

2. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中含有 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Al^{+++} 等个别金属杂质的量分别为 20%、20%、40% 时,用 H_2O_2 法可以定量地将铀分离并测定出来。

参 考 文 献

[1] C. J. Rodden: Analytical Chemistry of Nanhattan Prefect, P. 18, 48, McGRAW-HILL Book Co. 1950.

用电导滴定法測量 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統中的自由硝酸和鈾

華 公 祖

本文敘述了在 $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 的體系中,不經任何事先化學處理,應用電導滴定法直接測定出體系中的 HNO_3 含量,並研究了當一定量的 Fe(III) 、 Cr(III,VI) 、 Al 鹽存在時對測定 HNO_3 的影響。

本文中描述了測定 NaOH 與 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 反應時的克分子比值,並利用此克分子比值在一次電導滴定中同時測出 $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 體系中的 HNO_3 及 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的含量,誤差不大於 3%。

引 言

在鈾的科學研究等工作中,往往需要了解硝酸鈾酰的水溶液中自由硝酸及鈾的含量。由於硝酸鈾酰離子 UO_2^{++} 顏色顯著,能水解^[1],並能与鹼相互作用,所以不經化學處理,直接用普通的酸鹼滴定法測定鈾酰溶液中的自由硝酸是有困難的^[2]。關於 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中自由硝酸測定的研究,已有很多學者進行過不少工作。如斯特提文特(Sturtevent)^[2]的經驗法,他用 NaOH 將溶液中自由硝酸及 UO_2^{++} 一起滴定,然後用其他化學分析測定 UO_2^{++} 的量,按他自己測定的每 1M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 須消耗 2.716M NaOH 這一經驗比值,計算出溶液中自由 HNO_3 的濃度。康尼克(Connick)^[4]、班克(Bunce)和莫里孫(Morrison)^[5] 等人用 H_2O_2 將鈾沉淀掉後以電位滴定法測出溶液中的自由硝酸。哈曼德(Hommond)^[6]、凡·拉姆(Van Name)^[7] 等將含有鈾酰、鐵(III)、鋁、銅、鈣、鎂、鈉的硝酸鹽溶液用亞鐵氰化鉀 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀後,用電位滴定法測出溶液中的自由 HNO_3 。布哈特拉格(Bhatnagar)^[8] 用 H 型樹脂通過離子交換除去溶液中 UO_2^{++} 後用酸鹼滴定法測量溶液中自由硝酸的總量,再用其他方法測得 UO_2^{++} 的量後,在測得的自由硝酸的總量中減去 UO_2^{++} 與樹脂進行離子交換後所生成的酸的量,即可求得溶液中原來自由酸的量。蒙蒂(Mundy)^[9] 曾採用電導滴定法成功地測得了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中自由 HNO_3 的含量。門尼斯(Menis)、曼寧(Manning)和哥爾德斯特恩(Goldstein)^[10] 等用 F^- 離子將鈾酰絡合後滴定溶液中的自由酸。

關於水溶液中鈾的測定,成熟的化學方法是很多的^[11]。蒙蒂^[9] 也曾採用電導滴定測出 UO_2^{++} 與 NaOH 反應時一克分子 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 須消耗 2.305M NaOH 的經驗比值,按照此比值可以用電導滴定測定出溶液中 UO_2^{++} 的量,但他所得的結果與 CeSO_4 法測定 UO_2^{++} 的結果偏差較大。

鉴于蒙蒂在 $\text{HNO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ 的体系中采用电导滴定法可将体系内的自由 HNO_3 及铀的含量同时测定,并避免掉任何其它复杂的化学操作,我们采用电导滴定法测定了此体系内的自由硝酸含量,结果良好。并重新测定了 NaOH 与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 反应时两者的克分子比值为 2.515。应用此比值,在用电导滴定法测定此体系中 HNO_3 的同时,我们也测得了 UO_2^{++} 的含量,误差 $< 1\%$ 。

