

# 工作簡报及經驗交流

## 微量容量法測定鈾

蔡起秀 朱力知

(中国科学院化学研究所)

用鋅汞齊还原鈾(VI)溶液是一种常用的方法,即应用琼斯还原器,还原时形成三价和四价的鈾混合物,接着需經過通空气氧化这一手續,因而使操作較为不便。用金屬鈹来还原,仅有极少量三价鈾形成,还原后之鈾溶液,攪拌一、二分钟,能使三价鈾完全氧化为四价。鈹比鎳更佳,在几个当量浓度硫酸介質中还原时不产生气泡,可防止堵塞还原柱,不致影响流速。

以邻苯氨基苯甲酸(N-Phenylanthranilic acid)为指示剂,在 5—13.5 当量硫酸介質中以鈳酸鉍溶液滴定鈾(IV)<sup>[1-2]</sup>。在氟化物介質中当有鉄(III)、鈳、鎳及鈦存在时也可測定鈾(IV)<sup>[3]</sup>。还可測定矿石中鈾(IV)<sup>[4]</sup>。

以电位滴定<sup>[5]</sup>或安培滴定<sup>[6-7]</sup>指示終点,在氯离子、硫酸根及高氯酸根介質中能准确測定小于 1 毫克的鈾(IV),用邻二氮菲隐蔽三价鉄;用 EDTA 隐蔽鉛、鈹、鎳及鎳。

### 实 驗 部 分

#### 1. 仪器和試剂

(1) 鈹还原柱:直径 0.6 厘米,长 14 厘米,装有 0.2—0.3 毫米鈹粒(經篩选),下端連以螺旋夹,以控制流速。

(2) 滴定管、移液管:校正过的 1—2 毫升刻度移液管,上端連 10 毫升注射器,或螺旋控制注射器,下端連接蘸石蜡之毛細滴头(150—200 滴/毫升)。

(3) 硫酸鈳酐溶液:配制 1.0 毫克鈳/毫升溶液,用 8-羟基喹啉法标定<sup>[8]</sup>,浓度为 0.9644 毫克鈳/毫升。

(4) 鈳酸鉍溶液:称取一定量鈳酸鉍溶于水,用标准硫酸鈳酐溶液标定<sup>[9]</sup>。滴定度为 0.5823 毫克鈳/毫升。

(5) 指示剂:称取 0.1 克邻苯氨基苯甲酸,溶于 100 毫升 0.2% 碳酸鈉溶液中。

(6) 其他試剂:0.25 N 三氯化鉄, 85% 磷酸,硼酸,硫酸,盐酸。

**2. 鈹柱高度对測定的影响** 取一定量鈾溶液置于 5 毫升烧杯中,用浓硫酸調至 4 当量浓度,将溶液移至还原管中(使用前先經 70°C 4N 硫酸活化),控制流速为 1 滴/5—6 秒钟,以 1 毫升 4N 硫酸洗滌烧杯并轉移至还原管内,重复洗四至五次。还原后之溶液收集于 15 毫升烧杯中,繼續攪拌一、二分钟,加入三氯化鉄溶液 0.1 毫升,攪勻后繼加 85% 磷酸 0.1 毫升及指示剂一滴,用标准鈳酸鉍溶液滴定至淡紫紅(終点)。所得結果見表 1。

从表 1 得知,100 微克以上的鈾測定誤差为  $\pm 1\%$ , 100 微克以下的鈾測定誤差为  $\pm 1—3\%$ 。还原层直径 0.6 厘米,高 4 厘米,足以还原 1 毫克以下的鈾量。

**3. 洗滌对測定的影响** 取一定量鈾溶液于 5 毫升烧杯中,以浓硫酸調至浓度为 4N,流經

表1 铈柱高度对测定的影响

| 柱高, 厘米 | 取铈量, 微克 | 测得铈量*, 微克 | 误差, 微克 | 铈之回收率, % |
|--------|---------|-----------|--------|----------|
| 8      | 968.3   | 968.3     | +0.0   | 100.0    |
|        | 483.2   | 486.8     | +3.6   | 100.8    |
|        | 192.9   | 193.3     | +0.4   | 100.2    |
|        | 96.44   | 96.97     | +0.5   | 100.6    |
|        | 38.58   | 40.18     | +1.6   | 104.1    |
| 6      | 968.3   | 975.5     | +7.2   | 100.7    |
|        | 483.2   | 486.6     | +3.4   | 100.7    |
|        | 192.9   | 192.9     | -1.1   | 99.40    |
|        | 96.44   | 97.24     | +0.8   | 100.8    |
| 4      | 968.3   | 966.1     | -2.2   | 99.78    |
|        | 483.2   | 486.7     | +3.5   | 100.7    |
|        | 192.9   | 195.6     | +2.7   | 101.4    |
|        | 96.44   | 97.05     | +0.6   | 100.6    |
|        | 48.22   | 48.72     | +0.5   | 101.0    |
|        | 19.23   | 18.63     | -0.6   | 103.1    |

