

## 铀酰溶液中游离酸 pH 测量法的改进

谢永怀\* 郑成法 陆志仁

(复旦大学)

关键词 pH 测量法, 游离酸, 铀酰溶液。

测定铀酰溶液中游离酸的各种方法, 都必须考虑到消除  $\text{UO}_2^{2+}$  水解带来的影响。消除  $\text{UO}_2^{2+}$  水解影响的方法, 可以采用沉淀法<sup>[1]</sup>、离子交换法<sup>[2]</sup>、萃取法<sup>[3]</sup>等把  $\text{UO}_2^{2+}$  从样品液中分离出来, 也可以利用某种络合剂与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成稳定的络合物。Ahrland<sup>[4]</sup>利用  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成稳定络合物后通过 pH 测量, 测定了低酸度 ( $<0.3M$ ) 铀酰溶液中的游离酸。该法操作简便, 取样量小, 耗时少。但该文只报道了酸度小于  $0.3M$  的铀酰溶液的测定结果, 强调铀浓度  $\leq 100\text{ g/l}$  才能根据公式计算得到准确的酸度值。对于铀浓度在  $100\text{--}200\text{ g/l}$  之间的样品要进行经验校正。对铀浓度更大的样品将产生较大的偏差。作者还认为, 相对误差取决于标定时所加的酸量和随样品加入的酸量之间的关系。我们认为, 相对误差也与介质饱和硫酸铵溶液中原有的酸量有关。为了使该 pH 测量法适用于更高酸度和更高铀酸比的铀酰溶液中游离酸的测定, 并减少误差, 我们对该法作了改进: 在不忽略饱和硫酸铵溶液中原有酸量 ( $N_0$ ) 情况下测定样品中的游离酸; 同时, 为了减少  $N_0$  由于稀释作用引起的误差, 提高了标准酸的浓度, 减少了标准酸的加入量。

Ahrland pH 测量法是取  $V\text{ ml}$  饱和硫酸铵溶液 ( $\text{pH}\sim 5.2$ ,  $25^\circ\text{C}$  时为  $4.085M$ ), 加入  $v_1\text{ ml}$  的  $aM$  标准酸后测得该混合液的酸度为  $\text{pH}_0$ , 立即加入  $v_2\text{ ml}$  待测酸度的铀酰溶液, 此时测得的酸度为  $\text{pH}_U$ 。如果  $\text{UO}_2^{2+}$  的水解被完全抑制, 则  $\Delta\text{pH}_U = \text{pH}_0 - \text{pH}_U$ , 它仅为铀酰溶液中酸度 ( $C_H$ ) 的函数。以  $[\text{H}^+]_0$  和  $[\text{H}^+]_U$  分别表示加入  $v_1$  和  $v_2$  后测试液中的游离氢离子浓度, 相应的总酸度 ( $[\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-]$ ) 分别表示为  $C_{H_0}$  和  $C_{H_U}$ 。由于在测量过程中满足  $V \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \gg v_2 C_H$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  几乎是恒定的, 故有  $[\text{H}^+]_U / [\text{H}^+]_0 = C_{H_U} / C_{H_0}$  及

$$\Delta\text{pH}_U = \lg([\text{H}^+]_U / [\text{H}^+]_0) = \lg(C_{H_U} / C_{H_0}) \quad (1)$$

由于  $C_{H_0} = v_1 a / (V + v_1)$ ,  $C_{H_U} = (v_1 a + v_2 C_H) / (V + v_1 + v_2)$ , 所以  $\Delta\text{pH}_U$  又可表示为,

$$\Delta\text{pH}_U = \lg \frac{(v_1 a + v_2 C_H)(V + v_1)}{v_1 a \cdot (V + v_1 + v_2)} \quad (2)$$

