

文章编号: 0253-9950(2002)02-0077-07

硝酸溶液中钼锆沉淀溶度积的研究

朱 丹, 林灿生

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 应用 X-射线荧光分析、热重分析、X-射线衍射以及红外光谱分析法研究了钼锆沉淀的组成和特征。结果表明, 在 1.0 mol/L 硝酸溶液中, 沉淀可能是 $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Zr(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 的混合物; 在浓度为 2.0 mol/L 以上的硝酸溶液中, 沉淀为 $Zr(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。实验还测定了 1.0, 2.0, 3.0 mol/L 硝酸溶液中钼锆沉淀的表观溶度积 K_{sp} , 讨论了硝酸浓度、钼锆初始浓度对表观溶度积的影响。结果发现, 硝酸浓度增加, K_{sp} 值变大, 而钼锆初始浓度的不同对 K_{sp} 没有明显的影响。

关键词: 钼; 锆; 溶度积; 硝酸

中图分类号: O645.12 **文献标识码:** A

乏燃料硝酸溶解液中次级沉淀的研究工作难度大, 文献[1, 2]作过不同程度的报道。其中文献[2]对硝酸溶液中钼锆的沉淀行为进行了较系统的研究, 提出了沉淀物的分子式为 $Zr(MoO_4)_2 \cdot xH_2O$, 这和文献[1]的观点一致。本文对钼锆沉淀的分子式进行研究, 并以得出的分子式 $Zr(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 为依据研究钼酸锆沉淀的溶度积。在一定温度下, 难溶电解质在其饱和溶液中各离子浓度幂的乘积是一个常数, 这个常数称为该难溶电解质的溶度积, 用 K_{sp} 表示。根据溶度积的定义, 钼酸锆沉淀的电离方程式可表示为: $Zr(MoO_4)_2 = Zr^{4+} + 2MoO_4^{2-}$, 其溶度积可表示为 $K_{sp} = c(Zr^{4+}) c^2(MoO_4^{2-})$ 。由于溶液中的锆和钼可能存在不同形态, 分析溶液中锆和钼的沉淀时, 获得的数据是溶液中锆的总浓度 $c(Zr)$ 和钼的总浓度 $c(Mo)$, 而不是单一的 $c(Zr^{4+})$ 和 $c(MoO_4^{2-})$ 。为此, 引入“表观溶度积”的概念, 将钼锆沉淀的表观溶度积表示为 $K_{sp} = c(Zr) c^2(Mo)$ 。本文在研究表观溶度积及其影响

因素时, 因为沉淀速度很慢, 实验周期长, 所以只选择了有代表性的几个实验点进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸锆($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$), 分析纯, 上海试剂二厂; 钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 硝酸, 优级纯, 北京化工厂; 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 基准试剂, 北京化学试剂二厂; 8-羟基喹啉(C_9H_7NO), 分析纯, 北京西中化工厂; -安息香脒, 分析纯; 二甲酚橙, 指示剂, 分析纯。

1.2 主要仪器

3070E 型 X-射线荧光光谱仪, 端窗 Rh 靶, 50 kV, 50 mA, 真空光路; 12U8416 型移液器, 德国制造, 取样范围: 20 ~ 200 μL , 误差: 0.2%; 501 型超级恒温器, 山西潞城仪表电器厂产品, 电压: 220 V, 功率: 1 500 W, 最高使用温度: 95; 7 系列热重分析仪, PERKIN ELMER 公司产品, 温度

收稿日期: 2000-11-05; 修订日期: 2001-10-18

作者简介: 朱 丹 (1975—), 上海人, 硕士, 分析化学专业。

范围:30~600,程序升温:每分钟20;X-射线衍射分析仪,掠射角:0°~90°;System 2000 红外光谱仪,PERKIN ELMER 公司产品,样品扫描32次。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制和标定 (1) 钼酸铵溶液。称取 18.4 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 直接溶于水中,稀释到1 000 mL,摇匀。用3种方法测其浓度。方法一:8-羟基喹啉沉淀法,得到钼浓度为 0.104 mol/L;方法二:-安息香肟钼沉淀法,得到钼浓度为 0.103 mol/L;方法三:溶液烘干灼烧,得到钼浓度为 0.104 mol/L。3种方法测得的钼的平均浓度为 0.104 mol/L。

