

工作簡報及經驗交流

鈾的容量分析

袁治華

用鋅-汞齊, 電解硫酸鎘溶液制得的海綿狀鎘作還原劑, 將鈾(VI) 還原到鈾(IV); 二苯胺磺酸鈉或苯基鄰氨基苯甲酸作指示劑, 以重鉻酸鉀或鈾酸銨標準溶液進行滴定。重鉻酸鉀法在鈾含量為 6—260 毫克的測定中準確度為 0.3%, 鈾含量為 1—5 毫克時為 0.7%。鈾酸銨法在鈾含量為 3—80 毫克的測定中準確度為 0.4%。少量鉻對測定不干涉; 錳、鋁對測定不干涉; 硝酸根和鐵對測定干涉, 硝酸根可以用加濃硫酸蒸發除去, 鐵可以用碳酸鈉沉淀法分離。

引言

本文是研究純鈾鹽或在有鐵、鉻、鋁、錳等離子存在下, 鈾的容量測定。

在這方面過去已經有人作過很多工作, 一般的測定鈾的容量法有: 1) 鈾(VI) 預先還原到鈾(IV), 然後用氧化劑的標準溶液滴定; 2) 以磷酸鹽、亞鐵氰化物或碲類等沉淀劑滴定液來測定鈾(VI); 3) 將鈾沉淀成鄰-羥基嘧啶這一類的化合物, 然後滴定沉淀內所含的沉淀劑。

我們採用了第一種方法, 因為它應用得最普遍、準確度也最高。

鋅-汞齊還原—重鉻酸鉀滴定法有下列特點:

1. 重鉻酸鉀易於提純、穩定、能作第一標準, 放置合適能經久不變, 酸性溶液即使煮沸也不分解, 並且能在量不太大的鹽酸存在下進行滴定。

2. 用二苯胺磺酸鈉作為指示劑, 在鈾(IV) 中加入適量的鐵(III) 鹽, 終點的顏色轉變非常清晰, 適合於例行分析。

3. 鈾含量的變化範圍可以較寬, 從幾毫克到二百多毫克都可以測定。

鈾還原—鈾酸銨滴定法有下列特點:

1. 鎘還原能力比較緩和, 在 4 N 的硫酸介質中鈾酰還原到鈾(IV), 只有微量鈾成三價狀態。

2. 用電解鎘來填充內徑為 1.7 厘米的還原柱, 高度 7 厘米已足夠, 體積小。

3. 鈾酸銨可以在 0.25—27 N 的硫酸溶液中, 任意地控制氧化-還原電位於 + 0.95—1.45 伏的範圍內, 使之有可能用於其他氧化劑不能用的測定中。

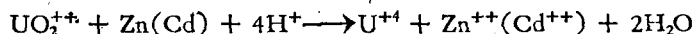
4. 鈾酸銨在低濃度 (0.002—0.0005 N) 很穩定, 可以進行微量鈾的測定。而重鉻酸鉀, 高錳酸鉀溶液的濃度不能低於 0.01 N。

5. 苯基鄰氨基苯甲酸對鈾酸根很靈敏, 終點顏色變化清楚。

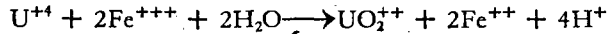
下面分別就重鉻酸鉀法和鈾酸銨法對純鈾的測定, 雜質對測定的影響及影響的消除進行介紹。

原理

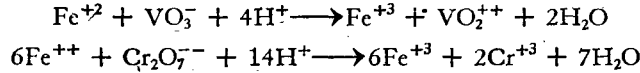
用鋅-汞齊或電解硫酸鎘溶液制得的鈾酰鹽(在硫酸介質中) 還原到四價鈾:



还原后的四价铀溶液,加入过量的铁盐(FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),四价铀定量地被氧化成六价(加入磷酸络合多余的铁(III)):



加苯基邻氨基苯甲酸或二苯胺磺酸钠作指示剂,用标准量铬酸钾或钼酸铵滴定至产生紫色,滴定反应为:



