

安培滴定法测定镱的研究

曹希寿 许盛昌 吴佩丽 文真君

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

在0.5mol/l的酸性溶液中,用AgO将镱氧化到Np(VI),过量AgO用氨基磺酸破坏,在3mol/l酸度下,用Fe(II)滴定Np(VI)至Np(IV),过量Fe(II)用标准重铬酸钾回滴,用安培法指示其终点。测定2mg镱时,精密度优于0.3%。与恒流库仑法进行样品核对,两种方法之间的相对偏差为0.22%,测定结果吻合。还作了在铀共存下镱的精密测定。

关键词 镱 精密测定 安培滴定法

在国内外有关镱的精密测定方法报道很少,较为成功的要算控制电位库仑法^[1]。Plock^[2]取毫克级镱量,精密度达到0.1%,但操作步骤极为复杂,在电介质溶液中通入高纯度惰性气体,使测定体系保持在绝对惰性气氛中。中国原子能科学研究院作恒流库仑法测定镱,取镱量2mg,精密度达到0.2%^[3]。兰州核燃料厂作电位滴定法测定镱,取样量2mg,精密度达到0.3%^[4]。Mихайлов^[5]用安培法测定镱,取镱量0.4mg,精密度为0.5%。他先控制电位调节镱的价态到Np(V),然后用Ce(IV)滴定Np(V)到Np(VI),反应完成后有过量的Ce(IV)出现,由Ce(IV)在铂丝电极上产生扩散电流的安培数指示终点。但Zittel^[6]指出,在铂丝电极上用Ce(IV)作安培滴定效果不好,要求Ce(IV)的指示剂量较大,因而会造成滴定终点的误差较大。

我们采用AgO作氧化剂,将镱氧化到Np(VI),在室温下用氨基磺酸破坏残余的AgO,用Fe(II)滴定Np(VI)到Np(IV),过量Fe(II)在铂电极上产生扩散电流作终点指示,该方法在硫酸介质中或在硝酸存在下都能进行镱的测定。另外还省略了在手套箱中加热破坏过量AgO的步骤,使操作既安全又节省时间。

1 实验部分

1.1 仪器设备和试剂

UJ₁电位差计,上海电表厂产品;工作电池,由4个1.5V的甲电池并联串联组成3V电源;检流计,AC₁型,上海电表厂产品;分流器,用2个9999欧姆电阻箱组成;二级标准电池。

安培滴定池:用50ml烧杯,铂丝电极作阳极,甘汞电极作阴极(通过硫酸钾盐桥)组成一对

收稿日期:1993-01-15 收到修改稿日期:1993-06-17

电极对。采用电磁搅拌器和聚乙烯包铁钉作搅拌子。

由上述各部件组装成的安培滴定装置如图1所示。

用60ml 聚乙烯瓶,由一个细长的聚乙烯管密封在瓶口,管一端伸入瓶内溶液中,另一端引出,作为称量滴定瓶。

重铬酸钾标准溶液:将分析纯重铬酸钾经纯化后放入烘箱内烘烤,烘箱温度控制在140℃左右,烘2小时以上,在保干器中冷却至恒重。在十万分之一天平上称取0.74750g 此重铬酸钾,再用二次石英蒸馏水溶解,得到每克溶液含0.74856mg 重铬酸钾标准溶液。

Fe(Ⅱ)溶液:将分析纯硫酸亚铁铵溶解于0.5mol/l H_2SO_4 中,配成每克溶液含1.7mg Fe(Ⅱ)的滴定液,使用当天,以重铬酸钾标准溶液进行标定。

饱和氨基磺酸溶液;AgO 氧化剂按文献[7]制备。

镓溶液:在十万分之一的天平上,称取纯二氧化镓200—300mg,置于25ml 烧杯中,加入10ml 浓 HNO_3 和几滴氢氟酸,在水浴上溶解,溶解毕,加入1—2ml 浓 H_2SO_4 ,在控温电热板上加热驱赶 HNO_3 ,在发烟硫酸蒸出前可用红外灯烤,直到有白色烟状硫酸蒸气出现,再加1ml 浓硫酸重复蒸发,最后剩余物用0.5mol/l H_2SO_4 溶解。配成每克溶液含2mg 镓的样品。

1.2 实验步骤

称取含镓量2mg 左右的溶液于50ml 烧杯中,然后加入10ml 0.5mol/l H_2SO_4 和氧化剂 AgO,搅拌,直至过量的黑色 AgO 在10min 以后仍不消退。滴加还原剂(饱和氨基磺酸溶液)1.5ml,使过量的黑色 AgO 沉淀完全消退,此时溶液透明。再继续搅拌5min,用9mol/l H_2SO_4 和蒸馏水调节溶液酸度到3mol/l,此时体积约20ml。放入电极对(电极在工作前应预先电解处理5min 以上,使本底电流趋近于零)。逐渐滴加已标定的 Fe(Ⅱ),到有过量的 Fe(Ⅱ)出现,此时指示电流急剧上升到检流计读数满刻度而不退下。用重铬酸钾标准溶液进行回滴。记下电流降低数和对应加入重铬酸钾溶液的质量,并作图。电流降低的延长线与本底电流的交点为其滴定终点。

