

文章编号:0253-9950(2011)01-0048-05

热室中用反滴定法测定工艺料液中的铝含量

牟 凌,马精德,曹 希,张亚东,李 娟

中核四〇四有限公司,甘肃 兰州 732850

摘要:溶解辐照过的铀、铝合金元件时,为了能自动调节溶解过程中的硝酸加入量,保证溶解过程的正常进行,需要对溶解液中的铝浓度进行快速分析。实验选择了醋酸-醋酸钠缓冲体系,使醋酸根掩蔽铀的干扰,并加入一定量的 Cl^- ,消除少量汞(II)的干扰,准确加入过量的 EDTA 二钠盐标准溶液,选择加入合适的指示剂,用锌标准溶液反滴定料液中的 EDTA,间接测定了体系中的 Al^{3+} ,并研制了适合于热室中机械手操作的滴定装置。对于 $1.6 \text{ mol/L Al}^{3+}$,分析结果的回收率为 $99.47\% \sim 100.56\%$,精密度优于 0.36% ,满足样品分析要求。

关键词:反滴定法;铝含量;热室;滴定装置

中图分类号:TL241.12 **文献标志码:**A

Determination of Aluminum Content of the Process Feed in the Hot Cell by Back Titration

MU Ling, MA Jing-de, CAO Xi, ZHANG Ya-dong, LI Juan

China Nuclear Industry 404 Ltd., Lanzhou 732850, China

Abstract: When the irradiated uranium-aluminum alloy components are dissolved, in order to automatically adjust the amount of nitric acid during dissolving, and ensure dissolution go smoothly, it is necessary to rapidly analyze concentration of the aluminum. In acetic acid-sodium acetate buffering system, the interference caused by a small amount of uranium and Hg^{2+} can be eliminated by adding a certain amount of Cl^- . Through adding an excessive amount of disodium EDTA standard solution and selecting an appropriate indicator, Al^{3+} in this system can be determined indirectly with zinc standard solution which is used to back titrate EDTA in the experiment. And titration apparatus operated by manipulator, which is suited to be operated in hot cell, have been developed. For $1.6 \text{ mol/L Al}^{3+}$, the recovery of the results is $99.47\% \sim 100.56\%$, and the precision is better than 0.36% . The analysis requirement of samples is satisfied.

Key words: back titration; aluminum content; hot cell; titration apparatus

铀、铝合金的溶解液中,铝浓度约为 $0.6 \sim 1.8 \text{ mol/L}$ 。分析其浓度比较成熟的方法是用

$1:1$ 的氨水和 $1:1$ 的 HNO_3 调节样品的酸度,然后在调节好酸度的样品溶液中加入一定量的

HAc-NH₄Ac 缓冲溶液(pH=4.8);加入过量的 EDTA 二钠盐标准溶液和一定量无水乙醇,以打萨宗为指示剂,用锌标准溶液反滴定料液中的 EDTA^[1]。当取样量为 0.1 mL 时,方法的 s_r 优于 0.5%。该法缺点是操作繁琐,不便采用机械手进行远距离控制,少量的 Hg²⁺、U 对其产生干扰,结果偏高,且滴定终点对溶液的酸度要求比较严格。

本工作拟在文献[1]的基础上,结合料液成分和特性,选择合适的缓冲溶液和指示剂,拓宽滴定终点指示剂显色 pH 值范围,以减少对样品酸度的调节步骤。由于本工作在热室中完成,操作难度较大,通过参考前人工作,拟设计出适合热室操作的装置。

1 试验部分

1.1 试剂和材料

所用试剂除特别说明外,均使用符合国家标准 的分析纯试剂;水为蒸馏水或去离子水;醋酸,ρ≈1.05 kg/L,分析纯;盐酸,ρ≈1.19 kg/L,分析纯。

不同 pH 值的醋酸-醋酸钠缓冲溶液:称取适量醋酸钠,用水溶于 500 mL 烧杯中,加入适量醋酸溶液,分别配制成 pH≈3.3、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 的缓冲溶液。