实 验 部 分

操作条件的选择

1. 电介质溶液的电导随温度的改变而改变,通常每升高 1°C 电导约改变 $+2\%$ ^[12],但在电导滴定中并不需要测定绝对电导,而是测定相对电导的改变,所以不要求在特定的温度条件下进行滴定,只须在一次操作中温度不变即可。我们在室下进行操作。

2. 随着滴定剂的加入,伴随着就有一定体积的溶剂(在我们的实验中是水)加入,使溶液稀释,相应地降低了电导率。一般滴定溶液体积增加 10% ,则终点改变为 -2% ^[13]。我们采用的滴定剂的浓度约为 1N ,而待测液的浓度则为 0.01N 左右,滴定完毕后溶液的体积增加 2% ,所造成的误差小于 1% 。按一般电导分析的要求,可不必进行体积校正。

实 验 与 结 果

(一) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中自由 HNO_3 的测定:

试剂: 滴定剂¹⁾为 1.138N A.R NaOH

待测液²⁾为 1 毫升 1.215N A. R HNO_3 + 2 毫升浓度为 217 克铀/升的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 液 + 100 毫升蒸馏水

仪器: 国产雷磁 26 型电导仪

5 毫升半微量滴定管(刻度为 0.02 毫升)电磁搅拌器

操作方法³⁾: 在不断搅拌下向待测液中加入滴定剂,每次加入约 0.2 毫升左右后,记下所加 NaOH 体积及溶液相应的相对电导率,直到 NaOH 过量至一定体积为止。作图(见图 1),两

表 1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 的体系中自由 HNO_3 浓度测定之结果

编 号	中和至等当时所需 1.138N NaOH 的毫升数	实验测得 HNO_3 的当量浓度	与 1.215N 比较的相对误差%
1	1.045	1.189	-2.1
2	1.035	1.178	-3.1
3	1.040	1.184	-2.6
4	1.055	1.200	-1.2
5	1.050	1.195	-1.7
6	1.060	1.206	-0.7
平 均	1.047	1.192	-1.0

1) NaOH 浓度是用 A.R $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定的,
 HNO_3 浓度是用 G.R 无水 Na_2CO_3 标定的,
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度是用重铬酸钾容量法标定的,
在以后所用的试剂的标定方法也基本相同。

2) 在以后实验中所用的各仪器与此相同。

3) 在以后的实验中所用的操作方法皆与此相同。

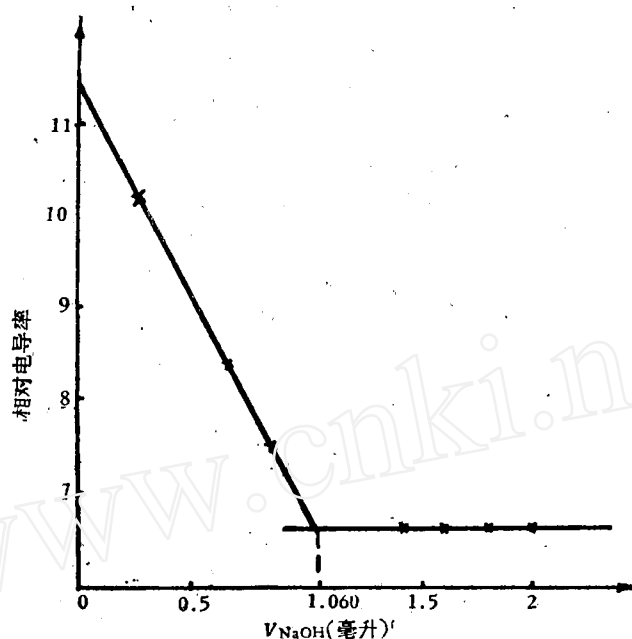


图 1

直線段延長相交點即為所求之等當點，由此可以求出溶液中 HNO_3 的濃度。

(二) 含有 Fe(III) 、 Cr(III, VI) 、 Al 的硝酸鈾酰溶液中自由 HNO_3 的測定：

滴定劑：0.8084N G.R NaOH。

待測液：1 毫升 1.059N A.R HNO_3 + 2 毫升 186.2 克 U/升的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0.5 毫升 7 毫克/毫升的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液 + 0.5 毫升 2.5 毫克 Cr/毫升的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 液 + 1.0 毫升 4 毫克 Fe/毫升的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 液 + 0.5 毫升 2 毫克 Al/毫升的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 液 + 150 毫升蒸餾水。

