

铀矿石

YOUKUANGSHI DE HUAXUE FENXI

的化学分析

宋金如 编著

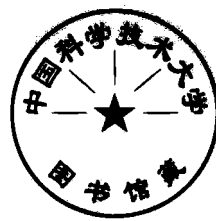


原子能出版社

东华理工大学核特色系列教材

铀矿石的化学分析

宋金如 编著



原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

铀矿石的化学分析 /宋金如编著. —北京:原子能出版社,2006. 12
ISBN 7-5022-3767-4

I. 铀… II. 宋… III. 铀矿—化学分析 IV. P619. 140. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 142616 号

内 容 简 介

本书共分六章。第一章为铀矿石中铀的测定;第二章为铀矿石中钍的测定;第三章为铀矿石中主要伴生元素的测定;第四章为铀矿石中造岩元素的测定;第五章为铀矿石水冶工艺中铀的测定方法;第六章为现代仪器分析方法。书中共列出铀、钍等 50 多种元素的分析方法。为了理论联系实际,让读者更好地了解和掌握这些方法,对方法的原理、主要试剂、操作中的关键以及注意事项等做了详尽的注释。

本书可供从事铀矿地质勘探,铀矿水冶、堆浸、地浸等部门分析工程技术人员和科研人员,以及高等院校有关师生和实验人员参考使用。

铀矿石的化学分析

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)

责任编辑 谭 俊

责任校对 李建慧

责任印制 丁怀兰

印 刷 保定市中华美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 18

字 数 437 千字

版 次 2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5022-3767-4

定 价 38.00 元

版权所有 侵权必究

网址:<http://www.aep.com.cn>

总 序

东华理工大学(原华东地质学院)创建于1956年,经过近50年的办学历程,该校形成了以本科教育为主体,以研究生教育为先导,以高职、专科、成人教育为补充的多层次办学格局,发展成为一所以工为主,理工结合,文、管、经、法兼备的多科性普通高等学校。

在光荣而曲折的办学历程中,东华理工大学始终牢记办学使命,形成、保持、发展了鲜明的“东华理工特色”:**艰苦奋斗,为国奉献,构建核军工学科群优势**。伴随着祖国核工业前进的步伐,学校自力更生,艰苦奋斗,励精图治,勤俭办学,成为我国核工业开路先锋——核燃料循环工程人才培养的摇篮,为我国国防科技工业和社会经济发展做出了重大贡献。面对新的挑战 and 机遇,学校紧抓住发展这个第一要务,牢记“两个务必”,以邓小平理论和“三个代表”重要思想为指导,与时俱进,开拓创新,以质量求生存,以特色求发展,以社会需求为导向,主动适应高等教育由精英式教育向大众化教育的转变,稳定外延,注重内涵拓展和可持续发展,为早日实现“省内一流,全国知名,部分优势学科进入国际先进行列”而不懈努力。

东华理工大学被联合国国际原子能机构指定为铀矿地质和同位素水文学高级培训中心以及东亚地区同位素水文数据库主办单位,学校的国家级“分析测试研究中心”被国际原子能机构指定为参比实验室。依托“核设施数字工程实验中心”和“地理信息与数字影像技术研究中心”建设的“江西省空间信息与数字国土实验室”,于2004年2月被确定为省级重点实验室。2005年,“核资源与环境工程”省、部共建教育部重

点实验室又获批准立项建设。

为了系统地总结东华理工大学在核科学技术相关学科教学和科研中积累的知识和经验,更好地培养核科技人才,促进我国核科技事业的发展,我校决定组织出版《华东理工大学核特色系列教材》,并选定《应用水文地球化学》、《水文地球化学》、《场论》、《场论解题指南》、《核辐射测量原理》、《水文地质学》、《环境水文地质学》、《铀矿石的化学分析》、《同位素水文学导论》和《应用地球物理仪器》等 10 本教材首批出版,今后还将组织撰写更多的特色教材纳入本教材系列。

