淋氟尾液碱度在线分析仪的研制

董彦霞,周丽华,张慧妍,王 欣,王 扬

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:采用滴定法,以电极测量判断终点,研制了一种测定淋氟尾液中碳酸根和碳酸氢根浓度的在线分析仪,实现了对 0.01~1.00 mol/L 碱度的测定,测量重复性误差为 1.5%,测量精度误差为 4.8%,仪器的检测下限为 0.04 mol/L。现场测试结果表明,仪器运行稳定,测量精度高,测量数据与现场滴定分析结果基本一致,满足现场分析要求,加标回收率为 96.0%~104.0%。

关键词:碱度;碳酸根;碳酸氢根;淋氟尾液;滴定法;在线

中图分类号:TL21;TH862 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8063(2023)04-0018-06

DOI:10.13426/j.cnki.yky.2023.04.12

在以 UO_2 为原料制备 UF_6 的铀转化生产过程中,产生的氟化尾气和排风净化系统通常采用碳酸盐进行淋洗吸收其中的铀、氟等有害成分。目前主要采用一定浓度的碳酸钠(钾)溶液淋洗氟,淋氟剂可循环使用,在运行过程中需监测循环溶液的 pH。随着淋氟剂循环次数的增加,溶液中的碳酸根逐渐消耗或转化为碳酸氢根,得到的淋氟尾液将被泵入后续铀回收工序。

由于碳酸根-碳酸氢根是缓冲体系,通过 pH 变化很难确定淋氟剂中碳酸根、碳酸氢根的浓度。如果采用高浓度碳酸钠(钾)溶液作为淋氟剂,通常会将碳酸(氢)根浓度仍较高的淋氟溶液作为淋氟尾液泵入后续铀回收工序,造成碳酸(氢)盐的浪费,同时增加铀回收工序的试剂消耗,给铀的回收造成困难;如果增加淋氟剂循环次数,降低淋氟尾液终点 pH,则有可能因淋氟剂浓度过低而对氟化尾气吸收不充分,影响工艺过程的正常运行。通过定期取样分析淋氟剂中的碳酸(氢)盐浓度和监测 pH 的方式,可维持工艺过程稳定运行;但淋氟尾液碳酸(氢)盐组成不稳定,不利于获得最佳的工艺操作参数。

常用盐酸滴定法分析该体系中相应组分的浓度,分步加入酚酞和甲基橙指示剂[1-2],采用盐酸标准溶液分别滴定至终点,利用滴定剂消耗的体积计算出待测溶液中氢氧根、碳酸根和碳酸氢根的浓度[3-4];但该方法需加入 2 次指示剂,且盐酸标准溶液的存放要求严格。笔者对该分析方法进行了改进,将滴定剂由盐酸改为硫酸,判断滴定终点的指标由指示剂改为 pH,以期实现在线自动测量,为实现处理系统的自动控制提供支持。

1 测量原理和结果计算

1.1 测量原理

以滴定法作为溶液中碳酸根和碳酸氢根浓度的测量方法,利用 pH 判断滴定终点。在溶液被测量过程中,随着滴定剂(硫酸)的加入,溶液中 OH^-、CO_3^{2-} 与 H^+ 发生化学反应

$$OH^- + H^+ = H_2O,$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-。$$

当溶液中的 OH^- 反应生成 H_2O,CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- 时,溶液的 pH 为 8.3[5-8],此时的滴定剂消耗量为 V_1。继续滴加硫酸,溶液中的碳酸氢根发生化学反应

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2\uparrow。$$

当滴定到终点时,溶液 pH 为 4.5,滴定剂消耗量为 V_2。通过 2 次滴定时消耗硫酸的体积 V_1 和 V_2,可计算淋氟剂中 OH^-、CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度。

收稿日期:2023-04-27

第一作者简介:董彦霞(1979—),女,河北邢台人,学士,工程师,主要从事水质分析方法研究。

1.2　结果计算

V_1 和 V_2 通过蠕动泵（滴定泵）的泵速（Q）乘以滴定时间（T）计算得到：

$$V_1 = Q \times T_1,$$

$$V_2 = Q \times T_2。$$

在不同 pH 条件下，溶液中 OH^-、CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 质量浓度分布情况[9]见图 1。可以看出，溶液可能存在几种离子共存的情况。滴定剂消耗体积不同，共存离子不同（表 1）[10]。由表 1 和滴定剂消耗体积可计算出 OH^-、CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度。

