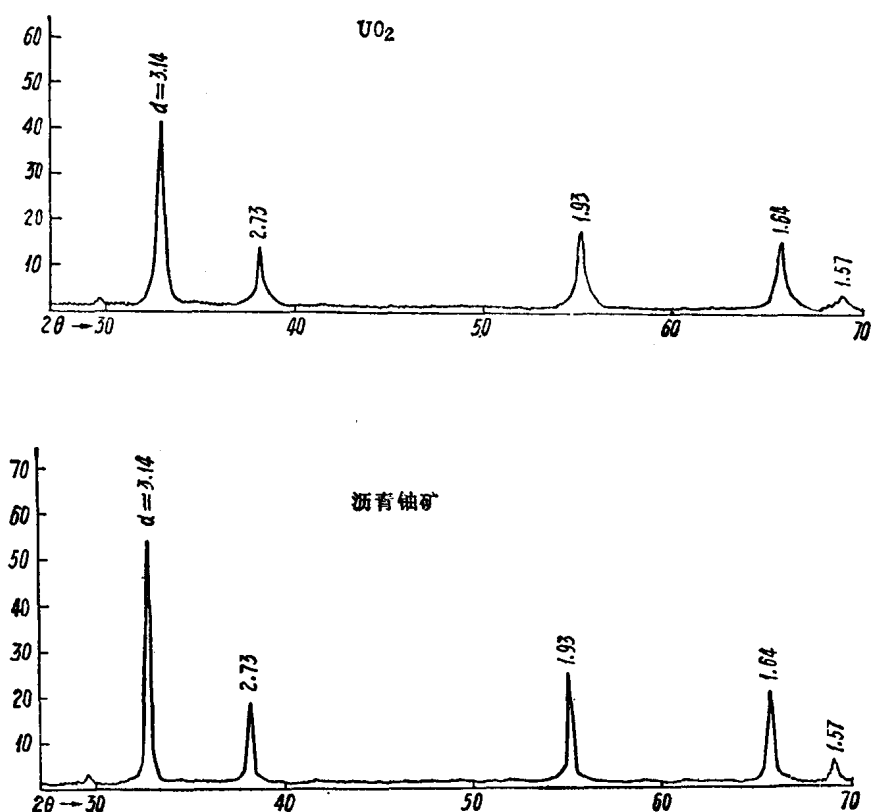


图 2  $UO_2$  和沥青铀矿 X 射线衍射图

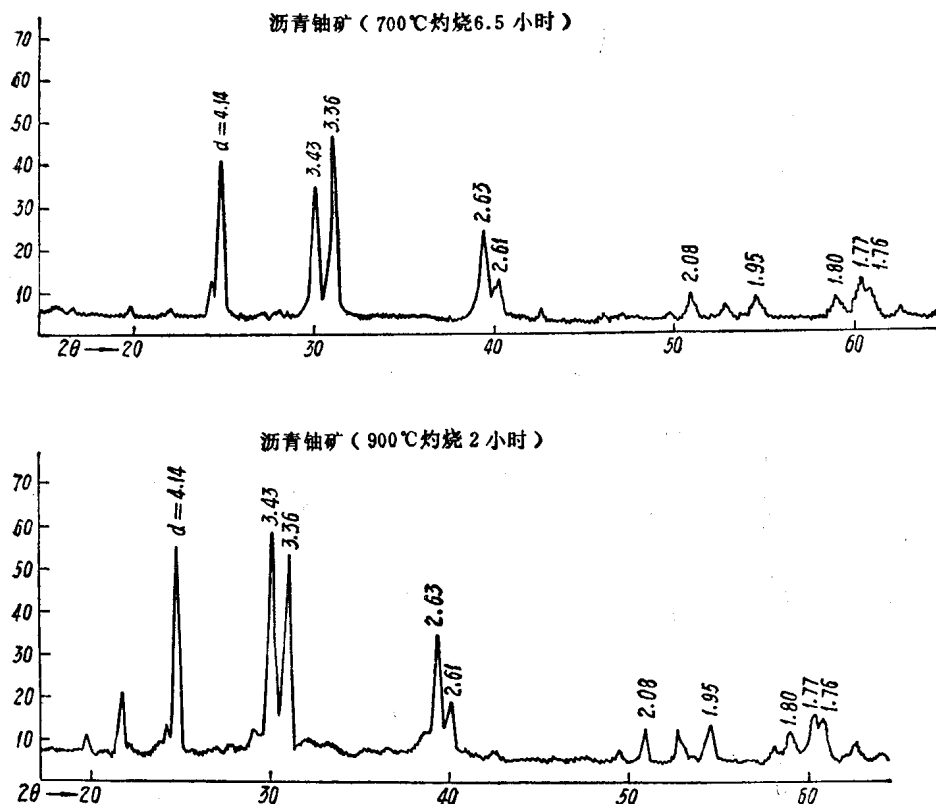


图3 在700°C和900°C灼烧过的沥青铀矿的X射线衍射图

由图2看出,该沥青铀矿的X射线衍射图与人工制备的 $\text{UO}_2$ 的X射线衍射图完全一致,而未发现 $\text{U}_3\text{O}_8$ 的X射线衍射特征图形。这证明该沥青铀矿中铀以二氧化铀形式存在。

由图3看出,该沥青铀矿在700°C灼烧6.5小时, $\text{UO}_2$ 的X射线衍射特征图形消失,出现了 $\text{U}_3\text{O}_8$ 的X射线衍射图形。该沥青铀矿在900°C灼烧2小时与在700°C灼烧6.5小时相似(图3图形与标准 $\text{U}_3\text{O}_8$ 图形有差异,是由于沥青铀矿中含有杂质元素引起的)。我们的实验结果与文献〔7〕结果一致。

文献报道和我们的实验结果均表明,晶质铀矿、沥青铀矿和 $\text{U}_3\text{O}_8$ 三者是有区别的,不能把沥青铀矿认为是 $\text{U}_3\text{O}_8$ ,晶质铀矿比沥青铀矿稳定,不易被氧化。

##### 5. 关于八氧化三铀的组成

一般化学分析工作者在用浓磷酸测定 $\text{U}_3\text{O}_8$ 中四价铀时,所得结果是总铀的33.3%,因此就认为 $\text{U}_3\text{O}_8$ 是由2个分子的 $\text{UO}_3$ 和1个分子的 $\text{UO}_2$ 所组成,有时也把它写成 $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$ ,过去人们常把它作为铀价态分析的标准。事实上这种认识是不正确的,理由如下:

(1)  $\text{U}_3\text{O}_8$ 的X射线衍射分析结果表明,它属于单斜晶系或六角晶系,有它的特征X射线衍射图,其中未发现 $\text{UO}_2$ 或 $\text{UO}_3$ 的特征谱线。

(2) 称取0.1克 $\text{U}_3\text{O}_8$ 于密闭坩埚中,在105°C,用15% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -2%( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{CO}_3$ 溶解,溶解时间从2.5—56小时(56小时溶出铀约38.4%),不溶物过滤后用水洗至中性,干后进行X射线衍射分析。溶解2.5和56小时的 $\text{U}_3\text{O}_8$ 的结果见图4。