《东华理工大学核特色系列教材》出版委员会

前 言

根据原子能事业的发展,核燃料生产过程中铀的分析测试的需要,本书收集了 1980 年以来有关铀、钍及其伴生元素分析的国家标准、部颁标准、标准样品制备用的标准方法和某些分析工作者的研究成果,以及东华理工学院分析测试研究中心和有关厂矿的生产实践经验汇编成册。

全书共分六章。第一章为铀矿石中铀的测定;第二章为铀矿石中钍的测定;第三章为铀矿石中主要伴生元素的测定;第四章为铀矿石中造岩元素的测定;第五章为铀矿石水冶工艺中铀的测定方法;第六章为现代仪器分析方法。书中共列出铀、钍等 50 多种元素的分析方法。为了理论联系实际,让读者更好地了解 and 掌握这些方法,对方法的原理、主要试剂和操作中的关键以及注意事项等作了详尽的注释。

本书介绍的分析方法中使用的仪器设备,多为一般实验室所有,大型贵重仪器,如中子活化分析的闪烁 γ 谱仪和 X 射线荧光分析仪、质谱分析仪,有关科研院所也早已配备。因此本书可供从事铀矿地质勘探,铀矿水冶、堆浸、地浸等部门分析工程技术人员和科研人员,以及高等院校有关师生和实验人员参考使用。

本书的编著得到东华理工学院化学生物与材料科学学院
院长罗明标教授的大力支持,承蒙张燮教授对本书分析化学
方法各章做了认真审校,并且还要感谢原华东地质学院 3821
班同学的大力资助!

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批
评指正。

编 者

2006.10

目 录

第一章 铀矿石中铀的测定	(1)
第一节 铀及铀的主要化合物	(1)
一、铀	(1)
二、铀的主要化合物及其化学性质	(1)
(一) 铀的氧化物	(1)
(二) 铀的卤化物	(2)
(三) 铀酰盐和铀酸盐	(2)
(四) 铀的络合物	(3)
第二节 铀矿物及其化学组成	(3)
一、原生铀矿物	(4)
二、次生铀矿物	(4)
第三节 铀矿样的分解方法	(4)
一、酸分解法	(4)
二、碱性熔剂熔融分解法	(5)
三、混合铵盐熔解法	(5)
第四节 铀矿石中铀的测定方法	(6)
一、滴定分析法	(6)
(一) 亚铁还原钒酸铵滴定法	(6)
(二) 亚钛还原钒酸铵滴定法	(9)
(三) 亚锡还原钒酸铵滴定法	(11)
(四) 铀(IV)和铀(VI)的测定方法	(13)
二、分光光度测定法	(14)
(一) 磷酸三丁酯萃取色层分离-5Br-PADAP 光度法	(14)
(二) P_{350} 微色谱柱分离 5Br-PADAP 光度法	(17)
(三) CL-5209 微色谱柱分离 5Br-PADAP 光度法	(20)
(四) TRPO 萃取-5Br-PADAP 光度法	(22)
(五) TRPO 萃取分离 TAR 光度法	(24)
(六) 742 阴离子交换树脂分离偶氮胂Ⅲ光度法	(25)
(七) D_{206} 阴离子交换树脂微柱分离 5Br-PADAP 分光光度法	(28)
(八) TRPO 萃取分离 5Br-PADAP 显色目视比色法	(30)
(九) 微量铀钍连续测定-CL-5208 树脂色层分离分光光度法	(31)
(十) 微量铀钍联合测定-CL-TBP 树脂色层分离分光光度法	(34)
三、电化学分析法	(37)
(一) 铜铁试剂催化极谱法	(37)

