

D001 树脂分离-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定 UO_3 中硫元素

姜海英¹ 王永柱²

(1 北京国原新技术有限公司, 北京 102431; 2 中国劳动关系学院, 北京 100048)

摘 要 采用 D001 阳离子交换树脂对 UO_3 样品中的阴、阳离子进行分离, 用亚沸水平衡色谱柱并进行溶液淋洗, 建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 UO_3 样品中硫元素的分析方法。在选定的实验条件下测定硫元素的检出限为 $0.24 \mu\text{g/mL}$, 加标回收率在 $91.5\% \sim 98.5\%$, 相对标准偏差分别为 3.1% 和 3.2% 。方法简便、快捷, 准确度高, 适用于 UO_3 中硫元素含量的测定。

关键词 ICP-OES; D001 树脂; UO_3 ; 硫

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2019)01-0043-04

Determination of Sulfur in Uranium Trioxide by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry(ICP-OES) with D001 Cation Exchange Resin Separation

JIANG Haiying¹, WANG Yongzhu²

(1. Beijing Guoyuan New Technology Co., LTD., Beijing 102431, China;

2. China University of Labor Relations, Beijing 100048, China)

Abstract A method for the determination of sulfur in uranium trioxide (UO_3) was established. The negative and positive ions in UO_3 samples were separated by D001 cation exchange resin, The subboiling water was used to balance chromatographic column and rinse. The content of sulfur elements was determined by ICP-OES. Under the experimental conditions, the detection limit of sulfur element was $0.24 \mu\text{g/mL}$, the recovery rate was between $91.5\% - 98.5\%$, and the relative standard deviations of detection results were 3.1% and 3.2% respective. The method is simple, rapid, and accurate. It is suitable for the determination of sulfur in UO_3 .

Keywords inductively coupled plasma emission spectrometry; D001 cation exchange resin; UO_3 ; sulfur

收稿日期: 2018-08-08 修回日期: 2018-12-13

基金项目: 中央高校基本业务费专项基金(2018100102)

作者简介: 姜海英, 女, 工程师, 主要从事工业、职业卫生分析研究。E-mail: jhy1027@163.com

本文引用格式: 姜海英, 王永柱. D001 树脂分离-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 UO_3 中硫元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 43-46.

JIANG Haiying, WANG Yongzhu. Determination of Sulfur in Uranium Trioxide by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry(ICP-OES) with D001 Cation Exchange Resin Separation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 43-46.

前言

固体样品中硫的分离方法有高温燃烧热解、湿法消解等,测定方法有红外吸收法、电导法、硫酸钡比浊法、原子吸收光谱法、离子色谱法等^[1-4]。三氧化铀是一种重要的生产浓缩铀化合物中间产品,其杂质元素含量是重要的质量控制指标。三氧化铀中杂质元素的测定通常采用的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、离子色谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法等^[5]。将 D001 阳离子交换树脂用于 UO_3 样品阴阳离子分离,通过实验测定,建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定硫元素的准确度、精密度、回收率、检出限。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备与试剂

Avio 200 ICP-OES 光谱仪(美国 PE 公司),分析天平(分度值 0.000 01 g,梅特勒公司),石墨电炉(1 000 W,可调温),MILLI-Q 高纯制水仪,石英玻璃分离柱(内径 8 mm,床高 155 mm),氩气(含量大于 99.99%),

盐酸溶液(优级纯)。

硫标准储备溶液(1.00 mg/mL):中国计量科学研究院生产的标准溶液。

未知硫含量的三氧化铀样品(某公司提供)。

1.2 实验方法

称取 0.300 40 g 三氧化铀样品于 20 mL 聚四氟乙烯坩锅中,沿坩锅壁滴加 2 mL 盐酸溶液(2.5 mol/L),在石墨电炉上加热溶解(温度控制在 120 ℃),蒸至近干,加入 1 mL 亚沸蒸馏水上柱,用亚沸蒸馏水数次冲洗坩锅,并入分离柱中,用亚沸蒸馏水淋洗分离柱,弃去流出液 1 mL,再接 10 mL 作为样品,摇匀后进行 ICP-OES 硫含量的测定。

1.3 样品分析步骤

1.3.1 色谱分离柱的装填

将 D001 强酸性阳离子交换树脂用蒸馏水浸泡 1~2 d 后,用酒精洗至无油状物后用盐酸溶液(6 mol/L)浸泡 1 d,湿法装入玻璃色谱柱,柱子上部和下部以聚四氟乙烯丝填装。萃取色谱柱装填好后应无间隙、无断层和气泡,用中性亚沸水淋洗柱子,再用盐酸(6 mol/L)淋洗备用。

