

常量铀钚的硝酸溶液中微量草酸的分析

刘金平¹, 何 辉^{1,*}, 何喜红², 曹 智¹, 袁洁琼¹,
刘占元¹, 夏良树³, 王玉婷³

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710043;

3. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001

摘要:草酸对铬酸钾氧化甲基红的褪色反应有显著催化作用, 基于单纯硝酸草酸体系中微量草酸的测定方法, 进一步考察 Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} 对草酸测定的影响, 并通过 H 柱消除体系中金属离子的干扰, 考察了金属离子去除情况下分析方法的加标回收率和精密度。结果表明: 草酸浓度在 0~10.00 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内遵循比尔定律, 线性回归方程为: $1/\Delta A = 0.1638c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 0.8372$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。方法应用于实际样品的测定, 加标回收率在 101%~102% 之间, 检出限为 0.07 $\mu\text{mol/L}$, 相对标准偏差约 0.76%~1.37% ($n=5$), 满足常量铀钚的硝酸溶液中微量草酸的分析需求。

关键词:草酸; 催化动力学法; 铀; 钚

中图分类号: TL286 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2021)02-0153-05

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2020022

Analysis of Trace Oxalic Acid in Nitric Acid Solution Containing Constant Uranium and Plutonium

LIU Jin-ping¹, HE Hui^{1,*}, HE Xi-hong², CAO Zhi¹, YUAN Jie-qiong¹,
LIU Zhan-yuan¹, XIA Liang-shu³, WANG Yu-ting³

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

2. Xi'an University of Architecture, College of Metallurgical Engineering, Xi'an 710043, China;

3. University of South China, School of Nuclear Science and Technology, Hengyang 421001, China

Abstract: Oxalic acid has a significant catalytic effect on the fading reaction of potassium chromate oxidizing of methyl red. According to the catalytic kinetic spectrophotometric method has been developed for determination of micro oxalate acid in pure nitric acid system, the influence of Mn^{2+} , UO_2^{2+} and Pu^{4+} on determination of oxalic acid was further investigated. The H column can eliminate the interference of metal ions in the system, and the standard recovery and precision of the method were determinate. The results show that the concentration of oxalic acid obeys the Beer's law in the range of 0-10.00 $\mu\text{mol/L}$ and the regression equation is $1/\Delta A = 0.1638c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 0.8372$ with the correlation coefficient r

收稿日期: 2020-03-26; 修订日期: 2020-04-29

作者简介: 刘金平(1985—), 男, 山东济宁人, 博士, 副研究员, 从事核燃料循环与材料研究, E-mail: fxljp828@163.com

* 通信联系人: 何 辉(1972—), 男, 陕西咸阳市人, 博士, 研究员, 从事核燃料循环与材料研究, E-mail: hehui@ciae.ac.cn

of 0.999 9. The recoveries of the studied compound are in the range of 101%-102% with the detection limit of 0.07 $\mu\text{mol/L}$, and the relative standard deviation are 0.76%-1.37% ($n=5$). The method can be used for a rapid and cost-effective alternative for determination of oxalic acid in nitric acid containing constant uranium and plutonium.

Key words: oxalate acid; catalytic kinetic method; uranium; plutonium

在 PUREX 流程中,草酸主要用于硝酸铀的沉淀,获得铀产品。经草酸盐沉淀后的草酸铀沉淀母液中约含有 0.1 mol/L 草酸、0.1 g/L 铀和 0.03 g/L 铀,为了减少废物体积,草酸铀沉淀母液需蒸发浓缩十倍至几十倍^[1],并外加约 0.01 mol/L Mn^{2+} 催化硝酸氧化破坏掉 99% 以上的草酸,浓缩后的母液组成:大于 8 mol/L 硝酸,0.001 mol/L 草酸,g/L 量级的 Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} 。浓缩后的母液需返回铀纯化循环,制备 2AF 料液,2AF 料液组成为:约 6 g/L 铀, 10^{-4} mol/L 草酸、 10^{-4} mol/L Mn^{2+} 和 2 g/L 铀,异常工况下过量草酸进入铀纯化循环后,影响铀收率。因此,需要建立一种含铀、铀和 Mn^{2+} 的硝酸溶液中微量草酸的测量方法,测定浓缩后草酸铀沉淀母液中微量草酸的浓度,监测破坏效果。