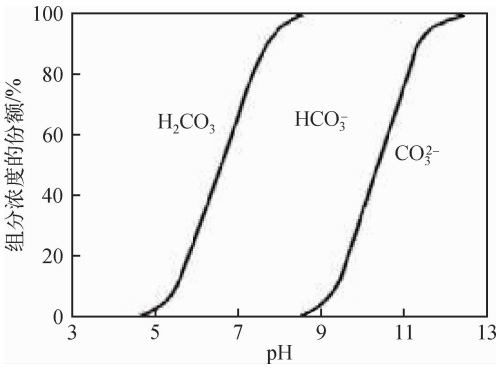


图 1　不同 pH 下碳酸根、碳酸氢根、碳酸的分布

Fig. 1　Distribution of carbonate, hydrogencarbonate and carbonic acid at different pH

表 1　溶液中 HCO_3^-、CO_3^{2-}、OH^- 存在情况

Table 1　Presence of HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^- in solution

滴定剂消耗体积	HCO_3^-、CO_3^{2-}、OH^- 存在情况
$V_1=V_2=0$	无
$V_1=0; V_2>0$	存在 HCO_3^-
$V_2=0; V_1>0$	存在 OH^-
$V_1=V_2>0$	存在 CO_3^{2-}
$V_1>V_2>0$	存在 CO_3^{2-}、OH^-
$V_2>V_1>0$	存在 CO_3^{2-}、HCO_3^-

当 $V_1=V_2>0$ 时，溶液中只存在 CO_3^{2-}，

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{c \times V_1}{V};$$

当 $V_1>V_2>0$ 时，溶液中存在 CO_3^{2-} 和 OH^-，

$$c(OH^-) = \frac{c \times (V_1 - V_2)}{V},$$

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{c \times V_2}{V};$$

当 $V_2>V_1>0$ 时，溶液中有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 存在，

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{c \times V_1}{V},$$

$$c(HCO_3^-) = \frac{c \times (V_2 - V_1)}{V};$$

式中：$c(CO_3^{2-})$—溶液中的碳酸根浓度，mol/L；$c(HCO_3^-)$—溶液中碳酸氢根浓度，mol/L；$c(OH^-)$—溶液中氢氧根浓度，mol/L；c—滴定剂硫酸的浓度，mol/L；V_1—滴定至第 1 终点时消耗的滴定剂体积，mL；V_2—滴定至第 2 终点时消耗的滴定剂体积，mL；V—待测溶液的取样体积，mL。

