

文章编号:0253-9950(2007)04-0226-05

分光光度法测定三氧化铀中微量溴

牛俐珺¹, 张耀玲¹, 许君政¹, 杨掌众², 汪南杰², 吴王锁^{1,*}

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 兰州 730000; 2. 兰州核燃料厂, 兰州 732850

摘要:溴离子是核级铀产品生产中的主要质量控制指标之一,准确检测它的含量非常重要。三氧化铀样品用硝酸溶解后,以氯化银为载体与微量溴离子共沉淀,经离心分离,使之与大量铀和其他杂质元素分离,生成的氯化银用氢氧化钾和过氧化氢溶解,转化成可溶性的溴化物,以钼酸铵为催化剂,溴化物跟过量的溴酸钾反应放出溴单质,在叔丁醇介质中,溴与碱性品红显色,用分光光度法测定。实验结果表明,本方法具有高的灵敏度和低的检测下限,表观摩尔吸收系数 κ' 为 $1.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,检出限为 $9 \mu\text{g}/\text{L}$,测定下限为 $0.13 \text{ mg}/\text{L}$,测定溴离子的线性范围为 $0.2 \sim 1.6 \text{ mg}/\text{L}$,线性相关系数为 0.997 ,6 次平行测定的相对标准偏差优于 10% 。加入 $4.00, 8.00 \mu\text{g}$ 溴离子时的加标回收率为 $94\% \sim 103\%$ 。

关键词:分光光度法; 微量溴离子; UO_3

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A

Determination of Micro-Amount Bromide in Uranium Trioxide by Spectrophotometric Method

NIU Li-jun¹, ZHANG Yao-ling¹, XU Jun-zheng¹, YANG Zhang-zhong²,
WANG Nan-jie², WU Wang-suo^{1,*}

1. Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Nuclear Fuel Factory, Lanzhou 732850, China

Abstract: The content of bromide in the production of uranium trioxide is one of the most important control factors, so determining it accurately seems important. When uranium trioxide is dissolved in nitric acid, in the presence of AgNO_3 solution, micro-amount bromide can be co-precipitated with AgCl . Bromide can be separated by centrifugation from a large amount of UO_2^{2+} and other anions. In the existing of KOH and H_2O_2 , AgCl can be changed into free bromide. By adding ammonium molybdate as catalyst, bromide and excessive KBrO_3 can react and produce Br_2 . In the medium of tert-butanol-ethanol, Br_2 can react with basic fuchsin and produce a purple compound which is stable, the bromide content is determined by spectrophotometric method. The results show that it is a highly sensitive method with low detection limit. Its apparent molar absorption coefficient κ' is $1.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Its detection limit is $9 \mu\text{g}/\text{L}$ and determination limit is $0.13 \text{ mg}/\text{L}$. The linear relationship is in the range of $0.2 \sim 1.6 \text{ mg}/\text{L}$ with a correlation coefficient of 0.997 . The relative standard deviation is less than 10%

收稿日期:2006-12-30; 修订日期:2007-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(J0630962)

作者简介:牛俐珺(1979—),女,兰州人,硕士,应用化学专业。

* 为通讯联系人

after it is determined six times at the same time. For bromide content of 4.00 and 8.00 μg , the bromide recovery obtained are between 94% and 103%.

Key words: spectrophotometric method; micro-amount bromide; UO_3

对于某些中子吸收截面不大的一般元素,如 Br^- ,因为它对核材料的物理性质或机械强度及其它方面都会产生影响,所以,在核纯级 UO_3 生产的质量控制中,对 Br^- 的含量有严格要求。像其它阴离子一样,溴离子的分析方法一直是一个较为薄弱的研究领域。分光光度法测定微量溴离子是一种有效的方法^[1-7],但用共沉淀法从复杂体系中分离出溴离子,再用氧化剂直接氧化后,用分光光度法进行测定的研究,至今未见报道。