目前,草酸的测定方法主要有滴定法^[2]、分光光度法^[3-4]、色谱法^[5-7]、酶法^[8-9]、电泳法^[10]等。其中滴定法适合常量分析,色谱法、酶法和电泳法可用于微量草酸测定。何喜红等^[11]建立了高浓度硝酸体系中的微量草酸的分析方法,主要应用于开展草酸的电解破坏实验研究。后处理的草酸铀沉淀母液的蒸发浓缩工艺中,样品除含高浓度硝酸外,还含一定量 Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} ,这些金属离子会络合草酸使得草酸分析浓度低于实际浓度,即方法不适用于草酸铀沉淀母液蒸发浓缩液中微量草酸的分析。本工作以前期建立的高浓度硝酸体系中的微量草酸的分析方法为基础,开展 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 和 Mn^{2+} 等对草酸浓度测定的影响研究,并拟通过 H 柱去除 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 和 Mn^{2+} 等金属离子的干扰,以开发出适用于草酸铀沉淀母液蒸发工艺样品中微量草酸测定的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

T50 电位滴定仪,梅特勒-托利多仪器有限公司;Lamda950 紫外-可见分光光度计,美国 Perkin Elmer 公司;HX-105 恒温循环水槽,北京长流科学仪器有限公司;GL-88B 漩涡混合器,海门市其

林贝尔仪器制造有限公司;Milli-Q 超纯水处理系统,美国 Millipore 公司;1 mL 和 2.5 mL H 型强酸性阳离子交换柱(H 柱),天津博纳艾杰尔科技公司。

草酸基准物质、铬酸钾、甲基红、硝酸氧锆、硝酸铁、硝酸锰溶液,国药集团化学试剂有限公司;硝酸,北京化学试剂研究所;以上试剂均为分析纯。氢氧化钠标准溶液,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铀溶液、硝酸铀酰溶液,中国原子能科学研究院。

1.2 实验方法

Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} 去除方法:先用 15 mL 1 mol/L HCl 洗涤 H 柱,再用 20 mL 蒸馏水清洗,以活化柱子;取 5 mL 待分析含草酸样品溶液过柱,弃前 3 mL,取后 2 mL 用于分光光度法分析溶液中草酸浓度。

标准曲线的绘制:样品经上述金属离子去除的预处理方法处理后,作为建立标准曲线的样品储备液。往 10 mL 显色管中依次加入 1.50 mL 0.1 mmol/L 甲基红溶液、0.20 mL 3.0 mol/L 硝酸溶液、一定体积的 0.10 mmol/L 草酸溶液、1.00 mL 1.0 mmol/L 铬酸钾溶液,再加入一定量蒸馏水,使溶液总体积为 4.00 mL,25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 20 min,加入 0.50 mL 4.0 mmol/L 硝酸氧锆溶液终止反应后,振荡均匀,测定 515 nm 和 700 nm 波长下溶液的吸光度 A_{515} 和 A_{700} 。示差 ΔA 通过式(1)计算得到,以 $1/\Delta A$ 值对相应草酸浓度作图,得到标准曲线。

$$\Delta A = A_{515} - A_{700} \quad (1)$$

2 结果与讨论

前言给出了草酸母液浓缩十倍至数十倍后的溶液组成和 2AF 料液组成,由于草酸络合金属离子影响草酸浓度分析,而以上两种溶液体系中其它金属离子含量均较低($\mu\text{g/L}$ 级别),因此本工作主要考察 Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} 对微量草酸分析的影响。草酸浓度的分析方法如文献^[11]所述。

2.1 Mn²⁺对草酸测量的影响及校正

(1) Mn²⁺对草酸测量的影响

Mn²⁺对草酸浓度分析的影响结果列于表1。由表1可知,当Mn²⁺浓度为草酸浓度的2.5倍时,草酸回收率为89.42%,当Mn²⁺浓度为草酸浓度的10倍时,草酸回收率为62.97%,Mn²⁺对草酸的测量有显著影响。这是因为Mn²⁺和草酸络合、导致自由草酸浓度降低所致。因此采用铬酸钾氧化甲基红分析草酸时,需消除Mn²⁺对草酸分析的影响。

