

电位滴定法测硝酸胍

邹 展, 赵许群, 史 海

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 利用电位滴定法及氢氧化钠标准溶液滴定溶液中硝酸胍浓度, 对该方法的线性度、精密度、准确度等进行试验分析, 并用 F-检验和 t-检验分析将该方法与容量法进行对比。试验结果表明: 电位滴定法可用于硝酸胍浓度的检测, 在 0.05 ~ 1.50 mol/L 浓度范围, 线性关系相关系数 R^2 为 0.999 9; 对同一检测样品进行 5 次滴定检测, 相对标准偏差为 0.166 7%; 消耗滴定液体积大于 0.5 mL 时, 试验相对误差小于 1.5%。分析对比发现, 电位滴定法与容量法的测定结果无显著差异。对该方法的干扰因素进行试验研究, 结果表明: 温度对该方法没有影响; 但是当待测液中存在硝酸铵时, 硝酸铵可能会对检测结果产生较大影响, 可用丙酮将硝酸铵、硝酸胍分离。

关键词: 电位滴定法; 硝酸胍; 硝酸铵; 容量法

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)08-0782-05

Determination of Hydrazine Nitrate by Automatic Potentiometric Titration

ZOU Zhan, ZHAO Xuqun, SHI Hai

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: This paper used potentiometric titration and NaOH standard solution to determine the concentration of hydrazine nitrate solution. The method was evaluated from linearity, precision and accuracy, and was compared with the capacity method by F-test and t-test. The results showed that potentiometric titration method could be used to determine the concentration of hydrazine nitrate. The linear relationship parameter R^2 was 0.999 9 when the concentration is in the range of 0.05 ~ 1.50 mol/L; the relative standard deviation was 0.166 7% when testing the same solution for 5 times. And testing relative error less than 1.5%, when the consumption of titration liquid was more than 0.5 mL. There was no significant difference in measurement values between potentiometric titration and the capacity method. Through the analysis of the disturbing factors, it was found that the temperature had no effect on the method. However, when ammonium nitrate was present in the tested solution, it might have a great influence on the test results. Acetone can be used to separate ammonium nitrate and hydrazine nitrate.

Key words: potentiometric titration; hydrazine nitrate; ammonium nitrate; capacity method

1 前 言

Purex Process 是核燃料水法后处理流程, 是用磷酸三丁酯萃取法从辐照核燃料中回收铀、钚的一种化工过程^[1-4]。在 Purex Process 二循环中通常采用硝酸胍作为支持还原剂。但如果水相硝酸胍过量时会产生大量叠氮酸, 可能引起爆炸。所以, 对硝酸胍的含量进行检测, 在 Purex Process 及其后续废水处理中具有重要意义。

早在 1986 年陆桂英等^[5]就提出以紫外分光光度测定法测定 SJY 高爆速液体炸药中硝酸胍, 该法主要用 KNO_3 基准样为标准, 以硝酸根含量换算硝酸胍的含量。但该法操作复杂, 且受到水中的硝酸根离子的影响。曹希等^[6]以容量法检测水中硝酸胍含量, 在稀硝酸介质中用溴代丁二酰亚胺(RNBr)定量地将胍完全氧化, 以溶液中甲基红褪色作为滴定终点。该法需要在酸性条件下进行检测, 检测时可能需对待测体系进行调节 pH 处理。同时, 若待测样品中含有还原性物质, 可能会对实验结果产生影响。此外, 离子色谱、近红外光谱等^[7-9]也被应用于硝酸胍的检测, 但在实际应用中存在杂质干扰影响、相对误差较大等问题。本文尝试利用电位滴定法对溶液中的硝酸胍进行检测。

收稿日期: 2018-03-15 修回日期: 2018-05-21

第一作者: 邹 展, 女, 1991 年生, 助理研究员

通讯作者: 赵许群, 男, 1974 年生, 教授级高级工程师,

Email: xqzhao@dicp.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201803010

