

3216

核燃料循环中的 分析方法



原子能出版社

核燃料循环中的 分 析 方 法

(译文集)

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本译文集的译文均选自国际原子能机构所召开的关于核燃料循环中分析方法讨论会的会议录 (ANALYTICAL METHODS IN THE NUCLEAR FUEL CYCLE, IAEA, VIENNA, 1972, STI/PUB/291), 共 16 篇。内容包括未辐照核燃料分析、辐照核燃料分析、标准参考物质的制备、鉴定和使用、核燃料燃耗测定等方面。可供从事原子能事业的分析人员及大专院校有关师生参考。

核燃料循环中的分析方法

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 7 · 字数 187 千字

1976 年 11 月北京第一版·1976 年 11 月北京第一次印刷

印数 001~2100 · 定价: 0.80 元

统一书号: 15175·071

目 录

未辐照的混合氧化物中氧重金属原子比的测定·····	(1)
测定氧化铀中氧铀比方法的评述和比较·····	(10)
铀-钚混合氧化物和原材料化学规格分析用的 参考物质的制备和鉴定·····	(24)
准确测定核燃料循环中铀、钚和钍用的参考 物质的正确使用·····	(32)
核燃料分析(评论)·····	(41)
未辐照的氧化铀的分析·····	(60)
氧化钚的分析·····	(73)
钚的高准确度分析中遇到的问题·····	(88)
哈威尔原子能研究所的核燃料分析·····	(98)
橡树岭国立实验室的 (U, Pu)O ₂ 燃料分析·····	(113)
汉福特工程发展实验室的化学分析方法·····	(132)
溶液中铀和钚的自动分析·····	(154)
非破坏分析方法·····	(167)
燃耗测定方法学的现状·····	(188)
非破坏性燃耗测定的一种新的可能方法·····	(209)
用稳定裂变产物钆质谱法测定 UO ₂ 燃料的燃耗·····	(210)

未辐照的混合氧化物中氧重 金属原子比的测定

梅茨(C. F. Metz) 达尔拜(J. W. Dahlby)等†

在烧结过的混合氧化物燃料中,氧与铀加钚的原子比(O/M)影响燃料的某些物理、化学性质,而这些性质对于核反应堆堆芯的性能是非常重要的。因此,要用可靠的方法测量O/M。通常最精密的测量法为热重量法,从样品氧化或还原到化学计量假设为 $\text{MO}_{2.00}$ 的产物时发生的重量变化计算O/M值。因为没有合适的标准,这些方法的准确度未能得到证实。另一种测定O/M(尤其对于高纯燃料)的有希望的方法是从铀、钚和氧的直接测量中计算出比值。本文讨论了测量O/M和建立可靠方法仍需解决的某些问题。

在烧结过的混合氧化物燃料中,氧与铀加钚的比率(O/M原子比)影响着这些燃料的某些物理和化学性质,而这些性质对核反应堆堆芯的性能是非常重要的。例如据报道 $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{1.972}$ 的熔点比具有同样U/Pu,但O/M为2.00的混合氧化物的熔点高约 $100^{\circ}\text{C}^{[1]}$ 。据报道,一种O/M为1.95或2.05的烧结过的U-Pu混合氧化物的热导率比具有O/M化学计量为2.00的氧化物的热导率低^[2]。O/M也影响混合氧化物中相的数目。已经报道有第二相存在^[3],认为它与U/Pu和偏离化学计量组成的方向和程度有关。

受O/M影响的其它性质是对包壳塑性的化学反应性和机械强度。前者特别重要,因为它涉及可与包壳材料反应的氧的量,尤其在该堆芯寿命的早期。它也影响某些裂变元素氧化物的形成。

由于影响到这些重要的物理和化学性质,所以研究一种准确和精密的测定O/M的方法是很重要的。因为缺少校正方法所需

† 美国洛斯阿拉莫斯科学实验室和加利福尼亚大学。

要的标准物质,这问题变复杂了。

早期提出的这种测量方法之一^[4]是将混合氧化物样品(芯块状)在空气中 750°C 下氧化,得到富氧氧化物,然后将此氧化物于 700°C 在 94% He-6% H₂ 的干气流中还原到恒重。样品在同样的干气流中冷却到室温后称量。从原始样品和冷却后产物间的重量变化计算 O/M, 假设产物的化学计量为 MO_{2.00}。这种假设在提出方法的原始报告时并未被证实。后来用氧化过的、高纯金属铀和钍作为起始物料进行的工作^[5]清楚地表明,在上述还原条件下得到的氧化物是富氧的,需要在 1000°C 的温度才能获得化学计量的氧化物。这些结果显然不能外推到具有单相或固态化合物组成的混合氧化物。