实 验 部 分

重 铬 酸 钾 法

锌汞齐的制备和琼斯还原器 据文献记载,最常用的琼斯还原器中,锌粒的大小以20—30号筛孔为适宜。我们用分析纯的锌粒和一級纯的锌块加工成直径约1—1.5毫米(~10号筛孔)的锌粒。取180克锌粒用适量95%乙醇(三級)洗三次,蒸馏水洗一次,100毫升0.5%硝酸洗一次,蒸馏水洗三次后,再用50毫升5%硫酸搅10分钟活化。加入4%氯化汞,搅10分钟,倾去清液,用倾析法用1%硫酸洗三次汞齐,这样所得的汞齐含汞量约为2%。把汞齐浸在蒸馏水中,装入如图1所示的还原柱中约为16厘米。在不用时,汞齐应浸在水中,不得暴露在空气里。在每次使用前,要用5%硫酸通过柱子活化汞齐。

试剂的制备和配剂

1. 重铬酸钾标准溶液: 称取100克重铬酸钾(分析纯)在玛瑙研钵中研细,150°C烘二小时,干燥器内冷却,装入磨口样品瓶。

在分析天平上准确称量8.2435、4.1218和1.6488克重铬酸钾(称准到0.0001克),分别溶于蒸馏水。移入2升容量瓶,20°C恒温一小时,冲到刻度摇匀,所得的重铬酸钾标准溶液对铀的滴定度,分别是10.000、5.000和2.000毫克铀/毫升。

2. 铀酰溶液: 硝酸铀酰为分析纯的,经光谱分析含杂质质量小于10—3%。

硫酸铀酰由硝酸铀酰用浓硫酸蒸发转化而得。配成约10克铀/升的溶液。准确的浓度由重量法—钼氧化铵法标定。

3. 其它试剂: 指示剂(I)——二苯胺磺酸钠,分析纯,1% N 硫酸溶液。指示剂(II)——苯基邻氨基苯甲酸,分析纯,0.2% 碳酸钠溶液。三氯化铁(或硫酸高铁),化学纯,0.25 N (溶解后要过滤一次)。磷酸,分析纯,85%或磷酸二氢钠,分析纯,40%。氯化汞,分析纯,4%。

4. 容量仪器: 滴定管及移液管用称重法进行绝对校正,偏差小于0.2%。下面的数据都是滴定管或移液管的直接读数,不再进行校正。

操作步骤 用移液管取5—20毫升硫酸铀酰溶液,以5毫升/分的速度通过还原柱(还原柱已用5%硫酸流洗过)循环一次。以6—8毫升5%硫酸洗5次,得到的溶液具有铀(IV)和铀(III)混合物所特有的橄欖色;剧烈摇盪1—3分钟,橄欖色转变成标志铀(IV)的亮绿色;加入适量的铁(III)盐溶液(每30毫克铀需0.25 N 三氯化铁1毫升)摇盪,加入适量磷酸(每加4毫升三氯化铁需加85%磷酸1毫升)摇匀,溶液呈亮淡黄色;加10—12滴指示剂(I),开始滴入重铬酸钾标准溶液,并保持摇盪,溶液的颜色逐渐由黄变淡绿;当滴入重铬酸钾溶液后产生的紫红色,在一分钟内不消失(即是等当点),颜色的变化是很明显的。

上述实验步骤主要是基于柯尔蜀夫(Kolthoff)和林格(Ling)的工作。但在还原的时

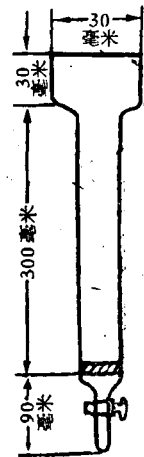


图1 还原柱

間、洗滌液體積、空氣鼓泡時間、鐵(III)和磷酸的用量等,通過實驗都作了修改。按柯爾蜀夫的工作,還原後應用 30 毫升 5% 硫酸洗 3 次, 35 毫升蒸餾水洗 3 次, 在實驗中證明, 用 6—8 毫升 5% 硫酸洗 5 次, 已完全把鈾洗下。根據空氣鼓泡(或劇烈搖盪)時間與鈾量有關, 搖盪時間一般用 3—4 分鐘, 而不是柯爾蜀夫的工作所述的 5—10 分鐘; 鈾量小於 100 毫克時, 1—2 分鐘即可。還原時間一般四分鐘即可。實驗證明需加鐵(III)的量, 不必要 15 毫升。