2 实验

2.1 材料与仪器

所用试剂除特别指明外, 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; 氢氧化钠标准溶液, 0.100 0 mol/L (国防科技工业应用化学一级计量站); 丙酮, 分析纯(天津大茂化学试剂厂); 甲基红, 分析纯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 2 g/L 甲基红溶液配制: 称取 0.2 g 甲基红, 溶于乙醇, 并用乙醇稀释至 100 mL; RNBr, 分析纯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 0.020 0 mol/L RNBr 溶液配制: 称取 RNBr 3.56 g, 用去离子水溶解后, 转移到 1 L 的容量瓶中, 用水定容至刻度(此溶液现用现配, 不需标定)。

仪器: 自动电位滴定仪(瑞士万通 Metrohm 905 型)。

2.2 实验方法

2.2.1 电位滴定法

取适量硝酸胍待测液, 置于 100 mL 烧杯中, 加入去离子水使溶液总体积到 50 mL 左右。电位滴定仪采用 DET 动态滴定模式, 最小进给量 0.000 1 mL, 最大允许信号漂移量 50 mV/min, 最大终止体积 20 mL。等当点判断标准一阶微分(ERC) > 5, 等当点识别为最大值。电位滴定仪以氢氧化钠标准溶液滴定, 并自动记录溶液突跃位点和滴加氢氧化钠标准溶液体积 L_1 。硝酸胍浓度可由式(1)计算:

$$A = \frac{C_1 \times L_1}{V_1} \quad (1)$$

式中:

A —待测液中硝酸胍浓度, mol/L;

C_1 —氢氧化钠标准滴定液浓度, mol/L;

L_1 —滴加氢氧化钠标准溶液体积, mL;

V_1 —所取待测液体积, mL。

2.2.2 容量法

用移液管量取一定量硝酸胍溶液置于 150 mL 锥形瓶中, 滴加 2~3 滴甲基红指示剂, 用 0.020 0 mol/L RNBr 溶液滴定至溶液红色消失, 即为滴定终点, 记录滴定体积 L_2 。硝酸胍浓度可由式(2)计算:

$$B = \frac{C_2 \times L_2}{2 V_2} \quad (2)$$

式中:

B —待测液中硝酸胍浓度, mol/L;

C_2 —RNBr 溶液浓度, mol/L;

L_2 —滴加 RNBr 溶液体积, mL;

V_2 —所取待测液体积, mL。

3 结果与讨论

3.1 线性关系

配置浓度分别为 0.005, 0.010, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 1.500 mol/L 的硝酸胍溶液。分别取上述硝酸胍溶液 1 mL, 在电位滴定仪下, 以氢氧化钠标准溶液滴定检测。

硝酸胍标准曲线如图 1 所示, 在硝酸胍浓度为 0.005~1.500 mol/L 范围内, 不同浓度硝酸胍滴定所消耗的氢氧化钠标准溶液体积与硝酸胍浓度呈线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.9999$, 线性关系良好。

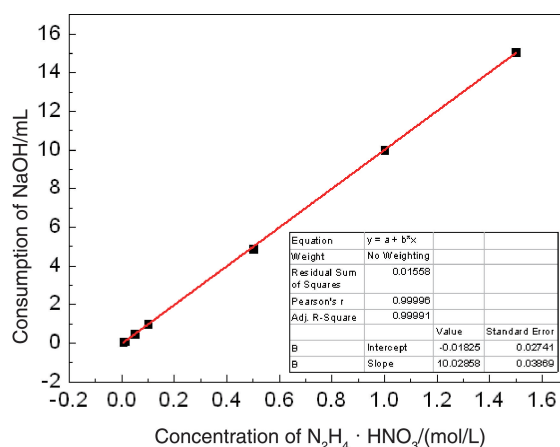


图 1 硝酸胍标准曲线

Fig. 1 Standard curve of hydrazine nitrate

3.2 电位滴定法的滴定曲线和终点

硝酸胍溶液电位滴定过程如图 2 所示, 通过电位滴定仪自动监测待测液 pH 和电位的变化, 判断滴定曲线拐点的一阶微分(ERC) 大于等当点标准(EPC) 的拐点为等当点 EP1, 从而确定滴定液消耗体积 V 。

