

表 1  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  比对测量结果

示踪核素 $^{60}\text{Co}$	源号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
	源重, mg	21.77	19.03	18.69	16.49	19.94	19.69	17.67	21.51	23.47	
	初始效率, %	94.1	93.9	94.3	94.2	93.6	94.5	95.0	93.7	94.7	
	活度 Bq/mg	417.89	418.32	417.73	418.14	417.65	419.06	417.80	418.50	417.83	
待测核素 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$	源号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	平均
	源重, mg	38.38	37.66	32.34	32.17	34.24	32.62	32.09	31.71	33.67	
	初始效率, %	95.8	96.3	96.7	95.1	96.7	96.6	96.4	96.5	96.7	
	活度 Bq/mg	89.27	89.87	90.10	89.54	89.89	90.67	90.53	90.19	90.31	

表 1 结果与参加这次比对测量的原子能所二室和同位素处等单位测量结果比较, 在实验误差范围内符合得很好。

表 1 测量数据的偶然误差为  $\pm 0.17\%$ , 系统误差为  $\pm 0.9\%$ , 测量的数据置信度为 95%; 测量数据的最终不确定度为  $\pm 1.4\%$ 。

### 参 考 文 献

[1] P. J. Campion, *Int. J. Appl. Radio. Isot.*, 3,8(1960).  
 [2] A. P. Bearg, *ibid.*, 15,279(1964).

(编辑部收稿日期: 1980 年 11 月 6 日; 修改稿: 1983 年 10 月 20 日)

## 标准曲线法测定纯铀溶液中的微量氢离子

周 锦 帆 许 嘉 中

(北京铀矿选冶研究所)

**关键词:** 铀, 游离酸测定。

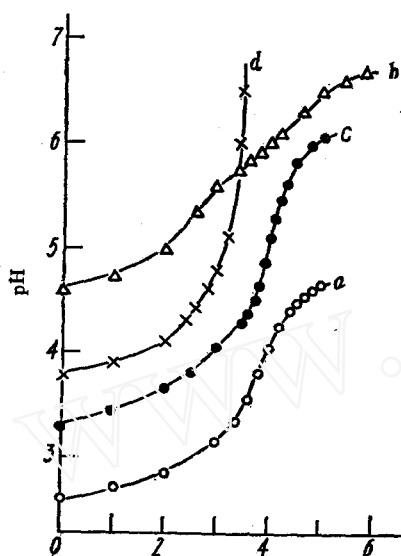
在研究铀的络合物化学和铀工艺时, 除了要测定纯铀溶液中常量的氢离子 ( $C_{H^+} = 0.1 - n$  克/升) 以外, 还经常要测定微量的氢离子 ( $C_{H^+} = n$  毫克/升)。迄今, 存在易水解金属离子的溶液中, 测定微量氢离子的方法 (用  $F^-$  作络合剂) 尚未见报道。我们的方法是用  $\text{NaF}$  络合  $\text{UO}_2^{2+}$ , 并选择 pH 5.0 作为滴定终点, 通过标准曲线确定样品中的微量氢离子。结果表明, 方法既有良好的准确度又有较高的精密度。

### 实 验 部 分

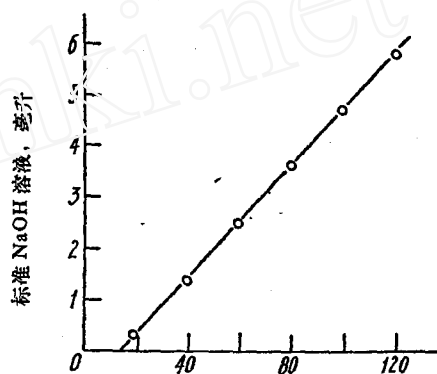
1. 试剂和仪器 硫酸溶液, 分析纯, 2.00 mN, 即 2.00 毫克  $H^+$ /升。氢氧化钠溶液, 分析纯, 0.0179 N。氟化钠溶液, 分析纯, 10 克/升, pH=7.0。pHS-3 型酸度计, 精度为  $\pm 1$  mV。

2. 氟化钠的用量试验和滴定终点的选择 虽然能与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成络合物的阴离子有  $F^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、柠檬酸根和酒石酸根等, 但能与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成非常稳定的络合物且本身是

中性的试剂却很少。相对来说,  $F^-$  与  $UO_2^{2+}$  的络合能力较强且  $NaF$  为中性。为此, 我们观察了在用  $OH^-$  滴定  $H^+$  时,  $F^-$  在防止  $UO_2^{2+}$  水解上的能力。具体实验如下: 1) 取样品 10.0 毫升于 25 毫升烧杯中, 加 10 毫升水 (不加  $NaF$ ), 然后用碱滴定 (图 1, 曲线 a)。2) 取样品 10.0 毫升于 25 毫升烧杯中, 加 1.0 毫升  $NaF$  溶液, 再加 9 毫升水, 然后用碱滴定 (图 1, 曲线 c)。3) 取样品 10.0 毫升于 25 毫升烧杯中, 加 10 毫升  $NaF$  溶液, 然后用碱滴定 (图 1, 曲线 b)。4) 取含 72 微克  $H^+$  的溶液于 25 毫升烧杯中, 加 1.0 毫升氟化钠溶液 (不加铀), 加水至 20 毫升, 然后用碱滴定 (图 1, 曲线 d)。



