

用恒电位库仑法精确测定四水硫酸铈 中的铈含量

贾瑞和 窦世仁

(兰州核燃料厂, 732050)

将四水硫酸铈溶于 2.5 mol/l 硝酸。用 1 mol/l 硝酸为测定介质, 以黄金网为工作电极, 在 0.455V (SCE) 将 Pu(IV) 还原为 Pu(III) 后, 在 0.895V (SCE) 将 Pu(III) 氧化为 Pu(IV) , 由数字库仑计显示氧化电量。对电量进行空白和反应份数的校正后, 按法拉第定律精确地计算出被测铈量。电解池中铈量约为 5 mg, 在此水平上, 相对标准偏差为 0.046%。

关键词 四水硫酸铈, 恒电位库仑, 标准物质。

一、引言

恒电位库仑法是一种准确、灵敏的电化学分析方法, 已被用来进行铈的测定^[1-5], 其精密度和准确度不断提高, 对毫克量铈测定的相对标准偏差达到 0.05%^[6]。由于计算机技术的应用, 自动化水平不断提高^[7,8]。四水硫酸铈是十分稳定的, 可作为铈的标准物质。对四水硫酸铈中铈含量的测定是核燃料工业标准化中的一项工作。文章叙述了用恒电位库仑法测定四水硫酸铈中铈含量的条件试验及结果。因该方法不需任何标准化学试剂, 结果的计算只取决于一些基本物理量 (如电压、电阻、频率和质量等), 所以这是个绝对测量方法。

二、实验与结果

1. 主要仪器和试剂

(1) 库仑计 包括 179 型数字库仑计和 173 型恒电位仪 (美国 EG & G 公司)。

(2) 电极 工作电极为黄金网, 对电极为铂网, 参比电极为饱和甘汞电极。

(3) 玻璃分样瓶 固体样品和酸由顶口加入, 进气口与一取样器通过乳胶管相连 (图 1)。当向分样瓶内加压时, 样液由出液口流入电解池, 如此, 可用减量法分样。

(4) 试剂 硝酸为优级纯, 氨基磺酸和硫酸为二级, 氢气纯度为 99.99%, 水为二次去离子水。

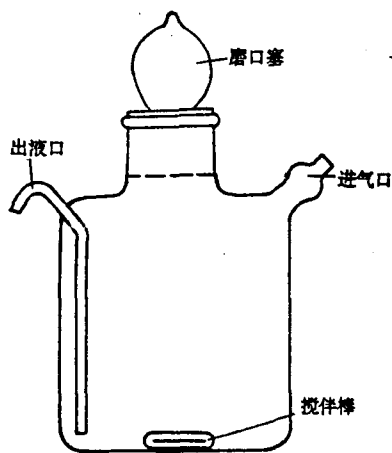


图 1 分样瓶

Fig. 1 Sample distribution bottle

2. 液体样品分装的准确性实验

在室温下进行了样液挥发对称量影响的实验。向分样瓶中加入 20 ml 1 mol/l 硝酸, 保证酸液不浸湿磨口。分样瓶加盖后放入天平, 隔一定时间记一次读数, 结果列入表 1。

表 1 挥发对称量的影响
Table 1 Effect of evaporation on weighting

时间/min	0	5	10	15	20	30
读数/g	38.8944	38.8943	38.8942	38.8942	38.8941	38.8940

由表 1 可见, 在 30 min 的称量过程中, 20ml 1 mol/l 硝酸减重为 0.4mg。在实际分析中, 分装一个样品所需时间不长于 3min, 由于挥发造成的称量误差小于 0.04mg。如果分样瓶的磨口被样液湿润, 减重率可达 0.3mg/min, 这是不允许的。

3. 标准电位 E_0 的测定

(1) 测定步骤 向电解池中加入一定量的钚溶液、1 mol/l 硝酸和三滴饱和氨磺酸, 在 +0.455V 还原至电流小于 20 μ A, 停止还原, 库仑计复位, 在 +0.895V 氧化, 至电流小于 20 μ A, 记下氧化电量 (Q), 停止氧化, 库仑计复位。在 +0.455V 还原, 当电量接近 $Q/2$ 时, 调整电位控制器, 提高还原电位以减缓计数增加速率, 当计数达 $Q/2$ 时, 停止还原。此时溶液中 Pu(III) 与 Pu(IV) 浓度相等。测出 $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 电对的电位值, 该值就是 E_0 。173 型恒电位仪本身可直接测定电极电位, 准确至 $\pm 0.001\text{V}$ 。在本实验所选定的条件下, E_0 为 +0.675V (SCE)。