称取二甲酚橙 0.2 g,溶于 50 mL 水中,定容于 100 mL 容量瓶中。

称取 0.1 g 甲基橙,溶于 50 mL 水中,定容于 100 mL 容量瓶中。

称取 0.1 克打萨宗,溶于 100 mL 丙酮-酒精混合液中(丙酮与酒精的体积比为 4:1)。

移取 50 mL 盐酸放入 50 mL 二次蒸馏水中,转入 100 mL 容量瓶。

高纯铝粉,铝质量分数大于 99.995%,使用前需在 105~110 ℃烘 6 h,并保存于干燥器中。

硝酸铝标准溶液(1.605 mol/L):称取 4.3 g (准确至 0.01 mg)高纯铝粉,用盐酸溶液溶解后,用 1 mol/L 硝酸定容于 100 mL 容量瓶中。

锌粒,锌质量分数大于 99.995%,使用前需在 105~110 ℃烘 6 h,并保存于干燥器中。

称取约 3.2 g 锌粒(准确至 0.01 mg)于 60 mL 1:3 盐酸中,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

EDTA 二钠盐标准溶液配制:准确称取

37.24 g 预先在 80~90 ℃烘干 2 h 的 EDTA 二钠盐(二级)溶于少量水中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度、摇匀。

EDTA 二钠盐标准溶液标定:移取 0.05 mol/L 锌标准溶液 10 mL,加 0.1%甲基橙指示剂 2 滴,以氨水调整酸度,使溶液恰至黄色,用去离子水稀释至 150 mL,加 20 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=5~6)和 4 滴二甲酚橙,以待标定的 EDTA 二钠盐溶液滴定至溶液由红色到亮黄色,即为终点。计算如下式:

$$c(M) = \frac{10c_s(Zn)}{V}$$

式中, $c(M)$,EDTA 二钠盐的摩尔浓度,mol/L; $c_s(Zn)$,锌标准溶液的摩尔浓度,mol/L; V ,滴定时耗去 EDTA 二钠盐的体积,mL。

1.2 仪器和设备

0.5 mL 刻度移液管,校准体积分别为 0.100 1、0.200 2、0.299 7、0.300 2、0.499 8 mL;10 mL 吸量管,校准体积 10.008 mL;10 mL 微量滴定管,校准体积 9.998 mL;25 mL 滴定管,已经校正过,符合 GB12805—91 A 级要求。

在研制分析装置时,充分考虑了热室中设备损坏更换较困难及机械手操作方便等因素,将体积计量部分均放置在热室外,搅拌采用压缩空气搅拌。实验装置由热室和前区组成,示意图示于图 1。

1.3 实验方法

1.3.1 模拟料液组成 铀、铝合金元件的溶解液中,主要成分为硝酸、铀、汞(Ⅱ)、铝,其它元素含量很少,如:Np:1.07×10⁻⁴ mol/L、Pu:2.48×10⁻⁵ mol/L、Am:3.10×10⁻⁷ mol/L、Cm:2.67×10⁻⁹ mol/L,经验证不影响铝含量的测定,因此模拟料液组成列入表 1。

表 1 模拟料液成分
Table 1 Composition of simulated feed

成分 (Compositions)	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	成分 (Compositions)	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Al(NO ₃) ₃	1.6	Hg(NO ₃) ₂	0.02
UO ₂ (NO ₃) ₂	3 ¹⁾	HNO ₃	0.6