實驗結果

1. 硫酸鈾酰的測定:(為研究在不同鈾量時方法的準確度和精密度, 配制了一系列鈾酰溶液, 使取樣體積均為 20 毫升。)

指示劑(I)——二苯胺磺酸鈉為指示劑, 不同含鈾量時對方法的精密度進行研究。

結果列於表 1。(表中所列重鉻酸鉀法的結果都是 12 個數據的平均值)

表 1

編 號	M_{12} , 毫克 (重鉻酸鉀結果)	M_{12}^0 , 毫克 (重量法結果)	相 對 偏 差	精 密 度
1	260.7	260.4	-0.6	0.1
2	130.8	131.2	-0.3	0.2
3	81.6	82.0	-0.5	0.2
4	33.0	32.8	+0.6	0.4
5	17.17	16.35	+4.9	0.6
6	4.44	4.10	+8.3	0.6

由上表可以看出, 用上述實驗步驟(不另作校正)在鈾量為 30—260 毫克時能得到滿意的結果; 當鈾量小於 30 毫克時結果就顯著偏高。為此, 在鈾量為 16 毫克時, 進行指示劑校正, 結果如表 2。

表 2

編 號	V 指示劑(毫升)	$V_{K_2Cr_2O_7}$ (毫升, 平均值)	M_{12} (毫克)	相 對 偏 差	精 密 度
1	0.40	8.55	17.10	+4.7%	0.5%
2	0.32	8.47	16.94	+3.5%	0.5%
3	0.16	8.31	16.62	+1.5%	0.2%
4	0.12	8.22	16.44	+0.6%	0.5%
5	0.08	8.18	16.35	+0.0%	0.6%
6	0.04	8.10	16.20	-0.9%	1.1%

當用二滴(0.08 毫升)指示劑時, 終點的顏色變化比用十滴時淡些, 但還是明顯的。經過指示劑用量校正 0.37 毫升重鉻酸鉀($T = 2.000$)/0.32 毫升 1% 指示劑(I), 仍能得到滿意的結果, 這與瑟威爾(Sarver)和柯爾蜀夫的校正數據基本上是一致的; 當鈾量小於 10 毫克時, 雖然校正結果還是顯著偏高。

用指示劑(II)——苯基鄰氨基苯甲酸為指示劑, 不同含鈾量時方法的準確度, 基於鈾酸鈹重量法中使用指示劑(II), 測定毫克量鈾能得到滿意的結果。工作中採用在 4N 硫酸介質中用重鉻酸鉀標準溶液直接滴定鈾(IV), 滴定過程中溶液的顏色, 由很淡的綠色逐漸加深到近終點時的乳白色, 再加 1—2 滴就達終點——淡紅色。重鉻酸鉀在直接滴定鈾(IV)的反應較慢, 要求在滴定過程中不停地劇烈搖盪, 結果如表 3。

在純鈾測定中, 當鈾量為 2—120 毫克時的準確度和精密度都在 0.5% 以內; 1 毫克鈾時, 為 0.7%; 0.5 毫克鈾為 1.7%, 這個結果是令人滿意的(並且不需作任何校正)。不過這一滴定

表 3

編 号	M_u^0 , 毫克 (重量法結果)	M_u , 毫克 (重鉻酸鉀法結果)	$\frac{M_u^0 - M_u}{M_u^0} \times 10^3$ 相对偏差	方法精密度(%)
1	118.0	118.0 ± 0.1	0.0	± 0.1
2	59.0	59.0 ± 0.1	0.0	± 0.2
3	23.60	23.60 ± 0.02	0.0	± 0.1
4	11.80	11.83 ± 0.02	+ 0.3	± 0.15
5	5.90	5.89 ± 0.01	- 0.2	± 0.2
6	2.360	2.372 ± 0.010	+ 0.5	± 0.5
7	1.180	1.188 ± 0.008	+ 0.7	± 0.7
8	0.472	0.480 ± 0.008	+ 0.7	± 1.7