(2) 钚量与 E_0 的关系 用上述步骤对含有不同钚量的溶液进行测定, 结果列入表 2。由表 2 可见, 当电解池中钚量为 1.5—6mg 时, E_0 值不变。

表 2 钚量与 E_0 的关系
Table 2 Relationship between E_0 and amount of plutonium

电解池中钚量/mg	1.5	3.0	4.5	6.0
$E_0/\text{V (SCE)}$	0.675	0.676	0.675	0.674

4. 硝酸浓度的影响

(1) 硝酸浓度对 E_0 的影响 按 3 (1) 节测定不同硝酸浓度下的 E_0 值, 结果列入表 3。可以看出, E_0 值随硝酸浓度增加而降低。当硝酸浓度为 1 mol/l 时, 若其变化不超过 0.15 mol/l, E_0 变化不会超过 0.005V。

表 3 硝酸浓度对 E_0 的影响
Table 3 Effect of the concentration of nitric acid on E_0

硝酸浓度/mol \cdot l ⁻¹	0.80	0.95	1.00	1.15	1.25
$E_0/\text{V (SCE)}$	0.680	0.674	0.675	0.671	0.668

(2) 硝酸浓度对空白和钚的测定的影响 在不同硝酸浓度的空白底液中加入三滴氨基磺酸溶液。先在 0.455V 还原一定时间, 后在 0.895V 氧化, 记录库仑计停止计数时的电量, 结果列入表 4。改变介质硝酸浓度, 按 8 (2)、8 (3) 节步骤测定相同量的钚, 结果也列入表 4。由表 4 可见, 当硝酸浓度为 1 mol/l 时, 若其变化不超过 0.1 mol/l, 则对空白和钚的测定结果均无明显影响。

表 4 硝酸浓度对空白和钚测定的影响
Table 4 Effect of the concentration of nitric acid on blank and the determination of plutonium

硝酸浓度/mol · l ⁻¹	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
空白电量/C	0.0053	0.0054	0.0053	0.0055	0.0057
检出钚量/mg	2.1771	2.1763	2.1757	2.1758	2.1745

5. 氨基磺酸用量的影响

为了消除硝酸中亚硝酸根的影响, 需要在被测溶液中加入氨基磺酸。改变所加入的饱和氨基磺酸的用量, 测量空白、 E_0 及相同钚量的氧化电量, 结果列入表 5。氨基磺酸用量在 1—6 滴范围内几乎不影响 E_0 、空白和钚的氧化电量。即使这样, 氨基磺酸不可不加, 否则, 空白和样品溶液的氧化还原电流难于达到令人满意的低水平, 且无“终点”。

表 5 氨基磺酸用量的影响
Table 5 Effect of the amount of sulfamic acid

氨基磺酸用量/滴	1	2	3	4	5	6
E_0 /V (SCE)	0.675	0.674	0.673	0.673	—	0.672
空白电量/C	0.0039	0.0034	0.0033	0.0033	0.0033	—
钚氧化电量/C	0.8487	0.8488	0.8492	0.8492	0.8492	—

6. 硫酸根的影响

硫酸根可与 Pu (IV) 络合。文献 [9] 曾指出, 硫酸浓度大于 0.007 mol/l 将影响钚的测定。在空白底液和含钚溶液中加入不同量的硫酸, 分别测定空白电量、 E_0 和钚的氧化电量, 结果如表 6 所示。由表 6 可见, 加入硫酸会改变 E_0 , 但对空白和钚的氧化电量无明显影响。进行样品分析时, 电解池中硫酸浓度小于 0.002 mol/l, 不会影响测定。

表 6 硫酸根的影响

Table 6 Effect of sulphuric acid radicle

硫酸浓度/mol · l ⁻¹	0	0.001	0.002	0.003	0.005	0.008
E ₀ /V(SCE)	0.675	0.673	0.671	0.670	0.665	—
空白电量/C	0.0039	0.0038	0.0038	0.0038	—	0.0038
铈氧化电量/C	0.4385	0.4387	0.4380	—	—	0.4380