2　仪器结构

2.1　仪器组成

仪器主要由 pH 电极、电路部分、蠕动泵、化学流路[11]等组成（图 2）。

2.2　仪器的化学流路

为了实现自动进样、滴定、测量等功能，设计了仪器的化学流路（图 3）。

2.3　试样测定程序

仪器主要的检测流程[12]见图 4，试样测定程序见表 2。检测流程通过实时开启泵、阀实现对试样的测定、设备的清洗。

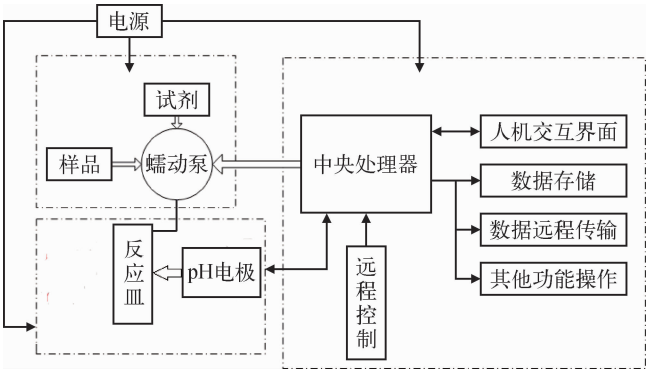


图 2　仪器结构图

Fig. 2　Instrument structure diagram

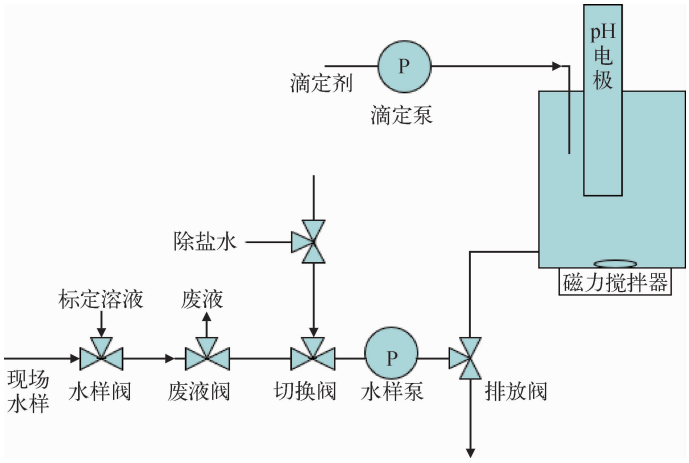


图 3 仪器化学流路图

Fig. 3 Chemistry flowchart of instrument

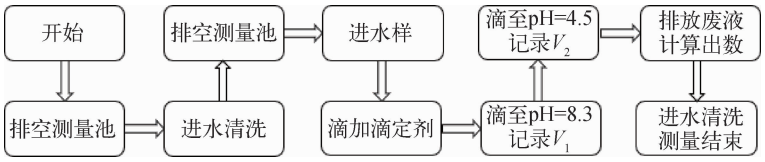


图 4 仪器检测主要流程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of main flow of instrument inspection

表 2 试样测定程序

Table 2 Procedure for sample determination

步骤	泵、阀启动	时长/s	功能
1	废液阀、排放阀,水样泵反转	60	排放反应皿内溶液
2	除盐水阀、切换阀、排放阀,水样泵正转	50	进除盐水清洗反应皿
3	废液阀、排放阀,水样泵反转	60	排放反应皿内溶液
4	水样阀,水样泵正转	40	水样润洗管路
5	除盐水阀、切换阀、排放阀,水样泵正转	40	水样稀释后进入反应皿
6	水样泵正转	30	利用空气进行搅拌
7	搅拌启动	10	搅拌反应皿内溶液
8	pH 电极测量反应皿内溶液 pH	10	测量溶液的 pH
9	滴定泵正转		滴定开始,并计时
10	滴定泵停止滴定		滴定至第 1 终点(pH=8.3)耗时 T_1
11	滴定泵正转		滴定再次开始,重新开始计时
12	滴定泵停止滴定		滴定至第 2 终点(pH=4.5)耗时 T_2
13	废液阀、排放阀,水样泵反转	60	排放反应皿内的溶液
14	仪器出结果		
15	除盐水阀、切换阀、排放阀,水样泵正转	50	进除盐水清洗反应皿
16	测量结束		

3　仪器性能测试

3.1　硫酸标准溶液的标定

取 1.0 g(精确至 0.000 1 g)在 270～300 ℃下灼烧至恒重的无水碳酸钠(基准)[13-14]，溶于约 50 mL 无二氧化碳的除盐水中，滴入 5 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂，使用硫酸溶液(取 15.0 mL浓硫酸缓慢加入到 800 mL 无二氧化碳的除盐水中，并用除盐水定容至 1 000 mL)滴定，溶液由绿色变为暗红色，保持沸腾 2 min；待溶液冷却后，继续用硫酸溶液滴定至溶液再次呈现暗红色。同步做空白试验，结果见表 3。硫酸标准溶液浓度计算公式为

$$c_{H^+}=\frac{m}{(V_1-V_2)\times 52.995\times 10^{-3}},$$

式中：c_{H^+}—滴定剂的浓度，mol/L；m—基准碳酸钠的质量，g；V_1—滴定终点时硫酸溶液的用量，mL；V_2—滴定空白溶液时硫酸溶液用量，mL；52.995—碳酸钠摩尔质量的 1/2，g/mol。硫酸溶液需要每月重新配制或重新标定一次。

表 3　硫酸浓度滴定结果

Table 3　Titration result of sulfuric acid concentration

m/g	V_1/mL	V_2/mL	c_{H^+}/(mol/L)	c_{H^+} 平均值/(mol/L)
1.056 4	36.45	0.03	0.547 3	
1.002 2	34.62	0.03	0.546 7	
0.998 7	34.40	0.03	0.548 3	0.547 5
1.022 8	35.29	0.03	0.547 7	
0.984 5	33.96	0.03	0.547 5	

3.2　标准工作曲线

本仪器测量碱度范围为 0.01～1.00 mol/L，用碳酸钠配制 0、0.25、0.50、0.75、1.00 mol/L 标准溶液对仪器进行标定(表 4)。设定 pH＝4.5 为仪器的滴定终点，以滴定泵滴定时间为横坐标，溶液中碳酸钠浓度为纵坐标，绘制标准工作曲线(图 5)。可以看出，在 0.01～1.0 mol/L 范围内，当溶液滴定到终点(pH＝4.5)时，泵转动时间与溶液中的碱度呈线性关系，相关系数(R)为 0.999 8，回归方程式为

