

萃余水相中酸和铀的连续测量方法

陈强, 董彦霞, 张慧妍, 王扬, 陈福平

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 萃余水相中的酸浓度、铀浓度一般需分开检测, 操作步骤繁琐, 工作量大。本研究建立了连续测量萃余水相中酸浓度和铀浓度的新方法: 先以强碱为滴定剂, 通过指示剂的变色指示滴定终点, 检测酸浓度; 再加入硫酸和偶氮胂Ⅲ溶液, 使溶液显色, 在 650 nm 处测量显色溶液的吸光度。结果显示, 酸浓度测量的精密度为 1.53%, 示值误差为 1.69%; 铀质量浓度测量精密度为 1.13%, 示值误差为 1.52%。在实际水样测量中, 本方法和实验室现行方法测量数据基本一致, 酸浓度测量的加标回收率为 97.0%~102.5%, 铀质量浓度测量的加标回收率为 97.0%~102.0%, 本方法可准确、快速、连续监测萃余水相中的酸浓度和铀浓度。

关键词: 萃余水相; 铀; 余酸; 酸碱滴定法; 偶氮胂Ⅲ分光光度法; 连续测量

中图分类号: O657; TL212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)03-0056-07

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.12.09

在铀纯化过程中, 先用硝酸溶解八氧化三铀(或其他铀化合物)^[1], 然后再用有机相萃取溶液中的硝酸铀酰离子, 萃取后有少许铀会残留在萃余水相中^[2]。当残留的铀浓度过高时, 需要进一步处理萃余水相。因此, 需连续监测萃余水相中的酸和铀浓度, 从而监控有机相萃取状态。目前, 萃余水相中的酸浓度采用配合掩蔽—中和滴定法测定^[3]; 铀浓度采用亚铁-溴水-钼酸铵滴定法测定^[4]。该方法耗时长, 不能及时获取萃余水相中酸和铀的浓度, 影响萃取工艺的生产效率。

酸浓度的检测方法主要为酸碱滴定法, 在酸碱滴定分析中一般使用指示剂^[5-7]。常用的指示剂主要有酚酞和溴甲酚绿-甲基红混合指示剂; 酚酞有遇碱变红、遇酸无色的特点^[8], 是较好的指示剂之一。常见铀浓度检测方法有容量法和比色法^[9-13], 比色法又包括 5-Br-PADAP 和偶氮胂Ⅲ分光光度法。在酸性条件下, U(VI) 与偶氮胂Ⅲ形成 1:1 稳定的蓝色配合物, 是铀的最佳显色剂之一^[14]。

因此, 基于以酚酞做指示剂用酸碱滴定法测定酸浓度, 以及用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定铀浓

度, 研究简单、快速分析萃余水相中酸和铀浓度的方法, 对实现萃余水相中酸和铀浓度的连续测量具有重要意义。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

萃余水相取自某生产现场, 萃余水相中一般余酸较高、金属浓度较低, 铀质量浓度一般在 30 mg/L 以下(表 1)。酚酞在 pH=8.2 时变色, 所以在该 pH 溶液中易水解的离子对酸碱滴定结果影响较大。常见的干扰离子主要有铁离子和钼离子, 萃余水相中铁离子质量浓度为 204.9 mg/L (约 4 mmol/L), 若铁离子质量浓度增大, 可用少量草酸铵溶液对其掩蔽^[15-16]; 铀质量浓度为 30 mg/L (约 0.1 mmol/L), 与溶液中近 1 mol/L 的硝酸浓度相比可忽略不计。因此选定酚酞作为酸碱滴定的指示剂是基本可行的。

试剂: 酚酞指示剂 (10.0 g/L), 氢氧化钠 (0.5 mol/L), 硫酸 (2.5%, V/V), 偶氮胂Ⅲ (1.0 g/L), EDTA-2Na (2.0 g/L), 铀标准溶液 (100.0 μg/mL, 核工业北京化工冶金研究院)。

收稿日期: 2023-12-21

第一作者简介: 陈强 (1981—), 男, 江西南昌人, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为水质分析方法、环保水质分析仪器和铀矿冶专用水质分析仪器。

表1 萃余水相水质分析结果
Table 1 Analysis results of water quality
for raffinate phase

								mg/L
Ti	Mo	V	Ca	Mg	Fe	B	As	Zr
7.6	74.1	2.7	384.7	51.4	204.9	7.1	4.4	13.8
K	Na	Cu	Sb	W	Cr	Pb	Bi	
54.5	5 930	1.2	0.6	0.8	3.2	0.8	0.2	

