

控制电位库仑法测定铈的浓度和价态

张清轩 张家骏 李兆义 田保生 蒋栋梁

使用现有的恒电位仪、数字积分仪和数字电压表进行了铈浓度和价态的控制电位库仑滴定。利用部分电解氧化还原法测定了 Ce(IV)/Ce(III) 和 Np(VI)/Np(V) 电对的克式量电位, 在 1.00 N H₂SO₄ 介质中, 其数值分别为 1.196 和 0.841 伏。当铈的取样总量约为 1.3 毫克时, 使用控制电位库仑法测定铈浓度得到了 0.6% 的精密度和较高的准确度 (相对作为基准方法的恒电流库仑法有 0.9% 的偏差)。本方法测定铈的价态与反相分配色层法符合得很好。实验结果表明, 大量铈存在时 (铈:铈约为 75) 对铈的电解速度和铈价态测定没有显著影响。

关键词 控制电位库仑, Np, Nernst 方程, 克式量电位。

前 言

在对铈化学尤其是对铈的氧化还原过程的研究中, 常需要对铈的浓度和价态进行准确测定。常用的方法中, 放射化学法具有很高的灵敏度, 但需冗长的放化操作, 且准确度较差^[1-6]; 分光光度法用于对铈的氧化还原过程的研究比较方便, 不足的是灵敏度和准确度都较低^[1,2,19]; 控制电位库仑法则是一种既简便而又准确的方法, 该方法已广泛用于铈的科学研究与控制分析中^[1,2,7-9]。

根据控制电位库仑滴定的原理, 我们将实验室现有的恒电位仪、数字积分仪组合起来, 进行铈浓度和价态的控制电位库仑测定。实验结果和分析实践表明, 本方法很好地满足了对铈电解氧化还原研究的需要。

实 验 部 分

1. 仪 器 设 备

实验装置如图 1 所示。恒电位仪为上海新康仪器厂产品, 数字积分仪为北京计算机配

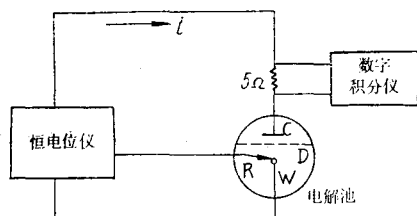


图 1 控制电位库仑滴定装置示意图
W——铂网工作电极; C——铂对电极;
R——饱和甘汞电极; D——玻璃砂隔膜。

件二厂产品, 实验中电极电位的准确测定由数字电压表完成。工作电极为铂网电极。每次实验前, 工作电极在 4NH₂SO₄ 溶液中经阳极极化和阴极极化预处理各 2—5 分钟 [工作电极电位分别为 +2 伏和 -0.5 伏 (本文中用电位均相对于饱和甘汞电极, 简称为 SCE)]。经水洗和 1NH₂SO₄ 洗后使用。

2. 溶 液

(1) 铈贮备溶液的制备 将 NpO₂-Al 弥散体溶于 10NHNO₃ 中, 然后加入硝酸胍在

98°C下保温,调整铈离子为四价状态。后经阴离子交换法除去铝和其它杂质离子,离子交换洗脱液中加入浓氨水进行氢氧化物沉淀,离心弃去上层清液并洗涤两次。最后将铈的氢氧化物沉淀溶于硫酸或硝酸溶液中待用。

(2) **硫酸和硝酸溶液** 实验中作为滴定介质的硫酸和硝酸溶液均用优级纯试剂,以二次蒸馏水配制而成。

3. 实验程序

(1) 工作电极经预处理后分别以二次蒸馏水和 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 洗涤,再置于电解池中,以 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ (约 16 毫升) 作滴定介质,加入约 1 毫克三价铈,通高纯氮气赶氧 10 分钟。然后,在 1.02 伏和 0.66 伏下分别进行预氧化和预还原。