奇卡拉(Chikalla)和麦克尼利(McNeilly)^[6]叙述的一种类似的重量法是基于热力学原理。这方法是测量氧化物样品于氧势保持在约 -100 千卡/克分子的气氛中 800°C 下加热 6 小时所发生的重量变化。假设在这条件下,具有约 -100 千卡/克分子氧势的气氛使开始时为超或低化学计量的,在 UO₂ 中含有 0-100% 的 PuO₂ 的氧化物的 O/M 变成 2.00。作为这种技术基础的热力学考虑包括了在化学计量组成附近的氧的偏克分子自由能的范围。由自发电池的测量^[7]得到在 800°C O/M=2.00 时 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 值约从 -75 到 -115 千卡/克分子 O₂, 而且基本与高达 30% PuO₂ 的混合氧化物的组成无关。出于这些考虑,在具有该范围氧势的气氛中,一次热处理将能使原来是低或超化学计量的样品变成一种化学计量的氧化物。在这方法中,烧结的混合氧化物样品于 800°C, 在含有在 0°C 的水面上循环气体得到的水分压为 4 千的 92% Ar-8% H₂ 气流中加热 6 小时,再在同样气流中将样品冷却到室温,然后称重。从重量变化中计算得 O/M。虽然得到了重复的结果,但是最后产物是否确实是化学计量的氧化物一直没有为化学分析的方法所证明。

以后洛斯阿拉莫斯科学实验室将从高纯金属铀和钍制备 U₃O₈ 和 PuO_{2.017}, 放在上述温度、还原时间和调节气体的组成等

条件下试验^[8], 表明产生的氧化物不是化学计量的 MO_2 , 而是 $\text{UO}_{2.019}$ 和 $\text{PuO}_{2.016}$ 。再进一步, 在类似的条件下, 高纯金属经较长时间的处理 (32 小时) 得到的氧化物组成为 $\text{UO}_{2.008}$ 和 $\text{PuO}_{2.000}$ 。另外, 把温度增加到 1250°C 然后在无水的 92% Ar-8% H_2 气氛中冷却这产物, 处理 20 小时后形成 $\text{UO}_{2.00}$ 。

最近奇卡拉及其合作者未发表的工作^[9]表明, 他们的早期方法的条件^[6]应该修改, 尤其是对于分析粉末。为了得到接近化学计量的氧化物, 样品在加热 6 小时后于干燥的 92% Ar-8% H_2 中冷却。开始时用高纯金属铀和钚样品, 得到的产物为 $\text{PuO}_{2.002 \pm 0.0057}$ 和 $\text{UO}_{1.996 \pm 0.002}$ 。

在哈威尔发展了另一种氧化-气体-还原方法^[10], 利用 CO 在 850°C 将超化学计量氧化物还原到 $\text{UO}_{2.00}$ 来测定 UO_{2+x} 中 O/U。从产生的 CO_2 的量测得原始样品中“过量”的氧。一种类似的方法^[11]是用制备出一种含有已知量氧的富氧产物的方法测定低化学计量 PuO_2 中 O/Pu。如果氧化物是粉末, 可以在 850°C 与 CO 反应, 然后测量生成的 CO_2 。后一方法已由马金(Markin)及其合作者^[12]用于测定富氧混合氧化物中 O/M, 对于 O/U, 他们将这方法与以热力学为基础的高温自发电池的数据联系起来。从这些数据中发现在 850°C $\text{UO}_{2.00}$ 的 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 在 -103 和 -108 千卡/克分子之间变化。因为这范围基本上是 CO_2/CO 为 1/10 的 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 值, 所以推论这样的 CO_2 和 CO 混合物应将超化学计量 UO_{2+x} 还原到化学计量 UO_2 。报告提到用这还原步骤得到与所希望的数值非常接近的 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 值。这报告也叙述了在未发表的工作中, 当这些富氧物料用 1/10 的 CO_2 混合物在 850°C 还原时, 对 PuO_2 和混合氧化物得到的数据是很一致的。最后达到的组成不应完全依赖于所用气体的成分, 因为在图 1^[12] 所示的这一区域里, 组成变化很小, $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 就有很大的变化, 特别是对于混合氧化物, $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 的最大的变化发生在组分为 $\text{MO}_{1.99}$ 和 $\text{MO}_{2.01}$ 之间。显而易见的推论是化学计量的组成在曲线的最陡部分, 即 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = -100$ 千卡/克分子。