据文献[8-9]报道,在硫酸体系中,以钼酸铵为催化剂,溴离子可与溴酸根反应生成溴单质,游离溴可与碱性品红在叔丁醇介质中显色。据此,本工作拟研究适宜的试剂用量,为建立测定铀产品中的溴离子含量提供方法。

1 实验部分

1.1 试剂

磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯, $w \geq 99\%$,西安化学试剂厂;叔丁醇,分析纯, $w = 99\%$,天津市光复精细化工研究所;溴酸钾,分析纯, $w = 99.8\%$,上海试剂总厂第二分厂;钼酸铵,分析纯, $w > 99\%$,天津市化学试剂四厂;碱性品红,分析纯,上海试剂总厂第三分厂;1 g/L Br^- 储备液,40 mg/L Br^- 溶液,自制; UO_3 样品,中国核工业集团公司兰州核燃料厂提供。其余试剂均为分析纯,所用水为去离子水。

1.2 仪器

722S 分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;AUY220 型分析天平,感量为 0.1 mg,日本岛津仪器公司。

1.3 实验步骤

(1) 向离心管中加入溴标准溶液 0.0, 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 16.0 μg , 加入 0.3 mL 7.5 mol/L 硝酸溶液,再加入 0.5 mL 3 g/L 硝酸银溶液,用玻璃棒充分搅匀。

(2) 在不断搅拌下逐滴加入 0.3 mL 1 g/L 氯化钠溶液,充分搅拌后,用少量水洗玻璃棒后,离心分离 2 min,移去上层清液,向沉淀中加入 2.0 mL 水,充分搅拌后,离心分离,弃去水相。

(3) 向沉淀中加入 0.3 mL 3 mol/L 氢氧化

钾溶液,用玻璃棒捣碎沉淀,加入 0.15 mL(3 滴)过氧化氢溶液,搅拌后置于沸水中加热 5 min,再加入 0.1 mL(2 滴)过氧化氢溶液,充分搅拌后继续加热 5 min,取出冷却至室温,用少量水洗玻璃棒后,离心分离 2 min,将水相转入 10 mL 容量瓶中,向沉淀中加入 2 mL 200 g/L 磷酸二氢钠溶液,洗涤沉淀,充分搅拌后离心 2 min,将上层清液并入 10 mL 容量瓶中。

(4) 向装有待测液的容量瓶中分别加入 0.3 mL 30 g/L 钼酸铵溶液,1.6 mL 7 mol/L 硫酸溶液,0.3 mL 1 g/L KBrO_3 溶液,摇动使反应开始。静置 5 min 后,加入 3.0 mL 95% 叔丁醇-乙醇溶液,用水稀释至刻度,充分摇动 3 min,静置 15 min。然后用 1 cm 比色皿,以试剂空白作参比,于 574 nm 处测吸光度。以溴的质量浓度为横坐标,取 4 次吸光度的平均值为纵坐标,绘制工作曲线并示于图 1。

2 结果和讨论

2.1 实验条件的确定

2.1.1 测量波长的选择 在波长 500~600 nm 下,测量溴离子质量浓度分别为 0.6 和 0.8 mg/L 的吸光度并示于图 2。图 2 表明,在叔丁醇介质中, Br_2 在 574 nm 处有最大吸收峰,故选择 574 nm 为测量波长。

2.1.2 试剂体积的确定 当 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$ 时,改变试剂体积,按实验步骤进行试验,结果示于图 3,4,5。结果表明,试剂的最佳用量为:7.0 mol/L 硫酸 1.6 mL,60 mg/L 碱性品红 0.8 mL,1 g/L 溴酸钾 0.3 mL,30 g/L 钼酸铵 0.3 mL,95% 叔丁醇 3.0 mL,此时吸光度较大且较稳定。溴酸钾在实验中是氧化剂,由图 3 可以看出,随溴酸钾加入量的增大,吸光度有略微的减小。故本实验在保证溴酸钾过量的情况下,选择加入量为 0.3 mL。