電導曲線圖形與圖 1 相似。

實驗結果如下：

表 2 在含 Fe(III) 、 Cr(III, VI) 、 Al 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中自由 HNO_3 測定的結果

編 号	中和至等當點所需 NaOH 之毫升數	求得 HNO_3 之當量濃度	與已知為 1.059N 之 HNO_3 濃度相比較的相對誤差，%
1	1.33	1.075	+1.5
2	1.32	1.067	+0.8
3	1.34	1.083	+2.2
4	1.33	1.075	+1.5
5	1.34	1.083	+2.2
6	1.33	1.075	+1.5
7	1.30	1.051	-0.8
8	1.32	1.067	+0.8
9	1.32	1.067	+0.8
10	1.33	1.075	+1.5
平 均	1.33	1.075	+1.5

(三) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 與 NaOH 反應時克分子比值的測定。

滴定劑：0.9709N A.R NaOH

待测液: 1 毫升 0.8962M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 150 毫升蒸馏水.

将实验结果作图得图 2. 数据整理见表 3.

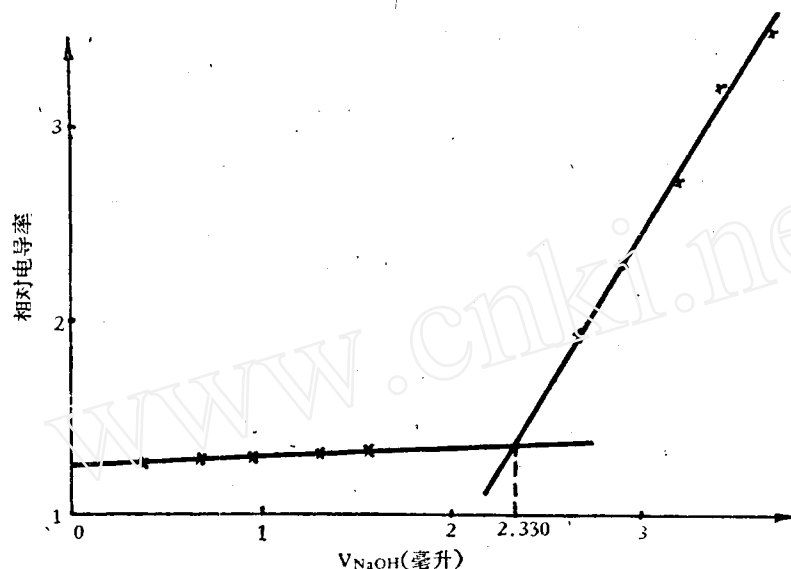


图 2

表 3 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 与 NaOH 相互作用的克分子比值之测定

编 号	与 1 毫升 0.8962M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 作用所需 NaOH 之量		克分子比值 [NaOH]/ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
	体积毫升数	毫克当量数	
1	2.340	2.272	2.535
2	2.285	2.219	2.475
3	2.330	2.262	2.524
4	2.330	2.262	2.524
平均	2.324	2.256	2.512

(四) 在测定 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O 体系中自由 HNO_3 浓度的同时利用克分子比值 (2.515) 测定溶液的铀含量:

