

在 U(VI) 或 U(IV) 的硫酸溶液中对游离 H₂SO₄ 浓度的测定

岳廷盛

(兰州大学现代物理系)

关键词 游离 H₂SO₄, 水解, 复合络合物。

一、引言

铀除了用于军事目的外,它还有一种人工可控制的巨大核能源。因此,人们对铀在分离与制备等方面的研究一直很重视。

例如,用化学法研究铀同位素的分离方法时,要求快速准确地测出铀溶液中的游离 H₂SO₄ 浓度。但是由于铀的水解作用,不能用酸碱滴定法准确地测定出酸的浓度,加之溶液的酸度范围又不适合酸度计测定,那么寻求准确快速的测定方法就显得非常必要。

M. Talaš 曾报导过 UO₂(NO₃)₂ 溶液中测定游离 HNO₃ 的工作^[1],由于该方法中铀与 SCN⁻ 形成了简单的络合物,对铀的络合掩蔽不完全,因而在等当点时出现的突跃峰平坦,对精确测定带来了困难。后来的作者改进了这种方法^[2],使铀与 SCN⁻, C₂O₄²⁻, F⁻ 生成了稳定的复合络合物,有效地掩蔽络合了铀。避免了铀的水解。因此,在等当点时出现的突跃峰高而且尖锐,提高了分析测定的准确性。

为了将这种方法扩展到含其它酸的铀溶液中,如本文所讨论的铀的硫酸溶液,能否准确快速测出其游离 H₂SO₄ 的浓度,这就是我们所要研究的问题。为了证实在 U(VI) 或 U(IV) 的硫酸溶液中本方法对游离 H₂SO₄ 测定的准确性,用离子交换法验证了其测定结果,其测定结果的误差范围在 0.10 ~ 1.0% 之内,

二、实验部分

1. 试剂与仪器

5.000 × 10⁻³ mol/l 标准 Na₂B₄O₇ 溶液 (或 5.000 × 10⁻² mol/l 标准 Na₂B₄O₇ 溶液); 2.0 mol/l NH₄SCN (pH₀ = 6.0 ± 0.5), 此处 pH₀ 表示该溶液的原始酸度,以下均相同; 0.020 mol/l (NH₄)₂C₂O₄ (pH₀ = 6.0 ± 0.5); 0.020 mol/l NaF (pH₀ = 6.0 ± 0.5); 二甲基甲酰胺(简称 DMF, pH₀ = 6.0 ± 0.5)。pHS-2 型酸度计。

2. U(IV) 或 U(VI) 的硫酸溶液中游离 H₂SO₄ 浓度的测定方法

若要测定 0.01 mol/l 的 UO₂SO₄ 溶液中游离硫酸的浓度,需量取样品 1.00 ml 于小烧杯中,加入 2.0 mol/l NH₄SCN 0.125 ml,使 [SCN⁻]/[UO₂²⁺] = 20; 加入 0.020 mol/l

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.50 ml, 使 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{UO}_2^{2+}] = 0.80$; 加入 0.020 mol/l NaF 0.50 ml, 使 $[\text{F}^-]/[\text{UO}_2^{2+}] = 0.80$; 加入 DMF 3.50 ml, 使 $\text{DMF} \geq 60\%$, 于同一个烧杯中, 在电磁搅拌下, 用 $5.000 \times 10^{-3} \text{ mol/l Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 每次滴入 0.50 ml, 测出对应各点的 pH 值, 其测定结果列于表 1。

表 1 本法与 M. Talaš 方法比较

本 法				Talaš. M. 方法			
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{ml}$	pH	ΔpH	最大 ΔpH	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{ml}$	pH	ΔpH	最大 ΔpH
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	
50.00	3.75	0.15		50.00	3.72	0.18	
0.50	3.90	0.27		0.50	3.90	0.30	
51.00	4.17	0.47		51.00	4.20	0.54	
0.50	4.64	0.72		0.50	4.74	0.60	
52.00	5.36	0.38	0.72	52.00	5.34	0.40	0.60
0.50	5.74	0.38		0.50	5.74	0.39	
53.00	6.12	0.38		53.00	6.19	0.38	
0.50	6.50	0.32		0.50	6.57	0.37	
54.00	6.82	0.27		54.00	6.90	0.26	
0.50	7.09	0.17		0.50	7.16	0.17	
55.00	7.26	0.16		55.00	7.33	0.16	
0.50	7.42	⋮		0.50	7.49	⋮	
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	

