

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ U, Pu, Th

Основными химическими методами определения U и Pu и Th являются:

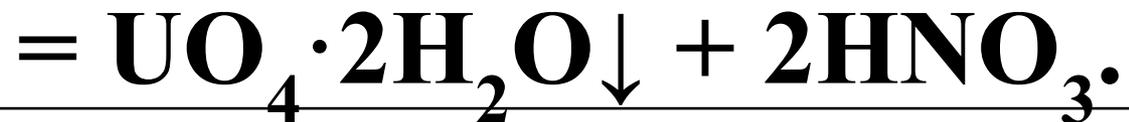
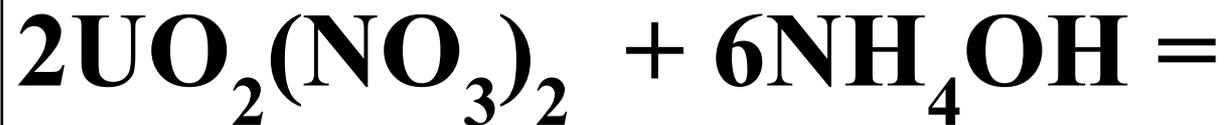
- **объемные окислительно-восстановительные: для U и Pu ;**
- **объемные комплексонометрические: особенно – для Th^{4+} , а также для Pu^{4+} и U^{4+} ;**
- **гравиметрические (весовые) для всех элементов**

2 Определение урана.

2.1 Гравиметрические (весовые) методы определения урана

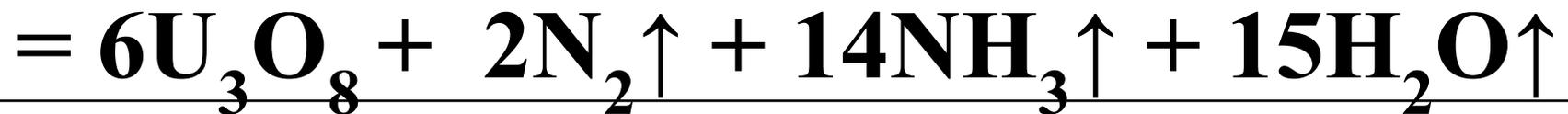
применяются для очень точных определений
(в т. ч. арбитражных).

Они основаны на осаждении аммиаком,
свободным от карбонатов (!),
или пероксидом водорода:



Осаждаемые формы, как правило,
нестехиометричны;
поэтому их прокаливают
при 850-900°C
до гравиметрической
(весовой, стехиометрической формы —





- В качестве весовой формы можно использ. UO_2 .
- Возможно осаждение в виде UO_2HPO_4 или $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$.и прокаливании при 500-700 С до пирофосфата уранила $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- Известно определение в виде уранилванадата $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{UO}_3$.
- Ряд *органических* реагентов (8-оксихинолин, арсаниловая кислота и др.) дают осадки, являющиеся весовыми форм.

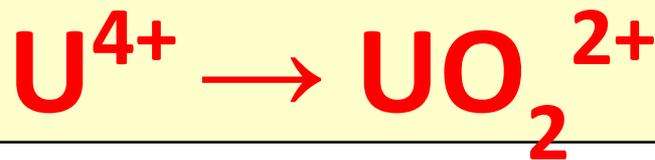
НО: практич. всегда использ. U_3O_8 !!!

2.2 Объемные (титриметрические)

методы определения урана

применяют для более сложных по составу образцов.

Из всех типов реакций наиболее надежной является **окислительное титрование U(IV) до U(VI):**



Восстановление урана (VI) до урана (IV)

Для предварительного восстановления $U(VI)$ до $U(IV)$ в качестве восстановителей

применяют металлы

Zn, Bi, Cd, Pb, Al, Ag, Mg и Ni.

(в виде гранул, пластинок, стружки и т. п.),

а также в виде жидких и твердых **амальгам.**

Кроме металлов для восстановления U(VI) до U(IV) применяют соли **хрома(II), титана (III), ванадия (II) и олова (II),**

а также восстановители, как гидросульфит натрия, ронгалит и диокси мочевины.

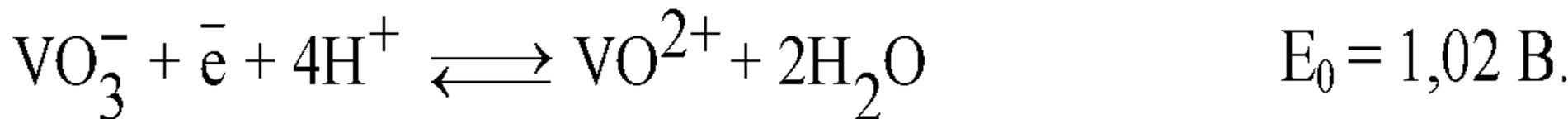
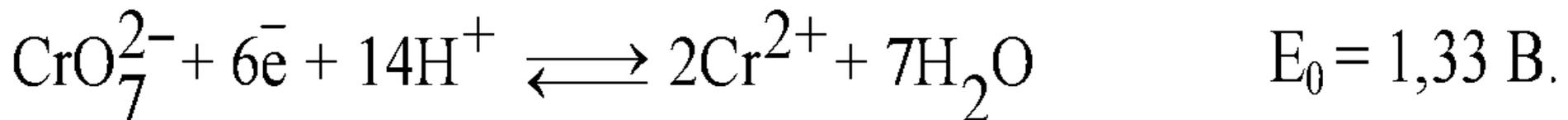
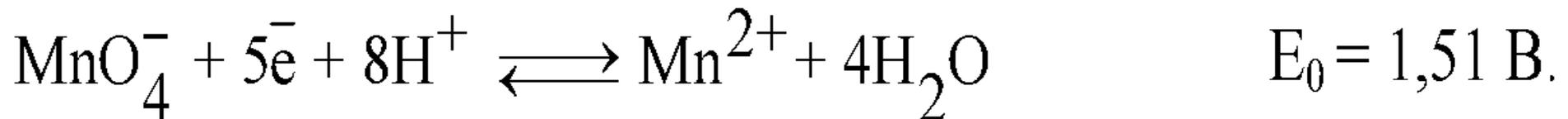
Иногда применяют **электролитическое восстановление, фотохимическое восстановление.**

Далее растворы в присутствии индикаторов, изменяющих окраску в точке эквивалентности, титруют одним из окислителей:

- * перманганатом калия KMnO_4 ,
- * дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
- * ванадатом аммония NH_4VO_3 ,
- * сульфатом церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

(>10 мг) – погрешность до 0,1% (отн.)

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы :



Например,
полуреакция окислительного титрования
ванадатом аммония:



Погрешность определения
миллиграммовых количеств
составляет $\sim 0,3\%$.

Из множества методов
для точного определения
содержания урана в ядерных
материалах в США используется
титриметрический *метод Дэвиса-Грея*,
основанный на окислительном
титровании *дихроматом калия*.

Методы, основанные на титровании урана(VI) *растворами восстановителей*, обладают тем преимуществом, что позволяют *исключить* предварительное восстановление уранила.

Для титрования урана(VI) наиболее часто применяют соли **хрома(II)** и **титана(III)**.

Однако титрование солями хрома(II) и титана(III) применяется *редко* вследствие их *неустойчивости* (окисления) во времени и необходимости соблюдения предосторожностей при хранении их растворов, а также в процессе самого титрования.

Поэтому точность этих методов значительно ниже.