1.3.2 样品制备

称取三氧化铀样品 0.300 40 g(精确至 0.10 mg),置于聚四氟乙烯坩锅中。取 2 mL 盐酸溶液(2.5 mol/L)加

入聚四氟乙烯坩锅中,在石墨电炉上加热溶解(温度控制在 120 ℃),并浓缩至近干。

将样品趁热转入用亚沸水平衡好的色谱分离柱内进行分离,用亚沸水洗涤坩锅 2~3 次,并将洗涤液一并转入色谱分离柱。以 8 mL 亚沸蒸馏水分数次淋洗分离柱,弃去前 1 mL 淋洗液,收集后 8 mL 流出液定容于 10 mL 容量瓶中。随同做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 淋洗条件选择

分别进行了 0、0.01、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0 mol/L 盐酸作为淋洗剂实验,实验结果表明,采用 D001 强酸性阳离子交换树脂进行阴阳离子的分离,最佳淋洗剂为 0.01 mol/L 盐酸溶液至中性的亚沸水溶液,实验采用中性的亚沸水溶液作为阴离子的淋洗液。

2.2 色谱柱的吸附能力和铀的解吸条件选择

按照实验方法分别取(100~600) mg 的铀,加入色谱分离柱进行分离,并用中性亚沸水溶液进行淋洗,收集 10 mL 淋洗液于容量瓶中,以 ICP-OES 法测定样品中的铀浓度。

实验结果表明,在中性介质下,当称样量为铀含量小于 0.4 g 时,经 D001 阳离子交换树脂分离后的杂质流出液中残留的铀含量低于 20 μg ,不会影响硫元素的 ICP-AES 法测定。

吸附在色谱柱上的铀元素,采用盐酸(6 mol/L)进行淋洗,实验结果表明,吸附在色谱柱上的铀用约 40 mL 盐酸(6 mol/L)可将其淋洗下来。

2.3 淋洗曲线

按样品处理步骤将样品进行分离,酸洗涤石英坩锅 2~3 次,并将洗涤液一并转入色谱分离柱。弃去前 1 mL 淋洗液,以 10 mL 亚沸蒸馏水分 10 次淋洗分离柱,每 1 mL 淋洗液接至 1 个 10 mL 容量瓶中,并用亚沸水定容至 10 mL,将所得溶液进行硫含量的 ICP-OES 法测定,绘制每毫升淋洗液中硫含量的柱状曲线图,如图 1 所示。

由图 1 可知,对于硫元素的淋洗,接 10 mL 淋洗液可将硫元素收集完全,即对于三氧化铀样品阴阳离子的分离接 10 mL 淋洗液,通过对淋洗液中铁元素的测定可得到,对于常见金属元素,收集的淋洗液中的杂质金属离子的含量在本底水平。

2.4 仪器工作条件

仪器发生器功率 1 500 W,等离子体气流量 8 L/min,辅助气流量 0.20 L/min,雾化气流量

0.7 L/min,样品提升量 1.0 mL/min。

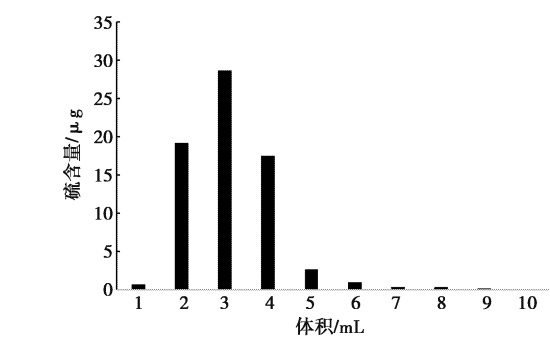


图 1 硫元素淋洗曲线
Figure 1 Sulfur rinsing curve.

2.5 样品测定

按照仪器工作条件及元素分析线调节仪器,待仪器稳定后,将标准溶液按照浓度由低到 high 在 ICP-OES 仪上进样,由仪器自动进行元素硫的标准曲线绘制。待标准曲线绘制完成后,用蒸馏水清洗进样管道 1 min,将样品溶液及试剂空白样品在 ICP-OES 仪上进行测定。样品测定完成后,求出杂质元素硫的含量。

2.6 分析结果计算

按 0.300 40 g UO₃ 进行取样,样品中杂质元素含量按照公式(1)计算其结果:

$$X = \frac{286(C_x - C_0) \cdot V}{m \cdot 238}$$
 (1)

式中:

X—样品中硫元素含量,μg/gU;