(2) 硝酸锆溶液。称取 64.4 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于1.0 mol/L HNO_3 中,加浓 HNO_3 稀释到1 000 mL,使 HNO_3 浓度约为3.0 mol/L,配制锆浓度约为0.1 mol/L。将配好的溶液摇匀待用。以二甲酚橙为指示剂,在90的水浴中,用基准试剂 EDTA 滴定,重复3次,取平均值,得到锆浓度为0.108 mol/L。最终溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 为 3.4 mol/L。

1.3.2 钼锆标准曲线 准确取一定量标定好的钼酸铵、硝酸锆标准溶液,经逐级稀释配制成系列标准溶液。将上述系列标准溶液摇匀,每瓶溶液取 100 μL ,滴在衬有聚脂薄膜和滤纸的 X-射线荧光光谱用垫片上,使溶液在滤纸上均匀散开,将制好的样品放在培养皿中,在红外灯下烘 30~40 min 后,依次放在 X-射线荧光光谱仪测定。

1.3.3 沉淀平衡实验 配制不同初始浓度和不同酸度的钼锆混合溶液,其中钼的初始浓度分别为 5.0,7.5,15.0,22.5 mmol/L,锆的初始浓度分别为 5.0,7.5 mmol/L,硝酸浓度分别为 1.0,2.0,3.0 mol/L。在(60 \pm 0.5)的恒温水浴中,观察其生成沉淀的情况,每隔一定时间,取少量清液用 X-射线荧光光谱仪测定,直到钼锆剩余浓度的乘积基本不发生变化为止。

1.3.4 钼锆摩尔比的确定 将已达到沉淀平衡的溶液趁热过滤,过滤后的沉淀用水洗涤,然后在红外灯下烘干,即得到钼锆沉淀物。对不同实验

条件下生成的钼锆沉淀,分别用 X-射线荧光光谱仪测定其钼锆荧光强度比,钼锆荧光强度比与其浓度呈线性关系,由钼锆荧光强度比可以得出沉淀物中钼锆的摩尔比。

1.3.5 沉淀物的热重分析(TGA) 将钼酸锆沉淀在 7 系列热重分析仪上进行分析,扫描温度范围为 30~500,程序升温控制在每分钟 20,每个样品重复 2 次,得到了沉淀的热失重图。

1.3.6 沉淀物的 X-射线衍射分析 将钼酸锆沉淀在 X-射线衍射仪上进行分析,每个样品重复 2 次,得到了沉淀的 X-射线衍射图,与标准卡片对照,得到了晶体的分子式,并确定其晶体构型和晶胞参数。

1.3.7 沉淀物的红外光谱 为了进一步研究沉淀物的光谱特征,取少许沉淀物与 KBr 固体以 1:200 左右的比例混合,研磨,压片,然后在傅立叶变换红外光谱仪上进行扫描,得到钼酸锆的傅立叶变换红外光谱图。为了便于比较,同时还按上述步骤,做了钼酸铵固体和硝酸锆固体压片,得到了它们的傅立叶变换红外光谱图。

2 结果和讨论

2.1 钼锆标准工作曲线

由实验测得的荧光强度与钼锆浓度的关系示于图 1,2。实验点经线性回归所得直线的相关系数均为 0.999,可作为本实验的标准曲线。

2.2 沉淀平衡实验

2.2.1 不同酸度下的沉淀平衡曲线 在 60 时,分别测定了在 1.0,2.0,3.0 mol/L 硝酸溶液中钼锆的离子浓度随时间的变化,并以 K_{sp} 对时间 t 作图,结果示于图 3。由图 3 可以看出,随着时间的变化,不同酸度下钼锆剩余浓度的乘积,即溶液的表观溶度积 $K_{\text{sp}} = c(\text{Zr}) \cdot c^2(\text{Mo})$ 都分别趋于一个定值,沉淀已趋于平衡。

2.2.2 不同钼锆初始浓度比时的沉淀平衡曲线 60 时,钼锆初始浓度比不同时,硝酸溶液中钼锆的表观溶度积 K_{sp} 随时间 t 变化示于图 4,由图 4 可以看出,钼锆初始浓度比为 1:2,1:3,硝酸浓度为 2.0 mol/L 时,平衡曲线随着时间的增加与 X 轴近于平行,即沉淀趋于平衡。