(2) 加入待测铈样品溶液,在 1.02 伏工作电极电位下电解氧化,由积分电量可算出样品中五价铈的含量。然后,控制电位在 0.66 伏下电解还原,所得的积分电量与样品中五价铈和六价铈的总含量相当。继而在 1.35—1.4 伏下电解氧化,使大部分铈氧化为四价,而溶液中的铈离子随之被定量氧化为六价(四价铈作为四价铈氧化为六价铈的氧化剂)。最后,在 0.66 伏下电解还原高价铈为三价,还原铈离子为五价,并在 1.02 伏下电解氧化,由所得的电量算出样品溶液中铈的总含量。至此,通过相应的简单计算可得到 Np(IV) 、 Np(V) 和 Np(VI) 的含量及相对百分含量。

为了保证准确度,在上述三个电量中均应扣除在相应条件下滴定介质的空白电量。后者预先通过实验测得。

在正常情况下,上述程序分析周期约两小时。

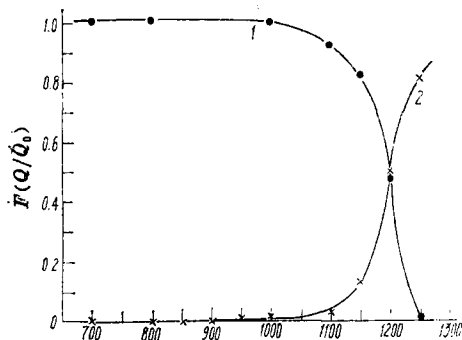
结果和讨论

R. W. Stromatt^[9]的工作指出,在硝酸、高氯酸或硫酸介质中 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 电对可进行可逆而定量的库仑滴定。考虑到硫酸介质中空白电流较低, $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$ 电对电位远低于 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 电对电位,从而易于排除铈对铈测定的干扰,所以我们选择硫酸作滴定介质。

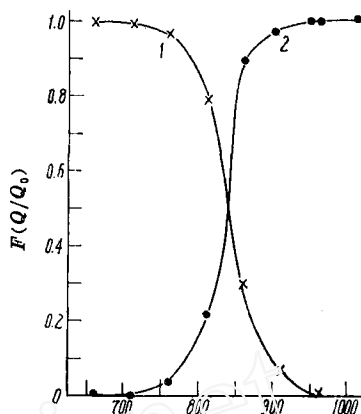
在铈的库仑测定中较多使用高价铈作为四价铈的氧化剂。在我们的实验中也发现:四价铈可快速而定量地氧化低价铈为六价。而在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 介质中,在 1.35—1.40 伏工作电极电位下,三价铈易于被氧化为四价。对铈总量的库仑滴定,我们用内电解氧化的方式,预先加入三价铈,经电解氧化为四价铈后,即将溶液中的四价铈氧化成为六价铈,这在实践中证明是很方便的。

图 2 为在 $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$ 介质中铈的库仑滴定曲线。由图可看到 $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$ 介质中 $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ 的克式量电位值约为 1.2 伏。

利用部分电解氧化还原法易于测得 $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ 电对的克式量电位。具体方法是,在 $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$ 介质中经电解氧化或电解还原使铈离子处于单一价态,例如 Ce(III) 状态。然后,调节电极电位为某一适当值进行电解氧化,至电流空白时关掉电解开关,记录积分电量 Q_p ,以数字电压表准确测定所得电解体系的电位值 E_s 。通过 Q_p 以及电解氧化或电解还原全部铈离子相对应的总电量 Q_A ,即可利用 Nernst 方程式:



工作电极电位, 毫伏(对 SCE)
 图 2 在 1.00N H₂SO₄ 介质中 Ce(III)-Ce(IV) 的库仑滴定曲线
 电解液体积: ~16 毫升; 铈总量: 2.996 毫克;
 铂电极; 室温。
 1——Ce(IV) 还原曲线; 2——Ce(III) 氧化曲线。



工作电极电位, 毫伏(对 SCE)
 图 3 在 1.00N H₂SO₄ 介质中 Np(V)-Np(VI) 的库仑滴定曲线
 电解液体积: ~16 毫升; 铈取样量 1—1.4 毫克。1——Np(VI) 的还原; 2——Np(V) 的氧化。

$$E_s = E_f^0 + 0.059 \lg \frac{Q_P}{Q_A - Q_P}$$

算出 Ce(IV)/Ce(III) 电对的克式量电位值 E_f^0 。为准确起见, 电量值 Q_P 和 Q_A 应扣除相应条件下的空白电量, 然后再代入上式进行计算。利用这种方法测得的在 1.00N H₂SO₄ 介质中 Ce(IV)/Ce(III) 电对的克式量电位值列于表 1。

