

铀 的 分 析 化 学

董 灵 英 主 编
陈 国 珍 校 阅

内 容 简 介

本书是由27位富有实践经验的科技人员编写的,比较系统地论述了铀的分离、分析方法和铀及其化合物的性质。全书共22章,主要内容包括:铀及其化合物的性质,样品的预处理,标准物质的制备和定值;铀的各种分离方法;铀的重量分析法、容量分析法、荧光分析法、分光光度分析法、电化学分析法、放射分析法、放射化分析法、X射线谱分析法、质谱分析法、发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法及气相色谱分析法等;简介了铀的自动分析、非破坏性分析和流线分析;概述了铀及其化合物中主要杂质元素的常用分析方法。各章列举了有参考价值的国内外文献。内容比较丰富,具有实用价值。

本书可供从事分析、化学化工、选冶地质、三废治理和环境监测的科技人员以及高等院校、中专学校有关专业师生参考。

铀 的 分 析 化 学

董灵英 主编

陈国珍 校阅

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

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28 1/2·字数 678 千字

1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷

印数001—3,000 统一书号 15175 352

定价:3.45元

目 录

前 言	
第 一 章 铀及其化合物的性质	1
一、铀在自然界的存在	1
(一) 原生铀矿物	1
(二) 次生铀矿物	1
二、金属铀的物理性质	2
三、铀及其主要化合物的制备和化学性质	3
(一) 金属铀	3
(二) 重铀酸铵	4
(三) 铀的氧化物	5
1. UC_2 、 UO_3 和 U_3O_8 的制备	5
2. UO_2 、 UO_3 和 U_3O_8 的性质	5
(四) 铀的卤化物	6
1. 铀的氟化物	6
2. 铀的氯化物、溴化物和碘化物	8
3. 卤化铀酰	9
(五) 其它铀化合物	9
四、铀的水溶液化学	9
(一) 铀在水溶液中的价态	9
(二) 铀的水解反应	10
1. U^{4+} 的水解	10
2. UO_2^{2+} 的水解	11
(三) 铀的络合物	12
1. UO_2^{2+} 与 U^{4+} 离子的配位	12
2. 铀的络合物的形成	13
(1) 铀酰离子的络合物	13
(2) U^{4+} 离子的络合物	16
(四) 铀的螯合物	17
1. 水溶性螯合物	17
2. 有色螯合物	17
3. 难溶性螯合物	18
五、铀的核性质	18
六、铀的定性分析	21
(一) 用化学反应鉴定铀	21
1. 用亚铁氰化钾 $[K_4Fe(CN)_6]$ 鉴定铀	21
2. 用氯磷偶氮Ⅲ铀试纸鉴定铀	21
3. 用磷酸盐鉴定铀	22

4. 用熔剂熔融法鉴定铀	22
(1) 硼砂熔珠法	22
(2) 次磷酸铵法	22
5. 用荧光素鉴定铀	22
(二) 在显微镜下鉴定铀	22
1. 碳酸铀酰铵晶体	22
2. 苯甲酸铀酰	22
(三) 紫外线荧光法鉴定铀	23
(四) 发射光谱法鉴定铀	23
参考文献	23
第二章 样品的预处理和标准样品的制备、定值	25
一、金属铀和铀化合物的取样方法	25
(一) 固体铀化合物的取样方法	25
1. 单式探针	25
2. 复式探针	25
3. 螺旋形探针	25
(二) 金属铀锭的取样方法	25
(三) 气态六氟化铀的取样方法	26
二、样品的制备	26
(一) 重铀酸铵、二氧化铀、四氟化铀和三碳酸铀酰铵的取样加工程序	26
(二) 金属铀样品的处理	27
(三) 气态六氟化铀样品的处理	27
三、试样的溶解方法	27
(一) 铀矿石及其浸出渣的溶解	28
(二) 几种主要的铀化合物的溶解	28
1. 氧化物	28
(1) U_3O_8	28
(2) UO_2	28
2. 氟化物	28
(1) UF_4	28
(2) UF_6	29
(三) 金属铀和铀合金的溶解	29
1. 金属铀	29
2. 铀合金	29
(四) 含铀有机样品的溶解	31
四、标准样品的制备和定值	31
(一) 含铀矿石的标准样品	32
(二) 铀的基准物质——化学计量的八氧化三铀	33
(三) 几种铀化合物中杂质的参考样品	35