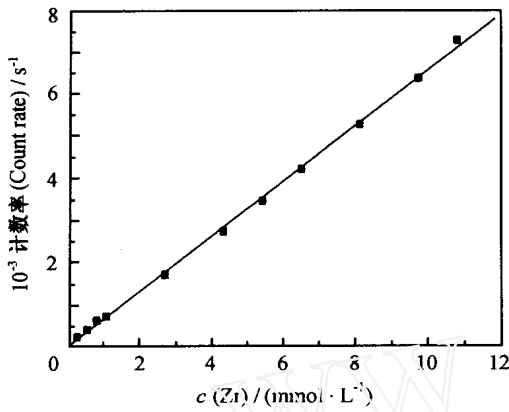


图 1 硝酸锆标准曲线

Fig. 1 The calibration curve for determination of zirconium nitrate by X-ray fluorescence analysis

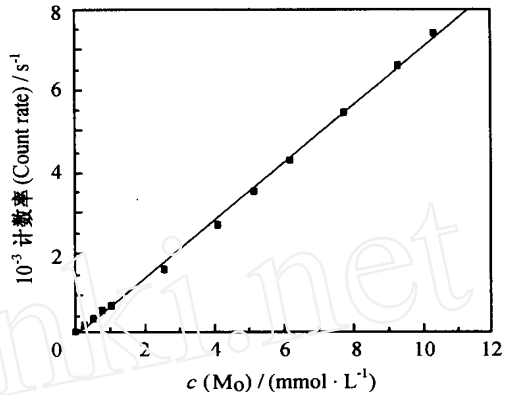


图 2 钼酸铵标准曲线

Fig. 2 The calibration curve for determination of ammonium molybdate by X-ray fluorescence analysis

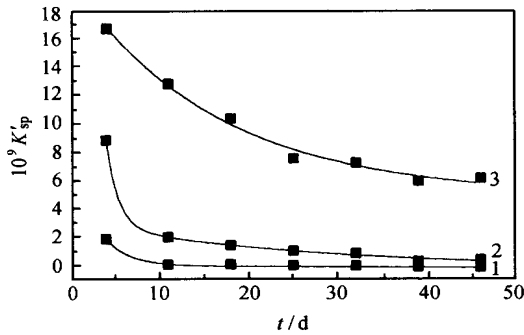


图 3 不同酸度下沉淀平衡曲线

Fig. 3 The dependence of the apparent solubility product upon HNO₃ concentration
t = 60, c(Zr)₍₀₎ = c(Mo)₍₀₎ = 1, 1, 1,
1 — 1.0 mol/L HNO₃, 2 — 2.0 mol/L HNO₃,
3 — 3.0 mol/L HNO₃

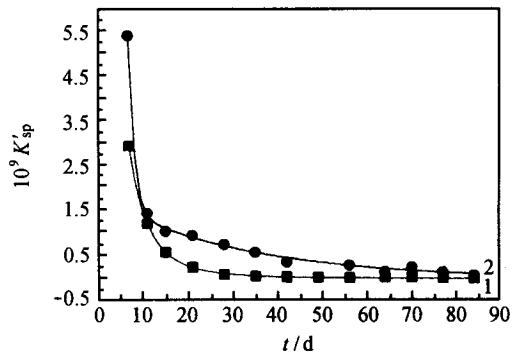


图 4 不同钼锆初始浓度比下沉淀平衡曲线

Fig. 4 The dependence of the apparent solubility product upon the initial concentration of Mo and Zr
t = 60, c(HNO₃) = 2.0 mol/L,
1 — c(Zr)₍₀₎ / c(Mo)₍₀₎ = 1/2,
2 — c(Zr)₍₀₎ / c(Mo)₍₀₎ = 1/3

2.2.3 不同温度下的沉淀平衡曲线 60, 20 下的沉淀平衡曲线示于图 5。从图 5 可以看出,温度高时,沉淀较快达到平衡(曲线 1);温度低时,沉淀最终也会达到平衡,但需要较长的时间(曲线 2)。这可能是因为温度高时,分子动能大,相互间碰撞频率增加,反应较快达到平衡。