的反应較慢,要求滴得慢、剧烈搖晃、滴定所需的时间要較用指示剂(I)长。在鈾量小时,顏色淡,观察終点要仔細。

2. 其它金屬离子对測定的影响及其消除: 在測定过程中, 硷金屬(包括鈉)、硷土金屬、鋁、鈦、錳、鋅等对測定不干扰; 鉻(III)在滴定中亦不干扰, 但是当通过鋅汞齐柱还原成鉻(II)时要引起干扰。在还原后搖盪一定时间, 鉻(II)被空气氧化成鉻(III), 可以很方便地消除这种干扰; 鉄干扰測定, 鈾鉄分离的方法很多, 如碳酸鈉沉淀、汞阴极电解、萃取、离子交换和伏尔柯夫法。我們采用了碳酸鈉沉淀法, 利用鉄(III)在硷性溶液中生成氫氧化鉄沉淀, 而鈾(VI)在 CO_3^{2-} 存在下不沉淀的性質进行分离, 然后还原滴定。

步骤:

取 5 毫升硫酸鈾酰, 加 20 毫克鉄(III), 滴加 2 N 碳酸鈉溶液至不再生成沉淀, 再过量 1 毫升左右、加热熟化、冷却, 用傾析法用 G4 漏过滤沉淀, 用 0.5% 碳酸鈉洗 5 次(每次洗后都加热熟化), 用硫酸中和滤液到酸度为 2 N, 再用鋅汞齐还原重鉻酸鉀滴定, 結果列于表 4。

表 4

編 号	V 重鉻酸鉀 (毫升, 測定值)	V ⁰ 重鉻酸鉀 (毫升, 計算值)	誤 差 (%)
1	8.18	8.20	- 0.24
2	8.12	8.20	- 0.97
3	8.19	8.20	- 0.12
4	8.19	8.20	- 0.12
5	8.21	8.20	+ 0.12
6	8.20	8.20	0.00
平 均	8.18	8.20	- 0.24

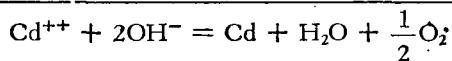
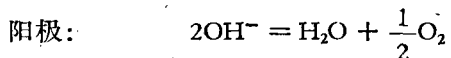
$T = 10.000$ 毫克鈾/毫升重鉻酸鉀

从上述結果看出, 用碳酸鈉沉淀法能定量地分离鉄(III), 且精密度很好。

鉬酸鈉定量法

电解法制备金屬鉬 在 400 毫升玻璃杯中放二块 5×10 厘米² 的白金电极, 二个电极之間的距离为 5 厘米。

电解質是浓硫酸鉬溶液, 加几滴硫酸酸化。电解时浸入溶液的电极面积为 5×5 厘米², 电流强度为 5 安培。电解过程:



电解线路见图 2。

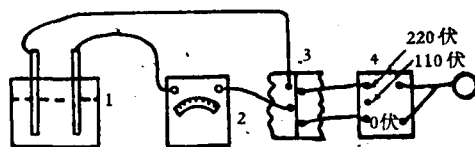


图 2

1—电解池；2—电流表；3—硒整流器；4—变阻器。

电解开始后,阳极产生大量气体,阴极很快析出金属镉。电解质浓度较大时,得到银色光泽的结晶状镉;而浓度较低时,得暗灰色海绵状镉(放置后凝结成大的颗粒)。随着电解过程的进行,电解质溶液的温度不断上升,因而电流强度也不断自动上升,经常需要加以调节。电流增加的原因,是由于温度升高电阻减少。

当发现阴极产生气泡时(H_2),表明镉离子的量在溶液中已很少,需要再加一些硫酸镉。

电解进行十分钟后在阴极上得到一厚层镉,从电解池中取出阴极,关闭电源,用蒸馏水洗镉层,刮入有蒸馏水的广口瓶中保存。

镉还原柱装置 柱子比锌-汞齐所用的柱子略小,形式相同,柱长 30 厘米,内径 15 毫米。装镉时要不时用玻璃压紧,柱高 7 厘米已足够。在不使用时,镉应保持在蒸馏水的水面下。