\* 每一数据均为三个数据平均值, 并校正, 扣去试剂空白, 以后各数据也均为三次实验数据之平均值, 不另注。

6厘米高还原管, 流速1滴/5—6秒钟, 用1毫升4N硫酸洗涤, 分别重复洗一次至六次。收集还原溶液于15毫升烧杯中, 搅拌一、二分钟, 加三价铁溶液0.1毫升, 搅匀后再加85%磷酸0.1毫升及指示剂一滴, 以标准钒酸铵溶液滴定至淡紫红(终点)。所得结果见表2。

从表2得知, 洗涤四至五次即可。

表2 洗涤对测定的影响

| 洗涤次数 | 取铈量, 微克 | 测得铈量, 微克 | 误差, 微克 | 铈之回收率, % |
|------|---------|----------|--------|----------|
| 六    | 483.2   | 492.0    | + 8.8  | 101.8    |
| 五    | 483.2   | 480.6    | - 2.6  | 99.46    |
| 四    | 483.2   | 478.8    | - 4.4  | 99.09    |
| 三    | 483.2   | 473.0    | -10.2  | 97.89    |

4. 还原时酸度的影响 按上述操作, 分别调整铈溶液至1, 2, 3, 4, 6及8N硫酸浓度, 以1滴/5—6秒的速度通过还原管, 以同样酸度洗涤四, 五次, 前四种均调至4N硫酸浓度后滴定, 后两者按还原后酸度进行滴定, 所得结果见表3。

从表3得知4N硫酸浓度最适宜。

表3 还原时酸度的影响

| 还原时硫酸, N | 取铈量, 微克 | 测得铈量, 微克 | 误差, 微克 | 铈之回收率, % |
|----------|---------|----------|--------|----------|
| 1        | 192.9   | 205.3    | +12.4  | 106.4    |
| 2        | 192.9   | 198.0    | + 5.1  | 102.6    |
| 3        | 192.9   | 196.4    | + 3.5  | 101.3    |
| 4        | 192.9   | 194.1    | + 1.2  | 100.6    |
| 6        | 192.9   | 196.6    | + 3.7  | 100.9    |
| 8        | 192.9   | 197.4    | + 4.5  | 102.3    |

**5. 还原后三价铈存在情况** 按上述操作,还原后之铈溶液收集在盛有 0.1 毫升的三氯化铁溶液之 15 毫升烧杯中,不經攪拌,直接滴定之,所得結果見表 4.

从結果得知,不經攪拌易使結果偏高.

表 4 不經攪拌对測定的影响

| 取铈量, 微克 | 钒酸铵用量, 毫升 | 测得铈量, 微克 | 誤差, 微克 | 铈之回收率, % |
|---------|-----------|----------|--------|----------|
| 968.3   | 1.748     | 1010     | +41.7  | 104.3    |
| 483.2   | 0.841     | 489.2    | + 6.0  | 101.2    |
| 192.9   | 0.343     | 199.9    | + 7.0  | 103.6    |
| 96.44   | 0.165     | 95.90    | - 0.54 | 99.44    |

**6. 測定铈的校正曲綫** 从以上实验結果得知,铈量愈低,滴定时钒酸铵溶液用量愈多. 为避免方法誤差,作校正曲綫,以钒酸铵溶液体积的用量对铈量作图,从此曲綫上求得铈之含量,方法誤差可以免去. 取 20—1000 微克铈,經 4 厘米高鉍还原层,还原酸度为 4N 硫酸,作一系列铈之測定,所得結果見右图.

**7. 四氯化铈总铈量的測定** 称 1 毫克四氯化铈于 15 毫升烧杯中,加 1:1 盐酸 1 毫升,硼酸 5 毫克,置电热板上徐徐加热,蒸发至近干. 冷却后再加 1:1 盐酸 1 毫升,硼酸 2 毫克,置电热板上加热,蒸发至近干. 冷却后加 1:1 硫酸 1 毫升,加热至冒白浓烟. 白烟冒尽后,冷却,以 1 毫升 4N 硫酸提取,稍加热溶解之. 冷却后将溶液移至鉍还原管中(先活化还原管),以 1 滴/5—6 秒之速度还原,以 1 毫升 4N 硫酸洗滌,重复洗四次. 还原后之溶液收集在 15 毫升烧杯中,攪拌一、二分钟,加 0.25 当量三氯化铁溶液 0.1 毫升. 攪匀后再加 85% 磷酸 0.1 毫升,指示剂 1 滴,用标准钒酸铵溶液滴定至淡紫紅色(終点). 从校正曲綫計算铈量. 所得結果見表 4.