$$y=0.005\ 6x-0.004\ 6, \qquad (12)$$

式中：y—溶液中碱浓度，mol/L；x—到滴定终点时滴定时间，s。

表 4　滴定时间与碱度测量结果

Table 4　Measuring results of titration time and alkalinity

滴定时间/s	碱度/(mol/L)
0.771	0
44.91	0.25
92.23	0.50
133.6	0.75
180.1	1.00

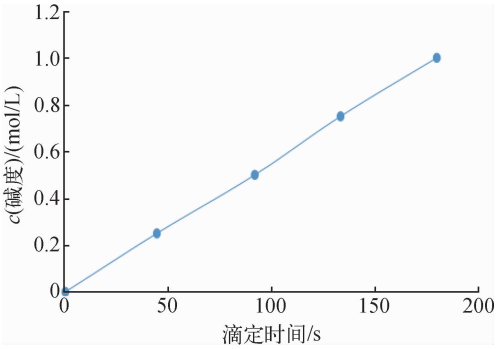


图 5　仪器标准工作曲线

Fig. 5　Instrument standard working curve

3.3　仪器性能测试

3.3.1　仪器检出限

按照 EPA SW 846 中规定方法的检出限[15]：$MDL=3.143\delta$(δ 为重复测定 7 次的标准偏差)，仪器正常稳定运行后，用仪器对 0.50 mol/L 的碳酸钠标准溶液重复测量 7 次，测量结果分别为 0.49、0.49、0.51、0.51、0.49、0.50、0.52 mol/L，计算得 δ＝0.012 mol/L，MDL＝0.04 mol/L。

3.3.2　仪器重复性

仪器运行稳定后，用 0.25、0.50、1.00 mol/L 标准溶液对仪器性能进行测试[16]。仪器的重复性误差为 1.5%；测量结果稳定可靠。

3.3.3　精密度试验

待仪器运行稳定后，采用 0.25、0.50、0.75 mol/L 碳酸钠标准溶液和 0.20、0.40、0.80 mol/L 碳酸氢钠标准溶液，分别测定 10 次[17-18]，结果见表 5。可以看出，测量碳酸钠的相对标准偏差为 1.3%～2.8%，测量碳酸氢钠的相对标准偏差为 1.0%～4.8%，本方法的精密度较好。

表 5 仪器精密度测定结果

Table 5 Measurement results of instrument precision

项目	标准溶液浓度/(mol/L)	浓度测量平均值/(mol/L)	标准偏差/(mol/L)	相对标准偏差/%
碳酸钠	0.25	0.23,0.23,0.26,0.24,0.24,0.24,0.25,0.24,0.25,0.24	0.009	2.8
	0.50	0.52,0.53,0.52,0.51,0.53,0.51,0.53,0.51,0.50,0.52	0.010	2.0
	0.75	0.73,0.75,0.75,0.74,0.74,0.76,0.74,0.73,0.74,0.75	0.009	1.3
碳酸氢钠	0.20	0.18,0.19,0.21,0.20,0.21,0.20,0.20,0.19,0.19,0.20	0.009	4.8
	0.40	0.42,0.41,0.42,0.41,0.41,0.40,0.41,0.40,0.41,0.39	0.009	2.2
	0.80	0.81,0.83,0.81,0.81,0.82,0.80,0.81,0.82,0.81,0.81	0.008	1.0

4 现场样品分析

利用仪器对现场水样进行在线监测,并将分析结果与实验室手工取样滴定分析结果进行比较;同时对水样进行加标回收率试验,结果见表 6。可以看出,仪器测量结果与实验室手工测量结果基本一致,加标回收率为 96.0%~104.0%。

表 6 仪器测量与手工测量结果对比及加标回收

Table 6 Comparison of instrument and laboratory measurement results and recovery

实验室手工测量浓度 A+B/(mol/L)	仪器测量浓度 A+B/(mol/L)	加标浓度 A+B/(mol/L)	加标后仪器测量浓度 A+B/(mol/L)	加标回收率/%
0.31+0.47	0.32+0.49	0.50+0	0.81+0.50	98.0
		0+0.50	0.32+0.97	96.0
0.43+0.33	0.42+0.36	0.50+0	0.94+0.33	104.0
		0+0.50	0.41+0.84	96.0
0.34+0.30	0.37+0.29	0.50+0	0.85+0.31	96.0
		0+0.50	0.36+0.81	104.0
0.25+0.22	0.27+0.20	0.50+0	0.75+0.22	96.0
		0+0.50	0.26+0.68	96.0
0.51+0.36	0.48+0.39	0.50+0	0.99+0.38	102.0
		0+0.50	0.49+0.88	98.0