(二)CL-TBP 萃取色层分离铜铁试剂—钍(VI)络合催化示波极谱法	(39)
(三)噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)底液示波极谱法	(40)
四、荧光分析法	(42)
(一)珠球荧光法	(42)
(二)激光荧光法	(44)
第二章 铀矿石中钍的测定	(46)
第一节 钍及钍的化合物	(46)
一、钍	(46)
二、钍的主要化合物及其化学性质	(46)
(一)氧化物和氢氧化物	(46)
(二)卤化物	(47)
(三)含氧酸盐	(47)
(四)有机酸盐	(47)
(五)络合物和螯合物	(48)
第二节 钍矿物及其化学组成	(48)
第三节 矿样的分解方法	(49)
一、酸分解法	(49)
二、碱熔融法	(49)
三、混合铵盐分解法	(49)
第四节 矿石中钍的测定方法	(50)
一、重量法	(50)
(一)吡啶—硝酸重量法	(50)
(二)二草酰丙酮—苯甲酸沉淀法	(52)
二、EDTA 络合滴定法	(53)
(一)钍试剂—氯仿萃取分离 EDTA 络合滴定法	(53)
(二) P_{350} 萃取分离-EDTA 滴定法	(55)
(三)PMBP-苯萃取分离 EDTA 滴定法	(57)
三、分光光度法	(59)
(一)PMBP-苯萃取分离偶氮胂Ⅲ光度法	(59)
(二)743 型强酸性阳离子交换树脂分离偶氮胂Ⅲ光度法	(61)
(三)HD-8 型阳离子交换树脂微柱分离偶氮胂Ⅲ光度法	(63)
(四)CL-5209 萃淋树脂分离偶氮胂Ⅲ光度法	(65)
(五) N_{263} - D_{A201} 大孔吸附树脂萃取色层分离偶氮胂Ⅲ光度法	(66)
(六)间羧基偶氮氯膦-TPC 胶束增溶光度法	(69)
(七)间硝基偶氮氯膦-CTMAB 胶束增溶光度法	(70)
(八)CL-TBP 萃取色谱分离对乙酰基偶氮胂光度法	(72)
(九) N_{263} 萃取色层分离示波极谱法	(74)
第三章 铀矿石中伴生元素的测定	(77)
第一节 稀土元素分析	(77)
一、稀土元素在自然界的存在	(77)
二、稀土元素的重要分析化学性质	(77)
(一)稀土元素的电子结构和镧系收缩	(77)
(二)稀土元素的主要化合物的化学性质	(78)

三、稀土元素矿样的分解方法	(79)
(一)浓硫酸分解	(79)
(二)氢氟酸分解	(80)
(三)碱熔融分解	(80)
四、稀土元素的测定方法	(80)
(一)PMBP 萃取分离偶氮氯膦-mN 光度法测定稀土总量	(80)
(二)CL-PMBP 萃取色层分离偶氮胂Ⅲ光度法测定稀土总量	(82)
(三) P_{507} 微色谱柱分离偶氮氯膦-mN 光度法测定稀土总量	(85)
(四) P_{507} 萃取色谱分离三溴偶氮胂光度法测定铈组稀土	(88)
(五)PMBP-苯萃取分离—偶氮氯膦-PN 光度法测定钇	(90)
(六)PMBP-苯萃取分离-CAS-OP-CPC 三元络合物光度法测定铈量	(92)
(七)TBP 微色谱柱分离偶氮胂Ⅲ光度法测定铈	(94)
(八)离子交换分离富集—等离子体直读光谱法测定铈	(96)
第二节 钼的分析	(98)
一、钼在自然界的存在及其主要化合物的化学性质	(98)
二、钼的测定方法	(99)
(一)硫氰酸盐光度法(1)	(99)
(二)硫氰酸盐光度法(2)	(101)
(三)异戊醇萃取—硫氰酸盐光度法	(103)
(四)溴邻苯三酚红—溴化十六烷基吡啶光度法	(104)
(五) α -安息香脒-苯萃取分离—溴化十六烷基三甲基胺苯芴酮光度法	(106)
(六)TBP 微色谱柱分离邻氯苯基荧光酮分光光度法	(107)
(七)催化极谱法	(110)
第三节 钨的分析	(111)
一、钨在自然界的存在及其主要化合物的化学性质	(111)
二、钨的测定方法	(112)
(一)二甲酚橙光度法	(112)
(二)阳离子交换树脂分离—偶氮胂Ⅲ光度法	(113)
(三) P_{350} 微色谱柱分离邻氯苯基荧光酮分光光度法	(115)
(四)草酸—铜铁试剂—二苯胍—乙酸盐底液极谱法	(118)
第四节 钒的分析	(120)
一、钒在自然界的存在及其分析化学特性	(120)
二、钒的测定方法	(120)
(一)苯甲酰苯肼(BPHA)萃取光度法(I)	(121)
(二)苯甲酰苯肼(BPHA)萃取光度法(II)	(122)
(三)5Br-PADAP- H_2O_2 分光光度法	(123)
(四)催化示波极谱法	(125)
第五节 铈的分析	(127)
一、铈在自然界的存在	(127)
二、铈的主要化合物及其性质	(127)
三、铈的测定方法	(127)
(一)氧化镁烧结—丁基罗丹明 B 光度法	(128)
(二) P_{350} 萃淋树脂微柱分离丁基罗丹明 B 萃取光度法	(129)
(三)氧化镁烧结—催化波导数极谱法	(130)