2.1.3 稳定时间的确定 当 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$ 时,在确定试剂用量的条件下,定容后改变放置时间,测量溶液的吸光度,结果示于图 6。图 6 结果表明,在刚开始时溶液吸光度有减小趋势,当溶液放置 20~65 min 时,吸光度基本不变,故选择 20

min 作为溶液的稳定时间。

2.2 工作曲线和精密度

从图 1 看出, Br^- 质量浓度为 $0.2 \sim 1.6 \text{ mg/L}$ 时, 吸光度与其呈良好的线性关系, 其回归方程

为:

$$A = -0.012 + 0.233\rho(\text{Br}^-), r = 0.997。$$

取 $8 \mu\text{g}$ 溴离子标准溶液, 按实验方法平行测量 6 次, 所得结果的相对标准偏差为 4.2% 。

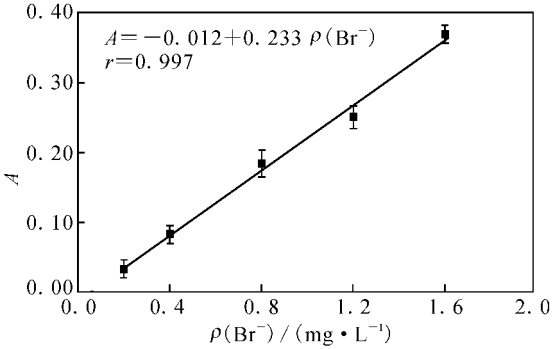


图 1 溴的工作曲线

Fig. 1 Calibration curve of Br^-

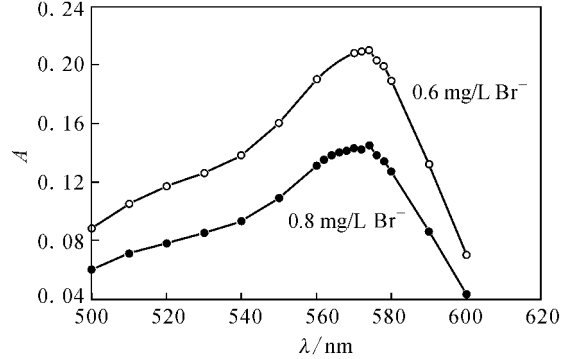


图 2 溴的吸收曲线

Fig. 2 Absorption curve of Br^-

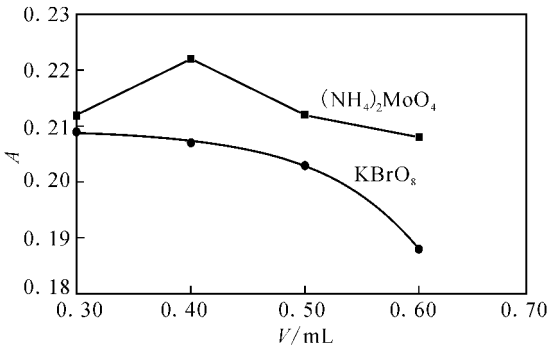


图 3 钼酸铵、溴酸钾体积对测量溴的影响

Fig. 3 Effect of volume of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ and KBrO_8 on determination of bromide
 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$

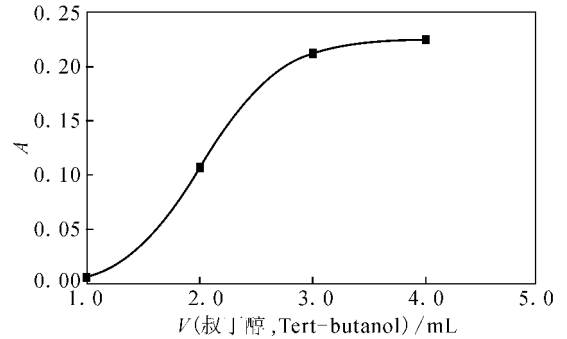


图 4 叔丁醇体积对测量溴的影响

Fig. 4 Effect of volume of tert-butanol on determination of bromide
 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$