表 1 1.00N H₂SO₄ 介质中 Ce(IV)/Ce(III) 的克式量电位

E_f^0 , 伏 (对 SCE)	1.199	1.199	1.189	1.198
平均值, 伏 (对 SCE)	1.196			

图 3 为 1.00N H₂SO₄-1.15 毫克铈溶液中 Np(V-VI) 的库仑曲线。由图得到 Np(VI)/Np(V) 的克式量电位值约为 0.84 伏。表 2 为利用部分电解氧化还原法得到的 Np(VI)/Np(V) 电对的克式量电位值。所得的结果与文献[9]结果符合得很好。由这个值确定了在 1.00N H₂SO₄ 介质中定量电解氧化 Np(V) 和还原 Np(VI) 的工作电极电位分别为 1.02 伏和 0.66 伏。在同样介质中, Ce(IV)/Ce(III) 的克式量电位值为 1.2 伏, 较 Np(VI)/Np(V) 电对的克式量电位值 0.84 伏高 0.36 伏。所以, 在 1.02 伏电解氧化 Np(V) 的过程中, 三价铈的氧化对总电量的贡献可以忽略。

表 2 1.00N H₂SO₄ 介质中 Np(VI)/Np(V) 的克式量电位值

E_f^0 , 伏 (对 SCE)	0.8417	0.8406	0.8406	0.8408	0.8414	0.8417
平均值, 伏 (对 SCE)	0.8411 ± 0.0005					

表 3 给出了在 1.02/0.66 伏工作电极电位下铈浓度的恒电位库仑滴定结果。实验中使用称重取样法。结果表明, 当铈取样量约为 1.3 毫克时, 控制电位库仑法测定铈浓度具有

表 3 控制电位库仑法测定铈的浓度
 滴定介质: 1.00N H₂SO₄-1.15 毫克 Ce

取样量, 克	电解方式	铈浓度, 毫克/克溶液	平均值, 毫克/克溶液
0.2034	氧化	6.363	6.315 ±0.038
0.2034	还原	6.341	
0.2057	还原	6.278	
0.2036	氧化	6.307	
0.2036	还原	6.321	
0.2172	氧化	6.256	
0.2172	还原	6.341	

表 4 控制电位库仑法测定铈与恒电流库仑法的比较

控制电位库仑法测定值		恒电流库仑法测定值, 毫克/毫升	偏差, %
铈总量, 毫克	铈浓度, 毫克/毫升		
1.287	6.435	6.353 ± 0.004	+0.9
1.286	6.430		
1.287	6.435		
1.270	6.350		
1.281	6.405		
6.411 ± 0.036			

取样体积: 0.200 毫升。

较高的精密度。在我们的实验条件下, 精密度达到 0.6%。如果希望进一步提高实验精度, 除需改进实验设备提高设备稳定性外, 还需提高实验用水的质量。而在本工作中所使用的实验用水因条件限制, 电导只达到 $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ 。

表 4 中的数据为在 1.00N H₂SO₄ 介质中, 用控制电位库仑法测定铈浓度的实验结果。实验中使用经标定的移液管取样。与恒电流库仑法^[11]的测定值比较, 表明有 0.9% 的正偏差。就控制电位库仑法而言, 对 1 毫克铈的滴定量, 这个偏差应该说是比较大的。

表 5 为控制电位库仑法测定歧化铈溶液中价态组成的实验结果, 滴定介质为 1.00 N H₂SO₄, 实验中铈的取样总量约 1.3 毫克。为了便于比较, 对样品 3 和 4 还同时使用反相分配色层法^[13]进行测定。数据表明, 使用控制电位库仑法分析铈的价态组成与反相分配色层法得到的结果符合得很好。

