

自动电位滴定法精密测定硝酸钍溶液中的钍

邵少雄, 朱海巧, 罗中艳, 吴继宗, 张倩慈, 梁 靛

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用氧化还原电对 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 指示滴定终点, 建立了钍的精密络合滴定方法。对影响测量的主要因素: 自动滴定仪的滴定体积的重现性、酸度、滴定剂 EDTA 浓度、缓冲液加入量、 Fe(III) 用量等进行了研究, 确定了最佳测量条件。建立了以电位指示滴定终点的钍的精密测定方法。结果表明, 钍取样量为 5 mg 时, 相对标准偏差达到了 $0.1\% (n=6)$ 。

关键词:钍; 络合滴定; EDTA; $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$

中图分类号: O657.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)06-0371-04

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0371

Accurate and Precise Determination of Thorium in Thorium Nitrate Solution by Automatic Potentiometric Titration

SHAO Shao-xiong, ZHU Hai-qiao, LUO Zhong-yan, WU Ji-zong, ZHANG Qian-ci, LIANG Liang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: The conventional method for determination of thorium is established by EDTA complexometric titration in which xylenol orange is used to indicate the titration end point. This paper presents a novel technique to identify the complexometric titration end point. The technique is that $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ redox couple replaces the use of xylenol orange to detect the end point by potentiometry. Various factors possibly influencing the measurement of thorium by EDTA complexometric titration were studied, such as repeatability of titrated volume, pH value, the concentration of EDTA, buffer solution and so on. The optimum conditions for the determination of thorium by EDTA complexometric titration were obtained. A new methodology was established for precise and accurate determination of thorium with $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ detecting the titration end point by potentiometry. Under optimized conditions, 5 mg thorium can be determined precisely with a relative standard deviation of $0.1\% (n=6)$.

Key words: thorium; complexometric titration; EDTA; $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$

钍是一种可转换核材料, 在地球上储量很丰富, 是钍-铀核燃料循环的重要原料。钍离子在水溶液中只有一种价态 Th(IV) , 故钍的精密分析不

可能像 U、Pu 的分析那样直接采用电位滴定或库仑分析, 要想得到足够的精密度和准确度, 只有重量法和络合滴定法。当钍溶液的浓度较低时, 只

能采用络合滴定法,主要包括草酸钾或草酸铵滴定法^[1]、氟化钠滴定法^[2]、钼酸铵滴定法^[3]以及 EDTA 络合滴定法^[4],其中以使用指示剂的 EDTA 络合滴定法最简便。此后,依据 Th-EDTA 络合物的形成机理,为了提高选择性和终点的敏锐度,研究工作多放在选择合适的指示剂上,这其中包括茜素红 S、偶氮胂、邻苯二酚紫、二甲酚橙等。在现有的指示剂中,推荐使用二甲酚橙。

在络合滴定过程中,依靠指示剂来判定滴定终点是基于颜色的变化。不同的分析人员对颜色敏感程度不同,对滴定终点缺乏统一、有效的判断标准,这必将影响钍分析结果的精密度和准确度^[5-7]。在钍的络合滴定中还可以采用电位法判断终点,这将会彻底解决肉眼依据颜色变化判断终点引入较大偏差的问题。Gopinath 等^[8]曾将电位法判断滴定终点应用于铀中钍的快速分析中,而用于钍的精密测定国内外尚未见报道。本工作拟通过优化测量条件,建立自动电位滴定法精密测定钍含量的分析方法。

1 测量原理

Fe(III)、Fe(II) 与 EDTA 形成比例为 1:1 的络合物最稳定。Fe(III)-EDTA 络合物的络合常数 $pK=25.1$ (其中 K 为不稳定常数),Fe(II)-EDTA 络合物的络合常数 $pK=12.3$ 。由于 Fe(III)-EDTA 络合物的络合常数远大于 Fe(II)-EDTA 络合物的络合常数,当采用滴定剂 EDTA 络合滴定 Fe(III) 和 Fe(II) 的混合溶液时,溶液中 Fe(III) 将会优先被络合。根据能斯特方程:

$$E(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = E^\ominus(\text{Fe(III)/Fe(II)}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Fe(III)})}{c(\text{Fe(II)})}$$

随着溶液中 Fe(III) 逐渐被 EDTA 络合,溶液中 Fe(III) 的浓度逐渐减小,则氧化还原电对 Fe(III)/Fe(II) 的电位也在减小,当 Fe(III) 被完全消耗掉时,则会引起电位的突跃变化,而出现等当点,因此可以用来指示络合滴定的终点。这种现象即使在高纯 Fe(III) 溶液中也存在,因为无论多么纯的 Fe(III) 溶液,都或多或少的存在极其少量的 Fe(II),这足以形成氧化还原电对。