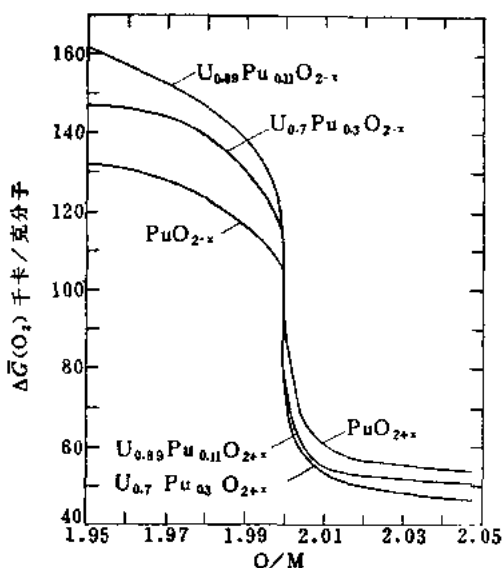


图1 O/M 对 $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ 的影响

已经报道了另一种测定 O/M 似乎是有希望的方法^[13]，尤其对于高纯燃料。它是直接测量有关的三种元素，U、Pu 和 O。用惰性气体熔融法测定氧，控制电位库仑法测定铀和钚，对于 O/M，方法的精密度的精度为 ± 0.005 。在这方法中，最后结果的准确度和精密度的精度当然是每种元素测量的可靠性的统计的结果。对于高纯氧化物燃料，在核对热重量法时，这种方法显然是有用的。因为此法测定的是总氧，氧化物杂质的有效浓度对这方法的影响比热重量法更严重。另一方面，热重量法受易燃或易挥发杂质的影响更大，如碳和那些在处理温度下被氧化而不为氢所还原的杂质。

施米特(D. H. Schmitt)^[14]叙述了一种微量热重量技术，所用的样品重量在 5—25 毫克之间。每个样品一次分析约需 2 小时，与较大样品需要 8 小时或更多时间相比，这方法具有显著的优点。取样量少的另一个优点是单个样品，如一块芯块，可以作多次分析，这在方法精密度的精度上能得到更可靠的统计结果，因为它不包括芯块之间的差别。但这必需假设整块芯块各部分的 O/M 都是一

样的。

施米特的方法是从压碎的(未磨)混合氧化物芯块中称取一块或多块,在空气中 850°C 氧化,然后在同样温度下 94% N_2 -6% H_2 气氛中还原。和其它热重量法一样,此法假设最后产物是 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2.00}$ 。因为没有合适的标准校正这些方法,因此只能假设它没有偏差。用电天平称重,合适的记录仪记录重量变化。记录仪记下的是整个的重量变化情况以及最初和最后的重量。相对标准偏差是 0.176%。

在这方法的研究过程中,施米特发现高纯的化学计量的 U_3O_8 (NBS SRM 950a) 不能用作标准,因为它的还原行为与烧结的混合氧化物很不一样,需要 1050°C 这样更高温度下才能得到 $\text{UO}_{2.00}$ 。接着用 PuO_2 做实验,结果表明, PuO_2 在这样高的温度下有一些还原作用,形成稍低于化学计量的氧化物。

直到最近,测定混合氧化物燃料的 O/M 所用的常规方法主要是基于半微量或常量的重量法原理。最近贝林(Bärring)和耶恩逊(Jönsson)^[15]叙述了一种用于混合氧化物燃料的控制电位库仑法。该法是在非氧化性的酸即热浓 H_3PO_4 中溶样。在样品处理前,酸要先除氧,并且要在无氧气氛中进行溶解。然后在无氧气氛中用控制电位库仑法分析 U(VI) 和 Pu(IV) 。另取一份溶液用同样的方法分析总铀和总钚。从下式计算得氧与金属比

$$\text{O/M} = 2 + \frac{[\text{U(VI)}] - 0.5[\text{Pu(IV)}]}{[\text{U}] + [\text{Pu}]}$$