表 5 控制电位库仑法测定铈价态组成的实验结果

样 品	铈 氧 化 态	库仑法结果, %			反相分配色层法结果, %	
1	Np(IV)	12.7	12.7	13.5		
	Np(V)	68.9	68.0	67.6		
	Np(VI)	18.4	19.3	18.9		
2	Np(IV)	12.2	12.1*			
	Np(V)	67.2	66.9			
	Np(VI)	20.6	21.0			
3**	Np(IV)	20.2			21.2	20.5
	Np(V)	2.7			2.6	2.0
	Np(VI)	77.1			76.2	77.5
4**	Np(IV)	19.2			19.5	
	Np(V)	2.3			1.9	
	Np(VI)	78.5			78.6	

* 电解池加入样品前先加入 0.20 毫升 5.98N HNO₃;

** 此二样品为 12N HNO₃-铈的歧化溶液。

由于铈的过程化学和氧化还原研究多在硝酸介质中进行, 搞清硝酸根对控制电位库仑滴定铈的浓度和价态的影响是必要的。表 5 中样品 2 的第二个数据是在滴定介质中特意加入 0.20 毫升 5.98N HNO₃ 条件下得到的; 而样品 3 和 4 原就是以 12N HNO₃ 为介质的样

品, 实验时取样 0.200 毫升。实验结果表明, 少量硝酸根存在对控制电位库仑法测定铈的价态组成无明显影响。

我们曾试图在硝酸介质中进行铈的库仑分析, 并首先测定了硝酸介质中 Np(VI)/Np(V) 电对的克式量电位值。结果见表 6。

表 6 硝酸介质中 Np(VI)/Np(V) 的克式量电位值

E^0 , 伏 (对 SCE)	0.884	0.887	0.884	0.886	0.892
平均值, 伏 (对 SCE)	0.887 ± 0.003				

此值与文献值^[12]比较符合。根据 1NHNO_3 介质中 Np(VI)/Np(V) 电对的电位值, 可确定库仑滴定铈的工作电极电位为 1.07 伏[氧化 Np(V)]和 0.71 伏[还原 Np(VI)]。在 1.00NHNO_3 介质中使用 1.07/0.71 伏的工作电极电位进行了铈浓度的控制电位库仑测定。称取 0.2389 克铈溶液在 1.00NHNO_3 介质中测量铈浓度为 6.381 毫克 Np/克溶液。与在 $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$ 介质中测得的结果(见表 3)比较约有 1% 的正偏差。

关于控制电位库仑法测定铈浓度和价态时杂质的干扰, 文献中已有详细的报道^[9]。本文没重复类似的工作, 仅对大量铀存在时的影响做了一些探讨。

众所周知, U(IV) 与 U(VI) 间的反应是热力学不可逆的。无论四价铀电解氧化为六

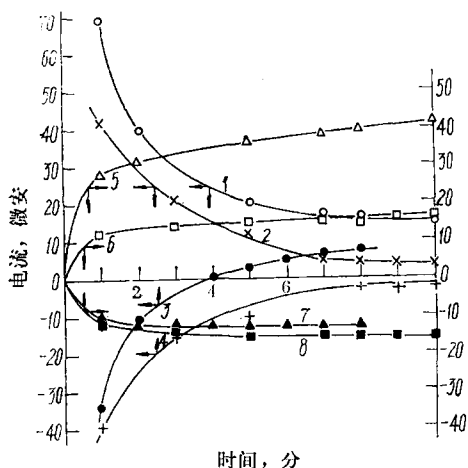


图 4 控制电位库仑滴定铈的空白电量和空白电流

介质: $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$ -2.3 毫克 Ce; 工作电极电位 1.02/0.66 伏(对 SCE)。

1—氧化电流, 无 U; 2—氧化电流, 120 毫克 U(VI) ; 3—还原电流, 无 U; 4—还原电流, 120 毫克 U(VI) ; 5—氧化电量, 无 U; 6—氧化电量, 120 毫克 U(VI) ; 7—还原电量, 无 U; 8—还原电量, 120 毫克 U(VI) 。