7. 氧的干扰

在本方法所选定的条件下,溶液中的氧气不直接在电极上反应。向电解池中通入不同时间的氩气后测定空白,结果如表 8 所示。虽然溶解氧不能在电极上反应,但对铈的测定仍有影响,它使铈的还原和氧化时间延长,因此需要通氩除氧。

表 7 通氩时间与空白的关系

Table 7 Relationship between argon purging time and blank

通氩时间/min	0	1	3	5	10	12
空白电量/C	0.0050	0.0051	0.0050	0.0051	0.0049	0.0049

8. 四水硫酸铈样品的测定

(1) 样品的溶解和分取 在已知重量的分样瓶中用感量为 0.01 mg 的天平准确称取约 100 mg 样品,加入 20 ml 2.5 mol/l 硝酸,立即开动电磁搅拌器,至无固体存在后再搅拌 15 min。样品溶解后,将分样瓶放在分样天平(感量为 0.1 mg)手套箱中 20 h 以上,以使分样瓶与手套箱内温度一致。用减量法从分样瓶向电解池中加入 1—1.5 g 样品溶液。记录每次称量结果,计算出每个电解池中含四水硫酸铈样品质量 W_s 。

(2) 空白电量的测定 在一洁净电解池中加入 25 ml 1 mol/l 硝酸和三滴氨磷酸饱和溶液,装上电极后通氩气 10 min。将电流选择开关置于 100 mA 档。先在 0.455V 还原,至库仑计停止计数为止。停止还原后测出并记录底液的电位 E_w 。将库仑计复位后在 0.895V 氧化至库仑计停止计数。记录氧化时间 t_0 和空白电量 B 。测出底液的电位 E_w 。重复上面的还原、氧化操作,氧化电流降至 10 μ A (库仑计停止计数)后继续氧化,使总的氧化时间约为 10 min——接近样品溶液的氧化时间,以计算出残余电流 I_c 。

(3) 样品溶液测定 向装有样液的电解池中加入 25 ml 1 mol/l 硝酸和三滴饱和氨磷酸。装电极后通氩气 10 min。在 0.455V 还原,当电流降至约 20 μ A 时停止还原,记录溶液电位 E_w 。将库仑计复原后在 0.895V 氧化,至电流降至约 20 μ A 时停止氧化,(见讨论 1)记录氧化时间 t_1 和氧化电量 Q ,测出并记录溶液电位 E_w 。

(4) 样品中铈百分含量的计算 按下式计算铈的含量:

$$\text{Pu}\% = \frac{(Q - Q_0) \cdot M}{f \cdot F \cdot W_s} \times 100\%$$

式中: Q_0 为实际扣除的空白电量, f 为反应份数。

$$Q_0 = \frac{B(E_{\infty} - E_r)}{E_{\infty} - E_{or}} + (t_a - t_b)I_c$$

$$f = \frac{\exp[(E_{\infty} - E_0)/k]}{1 + \exp[(E_{\infty} - E_0)/k]} - \frac{\exp[(E_r - E_0)/k]}{1 + \exp[(E_{sr} - E_0)/k]}$$

M ——样品中钚的摩尔质量, g/mol

Q ——仪器显示的样品氧化电量, C

F ——法拉第常数, 96484.56 C/mol

W_s ——电解池中四水硫酸钚样品质量, g

B ——仪器显示的空白电量, C

E_{∞} ——样品氧化结束时溶液电位, V

E_r ——样品还原结束时溶液电位, V

E_{∞} ——空白氧化结束时底液的电位, V

E_{or} ——空白还原结束时底液的电位, V

t_a ——样品氧化时间, s

t_b ——空白氧化时间, s

I_c ——残余电流, A

E_0 —— $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 电对标准电位, V

$k = RT/nF$ (R ——气体常数, T ——绝对温度, n ——得失电子数, F ——法拉第常数)。当温度为 25 °C, 得失电子数为 1 时, k 值为 0.02569。在整个工作中, 实验室温度基本恒定, 对 k 值影响极小。

