

火焰原子发射法测定硝酸铀酰中的微量铯

杨思奇 许勇强 温湘玉

(兰州核燃料厂)

关键词 铯, 硝酸铀酰, 火焰原子发射光谱。

一、引言

对铀化物中的杂质元素, 化学工作者通常是先将铀基体分离掉, 然后再用分光光度、原子吸收等方法进行测定。但, 迄今我们没有见到用原子吸收分光光度计以 FAES 为分析手段的测定铀化合物中铯元素的报道。

铯的火焰原子吸收法测定, 灵敏度较低。欲用加大样品量的方式去适应测定需要, 势必给萃取分离带来困难。而具有较高灵敏度的 FAES 法可以满足测定要求。因铯的电离电位很低 (3.95 eV), 测定时存在严重的电离效应的不利影响, 我们试图加入钾的硝酸盐予以消除; 这一尝试终于取得了令人满意的效果。不过, 出于对样品测定时信噪比的考虑, 鉴于背景发射随钾盐量增加而增大, 因而严格控制其钾的加入量是至关重要的。

二、实验部分

1. 仪器与试剂

- (1) 岛津 AA-610 S 型原子吸收分光光度计及相应附件。
- (2) 石英或聚四氟乙烯蒸发皿。
- (3) 50 ml 锥形分液漏斗。
- (4) 铯标准储备溶液 1 mg/ml: 称取硝酸铯 (光谱纯) 0.3666 g 于 150 ml 烧杯中, 加水溶解移入 250 ml 容量瓶, 加 1.6 ml 硝酸稀释至刻度。
- (5) 铯工作标准溶液 1, 2 μ g/ml: 均由铯标准储备液, 配制成 0.1 mol/l 硝酸溶液。
- (6) 钾电离缓冲剂 10 mg/ml: 称取 12.93 g 硝酸钾 (优级纯) 于 150 ml 烧杯中, 用水溶解移入 500 ml 容量瓶, 加硝酸 3.2 ml 并稀释至刻度。
- 钾电离缓冲剂 5 mg/ml: 取上述 (10 mg/ml) 钾溶液 100 ml 于 200 ml 容量瓶中, 加硝酸 75 ml 用水稀释至刻度。
- (7) TBP (分析纯): 经纯化处理后备用。
- (8) CCl_4 (分析纯): 经纯化处理后备用。
- (9) TBP- CCl_4 : 用纯化过的 TBP 与 CCl_4 以 1:4 比例配制。
- (10) 6 mol/l 硝酸: 取优级纯硝酸经亚沸蒸馏纯化后配制。
- (11) 铀溶液: 取金属铀 (须经清洗处理) 用硝酸溶解或直接称取硝酸铀酰, 配成含铀为 0.2—0.3 g/ml 的水溶液。

2. 操作 步 骤

(1) 标准曲线的绘制 于一系列 10 ml 容量瓶中, 分别加入铯标准溶液 (2 μg/ml) 0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ml, 加入钾 (10 mg/ml) 电离缓冲剂 1.00 ml, 用 0.1 mol/l 硝酸稀释至刻度; 在“AA-610 S”上于波长为 852.1 nm 处进行发射测定, 然后绘制曲线。

(2) 样品处理^[1] a. 取相当于含铯量为 0.50 g 的硝酸铯酰溶液于石英皿中, 在电热板上中温 (约 90—100°C) 蒸干。b. 用 9 ml 6 mol/l 硝酸溶解残渣, 并分数次洗涤石英皿; 将样品移入加有 1.00 ml 钾 (5 mg/ml) 电离缓冲剂的分液漏斗中。c. 加 TBP 8 ml 萃取, 分出水相。d. 有机相分别再用 5, 4, 4 ml 6 mol/l 硝酸分三次萃取, 弃去有机相; 然后将水相合并于另一分液漏斗中。e. 加 5 ml TBP-CCl₄ (1:4) 萃取, 弃去有机相。f. 两次加入 CCl₄ 4 ml 萃取, 弃去有机相。g. 将水相置于 50 ml 烧杯中蒸干, 残渣用 5 ml 0.1 mol/l 硝酸溶解, 然后与标准系列在相同仪器条件下, 于波长 852.1 nm 处同时测定并计算铯含量。

三、结 果 与 讨 论

1. 电 离 效 应 的 影 响

用单纯的铯标准作发射测定, 灵敏度较低。并且标准系列测定作图所得到的是一条不通过圆点的曲线, 该曲线相交于横坐标轴, 呈现出负偏差值; 但随着钾盐的加入这种情况便得到改善。显然, 这一现象的出现与碱金属所特有的原子结构有关; 由于铯的电离能较低 (38 kJ/mol), 在火焰的高温作用下, 发生了电离。电离结果, 导致铯原子浓度降低, 因而造成用 852.1 nm 原子谱线测定铯时, 灵敏度下降。当加入钾盐之后, 钾在火焰中的情况与铯一样大量被电离; 电离的结果使火焰中的电子浓度急剧增高; 这反过来有效地抑制了铯的电离, 于是钾盐的加入不但提高了铯的发射测定的灵敏度, 而且使测定数值趋于稳定, 如图 1, 2 所示。