(四)亚硫酸底液极谱法	(132)
第四章 铀矿石中造岩元素的测定	(134)
第一节 硅的测定	(134)
一、概述	(134)
二、硅的测定方法	(134)
(一)两次盐酸脱水重量法	(134)
(二)动物胶凝聚重量法	(136)
(三)聚环氧乙烷凝聚重量法	(137)
(四)氟硅酸钾滴定法	(139)
(五)硅钼蓝分光光度法	(141)
第二节 铁的测定	(143)
一、概述	(143)
二、铁的测定方法	(144)
(一)重铬酸钾滴定法	(144)
(二)无汞盐重铬酸钾滴定法(I)	(145)
(三)无汞盐重铬酸钾滴定法(II)	(147)
(四)EDTA 滴定法	(148)
(五)邻菲罗啉分光光度法	(150)
(六)磺基水杨酸光度法	(152)
(七)原子吸收分光光度法	(153)
三、氧化亚铁的测定方法	(155)
(一)氢氟酸—硫酸分解法	(155)
(二)二氧化碳气体保护滴定法	(156)
第三节 铝的测定	(157)
一、概述	(157)
二、铝的测定方法	(157)
(一)氟化钾置换-EDTA 滴定法	(157)
(二)铬天青 S 分光光度法	(159)
(三)铬天青 S-溴化十六烷基吡啶光度法	(160)
(四)埃铬青 R 分光光度法	(162)
第四节 钙的测定	(164)
一、概述	(164)
二、钙的测定方法	(164)
(一)EDTA 滴定法	(164)
(二)六次甲基四胺—铜试剂分离-EDTA 滴定法	(165)
第五节 镁的测定	(167)
一、概述	(167)
二、镁的测定方法	(168)
(一)EDTA 滴定法	(168)
(二)六次甲基四胺—铜试剂分离-EDTA 滴定法	(169)
(三)六次甲基四胺—铜试剂分离—达旦黄分光光度法	(171)
(四)原子吸收分光光度法	(172)
第六节 磷的测定	(175)
一、概述	(175)

二、磷的测定方法	(175)
(一)磷钒钼黄光度法	(175)
(二)铈盐催化磷钼蓝光度法	(177)
(三)铋(Ⅲ)盐催化磷钼蓝光度法	(179)
第七节 锰的测定	(180)
一、概述	(180)
二、锰的测定方法	(180)
(一)高碘酸钾光度法	(180)
(二)过硫酸铵—银盐光度法	(182)
(三)高碘酸钾—过硫酸铵混合氧化光度法	(183)
(四)原子吸收分光光度法	(184)
第八节 钛的测定	(186)
一、概述	(186)
二、钛的测定方法	(186)
(一)过氧化氢光度法	(186)
(二)二安替比林甲烷分光光度法	(188)
(三)变色酸分光光度法	(190)
第九节 钾和钠的测定	(191)
一、概述	(191)
二、钾和钠的测定方法	(192)
(一)原子吸收分光光度法	(192)
(二)火焰光度法	(193)
第十节 硫的测定	(195)
一、概述	(195)
二、硫的测定方法	(195)
(一)硫酸钡重量法	(195)
(二)燃烧—碘量法	(196)
第五章 铀水冶工艺流程中铀的测定	(199)
第一节 工艺过程溶液和矿渣中铀的测定方法	(199)
(一)亚铁还原钒酸铵滴定法	(199)
(二)亚铁还原钒酸铵滴定法	(201)
(三)亚铁还原钒酸铵毛细管微量滴定法	(201)
(四)示波极谱法	(204)
第二节 树脂中铀的测定	(205)
一、树脂样的准备	(205)
二、树脂平均水分测定	(206)
三、树脂样的处理	(206)
四、全溶快速法测定树脂中的铀	(206)
第三节 有机相中铀的测定	(207)
一、有机相的处理方法	(207)
二、有机相中铀的测定方法	(208)
(一)石蜡凝固亚铁还原钒酸铵滴定法	(208)
(二)异丙醇均相光度法	(209)
第四节 铀矿石浓缩物和核纯产品中铀的测定	(210)