根据文献^[8]报道,当 EDTA 滴定 Fe(III) 溶液时,随着 EDTA 的加入,滴定介质由无色变为亮黄色。而当 EDTA 滴定钍-铁的混合溶液时,溶液颜色发生变化的时间被大大推迟。这说明

EDTA 滴定钍-铁的混合溶液时,Th(IV) 比 Fe(III) 优先络合。因此在进行钍的络合滴定时,事先向待测样品中加入一定已知量的高纯 Fe(III) 标准溶液,当到达滴定的等当点时,所消耗滴定剂 EDTA 的量为混合溶液钍-铁的总量,减去其中铁应该消耗的 EDTA 的量,即可间接计算出待测样品中钍的含量。

2 实验部分

2.1 仪器

888 型自动电位滴定仪,瑞士万通公司;氧化-还原复合电极,瑞士梅特勒-托利多公司;85-2 型磁力加热搅拌器,南汇电讯器材厂;DL-203B 型电热干燥箱,天津实验仪器厂;电子天平 XP205,感量 0.01 mg,瑞士梅特勒-托利多公司;DH-203A 型电热板,天津实验仪器厂。

2.2 试剂

钍标准溶液(GBW(E)080518),核工业北京化工冶金研究院;硝酸钍,批号 790421, HGB3277-60(部颁暂行标准);乙二胺四乙酸二钠盐标准物质(批号:20100403),国家化学试剂质检中心;其它试剂,均为分析纯,北京化工厂;去离子水,Milli-Q 纯水机(18 MΩ·m)制备。

2.3 溶液配制

(1) 硝酸铁溶液

称取 1.63 g 硝酸铁溶解在 90 mL 去离子水中,加入 10 mL 0.01 mol/L 硝酸溶液,摇匀备用,溶液中铁的质量浓度约为 2.26 g/L。

(2) 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)溶液

将已称好质量的乙二胺四乙酸二钠盐标准物质,用去离子水溶解,转移到已校正过的容量瓶中,定容,摇匀,溶液中 EDTA 的浓度为 0.0025 mol/L。

(3) 硝酸钍溶液

称量硝酸钍 0.61 g,用 0.001 mol/L HNO₃ 溶液溶解,转入 50 mL 容量瓶中,定容,摇匀备用。

(4) 缓冲溶液

称量硝酸钾 1.01 g,移取 1.00 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液于烧杯中,用水溶解,转入 1 000 mL 容量瓶中,定容,摇匀备用。

2.4 实验程序

(1) 硝酸铁溶液中 Fe(III) 浓度的标定

称取一定量 Fe(III) 溶液于 50 mL 烧杯中,加入 25 mL 浓度为 0.001 mol/L HNO₃ 溶液,将氧化-还原复合电极插入待测溶液中,设置仪器工作

参数,启动测量程序,采用浓度为 0.002 5 mol/L EDTA 溶液滴定至终点。根据消耗滴定剂 EDTA 溶液的体积可计算出 Fe(III)溶液的浓度。

(2) 钍含量测定

称量一定的钍溶液于 50 mL 烧杯中,将溶液在电热板上蒸至近干,加入 25 mL 0.001 mol/L HNO₃ 溶液,再加入一定质量已知浓度的 Fe(III)溶液,将氧化-还原复合电极插入待测溶液中,设置工作参数,启动测量程序,采用浓度为 0.002 5 mol/L EDTA 溶液滴定至终点。根据消耗 EDTA 溶液的总量与 Fe(III)溶液所消耗 EDTA 溶液的量的差值,即可计算出钍含量。

3 结果和讨论

3.1 自动滴定仪的体积重现性与准确度

在钍络合滴定过程中,滴定剂 EDTA 的体积准确度是决定滴定结果准确度的最重要因素。将纯水作为滴定剂,用自动滴定仪滴出并用锥形瓶收集后称重,减去锥形瓶本身的质量,则得到水的质量($m(\text{H}_2\text{O})$)。再根据所查得该温度下水的密度计算出所收集到水的真实体积(V_2)。将真实体积与自动滴定仪的读数(V_1)相比较,实验结果列于表 1。对于精密测定,一般用测量 6 次的相对标准偏差来衡量滴定仪滴定体积的重现性和准确度,通常要求其相对标准偏差要小于 5×10^{-4} 。由表 1 可知,该滴定仪滴定体积的重现性和准确度均能满足对钍进行精密测定的要求。