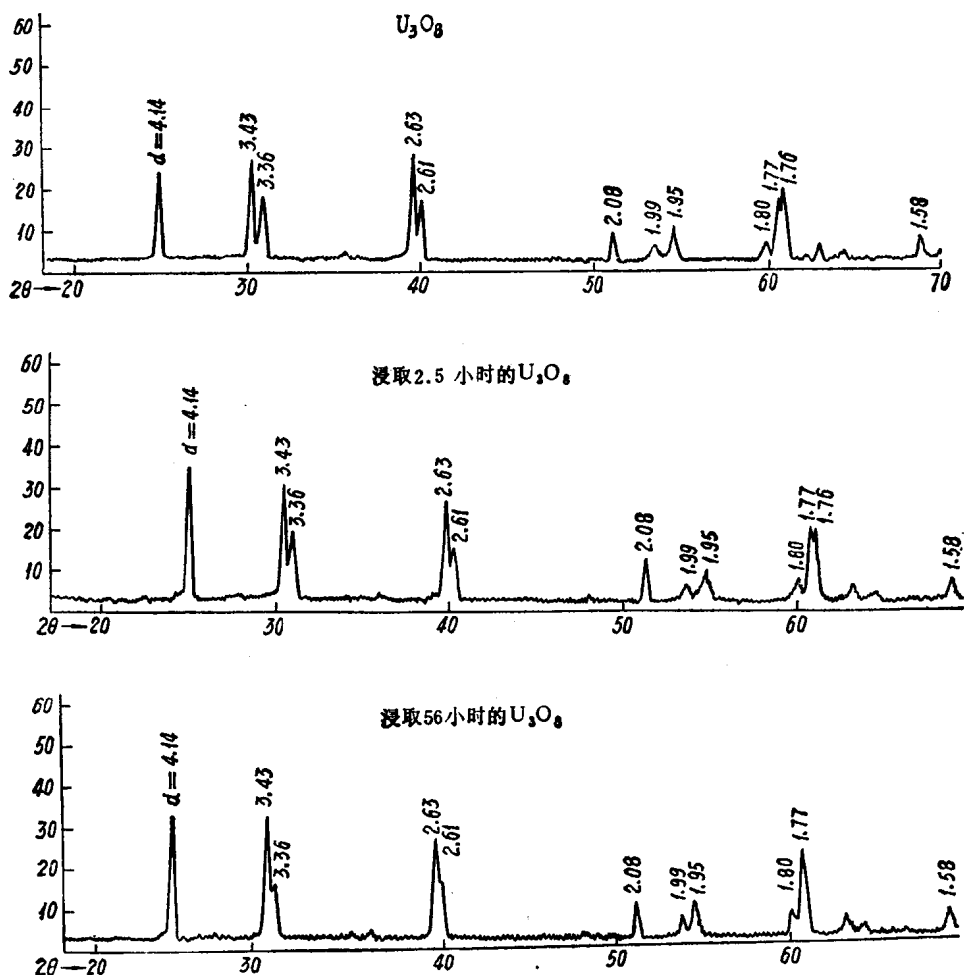


图4  $U_3O_8$  溶解2.5和56小时后的X射线衍射图

由图4看出,不溶物的衍射图与原 $U_3O_8$ 衍射图一样,说明不溶物仍是 $U_3O_8$ ,而未出现 $UO_2$ 的特征谱线。

(3) 如果 $U_3O_8$ 是由 $UO_2 \cdot 2UO_3$ 所组成,那么,用5%  $(NH_4)_2CO_3$ -0.2%  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ 溶解时,应将其中的 $UO_3$ 溶出,但所得结果无 $UO_3$ 溶出。说明这种假定与事实不符。

根据上述理由,我们认为 $U_3O_8$ 是具有一定晶体结构的一种化合物,不能简单地认为它是由1个分子 $UO_2$ 和2个分子 $UO_3$ 所组成的混合物,不能把它作为铀价态分析的标准。

早期有人从磁感性 (Магнитная Восприимчивость) 测定的结果得出结论, $U_3O_8$ 中含有 $U^{3+}$ ,而无 $U^{4+}$ ,所以可以用 $U_2O_5 \cdot UO_3$ 表示 $U_3O_8$ 的组成。在没有空气的浓硫酸(或浓磷酸)中溶解 $U_3O_8$ , $U^{3+}$ 发生歧化反应,生成一个 $U^{6+}$ 和1个 $U^{4+}$  (8)。