对于含 PuO_2 量高至 4% 的烧结混合氧化物,测定 O/M 的绝对精密度为 ± 0.002 或更小。

方法成功的关键是在非氧化条件下溶解样品以及在测定 U(VI) 和 Pu(IV) 的整个过程中,要从溶液中赶出溶解的氧。这方法对于可以溶在浓 H_3PO_4 中并且参与铀或钚的氧化或还原反应的杂质也是灵敏的。

不幸,这些不同方法的结果很少核对得好。有一个例外。1969 年 LMFBR/FFTF 燃料的分析计划包括由七个实验室测定

O/M, 他们使用同一批在 1600°C 氢气氛中烧结的芯块, 得到了完全一样的低化学计量 ($\text{U}_{0.66}\text{Pu}_{0.22}\text{O}_{2-x}$) 物质。在这计划开始时, 所有参加的实验室都能用莱昂(Lyon)^[4]的方法, 因此就推荐这个方法。其基本条件是将样品芯块在 750°C 空气流中氧化 30 分钟, 接着在 700°C 用 94% He -6% H_2 气流还原 9 小时。总的来说, 参加的各个实验室并不遵守这些条件, 而选用他们认为会得到化学计量氧化物的其它温度和时间条件。各个实验室所用的热重量法条件总结于表 1。

表 1 各实验室用热重量法分析烧结混合氧化物的 O/M 所用的条件

实 验 室	方 法	氧 化	还 原
1	莱昂, 未修改过的	750°C , 0.5 小时	700°C , 9 小时
	莱昂, 修改过的	900°C , 1 小时	900°C , 3 小时
2	莱昂, 修改过的	750°C , 1 小时	1000°C , 9 小时
3	莱昂, 修改过的	900°C , 0.5 小时	900°C , 6.5 小时
4	莱昂, 修改过的	950°C , 2.5 小时 ^[a]	950°C , 5 小时 ^[b]
5	萨卡拉	800°C , 6 小时(一步)	
6	莱昂, 修改过的	850°C ^[c]	850°C ^{[b][c]}
7	莱昂, 未修改过的	750°C , 0.5 小时	700°C , 9 小时

[a] 使用纯氧而不是用空气。

[b] 使用 91% N_2 -6% H_2 而不用 94% He -6% H_2 。

[c] 加热直至恒重。

要求这些实验室分析三块芯块, 二块是整块, 一块是压碎的。实验室 4, 5 和 6 没有这样作而是分析了三块整块的芯块。数据总结于表 2。

统计分析表明, 各个实验室之间有明显的差别。这种差别既包括实验室之间的差别也包括了芯块之间组成的不同。这些数据可分为两组, 实验室 6 和 2 为一组, 他们之间没有统计上的差别, 实验室 4, 1, 5, 7 和 3 组成另一组。这两组间有明显的统计上的差别。

企图将那些用所述温度和时间条件使用莱昂方法的实验室的结果互相联系起来, 但没有成功。用压碎的芯块或者芯块的碎片

表 2 O/M 的测定值、平均值及标准偏差

实 验 室	测 定 值			平 均 值	标准偏差
1					
(莱昂, 未修改过)	1.972	1.967	1.994 ^[a]	1.973	0.012
(莱昂, 修改过)	1.968	1.963			
2	1.980	1.986	1.992 ^[a]	1.986	0.006
3	1.965	1.967	1.963 ^[a]	1.965	0.002
4	1.972	1.971	1.967		0.005
	1.978	1.980		1.972	0.002
5	1.974	1.971	1.970	1.988	0.003
6	1.987 ^[b]	1.986 ^[b]	1.992 ^[b]	1.970	0.005
7	1.972	1.973	1.964 ^[a]	1.975	0.008
总 平 均					

[a]分析压碎的整块芯块。

[b]分析小块芯块。

作样品,得到的 O/M 结果要比用整块芯块得到的结果为高,虽然没有明显的统计上的差别。较高的结果反映了这种氧化过的样品还原得更完全,可能是由于小片样品具有较大表面积的缘故。气-固反应的特征是慢,需要较大的接触面,才能在相当的时间里达到完全。为此推荐用压碎的样品。