3.2 pH 值的影响

乙二胺四乙酸简称 EDTA,用 H_4Y 表示。由于 EDTA 在水中的溶解度小,故通常把它制成二钠盐,一般也简称 EDTA 或 EDTA 二钠盐,用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 表示。本实验采用的滴定剂是乙二胺四乙酸二钠盐。如果溶液中酸度很高,乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA,用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 表示)的两个羧基可再接受 H^+ ,形成 H_6Y^{2+} 。这样,EDTA 有六级离解平衡:以 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 和 Y^{4-} 等 7 种形式存在。它们的分布系数与溶液的 pH 值有关。根据文献,实验考察了 pH 值分别为 1.6、2.0、3.0 时,对钍质量浓度($\rho_{\text{det}}(\text{Th}(\text{IV}))$)测定的影响,分析结果列于表 2。从表 2 可看出,pH=1.6~3.0 时,对钍的测定结果无太大影响。考虑到 EDTA 在滴定过程中不断有 H^+ 析出和 Fe(III)在 pH>3.0 时开始水解的问题,实验最终选定 pH=3.0。

表 1 自动滴定仪的体积重现性与准确度

Table 1 Repeatability and accuracy of titrated volume

No.	V_1/mL	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	V_2/mL	\bar{V}_2/mL	s_r
1	10.000	9.974 7	9.997 0		
2	10.000	9.974 9	9.997 2		
3	10.000	9.974 9	9.997 2	9.997	1.6×10^{-5}
4	10.000	9.975 0	9.997 3		
5	10.000	9.975 0	9.997 3		
6	10.000	9.975 2	9.997 5		

注(Note): $\rho(\text{H}_2\text{O})=0.997\ 769\ \text{g}/\text{cm}^3(22\ ^\circ\text{C})$

表 2 不同 pH 值对钍含量测定的影响

Table 2 Effect of pH value on the determination of thorium

pH	$m(\text{Th}(\text{IV}))/\text{mg}$	$\rho_{\text{det}}(\text{Th}(\text{IV}))/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	s_r
1.6	5	5.47	5.5×10^{-3}
2.0	5	5.38	3.7×10^{-3}
3.0	5	5.36	3.7×10^{-3}

3.3 滴定剂 EDTA 浓度的选择

在电位滴定中,用低浓度滴定剂可使终点漂移占总滴定体积的比值降低,从而使滴定的精密度和准确度提高。但是若滴定剂浓度过低,则会造成滴定终点的突跃不明显,同时滴定后的废液量也会增加。因此选择合适浓度的滴定剂可获得最佳滴定效果。

采用不同浓度的滴定剂 EDTA 对 5 mg Th(IV)-1 mg Fe(III)混合溶液进行滴定。滴定剂的浓度分别为 0.025 0、0.005 0、0.002 5 mol/L 时,研究滴定终点电位变化对测定结果的影响,滴定曲线示于图 1。通过比较滴定终点突跃的大小和尽可能减少滴定后的废液量,在滴定 5 mg 钍

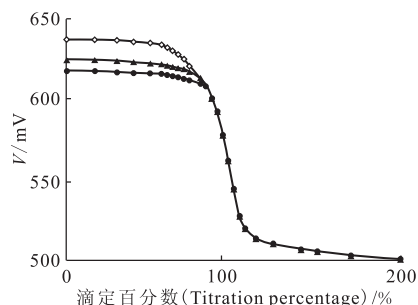


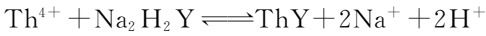
图 1 不同浓度 EDTA 与 Th(IV)-Fe(III)混合溶液的滴定曲线

Fig. 1 Titration curves of the Th(IV)-Fe(III) mixture with EDTA standard solutions at different concentrations

时,选用的滴定剂 EDTA 的浓度为 0.002 5 mol/L。

3.4 缓冲液加入量的影响

在钍的络合滴定过程中,随着络合物 Th-EDTA 的生成,不断有 H^+ 析出,



因此溶液的酸度会随着实验的进行不断增大。酸度的增大会降低络合物的条件稳定常数,使滴定终点的突跃减小。因此,在滴定剂为 EDTA 的络合滴定中,通常需要加入缓冲液来控制溶液的 pH 值。缓冲液的用量多少反映了抵抗 EDTA 析出 H^+ 的能力大小,结果示于图 2。从图 2 可知,缓冲液用量在 25~40 mL 时能很好的控制滴定介质的 pH 值。考虑到废液量最小化和浸没电极所需最少的溶液体积,在本实验中缓冲液的用量选定为 25 mL。

