

文章编号:0253-9950(2008)02-0116-04

分光光度法测定二氧化铀中微量硝酸根

张志东¹,白洪彬¹,许君政¹,杨掌众²,汪南杰²,吴王锁^{1,*}

1. 兰州大学 放射化学与核环境研究所, 兰州 730000;

2. 兰州核燃料厂, 兰州 732820

摘要:基于硝酸根离子对靛蓝二磺酸钠(IC)的褪色反应,建立了一个简单、快速、选择性好的二氧化铀产品中硝酸根离子的测定方法。在610 nm波长处, NO_3^- 在0.20~1.00 mg/L范围内与靛蓝二磺酸钠吸光度的减小值呈线性关系,线性回归方程为 $y=0.2975x+0.0205$, $r=0.99939$,相对标准偏差(s_r)优于10%,加标回收率在93%~106%。该法可用于测定二氧化铀产品中微量 NO_3^- ,操作简单,可行性强,可以满足测定要求。

关键词:分光光度法;二氧化铀;硝酸根离子;靛蓝二磺酸钠

中图分类号:O657.32 文献标志码:A

Spectrophotometric Determination of Trace Nitrate Ion in Uranium Dioxide

ZHANG Zhi-dong¹, BAI Hong-bin¹, XU Jun-zheng¹,
YANG Zhang-zhong², WANG Nan-jie², WU Wang-suo^{1,*}

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

2. Lanzhou Nuclear Fuel Factory, Lanzhou 732820, China

Abstract: A simple, fast and selective spectrophotometric method for the determination of trace nitrate ion in uranium dioxide was developed, based on the fade of indigo carmine(IC) with nitrate ion in sulfuric acid medium. The visible absorbance is detected at a wavelenth of 610 nm. The linear calibration range is 0.20-1.00 mg/L. The linear equation and the correlation coefficient are $y=0.2975x+0.0205$ and 0.99939 respectively. The relative standard deviation is less than 10%, and the standard addition recovery of nitrate ion is 93%-106%. The method is applied to the determination of nitrate ion in uranium dioxide sample with satisfactory results.

Key words: spectrophotometry; uranium dioxide; nitrate ion; indigo carmine

在铀的生产工艺中,所用介质几乎全是硝酸体系,在二氧化铀产品中含有杂质硝酸根离子不可避免,其含量将成为检测二氧化铀产品的一个重要指标。在核纯级二氧化铀生产的质量控制中, NO_3^- 的含量也是有严格要求的。近几年来,

用于测定硝酸根离子的方法很多,但多用于地表水或蔬菜中硝酸根的测定^[1-2],用于测定铀氧化物中硝酸根的报道很少。测定硝酸根离子的方法主要有分光光度法^[3-6]、紫外分光光度法^[7-8]、氧化还原法^[9-12]和离子色谱法^[13-14]等,其中分光光度

收稿日期:2007-01-19;修订日期:2007-05-08

基金项目:国家自然科学基金人才培养资助基金(J0630962)

作者简介:张志东(1980—),男,河南安阳人,硕士研究生,化学工艺专业

* 通讯联系人

法操作简单,可行性强。本工作拟采用分光光度法测定二氧化铀中硝酸根离子的含量,探讨波长、反应时间和试剂用量对测定结果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

721E 型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司产品,比色皿,10 mm。

0.10 g/L 硝酸根贮备液:硝酸钾于 110~120 °C 干燥至恒重,准确称取 0.163 0 g,再溶于水,转移至 1 L 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

10 mg/L 硝酸根标准溶液:准确吸取 10 mL 硝酸根贮备液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

100 g/L 氯化钠溶液,天津市光复精细化工研究所;1.0 mmol/L 靛蓝二磺酸钠溶液(IC),北京化学试剂公司产品;98% 浓硫酸,白银良友化学试剂有限公司;UO₂ 试剂,兰州铀浓缩厂提供。