2.3 钼锆摩尔比的确定

实验结果列表 1。由表 1 可知,在 1.0 ~ 4.0 mol/L 硝酸溶液中形成的沉淀物,其钼锆摩尔比均约为 2,与文献[2]中沉淀物的钼锆摩尔比符合很好,可认为沉淀物组成为 Zr(MoO₄)₂ · xH₂O。

表 1 沉淀物中钼锆摩尔比与硝酸浓度关系

Table 1 The relationship of nitric acid concentration and molal ratio of Mo, Zr in precipitate

c(HNO ₃) / (mol L ⁻¹)	n(Mo)	n(Zr)	文献值(Ref. val)
1.0		2.02	2.16
2.0		2.12	2.04
3.0		1.98	2.14
4.0		2.05	

注(Notes): c(Mo)₍₀₎ = c(Zr)₍₀₎ = 7.5 mmol/L, t = 60

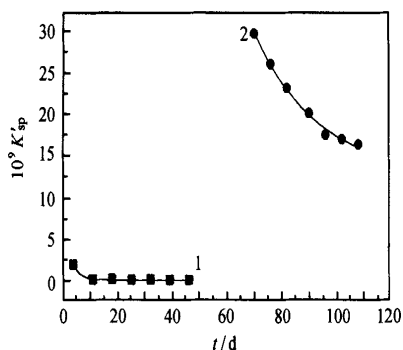


图 5 不同温度下沉淀平衡曲线

Fig. 5 The apparent solubility product of zirconium molybdate at different temperatures
 $c(\text{Zr})_{(0)} = c(\text{Mo})_{(0)} = 1$, $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$;
 1—60, 2—20

2.4 沉淀物的热重分析

钼锆沉淀的热重分析(TGA)结果示于图6。图6(a)的沉淀生成条件为60, 1.0 mol/L硝酸溶液,根据失重可算出每摩尔钼酸锆分子含2.4个结晶水。图6(b)的沉淀生成条件为60, 2.0 mol/L硝酸溶液,根据失重可算出每摩尔钼酸锆分子含2个结晶水。比较(a)和(b)可知,1.0 mol/L硝酸溶液中形成的沉淀除了在150以下失去大部分结晶水外,尚有少数结晶水较难脱离,在小于250时才完全失去。而2.0 mol/L硝酸溶液中形成沉淀的结晶水在小于150时完全失去。

2.5 沉淀物的 X射线衍射分析

2.5.1 化学组成 钼锆沉淀的 X射线衍射图示于图7。图7(a)沉淀生成条件为60, 1.0 mol/L硝酸溶液,与标准卡片对照,可以确定沉淀物分子式为 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。图7(b)沉淀生成条

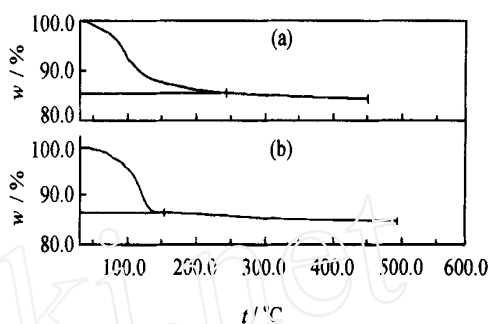


图 6 钼锆沉淀的热重分析图

Fig. 6 The thermogram of zirconium molybdate precipitated from HNO_3 solution
 (a)—1.0 mol/L HNO_3 , $t = 60$;
 (b)—2.0 mol/L HNO_3 , $t = 60$

件为60, 2.0 mol/L HNO_3 溶液,与标准卡片对照,可以确定沉淀物分子式为 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。2.5.2 晶体结构 60时,分别对1.0, 2.0, 3.0 mol/L硝酸浓度下生成的沉淀作X射线衍射结构分析,得到的不同酸度下钼锆沉淀的晶胞参数列入表2,将这些参数与标准卡片对照,可知钼酸锆沉淀属于四方晶系。

表 2 不同酸度下钼酸锆沉淀的晶胞参数

Table 2 Cell parameter of zirconium molybdate precipitates in different nitric acid concentrations