(四) 铀同位素的标准样品和基准样品	36
参考文献	36
第 三 章 铀的萃取分离	38
一、引言	38
二、基 于 氧 键 结 合 的 分 子 化 合 物 的 萃 取 体 系	39
(一) 醚、酮、酯和醇	40
(二) 含磷有机化合物	42
(三) 含硫、氮、砷的有机化合物	49
三、基于络阴离子缔合物的萃取体系	50
(一) 胺类化合物	50
(二) 其它三元离子缔合物体系	52
四、基于螯合物形成的萃取体系	52
(一) β -二酮类化合物	53
(二) 铜铁试剂及其类似化合物	53
(三) 8-羟基喹啉及其类似化合物	54
(四) 二乙基二硫代氨基甲酸盐及其类似化合物	54
(五) 其它螯合试剂	54
五、其它萃取剂	55
参考文献	59
第 四 章 铀的离子交换分离	62
一、引言	62
二、阴离子交换分离技术	65
(一) 氯化物络合物	65
(二) 硫酸盐络合物	66
(三) 硝酸盐络合物	66
(四) 其它阴离子络合物	66
三、阳离子交换分离技术	67
(一) 络合剂存在下的选择性吸附	68
(二) 选择性淋洗剂的应用	68
四、混合溶剂中的离子交换分离	69
五、络合型树脂的应用	71
(一) 磷酸型树脂	71
(二) 聚甲亚胺(西弗碱)型树脂	73
(三) 偶氮化合物型树脂	74
(四) 氮羧型树脂	75
(五) 其它类型的络合型树脂	76
六、无机离子交换剂	77
参考文献	78
第 五 章 铀的萃取色层分离	81

一、引言	81
二、萃取色层法的原理	82
三、萃取色层的操作技术	84
(一) 纸上萃取色层法	84
(二) 柱上萃取色层法	85
1. 固定相的选择	85
2. 稀释剂的使用	87
3. 柱色层中支持体的选择和预处理	87
4. 萃取剂的涂敷	89
5. 色层柱的填充	89
6. 色层柱参数	90
7. 萃取色层的操作方法	90
8. 淋洗分离操作	91
四、萃取色层法的应用	92
(一) 铀分析的应用实例	92
1. 矿石中微量铀的萃取色层分离分光光度分析或光电荧光光度分析	92
2. 合金中铀的分析	93
3. 辐照钍元件后处理工艺溶液中微量铀的萃取色层分离和分光光度分析	93
(二) 铀中杂质分析应用实例	93
1. 铀中杂质的萃取色层分离化学光谱分析	93
2. 萃取色层分离分光光度法测定硝酸铀酰中钨、钼、钒	94
3. 萃取色层分离原子吸收分光光度法测定金属铀中微量铁、镍	94
(三) 铀与钍、镤的萃取色层分离	94
五、结束语	95
参考文献	99
第 六 章 铀的其它分离方法	103
一、沉淀法和共沉淀法	103
(一) 沉淀法	103
1. 碳酸盐法	103
2. 过氧化氢法	104
3. 氢氧化铵法	104
4. U^{4+} 的沉淀分离法	104
(二) 共沉淀法	105
1. 以 $Fe(OH)_3$ 为共沉淀剂	105
2. 以其它氢氧化物为共沉淀剂	105
3. 以磷酸盐为共沉淀剂	106
4. 以氟化物和其它无机化合物为共沉淀剂	106
5. 以有机化合物为共沉淀剂	106
二、吸附法	107

三、电解法	108
四、基于挥发性的分离方法	108
参考文献	109
第 七 章 铀的重量分析法	110
一、引言	110
二、主要无机沉淀剂	111
(一) 用氢氧化铵沉淀铀	111
(二) 用过氧化氢沉淀铀	112
(三) 用磷酸盐沉淀铀	112
(四) 用六氨合钴硝酸盐沉淀铀	112
三、主要的有机沉淀剂	113
(一) 用铜铁试剂沉淀铀	113
(二) 用8-羟基喹啉沉淀铀	113
(三) 用N-苯甲酰-N-苯基脒(PBHA)沉淀铀	113
(四) 用 α -亚硝基- β -萘酚沉淀铀	114
(五) 用2-羧基吡啶-N-氧沉淀铀	114
(六) 用吡啶-2-醛肟或6-甲基吡啶-2-醛肟沉淀铀	114
(七) 用苯酰乙酰替苯胺沉淀铀	115
(八) 用2,6-二羧基吡啶沉淀铀	115
参考文献	116
第 八 章 铀的容量分析法	117
一、引言	117
二、氧化还原滴定	118
(一) 还原剂滴定法	118
1. 用氯化亚铬滴定铀	118
2. 用三氯化钛滴定铀	119
3. 用其它还原剂滴定铀	119
(二) 氧化剂滴定法	119
1. 高锰酸钾滴定法	119
2. 高铁盐滴定法	121
3. 重铬酸钾滴定法	121
4. 高铈盐滴定法	123
5. 钒酸盐滴定法	123
(1) 亚钛-钒酸铵容量法	124
(2) 亚铁-钒酸铵容量法	126
(3) 亚锡-钒酸铵容量法	126
(三) 四价铀和六价铀的测定	126
1. 四氟化铀中二氧化铀和氟化铀酰的测定	126
2. 四氟化铀和二氧化铀中四价铀和总铀的测定	127