1.2 试验仪器

分析天平(赛多利斯,BSA124S),分光光度计(北京普析通用 T6 新世纪)。

1.3 试验原理与方法

1.3.1 试验原理

在用氢氧化钠溶液滴定萃余水相中的硝酸时,当选用溴甲酚绿-甲基红混合指示剂时,滴定终点由暗红变为绿色(颜色由深到浅),颜色变化不易观察,且对后续铀浓度比色的连续测量有影响;当选用酚酞指示剂时,滴定终点由无色变为粉红色(颜色由浅到深),颜色变化易于观察。

在酸性条件下,U(VI)与偶氮胂Ⅲ形成1:1稳定的蓝色配合物,该配合物最大吸收波长为650 nm,当溶液为酸性时,酚酞显示为无色。蓝色配合物的最大吸收波长与红色的最大吸收波长(510 nm)相差140 nm以上,基本不干扰吸光度

的测量。因此选用偶氮胂Ⅲ为显色剂。

1.3.2 试验方法

取 V_0 mL待测水样,加入除盐水定容至50.0 mL,滴加0.05 mL酚酞指示剂,再滴加浓度为 c_{NaOH} 的氢氧化钠溶液至溶液颜色变为浅红色,滴定结束,记录消耗的氢氧化钠溶液的体积(V_1);然后加入8.0 mL硫酸溶液,摇匀,再加入8.0 mL偶氮胂Ⅲ显色剂,加入除盐水定容至100.0 mL,在650 nm处测量该显色后溶液的吸光度(A)。

2 试验结果与讨论

2.1 指示剂用量的选择

酚酞指示剂为有机弱酸,会消耗一部分标准滴定溶液。加入适量的指示剂可有效减少试验误差;若指示剂加入量过少,溶液颜色变化不明显,不便观察反应终点;若指示剂加入量过多,会使溶液滴定终点的颜色与指示剂的理论变色点有很大差异。因此,指示剂的加入量过多或过少均会影响滴定终点的正确判断,进而影响酸浓度的测定结果。

取0.103 6 mol/L的盐酸标准溶液40.0 mL置于三角瓶中,向其中滴加不同体积的酚酞指示剂,用0.105 1 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定到终点,记录消耗氢氧化钠溶液的体积,结果见表2。

表2 酚酞指示剂用量试验结果

Table 2 Results of phenolphthalein indicator dosage

酚酞指示剂 用量/mL	消耗氢氧化钠标准溶液 体积/mL	盐酸标准溶液 测定浓度/(mol/L)	酚酞指示剂 用量/mL	消耗氢氧化钠标准溶液 体积/mL	盐酸标准溶液 测定浓度/(mol/L)
0.02	39.65	0.104 2	0.16	39.37	0.103 4
0.04	39.55	0.103 9	0.18	39.35	0.103 4
0.06	39.47	0.103 7	0.20	39.34	0.103 4
0.08	39.45	0.103 6	0.22	39.32	0.103 3
0.10	39.46	0.103 7	0.24	39.31	0.103 3
0.12	39.44	0.103 6	0.26	39.32	0.103 3
0.14	39.40	0.103 5			

当酚酞指示剂的用量小于0.02 mL时,临近终点时指示剂变色不灵敏,滴定误差较大;当酚酞指示剂的用量为0.06~0.14 mL时,临近终点时

指示剂变色灵敏,滴定误差较小;随着指示剂用量的增加,临近终点时指示剂变色的灵敏度逐渐降低,现象不明显,滴定误差大。此结果符合《化学

试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601—2016)中规定的2滴指示剂的量^[17],胶头滴管2滴的量一般为0.06~0.14 mL。所以,在不影响试验结果的情况下,酚酞指示剂的合理灵敏度采用2滴。

试验确定100 mL滴定溶液中酚酞指示剂的用量为0.10 mL。

2.2 测量波长的选择

按照试验方法对铀溶液显色,以试剂空白为基线对不同浓度铀溶液进行扫描,结果见图1。可以看出,在650 nm处铀溶液显色后吸收峰最大。因此,试验在650 nm处进行铀溶液吸光度值的测量。