测定结束后, 将相邻 pH 差减, 得出各 ΔpH , 最大 ΔpH 所对应的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 滴定体积为峰值体积(即等当点时的体积), 由该体积计算出 U(IV)或 U(VI)硫酸溶液中游离 H_2SO_4 的浓度。从表 1 看出, 本法最大 ΔpH 为 0.72, 所对应的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 体积在 52.00 与 51.50 ml 之间, 取其平均值为 51.25 ml 而用 M. Talaš 的条件作用同样的分析实验, 得最大 ΔpH 为 0.60, 所对应的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 体积也在 52.00 与 51.50 ml 之间, 取其平均值为 51.25 ml。显然, 本法的突跃峰比 M. Talaš 的条件得到的突跃峰高, 其灵敏度与准确度前者高于后者。

三、结果与讨论

1. 硫酸介质中铀在磺酸型大孔阳离子交换树脂上吸附条件的选择

为了用离子交换法验证本方法的准确性, 首先要选择该介质中铀在磺酸型大孔阳离子交换树脂上定量吸附的条件。由实验可知铀在硫酸介质中的吸附量依赖于硫酸的浓度(示于图 2)。

由图 2 可知, 随着溶液中硫酸浓度的递减, 铀在树脂上的吸附量逐渐增加。在 0.050—0.50 mol/l 的硫酸范围内, 铀在 0.50 mol/l 的硫酸条件下, 只吸附 3% 左右, 当硫酸浓度下降到 0.10 mol/l 以下, 铀 100% 的定量吸附于树脂上。由此可见, 选取 0.07400 mol/l 作为铀在树脂上定量吸附的硫酸浓度是合适的。

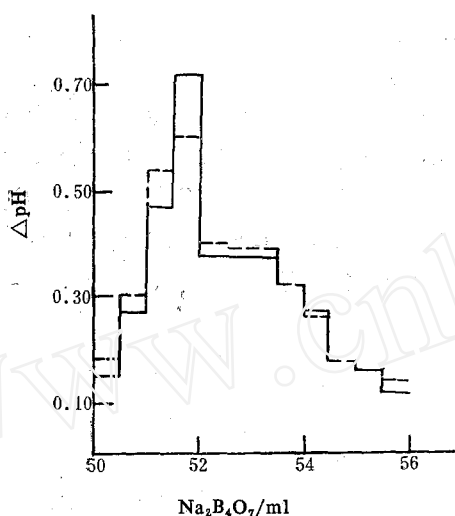


图 1 两种方法突跃峰比较

——用本法条件； ---用 M. Talaš 条件。

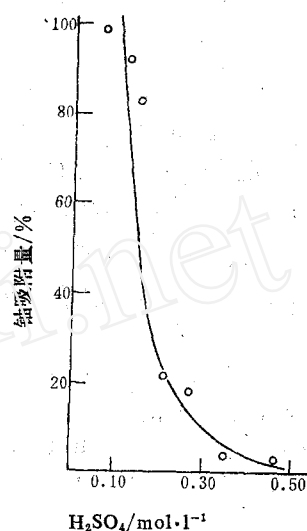


图 2 铀吸附量与硫酸浓度的关系

2. 用离子交换法验证本方法的准确性

(1) 吸附于交换柱中的铀及游离硫酸，从树脂上交换出 H^+ 的总毫摩尔数。

在装有 H 式大孔磺酸型阳离子交换树脂的两支交换柱中，将 5.0 ml 硫酸浓度为 0.07400 mol/l, UO_2SO_4 浓度为 5.406×10^{-3} mol/l 的溶液上柱，收集并用无离子水将交换出的 H^+ 洗入 25.00 ml 容量瓶中。然后用酸碱滴定法测出铀及游离的硫酸交换出 H^+ 的总毫摩尔数。一柱为 0.4034 毫摩尔；二柱为 0.3937 毫摩尔；平均为 0.3986 毫摩尔。