表1 Mn²⁺对草酸分析的影响Table 1 Effect of Mn²⁺ on oxalic acid analysis

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{Mn}^{2+})/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	3.97	
1	4.00	2.0	3.98	100.25
2	4.00	4.0	3.94	99.24
3	4.00	10.0	3.55	89.42
4	4.00	20.0	2.98	75.06
5	4.00	40.0	2.50	62.97

注:实验条件如1.2节标准曲线绘制中所述

(2) Mn²⁺对草酸测量影响的消除

强酸性阳离子交换树脂(H柱)可与样品中的金属离子发生离子交换,吸附金属离子,将H⁺置换入溶液中。含4.00 $\mu\text{mol/L}$ 草酸和40.0 $\mu\text{mol/L}$ Mn²⁺的样品,采用过H柱的方法消除Mn²⁺对草酸分析的影响,结果列于表2。表2结果表明,样品过H柱预处理后,4次实验草酸的平均回收率为99.56%。可见,该预处理方法可有效去除Mn²⁺,消除Mn²⁺对草酸测定的影响,且过H柱不影响草酸的分析。依据文献[7,12]报道,H柱对Mn²⁺的去除效率高,0.6 mol/L硝酸浓度条件下,Mn²⁺的去除率大于99.6%,草酸钪沉淀母液蒸发浓缩液和2AF中Mn²⁺浓度约为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ mol/L,经过一次或两次样品预处理,可消除Mn²⁺对微量草酸的分析影响。

2.2 UO₂²⁺对草酸测量的影响及校正

(1) UO₂²⁺对草酸测量的影响

考察了UO₂²⁺浓度对铬酸钾氧化甲基红分析草酸的影响,结果列于表3。由表3可知,对于含4.00 $\mu\text{mol/L}$ 草酸的样品溶液,当UO₂²⁺质量浓度为1.5 g/L时,因UO₂²⁺与草酸络合,回收率为

86.80%,当UO₂²⁺质量浓度为2.3 g/L时,回收率达到65.04%,UO₂²⁺对草酸的测量有显著影响。因此采用铬酸钾氧化甲基红分析草酸时,需消除UO₂²⁺对草酸分析的影响。

表2 样品过H柱后Mn²⁺对草酸分析的影响Table 2 Influence of Mn²⁺ on oxalic acid analysis after H-column pretreatment

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{Mn}^{2+})/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	3.94	
1	4.00	40.0	3.97	100.76
2	4.00	40.0	3.85	97.72
3	4.00	40.0	3.93	99.75
4	4.00	40.0	3.94	100.00

注:样品0不过H柱,样品1—4过H柱预处理;实验条件如1.2节标准曲线绘制中所述

表3 UO₂²⁺对草酸分析的影响Table 3 Effect of UO₂²⁺ on oxalic acid analysis

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{UO}_2^{2+})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	4.09	
1	4.00	0.1	3.95	96.58
2	4.00	0.5	3.92	95.84
3	4.00	1.5	3.55	86.80
4	4.00	2.3	2.66	65.04

注:实验条件如1.2节标准曲线绘制中所述

(2) UO₂²⁺对草酸测量影响的消除

含4.00 $\mu\text{mol/L}$ 草酸和2.3 g/L UO₂²⁺的样品,采用过H柱的方法消除UO₂²⁺对草酸分析的影响,结果列于表4。如表4所示,样品过H柱预处理后,4次实验草酸的平均回收率为100.25%。可见,该预处理方法可有效去除UO₂²⁺,消除UO₂²⁺对草酸测定的影响,且过H柱不影响草酸的分析。依据文献[7,12]报道,H柱对UO₂²⁺的去除效率高,0.6 mol/L硝酸条件下,UO₂²⁺的去除率大于96.7%,草酸钪沉淀母液蒸发浓缩液和2AF中UO₂²⁺质量浓度约为0.3~2.0 g/L,经过一次样品预处理,即可消除UO₂²⁺对微量草酸的分析影响。

