

双指示电极电位滴定-流动注射分析法 测定铀矿石中铀

邓昌爱, 谢宇蓉, 龙 威

南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 将双指示电极电位滴定与流动注射分析方法相结合, 建立了准确测定铀矿石中铀的新方法。在该方法中, 用钒酸铵和氟化钠的混合溶液作为滴定剂, 在流通池中同时插入铂电极和氟离子指示电极, 在滴定过程中的任一滴定终点, 流出液的铀电位 E_U 和滴定进度 f 可由两个电极的电位测定值同时获得。该方法消除了体积读数产生的误差, 又减少了试剂和样品的消耗量, 且可自动批量进样, 大大提高了检测速度, 分析过程中, 辐射强度小。应用该方法对铀矿中的铀进行了测定, 其相对标准偏差小于 0.5% ($n=3$), 回收率为 99.3%~100.3%。

关键词: 双指示电极; 电位滴定; 流动注射分析; 铀

中图分类号: TL271.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)05-0299-04

doi: 10.7538/hhx.2013.35.05.0299

Determination of Uranium in Uranium Mine by Means of Flow Injection Analysis With Potentiometric Titration Using Double Indicator Electrodes

DENG Chang-ai, XIE Yu-rong, LONG Wei

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: A new flow injection analysis method coupled with potentiometric titration using double indicator electrodes for the precise determination of uranium in uranium mine has been developed. In this method, the titrant is a mixture of ammonium vanadate and sodium fluoride, both platinum electrode and fluoride electrode are inserted in the flow cell. In a process of titration, both the potential of uranium and the volume ratio of the titrant and the titration solution can be obtained simultaneously from the two electrodes at each titration point. The method is free of volumetric and reduces the consumption of reagent and sample. The method is also very quick in analysis rapidity and depresses radiant intensity in the process of analysis. The method has been applied to the determination of the uranium concentrate in uranium mine with the relative standard deviation less than 0.5% ($n=3$) and the recovery of 99.3%-100.3%.

Key words: double indicator electrodes; potentiometric titration; flow injection analysis; uranium

收稿日期: 2013-03-12; 修订日期: 2013-05-24

基金项目: 衡阳市科技课题资助项目(2010ks37)

作者简介: 邓昌爱(1978—), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 实验师, 主要从事电化学与分析测试技术研究

随着核技术和核工业的发展,铀在国防和核电站中的需求量日益增大,因此精密测定铀的技术在核燃料生产和循环各环节以及核安全保障方面也显得非常重要。目前测定小量铀的方法主要有分光光度法^[1]、氧化还原滴定法^[2-3]、电位滴定法^[4-5]等。前两种方法操作繁琐,且干扰元素多;电位滴定法测定铀因操作方便、快速、干扰元素少,是分析测试员常用的一种方法。但常规的滴定分析中取样较大,另外滴定过程中滴定剂的体积读取会产生较大的人为误差。本工作拟将电位滴定与流动注射分析方法相结合,并运用双指示电极法^[6-7],在滴定剂中加入一种指示离子(F^-),在流通池中同时插入铂电极和 F^- 指示电极,一种指示滴定电位,一种指示 F^- 的电位,实验中只需测出各个滴定电位点的指示离子电位值 E_F ,就可得到滴定进度 f ,从而得到铀含量。

1 原理

在一定离子强度下,氟离子指示电极的电极电位值 E_F 与氟离子浓度 c_F 之间存在如下关系:

$$E_F = -K \ln c_F + s \quad (1)$$

式中 K 和 s 为常数,可由浓度准确已知的氟离子标准溶液求出。设滴定剂中氟离子浓度为 c_{F_0} ,相应的电极电位值为 E_{F_0} ,当滴定剂与滴定样品流经反应管而相互混合时,在体积一定的截面内,滴定剂的体积为 V_B ,滴定样品的体积为 V_A ,则有 $V_A + V_B = V_0$,设混合后氟离子的浓度为 c_F ,根据等式 $c_{F_0} V_B = c_F (V_A + V_B)$ 和式(1),可得:

$$f = \frac{V_B}{V_A} = \frac{1}{\frac{\exp[(E_F - E_{F_0})/K] - 1}{c_{F_0}/c_F} - 1} \quad (2)$$