注(Note):1) 质量浓度(Mass concentration),g/L

1.3.2 分析步骤 准确移取 0.5 mL 硝酸铝溶液,加入 0.5 mL Cl⁻,加 10.0 mL EDTA 二钠盐

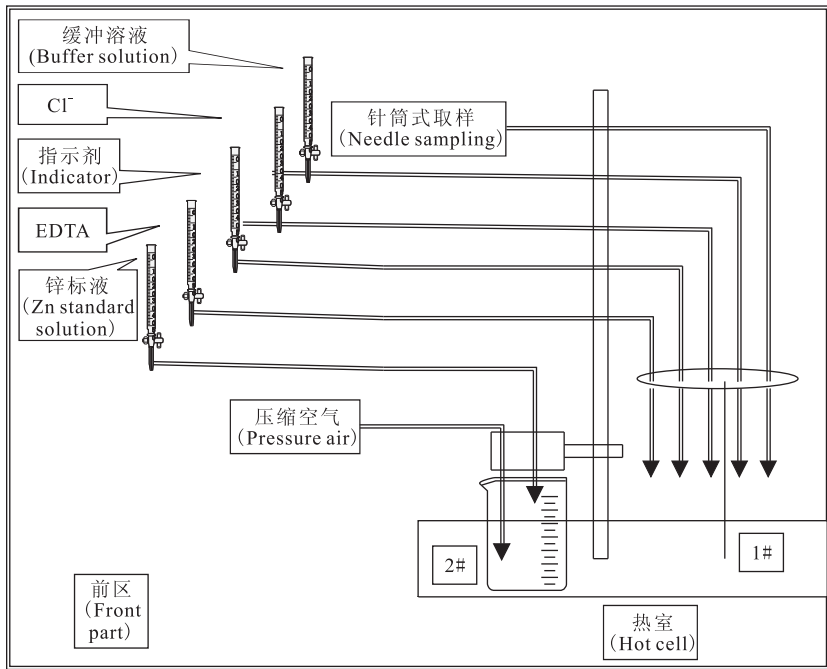


图 1 热室中的滴定装置
Fig. 1 Titration apparatus in hot cell

后摇匀,加 15 mL 缓冲溶液,加几滴指示剂,用 Zn 标准溶液滴定至终点。

2 结果与讨论

2.1 指示剂与缓冲溶液 pH 值的选择

pH>7 时,Al³⁺ 与 EDTA 形成的络合物不稳定^[2];pH<2 时,Al³⁺ 与 EDTA 络合百分率低,因此,在 pH=2~7 之间,选择打萨宗、二甲酚橙做指示剂较适宜。按照试验方法,加入不同 pH 值的缓冲溶液,用 Zn²⁺ 标准溶液滴定 EDTA,分别对两种指示剂的变色范围进行实验,结果列入表 2、3。由表 2、3 可看出,打萨宗变色范围较窄,实际操作中不便控制,二甲酚橙变色范围较宽,所以本实验选用二甲酚橙作指示剂,缓冲溶液的 pH=5~6。

表 2 打萨宗的指示范围
Table 2 Range of dithizonate instruction

pH	终点指示 (Instruction end)	pH	终点指示 (Instruction end)
3.3	不变色 (No discolorment)	4.9	变色 (Discolorment)
4.0	不变色 (No discolorment)	5.0	不变色 (No discolorment)
4.5	不变色 (No discolorment)	5.5	不变色 (No discolorment)
4.7	变色 (Discolorment)		

表 3 二甲酚橙的指示范围
Table 3 Range of xyleneol orange instruction

pH	终点指示 (Instruction end)	pH	终点指示 (Instruction end)
3.3	不变色 (No discolorment)	5.5	变色 (Discolorment)
4.0	不变色 (No discolorment)	6.0	变色 (Discolorment)
4.5	不变色 (No discolorment)	6.5	不变色 (No discolorment)
5.0	变色 (Discolorment)		

2.2 Hg²⁺ 的干扰和消除

准确移取 0.5 mL 的硝酸铝(1.605 mol/L)标准溶液,加入不同体积的 Hg²⁺(0.02 mol/L),按照实验方法测定铝浓度,结果列于表 4。由表 4 可知,Hg²⁺ 对铝的测定有干扰,是因为 Hg²⁺ 与 EDTA 可形成稳定的络合物,消耗了溶液中过量的 EDTA,影响了铝的测定。