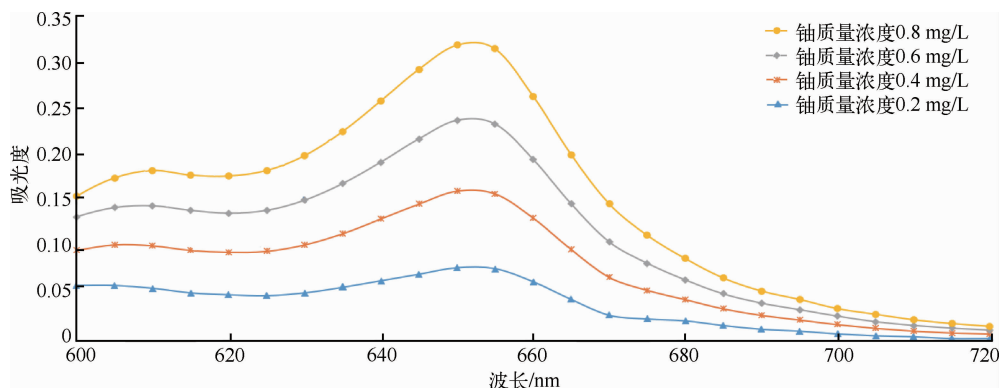


图1 不同浓度铀溶液吸光度曲线

Fig. 1 Absorbance curves of uranium solutions with different concentrations

2.3 硫酸浓度对铀溶液显色的影响

其他条件不变,在酸性条件下,于滴定测定酸浓度后的溶液中,分别加入2.0 mL 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%(V/V)的硫酸溶液,再加入2 mL 偶氮胂Ⅲ显色剂,在650 nm处用30 mm比色皿测量其吸光度,结果见图2。可以看出,当酸浓度为1.5%~3.5%时,吸光度最大且稳定,因此后续试验中确定硫酸的浓度为2.5%,用量为2.0 mL。

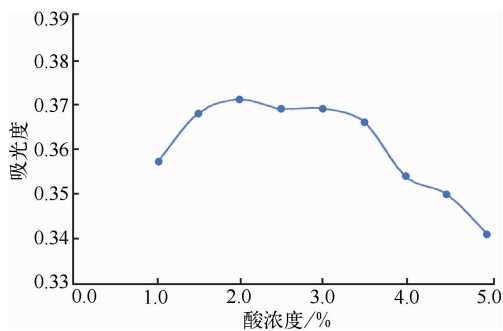


图2 硫酸浓度对吸光度的影响

Fig. 2 Influence of sulfuric acid concentration on absorbance

2.4 偶氮胂Ⅲ浓度对铀溶液显色的影响

在其他条件及酸用量不变的条件下,在滴定

测定酸浓度后的溶液中加入2.0 mL 2.5%的硫酸溶液,再分别加入2.0 mL 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00 g/L的偶氮胂Ⅲ溶液,在650 nm处用30 mm比色皿测量其吸光度,结果见图3。可以看出,当偶氮胂Ⅲ质量浓度为0.50~2.00 g/L时,吸光度稳定;但当偶氮胂Ⅲ质量浓度超过0.50 g/L后,只能增加溶液的试剂空白值,不能增加溶液的灵敏度。因此,确定偶氮胂Ⅲ质量浓度为1.00 g/L,用量为2.0 mL。