式(2)中的 f 可称为滴定进度,用铂电极和氟离子选择电极测出各个滴定点 E_U 和 E_F 值后,再利用式(2),就可得到滴定 f - E_U 曲线,而在滴定终点,滴定进度 f 与滴定样品的铀含量 $\rho(U)$ 成正比的关系,即 $f = k' \rho(U)$, k' 为常数,可由配制成的铀标准溶液求出,因此实验中只要测得终点的滴定进度,就可得到待测液的铀含量。

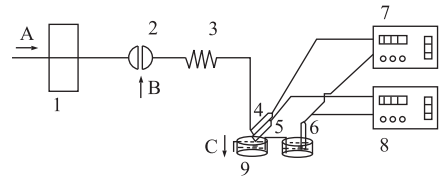
2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

滴定剂:2.0 g/L 钒酸铵溶液和 4.2 g/L 氟化钠的混合溶液;铀标准溶液:用基准八氧化三铀试

剂配制成质量浓度为 0.5、0.8、1.0、1.2、1.5 g/L 的铀溶液;还原剂:100 g/L 的硫酸亚铁;氧化剂:150 g/L 的亚硝酸钠溶液,200 g/L 尿素;载流:30%磷酸溶液;样品分解试剂:36%盐酸,85%磷酸,40%氢氟酸。所用试剂均为分析纯,试验用水为二次蒸馏水。

PHS-4CT 型精密酸度计,上海华岩仪器设备有限公司;213 型铂电极、218 型 Ag-AgCl 参比电极,上海雷磁仪器厂;氟离子选择电极,上海精密科学仪器厂;高位槽,自制;手动进样阀,上海颇赛科技发展有限公司;恒流泵管,内径为 0.8 mm。装置连接示于图 1。



- 1——恒流泵(Peristaltic pump),
2——进样阀(Sampling valve),
3——混合反应室(Mixing reaction chamber),
4——铂电极(Platinum electrode),
5——氟离子指示电极(Fluorinon selective electrode),
6——参比电极(Reference electrode),
7,8——电位计(pH meter),
9——流通池(Flow cell),A——载流(Carrying current),
B——试液(Test solution),C——废液(Waste fluid)

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

2.2 实验方法

称取适量铀矿石样品于烧杯中,加入 36% 盐酸、85% 磷酸和 40% 氢氟酸(碳酸盐试样分解时可不加氢氟酸),置于电炉上加热分解试样,待试样完全溶解,微沸 15~20 min,视溶液大气泡基本消失,黄绿色褪去,取下冷却,用 80 °C 左右热水淋洗表面皿、烧杯内壁,冷却后转至容量瓶中,制得铀样品溶液。

将铀样品溶液用硫酸亚铁还原,利用亚硝酸钠消除过量亚铁,尿素消除过量亚硝酸钠,得到铀(IV)溶液;再连接好实验装置,关闭载流开关,通过进样阀先后注入铀(IV)溶液和滴定剂 1.0 g/L 钒酸铵溶液与 0.1 mol/L 氟化钠的混合溶液;打开载流开关,推动溶液进入混合反应室,记录每一个选择的 E_U 点的 E_F 值。

3 结果与讨论

3.1 载流流速、反应管长度和进样体积的选择

实验过程中,滴定时间越长,记录到的数据点就越多,测定结果也越准确,但如果太长,则会影响测定速度。综合两个方面,实验选择载流速度为 0.5 mL/min,管长为 1.5 m,滴定剂和滴定液的进样体积均为 0.25 mL,滴定时间为 45 s。