本实验所用试剂,若无特殊说明,均为分析纯;水均为去离子水。

1.2 实验方法

在 25 mL 容量瓶中加入待测溶液,然后依次加入 100 g/L NaCl 溶液和 1.0 mmol/L 靛蓝二磺酸钠溶液,在摇动下加入 98% 的浓硫酸,用去离子水稀释至刻度,冷却至室温,摇匀,20 min 后在 610 nm 波长处用 10 mm 比色皿以水作参比,测量反应后的吸光度(A)和试剂空白的吸光度(A₀),计算吸光度的减少值(ΔA): $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果和讨论

2.1 反应条件的优化

2.1.1 测定波长的确定 不同波长下靛蓝二磺酸钠与 NO₃⁻ 反应产物的吸收光谱图示于图 1。由图 1 可看出,当波长(λ)为 610 nm 时,吸光度的减少值(ΔA)最大,故选用 610 nm 为测定波长。

2.1.2 反应时间的确定 ΔA 随反应时间(t)的变化曲线示于图 2。由图 2 可看出,ΔA 在 3 h 内变化不大,说明反应体系至少稳定 3 h,本实验选择反应 20 min 后测定 ΔA。

2.1.3 试剂用量的确定 当 NO₃⁻ 为 1.00 mg/L 时,靛蓝二磺酸钠溶液、氯化钠溶液、浓硫酸的体积对 ΔA 的影响示于图 3, 4, 5。由图 3, 4, 5 可看到,当加入靛蓝二磺酸钠溶液的体积在 0.40~1.40 mL, NaCl 溶液体积在 0.80~1.80

mL, 浓硫酸体积在 5.00~8.00 mL 时,ΔA 基本保持不变,因此采用靛蓝二磺酸钠溶液体积(V(IC))为 1.00 mL, NaCl 溶液体积(V(NaCl))为 1.00 mL, 浓硫酸体积(V(H₂SO₄))为 5.00 mL。