镓浓度计算如下:

$$w_{\text{Np}} = \frac{(m_{\text{Fe}} \cdot w_{\text{Fe}} - m_{\text{Cr}} \cdot w_{\text{Cr}} \times 1.1390)}{m_{\text{Np}}} \times 2.1218 \quad (\text{mg/g})$$

式中: m_{Np} —— 镓样品溶液的质量(g);

m_{Fe} —— Fe(Ⅱ)溶液的质量(g);

w_{Fe} —— 当天标定的 Fe(Ⅱ)浓度(mg/g);

m_{Cr} —— 回滴 Fe(Ⅱ)时消耗的重铬酸钾溶液的质量(g);

w_{Cr} —— 重铬酸钾标准溶液的浓度(mg/g);

1.1390—— 重铬酸钾滴定 Fe(Ⅱ)的质量转换系数;

2.1218—— Fe(Ⅱ)滴定 Np(VI)的质量转换系数。

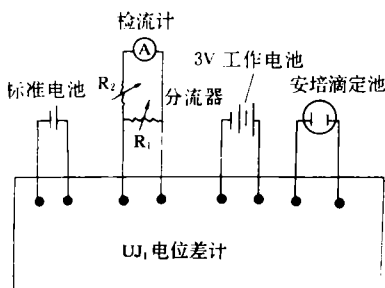


图1 安培滴定法装置线路图

2 结果与讨论

2.1 几种主要离子的伏安曲线

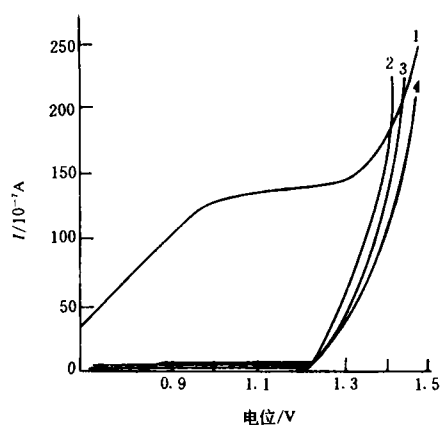


图2 四种离子的伏安曲线

1---Fe(II); 2---Cr(VI);
3---Np(IV); 4---Np(V)。

图2给出 Fe(II)、Cr(VI)、Np(IV)、Np(V)在3mol/l H_2SO_4 介质中所作的4条伏安曲线。从图2可以看出,电位在0.8—1.2V时,4条曲线中只有 Fe(II)具有扩散电流,Fe(II)在1.0—1.2V之间的扩散电流具有一个平台区,所以安培滴定时的工作电压选用1.1V,在此工作电压下其它几种离子没有扩散电流,故对测定无干扰。

2.2 在不同酸度下标定 Fe(II)的结果

表1列出在不同的酸度条件下,用重铬酸钾标准溶液标定 Fe(II)浓度的结果。从表1可以看出,在0.5—4.0mol/l H_2SO_4 介质中标定 Fe(II)时,其结果相对偏差都小于0.2%。因此,我们在安培滴定体系中酸度选为3mol/l。

表1 不同酸度下标定 Fe(II)的结果

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.5	2.0	4.0
Fe(II)浓度/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.6285	1.6291	1.6309

注:表中数据为3次测定结果的平均值,下同。

2.3 铈的氧化条件试验

当加入过量 AgO 到测定体系中使铈氧化到 Np(VI),其黑色不退,所经历的时间作为铈的氧化时间,经过5、10、15min 不同时间的氧化,所得结果列入表2。从表2可以看出,在氧化时间5—15min 内,其结果相对偏差都小于0.2%,本法选择铈的氧化时间为10min。

表2 AgO 对铊的氧化试验结果

铊的氧化时间/min	5	10	15
铊的测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2.8702	2.8667	2.8685

2.4 还原剂氨基磺酸的用量

加入过量的氨基磺酸饱和溶液以破坏过量的 AgO。表3列出体系中过量氨基磺酸对铊测定结果的影响。从表3可以看到,氨基磺酸过量1ml 或2ml 时对测定结果无影响,其相对偏差小于0.2%。本法选用氨基磺酸过量1.5ml。

表3 过量氨基磺酸对铊测定结果的影响

过量氨基磺酸用量/ml	1.0	2.0
铊的测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2.8656	2.8695

2.5 杂质离子对测定铊的影响

一般在铊的工艺溶液中,多为含铀的硝酸溶液,所以我们加入 U(VI) 和 NO_3^- 作为主要杂质成分,此外还选用常见的13种金属离子作为一般杂质,试验结果列入表4。从表4结果可知,在铀和硝酸根大量存在下,也不影响铊的测定。