3.2 反应前溶液在管道内的分布和反应时间段管道内 E_U 和 E_F 的变化

按照实验要求注入试液的顺序:先样品 A,后滴定剂 B。在打开载流前,溶液在管道内的分布示于图 2;打开载流,溶液由载流推动流经管道,从反应的第一个时间开始到反应结束,管道内溶液的 E_U 和 E_F 变化示意图示于图 3。由图 3 可知,反应过程中 E_F 与 E_U 数值随反应时间 t 而逐渐增大,且 E_U 有突跃点。



图 2 溶液的分布

Fig. 2 Distribution of the solution

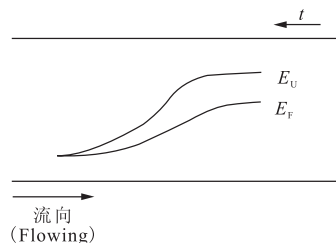


图 3 E_U 和 E_F 变化示意图

Fig. 3 Change of E_U and E_F

3.3 滴定曲线

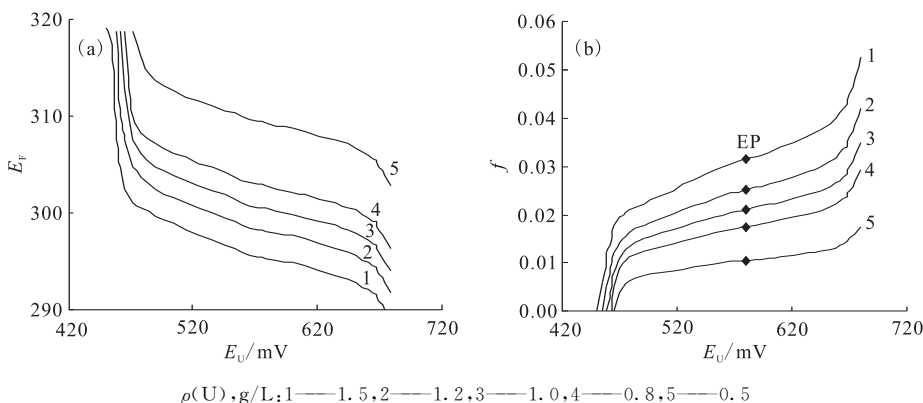
由实验得到的铀标准溶液的滴定 E_F-E_U 曲线示于图 4(a)。图 4(a)中每条曲线上任一实验点的数据对(E_U, E_F)都是由两电极同时给出,因此消除了体积读数的误差。结合式(2),将图 4(a)中的 E_F-E_U 曲线转换得到的滴定 $f-E_U$ 曲线示于图 4(b),由图 4(b)可知 EP 点对应的滴定进度 f 与铀标准溶液的浓度 ρ 成正比关系。

3.4 载流中磷酸浓度的选择

通过实验分析得到不同浓度的磷酸介质对测定结果具有一定的影响,现将分析结果列于表 1。从表 1 结果来看,磷酸浓度在 4.0~9.0 mol/L 时,测定结果的回收率都在 99% 以上,因此本试验选择 4.0 mol/L 的磷酸作为介质。

3.5 测定结果的准确度和方法的精密度

配制了 5 个铀标准样品溶液并分别平行测定



$\rho(U)$, g/L: 1—1.5, 2—1.2, 3—1.0, 4—0.8, 5—0.5

图 4 滴定 E_F-E_U (a) 和 $f-E_U$ (b) 曲线

Fig. 4 Titration curves of E_F-E_U (a) and $f-E_U$ (b)

表 1 磷酸浓度对试验的影响

Table 1 Effect of phosphate concentration

| $c(\text{H}_3\text{PO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率(Recovery rate)/% | $c(\text{H}_3\text{PO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率(Recovery rate)/% | $c(\text{H}_3\text{PO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率(Recovery rate)/% |
|---|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|
| 1.0 | 12.76 | 4.0 | 99.86 | 7.0 | 99.15 |
| 2.0 | 40.56 | 5.0 | 99.75 | 8.0 | 99.43 |
| 3.0 | 96.75 | 6.0 | 99.34 | 9.0 | 99.26 |