在  $C_{H_0}$  和  $C_{H_U}$  中, Ahrland 没有考虑  $V\text{ ml}$  饱和硫酸铵溶液中原有的酸量  $N_0$  即  $[V([\text{H}^+]_{\text{原}} + [\text{HSO}_4^-])]$ , 所以, 根据(2)式计算得到的  $C_H$  产生负偏差。改进的方法是, 将饱和硫酸铵溶液的 pH 升至某一特定值, 由于  $N_0$  减少到了可以忽略的程度, 偏差明显地减小。如不调节 pH, 也可考虑  $V\text{ ml}$  饱和硫酸铵溶液中原有酸量  $N_0$  对测试液中总酸度  $C_{H_0}$ 、 $C_{H_U}$  的贡献。此时, 加入  $v_1$  和  $v_2$  时的总酸度应分别表示为  $C_{H_0} = (v_1 a + N_0) / (V + v_1)$ ,  $C_{H_U} = (v_1 a + N_0 + v_2 C_H) / (V + v_1 + v_2)$ ,  $\Delta\text{pH}_U$  则应表示为

$$\Delta\text{pH}_U = \lg \frac{(v_1 a + N_0 + v_2 C_H)(V + v_1)}{(v_1 a + N_0)(V + v_1 + v_2)} \quad (3)$$

\* 现在西南反应堆工程设计研究院。

被测铈酰溶液中的酸度  $C_H$  即为

$$C_H = \frac{v_1 a + N_0}{v_2} \left[ \frac{10^{\Delta pH_0} \cdot (V + v_1 + v_2)}{V + v_1} - 1 \right] \quad (4)$$

设原始饱和硫酸铵溶液中的酸度和游离  $H^+$  浓度分别为  $C_{H原}$  和  $[H^+]_{原}$ ，测得其 pH 为  $pH_{原}$ ，加入  $v_1 ml$  ( $v_1 \ll V$ )  $aM$  的标准酸后为  $pH_0$ ，由于  $v_1 a \ll V \cdot [SO_4^{2-}]$ ， $[SO_4^{2-}]$  基本不变，满足  $[H^+]_0/[H^+]_{原} = C_{H_0}/C_{H原}$ ，又因  $C_{H原} = \frac{N_0}{V}$ ，所以， $\Delta pH_0$  即 ( $pH_{原} - pH_0$ ) 可表示为

$$\Delta pH_0 = \lg \frac{[H^+]_0}{[H^+]_{原}} = \lg \frac{(v_1 a + N_0) \cdot V}{N_0 (V + v_1)} \quad (5)$$

$V ml$  饱和硫酸铵溶液中原有酸量则可表示为

$$N_0 = \frac{v_1 a \cdot V}{10^{\Delta pH_0} \cdot (V + v_1) - V} \quad (6)$$

根据测得的  $\Delta pH_0$  和  $\Delta pH_0$  分别代入(6)和(4)式，即可求出  $N_0$  和  $C_H$ 。

### 实验部分

**试剂和仪器** 硝酸铈酰、硝酸和硫酸铵(分析纯)，0.025 M  $KH_2PO_4$ -0.025 M  $Na_2HPO_4$  标准缓冲溶液。501 型超级恒温器，pHS-2 型酸度计，221 型玻璃电极，饱和甘汞电极及色谱微量进样器。

### 结果与讨论

**1. 饱和硫酸铵溶液的 pH 对 Ahrland 法测定结果的影响** 取 15.00 ml 某一 pH 的饱和硫酸铵溶液于干燥的 25 ml 烧杯中，加入 1.00 ml 0.02026 M 的硝酸测得  $pH_0$  后，立即加入 100.0  $\mu l$  0.02026 M 的硝酸测得  $pH_1$ ，再加 100.0  $\mu l$  0.02026 M 的硝酸测得  $pH_2$ 。根据(2)式计算后得到的结果见表 1。表 1 表明，用  $pH \leq 5.2$  的饱和硫酸铵为介质时，Ahrland pH 测量法产生很大误差。随着饱和硫酸铵溶液的 pH 升高，误差也逐渐减少。当 pH 升至 5.9 该值由加入标准酸的量决定)时， $N_0$  减少到了可以忽略的程度，所以获得了较好的结果。但是，由于体系中存在  $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$ ，饱和硫酸铵溶液的 pH 会缓慢下降，因而调好 pH 的饱和硫酸铵只能在不长的时间内使用。