3. 矿石中四价铀和六价铀的测定	127
三、络合滴定	128
参考文献	129
第 九 章 铀的荧光分析法	132
一、引言	132
二、固体荧光法	133
(一) 基本原理	133
(二) 试剂与仪器设备	134
1. 熔剂	134
2. 熔融设备	134
(1) 熔珠法	134
(2) 熔片法	134
3. 固体荧光光度计	135
(三) 影响测定的因素	136
1. 熔融的时间和温度	136
2. 熔融气氛	136
3. 冷却	137
(四) 干扰物质及其影响的消除	137
1. 稀释法	138
2. 标准加入法	138
(五) 铀的预分离	138
1. 离子交换法	138
2. 萃取色层法	139
3. 汞阴极电解分离法	139
4. 活性炭吸附法	139
5. 溶剂萃取法	139
(六) 样品分析	139
1. 仪器与试剂	139
2. 标准曲线的绘制	140
3. 分析步骤	140
4. 铂盘处理	140
三、液体荧光法	140
(一) 基本原理	140
(二) 影响测定的因素	141
1. 溶液浓度对荧光强度的影响	141
2. 溶剂对荧光强度的影响	141
3. 温度对荧光强度的影响	142
4. 溶液酸度对荧光强度的影响	142
5. 激发光强度对荧光强度的影响	142

(三) 液体荧光计	142
(四) 铀的液体荧光测定	142
(五) 激光诱发磷光技术及其应用	143
四、结束语	143
参考文献	144
第 十 章 铀的分光光度分析法	145
一、引言	145
二、基本原理	145
(一) 单波长分光光度测定	145
(二) 双波长分光光度测定	146
三、不加显色剂直接测定溶液中的铀 (V1)	147
四、用无机分析试剂测定铀	148
(一) 过氧化氢	148
(二) 硫氰酸盐	148
(三) 亚铁氰化钾和高铁氰化钾	148
五、用有机分析试剂测定铀	149
(一) β -二酮类	149
(二) 有机酸类	151
(三) 8-羟基喹啉类	151
(四) 变色酸偶氮染料类	154
1. 偶氮胂 I	154
2. 偶氮胂 III	158
3. 偶氮氯膦 III	161
(五) 吡啶偶氮染料类	162
(六) 噻唑偶氮染料类	166
(七) 其它偶氮染料	168
(八) 三苯甲烷染料	171
(九) 三元络合物	171
1. UO_2^{2+} -苯甲酸-阳离子碱性染料	171
2. UO_2^{2+} -季铵盐-阴离子酸性染料	174
3. 其它三元络合物	177
(十) 其它有机分析试剂	180
参考文献	181
第 十 一 章 铀的电化学分析法	187
一、引言	187
二、极谱分析法	187
(一) 基本原理	187
(二) 铀的极谱分析	189
1. 无机酸和无机酸盐做支持电解质	189

2. 有机酸和有机酸盐做支持电解质	189
(1) 矿渣中铀的测定	190
(2) 废水中铀的测定	190
3. 在碱性介质中铀的极谱测定	190
4. 非水介质中铀的极谱测定	192
5. 固体电极	193
(1) 贵金属电极	193
(2) 汞膜电极	193
(3) 碳电极	193
(三) 展望	195
三、电量分析法	196
(一) 铀的库仑滴定	197
(二) 铀的控制电势电量分析法	199
四、电势滴定与其它电化学滴定法	201
五、用于测定铀的离子选择性电极	202
参考文献	204
第十二章 铀的X射线谱分析法	208
一、引言	208
二、X射线和X射线谱分析	209
(一) X射线	209
(二) X射线发射谱	209
(三) X射线吸收谱	210
(四) X射线谱分析	211
三、X射线吸收谱分析	212
四、X射线荧光分析	212
(一) 基体效应	213
1. 基体组分效应	213
2. 粒度效应	214
3. 表面效应	214
(二) 波长色散仪器条件的选择	214
1. 光源	214
2. 分光计	215
3. 探测器	216
(三) X射线荧光定量分析方法	216
1. 外标法	217
2. 内标法	217
3. 散射线标准法	218
4. 增量法	218
5. 试样的制备方法	219