3 次,测定结果列于表 2。由表 2 数据可知,其相对标准偏差均在 0.09%~0.47%之间,相对误差均在-0.27%~0.08%之间,因此试验方法在铀质量浓度为 0.1~10.0 g/L 的测定中具有较好的精密度和准确度。

3.6 实际样品测定

按照试验方法对 2 个铀矿样品进行了测定,每个样品平行测定 3 次,其测定结果列于表 3。由表 3 结果可知,相对标准偏差小于 0.5%,回收率为 99.3%~100.3%。

表 2 铀标准溶液的测定结果
Table 2 Analytical results of uranium standard solution

| No. | $\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | | $s_r/\%$ ($n=3$) | 相对误差 (Relative error)/% | |
|-----|---|------------------|---------|-----------------------|----------------------------|-------|
| | 加入量(Addition) | 测得量(Measurement) | | | | |
| 1 | 0.1 | 0.099 3 | 0.098 5 | 0.102 1 | 0.19 | -0.03 |
| 2 | 0.5 | 0.502 2 | 0.497 8 | 0.500 8 | 0.45 | 0.05 |
| 3 | 1.0 | 0.999 5 | 1.001 3 | 1.000 5 | 0.09 | 0.04 |
| 4 | 5.0 | 4.983 6 | 4.994 3 | 4.982 3 | 0.13 | -0.27 |
| 5 | 10.0 | 10.062 3 | 9.980 3 | 9.982 3 | 0.47 | 0.08 |

表 3 铀矿样品的测定结果
Table 3 Analytical results of uranium ore sample

| No. | $m(\text{U})/\text{mg}$ | | | $s_r/\%$ ($n=3$) | 回收率 (Recovery)/% |
|-----|-------------------------|---------------|------------------|-----------------------|---------------------|
| | 初始值(Initial) | 加入量(Addition) | 测定值(Measurement) | | |
| 1 | 6.835 0 | 10 | 16.788 3 | 0.45 | 99.3% |
| 2 | 7.124 3 | 10 | 17.145 6 | 0.38 | 100.3% |

4 结 论

将双指示电极电位滴定与流动注射分析相结合,建立了准确测定铀矿石中铀的新方法,应用该方法对铀矿样品进行了测定,测定结果的相对标准偏差小于 0.5% ($n=3$),回收率 99.3%~100.3%。该方法免去了传统体积读数带来的人为误差,又减少了试剂消耗量,且操作简单、方便,若将系统与计算机联用,可实现测定操作的自动化。

参考文献:

[1] 朱海巧,吴继宗,罗中艳. 萃取光度法精密测定铀[J]. 原子能科学技术,2011,45(8):915-919.
[2] 杨金辉,谭海明,胡凯光. 硫酸-亚钛-钒酸铵容量法

测定矿石中铀[J]. 铀矿冶,2004,24(3):147-150.
[3] 徐卫东,孙荣,朱霞萍,等. 亚钛还原钒酸铵微量滴定法测定矿石中微量铀方法的改进[J]. 岩矿测试,2010,29(3):325-327.
[4] 刘权卫,罗中卫,朱海巧,等. 自动电位滴定法精密测定小量铀[J]. 原子能科学技术,2007,41(5):546-549.
[5] 姚海云,谭靖,夏晨光. 全自动电位滴定分析仪精密测定矿石中的铀[J]. 铀矿地质,2004,20(3):177-182.
[6] 邓昌爱,廖力夫,丁娟,等. 多元校正流动注射电位滴定法同时测定苯甲酸和山梨酸[J]. 广州化学,2009,34(04):19-24.
[7] 邓昌爱,廖力夫,丁娟. 流动注射多元校正-络合滴定法同时测定混合金属离子[J]. 化学分析计量,2010,19(04):22-25.