(一)浓缩物中铀的连二亚硫酸—磷酸盐—重铬酸钾容量法	(210)
(二)浓缩物中铀的硫酸亚铁还原重铬酸钾电位滴定法	(212)
(三)三碳酸铀酰胺中铀的亚钛还原钒酸铵滴定法	(215)
(四)二氧化铀中四价铀的测定	(216)
(五)二氧化铀中总铀量的重量法测定	(217)
(六)三碳酸铀酰胺中铀的重量法测定	(218)
第五节 废水和环境水中微(痕)量铀、钍测定	(219)
(一)铬天青 S 分光光度法测定废水中的痕量铀	(219)
(二)三辛基氧膦萃取 5Br-PADAP 光度法测定废水中的微量铀	(220)
(三)TAR 双波长光度法测定废水中的微量铀	(222)
(四)TRPO 萃取分离 5Br-PADAP 显色目视比色法测定水中的痕量铀	(224)
(五)活性炭吸附—珠球荧光法测定水中痕量铀	(225)
(六)激光荧光法测定水中的痕量铀	(227)
(七)环境水中痕量钍的偶氮胂Ⅲ光度法测定	(228)
(八)环境水中痕量钍的 TRPO 萃取色层分离光度法测定	(230)
第六章 现代仪器分析法	(233)
第一节 X 射线光谱法	(233)
(一)X 射线荧光光谱法测定岩石中铀和钍	(234)
(二)X 射线荧光光谱法测定硅酸盐全分析主量元素	(236)
(三)X 射线荧光光谱法测定地质样品中 15 个稀土元素	(239)
第二节 电感耦合高频等离子体发射光谱法	(244)
(一)铀矿石中铀的分析	(245)
(二)电感耦合等离子体发射光谱法直接测定地质试样中铀	(246)
(三)硅酸盐岩石中主要和次要组分同时测定	(247)
(四)岩石中 15 个稀土元素的同时测定	(250)
(五) P_{507} 萃淋树脂分离富集高频等离子体发射光谱法测定稀土分量	(254)
第三节 质谱分析法	(256)
(一)质谱法(ICP-MS)测定二氧化铀和八氧化三铀中杂质元素	(257)
(二)电感耦合等离子体质谱法测定河水中的铀	(261)
(三)电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中的 27 种元素	(262)
第四节 放射化学分析——中子活化分析法	(264)
(一)中子活化法测定地质样品中铀、钍及分散元素	(265)
(二)快速超热中子活化法测定地质和生物样品中微量铀	(268)
附录	(270)
参考文献	(272)

第一章 铀矿石中铀的测定

第一节 铀及铀的主要化合物

一、铀

1789 年 M. H. Klaproth(克拉普罗特)从沥青铀矿中发现了铀。1841 年 E. Peligot(泼里戈特)利用金属钙还原四氯化铀的方法制成了金属铀。1896 年 H. Becquerel(贝可勒尔)发现了铀的放射性现象。它能自发地连续地由原子核发出 α, β, γ 三种射线。

铀的相对原子质量为 238.03, 原子序数为 92, 属于周期表上第七周期中的锕系元素。它有三种同位素: 铀-238, 铀-235, 铀-234。铀-235 是一种可裂变物质, 铀-235 原子核受到中子轰击后易发生裂变, 裂变过程中放出大量能量, 在适当条件下能形成持续的链式反应。