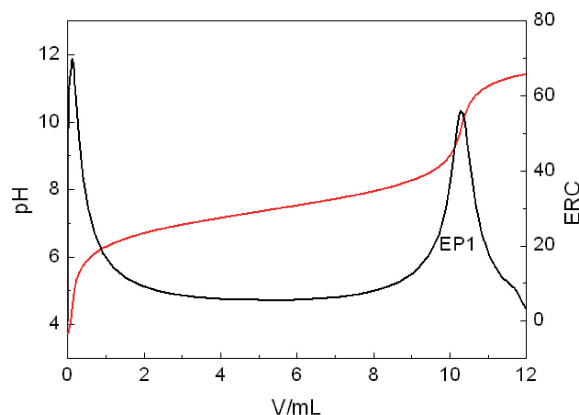


图 2 硝酸胍动态电位滴定图

Fig. 2 DET diagram of hydrazine nitrate

3.3 精密度

对浓度为 1.000 mol/L 的硝酸肼溶液,取同一检测样品进行 5 次滴定检测,从实验结果(表 1)可以看出 5 次检测结果相对误差均小于 1%,5 次检测平均浓度为 1.004 mol/L,相对标准偏差为 0.166 7%。实验结果表明,电位滴定法检测硝酸肼溶液浓度结果离散程度较小,电位滴定法精密度高。

表 1 电位滴定法检测硝酸肼溶液精密度实验结果

Table 1 Detect precision test results of determination of hydrazine nitrate by potentiometric titration method

No.	Hydrazine nitrate solution concentration/(mol/L)	Relative error/%	SD	RSD/%
1	1.003	0.30	0.001 67	0.166 7
2	1.004	0.40		
3	1.001	0.10		
4	1.005	0.50		
5	1.005	0.50		

3.4 准确度

在 0.005~1.500 mol/L 范围内配置不同浓度的硝酸肼溶液,在自动电位滴定仪下,以 0.101 7 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定检测。如图 3,硝酸肼浓度下限为 0.05 mol/L,当待测液浓度大于 0.05 mol/L 时,实验相对误差较小,准确度较高。

分析结果发现,硝酸肼的检测相对误差,与氢氧化钠标准溶液消耗体积直接相关。若待测溶液中硝酸肼含量过低,理论上所消耗的氢氧化钠标准溶液体积较小,考虑到自动电位滴定仪单次最小投加量的影响,可能存在部分氢氧化钠过量滴加可能,测量结果较实际值偏大。从图 3 中可以看出,硝酸肼和氢氧化钠浓度比大于 0.5,

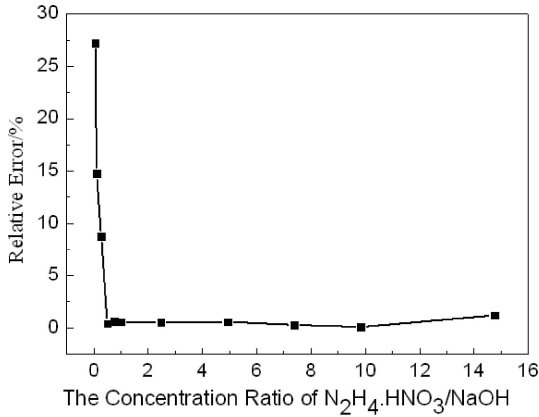


图 3 硝酸肼与滴定液浓度比值与检测相对误差关系曲线

Fig. 3 Relation between the concentration ratio of hydrazine nitrate and NaOH and the relative error