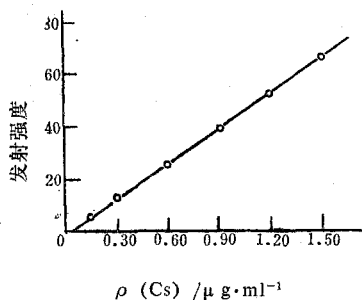


图 1 电离作用的结果使曲线不通过原点
Fig. 1 Calibration graph—A straight line not passed through the origin of coordinates

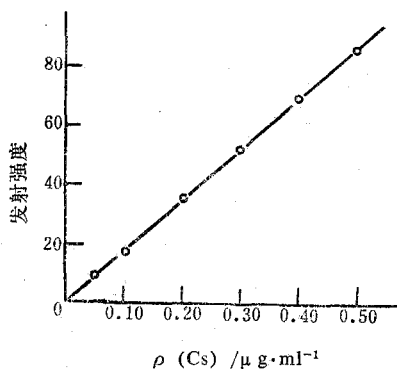


图 2 钾盐的加入使曲线恢复正常
Fig. 2 Calibration graph—with addition of potassium

2. 电离缓冲剂钾盐加入量的影响

钾盐的加入对抑制铯的电离起了决定性作用, 而钾加入量的大小又是一个关键。加入量太少不足以消除电离作用的不利影响; 然而随着钾加入量的递增, 背景发射亦逐渐增大, 会导致信噪比不断下降。结果如表 1 所列。

表 1 钾的加入与铯的发射测定
Table 1 Effect of potassium on cesium emission intensity

Cs 加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	测 定 读 数					
	0	0	2	3.3	5.3	8.4
0.05	0.7	6.0	6.8	7.6	8.3	9.0
0.10	1.9	12.3	13.7	15.2	—	—
0.20	4.5	25.0	27.7	31.0	—	—
0.30	7.3	37.5	40.7	45.3	—	—
0.40	9.3	50.0	54.7	60.2	—	—
0.50	14.0	63.5	68.2	76.2	83.1	91.5
K 加入量/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0

3. 盐酸的影响

试验表明, 盐酸介质对改善曲线的线性关系有积极作用, 但随着酸度的增大, 发射值有逐渐降低的趋势, 同时在测定中读数不稳定。结果列于表 2。

表 2 铯在盐酸介质中的发射测定
Table 2 Effect of hydrochloric acid on cesium emission intensity

Cs加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	测 定 读 数						
	0	0	0	0.2	0.3	3.5	3.6
0.05	1.6	2.3	2.1	2.0	7.7	6.2	5.3
0.10	3.0	4.5	4.1	3.7	15.4	13.4	12.5
0.20	6.8	8.3	8.0	7.9	29.4	28.2	25.9
0.30	8.7	12.3	12.2	13.0	37.9	40.2	40.0
0.40	13.0	16.3	16.2	16.7	57.9	58.2	55.0
0.50	19.4	21.0	21.4	21.4	70.9	70.9	65.5
基体组成	去离子水	不加K	不加K	不加K	加K	加K	加K
		HCl 0.05mol/l	HCl 0.10mol/l	HCl 0.20mol/l	HCl 0.05mol/l	HCl 0.10mol/l	HCl 0.20mol/l

注: 加K 1mg/ml。

4. 磷酸的影响

磷酸对铯的测定有一定影响, 酸度增大发射值降低。结果如表 3 所列。

表 3 铯在磷酸介质中的发射测定

Table 3 Effect of phosphoric acid on cesium emission intensity

基体组成		测定读数			
H ₃ PO ₄ 0.05mol/l	不加 K	11.7	11.5	11.5	11.5
H ₃ PO ₄ 0.20mol/l	不加 K	9.0	9.1	8.9	9.1
H ₃ PO ₄ 0.05mol/l	加 K	52.5	51.0	51.0	50.9
H ₃ PO ₄ 0.20mol/l	加 K	50.5	50.0	50.0	49.8

注: Cs 加入量: 0.3μg/ml, K 加入量: 1mg/ml。

5. 硝酸的影响

铯在硝酸介质中测定比较理想, 实验表明: 在 0.05—0.20 mol/l 的酸度范围内发射测定的读数是稳定的。结果列于表 4。

表 4 铯在硝酸介质中的发射测定

Table 4 Effect of nitric acid on cesium emission intensity

Cs 加入量/μg·ml ⁻¹	测定读数					
0	0.1	0.2	0.1	3.8	3.8	3.8
0.05	1.9	2.0	1.8	8.5	8.5	8.6
0.10	3.9	4.0	4.1	17.2	17.2	17.4
0.20	7.8	7.8	8.0	34.2	34.7	34.4
0.30	11.4	11.6	13.0	50.9	51.4	51.3
0.40	15.8	15.6	16.3	68.0	68.2	68.2
0.50	20.0	19.0	21.0	85.2	85.1	85.5
基体组成	不加 K	不加 K	不加 K	加 K	加 K	加 K
	HNO ₃ 0.05mol/l	HNO ₃ 0.10mol/l	HNO ₃ 0.20mol/l	HNO ₃ 0.05mol/l	HNO ₃ 0.10mol/l	HNO ₃ 0.20mol/l