注:A+B 中 A 代表碳酸根浓度,B 代表碳酸氢根浓度。

5 结论

碱度在线分析仪基于滴定法对淋氟剂中的碳酸根和碳酸氢根浓度进行测量,利用 pH 作为终点判断依据,实现了碳酸根和碳酸氢根浓度的在线测量,仪器易于操作,运行稳定,重复性误差为 1.5%,测量精度误差为 4.8%,仪器的检测下限为 0.04 mol/L。仪器测量数据与实验室手工测量数据基本一致,加标回收率在 96.0%~104.0%,碱度在线分析仪可用于铀转化厂淋氟剂中碱度的在线监测。

参考文献:

[1] 金学亮,梅清科. 矿井水中总碱度测定方法的比较

与探讨[J]. 内蒙古石油化工，2021，47(3)：50-51+65.
[2] 刘爱平，洪陵成，孙西艳，等. 水中总碱度的流动注射在线分析方法[J]. 化工生产与技术，2009，16(5)：49-51.
[3] ISEZAKI Y，NAGAFUCHI O，AKUNE S，et al. Study on low alkalinity measurement method-application to low alkalinity stream on Yakushima[J]. Journal of Ecotechnology Research，2012，16(3/4)：109-112.
[4] YANG H，MISHIMA T，KATAZAKAI S，et al. Analytical approach using a chemical equilibrium formula and geochemical modeling for alkalinity measurements of small natural water samples[J]. Applied Geochemistry，2023，148：105535.
[5] 马思娜. 自动电位滴定法测定饼干中碱度的方法研究[J]. 现代食品，2022，28(24)：165-167.
[6] 展惠英，景茜，汪雅娟. 水样总碱度的测定[J]. 云南化工，2018，45(9)：89-90.
[7] 国家市场监督管理总局，中国国家标准化管理委员会. 工业锅炉水质：GB/T 1576—2018[S]. 北京：中国标准出版社，2018.
[8] 王爱军，赵虹，袁玲玲，等. 基于电位滴定法的海水总碱度分析仪校准方法研究[J]. 海洋技术学报，2022，41(2)：45-50.
[9] 陈强，柳杰，周丽华，等. 溶液中碳酸氢根在线分析仪的研制[J]. 铀矿冶，2017，36(2)：105-108.
[10] 张伟. 酸碱指示剂滴定法测定碱度过程分析[J]. 仪器仪表与分析监测，2020(2)：35-38.
[11] 孙墨杰，王嘉浩，张庭，等. 基于 Cygnal 技术在线碱度自动分析仪研究及应用[J]. 东北电力大学学报，2019，39(1)：76-80.
[12] 李文，程李，王利民，等. 微量原位水质总碱度在线检测新方法研究[J]. 光谱学与光谱分析，2021，41(5)：1477-1482.
[13] 展惠英，景茜，汪雅娟. 水样总碱度的测定[J]. 云南化工，2018，45(9)：89-90.
[14] YAMAMOTO S，KAYANNE H，FUJITA N，et al. Development of an automated transportable continuous system to measure the total alkalinity of seawater[J]. Talanta，2021，221：121666.
[15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法：第四版[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002：28.
[16] 王亚娇，尚卫，胡智杰，等. 滴定法测定水中碳酸根、重碳酸根和氢氧根的质量控制探究[J]. 广东化工，2021，48(17)：163+170.
[17] 王义壮，蔡延彬，童婷，等. 全自动间断化学法测定工业锅炉用水的酚酞碱度和总碱度[J]. 化学工程与装备，2020(6)：236-238.
[18] 林培喜，陈总威，周天. 全自动间断比色分析法测定锅炉用水和冷却水的碱度[J]. 中国给水排水，2014，30(4)：92-94.

Development of On-line Analyzer for Alkalinity in Tail Liquid of Leaching Fluorine

DONG Yanxia，ZHOU Lihua，ZHANG Huiyan，WANG Xin，WANG Yang
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy，CNNC，Beijing 101149，China)

Abstract：An on-line analyzer was developed for the determination of carbonate and hydrogencarbonate concentrations in the tail liquid of a fluorine-leaching agent by titrimetry with the electrode measuring pH as the end point，the chemical principle，hardware composition，determination program and other functions of the instrument were introduced. The alkalinity of 0.01～1.00 mol/L was determined by the instrument. The repeatability error is 1.5%，the accuracy error is 4.8% and the lower detection limit is 0.04 mol/L. The results of field test show that the instrument has good stability and high precision，and the measured data are basically consistent with the on-site titration analysis data，which meets the requirements of on-site analysis. The recovery rate of spiking is between 96.0% and 104.0%.

Key words：alkalinity；carbonate；hydrogen carbonate；tail liquid of leaching fluorine；titration；on-line