即消耗滴定液体积大于 0.5 mL 时,试验相对误差小于 1.5%,准确度较高。因此,在实际检测中,作为滴定液的标准氢氧化钠溶液,其浓度的确定应参考待测液中硝酸肼浓度,保证硝酸肼和氢氧化钠浓度比在一定范围内,从而保证最终结果的准确度达到实验要求。

3.5 方法对比

用电位滴定法和曹希文献中^[6]提及的容量法测定同一待测样品。实验结果对比如表 2 所示。对实验数据进行 F-检验和 t-检验分析。

表 2 电位滴定法与容量法测定硝酸肼实验数据对比

Table 2 Test data comparison of hydrazine nitrate determination by potentiometric titration and volumetric method

Method	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Potentiometric titration	1.004	0.999	1.003	1.005	1.003
Capacity method	1.005	1.000	1.000	1.005	1.005

F-检验:利用两种方法对同一待测样品中的硝酸肼进行 F-检验,结果如表 3 所示。可以看出, $F < F_{crit}$,说明两组数据在 $\alpha = 0.05$ 的水平上差异不明显,即电位滴定法和容量法对硝酸肼的检测差异不明显。

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of ANOVA

Difference source	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Between group	1E-07	1	1E-07			
Within group	5.08E-05	8	6.35E-06	0.015 7	0.903 2	5.317 7
Total	5.09E-05	9				

t-检验:利用两种方法对同一待测样品中的硝酸肼进行 t-检验。首先需要两组实验结果进行相关性检验,结果如表 4 所示。 $Sig > 0.05$,样本为齐次,可以进行 t-检验分析。以 Paired Samples Test 分析实验结果,分析结果见表 5 所示。从实验结果看, $Sig. (2-tailed) > 0.05$,电位滴定法和容量法试验结果差异不明显,满足要求。

表 4 配对样品相关性检验结果

Table 4 Paired samples correlations evaluation result

Method	N	Correlation	Sig
Potentiometric titration & Capacity method	5	0.721	0.170

3.6 干扰因素

硝酸肼检测中常见的杂质和可能干扰成分为 H^+ 、铵根离子、硝酸羟胺、硝酸根离子等。同时要对温度等外部影响因素进行分析。

表5 配对实验结果

Table 5 Paired samples test

	Paired Differences					t	df	Sig. (2-tailed)
	Mean	Std. Deviation	Std. error mean	95% Confidence interval of the difference				
				Lower	Upper			
Potentiometric titration & Capacity method	-0.000 200	0.001 924	0.000 860	-0.002 588	0.002 188	-0.232	4	0.828

3.6.1 离子干扰

针对乏燃料后处理 Purex 工艺的废液, 分析硝酸羟胺、硝酸、硝酸铵对硝酸胍检测的干扰影响。

在利用氢氧化钠标准溶液滴定被测溶液的过程中, 在化学计量点前后一定范围内, 被测溶液的 pH 会发生急剧变化, 这种 pH 突然改变就是滴定突跃。待测液中不同物质解离氢离子能力不同, 与氢氧化钠反应能力不同, 故最终各个物质滴定过程中产生的突越位点出现的 pH 范围不同。如图 4 所示, EP1 为硝酸产生的突越位点, EP2 为硝酸羟胺的, EP3 为硝酸胍和硝酸铵共同产生的。试验发现, 硝酸、硝酸羟胺均对硝酸胍检测不产生影响; 但当硝酸铵存在时, 硝酸胍无法独立检出。