滴定剂: 0.9709N A.R NaOH

表 4 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O 体系中 HNO_3 及铀同时测定之结果

编 号	HNO_3 的测定			$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的测定			
	消耗掉的 NaOH 毫升数	测得 HNO_3 的毫克当量数	与已知的比较 得相对误差%	消耗的 NaOH 之量		测得的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的毫克分子数	与已知的比较 得相对误差, %
				毫升数	毫克当量数		
1	1.065	1.034	-2.3	2.340	2.272	0.9033	+0.8
2	1.065	1.034	-2.3	2.360	2.291	0.9111	+1.7
3	1.080	1.049	-0.9	2.325	2.257	0.8975	+0.1
4	1.065	1.034	-2.3	2.355	2.286	0.9091	+0.9
5	1.065	1.034	-2.3	2.330	2.262	0.8995	+0.4
6	1.070	1.039	-1.8	2.330	2.262	0.8995	+0.4
平均	1.068	1.037	-2.1	2.340	2.272	0.9033	+0.8

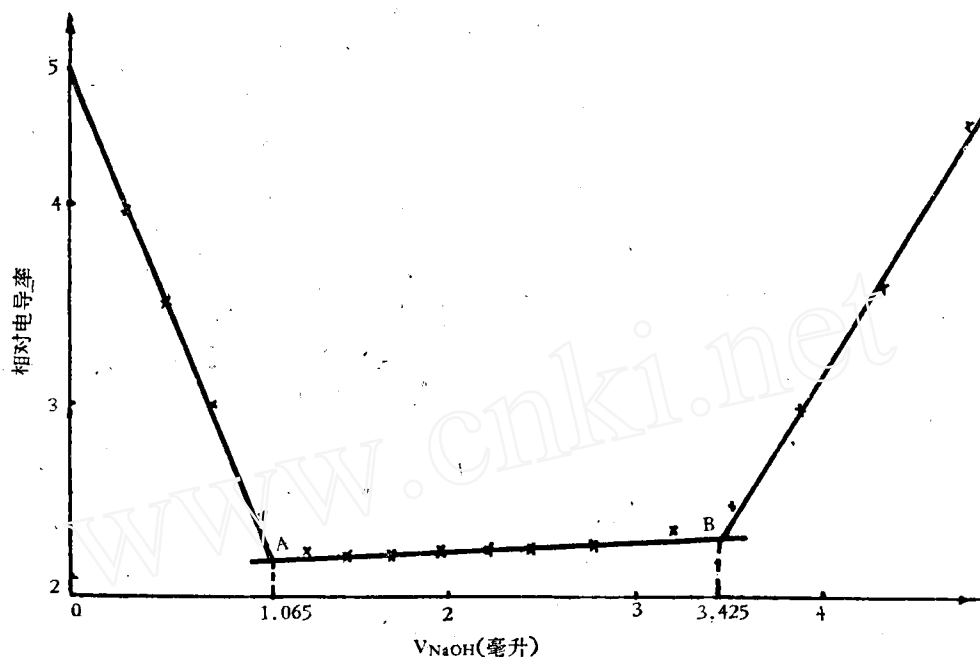


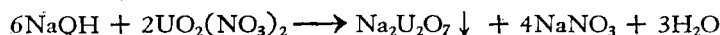
图 3

待测液: 1 毫升 1.059N HNO₃ + 1 毫升 0.8962M UO₂(NO₃)₂ + 150 毫升蒸餾水。

将实验结果作图得图 3。延长图上直线段使相交, 得 A、B 两点。A 点为 NaOH 与 HNO₃ 反应的终点, B 点为 NaOH 与 UO₂(NO₃)₂ 反应的终点, 数据整理见表 4。

討 論

1. UO₂(NO₃)₂ 与 NaOH 作用能生成 Na₂U₂O₇ 沉淀, 在 UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O 体系的电导滴定中这一反应基本上在自由硝酸中和完毕后才进行, 并不妨碍测定溶液中自由 HNO₃ 含量的滴定终点, 所以可不經任何化学分离手續直接在 UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O 的体系中用电导滴定法测自由 HNO₃ 的含量。但这一反应并不能严格的按