2.2 标准曲线的绘制

在实验选定条件下,改变硝酸根离子的质量浓度,按 1.2 节的方法进行实验并绘制标准曲线示于图 6。由图 6 可知,在 0.20~1.00 mg/L 时,

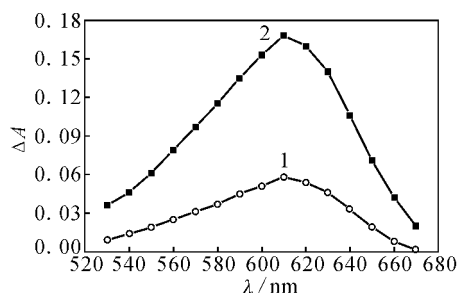


图 1 ΔA 随测定波长的变化

Fig. 1 Relationship of ΔA

at different wavelength by NO₃⁻

$\rho(\text{NO}_3^-)$, mg/L: 1—0.40, 2—0.80

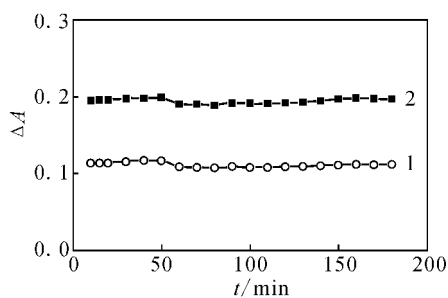


图 2 反应时间对 ΔA 的影响

Fig. 2 Effect of the reaction time on ΔA

$\rho(\text{NO}_3^-)$, mg/L: 1—0.40, 2—0.80

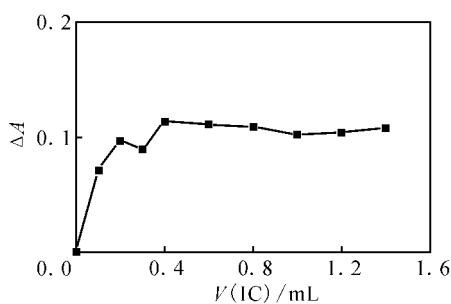
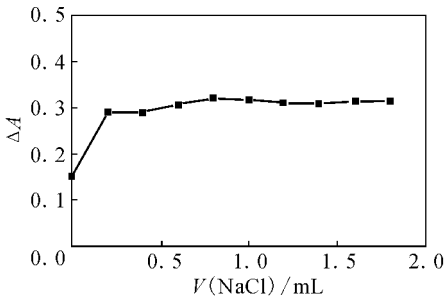
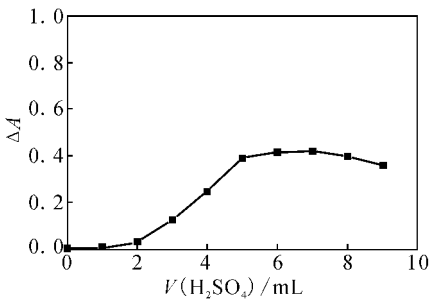
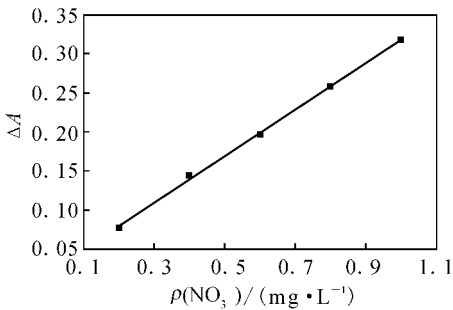


图 3 靛蓝二磺酸钠溶液体积对 ΔA 的影响

Fig. 3 Effect of the volume of IC on ΔA

图 4 氯化钠溶液体积对 ΔA 的影响Fig. 4 Effect of the volume of NaCl on ΔA 图 5 浓硫酸的体积对 ΔA 的影响Fig. 5 Effect of the volume of H_2SO_4 on ΔA 图 6 NO_3^- 的标准曲线Fig. 6 Standard working curves of NO_3^-

NO_3^- 的质量浓度与 ΔA 呈线性关系,线性方程为 $y=0.2975x+0.0205$,相关系数 $r=0.99939$,则 $\rho(NO_3^-)$ 可由式(1)得到:

$$\rho(NO_3^-) = \frac{\Delta A - 0.0205}{0.2975} \quad (1)$$

2.3 干扰离子的影响

由于该方法是研究 UO_2 产品中 NO_3^- ,所以常见的 K^+ , Na^+ 等阳离子对测定基本不产生干扰,干扰主要来自于 Br^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} 等阴离子,而产品中这些阴离子的含量又是微量的。当相对标准偏差优于 10% 时, Br^- , F^- , Cl^- 和

SO_4^{2-} 的存在对测定结果不产生干扰。

2.4 二氧化铀中硝酸根的测定

称取约 0.1000 g UO_2 ,用 8 mol/L 硫酸溶液溶解,加入 25 mL 容量瓶中,按 1.2 节方法测定,由式(1)计算硝酸根离子的质量浓度,结果列入表 1。样品中硝酸根的质量分数由式(2)计算:

$$\omega = \frac{\rho(NO_3^-) \times 0.025}{m} \quad (2)$$

式中: ω 为样品中 NO_3^- 的质量分数,%; $\rho(NO_3^-)$ 为由式(1)计算得到的 NO_3^- 的质量浓度,mg/L; m 为样品的质量, g; 0.025 为容量瓶体积, L。

由表 1 结果可知,5 次测定 NO_3^- 的平均质量分数为 0.0128%,相对标准偏差为 4.1%。

表 1 二氧化铀中硝酸根的测定结果

Table 1 Determination results of nitrate ion in uranium dioxide

m/g	$\rho(NO_3^-)/(mg \cdot L^{-1})$	$\omega/\%$	$\bar{\omega}/\%$	$s_r/\%$
0.1006	0.4892	0.0122		
0.1009	0.5092	0.0126		
0.1008	0.5260	0.0130	0.0128	4.1
0.1004	0.5464	0.0136		
0.1001	0.5128	0.0128		

注(Note): $n=5$

2.5 加标回收率的测定

称取约 0.1000 g UO_2 于小烧杯中,再加入 10 mg/L 硝酸根标准溶液 1.00 mL,用 8 mol/L 硫酸溶液溶解,加入 25 mL 容量瓶中,按 1.2 节方法进行测定,测定结果列入表 2。由表 2 可看出,对 10 μg NO_3^- 加标回收,加标回收率(R)为 93%~106%,相对标准偏差(s_r)为 4.2%。