溶液的配制

1. 标准钒酸铵溶液:经过重结晶和干燥后的钒酸铵可以作为第一标准,但一般在使用前都需进行标定。配制 0.1 N NH_4VO_3 溶液时,先称约 12 克钒酸铵(分析纯),溶于 80 毫升 1:1 的硫酸中,然后用水稀释到 1 升。配制好的 NH_4VO_3 溶液放置一星期后,用标准硫酸铈酰溶液进行标定,求出滴定度。这样制得的溶液可以稳定几个月。

2. 标准硫酸铈酰溶液:同重铬酸钾法。

3. 指示剂——苯基邻氨基苯甲酸和二苯胺磺酸钠的配制,与重铬酸钾法同。

操作步骤 在还原前,先用 4 N H_2SO_4 洗三次镉柱。将欲分析的铈样调到约 4 N 的硫酸溶液中,以 5 毫升/分的速度通过柱子,循环一次,用 8—10 毫升 4 N 硫酸洗 6 次,摇数分钟,使少量铈(III)氧化成铈(IV)。加 3—4 滴苯基邻氨基苯甲酸,用钒酸铵滴定到产生紫色,在一分钟内不消失为止。

实验结果

1. 酸度对还原铈的影响:取铈溶液(11.80 克铈/毫升) 2 毫升,分别调节到 0 N、1 N、2 N、3 N、4 N、5 N、6 N 硫酸溶液中,通过镉柱还原。洗涤(用相应的硫酸),调节酸度到 4 N,加 0.25 N FeCl_3 1 毫升、85% H_3PO_4 2 毫升、4 滴苯基邻氨基苯甲酸,再滴定。结果如列于表 5。(每个结果均为三个数据的平均值,其相对偏差 < 0.5%.)

从表 5 结果可以看出,中性溶液的结果特别低,这是由于镉吸附铈,使后者不易被洗下;另外,中性介质中镉的还原能力弱,不能全部还原铈(VI)。3—4 N H_2SO_4 介质还原最完全。5—6 N H_2SO_4 介质中,由于生成气泡,使铈溶液与镉接触不好,不能将铈还原完全。

表 5

編 号	酸 度	測得鈾量(毫克)	理論鈾量(毫克)	誤 差 (%)
1	0 N	1.19*	23.60	-9.5
2	1 N	22.87	23.60	-3.1
3	2 N	22.98	23.60	-2.1
4	3 N	23.61	23.60	+0.04
5	4 N	23.74	23.60	+0.55
6	5 N	23.23	23.60	-1.6
7	6 N	23.29	23.60	-1.3

* 三个实验数据为 1.86, 1.02 和 0.71 毫克。

2. 純鈾溶液的測定: 为确定本方法的准确度和精密性, 就各种含鈾量进行了測定, 結果总結于表 6 (表中每个数据均为 12 个数据的平均值)。

表 6

編 号	測得鈾量(毫克)	計算鈾量(毫克)	准确度(%)	精密性(%)	备 注
1	80.17	79.74	+0.5	0.1	
2	40.03	39.87	+0.4	0.1	
3	15.93	15.95	-0.2	0.4	
4	3.133	3.190	-0.1	0.4	

3. 鉻(VI)对測定的影响: 在硫酸鈾酰溶液中, 加入不同量的鉻(VI)进行还原、滴定, 結果如表 7。

表 7

編 号	鉻 量 (毫克)	測得鈾量(毫克)	計算鈾量(毫克)	誤 差 (%)
1	20	39.64	39.87	-0.6
2	50	39.76	39.87	-0.3
3	100	40.61	39.87	+2.1
		41.64	39.87	+4.9
4	200	48.78	39.87	+23.7
		45.19	39.87	+14.3