上面的研究也对使用小样品^[14](实验室 6)的方法和使用大样品的方法进行了比较并提出了用高纯金属铀和钚(实验室 2)制备化学计量 $\text{UO}_{2.00}$ 和 $\text{PuO}_{2.00}$ 的各种氧化还原条件。因为由这两个实验室得到的结果并无统计上的差别,可以认为这两个方法没有明显的偏差。另一方面,其他五个实验室获得的结果是一致的,表明他们使用的方法也没有偏差。应该补充的是,对于大样品,五个实验室所使用的还原温度比实验室 2 所用的低,还原时间通常也短些。正如所希望的那样,还原温度较低和时间较短获得的产品将是富氧的,结果产生偏低的 O/M。

结 论

由对热重量法有经验的不同实验室得到的大量数据表明

O/M 上相差 0.02 这样大是很可能的。这些差异可能是由于处理成化学计量($\text{MO}_{2.00}$)产物的温度、加热时间等参数的不同以及还原气体中有水气存在而引起的。七个实验室测量的总的重现性约 0.008, 而实际上各个实验室得到的绝对标准偏差是从 0.002 到 0.012。在特定的条件下, 这方法的准确度或偏差不清楚, 原因之一是由于没有校正方法的标准物质。最近的报道表明, 缺氧的混合氧化物是不稳定的, 它会慢慢变成 $\text{MO}_{2.00}$, 除非隔绝氧。在前面的对比实验中, 这方面的不小心是影响数据的一个重要原因。

现在最迫切需要的是建立一种正确的实验基础, 它能解答进行这种测量所用的任何方法的偏差问题。

如果这个化学性质确如分析化学人员所认为的那么重要, 那末为了校正方法和国际上的样品交换, 就应该研究制作一套特征物质和标准的问题。

参 考 文 献

- [1] LYON, W.L., BAILEY, W.E., Trans. Amer. Nucl. Soc. 8, 376 (1965).
- [2] VAN CRAEYNST, J.C., WEILBACHER, J.C., J. Nucl. Mater. 26, 132 (1968).
- [3] MARKIN, T.L., STREET, R.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2265 (1967).
- [4] LYON, W.L., General Electric Company Report, GEAP-4271 (1963).
- [5] DAHLBY, J.W., MARSHALL, T.K., SWANSON, G.C., WATERBURY, G.R., USAEC Rep. LA-4284-MS (1969), pp. 17—18.
- [6] CHIKALLA, T.D., MCNEILLY, C.E., Determination of Oxygen/Metal Ratios for Uranium, Plutonium, and (U,Pu) Mixed Oxides, National Ceramic Society Meeting, Washington, D.C., May 3—8, 1969.
- [7] MARKIN, T.L., MCIVER, E.J., In Plutonium 1965, Chapman and Hall, London (1967), pp. 845—857.
- [8] DAHLBY, J.W., WATERBURY, G.R., METZ, C.F., The Determination of Oxygen to Metal Atom Ratios in Sintered Oxides, 13th Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology, Gatlinburg, Tennessee, September 30—October 2, 1969.

- [9] CHIKALLA, T.D., METZ, C.F., Private Communication (December 1969).
- [10] ROBERTS, L.E.J., HARPER, E.A., UKAEA Report AERE-C/R 885 (1952).
- [11] MARKIN, T.L., GARDNER, E.R., BONES, R.J., UKAEA, unpublished work.
- [12] MARKIN, T.L., WALTER, A.J., BONES, R.J., UKAEA Report-AERE-R-4608 (1964).
- [13] MACDOUGALL, C.S., SMITH, M. E., WATERBURY, G.R., Anal. Chem. 41, 372 (1969).
- [14] SCHMITT, D.H., Babcock and Wilcox Report-4008-1 (1969).
- [15] BÄRRING, N.E., JÖNSSON, G., Anal. Chim. Acta, 50, 229 (1970).
- [16] REIN, J.E., ZEIGLER, R.K., METZ, C.F., USAEC Report LA-4407 (1970).

[陈静仪译]

测定氧化铀中氧铀比方法 的评述和比较

弗洛伦斯(T. M. Florence)[†]

这篇文章比较并讨论了用于测定超化学计量和低化学计量的二氧化铀中 O/U 的各种技术。讨论包括基于 X 射线衍射和基于测量高温电池, 如 Ni , NiO/ZrO_2 , CaO/UO_{2+x} 的电动势的非破坏性方法。对涉及惰性气体熔融, 用氢或一氧化碳还原 UO_{2+x} , 与三氟化溴反应, 氧化到 U_3O_8 和热解重量分析技术的其它干法也作了评述。