铀主要用作核武器装料、核电站的燃料、核船舶的动力, 以及用来生产其他裂变产物、放射性同位素等。随着科学技术的发展, 核能利用范围愈加广泛, 铀的需求量也日益增长, 对铀矿勘察、开采, 铀矿石冶炼、提纯, 加工核纯产品的任务日趋迫切。

二、铀的主要化合物及其化学性质

(一) 铀的氧化物

铀的稳定氧化物有 $\text{UO}_2, \text{UO}_3, \text{U}_3\text{O}_8$ 。不稳定氧化物有 $\text{U}_2\text{O}_7, \text{U}_2\text{O}_5$ 。对于铀的分析, 有意义的是前三种氧化物, 以及只能以水合物形式存在的过氧化铀 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1. 二氧化铀(UO_2)

二氧化铀是褐色粉末, 为碱性氧化物, 它不溶于水, 微溶于稀硫酸和盐酸, 易溶于硝酸而生成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 与浓硫酸共沸生成 UO_2SO_4 , 在高氯酸中加热至冒白烟生成 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, 与磷酸共沸, 生成三磷酸氢络铀(IV)阴离子 $[\text{U}(\text{HPO}_4)_3]^{2-}$ 。 UO_2 不溶于氢氟酸, 但能完全地溶于硫酸与氢氟酸的混合溶液中, 生成 UF_4 沉淀。能溶于浓盐酸生成四氯化铀。 UO_2 不溶于碱溶液, 但能溶于过氧化钠溶液生成过铀酸钠, 各种含过氧化氢的碱性试剂如 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 或 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 都能与 UO_2 反应生成过铀酸盐。

2. 三氧化铀(UO_3)

三氧化铀是六价氧化物, 呈橙红色, 也称铀酸酐。三氧化铀不溶于水, 却能和水分子结合成水合物($m\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 三氧化铀或三氧化铀的水合物都是两性化合物, 它们与碱反应, 生成重铀酸盐, 与酸反应生成铀酸盐。

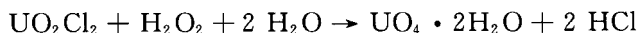
3. 八氧化三铀(U_3O_8)

八氧化三铀为黑色或略带绿色的黑色粉末,是在空气中最稳定的铀氧化物。在 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧铀盐和铀的有机络合物制得 U_3O_8 。 U_3O_8 组成恒定,因此是重量法测定铀的主要称量形式和制备铀溶液的基准物质。

U_3O_8 不溶于水和碱,易溶于沸腾的浓硫酸和近冒烟的高氯酸中,并生成相应的铀酸盐。在无氧化或还原的浓磷酸中,加热溶解时形成三磷酸氢络铀(IV)和三磷酸氢络铀酰两种阴离子。在非氧化性酸,如盐酸、稀硫酸、稀高氯酸中,即使加热煮沸, U_3O_8 也难溶解。但加入 H_2O_2 后, U_3O_8 即迅速溶解。

4. 过氧化铀

在 pH 0.3~3.5 的铀酰溶液中加入 H_2O_2 ,即生成黄色过氧化铀 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

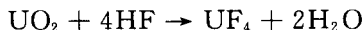


此为铀的高选择性的沉淀反应。利用此反应可使铀与许多金属离子包括碱土金属和过渡金属离子分离。

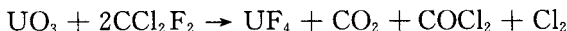
(二) 铀的卤化物

铀(IV)的四种卤化物可用通式 UX_4 表示,其中 UF_4 是铀的分析和铀工艺中最重要的铀盐。卤化物主要以“干化学法”制得。

在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, UO_2 与无水 HF 反应生成 UF_4

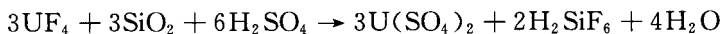


或于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 由 UO_3 与氟利昂反应而得 UF_4



UF_4 也可由 UO_2^{2+} 在酸性水溶液中还原后用氟化物沉淀而制得。

UF_4 对水不活泼,溶解度很低;也不溶于酸和碱,在 H_2SO_4 或 HClO_4 中加热至冒烟驱氯后, UF_4 转化为铀酰盐,在粉末状 SiO_2 存在下,于 $1\sim 2\text{ mol/L}$ H_2SO_4 中煮沸, UF_4 转化为 $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 。