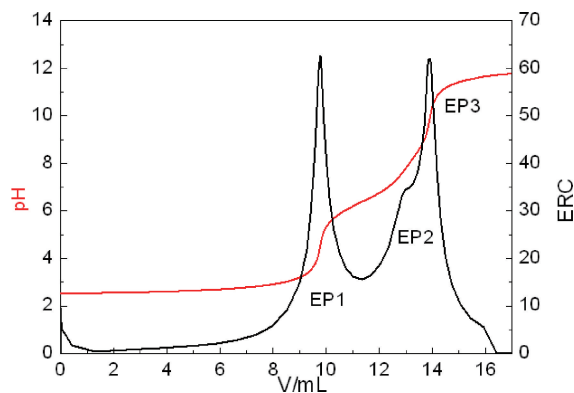


图4 电位滴定法检测混合溶液

Fig. 4 Detection of mixed solutions by the potentiometric titration

进一步探究硝酸铵对测试结果影响。配置 0.5 mol/L 硝酸胍和 0.5 mol/L 硝酸铵的混合溶液。以电位滴定法检测混合溶液中硝酸胍的浓度, 测定结果如图 5 所示, 试验发现, 硝酸胍和硝酸铵突越位点重合, 即当检测样品中存在硝酸铵时, 硝酸铵将会对硝酸胍的检测存在很大干扰。

向混合溶液中加入丙酮, 在 50 ℃ 下反应 10 min, 再次利用电位滴定法对混合溶液进行检查, 结果如图 6 所示。试验结果证明, 丙酮可以将硝酸胍和硝酸铵突越位点进行分离。推测机理如下: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$

$\longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNO}_3$, 丙酮将硝酸胍转化为硝酸, 从而将硝酸胍和硝酸铵分离。

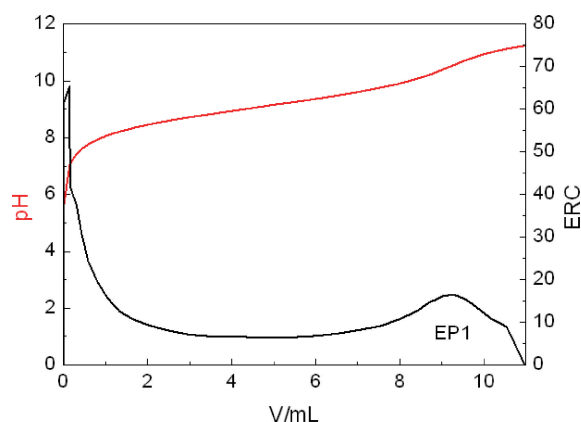


图5 电位滴定法检测硝酸胍和硝酸铵溶液

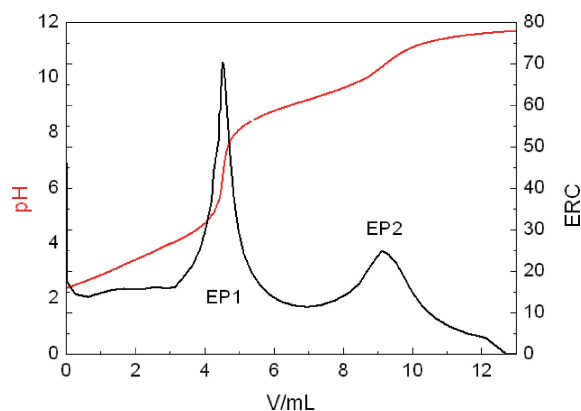
Fig. 5 Detection of mixed solutions of NH_4NO_3 and $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ by the potentiometric titration

图6 加入丙酮后, 用电位滴定法检测硝酸胍和硝酸铵溶液

Fig. 6 Detection of mixed solutions of NH_4NO_3 and $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ by the potentiometric titration after adding acetone

3.6.2 温度干扰

选取 10~60 ℃ 之间若干温度点, 在不同温度下检测同一硝酸胍溶液样品。实验结果如图 7 所示。在不同温度下, 硝酸胍的检测结果较为一致, 说明温度对检测结果没有影响。

