

LM doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.02.004

分光光度法测定三氧化铀中的硫酸根

王永柱¹ 姜海英²

(1 中国劳动关系学院, 北京 100048;

2 北京国原新技术有限公司, 北京 102413)

摘要 采用 TBP-萃淋树脂吸附三氧化铀样品中的铀, 硫酸根与铬酸钡进行交换反应后, 直接比色法测定硫酸根的含量。实验中研究了三氧化铀样品中硫酸根含量测定的样品制备、分离、反应酸度, 煮沸时间, 铬酸钡用量等影响因素。优化条件下, 采用硝酸(5 mol/L)淋洗、1 mL HCl 溶液(2.5 mol/L)调节溶液中酸浓度、使用 2 mL BaCrO₄ 进行交换反应、煮沸 3min, 得到方法相对标准偏差小于 10%, 加标回收率为 92.9%~110%。实验结果表明, 直接显色的测定方法灵敏、快速、准确度高。方法测定条件易于获得, 适于推广应用。

关键词 三氧化铀; 硫酸根; 分光光度法

中图分类号: O657.32; TH744.12

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)02-0012-04

Determination of Sulfate in Uranium Trioxide by Spectrophotometry

WANG Yongzhu¹, JIANG Haiying²

(1. China University of Labor Relations, Beijing 100048, China;

2. Beijing Guoyuan New Technology Co., Ltd., Beijing 102413, China)

Abstract The uranium in uranium trioxide sample was adsorbed by TBP resin, after the sulfate was exchanged with barium chromate, the content of sulfate was determined directly by colorimetry. The influence factors on the determination of sulfate in uranium trioxide were studied, including the preparation, separation, reaction acidity, boiling time and the amount of barium chromate. Under the optimal conditions, rinsed by 5 mol/L nitric acid, adjust solution acidity by 1 mL 2.5 mol/L HCl solution, exchanged reaction by 2 mL BaCrO₄ and boiled 3 minutes. The relative standard deviation of the method was less than 10%, and the standard recovery was 92.9%—110%. Experimental results show that the method is sensitive, rapid and accurate. The determination conditions are easy to obtain, and the method is suitable for promotion application.

Keywords uranium trioxide; sulfate; spectrophotometry

收稿日期: 2018-11-27 修回日期: 2018-12-8

基金项目: 中央高校基本业务费专项基金(17ZY003)

作者简介: 王永柱, 男, 讲师。主要从事安全工程、职业卫生检测与评价研究。E-mail: wangyongzhu@culr.edu.cn

本文引用格式: 王永柱, 姜海英. 分光光度法测定三氧化铀中的硫酸根[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 12-15.

WANG Yongzhu, JIANG Haiying. Determination of Sulfate in Uranium Trioxide by Spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 12-15.

前言

硫酸根含量的测定是三氧化铀中杂质测定的主要分析项目之一。关于微量硫酸根的测定,前人曾做了很多工作,建立了许多方法。如硫酸根离子从难溶铬酸钡中置换出等当量的铬酸根离子直接比色的方法^[1],或由碘酸钡置换出碘酸根,兰色的淀粉-碘络合物比色的方法等^[2]。这些方法在操作程序、线性范围、灵敏度、准确度等方面都有所不同。对于高放废液中硫酸根的测定有硫酸钡沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[3-4]及离子色谱法^[5-6]。铀矿石菌浸液中硫酸根测定采用分光光度法^[7]。而对三氧化铀中硫酸根的测定却未见报道,本实验尝试用 TBP-萃淋树脂吸附已经溶解的三氧化铀样品中的铀后,硫酸根与铬酸钡进行交换反应,直接比色测定硫酸根的含量。实验结果表明,直接显色的测定方法显色较为灵敏,准确度较高。

1 实验部分

1.1 实验原理

在酸性溶液中,铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀,并释放出铬酸根离子,溶液反应后多余的铬酸钡和硫酸钡沉淀仍是沉淀状态,经过滤除去沉淀,在碱性条件下,铬酸根离子呈现黄色,直接测定其吸光度可得硫酸根的含量。

实验中以硝酸(2.5 mol/L)溶解三氧化铀后,溶液中的铀被固定相 TBP-萃淋树脂所吸附,而其它杂质元素及硫酸根离子则被硝酸(5 mol/L)淋洗下来,接淋洗液将其蒸至近干赶酸后加 2 mL 蒸馏水,进行硫酸根的分光光度法测定。

1.2 仪器及主要试剂

723 型分光光度计,3 cm 比色皿;电热板,带调压器(1 kW),可控温。

TBP-萃淋树脂(粒径为 120~180 μm),色层分离柱的材质为石英玻璃。

铬酸钡悬浊液:称取 12.5 g 铬酸钡,加 HCl (1 mol/L)溶解后,转入 500 mL 容量瓶中,用 HCl (1 mol/L)稀释至刻度,摇匀(尚有部分未溶,用时摇匀后再取)。