测定超化学计量的 UO_2 中 U/O 的湿化学法全部是基于测定与过量氧相缔合的铀(VI)。讨论了测定铀(VI)和总铀量的滴定法、极谱法, 控制电位库仑法和恒电流库仑法。讨论还包括用于测定低化学计量 UO_2 的湿化学分析的各种技术。

文章列出了各种方法的精密度、准确度和适应性。推荐了测定含有不同程度过量氧的 UO_{2+x} 中 O/U 的最适宜方法。

一、引言

为研究测定氧化铀中 O/U 的精密而准确的方法作了大量工作。因为铀-氧体系的性质极其复杂, 所以必须要有精确的方法。不仅存在有大量的稳定氧化物, 而且偏离化学计量是极平常的。因而, 在制造核燃料的所有阶段, 需要掌握二氧化铀中化学计量的精确知识。

已经知道存在四种热力学稳定的氧化物: UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 和 UO_3 , 还有几个亚稳态, 例如 U_3O_7 和 U_2O_6 ^[1]。其中, 二氧化铀 UO_2 最重要。超化学计量的二氧化铀 UO_{2+x} 可以看成是氧原子

[†] 澳大利亚原子能委员会研究所。

间充溶解于 UO_2 的萤石晶格之中。当外来的氧原子进入 UO_2 晶格时,因取代了正常氧原子的位置,这就产生了两种不同类型的间充氧。因此,在氧的亚晶格中,留下了正常氧的空位^[2,3]。铀原子不从它们的位置上被取代。安德森 (Anderson) 等^[4]指出, UO_2 的氧化可分为三种不同的过程。

(a) 化学吸附。即使在液氮温度下,这一过程也能很快发生。化学吸附的极限似乎是相应于每一个表面铀离子有一个氧原子。

(b) 亚表面氧化。这一过程发生在 -138°C 到 $+50^\circ\text{C}$, 氧化速度遵守对数定律。若每一单位晶格 (U_4O_7) 接收一个外来氧,氧化深度约为 $40\text{\AA}$, 若产物是 UO_3 , 则氧化深度约为 $10\text{\AA}$ 。

(c) 整体氧化。温度高于 60°C 时,一种新过程变得显著,此过程包括控制氧化到 O/U 为 2.33 的扩散过程 (U_3O_7)。班尼斯特 (Bannister)^[5]指出,对于室温下贮藏的 UO_2 粉末,在给定的暴露时间内,大于 2.00 的 O/U 值几乎是正比于比面积的。

新还原的具有中等程度或较高程度比面积的 UO_2 粉末在室温下可自燃,然而在低温或限制氧的条件下形成氧的单一化学吸附层能防止自燃。形成这种化学吸附层以保护粉末在室温下不自燃所需要的 O/U 为^[6]:

$$\text{O/U} = 2.000 + 3.6 \times 10^{-3} S$$

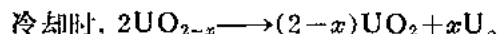
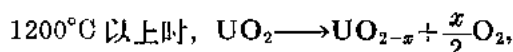
式中 S 是以 $\text{米}^2/\text{克}$ 表示的比表面积。因此, $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的粉末必须氧化到 $\text{UO}_{2.04}$, 以保证预防在空气中的自燃反应。

UO_2 中存在过量的氧,对其烧结行为具有有益的作用。过量的氧加快烧结速度或降低烧结温度, O/U 在 2.00 与 2.04 之间时,此作用较明显。用于制造燃料元件的 UO_2 粉末,其大多数规格要求 O/U 在 2.00—2.25 范围内。即使如此,在造出的燃料元件中,过量氧必须保持在很低水平,因为它对辐照行为具有有害的影响^[6]。非化学计量物质表现出导热性下降,热膨胀增加,辐照时直径膨胀较大,而且挥发性产物和裂变产物的逸出速度均较大。由于这些原因, UO_2 燃料元件的 O/U 必须低于 2.015。

如果在一种氢气压力特别低的惰性气氛或还原性气氛中将 UO_2 加热到 1200°C 以上, 可生成缺氧的氧化物或低化学计量氧化物 UO_{2-x} ^[7,8]。一位作者^[9]发现 x 值由下式给出:

$$\ln x = 3.678 - 12675/T(^{\circ}\text{K})$$

金属铀沉积于 UO_2 晶格组成低化学计量氧化物, 有人^[7]认为这是由于在高于 1200°C 的温度下, 形成了一种稳定的低化学计量相, 当冷却时, 它歧化为 UO_2 和游离铀:



以上讨论说明, 准确测定 O/U 对了解氧-铀体系和核燃料生产是极其重要的。所用的分析方法可分为三类: 湿化学法、破坏性干法和非破坏性干法。低化学计量氧化物的分析是分别进行处理的。

二、湿化学法

测定 O/U 的所有湿化学法全是基于测定铀(VI)。过量的氧以氧化物离子 O^{2-} 的形式占据 UO_2 的阴离子晶格中的空位^[1,10]。还原氧至氧化物所需要的电子由铀(IV)供给, 从而铀(IV)氧化到较高价态。所以, 测定铀(VI) 就是精确测定比值高于 2:1 的氧的浓度。铀(VI)可以直接测定, 也可以从测定的总铀量与铀(IV)之差求得。

1. 极谱法

伯德(Burd)和高沃德(Goward)于1959年^[11]对极谱测定 O/U 作了充分研究, 他们推荐的步骤至今实质上并无变化^[12-21]。他们是用磷酸溶解 UO_{2+x} 样品。磷酸是唯一的能够完全溶解 UO_2 的非氧化性无机酸。加之, 因为磷酸与铀(IV)形成稳定络合物, 使得这一价态稳定和 $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$ 电对的克式量氧化还原

电位升高, 即从 $0.5M H_2SO_4$ 中的 $+0.549$ 伏提高到 $0.5M H_2SO_4 + 5M H_3PO_4$ 中的 $+0.595$ 伏^[22]。因此, 在强磷酸介质中, 铀(IV)不易被空气中的氧所氧化。伯德和高沃德^[11]用氮的保护性气氛和不用氮的保护性气氛将 1 克 $UO_{2.02}$ 样品溶解于 $85\% H_3PO_4$ 中, 发现测得的铀(VI)浓度并无差别。极谱分析后, 他们将试验溶液 ($2.9M H_3PO_4 + 1.6M H_2SO_4$) 用空气鼓泡 20 分钟也未发生铀(IV)的显著氧化。但是, 其他几位工作者发现^[12, 13, 15, 17], 如果 O/U 小于约 2.01, 在全部分析步骤中都必须小心排除大气氧。卡萨贝 (Casabe) 和巴特博尔 (Botbol)^[17]用电解铀(VI)来制备铀(IV)的浓磷酸 ($85\% H_3PO_4$) 溶液, 发现在新制备的溶液中, 每 100 毫克 UO_2 含有 60 微克 $U(VI)$ 。此溶液于室温下在空气中放置一小时后没有发生可觉察出的氧化, 可是在空气中加热至 $150^\circ C$ 一小时, 则铀(VI)增加到 140 微克。当将另一份溶液置于氮的气氛中同样加热时, $U(VI)$ 仅由 60 微克增加到 85 微克。如果在氮气中加热前将铀(IV)溶液进行脱气处理, 则无氧化发生。铀(VI)含量增加得这样少 [每克 UO_2 中小于 1 毫克 $U(VI)$], 伯德和高沃德是不易发现的, 因为他们所用的氧化物每克 UO_2 中含 18 毫克 $U(VI)$ 。库博塔 (Kubota)^[12]发现, 他装于塞住的容量瓶中的极谱溶液 ($5.9M H_3PO_4 + 0.1M HClO_4$), 放置一夜未发生显著氧化。因此, 毫无疑问, 对于分析接近于化学计量比 (<2.01) 的 UO_{2+x} , 在溶解和极谱分析步骤, 必须十分注意隔绝空气。磷酸应当除去空气, 溶解时保持惰性气氛。用于稀释磷酸的溶液应当无氧, 溶解后尽快进行极谱分析。

当供给的 UO_2 样品是燃料芯块时, 为了在磷酸中达到相当的溶解速度, 必须稍作粉碎。当样品接近于化学计量组成时, 溶解速度较慢。沙尔戈斯基 (Shalgosky) 等^[15]发现溶解 2 克这种材料的未碎燃料芯块需时两天。除了不便之外, 在这样长的时间内保证维持惰性气氛也是困难的。某些分析工作者^[12, 16]为了避免表面氧化, 在惰性气氛的手套箱中小心研磨芯块。然而, 内恩斯 (Nens) 等^[13]报道了比表面积为 $0.14 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的 $UO_{2.005}$ 样品, 贮存在空气