从以上結果可以看出, 当含 39.87 毫克鈾的样品中加入 50 毫克鉻(VI)时, 看不出有任何影响; 但当鉻(VI)量大于 100 毫克时, 就明显偏高, 这是因为 $E^{\circ}_{\text{Cd}^{++}/\text{Cd}} = -0.402$ 伏, $E^{\circ}_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}} = -0.41$ 伏, 当 $E_{\text{Cd}^{++}/\text{Cd}}$ 略小于 $E_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}}$ 时 (Cr^{+3} 浓度大时), 可能有部分 $\text{Cr}(\text{III})$ 被 Cd 还原成 $\text{Cr}(\text{II})$, 而引起 $\text{Cr}(\text{II})$ 很不稳定, 多加搖晃, 就可氧化成 $\text{Cr}(\text{III})$, 但大量的 $\text{Cr}(\text{III})$ 呈綠色, 也影响終点顏色变化的观察。

結 論

一、重鉻酸鉀法在純鈾盐的測定中, 当鈾量为 6—250 毫克时准确度为 0.3%; 鈾量为 1—6 毫克时为 0.7%。鈳酸鉍法在 7—80 毫克鈾的測定中, 准确度在 0.4% 以內。

二、重鉻酸鉀法在5%的硫酸介質中進行，鈳酸鉍法則以3-4N硫酸介質為適宜。

三、錳、鋁等離子對測定不干涉；鉻少量不干涉，當量大時干涉，並引起結果偏高；鐵干涉，但在測定前用碳酸鈉沉淀法能方便地將它分離掉；硝酸根干涉，可用加濃硫酸蒸發的方法除去。

四、在常量鈳的測定中，少量鉻不干涉；但在微量的測定中，不論是重鉻酸鉀法還是鈳酸鉍法，鉻(III)的顏色都影響到終點的觀察。

討 論

一、重鉻酸鉀法和鈳酸鉍法都可用於較準確的測定中，對於大量鈳或微量鈳的測定都有較高的準確度和精密度。一般說來大量鈳的測定用重鉻酸鉀法較好，因為終點顏色變化特別清楚，測定速度也較快；而在進行微量鈳的測定時用鈳酸鉍法較合適。

二、鈳酸鉍法作為例行分析還存在一些缺點，主要是滴定速度較慢、鉍的價格昂貴、消耗的磷酸硫酸量大、經濟上不合算；而重鉻酸鉀法進行例行分析是較合適的，因為它分析速度快、測定範圍廣、試劑的消耗量較少且便宜。

三、鈳酸鉍法滴定後的廢液酸度較高，含有大量硫酸和磷酸，且含有 VO_2^+ ，所以廢液處理和鈳的回收較困難。

四、鈳量 > 20 毫克時，加苯基鄰氨基苯甲酸後可以直接用重鉻酸鉀或鈳酸鉍滴定，不需要加鐵(III)和磷酸也可以得到準確的結果。

進行微量鈳(特別是 < 5 毫克時)測定時，鈳酸鉍法必須在加鐵(III)和磷酸後，用苯基鄰氨基苯甲酸作指示劑才能得到滿意的結果；而重鉻酸鉀法可以加苯基鄰氨基苯甲酸直接滴定。

五、樣品中含 NO_3^- 和 Fe(III) 時，必須預先除去。這就增加了很多操作步驟，延長了分析時間。應該探索一個方便的方法，不經分離而直接測定。另外可以考慮用電位滴定，同時進行鈳鐵的分別測定。

參 考 文 獻

- [1] B. C. Смиркомский: "Ванадатаметрия".
- [2] Kolthoff and Belcher: "Volumetric Analysis".
- [3] Rodden: "Analytical chemistry of the Manhattan Project".
- [4] Hillbrand: "Applied, Inorganic Analysis".
- [5] Kolthoff: "Textbook of Quantitation Inorganic Analysis".
- [6] Vogel: "Textbook of Quantitation Inorganic Analysis".
- [7] 亮里科夫: "物理化学分析法".
- [8] W. M. Carey, J. A. Pharm. Assoc. 16, 115 (1927).
- [9] J. A. C. S. 47, 2637 (1925).
- [10] J. A. C. S. 53, 2561 (1931).
- [11] J. A. C. S. 53, 2902 (1931).
- [12] J. A. C. S. 53, 2906 (1931).
- [13] I. E. C. A. E. 11, 598 (1939).