2.3 Pu⁴⁺对草酸测量的影响及校正

(1) Pu⁴⁺对草酸测量的影响

考察了Pu⁴⁺浓度对铬酸钾氧化甲基红分析草酸的影响,结果列于表5。由表5可知,对于含

4.00 $\mu\text{mol/L}$ 草酸的样品溶液,当 Pu^{4+} 质量浓度为 2.0 g/L 时,实验测得的草酸回收率为 95.92%,当 Pu^{4+} 质量浓度大于等于 4.0 g/L 时,草酸被完全络合,无法检测其浓度。因此采用铬酸钾氧化甲基红分析草酸时,需消除 Pu^{4+} 对草酸分析的影响。

表 4 样品过 H 柱后 UO_2^{2+} 对草酸分析的影响

Table 4 Influence of UO_2^{2+} on oxalic acid analysis after H-column pretreatment

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{UO}_2^{2+})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	4.07	
1	4.00	2.3	3.98	97.79
2	4.00	2.3	4.08	100.25
3	4.00	2.3	4.14	101.72
4	4.00	2.3	4.12	101.23

注:样品 0 不过 H 柱,样品 1—4 过 H 柱预处理;实验条件如 1.2 节标准曲线绘制中所述

表 5 Pu^{4+} 对草酸分析的影响

Table 5 Effect of Pu^{4+} on oxalic acid analysis

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Pu}^{4+})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	3.92	
1	4.00	0.4	3.96	101.02
2	4.00	2.0	3.76	95.92
3	4.00	3.0	2.77	70.66
4	4.00	4.0	-	-

注:实验条件如 1.2 节标准曲线绘制中所述

(2) Pu^{4+} 对草酸测量影响的消除

含 4.00 $\mu\text{mol/L}$ 草酸和 3.0 g/L Pu^{4+} 的样品,采用过 H 柱的方法消除 Pu^{4+} 对草酸分析的影响,结果列于表 6。表 6 结果表明,样品过 H 柱预处理后,3 次实验草酸的平均回收率为 102.69%。可见,该预处理方法可有效去除 Pu^{4+} ,消除 Pu^{4+} 对草酸测定的影响,且过 H 柱不影响草酸的分析。依据文献[7,12]报道,用 Th(IV)模拟 Pu(IV),测定了 H 柱对 Pu^{4+} 的去除率。0.6 mol/L 硝酸条件下,Th(IV)的去除率大于 99%,草酸钪沉淀母液蒸发浓缩液和 2AF 中 Th(IV)质量浓度约为 1~6 g/L,经过一次样品预处理,可消除 Pu^{4+} 对微量草酸的分析要求。

表 6 样品过 H 柱后 Pu^{4+} 对草酸分析的影响

Table 6 Influence of Pu^{4+} on oxalic acid analysis after H-column pretreatment

样品	$c_{\text{add}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Pu}^{4+})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{mes}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0	4.00	0	3.96	
1	4.00	3.0	4.08	103.03
2	4.00	3.0	4.10	103.54
3	4.00	3.0	4.02	101.52

备注:样品 0 不过 H 柱,样品 1—3 过 H 柱预处理;实验条件如 1.2 节标准曲线绘制中所述

2.4 标准曲线及相关参数

配制一系列浓度草酸标准溶液,对标准样品过 H 柱预处理。在选定显色条件下^[11],测定预处理后不同浓度草酸样品溶液在 515 nm 和 700 nm 处的吸光度,结果示于图 1。图 1 结果表明,吸光度的倒数与草酸浓度呈现良好的线性关系,标准曲线方程为 $1/\Delta A = 0.1638c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 0.8372$,线性范围 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0 \sim 10.00 \mu\text{mol/L}$,相关系数 $r = 0.9999$ 。空白溶液的相对标准偏差为 0.012% ($n = 12$),由 3 倍信噪比可计算出检出限为 0.07 $\mu\text{mol/L}$ 。