C_x—淋洗液中硫元素含量测定值,μg/mL;

C₀—试剂空白淋洗液中硫元素含量测定值,μg/mL;

V—待测杂质元素定容体积(V = 10 mL),mL;

m—三氧化铀称样质量(m=0.300 40 g)。

2.7 工作曲线绘制

按样品测定方法进样,选择合适的元素谱线,进行元素硫的标准曲线绘制。实验中经过谱线扫描,确认实验条件下测定硫元素的灵敏谱线为 181.975 nm。在 181.975 nm 谱线下绘制硫元素的工作曲线,工作曲线的线性范围为 0.24 ~ 10 μg/mL。

2.8 加标回收实验

对现有 UO₃ 样品进行加标回收实验,得到所测样品的加标回收率在 91.5% ~ 98.5%,如表 1 所示。

2.9 精密度实验

对现有 UO₃ 加标回收样品进行精密度测定,得到的加标回收样品的精密度分别为 3.1% 和 3.2% (表 2)。

表 1 加标回收实验结果

Table 1 The experimental results of standard samples recovery test				
称样量/g	样品中 S 含量/μg	加入 S 标准含量/μg	测得加标样品中 S 含量/μg	回收率/%
0.100 0	8.46	13.33	20.04	92.0
0.100 0	8.46	13.33	21.46	98.5
0.300 4	23.62	33.33	52.09	91.5
0.300 4	23.62	33.33	53.66	94.2
0.300 4	23.62	66.67	87.67	97.1
0.300 4	23.62	66.67	85.45	94.6

2.10 检出限测定

在实验条件下,测定 11 个试剂空白样品中硫元素含量,3 倍标准偏差为方法检出限,5 倍标准偏差为方法定量限,实验结果见表 3。

由表 3 数据可得,采用 D001 树脂分离 UO₃ 样品中阳离子,用 ICP-AES 法测定硫元素的含量,方法检出限为 0.24 μg/mL,检出浓度为 9.60 μg/gU。

3 结论

采用选择性好的 D001 阳离子交换树脂,利用

色谱分离技术,在中性介质中,可进行金属阳离子元素与阴离子元素的分离,得到的阴离子的淋洗液可充分收集,收集好的试液可以进一步进行其他阴离子含量的定性、定量测定,如 NO₃⁻、SO₄²⁻ 等阴离子的离子色谱法测定、硫元素的 ICP-AES 法测定等。实验中采用 ICP-OES 法测定硫元素的检出限为 0.24 μg/mL,加标回收率在 91.5% ~ 98.5%,精密度分别为 3.1% 和 3.2%。方法操作简便,准确度高,可以用于 UO₃ 样品中硫元素的测定;经条件优化,有望推广应用至其它铀氧化物中硫元素的测定。

表 2 加标样品精密度测定实验结果

Table 2 The experimental results of precision measurement of samples

称样量/g	样品中 S 含量/ μg	加入 S 标准含量/ μg	加标样品中 S 含量/ μg	回收率/%	RSD 相对标准偏差/%
0.100 0	8.46	13.33	20.04	92.0	3.1
0.100 0	8.46	13.33	21.46	98.5	
0.100 0	8.46	13.33	21.05	96.6	
0.100 0	8.46	13.33	20.32	93.3	
0.100 0	8.46	13.33	21.34	97.9	
0.100 0	8.46	13.33	20.09	92.2	
0.300 4	23.62	33.33	51.09	89.7	3.2
0.300 4	23.62	33.33	53.26	93.5	
0.300 4	23.62	33.33	55.37	97.2	
0.300 4	23.62	33.33	55.41	97.3	
0.300 4	23.62	33.33	52.45	92.1	
0.300 4	23.62	33.33	53.96	94.8	

表 3 样品空白测定实验结果

Table 3 Test results of blank samples($n=11$)

$/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$

测定值						标准偏差	检出限	定量限
0.044	0.088	0.085	0.094	−0.09	0.053	0.08	0.24	0.40
−0.073	0.061	0.124	−0.072	−0.028				

参考文献

[1]邵晓东,刘养勤,李瑛,等.钢铁中硫的测定方法研究进展[J].理化检验—化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis),2010,46(7):855-860.

[2]吕新明.高频燃烧-红外吸收法同时测定铬矿石中碳和硫含量的研究[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of

Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(3):19-22.

[3]杨开放,黎莉,郭卿.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法在非金属元素测定中的应用[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2016,6(4):15-19.

[4]匡华成.土壤中易解析硫化物的解析条件研究[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(4):34-38.

[5]董灵英.铀的分析化学[M].北京:原子能出版社,1982.