

## 定 pH 法测定高放废液 1AW 中的游离酸

李集福 段世蓉 吴 西 于学仁

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 定 pH 法, 高放废液 1AW, 游离酸。

### 前 言

玻璃固化处理高放废液 1AW 时, 要求预先了解废液中游离酸的浓度, 为此, 需要建立一个简便, 快速, 准确测定高放废液中游离酸的方法。由于高放废液 1AW 中存在着  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等多种可水解离子, 致使一般的酸碱滴定法无法适用。

为了消除可水解离子水解对测定酸的干扰, Schemieder 等人<sup>[1]</sup>采用在非水介质中, 用乙醇钠滴定其中的游离酸; Gaddy 等人<sup>[2]</sup>则采用离子交换法除去可水解离子后, 再用比色法测定; 其他还有用氟化钾<sup>[3]</sup>、硫酸铵<sup>[4]</sup>、酒石酸钠<sup>[5]</sup>、草酸钾<sup>[6]</sup>作络合剂以消除可水解离子的影响; 或用电位法或用电导法测定铀溶液中的游离酸。本文作者<sup>[7]</sup>也曾用草酸钾络合可水解离子, 并选择一偏差小的 pH 值, 测定了硝酸铀溶液中的游离酸。

为此, 本文试图用一定 pH 值的草酸钾溶液络合  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等多种可水解离子, 用标准碱进行滴定, 以快速准确地测定高放废液 1AW 中的游离酸。

### 实 验 部 分

#### 1. 仪器和试剂

ZD-2 型自动滴定仪; 222-型 pH 玻璃电极; 212-型甘汞电极; CJ-1 型电磁搅拌器。

标准硝酸溶液: 优级纯硝酸配制, 用碳酸钠标定。

标准氢氧化钠溶液: 用一级氢氧化钠试剂在塑料瓶中配成一饱和溶液, 放置数天后, 取上层清液, 用除去二氧化碳的离子交换水(新煮沸过的)配制, 用标准硝酸标定。

8%草酸钾溶液: 二级纯草酸钾配制。

硝酸铀酰溶液: 二级纯硝酸铀酰配制, 用重铬酸钾容量滴定法标定<sup>[8]</sup>。

其他杂质元素溶液: 用相应的二级纯硝酸盐配制。

#### 2. 条件实验

(1) 最佳 pH 值的选择 高放废液 1AW 中的可水解离子主要是  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等离子。我们选择  $\text{Fe}^{3+}$  作最佳 pH 值的条件实验, 将含有一定量的硝酸和  $\text{Fe}^{3+}$  的溶液, 加到不同 pH 值的 8%的草酸钾溶液中, 用标准碱进行滴定, 使溶液的 pH 值准确滴回到该 pH 值。实验结果示于图 1。由图 1 可见, 在实验的 pH 值范围内, 实验的相对误差随