由于 Cl⁻、CN⁻ 等与 Hg²⁺ 形成的络合物比 Hg²⁺ 与 EDTA 形成的络合物稳定性高^[2],所以,在加入 EDTA 之前,须选择加入上述络合剂掩避 Hg²⁺ 干扰。由于 CN⁻ 剧毒,本工作通过加入一定量的 Cl⁻,使 Hg²⁺ 与 Cl⁻ 生成解离度很小的 HgCl₂ 络合物,以消除其干扰。准确移取 0.5 mL 硝酸铝(1.605 mol/L)标准溶液和 0.5 mL 0.02 mol/L 的 Hg²⁺(实际料液中 Hg²⁺ 含量和加

入量相当),加入不同体积的 Cl^- (6 mol/L),按照实验方法测定铝浓度,结果列入表 5。由表 5 可知,当 Cl^- 加入量在 0.2~1.0 mL 时,结果准确,本工作选择加入 Cl^- 体积为 0.5 mL。

表 4 Hg^{2+} 对测定铝的影响
Table 4 Effect of Hg^{2+} on the determination aluminum

$V(\text{Hg}^{2+})/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)	$V(\text{Hg}^{2+})/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)
0	1.602	-0.003	0.5	1.705	0.100
0.1	1.627	0.022	0.8	1.764	0.159
0.3	1.663	0.058			

表 5 Cl^- 加入量的选择
Table 5 Selection of added Cl^- amount

$V(\text{Cl}^-)/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差 (Error)/(mol · L ⁻¹)	$V(\text{Cl}^-)/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)
0	1.707	0.102	0.8	1.603	-0.002
0.2	1.610	0.005	1.0	1.607	0.002
0.5	1.604	-0.001			

2.3 铀的干扰、消除及缓冲溶液加入量的选择

准确移取 0.5 mL 的硝酸铝(1.605 mol/L)标准溶液,加入不同体积的铀(3 g/L),按照实验方法测定铝浓度,结果列于表 6。由表 6 可知,铀对铝的测定产生定量干扰,是因为铀与 EDTA 可形成螯合物,消耗了溶液中过量的 EDTA,影响了铝的测定。

含氧酸的阴离子,如碳酸根、草酸根、醋酸根等与铀生成很稳定的络合物^[3],可破坏铀与 EDTA 形成的螯合物,以消除铀的干扰。本工作

选择用醋酸根掩蔽铀,目的是可配成醋酸缓冲溶液的掩蔽体系(pH=5~6)。准确移取 0.5 mL 硝酸铝(1.605 mol/L)标准溶液、0.5 mL Hg^{2+} (0.02 mol/L)和 0.5 mL 3 g/L 的铀(实际料液中铀含量和加入量相当),加入 0.5 mL Cl^- (6 mol/L),按照实验方法,加入不同体积的缓冲溶液测定铝浓度,结果列于表 7。由表 7 可知,缓冲溶液加入量(V_{buf})在 5 mL 时,溶液 pH=4.6,缓冲容量不够,没有终点,本工作选择加入缓冲溶液 15 mL。

表 6 铀对测定铝的影响
Table 6 Effect of uranium on the determination aluminum

$V(\text{U})/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)	$V(\text{U})/\text{mL}$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)
0	1.602	-0.003	1.0	1.618	0.013
0.1	1.606	0.001	2.0	1.631	0.026
0.5	1.612	0.007			

表 7 缓冲溶液加入量的选择
Table 7 Selection of adding amount in the buffer solution

V_{buf}/mL	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)	V_{buf}/mL	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error)/(mol · L ⁻¹)
5	没有终点(No end)	-	20	1.605	0.000
10	1.603	-0.002	25	1.607	0.002
15	1.604	-0.001			