(1) 稀释法	219
(2) 熔融法	219
(3) 薄样法	219
(4) 沉淀浓缩法	219
(5) 离子交换收集法	219
五、能量色散 X 射线荧光分析	220
(一) 激发源	220
1. 低功率 X 射线管	220
2. 大功率 X 射线管	221
3. 同位素放射源	221
(二) 能量色散方法	222
1. 能量识别探测器	222
2. 选择激发	223
3. 选择过滤	224
(三) 仪器	225
1. 多元素同时测定仪——Si(Li) X 荧光能谱仪	225
2. 单元素测定仪	225
(四) 分析方法和应用	225
(五) 存在的问题	227
(六) 改进最低探测限的途径	227
1. 激发	228
(1) 散射偏振 X 射线源	228
(2) 衍射偏振 X 射线源	229
(3) 全反射光学几何	229
(4) 脉冲式 X 射线源	229
2. 色散	229
参考文献	230
第十三章 铀的放射分析法	235
一、引言	235
二、 α 计数法和 α 能谱法	235
(一) 基本原理	235
(二) 仪器设备	237
(三) 样品制备	238
(四) 应用举例	239
1. 后处理工艺溶液中 ^{233}U 和 ^{232}U 的测定	239
2. 工艺过程溶液、废水和天然水中铀的测定	239
3. 矿石和尾矿中铀同位素的测定	241
4. 环境样品中铀的测定	241
5. 尿中铀的测定	241

第十四章 铀的放射化分析法	269
一、引言	269
二、中子活化分析	270
(一) 基本原理和主要仪器设备	270
(二) 各种物质中痕量铀的活化分析	271
(三) 铀同位素组成的测定	274
三、缓发中子法	279
(一) 基本原理	279
(二) 实验装置	280
(三) 应用举例	281
1. 测定物质中的铀	281
2. 测定铀和钍混合样品中铀和钍的含量	281
3. 测定铀同位素组成	282
4. 可裂变物质的非破坏性分析	282
5. 野外钻孔中直接测定铀	282
四、裂变径迹法	282
(一) 外探测器法	282
1. 干法	282
2. 湿法	283
(二) 自身探测器法	283
参考文献	286
第十五章 铀的质谱分析法	288
一、引言	288
二、质谱分析的基本原理	288
三、铀同位素的质谱分析	290
(一) 电子轰击离子源六氟化铀气体同位素质谱分析	290
1. 进样系统	290
2. 离子源	291
3. 磁分析器	295
4. 接收系统	296
(二) 表面电离离子源固体铀同位素的质谱分析	298
1. 离子源的工作原理	299
2. 涂样与进样机构	301
3. 磁分析器	302
4. 接收系统	302
(三) 样品制备	304
1. 用于质谱分析的少量六氟化铀样品的制备	304
2. 用于表面电离离子源的样品的制备	306
(四) 测量方法	306

1. 绝对测量法	306
2. 相对测量法	307
四、质谱同位素稀释法测定铀	308
(一) 基本原理和特点	308
1. 基本原理	308
2. 方法的灵敏度	310
3. 方法的准确度	312
(二) 痕量铀的测定	312
1. 概况	312
2. 样品的采集和处理	314
(1) 样品采集	314
(2) 稀释剂的制备	314
(3) 样品分解	314
(4) 稀释剂的加入	314
(5) 化学分离	315
3. 提高测定铀的灵敏度的方法	315
(1) 苯蒸气处理法	316
(2) 石墨沉积法	316
(3) 氢、氧气处理法	316
(4) 其它方法	316
4. 误差的来源	316
(1) 系统误差	316
(2) 偶然误差	317
参考文献	317
第十六章 铀的发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法和气相色谱分析法	319
一、引言	319
二、铀的发射光谱分析	319
(一) 基本原理	319
(二) 发射光谱法测定矿石中的铀	320
(三) 发射光谱法测定铀同位素	320
三、铀的原子吸收光谱分析	322
(一) 基本原理	322
(二) 原子吸收光谱法测定铀	323
1. 直接测定法	323
2. 间接测定法	324
(三) 铀的同位素分析	324
1. 仪器设备	324
2. 基本原理	326
3. ^{238}U 和 ^{235}U 的测定	326