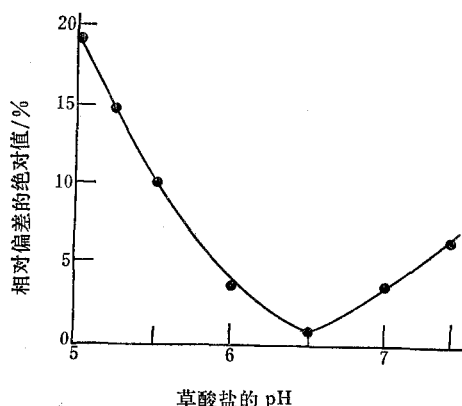


图 1 游离酸的偏差与草酸盐溶液 pH 的关系

Fig 1 Free acid bias dependence on pH for oxalate solution

pH 值的增加而减小, pH 6.50 时, 实验误差最小。pH 值大于 6.50 时实验误差又增大, 故实验选用 pH 6.50 作为最佳 pH 值。

(2)  $H^+/Fe^{3+}$  mol 比对测定酸度的影响 文献<sup>[7]</sup>报导, 测定游离酸的偏差大小也受溶液中的酸度与存在的可水解离子 mol 比的影响。氢离子与可水解离子的 mol 比小于 5 时, 误差增大, 为了减小误差必需外加标准酸, 使其 mol 比接近 5。我们试验了  $H^+/Fe^{3+}$  mol 比对测定酸的影响, 实验结果列于表 1。表 1 表明  $H^+/Fe^{3+}$  mol 比在 0.28—7 之间, 测定游离酸的偏差在 5% 以内不需补加标准酸, 可以直接进行滴定。

(3) 酸的最低测定量 高放废液 1 AW 中的酸度差别很大, 因此, 试验了在 pH 6.5 的 8% 草酸钾存在下, 游离酸的最低测定量。实验结果列于表 2。结果表明, 在可水解离子存在下, 该方法可以准确地测定低至 0.01 mol 的游离酸。

表 1  $H^+/Fe^{3+}$  mol 比对测定酸的影响  
Table 1 Effect of  $H^+/Fe^{3+}$  mol ratio on determined acid

加入 $HNO_3$ 量 / mmol	加入 $Fe^{3+}$ 量 / mg	$H^+/Fe^{3+}$ mol 比	测得 $HNO_3$ 量 / mmol	相对偏差 / %
0.1002	20.0	0.28	0.1037	3.5
0.1002	8.0	0.70	0.1043	4.1
0.1002	4.0	1.40	0.0996	0.6
0.1002	2.0	2.80	0.1010	0.8
0.1002	1.2	4.67	0.0999	0.3
0.1002	0.8	7.00	0.0998	1.4

表 2 不同量  $HNO_3$  的测定偏差  
Table 2 Bias of determination of the nitric acid of different quantity

加入 $HNO_3$ 量 / mmol	加入 $Fe^{3+}$ 量 / mg	测得 $HNO_3$ 量 / mmol	相对偏差 / %
0.0103	0.12	0.0105	1.9
0.0206	0.24	0.0209	1.5
0.1030	1.20	0.1045	1.5
0.5150	6.00	0.5202	1.0
1.0300	12.00	0.0310	0.1
1.0300	40.00	1.0410	1.1

### 3. 样品分析

1. 模拟样品分析 根据高放废液 1 AW 中可能存在的水解离子及其含量配制模拟样品。其成份是: 0.1002 mmol 的  $HNO_3$ , 5.28 mg U(VI), 2.3 mg Fe(III) 0.88 mg(III),

表 3 模拟样品分析结果

Table 3 Results of the analysis of imitative samples

加入HNO <sub>3</sub> 量/mmol	测量HNO <sub>3</sub> 量/mmol	平均值	标准偏差	精密度/%
0.1002	0.1064, 0.1038, 0.1066	0.1027	0.0036	3.7
	0.1023, 0.0991, 0.0980			

0.73 mg Cr(III), 0.39 mg Ni(II), 0.24 mg Mo(VI), 0.74 mg Mn(II)。将模拟样品加入到 15 ml pH 为 6.50 的 8% 草酸钾溶液中, 用水稀至 30 ml, 在搅拌下用标准碱进行滴定, 使溶液的 pH 值准确回到 6.50。由消耗标准碱体积的 ml 数, 计算出酸的含量。

2. 热样品分析 在 50 ml 烧杯中, 放入 30 ml pH 为 6.50 的 8% 草酸钾溶液, 准确加入 0.1—0.2 ml 热样品溶液, 放入搅拌子, 插入玻璃 pH 电极和甘汞电极, 在电磁搅拌下滴加标准碱溶液, 直至 pH 值准确回到 6.50。由消耗标准碱的体积, 计算出样品中酸的含量。实验结果列于表 4。