表4 杂质离子对测定铊的影响

杂质离子	杂质离子量/ μg	已知铊浓度 ¹⁾ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	测定铊浓度/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	相对偏差/%
U(VI)	2.2×10^3		2.8523	0.02
NO_3^-	3.1×10^4		2.8573	0.18
Li(I)	0.5			
Be(II)	0.1			
Ni(II)	3×10^2			
BO_3^{3-}	4×10^0			
Mn(II)	1×10^2			
SiO_2	1×10^2			
PO_4^{3-}	1×10^2	2.8519	2.8593	0.26
Na^+	5×10^1			
K^+	5×10^1			
Mg(II)	1×10^2			
Pb(II)	5×10^1			
Cd(II)	1×10^0			
Al(III)	1×10^2			

注:1)已知的铊浓度为经多种方法、多次测定结果的平均值。

2.6 样品测定与方法精密度

取4种铈的样品,对每种样品分别取5—6个平行样,按操作步骤进行铈含量测定,测定结果精密度列入表5。从表5测定结果可知,本方法的精密度为0.3%。

表5 样品测定结果及其精密度

样品名称	每克溶液中铈的含量/mg						精密度/%	
	测 定 结 果					平均值和标准偏差		
16C-1	2.3354	2.3289	2.3393	2.3442	2.3472		2.3390±0.0072	0.30
16C-2	2.1805	2.1855	2.1842	2.1829	2.1747		2.1816±0.0042	0.19
16C-3	2.1794	2.1785	2.1781	2.1886	2.1800	2.1904	2.1825±0.0054	0.25
404	1.9493	1.9487	1.9573	1.9462	1.9601		1.9521±0.0060	0.30

2.7 样品核对与方法准确性

用本方法和恒流库仑法,对同一种铈的样品溶液(表5中404样品)进行测定,其测定结果与两种方法的相对偏差列入表6。从表6样品核对中可以看到,本方法与恒流库仑法的测定结果非常吻合。

表6 本方法与恒流库仑法测定结果比较

方 法	每克样品溶液中铈的含量/mg								两法	
	测定结果								平均值和标准偏差	相对偏差/%
本方法	1.9493	1.9573	1.9489	1.9601	1.9576	1.9462	1.9486	1.9547	1.9528±0.0053	0.22
恒流库仑法	1.9551	1.9557	1.9609	1.9598	1.9604	1.9571	1.9516		1.9572±0.0034	

2.8 讨论

2.8.1 电极的预处理 在滴定前电极必须进行预处理,每天至少1次。首先将铂丝电极接上电位差计的阳极,带盐桥的甘汞电极接阴极,同时插入 H_2SO_4 底液中,在1.5V 电压下电解5min,然后将电压降到1.1V,观察其本底电流。如果本底电流趋近于零,则处理完毕;如果本底电流还是很高,则按上述方法再电解5min,直到本底电流趋近于零为止。

2.8.2 氨基磺酸还原剂的采用 本法采用氨基磺酸破坏过量的氧化剂 AgO ,避免了在有机玻璃手套箱中加热放射性样品的操作。另外氨基磺酸能抑制 NO_3^- 的氧化性能,这样使本法不仅在硫酸介质中,而且在硝酸介质中均能测定铈,大大扩展了方法的适用范围。

3 结 论

本方法与恒流库仑法的测定结果非常吻合。两种方法的相对偏差仅为0.22%,说明本方法具有较好的精密度与准确度。此方法还能在铈共存下作铈的精密测定。

参 考 文 献

- 1 Kolthoff IM. Treatise on Analytical Chemistry, Part I. Vol. 9. the USA: Mack Printing Co., 1962.
- 2 Plock CE. Controlled Potential Coulometric Determination of Uranium and Neptunium in Uranium-Neptunium Alloys. *Talanta*, 1967, 14:1356.
- 3 白春义, 张文克, 聂秀珍, 等. 铈的恒流库仑法测定. *原子能科学技术*, 1978, (2):157.
- 4 1975年会议资料选编组编. 超铀元素分析. 第1版. 北京: 原子能出版社, 1976. 71.
- 5 Михайлов ВА. Аналитическая Химия Нептуния. Москва: Издательство Наука, 1971. 182.
- 6 Zittel HE, Miller FJ. Amperometric Titration of Uranium(V) With Cerium(V) Utilizing Pyrolytic Graphite Electrode. *Anal Chem* 1964, 36:45.
- 7 Bailar JC. *Inorganic Synthesis*, Vol. IV. McGraw-Hill, London, 1954. 12.

DETERMINATION OF NEPTUNIUM BY AMPEROMETRIC TITRATION

CAO XISHOU XU SHENGCHANG WU PEILI WEN ZHENJUN

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

Neptunium is oxidized to Np(VI) in 0.5mol/l acid medium by AgO . Excess AgO is destroyed by aminesulfonic acid. Then Np(VI) is titrated to Np(IV) in 3mol/l acid medium by Fe(II) . Excess Fe(II) is re-titrated by standard potassium dichromate solution. In order to obtain precise and accurate results for such a small sample, weight burets are frequently used taking aliquots and the titrants. A platinum indication electrode and a calomel reference electrode are used to measure the cell amperage. The relative standard deviation for the determination of 2mg neptunium is less than 0.3%. The relative deviation of the present method compared with the constant current coulometry is less than 0.22%.

Key words Neptunium Accurate determination Amperometric titration