硫酸根标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):购自标准物质研究中心,用时逐级稀释成绘制标准曲线用的标准工作溶液。

碳酸钠溶液(50 g/L)、浓硝酸(分析纯)、浓盐酸

(分析纯)、硝酸溶液(2.5 mol/L)、硝酸溶液(5 mol/L)、盐酸溶液(1 mol/L)、盐酸溶液(2.5 mol/L)、氨水(1+1),实验用水除特殊说明外均为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 分离柱的制备

将 TBP-萃淋树脂用水浸泡 24 h 后湿法装柱,每个柱子树脂装填量约 2 g(树脂装柱后应无间隙、无气泡),柱床高度 20 cm,以 20 mL 碳酸钠溶液淋洗柱子,再以水洗至中性,备用。色层分离柱的材质为石英玻璃。

1.3.2 样品处理

准确称取 0.30 g(精确至 0.1 mg)三氧化铀固体样品置于 25 mL 玻璃烧杯中,加入 2 mL 硝酸(2.5 mol/L),置于电热板 70~80 $^{\circ}\text{C}$ (240 V)上加热溶解,蒸发至近干后稍冷,加 1 mL 蒸馏水取下冷却至室温,以备制样。

1.3.3 样品分离与制备

将装填好的色层分离柱先用 10 mL 蒸馏水平衡 5 次(每次用量 2 mL),再用 5 mol/L 硝酸平衡 5 次(每次用量 2 mL),将处理好的样品溶解后上柱分离。以硝酸(5 mol/L)淋洗,弃去前 1 mL 淋洗液,再接淋洗液 6 mL 于 25 mL 烧杯中,将收集的淋洗液蒸至近干后加 2 mL 蒸馏水待测。样品分离完成后,色层分离柱用蒸馏水淋洗铀,直至铀洗脱后柱子呈中性,备用。

1.3.4 样品测量(硫酸根含量的测定)

将分离制备好的样品完全转移至 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 35 mL,向其中加入 1 mL 盐酸溶液(2.5 mol/L),再加入 2 mL 铬酸钡悬浊液,煮沸 3 min。

取下锥形瓶冷却后逐滴加入氨水(1+1)至溶液呈柠檬黄色,再多加两滴。在锥形漏斗上用双层滤纸过滤,滤液收集至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至标线。以不加硫酸根标准的空白试剂作参比,在 370 nm 波长,用 3 cm 比色皿测定吸光度。

1.4 标准曲线绘制

取 7 个锥形瓶,分别加入 0(试剂空白)、1、2、3、4、5、6 mL 硫酸根标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$),加蒸馏水至 35 mL,加入 1 mL 盐酸溶液(2.5 mol/L),再加入 2 mL 铬酸钡悬浊液,煮沸 3 min。以下按样品测定方法进行操作,以试剂空白作参比进行吸光度的测定,根据测得的值绘制吸光度-浓度曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

吸取硫酸根 (SO_4^{2-}) 标准溶液 ($100\text{ }\mu\text{g/mL}$) 于 3 mL 比色管中,按照实验方法操作,显色后分别在不同波长下测定吸光度,吸收曲线随着硫酸根的增加而上移,但形状基本不变,直接显色的铬酸钡离子溶液的最大吸收波长为 370 nm,结果如图 1 所示。

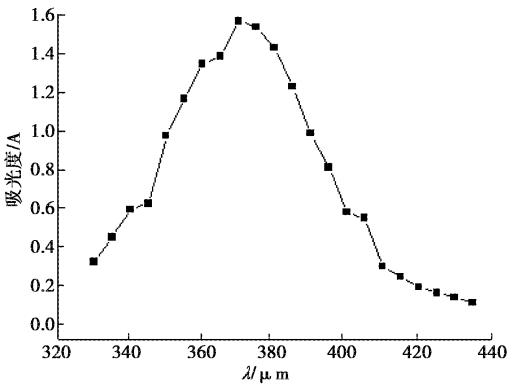


图 1 吸收曲线图
Figure 1 Absorption curve.

2.2 实验条件的确定

2.2.1 反应酸度的影响

按实验方法,准确移取 2 mL 标准溶液若干份于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 35 mL,各加入 HCl 溶液 (2.5 mol/L) 0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0 mL,加入 2.0 mL 铬酸钡悬浊液,煮沸 3 min,以下按样品测定方法进行操作。以空白试剂作参比测其吸光度,结果如表 1。

表 1 反应酸度条件实验

Table 1 Condition experiment results of reaction acidity								
HCl/mL	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	
ΔA	0.192	0.266	0.302	0.304	0.310	0.302	0.305	

由表 1 可见, HCl (2.5 mol/L) 用量在 1.0~2.0 mL 时,测定结果趋于稳定,实验中采用加入 1 mL HCl 溶液 (2.5 mol/L)。