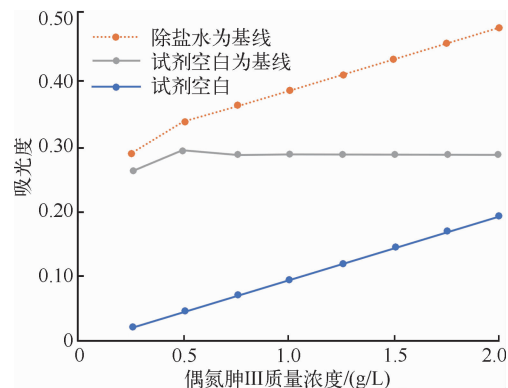


图3 偶氮胂Ⅲ浓度对铀溶液显色的影响

Fig. 3 Effect of arsenazo III concentration on uranium solution color

2.5 显色时间对吸光度的影响

加入硫酸溶液和偶氮胂Ⅲ溶液后,溶液的吸光度与显色时间的关系见图4。可以看出,在室温下,加入试剂后显色反应速度快且颜色能稳定2 h以上。

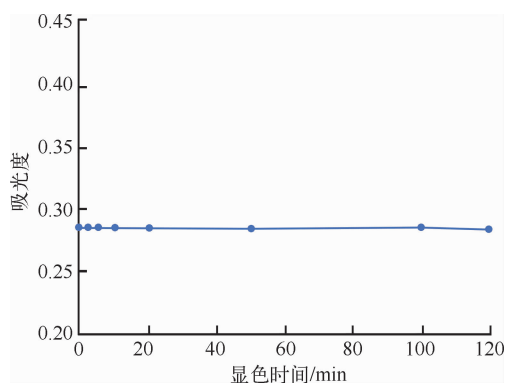


图4 显色时间对吸光度的影响
Fig. 4 Effect of color development time on absorbance

2.6 杂质干扰及去除

根据萃余水相中某时段的水质分析报告(表1)可知,萃余水相中主要含有钙离子、镁离子、铁离子、钾离子、钠离子等。通过加入2.0 mL 2.0 g/L的EDTA-2Na溶液,能够掩蔽上述离子对铀浓度测量的影响。

2.7 工作曲线

2.7.1 酸浓度计算

通过试验方法里的取样体积(V_0)和滴定结束时氢氧化钠溶液的体积(V_1),以及滴定时使用氢氧化钠溶液,计算待测水样中的酸浓度。

$$c_{\text{酸}} = \frac{V_1}{V_0} \times c_{\text{NaOH}}, \quad (1)$$

式中: $c_{\text{酸}}$ —水样中的浓度, mol/L; V_0 —测量时水样的取样体积, mL; V_1 —滴定终点氢氧化钠溶液的使用体积, mL; c_{NaOH} —氢氧化钠溶液的浓度, mol/L。

2.7.2 铀浓度计算

用质量浓度为0.0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/L的铀标准溶液,按照上述确定的反应条件,进行显色,显色后工作曲线见图5。可以看出,在0~1.00 mg/L范围内,显色溶液的吸光度与铀浓度成线性关系,相关系数为0.9999。回归

方程为

$$y = 2.4944x - 0.1078, \quad (2)$$

式中: y —溶液中铀质量浓度, mg/L; x —溶液显色后吸光度。

把在650 nm处测量该显色后溶液的吸光度,代入式(2)计算得到稀释后铀的浓度。然后根据式(3)计算待测溶液中铀浓度。

$$c_{\text{铀}} = y \times 100 / V_0. \quad (3)$$

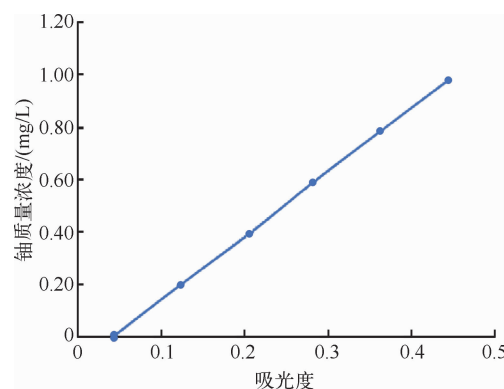


图5 铀浓度工作曲线

Fig. 5 Working curve of uranium concentration

3 方法性能测试及实际水样测试

为了验证方法可靠性,对本方法的精密度和示值误差进行测试;并对比分析该方法与实验室现行方法(配合掩蔽-中和滴定法测定酸浓度,亚铁-溴水-钼酸铵滴定法测定铀浓度)对实际水样的测量结果。

3.1 精密度试验

对同一样品测量7次,计算出平均值、标准偏差和相对标准偏差(表3),并用相对标准偏差表示本方法的精密度^[18-19]。可以看出,该方法测量酸浓度的精密度为1.53%,测量铀质量浓度的精密度为1.13%。

3.2 示值误差

使用标准溶液配制4种不同酸浓度和铀浓度的溶液,验证本方法的准确性。使用本方法对每个样品测量6次,计算相对误差,取相对误差值的绝对值较大者,作为示值误差的判定值^[20-21],测量数据见表4。可以看出,酸浓度的示值误差为1.69%,铀质量浓度的示值误差为1.52%。

表3 精密度试验结果
Table 3 Precision test results

指标	测量数据							平均值	标准偏差	相对标准偏差 ^①
酸浓度/(mol/L)	1.97	2.00	2.03	2.05	2.05	1.99	2.03	2.02	0.031	1.53
铀质量浓度/(mg/L)	15.60	15.50	15.90	15.90	15.50	15.60	15.80	15.70	0.180	1.13