表 1 在不同 pH 的饱和硫酸铵溶液中，Ahrland 法测定 0.02026 M 硝酸的结果

饱和硫酸铵溶液的 pH	$v_2 = 100.0 \mu l$			$v_2 = 200.0 \mu l$		
	$\Delta pH_1 = pH_0 - pH_1$	$C'_{H_0}, M$	相对误差, %	$\Delta pH_2 = pH_0 - pH_2$	$C'_{H_0}, M$	相对误差, %
5.05	0.217	0.133	-34.4	0.360	0.134	-33.9
5.2	0.235	0.148	-26.9	0.378	0.144	-28.9
5.4	0.260	0.168	-17.1	0.418	0.167	-17.6
5.6	0.275	0.181	-10.7	0.438	0.180	-11.2
5.8	0.290	0.195	-3.8	0.458	0.193	-4.7
5.9	0.301	0.205	+1.2	0.475	0.205	+2.1

注:  $C'_{H_0}$  表示由(2)式计算得到的酸度值。

**2. 考虑  $N_0$  后 Ahrland pH 测量法对硝酸铈酰溶液中游离酸的测定** 取 15.00 ml 未经调节 pH 的饱和硫酸铵溶液于干燥的 25 ml 烧杯中测得  $pH_{原}$ ，立即加入 100.00  $\mu l$  0.02026

$M$  的硝酸溶液,测得  $\text{pH}_0$ , 再加入待测酸度的硝酸铈酰溶液  $v_2$  ml ( $v_2$  可根据  $C_H$  的大小适当选取),测得  $\text{pH}_U$ 。根据(6)和(4)式的计算结果(见表2和3), 并与 Ahrland 法作了比较。表2和3表明, 在考虑了饱和硫酸铵溶液中原有酸量  $N_0$  之后,测量结果要比 Ahrland 法好得多。

表2 对酸度不同的铈酰(0.06M)溶液的测定结果

$C_H, M$	$\overline{\Delta\text{pH}}_0$	$v_2, \mu\text{l}$	$\overline{\Delta\text{pH}}_U$	Ahrland 法		改进后的方法	
				$C'_{Hd}, M$	相对误差, %	$C_{Hd}, M$	相对误差, %
0.199	0.478	100.0	0.218	0.134	-32.7	0.201	+1.0
		200.0	0.358	0.133	-33.2	0.198	-0.5
0.611	0.476	50.0	0.301	0.408	-33.2	0.611	0
		100.0	0.474	0.405	-33.7	0.607	-0.7
1.008	0.475	25.0	0.265	0.684	-32.1	1.03	+2.2
		50.0	0.425	0.677	-32.9	1.01	+0.2
1.528	0.475	25.0	0.355	1.03	-32.6	1.54	+0.8
		50.0	0.550	1.04	-31.9	1.55	+1.4
2.24	0.448	25.0	0.446	1.46	-34.8	2.25	+0.4
		50.0	0.653	1.47	-34.4	2.27	+1.3
3.36	0.448	25.0	0.574	2.23	-33.6	3.46	+3.0
		50.0	0.814	2.24	-33.3	3.47	+3.3

注:  $\overline{\Delta\text{pH}}_0, \overline{\Delta\text{pH}}_U$  均为二次的平均值,  $C_{Hd}$  表示由(4)式得到的酸度值,  $C_H$  为加到硝酸铈酰溶液中的酸度值。

表3 对不同铈浓度的溶液(酸度均为0.2026M)的测定结果

$C_U, M$	$\overline{\Delta\text{pH}}_0$	$v_2=100.0\mu\text{l}$						$v_2=200.0\mu\text{l}$					
		$\overline{\Delta\text{pH}}_U$	Ahrland 法		改进后方法		$\overline{\Delta\text{pH}}_U$	Ahrland 法		改进后方法			
			$C'_{Hd}, M$	相对误差, %	$C_{Hd}, M$	相对误差, %		$C'_{Hd}, M$	相对误差, %	$C_{Hd}, M$	相对误差, %		
0	0.463	0.215	0.132	-34.8	0.200	-1.3	0.352	0.130	-35.8	0.197	-2.8		
0.4	0.465	0.216	0.133	-34.4	0.202	-0.3	0.356	0.132	-34.8	0.200	-1.3		
0.8	0.462	0.217	0.134	-33.9	0.203	+0.2	0.358	0.133	-34.4	0.202	-0.3		
1.2	0.462	0.219	0.135	-33.4	0.206	+1.7	0.361	0.134	-33.9	0.205	+1.2		
1.6	0.449	0.216	0.133	-34.4	0.205	+1.2	0.357	0.132	-34.8	0.207	+2.2		