2.4 气体鼓泡搅拌样品时气体流量的选择

热室中实验采用压缩空气搅拌样品,需要对气体流量进行选择。准确移取 0.5 mL 硝酸铝(1.605 mol/L)标准溶液、0.5 mL Hg^{2+}

(0.02 mol/L)和 0.5 mL 铀(3 g/L),加入 0.5 mL Cl^- (6 mol/L),醋酸缓冲溶液(pH=5~6)15 mL,按照实验方法,采用图 1 的滴定装置,应用机械手操作,通入不同速度的压缩空气搅拌,测定铝浓度

的结果列于表 8。由表 8 可知,气体流量(v)在 10 mL/min 以上时结果准确,本工作选择气体流量为 15 mL/min。

表 8 气体流量的选择
Table 8 Selection of gas flow rate

$v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$c(\text{Al})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差(Error) $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
5	1.665	0.060
10	1.608	0.003
15	1.603	-0.002
20	1.603	-0.002

2.5 模拟样品分析

2.5.1 分析步骤 使用的移液管必须经过校正,符合 GB12808—91 要求;使用的滴定管已经过校正,符合 GB12805—91 要求。采用图 1 的滴定装置,应用机械手操作,将滴定池放在 1# 位置,通过连有针筒的移液管,准确移取 0.5 mL 模拟料液,加入 0.5 mL Cl^- (6 mol/L),用 EDTA 滴定管准确加入 10 mL EDTA 溶液后,用机械手轻轻晃动滴定池 1 min,再加入 15 mL 醋酸缓冲溶液($\text{pH}=5\sim 6$),加几滴二甲酚橙,将滴定池移至 2# 位置,通入 15 mL/min 的压缩空气搅拌,用 Zn 标准溶液滴定至溶液颜色由橙红色变为桃红色为滴定终点。

2.5.2 结果计算 以下式计算样品浓度。

$$c = \frac{10c(\text{EDTA}) - c(\text{Zn})V(\text{Zn})}{V}$$

式中, c ,样品浓度, mol/L; $c(\text{EDTA})$, EDTA 浓度, mol/L; $c(\text{Zn})$, Zn 的浓度, mol/L; $V(\text{Zn})$, 消耗 Zn 的体积, mL;10, EDTA 加入体积, mL; V , 取样体积, mL。

2.5.3 方法回收率及精密度实验 准确移取 0.5 mL 模拟料液 6 份,按照样品分析步骤,分别测定铝含量,结果列入表 9。再准确移取 0.5 mL 模拟料液 12 份,在 6 份模拟料液中分别加入 0.5 mL 铝标准溶液,另外 6 份中分别加入 0.2 mL 铝标准溶液,按照样品分析步骤,分别测定铝含量,结果列入表 10。由表 10 可知, $s_r=0.36\%$,精密度优于 0.36%,方法的回收率(Y)为 99.47%~100.56%,满足样品分析要求。

表 9 模拟样品分析结果

Table 9 Analytic results of simulation sample

No.	m_{det}/mg	$\bar{m}/\text{mg}$
1	21.179	21.260
2	21.260	
3	21.206	
4	21.368	
5	21.233	
6	21.314	

表 10 回收率及精密度实验

Table 10 Test of the recovery rate and the precision

No.	m_{add}/mg	m_{det}/mg	$Y/\%$
1	21.651	42.921	100.05
2		43.019	100.50
3		42.825	99.60
4		42.855	99.74
5		42.988	100.35
6		42.955	100.20
7	8.611	29.826	99.47
8		29.920	100.56
9		29.852	99.78
10		29.905	100.40
11		29.886	100.17
12		29.864	99.92

3 结 论

建立了铀、铝合金元件溶解液中铝含量的测定方法,该法精密度优于 0.36%,满足样品分析要求;通过对专用分析装置的研制,实现了采用机械手进行远距离控制滴定样品。

参考文献:

[1] 许国镇. 电化学分析实验[M]. 北京:地质出版社, 1991:22-25.
[2] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2000:88.
[3] 董灵英,陈国珍. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982:13-17.