四、铀的气相色谱分析	328
(一) 铀的氯化物的气相色谱分析	328
(二) 铀的氯化物的气相色谱分析	331
(三) 铀的 β -二酮螯合物的气相色谱分析	331
参考文献	333
第十七章 铀的自动分析、非破坏性分析和流线分析	335
一、引言	335
二、铀的自动分析	336
(一) 自动活化分析法	336
(二) 自动滴定法	338
(三) 自动比色和分光光度法	339
1. 分立样品式自动分光光度计	339
2. 连续流动式比色计和分光光度计	340
(四) 自动 X 射线荧光分析法	342
(五) 其它自动分析方法	343
三、铀的非破坏性分析	344
(一) 无源 γ 射线检测法	344
(二) 无源中子检测法	348
(三) 有源中子探测法	348
1. 瞬发中子测定法	349
2. 缓发中子测定法	349
3. 缓发 γ 射线测定法	350
(四) 其它方法	350
(五) NDA 法的应用现状和发展方向	351
四、铀的流线分析	353
(一) γ 能谱法和 X 射线能谱法	356
(二) γ 吸收法	357
(三) 非色散 X 射线荧光分析法	357
(四) 密度-电导联合测定法	360
(五) 超声波声速法	361
1. 基本原理	361
2. 仪器设备	361
(1) 超声发送器	361
(2) 超声波声速仪	362
3. 应用	362
(六) 其它方法	363
五、电子计算机在铀分析中的应用	363
(一) 数据处理	363
(二) 实现分析自动化	363

(三) 监督质量控制	364
参考文献	365
第十八章 发射光谱分析法测定铀及其化合物中的杂质	369
一、引言	369
二、载体分馏法	371
(一) 分馏现象和载体分馏法	371
(二) 载体作用	372
(三) 载体分馏法测定铀中杂质的进展	373
1. 载体物质和 UF_4 、 UF_6 产物中杂质的分析	373
2. 检测系统和数据处理自动化	374
3. 载体分馏法的检测下限	375
三、蒸发法	376
(一) 蒸发仪	376
(二) 蒸发法的基本步骤和特点	377
(三) 载体分馏法和蒸发法的比较	378
四、化学光谱法	378
(一) 化学分离方法	379
1. 沉淀法	379
2. 萃取法	380
3. 离子交换色层法	380
4. 纤维色层法	381
5. 萃取色层法	381
(二) 杂质浓缩物的光谱分析法	382
1. 铜极火花法	382
2. 石墨交流电弧法	383
3. 石墨火花法	383
4. 粉末法	383
5. 铁熔法	384
6. 旋转电极法	384
7. 高频等离子体光源激发法	384
五、空心阴极光源法测定铀中卤族元素和硫	385
(一) 实验设备和实验条件	386
1. 真空系统	386
2. 放电管与空心阴极	386
3. 高压直流电源	387
4. 摄谱仪和照明系统	387
5. 放电条件	387
6. 分析线及感光板	387
7. 显影条件	387

(1) 测定铀中氟的几个问题	388
1. 放电功率和标准样品	388
2. 金属铀转化成 U_3U_8 时氟的损失	389
3. 灵敏度与精密度	389
参考文献	390
第十九章 光度法测定金属铀和铀化合物中杂质	393
一、引言	393
二、分光光度法	393
(一) 金属铀和铀化合物中硼的测定	393
(二) 金属铀和二氧化铀中氟的测定	395
(三) 金属铀和铀化合物中硫的测定	397
(四) 金属铀和铀化合物中硅的测定	399
(五) 金属铀和铀化合物中磷的测定	400
(六) 金属铀中氮的测定	401
(七) 金属铀和铀化合物中各种金属杂质的测定	401
三、火焰光度法	404
(一) 仪器	404
(二) 金属铀和铀化合物中锂、钠、钾的测定	405
(三) 金属铀和铀化合物中钙、镁的测定	408
(四) 样品分析	409
四、原子吸收光谱法	409
(一) 不预分离铀的测定法	409
(二) 预分离铀的测定法	410
1. 离子交换分离	410
2. 溶剂萃取分离	410
(1) 正戊醇萃取分离测定锑、铁和钼	410
(2) 长链烷基胺萃取分离测定金、镉、汞、铅、铋和银	411
(3) 噻吩甲酰三氟丙酮-二甲苯萃取分离测定锆	411
(4) 磷酸三丁酯萃取分离测定铝、镉、铜、钙、铬、钴、铁、铅、镁、锰、钠、钾、镍和锌	411
参考文献	412
第二十章 极谱法测定铀及其化合物中的铜、镉、钍等元素	415
一、引言	415
二、铀及其化合物中铜的极谱测定法	415
三、铀及其化合物中镉的极谱测定法	416
四、铀及其化合物中钍的极谱测定法	416
参考文献	417
第二十一章 金属铀和铀化合物中氧、氦、碳、氮、硫等的测定	418
一、真空熔融-气相色谱法	418