No.	$c(\text{HNO}_3) / (\text{mol L}^{-1})$	a	c
1	1.0	11.45	12.45
2	2.0	11.45	12.48
3	3.0	11.45	12.48

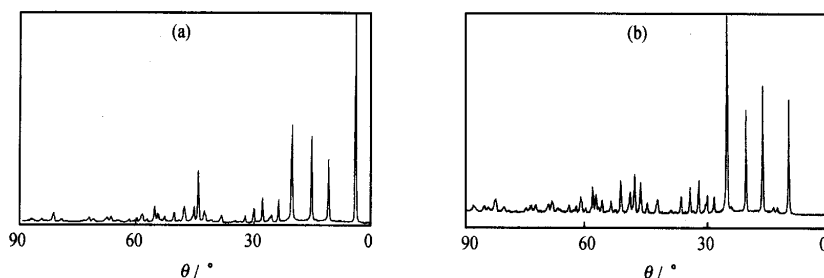


图 7 钼锆沉淀的 X射线衍射图

Fig. 7 X-ray diffraction of Mo-Zr precipitate

(a)—1.0 mol/L HNO_3 , $t = 60$; (b)—2.0 mol/L HNO_3 , $t = 60$

2.6 沉淀物的红外光谱分析

钼酸铵沉淀、硝酸锆沉淀、钼酸锆沉淀的红外光谱分别示于图 8~10。图 8 中, $3\,428\text{ cm}^{-1}$ 处为结晶水的吸收峰, 在 $3\,180, 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现 NH_4^+ 的特征吸收峰, 在 849 cm^{-1} 处为 MoO_4^{2-} 的吸收峰; 图 9 中, $3\,368\text{ cm}^{-1}$ 处为结晶水的吸收峰, 在 $1\,384, 1\,032, 923, 768\text{ cm}^{-1}$ 处为 NO_3^- 的特征吸收峰; 图 10 中, 在 $3\,382\text{ cm}^{-1}$ 处为结晶水的吸收峰, 837 cm^{-1} 处为 MoO_4^{2-} 的特征吸收峰。比较图 8~10 可知, 在钼酸锆的红外光谱中, 硝酸根离子的特征吸收峰 $1\,546, 816, 767\text{ cm}^{-1}$ 消失, 铵离子的特征吸收峰 $1\,400, 842, 475\text{ cm}^{-1}$ 也消失了。这说明钼酸锆沉淀中不存在硝酸根和铵离子。

2.7 表观溶度积及其影响因素

由上述实验结果, 可以确定沉淀的分子式。

在实验范围内, 当 $c(\text{HNO}_3) = 2.0\text{ mol/L}$ 时, 沉淀为 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $c(\text{HNO}_3) = 2.0\text{ mol/L}$ 时, 沉淀为 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。根据所确定的分子式, 沉淀的表观溶度积可写成 $K_{\text{sp}} = c(\text{Zr})c^2(\text{Mo})$ 。

2.7.1 硝酸浓度对沉淀的表观溶度积的影响

60 时, 连续测定 $1.0, 2.0, 3.0\text{ mol/L}$ 硝酸溶液中锆离子和钼离子的总浓度直到浓度不发生变化或发生微小变化为止。取 56~84 d 的平衡数据列入表 3 中, 同时给出了表观溶度积 K_{sp} 值。由表 3 可以看出, 硝酸浓度不同, K_{sp} 值差别较大, 表明 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 的溶解度随硝酸浓度变化而变化。此外, 在不同硝酸浓度的溶液中, 钼锆离子的状态不同, 能生成沉淀的钼和锆离子浓度也不同。由此可见, 硝酸浓度对表观溶度积有很大影响。

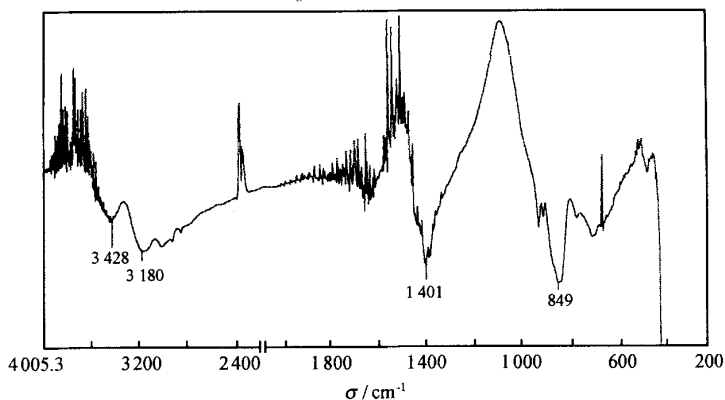


图 8 钼酸铵沉淀红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrum graph of ammonium molybdate precipitate