(5) 测定结果 从待定值的四水硫酸钚中称量六份样品, 每份溶解后进行两次测定, 结果如表 8 所示。用狄克逊法对十二个数据进行检验, 未见异常值。用该方法对四水硫酸钚标样中钚含量定值结果为 $(47.510 \pm 0.022)\%$ 。将本方法测定结果与其它实验室测得结果进行比较 (表 9) 可以看出, 本方法的精密度是比较好的, 结果与总平均值吻合。

表 8 四水硫酸钚标样测定结果

Table 8 Determination result of the plutonium sulfate tetrahydrate sample

称样 编号	称样量/mg	样品中钚含量/%		平均值	相对标准 偏差/%
		单次测定值			
1	100.758	47.493	47.528	47.510 ± 0.022	0.046
2	107.339	47.518	47.467		
3	103.498	47.520	47.528		
4	101.008	47.483	47.541		
5	101.468	47.504	47.492		
6	103.598	47.521	47.519		

* 实际称量得到五位有效数字, 该栏的六位数是进行浮力校正计算得来的。

表9 不同实验室测定结果的比较

Table 9 Comparison of the determination results from different laboratories

实验室编号	方 法	铀含量/%	平均值	标准偏差/%	相对标准偏差/%
1	荧光络合滴定	47.520		0.028	0.059
2	恒电位库仑	47.516		0.026	0.055
3 (本实验室)	恒电位库仑	47.510	47.512	0.022	0.046
4	恒电流库仑	47.510		0.035	0.074
5	恒电流库仑	47.503		0.015	0.032

三、讨 论

1. 为了确保测定的精密度和准确性,在样品溶液氧化接近完全时,应注意显示屏上计数变化速率。当增加一个末位计数所需时间达 40 s 以上时,(此时电流约为 20 μA) 作好停止电解的准备,一旦最后一个计数出现,立即断开电解池开关。这样,虽然显示屏只给出四位数字,可计为五位数字,最后一位为零。

2. 因为本方法的测定对象是拟议中的标准物质,其杂质含量极低,所以除去氧和硫酸根的干扰外,未进行其它干扰实验。

3. 结果的计算公式与文献〔8〕基本相同,它完全适用于本实验所用的仪器。

4. 关于空白的残余电流,本方法用的是空白液氧化结束时——停止计数时与空白氧化 10 min 时残余电流的平均值,这样处理,有助于提高结果的准确性。

参 考 文 献

- 〔1〕 Wiess, J. R. et al., NBL-256, 1972.
- 〔2〕 Annu. Book ASTM Stand., No. 45, 1975, p. 356.
- 〔3〕 Holland, M. K. et al., Anal. Chem., 50, 236 (1978).
- 〔4〕 Annu. Book ASTM Stand., 1982, No. 45, p. 277.
- 〔5〕 孙文豪等,原子能科学技术, (3) 340 (1983).
- 〔6〕 Hollen, R. M. et al., LA-8653, 1981.
- 〔7〕 Holland, M. K. et al., CONF-791117, 1979.
- 〔8〕 Holland, M. K. et al., NBL-299, 1981.
- 〔9〕 Shuits, W. D. et al., ORNL-2921.

(编辑部收到日期: 1989年3月25日)

ACCURATE DETERMINATION OF PLUTONIUM CONTENT IN PLUTONIUM SULFATE TETRAHYDRATE BY CONTROLLED POTENTIAL COULOMETRY

JIA RUIHE DOU SHIREN

(Lanzhou Nuclear Fuel Complex, 732850)

ABSTRACT

The accurate determination of Pu content in plutonium sulfate tetrahydrate by controlled potential coulometry is described. The plutonium sulfate tetrahydrate is dissolved in 2.5 mol/l HNO_3 . A solution of 1 mol/l nitric acid is used as the electrolyte and netted gold as the working electrode. The Pu (IV) is reduced to Pu (III) by maintaining the control potential at 0.455 V (SCE), and then oxidation of Pu (III) to Pu (IV) is accomplished by maintaining the control potential at 0.895 V (SCE) until the cell current level dropped down to less 20 μA . The amount of plutonium to be assayed is about 6 mg and the method shows a precision of 0.046 % relative standard deviation, RSD, with no significant bias.

Key words Plutonium sulfate tetrahydrate, Standard substance, Controlled potential coulometry.