UCl_4 是于 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 用氯化亚硫酸与 UO_3 反应制得。



制备 UBr_4 或 UI_4 的过程较复杂,这两种卤化物均易水解。

(三) 铀酰盐和铀酸盐

铀的最重要的化合物是铀酰盐,常见的铀酰盐有 UO_2F_2 , $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。它们都可用相应的酸溶解 UO_3 而制得,这些铀酰盐都是黄色或黄绿色的晶体,易溶于水和有机溶剂(但 UO_2F_2 不溶于乙醚),因此这一性质常用于铀的分离及纯化。

不溶性的铀酰盐,如淡黄色的磷酸氢铀酰(UO_2HPO_4)和棕色的硫化铀酰(UO_2S),它们能溶于无机酸中。

铀酰盐在碱性条件下可转变为铀酸盐,而且依其组成不同分别有单铀酸盐、重铀酸盐和

三铀酸盐。在铀酸盐溶液中加入苛性碱或氨水,就能沉淀出相应的碱金属或铵的重铀酸盐。



重铀酸钠(铵)为黄色沉淀物,灼烧后生成 U_3O_8 ,是重量法测定铀的方法之一。

(四) 铀的络合物

铀(IV)和铀(VI)具有很强的成络倾向,它们与许多无机配位体形成络合物和种类繁多的有机配位体形成络合物或螯合物,这些络合物在分析过程中被广泛地应用。

1. 无机络合物

单基配位体与中心离子以配位键相结合形成无环状结构的化合物,定义为络合物。如:卤离子,含氧酸根和 CNS^- 与 U^{4+} 形成络阳离子,中性络合物(即络盐)和络阴离子,有 UF_3^+ , UCl_2^{2+} , $\text{U}(\text{NO}_3)_4$, $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$, $\text{U}(\text{CNS})_2^{2+}$ 等。与 UO_2^{2+} 形成的络离子,有 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ 或 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$, UO_2F_3^- , $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 等。六价铀的无机络合物在样品溶解、分离、掩蔽和测定等操作中已被应用。

2. 有机络合物和螯合物

螯合物是多基配位体与中心离子以配位键相结合而形成的具有环状结构的络合物。种类繁多的有机试剂与 U^{4+} , UO_2^{2+} 主要是形成螯合物。与 U^{4+} , UO_2^{2+} 形成络合物的有机试剂主要有含氧配位体、含氮和氧-氮配位体、含硫配位体三类。

羧酸和羟基羧酸是重要的有机含氧配位体。它们与 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 形成的络合物,如:乙酸络铀酰离子和络盐 UO_2AC^+ , UO_2AC_2 , UO_2AC_3^- , 草酸络铀(IV, VI)离子和络盐 $\text{UC}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$, $\text{UO}_2\text{HC}_2\text{O}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ 。柠檬酸和酒石酸络铀(IV, VI)离子和络盐 $\text{U}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4$, $\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^{2-}$ 和 $\text{U}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, $\text{UO}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 。

氨基多羧酸是重要的含氧-氮配位体,最常用的有氨三乙酸(NTA),乙二胺四乙酸(EDTA),1,2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA),三乙四胺六乙酸(TTHA)等。这些配位体与 U^{4+} 形成 1:1 的稳定的螯合物。与 UO_2^{2+} 形成 1:1 或 2:1 的螯合物,但不甚稳定。故在光度法测定铀(VI)时,常用这些试剂作铀的共存金属离子的掩蔽剂。

光度分析法中与 UO_2^{2+} 生成有色络合物的含氧-氮配位体,如偶氮胂Ⅲ在 $\text{pH}=2$ 时生成 1:1 的绿色络合物,5Br-PADAP[2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基胺基苯酚]在 $\text{pH} 7.5\sim 8.6$ 的缓冲介质中形成紫红色络合物,这些有色络合物已被广泛地应用于微量铀的测定。