这虽能很好地对测得U(IV)是总铀的33.3%进行解释,但与X射线衍射和我们的实验结果仍是矛盾的。

## 6. 溶样温度的影响

按操作步骤溶样，在改变溶样温度下测定已知样品和矿样中铀(VI)的含量，其结果如图5所示。

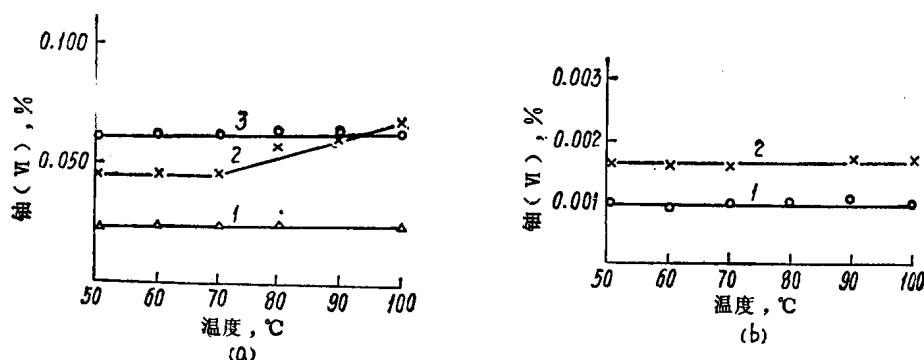


图5 溶样温度对测定铀(VI)含量的影响

(a) 容量法结果

(b) 比色法结果

1——矿-1-原； 2——矿-2-标； 3——样-1。  
1——样-2； 2——矿-2-混渣。

图5表明，样-1、样-2、矿-1-原和矿-2-混渣在50—100°C测得铀(VI)无变化，而矿-2-标在50—70°C测得铀(VI)无变化，温度高于70°C，测得的铀(VI)随温度增高而逐渐增大。本方法选用60°C为溶样温度。

## 7. 溶样时间的影响

按操作步骤溶样，在改变溶样时间下测定已知样品和矿样中铀(VI)的含量，结果亦于图6。

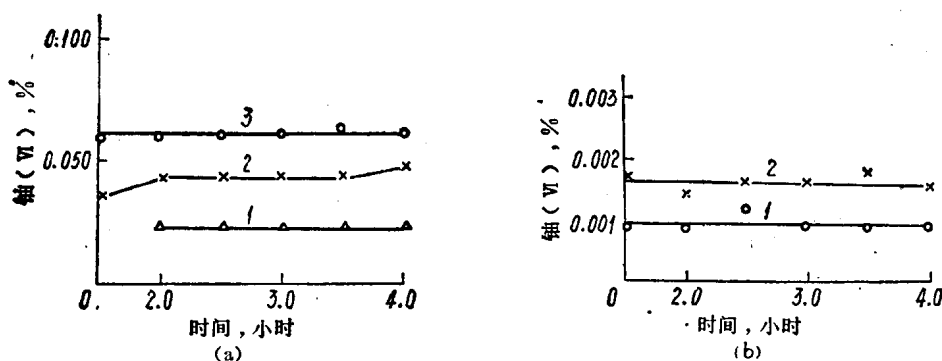


图6 不同溶样时间的影响

(a) 容量法结果

(b) 比色法结果

1——矿-1-原； 2——矿-2-标； 3——样-1。  
1——样-2； 2——矿-2-混渣。

由图6看出，样-1、样-2、矿-1-原和矿-2-混渣在溶样时间为1.5—4.0小时，测得的铀(VI)无变化。而对矿-2-标，溶样时间小于2小时，测得的铀(VI)，结果偏低，在2.0—3.5小时，结果无改变，多于3.5小时，结果稍偏高。本工作选用溶样时间为3.0小时。