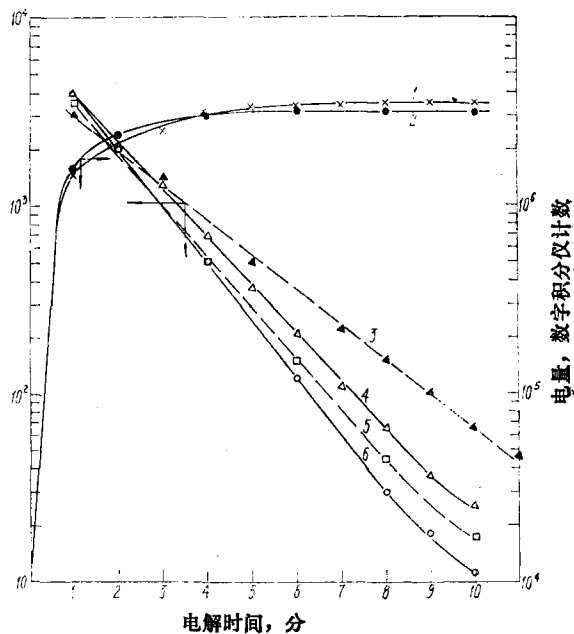


图 5 Np 库仑滴定速度曲线

介质: $1.00\text{NH}_2\text{SO}_4$; 室温; 铈总量约 1.6 毫克; 工作电极电位: 氧化 1.02 伏(对 SCE), 还原 0.66 伏(对 SCE)。

1—电解还原电量, 含 U 120 毫克; 2—电解还原电量, 无 U; 3—电解氧化, 含 U 120 毫克; 4—电解还原, 含 U 120 毫克; 5—电解氧化, 无 U; 6—电解还原, 无 U。

价还是六价铀电解还原为四价的过程，都具有较高的超电位。然而，超电位的具体数值，或者说在一定工作电极电位下铀的电解对电流的贡献不是固定不变的，会受某些条件尤其是电极特性的影响。为了了解大量铀存在时对库仑滴定铈的影响，除进行了空白电解实验和电解速度实验外，还做了有铀存在时对铈浓度和价态分析影响的实验。图 4 给出了有 120 毫克铀存在时空白实验的结果。与无铀存在时的空白实验结果相比较表明，大量铀存在并没有增大空白电流和空白电量。图 5 为铀存在时对铈电解氧化还原反应速度的影响，可见，当存在的铀(VI) 为铈量的 75 倍时，对铈的电解速度略有影响，但影响不大。

表 7 所列实验结果表明，120 毫克 U(VI) 存在对铈价态的测定无明显影响，对铈浓度的测定影响也不大。

表 7 大量铀存在下铈的浓度和价态的控制电位库仑测定
介质: 1.00N H₂SO₄-2.3 毫克 Ce; 铈取样量: 约 1.5 毫克。

U(VI), 毫 克	铈 价 态 百 分 数, %			铈 浓 度, 毫克/克溶液	偏 差, %
	Np (IV)	Np (V)	Np (VI)		
0	10.0	2.2	87.8	6.32	
120	9.7	2.6	87.7	6.32	0
120	10.9	2.7	86.4	6.41	+1.5

参 考 文 献

- [1] G. A. Burney et al., 铈的分析, 原子能出版社, 1974 年, 1 页.
- [2] В. А. Михайлов и др., 铈的分析, 原子能出版社, 1974 年, 40 页.
- [3] S. C. Foti & F. C. Freiling, *Talanta*, 11, 385 (1964).
- [4] И. А. Церковницкая, *ЖАХ*, 24, 54 (1969).
- [5] D. N. Crietićanin & M. M. Vučić, *J. Chromatogr.*, 103, 305 (1975).
- [6] Ю. С. Коромкин: *Радиохимия*, 13, 137 (1971).
- [7] R. W. Stromatt et al., HW-58212 (1958).
- [8] W. D. Slufts, ORNL-3243 (1961).
- [9] R. W. Stromatt, HW-59447 (1958).
- [10] H. W. Friedman & L. M. Toth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1347 (1980).
- [11] 白春义等, 原子能科学技术, 2, 157 (1978).
- [12] C. Keller, 超铀元素化学, 原子能出版社, 1977 年, 340 页.
- [13] 鲍梦熊等, 原子能科学技术, 6, 696 (1983).

(编辑部收到日期: 1982 年 5 月 20 日)