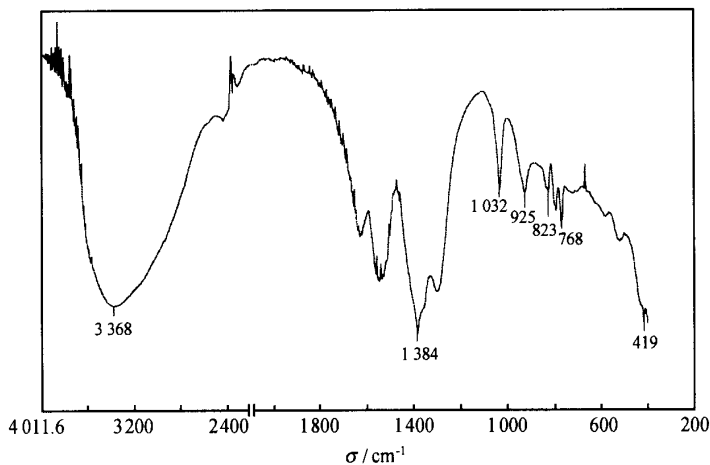


图 9 硝酸锆沉淀红外光谱图

Fig. 9 Infrared spectrum graph of zirconium nitrate precipitate

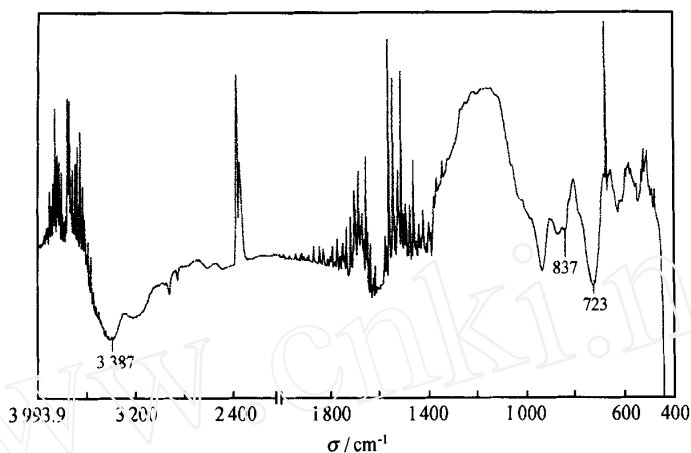


图 10 钼酸锆沉淀红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectrum graph of zirconium molybdate precipitate

2.7.2 钼锆初始浓度对沉淀的表观溶度积的影响 在 60 °C, 3.0 mol/L 硝酸溶液中, 观察了不同钼锆初始浓度与平衡浓度及表观溶度积的关

系, 结果列入表 4。由表 4 可以看出, 对于不同的初始钼锆浓度, 沉淀的表观溶度积几乎相同, 由此可知, 钼锆初始浓度对表观溶度积的影响很小。

表 3 不同硝酸浓度下沉淀的表观溶度积

Table 3 Apparent solubility product of precipitates in different nitric acid concentrations

$c(\text{HNO}_3) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{Zr}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{Mo}) / (\text{mmol L}^{-1})$	K_{sp}	$\overline{K_{\text{sp}}} \pm s$
1.0	0.016 4	2.23	8.18×10^{-11}	$(8.5 \pm 0.1) \times 10^{-11}$
	0.015 7	2.48	9.66×10^{-11}	
	0.011 8	2.53	7.54×10^{-11}	
2.0	0.035 2	2.02	1.44×10^{-10}	$(8.4 \pm 1.0) \times 10^{-11}$
	0.049 6	2.25	2.51×10^{-10}	
	0.030 5	2.15	1.41×10^{-10}	
	0.019 0	1.94	7.16×10^{-11}	
	1.90	0.100	1.90×10^{-11}	
	1.80	0.093	1.56×10^{-11}	
	1.78	0.105	1.96×10^{-11}	
	1.80	0.087	1.36×10^{-11}	
3.0	0.404	3.97	6.38×10^{-9}	$(6.4 \pm 0.1) \times 10^{-9}$
	0.369	4.07	6.10×10^{-9}	
	0.371	4.29	6.83×10^{-9}	