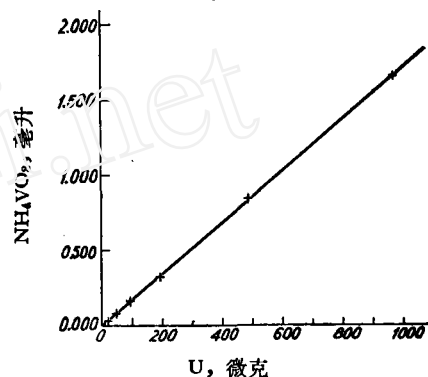


图 測定铈的校正曲綫

表 5 四氯化铈总铈量的測定

| 四氯化铈称量, 毫克 | 钒酸铵用量, 毫升 | 测得铈量, 微克 | 铈之百分含量* | 四氯化铈称量, 毫克 | 钒酸铵用量, 毫升 | 测得铈量, 微克 | 铈之百分含量* |
|------------|-----------|----------|---------|------------|-----------|----------|---------|
| 0.485      | 0.620     | 360      | 74.23   | 1.148      | 1.446     | 866      | 75.44   |
| 0.575      | 0.754     | 438      | 76.17   | 1.127      | 1.442     | 840      | 74.53   |
| 0.477      | 0.615     | 355      | 74.42   | 1.280      | 1.640     | 955      | 74.61   |
| 0.826      | 1.060     | 616      | 74.58   | 1.369      | 1.700     | 990      | 72.97   |
| 0.848      | 1.080     | 633      | 74.64   | 1.770      | 2.302     | 1340     | 75.70   |
| 1.028      | 1.280     | 745      | 72.57   |            |           |          |         |

\* 铈之百分含量系朱祥岩同志用常量法測得的.

## 討 論

1. 铈量在 100 微克至 1 毫克間时,測定誤差为  $\pm 1\%$ ; 铈量在 20 微克至 100 微克間时,誤差在  $\pm 1-3\%$  間.
2. 还原时和滴定时酸度均为 4N 硫酸,終点便于观察.
3. 还原之溶液务須攪拌一、二分钟后才能滴定.

## 参 考 文 献

- [1] Syrokowski et al., *Zavodskaya Lab.*, **7**, 1093 (1938).  
[2] Syrokowski et al., *Ibid*, **9**, 1077 (1940).  
[3] Zvenigorodskaya et al., *Zhur. Anal. Khim.*, **14**, 457 (1959).  
[4] Upor et al., *Magyar Kem. Lapja*, **13**, 305 (1958).  
[5] Urbanski, *Chem. Anal.* (Warsaw), **5**, 687 (1960).  
[6] Morachevski et al., *Zhur. Anal. Khim.*, **13**, 337 (1958).  
[7] Eokevich et al., *Ibid*, **15**, 84 (1960).  
[8] Hollingshead, *oxine and its Derivatives*, Vol. II, p. 497, London, 1954.  
[9] 袁治华, 原子能科学技术, 第1期, 41 (1961).

(编辑部收稿日期 1963年7月31日)

## 全国萃取化学会议在沪召开

1963年11月18日至26日中国科学院数理化学部和技术科学学部在上海召开了全国萃取化学会议。参加会议的有来自中国科学院、冶金部、高教部和有关产业部门的研究所、院校等47个单位的正式代表60多人,列席代表70多人。

会议首先由中国科学院新技术局局长谷羽同志致开幕词,指出:“几年来我们在萃取化学方面取得的成就是很大的。不仅取得了研究成果同时也壮大了我们的队伍”,并且强调说:“萃取化学的基础理论研究必须为生产服务,为配合完成国家任务而努力。”

会议接着转入学术报告会。原子能研究所副所长汪德熙教授综述了国际上萃取过程在铀钚工艺中的应用现状;华东化工学院副院长苏元复教授介绍了用光纹技术研究液液介面骚动现象及其和传导速率的关系的工作;复旦大学顾翼东教授在所作的报告中对比地讨论了沉淀结晶过程和萃取过程中发生的现象;北京大学徐光宪教授作了“二元异类和二元同类协同萃取”的报告;有机化学研究所研究员袁承业先生在题为“萃取剂的若干化学问题”的报告中概括地阐述了萃取剂的合成方法及其化学结构与性能的关系,也谈到了有关萃取机理和协同效应等方面的课题;清华大学汪家鼎教授在所作的“分馏萃取的应用”的报告中论述了多级连续逆流萃取与多级连续逆流洗涤的联合过程。

会议还听取了有关单位代表提出的专题报告。其中有大连工学院李吕辉副教授所作的“溶剂萃取中的线性自由能关系”的报告,矿冶研究所的代表所作的“有机溶剂萃取在冶金中的应用”的报告,应用化学研究所代表所作的“稀土元素的溶剂萃取”的报告,有机化学研究所代表所作的“磷型萃取剂的合成”、“胺型萃取剂的合成”、“红外光谱在萃取机理研究中的应用”及“萃取研究中铀的分析问题”等报告。

21日起在分组会议上宣读和讨论了大会收到的大部分研究论文。从内容上看,这些研究论文分别属于萃取剂的合成、萃取机理的研究、萃取剂在元素分离中的应用、萃取工艺及萃取中的分析化学问题等各个方面。

会议共收到会议报告90多篇,其中除少数综合性报告和专题报告外,均为研究论文。这次会议的部分会议报告将在本刊上发表。