含硫配位体如二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)和乙基黄原酸盐于微酸性溶液中分别与 UO_2^{2+} 生成 $\text{UO}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_2$ 和 $\text{KUO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$ 螯合盐沉淀,可被 CHCl_3 , CCl_4 等溶剂萃取,用于铀与一些元素的分离。

第二节 铀矿物及其化学组成

铀在地壳中的平均含量为 $2.7\times 10^{-4}\%$,含铀总量达十万亿到百万亿吨。铀是亲氧元素,自然界中尚未见有单质状态铀存在,铀总是以四价或六价离子和其他元素化合,以单矿

物、类质同象和吸附等形式赋存于地壳外岩石圈中,目前已查明含铀矿物和铀矿物多达 200 余种,但有工业价值的铀矿物只有十余种,按其成因可分为原生矿物和次生矿物两大类。

一、原生铀矿物

原生铀矿物是地下深处由岩浆和地下水活动而形成的铀矿物。原生矿物中的铀以四价为主。矿物外观呈黑色或黑灰色,具有沥青光泽,这类矿物是铀工业的重要资源。

原生铀矿物常见的主要有晶质铀矿,化学式为 $[k(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot l\text{UO}_3 \cdot m\text{PbO}]$,含铀 42%~76%,是铀的氧化物。沥青铀矿化学式为 $[k\text{UO}_2 \cdot l\text{UO}_3 \cdot m\text{PbO}]$ 含铀 55%~64%,也是铀的氧化物,几乎不含 ThO_2 ,稀土含量不超过 1%。另有一些原生矿物由复杂的氧化物组成。其中最重要的是钛铀矿,化学式为 $(\text{U}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$,黑稀金矿 $(\text{Y}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$,复稀金矿 $(\text{Y}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ 等。这些矿物成分相当复杂,主要元素有铌、钽、钛、铁、铀、钍等,次要元素有钾、镁、铝、硅、铅、锑、铋、磷、氟等,它们之间形成广泛的类质同象,一般都具有较好的化学稳定性,难于水冶加工处理。

二、次生铀矿物

次生铀矿物是在地表及近地表的条件下生成的铀矿物,也就是原生铀矿物,或含铀矿物由于暴露在地表或受地下水作用,遭到风化分解、蚀变、重新聚集而成的矿物,其特征是矿物外观为鲜艳的绿、黄、橙、红、褐等颜色,呈片状、粉末状。多数透明或半透明,相对密度小,以六价铀为主,常见的次生铀矿物如:

钙铀云母 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 含铀 46%~54%;

铜铀云母 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 含铀 42%~48%;

钾钒铀矿 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 含铀 42%~52%;

钒钙铀矿 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 含铀 41%~52%;

硅钙铀矿 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 含铀 55%~58%。

此外,在某些沉积岩、碳质盐和煤层中也可以找到有价值的次生铀矿床。在其他含铀矿物中,铀的含量一般较低,在地壳中铀的平均含量虽高,但由于铀具有易于迁移、分散的性质,难于集中形成富矿床。铀矿床含铀量一般为百分之几到万分之几,在大多数铀矿床中铀的平均品位小于 0.2%。铀的平均含量大于 0.05% 的矿床,就是有开采价值的铀矿资源。当然采用地浸技术开采铀矿时可不受此限制,含量较低时也可利用。

第三节 铀矿样的分解方法

矿样中铀的测定,除用放射性测量方法外,都要选用一种适当的溶剂使矿样中的铀全部转入溶液,对于不同性质的矿石,应选用不同溶(熔)剂,采用不同的分解方法。

一、酸分解法

(一)一般铀矿样如晶质铀矿、沥青铀矿、碳酸铀矿中的菱铀矿、铀钙矿、钙铀云母等都可以用盐酸—过氧化氢(或氯酸钾)、王水、磷酸—过氧化氢、磷酸—盐酸—过氧化氢等混合酸分解。