### 8. 碳酸铵浓度的选择

在15毫升溶剂中，只改变碳酸铵浓度，其它同操作步骤，结果见图7。

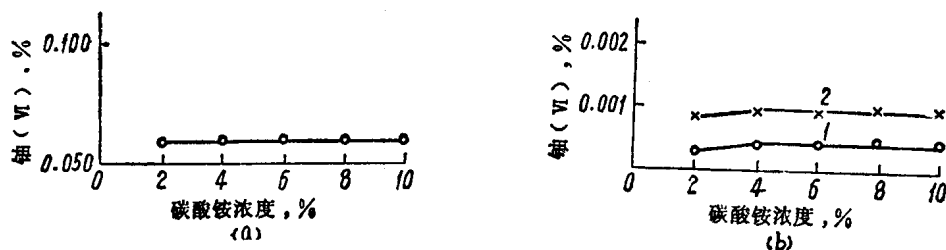


图7 碳酸铵浓度的影响

(a) 容量法结果

(b) 比色法结果

样-1。

1——样-3；

2——样-2。

由图7可见，碳酸铵浓度为4—10%时，对测定铈(VI)无明显影响，故选用碳酸铵浓度为5%。

### 9. 硫酸羟胺浓度的影响

在15毫升溶剂中，固定碳酸铵浓度为5%，改变硫酸羟胺浓度，其它同操作步骤，结果见图8。

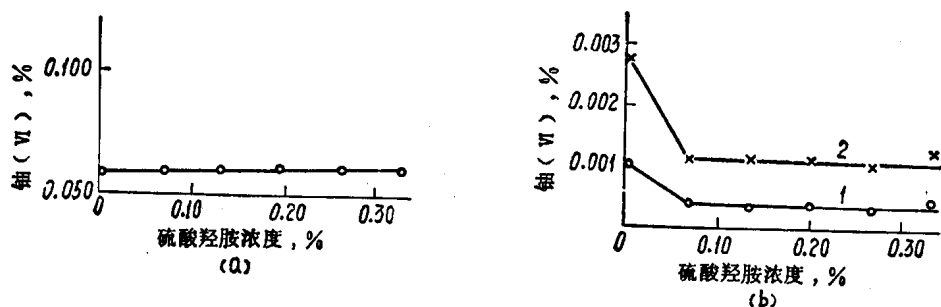


图8 硫酸羟胺浓度的影响

(a) 容量法结果

(b) 比色法结果

样-1。

1——样-3；

2——样-2。

由图8可见，硫酸羟胺浓度为0.066—0.33%时，对测定铈(VI)无影响，故选用硫酸羟胺浓度为0.2%。

### 10. 溶剂用量的影响

固定碳酸铵浓度为5%和硫酸羟胺浓度为0.2%，仅改变溶剂体积，其它同操作步骤，其结果如图9所示。



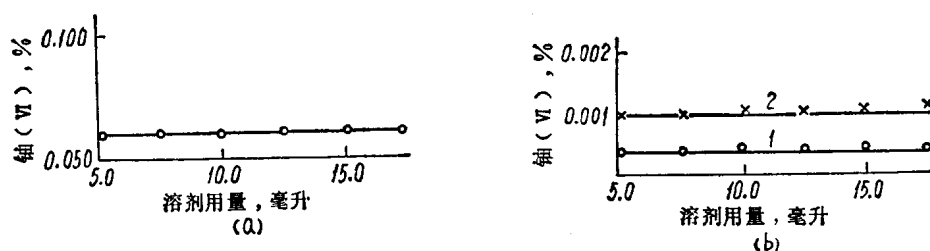


图9 溶剂用量的影响

(a) 容量法结果

(b) 比色法结果

样-1。

1——样-3；

2——样-2。

从图9可知，溶剂体积从5毫升到完全充满，对测定铈(VI)无影响。本实验选用溶剂体积为15毫升。

### 11. 各变价元素对溶解铈(VI)的影响

我们主要研究溶样过程中变价元素对矿样中铈(VI)和铈(IV)的影响，因而干扰元素必须以适当形式加入。为了尽量符合矿样中元素的存在形式，我们选用各变价元素的精矿为加入形式，其它条件同操作步骤，结果列于表5。

表5 变价元素对溶解铈(VI)的影响

| 加入元素                           | 加入形式 | 元素加入量, 毫克 | 对样-1测得铈(VI), % | 元素加入量, 毫克 | 对样-3测得铈(VI), % |
|--------------------------------|------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| 总铁                             | 铁精矿  | 187       | 0.060          | 187       | 0.00043        |
| TiO <sub>2</sub>               | 承德铁矿 | 53        | 0.059          | 17        | 0.00033        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |      | 1.4       |                | 0.45      |                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 铬矿   | 44        | 0.063          | 3.6       | 0.00043        |
| Cu                             | 铜精矿  | 6         | 0.060          | 6         | 0.00043        |
| Mo                             | 辉钼矿  | 28        | 0.059          | 17        | 0.00043        |
| S                              |      | 20        |                | 12        |                |
| Mn                             | 锰矿   | 35        | 0.061          | 3.6       | 0.00043        |
| Fe                             | 黄铁矿  | 46        | 0.063          | 46        | 0.00040        |
| S                              |      | 53        |                | 53        |                |

从表5可见，在碳酸铵和硫酸羟胺体系中，铁、铬、锰等元素不被溶出，对铈(VI)的测定无干扰。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>小于1.4毫克时，对容量法测定铈(VI)无干扰，小于0.45毫克时，对比色法测定铈(VI)无明显影响。

### 12. 样品测定的精密度

对不同原矿和矿渣进行精密度试验，结果列于表6。