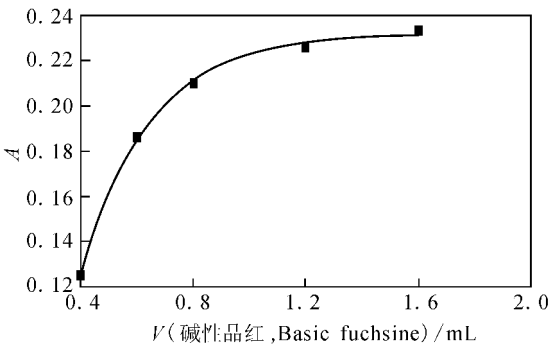


图 5 碱性品红体积对测量溴的影响

Fig. 5 Effect of volume of basic fuchsin on determination of bromide
 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$

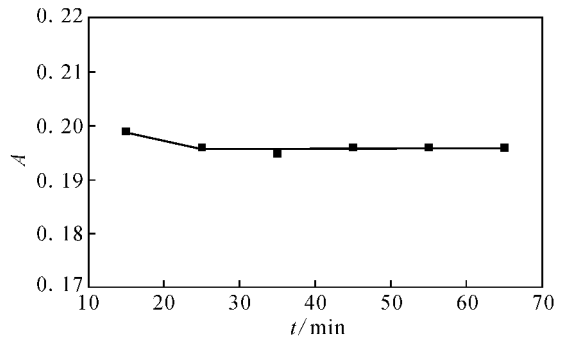


图 6 稳定时间对测量溴的影响

Fig. 6 Placed time on determination of bromide
 $m(\text{Br}^-) = 8 \mu\text{g}$

2.3 加标回收率、方法检出限、测定下限

用共沉淀法作溴离子的加标回收实验,数据列入表1。结果表明,对于4.00,8.00 μg 的溴离子,其加标回收率为94%~103%。

表1 溴离子的加标回收实验

Table 1 Recovery testing results of bromide for added standard samples

| $m(\text{Br}^-)/\mu\text{g}$ | $m(\text{Br}^-)_{\text{mea}}/\mu\text{g}$ | $y/\%$ |
|------------------------------|---|--------|
| 4.00 | 3.97 | 99.3 |
| | 3.88 | 97.0 |
| | 3.80 | 95.0 |
| | 4.10 | 102.5 |
| 8.00 | 7.97 | 99.6 |
| | 7.89 | 98.6 |
| | 7.55 | 94.4 |
| | 7.72 | 96.5 |

根据IUPAC的推荐,测定空白样品10次以上,求出空白测量值的标准偏差 σ ,将 σ 乘以3,在工作曲线上求出与 3σ 相对应的 X_b ,即为方法检出限^[10-11],即:

$$X_b = \frac{3\sigma}{r}$$

式中, r 为灵敏度,即工作曲线的斜率。空白测量值标准偏差的10倍即 $10|\sigma|$ 所对应的浓度值为测定下限。由此,求得该方法的检出限为9 $\mu\text{g}/\text{L}$,测定下限为0.13 mg/L 。

2.4 三氧化铀产品中溴的测定

(1) 称取2份三氧化铀样品,每份取1 g,准确至0.1 mg,分别置于25 mL烧杯中待用。

(2) 加0.3 mL 3 g/L硝酸银溶液,将烧杯放入冷水浴中,向烧杯中缓慢加入2 mL 7.5 mol/L硝酸溶液,待试样溶解完毕后,用滴管将溶解液转入离心管中,用1 mL左右的水分3次洗烧杯,洗液一并转入离心管中。