表 4 热样品分析结果

Table 4 Results of the analysis of heat samples

样品编号	取样量/ml	测得HNO <sub>3</sub> 浓度/mol·l <sup>-1</sup>	平均值/mol·l <sup>-1</sup>	相对偏差/%
1213/1中	0.1872	0.4025 0.3363 0.3946	0.3946	2.0
1213/1下	0.1861	0.3893 0.3932 0.3893	0.3906	0.7
1213/3中	0.1909	1.078 1.078 1.063	1.073	0.9
1213/3下	0.1909	1.078 1.093 1.085	1.085	0.7
1213/4中	0.1899	1.976 1.969 1.969	1.971	0.3
1213/4下	0.1909	1.951 1.966 1.958	1.958	0.4
815/1中	0.2055	1.073 1.083 1.105	1.087	1.6
815/1下	0.2123	1.163 1.100 1.132	1.132	2.8
815/2中	0.1913	2.604 2.627 2.604	2.612	0.6
815/2下	0.0964	2.561 2.698 2.698	2.652	3.4
84*(616-2)	0.1974	pH=7.65, 7.60, 7.65	溶液近中性	

表 5 热样品重加回收结果

Table 5 Recovery results of the nitric acid added to heat sample solutions

样品编号	取样量/ml	加入HNO <sub>3</sub> 量/mmol	测得HNO <sub>3</sub> 量/mmol	回收率/%
1213/3中	0.1869	0.2400	0.2390	99.6
		0.2400	0.2410	100.4
		0.2400	0.2410	100.4
		0.2400	0.2420	100.8
		0.2400	0.2390	99.6
		0.2400	0.2420	100.8
815/2中	0.1913	0.3292	0.3335	101.0
		0.3292	0.3290	99.8
		0.3292	0.3313	100.6

## 结 论

方法用 pH 值为 6.50 的 8% 的草酸钾溶液作为络合剂, 可以消除 U(VI), Fe(III), Al(III), Mo(VI), Cr(III), Ni(II), Mn(II) 等多种可水解离子对测定酸引起的干扰。

方法曾用于两个工厂中不同体系高放废液 1AW 中的酸度分析。热样品分析的最大相对偏差在  $\pm 4\%$  以内, 样品重加回收结果在 99.6—101.0 之间。

方法简单快速, 能实现远距离操作, 因此适合于高放样品的常规分析。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Schmieder, H. et al., *Talanta*, **16**, 691 (1969).
- [ 2 ] Gaddy, R. H. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 429 (1968).
- [ 3 ] Pepkowitz, L. P. et al., *Anal. Chem.*, **24**, 1956 (1952).
- [ 4 ] Motojima, K. et al., *Anal. Chem.*, **36**, 733 (1964).
- [ 5 ] Airey, L., *AERE C/M*, 132 (1952).
- [ 6 ] Booman, G. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 284(1958).
- [ 7 ] 李集福等, 钍元件后处理工艺分析汇编, 中国原子能科学研究院报告, 原成[76]-006, p. 5. 1976.
- [ 8 ] 陈静仪等, 铀(III)-重铬酸钾容量法测定铀, 中国原子能院报告, 原成[76]-007, 1976.

(编辑部收到日期: 1988年5月30日)

# DETERMINATION OF FREE ACID IN HIGH LEVEL LIQUID WASTES BY MEANS OF FIXED pH VALUE

LI JIFU DUAN SHIRONG WU XI YU XUEREN

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

## ABSTRACT

For the determination of free acid in high level liquid wastes, 8% potassium oxalate solution with pH 6.50 as a complex agent of hydrolizable ion is added to 1AW and the solution is titrated with standard sodium hydroxide to reach the original pH value. The quantity of free acid is calculated by standard sodium hydroxide consumed.

This method is simple, rapid and accurate. The relative error of analysis is less than  $\pm 4\%$ . The average percentage of recovery is 99.6—101.0%.

**Key words** Method of fixed pH value, 1AW of high level Liquid wastes, Free acid.