注(Note): $t = 60$ min, $t_{\text{eq}} = 84$ d

表 4 不同钼锆初始浓度下沉淀的表观溶度积

Table 4 Apparent solubility product of precipitates in different initial concentrations of Mo and Zr

$c(\text{Zr}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{Mo}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{Zr})_{\text{eq}} / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{Mo})_{\text{eq}} / (\text{mmol L}^{-1})$	$10^9 K_{\text{sp}}$
5.0	5.0	3.50	1.17	4.8
7.5	7.5	4.91	1.04	5.3
7.5	15.0	2.34	1.61	6.1
7.5	22.5	0.38	4.11	6.4

注(Note): $c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$, $t = 60$ min, $t_{\text{eq}} = 84$ d

3 结 论

(1) 用 X-射线荧光光谱法测定了溶液中钼和

锆的浓度以及沉淀中钼锆的摩尔比。

(2) 通过热重分析、X-射线衍射分析和红外光谱分析, 确定了沉淀的分子式及其晶体特征。

(3) 提出表观溶度积 $K_{sp} = c(\text{Zr}) c^2(\text{Mo})$, 这在实际工艺中较直观, 应用方便。

(4) 测定了 1.0、2.0、3.0 mol/L 硝酸溶液中钼锆沉淀的表观溶度积, 并研究了硝酸浓度和钼锆初始浓度对表观溶度积的影响。

参考文献:

- [1] LLOYD MH. Instabilities and Solids Formation in LWR Reprocessing Solutions [J]. Trans Am Nucl Soc, 1976, 24:233.
- [2] 林灿生, 王效英, 张崇海. 硝酸中钼和锆的沉淀行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(1):24.

STUDY OF SOLUBILITY PRODUCT ON PRECIPITATE OF MOLYBDENUM AND ZIRCONIUM IN NITRIC ACID

ZHU Dan, LIN Can-sheng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The composition and character of precipitates of Mo and Zr are studied by XFA, TGA, XRD and IR methods. The results show that the precipitate can be present in the form of a mixture of $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1.0 mol/L HNO_3 , and the formula $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2.0 mol/L HNO_3 . Some data about apparent solubility product (K_{sp}) of Mo and Zr precipitates have been determined in 1.0, 2.0, and 3.0 mol/L HNO_3 solutions. The effects of different concentration of nitric acid and initial concentration of Mo and Zr on the apparent solubility product are also investigated. It is found that K_{sp} increases with increasing nitric acid concentration. The initial concentration of Mo and Zr dose not influence K_{sp} .

Key words: molybdenum; zirconium; solubility product; nitric acid

(上接第 76 页, Continued from page 76)

Abstract: The adsorption behaviors of Cs^+ and Yb^{3+} on five minerals including calcite, kaolinite, montmorillonite, chlorite and glauconite are simultaneously investigated by the static equilibrium batch experiments with radioactive tracer technique. The experimental results indicate that under same experimental conditions (initial solution acidity, initial ion concentration and liquid-solid phase ratio), the adsorption capacity (Q) in unit of mmol/g of montmorillonite towards Cs^+ and/or Yb^{3+} are stronger than other 4 minerals, which display no evident difference of Q values. The R_d of Cs^+ and Yb^{3+} on the five minerals decrease with increase of their initial concentrations in solution. The uptakes of Cs^+ are ordinary lower than Yb^{3+} except for the high c_0 . The adsorption isotherms of Cs^+ and Yb^{3+} are all in fairly agreement with the Freundlich's equation. The adsorption mechanism of Cs^+ and Yb^{3+} in the systems of kaolinite, montmorillonite and chlorite at the experimental pH range is likely attributed to the process of ion exchange.

Key words: ^{134}Cs ; ^{169}Yb ; adsorption; calcite; kaolinite; montmorillonite; chlorite; glauconite