(2) 用钒酸铵滴定法测出 5.0 ml 浓度为 5.406×10^{-3} mol/l 的铀溶液，从树脂上交换出的 H^+ 为 0.02703 毫摩尔。

(3) 用本法测出 5.0 ml 硫酸浓度为 0.07400 mol/l, UO_2SO_4 浓度为 5.406×10^{-3} mol/l 的溶液中，游离硫酸的 H^+ 为 0.3700 毫摩尔。

显然，从(1)中结果减去(2)中结果得 0.3716 毫摩尔，此值为用离子交换法测出该铀溶液中游离硫酸的 H^+ 毫摩尔数，这与(3)中用本方法测出的 H^+ 的毫摩尔数为 0.3700 非常吻合，其误差仅为 0.4%。由此看出用本方法测出的结果是非常准确的。

3. 铀的 H_2SO_4 介质比 HNO_3 介质更容易测定游离的 H^+ 浓度

由文献[2]看出，在 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液中测定游离的 HNO_3 ，其突跃峰低于 UO_2SO_4 溶液中测定游离 H_2SO_4 的突跃峰(示于图1)。这是因为 H_2SO_4 介质比 HNO_3 介质更容易生成稳定的铀的复合络合物 $M_3[UO_2(C_2O_4)_F_3 \cdot H_2O]$ 或 $M_4[U(C_2O_4)_2F_3 \cdot H_2O]$ ，有效地络合掩蔽了铀，以防止在等当点附近因铀水解释放出 H^+ 而造成测定误差。

无论是 HNO_3 介质还是 H_2SO_4 介质，用 SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, F^- 共络合，生成复合络合物，均比 M. Talaš 只用 SCN^- 络合掩蔽铀来得完全，且前者络合物稳定出现的突跃峰比后者高。

四、结 语

由上述讨论可知, 在测定 UO_2^{2+} 或 U^{4+} 的硫酸溶液中的游离 H_2SO_4 浓度时, 当以 $[\text{UO}_2^{2+}]$ (或 $[\text{U}^{4+}]$) $< 0.10 \text{ mol/l}$, $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{H}^+]$ (或 $[\text{U}^{4+}]/[\text{H}^+]$) ≤ 1 为前提, 在 $[\text{SCN}^-]/[\text{U}^{4+}]$ (或 $[\text{SCN}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$) = 20, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{UO}_2^{2+}]$ (或 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{U}^{4+}]$) = 0.80, $[\text{F}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$ (或 $[\text{F}^-]/[\text{U}^{4+}]$) = 0.80, $[\text{DMF}] \geq 60\%$ 的条件下, 测定游离 H_2SO_4 的误差 $< \pm 1\%$ 。这是一种快速准确的测定方法。

参 考 文 献

- [1] Talaš, M., *UV* 1006(1964).
- [2] 岳廷盛, 原子能科学技术, 19(1), 97(1985).
- [3] Mayankutty, P. C. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 63, 415(1982).

(编辑部收到日期: 1987年1月8日)

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF FREE H_2SO_4 MOLECULE IN U(VI) OR U(IV)-SULFURIC ACID SOLUTION

YUE TINGSHENG

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

In this paper, it is suggested and discussed that condition and method of the concentration determination of free H_2SO_4 molecule in U(VI) or U(IV)- H_2SO_4 solution. Taking UO_2^{2+} (or U^{4+}) $< 0.10 \text{ mol/l}$ and $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{H}^+]$ (or $[\text{U}^{4+}]/[\text{H}^+]$) ≤ 1 as essential prerequisite, making $[\text{SCN}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$ (or $[\text{SCN}^-]/[\text{U}^{4+}]$) = 20, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{UO}_2^{2+}]$ (or $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{U}^{4+}]$) = 0.80, $[\text{F}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$ (or $[\text{F}^-]/[\text{U}^{4+}]$) = 0.80, $[\text{DMF}] \geq 60\%$ and determination error is smaller than $\pm 1\%$, which is a very fast and accurate determining method.

Key words Free sulfuric acid, Hydrolysis, Compound complex.