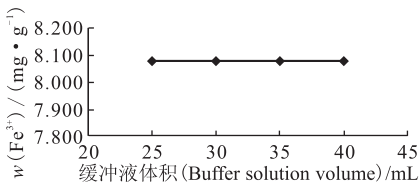


图 2 缓冲液加入量对 Fe(III)测定的影响

Fig. 2 Effect of buffer solution volume on the determination of Fe(III)

3.5 EDTA 络合滴定 Fe(III)的精密性

缓冲液为 25 mL 0.001 mol/L 硝酸溶液,滴定剂 EDTA 浓度为 0.002 5 mol/L,Fe(III)加入量约为 1.0、2.0 mg 时, $w(Fe(III))$ 分别为 $(8.053 1 \pm 0.000 7)$ 、 $(8.077 0 \pm 0.001 3)$ mg/g, s_r 分别为 2.1×10^{-4} 、 3.8×10^{-4} 。当 Fe(III)取样量为 1.0~2.0 mg 时, s_r 均优于 0.04% ($n=6$)。由于 Th(IV)和 Fe(III)与滴定剂 EDTA 都是形成 1:1 络合物,当钍与铁的摩尔比相等时,所消耗的滴定剂 EDTA 的体积各占总体积的二分之一,得到最佳滴定效果。因此滴定 5 mg 钍时,选定 Fe(III)的用量约为 1.0 mg。

3.6 EDTA 络合滴定 Th(IV)

缓冲液为 25 mL 0.001 mol/L 硝酸溶液,滴定剂 EDTA 浓度为 0.002 5 mol/L,Fe(III)取样量为 1.0 mg、Th(IV)的取样量为 5、10、50、100 mg 时,对 Th(IV)的分析结果列于表 3。由表 3 可知,当钍取样量仅为 5 mg 时,其相对标准偏差仍能达到 0.1% ($n=6$)。

表 3 硝酸钍样品的分析结果

Table 3 Results of measurement for thorium nitrate samples

$m(Th(IV))/mg$	$w_{det}(Th(IV))/(mg \cdot g^{-1})$	s_r
5	34.495 ± 0.014	1.0×10^{-3}
10	44.836 ± 0.007	4.0×10^{-4}
50	44.808 ± 0.009	5.0×10^{-4}
100	44.640 ± 0.005	2.8×10^{-4}

注(Notes): $n=6$

4 结 论

(1) 本工作提供了一种新的判定络合滴定终点的识别技术:采用 Fe(III)/Fe(II)电对指示滴定终点克服了目视法判断滴定终点带来的偏差,提高了分析方法的精密度和准确度;

(2) 建立了自动电位滴定法精密测定钍含量的分析方法。该方法取样量小、准确度和精密度高、操作简便、快速;钍取样量为 5 mg 时, s_r 达到了 0.1% ($n=6$)。

参考文献:

- [1] Blaedel W J, Malastadt H V. High-Frequency Titrations: A-350-Megacycle Titrimeter[J]. Anal Chem, 1950, 22: 1 413-1 415.
- [2] Blaedel W J, Malastadt H V. Volumetric Determination of Thorium by High Frequency Titrimetry[J]. Anal Chem, 1950, 22: 1 415-1 417.
- [3] Blaedel W J, Malastadt H V. High-Frequency Titrations: a Study of Instruments[J]. Anal Chem, 1950, 22: 734-746.
- [4] 周腊钦,李敬三,姜关祥,等. GB/T 16478. 2—1996 硝酸钍化学分析方法:钍量的测定[S]. 1996.
- [5] Sreekumar N V, Nazareth R A. Indirect Complexometric Determination of Thorium(IV) Using Sodium Fluoride as Masking Agent[J]. Microchim Acta, 2002, 140: 77-79.
- [6] Noronha D M, Mahajan M A, Sali S K. Effect of Fluoride Ions on the Complexometric Determination of Thorium[C]. INSAC-2000/77, Mumbai, June 1-2, 2000: 194-195.
- [7] G. 施瓦岑巴赫, H. 弗拉施卡著. 络合滴定法[M]. 阎大任,译. 北京:冶金工业出版社,1981:116-118.
- [8] Gopinath N, Renuka M, Aggarwal S K. Determination of Thorium in Presence of Uranium by EDTA Complexometric Titration[C]. Mumbai: Bhabha Atomic Research Centre, ELAC-2004/77, 2004: 332-339.