2.2.2 铬酸钡用量的确定

准确移取 2 mL SO_4^{2-} 标准溶液若干份于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 35 mL,加入 1 mL HCl 溶液

(2.5 mol/L),各加入铬酸钡悬浊液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL,煮沸 3 min,以下按样品测定方法进行操作。以空白试剂作参比测其吸光度,结果见表 2。

表 2 BaCrO_4 用量条件实验

Table 2 Conditions experiments of the dosage of BaCrO_4					
BaCrO_4/mL	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
ΔA	0.206	0.247	0.308	0.300	0.316

由表 2 可见, BaCrO_4 的用量在 1.5~2.5 mL 均可,吸光度趋于稳定,实验选用 BaCrO_4 的用量为 2 mL。

2.2.3 煮沸时间的确定

准确移取 2 mL SO_4^{2-} 标准溶液若干份于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 35 mL,加入 1 mL HCl 溶液 (2.5 mol/L),各加入 2.0 mL 铬酸钡悬浊液,煮沸 3 min,按照样品测定方法确定煮沸时间对该反应的影响。以试剂空白作参比测其吸光度,测定结果见表 3。

表 3 煮沸时间条件实验

Table 3 Conditions experiments for boiling time					
时间/min	1	3	5	7	9
ΔA	0.249	0.310	0.306	0.316	0.294

由表 3 可见,煮沸时间在 3 min 以上时,吸光度相对稳定,实验选择煮沸时间 3 min。

2.3 标准曲线的绘制

按照实验方法绘制标准曲线,得到结果如图 2 所示。

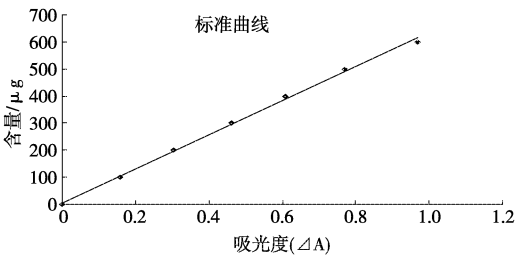


图 2 标准曲线图
Figure 2 Standard curve.

2.4 样品的测定

对 UO_3 样品进行 6 次测定,得到样品测定的相对标准偏差小于 10 %。结果如表 4 所示。

表 4 样品精密度测定

Table 4 Determination of sample precision($n=6$)

称样量/g		吸光度 ΔA					分析结果/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)					平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	
0.100 0	0.089	0.096	0.097	0.098	0.101	0.109	635	678	684	690	701	758	691	4.9

2.5 加标回收实验

样品的加标回收率在 92.9%~110%,如表 5 所示。

对现有 UO_3 样品进行加标回收实验,得到所测

表 5 加标回收实验

Table 5 Experiments of recovery rate

称样量/g	测得样品中 SO_4^{2-} 含量/ μg	加入标准 SO_4^{2-} / μg	计算样品中 SO_4^{2-} / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/%
0.100 0	69.6	100	172.5	103
0.100 0	69.6	200	276.6	104
0.100 0	69.6	100	178.9	109
0.100 0	69.6	100	180.0	110
0.200 0	126.04	100	218.9	92.9
0.200 0	126.04	200	314.8	94.4

2.6 结果计算

硫酸根的含量按公式(1)计算:

$$W = \frac{m_1}{m_2} \tag{1}$$

式中:

W —样品中硫酸根含量, $\mu\text{g/g}$;

m_1 —根据标准曲线计算出的样品中的硫酸根离子含量, μg ;

m_2 —三氧化铀样品的称样质量,g。

分光光度法(试行):HJ/T 342-2007 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[2]马秀卿,宜春生,贾晓红. 用分光光度法间接测定微量硫酸根的研究[J]. 太原工业大学学报(*Journal of Taiyuan University of Technology*),1989,20(3):68-72.

[3]刘峻岭,赵立飞. 硫酸钡沉淀-等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定高放废液样品中的硫酸根[J]. 中国原子能科学研究院年报(*Annual report of China academy of atomic energy*),2004, 31:132-133.

[4]王力君,石华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定天然矿泉水中的硫酸根[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2014,4(4):16-17.

[5]董灵英. 铀的分析化学[M] 北京:原子能出版社,1982.

[6]戚月花,张淑玲,李先和,等. 离子色谱法测定胺液中硫酸根含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2016,6(2):25-27.

[7]宋金如,于荣,李发亮. 铀矿石菌浸液中硫酸根测定方法的研究[J]. 东华理工学院学报(*Journal of east china institute of technology*),200421(1):69-72.

3 结论

本实验方法基本适用于三氧化铀样品中硫酸根含量的测定,将样品进行上柱分离铀,消除了铀的基体干扰;在碱性条件下的沉淀过滤,可以对样品中其它金属离子的干扰达到一定程度的消除。方法精密度良好,样品加标回收率为 92.9%~110%。

参考文献

[1]中华人民共和国环境保护部. 水质 硫酸盐的测定 铬酸钡