(3) 按照实验步骤(2)~(4)进行操作,测量样品的吸光度。

(4) 根据测量的吸光度值,在工作曲线上查得溴的质量。

(5) 按以下公式计算,三氧化铀中溴的质量分数(w)为

$$w = \frac{m}{m_1 \times 0.832}$$

式中, w 为样品中溴的质量分数, $\times 10^{-6}$; m 为从工作曲线上查得溴的质量, μg ; m_1 为试样的质量, g ; 0.832为三氧化铀换算为铀时的换算系数。

经计算,2份三氧化铀中 Br^- 的质量分数分别为 4.42×10^{-6} 和 4.76×10^{-6} ,平均为 4.59×10^{-6} 。

2.5 其它卤素的去污

由于三氧化铀生产工艺的影响,使铀产品中含有 F^- , Cl^- , Br^- 3种卤素。由于 AgF 极易溶于水,在标准状态下溶解度为1 800 g/L ,约合14.17 mol/L,用离子选择电极测量、共沉淀法分离后的体系中不含 F^- ,即 F^- 完全被除去。在本试验中,加入了一定量的 Cl^- ,与 Br^- 共同进行 AgNO_3 共沉淀。实验证明,600 μg 以下的 Cl^- 不影响 Br^- 的测定。

3 结论

建立了用共沉淀法预处理样品、分光光度法测定三氧化铀样品中的溴离子含量的方法。对测量波长、氧化剂、催化剂、显色剂、叔丁醇用量、测量时间等作了研究,最终确定了最佳试剂用量。得出以下结论:

(1) 在取样量为1.000 0 g时,测得 UO_3 样品中 Br^- 质量分数为 4.59×10^{-6} ;

(2) 本方法的检测范围是 $\rho(\text{Br}^-) = 0.2 \sim 1.6 \text{ mg}/\text{L}$,6次平行测定的相对标准偏差为4.2%,加标回收率为94%~103%;

(3) 在核工业标准^[8-9]基础上进行改进,省略了标准中将共沉淀法分离出的溴离子先用次氯酸钠氧化,再用甲酸钠破坏过量氧化剂^[8-9,12],然后用溴化钾还原测量的繁琐步骤,简化了操作,降低了人为误差,并且扩大了方法的检测范围。

参考文献:

- [1] 陈国树,冯云斌.催化动力学测定痕量溴离子[J].分析化学,1996,24(6): 741.
- [2] 齐小玲,柳畅先.过氧化氢氧化丁基罗丹明B动力学光度法测定溴离子[J].中南民族学院学报(自然科学版),1999,18(3): 60-62.
- [3] 徐春彦,高艳阳.催化光度法测定微量溴离子[J].华北工学院学报,1999,20(2): 174-176.
- [4] 刘秀娟.卤素动力学光度法研究,利用抑制效应测

- 定痕量溴离子[J]. 江西教育学院学报(自然科学), 1997, 17(3): 34-36.
- [5] 张贵珠, 刘善军, 何锡文, 等. 动力学光度法测定微量溴离子的研究(I)[J]. 分析试验室, 1993, 12(2): 4-7.
- [6] 张贵珠, 刘善军, 何锡文, 等. 动力学光度法测定微量溴离子的研究(II)[J]. 分析试验室, 1994, 13(2): 6-8.
- [7] 郑肇生, 吴和舟, 真尾姿. 卤素动力学分析法研究(II), 利用抵制效应测定溴离子[J]. 分析化学, 1992, 20(8): 954.
- [8] 尉松盛, 王宝斗, 张慧忠. EJ/T1169 天然二氧化铀中溴的测定, 分光光度法[S]. 2004.
- [9] Q/BH01J08 六氟化铀水解液中溴的分光光度法测定[S]. 2001.
- [10] 杜汉斌, 程晓东, 高志. 检出限测定下限和标准曲线最低浓度点值的区别及应用[J]. 监测分析, 2003(1): 40-41.
- [11] 郝先强. 检出限与定量测定下限[J]. 计量技术, 1994(1): 33-34.
- [12] 李俊玲, 袁存光, 唐仕明. 卤水中溴离子的快速测定方法[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(2): 26-30.