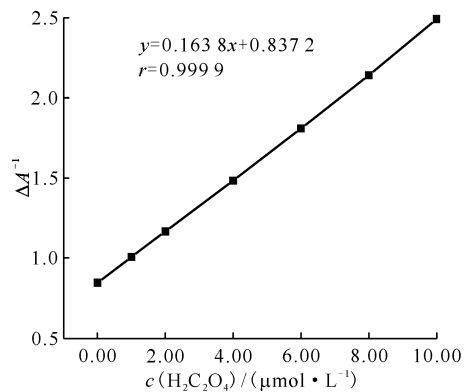


图 1 草酸浓度分析标准曲线

Fig. 1 Standard curve of oxalic acid concentration analysis

2.5 加标回收率

配制含草酸、 Mn^{2+} (40.0 $\mu\text{mol/L}$)、 UO_2^{2+} (2.3 g/L)和 Pu^{4+} (3.0 g/L)的模拟样品溶液,过 H 柱处理去除 Mn^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 Pu^{4+} ,开展加标回收实验,结果列于表 7。由表 7 结果可知,草酸根回收率在 101%~102%之间 ($n = 5$),加标回收率高,相对标准偏差约为 0.76%~1.37% ($n = 5$)。

表7 模拟样品溶液中草酸加标回收率
Table 7 Recoveries of oxalic acid of simulated sample solution

样品	$c_{mes}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{add}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{total}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	$s_r/\%$
1	0.237 5	0.237 5	0.472 3	101	1.37
			0.479 4		
			0.481 0		
			0.477 5		
			0.465 0		
2	0.237 5	0.332 5	0.579 6	102	0.76
			0.579 6		
			0.574 1		
			0.577 8		
			0.569 3		

注:40.0 $\mu\text{mol/L}$ Mn^{2+} , 2.3 g/L UO_2^{2+} , 3.0 g/L Pu^{4+}

本方法在方法准确度、检出限、样品加标回收率、适用硝酸浓度及铀、钚和锰离子干扰等方面,均显著优于现有分析方法^[6]。

3 结 论

依据草酸催化铬酸钾氧化甲基红的动力学反应,建立微量草酸的分析方法,并通过 H 柱去除 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 和 Mn^{2+} 等金属离子的干扰。草酸浓度在 0~10.00 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内遵循比尔定律,线性回归方程为: $1/\Delta A = 0.1638c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 0.8372$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。方法应用于实际样品的测定,加标回收率在 101%~102% 之间,相对标准偏差约 0.76%~1.37% ($n=5$),检出限为 0.07 $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明,该法显著优于现有分析方法,可以满足常量铀钚的硝酸溶液中微量草酸的分析需求。

参考文献:

- [1] 刘金平,何辉,叶国安. 后处理厂硝酸回收及放射性液体最小化的蒸发浓缩技术[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(1): 1-11.
- [2] 丁亚平,吴庆生. 示波电位滴定法测定僵蚕中草酸铵[J]. 分析试验室, 1997, 16(5): 14-16.
- [3] Hassouna M E M. Determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of $\text{Mn}(\text{II})$ by periodate[J]. Talanta, 2002, 56(1): 193-202.
- [4] 陈军浩,顾光煜,王以立. 高锰酸钾褪色法测定尿液中草酸[J]. 临床检验杂志, 1999, 17(9): 266-268.
- [5] Del Nozal M J. Determination of oxalate, sulfate and nitrate in honey and honeydew by ion chromatography[J]. J Chromatography A, 2000, 881(1-2): 629-638.
- [6] 付建丽,邓惟勤,谈树苹,等. 钚沉淀母液中残留草酸根的分析[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(1): 24-30.
- [7] 林燕春. 用离子色谱法测定环境样品中甲酸、乙酸、草酸[J]. 分析测试学报, 2000, 19(2): 83-85.
- [8] Reddy S M, Higson S P, Vadgama P M. Amperometric enzyme electrode for the determination of urine oxalate[J]. Anal Chim Acta, 1997, 343(1-2): 59-68.
- [9] Honow R, Bongartz D, Hesse A. An improved HPLC-enzymed reactor method for the determination of oxalic acid in complex matrices[J]. Clin Chim Acta, 1997, 261(2): 131-139.
- [10] 彭振磊,张育红,王川. 石化废水中低碳有机酸的毛细管电泳分析[J]. 分析试验室, 2015, 34(7): 850-854.
- [11] 何喜红,谢书宝,曹智,等. 催化动力学法测定高浓度硝酸体系中的微量草酸[C]//中国核学会年会文集. 北京:中国核学会, 2017: 59-64.
- [12] 朱屯. 萃取与离子交换[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.