表 2 NO_3^- 加标回收率的测定Table 2 Recovery of standard addition in determination of nitrate ion in UO_2

$m(NO_3^-)_{rec}/\mu g$	$s_r/\%$	$R/\%$
9.88		98.8
10.30		103.0
9.63		96.3
9.80	4.2	98.0
10.62		106.0
9.38		93.8
9.95		99.5
10.45		105.0
(10.00)		

注(Note): $m(NO_3^-)_{add}=10 \mu g$, $n=8$,括号中数值为平均值(The data in parentheses is the average)

3 结 论

采用分光光度法测定微量硝酸根离子,讨论了波长、反应时间以及试剂用量对测定结果的影响,建立了一种测定二氧化铀产品中微量硝酸根离子的方法:当称取约 0.100 0 g UO_2 时,5 次测定 NO_3^- 的平均质量分数为 0.012 8%,相对标准偏差为 4.1%;8 次平行加标测定的相对标准偏差为 4.2%,加标回收率为 93%~106%。该方法操作简单,可行性强,可以满足二氧化铀产品中微量硝酸根离子的测定要求。

参考文献:

- [1] 张利明,陶冠红. 顺序注射分光光度法同时测定环境水样中硝酸根和亚硝酸根[J]. 光谱实验室,2005, 22(6): 1 179-1 184.
- [2] 何龙飞. 离子色谱法测定蔬菜中硝酸盐含量的方法初探[J]. 中国环境监测,2006, 22(5): 40-42.
- [3] 李国斌,杨亚玲,杨万明,等. 黄磷中硝酸根测定方法研究[J]. 云南化工,2000, 27(2): 37-38.
- [4] 王泽晏,路庆祥. 钼酸盐中硝酸根的测定[J]. 中国钼业,2002, 26(5): 37-39.
- [5] Abbas M N, Mostafa G A. Determination of Traces of Nitrite and Nitrate in Water by Solid Phase Spectrophotometry[J]. Anal Chim Acta, 2000, 410: 185-192.
- [6] Suvardhan K, Suresh Kumar K, Hari babu S, et al. Simultaneous Flow-Through Determination of Nitrites, Nitrates and Their Mixtures in Environmental and Biological Samples Using Spectrophotometry[J]. Talanta, 2005, 66: 505-512.
- [7] 关辉,倪美珍,沈鸿澧,等. GB 6912.1-86 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 硝酸盐紫外光度法[S]. 北京:中国标准出版社,1986: 697-698.
- [8] HG/T 3516-1999 eqv ISO 7890-1 工业循环冷却水中硝酸盐的测定 2,6-二甲基苯酚分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,1986: 613-616.
- [9] Rossi L I, Martin S E. Possible Role of Nitrate/Nitrate Redox Cycles in Catalytic and Selective Sulf-oxidation Reaction Metallic Nitrates and Bromides as Redox Mediators; a Comparative Study[J]. Appl Catal A-Gen, 2003, 250: 271-278.
- [10] Detlef Klueber H, Conrad R. Effect of Nitrite, NO and N_2O on Methanogenesis and Other Redox Processes in Anoxic Rice Field Soil [J]. Fems Microbiology, 1998, 25: 301-318.
- [11] 王永山,刘占广,孙会芳,等. 海水提取硝酸钾中硝酸根的测定[J]. 海湖盐与化工,33(6): 31-32.
- [12] GB 10304.5-88 阴极碳酸盐中硝酸根的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1988: 304-305.
- [13] Niedzielski P, Kurzyca I, Siepak J. A New Tool for Inorganic Nitrogen Speciation Study: Simultaneous Determination of Ammonium Ion, Nitrite and Nitrate by Ion Chromatography With Post-Column Ammonium Derivatization by Nessler Reagent and Diode-Array Detection in Rain Water Samples[J]. Anal Chim Acta, 2006, 577: 220-224.
- [14] Kazuaki I, Takayama Y, Makabe N, et al. Ion Chromatography for Determination of Nitrite and Nitrate in Seawater Using Monolithic ODS Columns [J]. J Chromatogr A, 2005, 1 083: 63-67.