注:①相对标准偏差单位为%。

表4 示值误差试验结果
Table 4 Results of value error

项目	溶液1		溶液2		溶液3		溶液4	
	酸浓度/ (mol/L)	铀质量浓度/ (mg/L)	酸浓度/ (mol/L)	铀质量浓度/ (mg/L)	酸浓度/ (mol/L)	铀质量浓度/ (mg/L)	酸浓度/ (mol/L)	铀质量浓度/ (mg/L)
标准溶液浓度	1.20	20.0	1.80	15.0	2.40	20.0	3.60	15.0
第1次测量值	1.18	19.6	1.81	15.2	2.36	20.1	3.65	14.8
第2次测量值	1.17	19.8	1.83	15.1	2.38	20.3	3.65	14.6
第3次测量值	1.18	19.8	1.84	15.1	2.36	20.3	3.64	14.8
第4次测量值	1.16	19.7	1.84	15.2	2.35	20.5	3.64	14.9
第5次测量值	1.20	19.6	1.83	15.3	2.39	20.5	3.61	14.9
第6次测量值	1.18	19.8	1.82	15.1	2.38	20.2	3.65	14.8
平均值	1.18	19.7	1.83	15.1	2.37	20.3	3.64	14.8
与标准值差值	-0.02	-0.3	0.03	0.1	-0.03	0.3	0.04	-0.2
相对误差/%	1.69	1.52	1.64	0.66	1.26	1.48	1.10	1.35

3.3 实际水样比对测试

按照本方法对现场水样进行测量,并将测量结果与实验室现行方法测定值进行比对(表5),同时利用本方法对现场水样进行加标回收率测量(表6)。可以看出,本方法和实验室现行方法测

量数据基本一致,酸浓度测量的相对误差为-0.50%~2.25%,铀质量浓度测量的相对误差为-4.6%~3.0%。本方法酸浓度测量的加标回收率为97.0%~102.5%,铀质量浓度测量的加标回收率为97.0%~102.0%。

表5 实际水样测量数据比对
Table 5 Comparison of actual water sample measurement data

样品编号	酸浓度/(mol/L)		酸浓度相对 误差/(F.S%)	铀质量浓度/(mg/L)		铀质量浓度相对 误差/(F.S%)
	原方法	本方法		原方法	本方法	
1	1.77	1.69	-2.00	16.2	14.7	-3.0
2	1.61	1.67	+1.50	13.5	12.5	-2.0
3	1.16	1.08	-2.00	21.6	19.6	-4.0
4	1.36	1.30	-1.50	16.2	15.7	-1.0
5	0.64	0.71	+1.75	16.2	13.9	-4.6
6	0.97	1.06	+2.25	16.2	14.4	-3.6
7	1.18	1.21	+0.75	13.5	14.9	+2.8
8	1.56	1.51	-1.25	13.5	15.0	+3.0
9	1.31	1.29	-0.50	21.6	19.7	-3.8

表6 实际水样加标回收率
Table 6 Recovery rate of actual water sample

样品编号	酸浓度/(mol/L)			酸浓度加标 回收率/%	铀质量浓度/(mg/L)			铀浓度加标 回收率/(F. S%)
	本方法	加标浓度	加标后		本方法	加标浓度	加标后	
1	1.77	2.00	3.63	97.0	19.7	20.0	39.2	97.5
2	1.61	2.00	3.66	99.5	14.7	20.0	34.1	97.0
3	1.16	2.00	3.05	98.5	12.5	20.0	32.9	102.0
4	1.36	2.00	3.33	101.5	19.6	20.0	39.8	101.0
5	0.64	2.00	2.70	99.5	15.7	20.0	35.9	101.0
6	0.97	2.00	3.11	102.5	13.9	20.0	33.5	98.0
7	1.18	2.00	3.24	101.5	14.4	20.0	34.3	99.5
8	1.56	2.00	3.47	98.0	14.9	20.0	35.2	101.5
9	1.31	2.00	3.31	101.0	15.0	20.0	34.7	98.5

4 结论

本方法(以酚酞做指示剂酸碱滴定法测定酸浓度,用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定铀浓度)可实现萃余水相中酸和铀的连续检测,与实验室现行方法(配合掩蔽—中和滴定法测定酸浓度,亚铁—溴水—钼酸铵滴定法测定铀浓度)的精密度基本一致。本方法酸浓度测量的加标回收率为97.0%~102.5%,铀质量浓度测量的加标回收率为97.0%~102.0%。

基于此分析方法,可开发萃余水相中酸和铀浓度的在线检测仪器,提高现场分析的自动化水平,实现对萃余水相中铀和酸的自动化监测。

参考文献:

- [1] 李德俪. 某铀纯化厂职业健康现状综合评价与对策研究[D]. 衡阳:南华大学,2016.
- [2] 龚道坤,王英. 天然铀纯化萃余溶液的循环利用研究[J]. 铀矿冶,2018,37(2):108-111.
- [3] 王贤果. 络合掩蔽—中和滴定法测定湿法炼锌浸出液中的硫酸含量[J]. 有色金属设计,2019,46(3):50-53.
- [4] 陆诗洁,游建南. 铀、钼分离工艺中铀和钼的测定(I) 铀的测定[J]. 湿法冶金,2002(1):49-55.
- [5] 吕良艳,朱其蔚. 酸碱滴定过程中指示剂的选择[J]. 中学化学教学参考,2019(16):63-65.
- [6] 李光辉. 酸碱中和滴定中的指示剂选择研究[J]. 化工管理,2017(7):119.
- [7] 曹葵,黄文君. 滴定指示剂选择的一般原则[J]. 中学化学教学参考,2015(13):70.
- [8] 贾智慧,邢惠萍,李玉虎. 酚酞指示剂变色原理的计算化学实验研究[J]. 大学化学,2023,38(12):235-241.
- [9] 刘秋丽,李小平. 分光光度法测定高放废液中的总铀量[J]. 世界核地质科学,2022,39(1):124-129.
- [10] 武宝利,战景明,杨凯,等. 铀的分析方法研究进展[J]. 冶金分析,2021,41(1):47-54.
- [11] 汪向伟,梁漫春,吴飞,等. 水中铀的分析方法研究进展[J]. 工业水处理,2021,41(5):1-8.
- [12] 张春艳,李喜龙,阮志龙. 基于溴代比色法的高矿化度浸出液中铀分析方法的优化[J]. 铀矿冶,2019,38(2):122-127.
- [13] 陈强,周丽华,丁海云,等. 吸附尾液中铀浓度在线分析仪的研制[J]. 铀矿冶,2018,37(2):116-119.
- [14] 吴泽民,杨亚新,赵柏宇,等. 分光光度法分析痕量铀中的标准曲线实验探究[C]//中国地球物理学会,中国地震学会,全国岩石学与地球动力学研讨会组委会,等. 2018年中国地球科学联合学术年会论文集. 北京:中国和平音像电子出版社,2018:36-38.
- [15] 詹柏熙. 硝酸铁溶液中游离酸的测定[J]. 四川化工与腐蚀控制,1998(1):25-26.
- [16] 缪金章. 磷化溶液中锌镉的连续快速测定[J]. 理化检验:化学分册,1988,24(6):339.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 化学试剂 标准滴定溶液的制备:GB/T 601—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [18] 杨爱红,田景春,宋志红,等. 铬天青S分光光度法快速测定锌锭中的铝含量[J]. 湖南有色金属,2023,39(3):99-102.

- [19] 孔晓龙,张芳,袁晓宇. 浓度直读法快速测定杂粮中铅的含量[J]. 农产品加工,2023(10):50-54.
- [20] 陈强. 高锰酸盐指数在线分析仪的研制[D]. 北京:北京化工大学,2018.
- [21] 张鹏. 基于滴定法的重金属微试剂原位水质智能监测仪设计[D]. 北京:北方工业大学,2021.

Continuous Measurement Method of Acid and Uranium in the Raffinate Phase

CHEN Qiang, DONG Yanxia, ZHANG Huiyan, WANG Yang, CHEN Fuping
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: Acid concentration and uranium concentration in raffinate phase generally need to be measured separately, which is cumbersome and requires a large amount of work. A new method for continuous measurement of acid concentration and uranium concentration in raffinate phase was developed. A strong base was used as titration agent, the color change of the indicator was selected to indicate the titration endpoint. After completing the acid concentration detection, the sulfuric acid and arsenazo III solutions with a certain amount and concentration were added to the above solution to make the solution color, and the absorbance of the color solution was measured at 650 nm. The results show that the precision of measuring acid concentration and uranium concentration is 1.53% and 1.13% respectively, the indication error for measuring acid concentration and uranium concentration is 1.69% and 1.52% respectively. For the measurement of actual water samples, the measurement data of this method is basically consistent with that of the laboratory current methods, the recovery rate of acid concentration measurement is between 97.0% and 102.5%, and the recovery rate of uranium concentration measurement is between 97.0% and 102.0%. The method is suitable for continuous monitoring of acid concentration and uranium concentration in raffinate phase and has accurate and fast characteristics.

Key words: raffinate phase; uranium; residual acid; acid-base titration; arsenazo III spectrophotometry; continuous measurement