标准 NaOH 溶液, 毫升  
图 1 NaF 对滴定游离酸的影响



H<sup>+</sup> 微克  
图 2 标准曲线

由图 1 可见, 样品中无  $F^-$  时,  $pH > 4.3$  后,  $UO_2^{2+}$  明显水解 (曲线 a); 样品含  $F^-$  过多, 滴定终点不明显 (曲线 b); 样品中加入 1 毫升氟化钠溶液, 则在  $pH$  为 4.5—5.5 时有明显的电位突跃。但当  $pH > 5.5$  后,  $UO_2^{2+}$  开始水解, 溶液变浑。可见,  $UO_2^{2+}$  用  $pH$  7.0 为滴定终点时,  $UO_2^{2+}$  仍会干扰测定。因此, 选择  $pH$  5.0 为滴定终点时, 既有明显的电位突跃又防止了  $UO_2^{2+}$  的水解。但是, 考虑到滴定至  $pH = 5.0$  时溶液中的  $H^+$  还未完全中和, 因此, 在样品分析时必需采用标准曲线法来实现。

**3. 标准曲线的绘制** 在 25 毫升烧杯中, 分别加入浓度为 20 微克  $H^+$ /毫升的硫酸 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0 毫升, 并各加 1.0 毫升氟化钠溶液, 最后再加适量的水使总体积都为 20 毫升。插入玻璃电极, 在电磁搅拌器上用标准碱滴定到  $pH$  5.0。由滴定体积和加入的  $H^+$  的量绘制标准曲线, 结果见图 2。

图中的直线不通过 0 点。这是因为滴定终点不是  $pH$  7.0 而是  $pH$  5.0。直线与横坐标的交点为 14 微克  $H^+$ , 它表示在  $pH$  5.0 时, 20 毫升溶液中的残留  $H^+$  为 14 微克。

**4. 推荐程序** 取样品溶液 10.0 毫升 (铀浓度  $\leq 2$  克/升) 或 1.0 毫升 (铀浓度 = 10—20 克/升) 于 25 毫升烧杯中, 加入 1.0 毫升氟化钠标准溶液, 加适量水使总体积为 20 毫升。插入玻璃电极, 在电磁搅拌的情况下标准碱滴定到  $pH$  5.0。根据滴定体积由标准曲线查得样品中  $H^+$  量, 并可计算样品溶液中  $H^+$  的浓度。

5. 方法的精密度与加入回收试验 按推荐程序对样品 A 和 B 分别进行精密度试验和加入回收试验,结果分别见表 1 和表 2。方法的相对标准偏差为 $< \pm 0.5\%$ ,回收率为 99%。

表 1 样品分析的精密度

样 品	测得 H <sup>+</sup> , 毫克/升	平均值, H <sup>+</sup> 毫克/升	相对标准偏差, %
A (U:0.5克/升)	8.70, 8.65, 8.60, 8.70, 8.65, 8.65,	8.65±0.04	±0.45

表 2 加入回收试验

样 品	样品中的 H <sup>+</sup> , 毫克/升	加入 H <sup>+</sup> , 毫克/升	测得 H <sup>+</sup> , 毫克/升	回收 H <sup>+</sup> , 毫克/升	回收率, %	
B (U:1.2克/升)	5.00	6.00	10.96	5.96	99	
			10.95	5.95		
			10.93	5.93		
C (U:0.95克/升)	3.91	4.20	8.37	4.16	100	
			8.12	4.21		
			8.10	4.19		
		2.10		6.02	2.11	99
				5.96	2.05	
				6.00	2.09	

### 结 论

为测定纯铀溶液中的微量 H<sup>+</sup>, 用氟化钠络合 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 并将滴定终点移到 pH 5.0, 此时既有明显的电位突跃, 又防止了 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的水解。但是, 由于终点是 pH 5.0, 所以必须采用标准曲线法。

本方法可分析铀量为 $\leq 2$ 克/升, H<sup>+</sup>为 0—12 毫克/升的样品; 或铀量为 $\leq 20$ 克/升, H<sup>+</sup>为 0—120 毫克/升的样品。

方法具有灵敏、准确、简便和快速(半小时能分析 6 个样品)的优点, 适于单个或批量样品的分析。

由于 F<sup>-</sup>与 Th<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup>和 Ti<sup>4+</sup>的络合能力较强, 因此, 采用类似的方法也可测定 Th<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup>和 Ti<sup>4+</sup>溶液中的微量氢离子。

(编辑部收到日期: 1983 年 6 月 10 日)