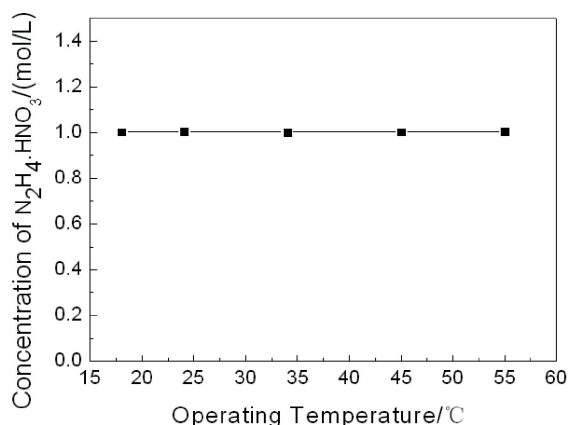


图 7 温度对电位滴定法检测结果的影响

Fig. 7 Influence of temperature on the potentiometric titration result

3.7 实际样品检测

取乏燃料后处理 Purex 工艺中 2DW 废液为待测样品, 其中含有硝酸、硝酸胍、硝酸羟胺等物质。取一定量待测样品, 同时向样品中定量加入硝酸胍, 利用电位滴定法检测待测样品中的硝酸胍, 通过比较测试值和理论值计算硝酸胍回收率。结果显示, 硝酸胍的回收率稳定在 99.5%~100.6% 之间。

4 结 论

本文采用电位滴定法利用氢氧化钠标准溶液定量滴定硝酸胍水溶液浓度。试验发现, 该法精密度和准确度较高, 在 0.05~1.50 mol/L 浓度范围线性关系相关系数 R^2 为 0.999 9; 取同一检测样品进行 5 次滴定检测, 相对标准偏差为 0.166 7%; 当消耗滴定液体积大于 0.5 mL 时, 试验相对误差小于 1.5%, 准确度较高。F-检验和 t-检验分析表明, 电位滴定法与容量法的测定结果无显著差异。同时, 试验发现, 温度对该方法没有影响; 但当待测液中存在硝酸铵时, 可能会对检测结果产生较大干扰, 可事先用丙酮将硝酸铵、硝酸胍分离。

参考文献 References

- [1] ZHANG H, YE G A, LI L, *et al.* Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry[J], 2013, 295(2): 883-888.
- [2] 胡思思, 何辉, 李斌, 等. 化学工程[J], 2014, 42(5): 42-46.
HU S S, HE H, LI B, *et al.* Chemical Engineering (China) [J], 2014, 42(5): 42-46.
- [3] 杨贺, 张虎, 李丽, 等. 核技术[J], 2016, 39(9): 33-40.
YANG H, ZHANG H, LI L, *et al.* Nuclear Techniques[J], 2016, 39(9): 33-40.
- [4] SKRIPCHENKO S Y, CHERNYSHOV M V, SMIRNOV A L. Electroreduction of Uranium (VI) to Uranium (IV) in Strip Product Solutions[C]// American Institute of Physics Conference Series, Volume 1886. The American Institute of Physics, 2017: 020039.
- [5] 陆桂英, 金序兰. 南京理工大学学报(自然科学版)[J], 1986(03): 107-111.
LU G Y, JIN X L. Journal of Nanjing University of Science and Technology(Science Edition)[J], 1986(03): 107-111.
- [6] 曹希, 汪南杰, 张涛, 等. 核化学与放射化学[J], 2006(01): 55-60.
CAO X, WANG N J, ZHANG T, *et al.* Journal of Nuclear and Radiochemistry[J], 2006(01): 55-60.
- [7] LAKSHMP K J, DEVI P R, MUKKANTI K. Oriental Journal of Chemistry[J], 2010, 26(3): 1001-1006.
- [8] 贾月, 刘勤勤, 李辛涛, 等. 当代中国近红外光谱技术——全国第一届近红外光谱学术会议论文集[C]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 724-728.
JIA Y, LIU Q Q, LI X T, *et al.* Proceedings of the First National Near Infrared Spectroscopy Academic Conference[C]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 724-728.
- [9] 王玲, 李定明, 张丽华, 等. 中国原子能科学研究院年报[J], 2010: 269-270.
WANG L, LI D M, ZHANG L H, *et al.* Annual Report of China Institute of Atomic Energy[J], 2010: 269-270.

(编辑 惠 琼)