注:  $C_U$  表示铈酰离子浓度, 其他符号同表2。

在饱和硫酸铵介质中测定铈酰溶液中的游离酸, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成稳定的水溶性络合物而避免了  $\text{UO}_2^{2+}$  水解, 又由于  $\text{SO}_4^{2-}$  可与加入的样品中约 99% 的氢离子形成  $\text{HSO}_4^-$ , 因此, 该法可适用于铈浓度较大和酸度较高的样品的测定。从表2看出, 对于酸度高达 3.36 M 的铈酰溶液, 仍得到了较好的结果, 相对误差小于 4%。从表3看出, 当  $C_H = 0.2026 M$  和铈浓度高达 1.6 M 时, 即  $C_U/C_H = 8$ , 同样得到了满意的结果, 相对误差小于 3%。这是在  $\text{KNO}_3$  介质中测定 pH 的方法无法实现的<sup>[5]</sup>。

在考虑了  $V$  ml 饱和硫酸铵溶液中原有的酸量  $N_0$  后,  $C_H$  的测定误差来源于移液操作、pH 测量(主要取决于 pH 计的精度)、 $N_0$  的测定误差(主要是加入标准酸的量太多或稀释作用过大引起)和测定过程中  $[SO_4^{2-}]$  的变化。

### 结 论

1. 将饱和硫酸铵溶液的 pH 升至某一特定值, 改进后的 Ahrland pH 测量法能得到较好的测定结果。但是, 由于较高 pH 的饱和硫酸铵溶液不稳定, 故该法在实用上不理想。

2. 考虑了饱和硫酸铵溶液中原有酸量  $N_0$  后, 改进的 pH 测量法, 不需要调节饱和硫酸铵溶液的 pH, 饱和硫酸铵溶液的 pH 不同对测定结果亦无影响, 因而重复性好。本法与 Ahrland 法相比, 能适用于测定更高酸度和更高铀酸比的铀酰溶液中的游离酸, 且测定误差明显地比 Ahrland 法小, 相对误差不超过  $\pm 5\%$ 。

3. 在硫酸铵介质中测量 pH 的方法操作简便, 取样量小, 省时间, 半小时内可分析 4 个样品。缺点是废液量稍大。

### 参 考 文 献

- [1] Robert E. Connick, TID-5290, Book 1, 173 (1958).
- [2] V. G. Korgaonkar, *Indian J. Chem.*, 1, 195 (1963).
- [3] J. Maskall, A. Bar-Nun, *Anal. Chem. Acta*, 29, 22 (1963).
- [4] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 14, 2035 (1960).
- [5] P. A. Overvoll, W. Lund, *Anal. Chem. Acta*, 102, 211 (1972).

(编辑部收到日期: 1982年2月15日)

## 六氟化铀中微量氯化物的快速分析法

曹希寿 吴佩丽

关键词 六氟化铀, 微量氯, 快速分析。

### 前 言

1958 年英国原子能委员会发表的报告中, 对四氟化铀中氯化物测定采用蒸馏法把氯分离, 然后用氯化银比浊法测定<sup>[1]</sup>, 方法繁琐、费时, 分离一个样品需要一天时间。美国原子能委员会爱达荷报告述及在后处理工艺溶液中有大量铀、铁、镍等元素存在, 可直接采用浊度法测定其中氯化物的含氯量, 当选用黄色滤光片即可消除  $UO_2^{2+}$  的黄色干扰<sup>[2]</sup>, 使测定氯离子工作大大简化。1962 年日本原子力研究所本岛健次等发表的四氟化铀中氯化物的浊度分析, 也是不经过分离, 直接测定  $AgCl$  的浊度<sup>[3]</sup>。我们参考上述文献, 建立了六氟化铀中微量氯化物的快速测定方法。选用 540 nm 作为测定波长消除黄色的  $UO_2^{2+}$  影响。选用乙二醇作为  $AgCl$  浊度的稳定剂, 得到满意的结果。