化学计算量定量地进行。斯特提文特^[3]在沸腾的 UO₂(NO₃)₂ 溶液中用 NaOH 进行滴定, 测得 NaOH 与 UO₂(NO₃)₂ 反应时克分子数的比为 2.716。蒙蒂^[9]用仔细地除去 CO₂ 的 UO₂(NO₃)₂ 水溶液及 NaOH 进行电导滴定, 测得 NaOH 与 UO₂(NO₃)₂ 反应时克分子数比为 2.305。我们在实验中采用了普通的一次蒸餾水及 A. R. 试剂, 在 NaOH 及水中都未經特殊仔细地除去 CO₂, 测得 NaOH 与 UO₂(NO₃)₂ 反应时的克分子比为 2.515。利用这一比值可用电导滴定法在测定 HNO₃-UO₂(NO₃)₂-H₂O 体系中 HNO₃ 的同时测定出铀的含量。误差不大于 2%。

所以我们认为 NaOH 与 UO₂(NO₃)₂ 在不同条件下它们相互反应时的比例关系是不恒定的, 但在一定条件下, 则又是比较固定的。在一定条件下可以求得一定的比值, 利用此比值可进行含铀量的测定。

2. 利用电导滴定法可以在一次操作中将 UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O 的体系中 HNO₃ 及 U 的含量同时测出, 而不需要任何其他复杂的化学操作, 因此比较方便、快速。由于主要依赖于滴定过程中溶液电导率的变化来进行测定, 所以易于实现远距离操作。这对放射性防护是有很大意义的。

我們认为如在电导滴定过程中采用自动作图仪器,在滴定过程中自动将电导曲线图画下,自动求出終点,則更能加速整个过程的速度,提高工作效率。

3. 实验証明当一定数量的 Fe、Cr、Al 存在于溶液中时,并不影响測定 HNO_3 的准确性。是否影响同时測定鈾的准确性,此方面的工作尚待探索。

4. 在終点附近,电导曲线呈弯曲形状,我們认为这很可能与水解的作用有关。因此如当 UO_2^{++} 及自由 HNO_3 都很少时,則可能得不到直綫部分,因而也不能求出終点。从我們实验中証明 HNO_3 及 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的浓度在 $10^{-2} \sim 10^{-3}N$ 或更小时仍可以得到很好的直綫部分。

結 論

1. 用电导滴定法可不經任何其他化学处理而直接測定 $\text{HNO}_3\text{--UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ 体系中的自由 HNO_3 当一定数量 Fe、Cr、Al 等杂质存在下,对測定的結果无明显的影响。

2. 在一定操作条件下, Na_2CH 与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 反应中間存在着一定的量的比例关系。在測定出此比例关系后,即可利用电导滴定在 $\text{HNO}_3\text{--UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ 的体系中将自由 HNO_3 及 U 的含量同时测出来。

参 考 文 献

- [1] G. T. Seaborg, "Comprehensive inorg. Chem." p. 195(1953).
- [2] Rebert. R. Connich, MDDC-1245 september 8. 1945.
- [3] J. M. Sturtevent. CCA-338, Nov. 2, 1942.
- [4] R. E. Connick, Report CN-867 August 1943 p. 12.
- [5] W. E. Bunce, G. H. Morrison, W. Chorney, and R. J. Mundy, Report A-1044, July, 7, 1944.
- [6] C. W. Hammond and A. K. Porlour, Report CC-1432 (M-310) Aug 4, 1944.
- [7] R. G. Van Name, R. P. Smith & S. Z. Wood, Report A-1067, Jan. 22, 1945.
- [8] D. V. Bhatnagar, J. Sci. Ind. Res. 16 p. 23-25 (1957).
- [9] R. J. Mundy, Report A-1052 Aug. 8, 1944.
- [10] O. Menis, D. L. Manning & G. Golodstein U. S. Atomic Energy comm. Rep. ORNL-2178 13 p. (1956).
- [11] Rodden, "Analytical chemistry of Manhattan project" p. 45-148 (1950).
- [12] Galen W. Erving, "Instrumental methods of chemical analysis" p. 8 (1954).
- [13] Edwin C. Righellats & Cell W. Davies, Tran. F. Soc. 29, 431 (1933).