注: 加 K 1mg/ml。

6. 共存元素的影响

铯的共振发射谱线 852.1 nm 处于近红外区, 是波长最长的元素; 几乎没有与之相邻的其他谱线。因此对铯的 FAES 光谱法测定十分有利。尽管我们加入了 Fe, Ni, Cu, Mg, Mn, Cr, Ca, K 和 Na 等九种元素, 均未发现谱线干扰和第三元素的影响。结果列于表 5。

7. 标准曲线与工作曲线

标准曲线与工作曲线基本相同, 这表明萃取分离过程中被检元素铯基本无损失, 同时

表 5 共存元素与铯的发射读数

Table 5 Effect of coexistent ions on cesium emission intensity

共存元素	加入100μg时的读数	加入200μg时的读数	加入1000μg时的读数	加入2000μg时的读数	Cs标准(0.2μg·ml ⁻¹)读数
Fe	45.5	46.3	45.3	45.5	45.5
Ni	45.5	45.3	45.8	45.3	45.5
Cu	45.5	46.5	46.0	46.0	45.5
Mn	45.5	46.5	46.5	46.9	45.5
Mg	45.5	46.7	46.2	46.5	45.5
K	45.5	45.3	45.5	45.5	45.5
Ca	45.5	46.7	44.7	41.7	45.5
Na	45.5	44.7	45.2	45.5	45.5
混合	—	—	45.0	—	45.5

基体组成: Cs, 0.2μg/ml; K, 1mg/ml; HNO₃, 0.1mol/l。

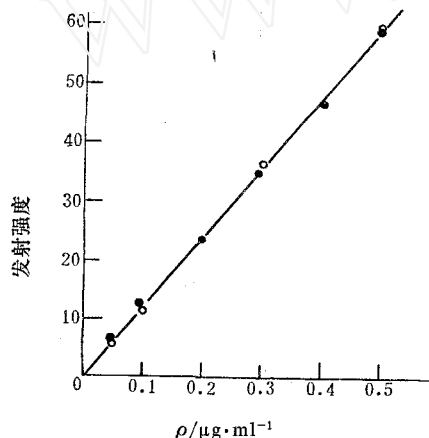


图 3 铯的标准曲线与工作曲线
Fig. 3 Calibration curve

●——标准曲线;
○——工作曲线。

也说明试验所选定的条件是合理的。

相应的曲线如图 3 所示。

8. 加入回收试验

向基体中加入铯标准,按“测定步骤”操作,所得数据用标准曲线查得值进行计算。结果列于表 6。

9. 精密度试验

取曲线下限点 0.05 μg/ml 及中点 0.3 μg/ml 带铯基体,以样品测定步骤操作,测定数据列于表 7。

10. 样品分析

取硝酸铀酰[UO₂(NO₃)₂·6H₂O]样品 1.10 g 按分析步骤进行操作,测定结果均小于测定下限(表 8)。

表 6 铯的加入回收试验

Table 6 Recovery of Cs from spiked samples

Cs加入量/μg·ml ⁻¹	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
测得值/μg·ml ⁻¹	0.049	0.095	0.190	0.290	0.380	0.480
	0.044	0.099	0.200	0.290	0.390	0.520
	0.054	0.100	0.220	0.300	0.390	0.490
	0.049	—	—	—	—	0.50
	0.051	—	—	—	—	0.50
平均值	0.049	0.098	0.200	0.290	0.390	0.50
平均回收率/%	98	98	100	97	97	100

表 7 铯的精密度试验
Table 7 Reproducibility of determinations

Cs加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	测定读数			S (标准偏差)	CV(波动系数)
0.05	5.8	5.8	6.0	0.16	2.7
	6.2	6.0	5.8		
0.30	36.5	37.5	36.5	0.16	1.7
	36.5	35.9	35.8		

表 8 硝酸铯样品中铯的测定数据
Table 8 Results obtained for the analysis of Cs in samples

样品编号	测定读数*	Cs标准/ $0.05\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	测定结果/ppm
HX-610	0.3 0.3 1.1 0.7	5.9	< 0.5
HX-841	0.3 0.4		< 0.5

* 经过10余批样品的测定数据基本相同。

四、小 结

1. 测定溶液中, 保证浓度为 1 mg/ml 的钾含量, 为消除电离效应所造成的不利影响的最低加入量。
2. 在铯的 FAES 法测定中, 选用 0.1 mol/l 的硝酸溶液是较为理想的测定介质。
3. 500 倍于 Cs 的共存元素 Fe, Ni, Cu, Mn, Mg, Cr, Ca 和 Na 的存在不干扰铯的测定。
4. 样品分析时, 可用标准曲线查得值进行结果计算。
5. 本方法精密度 $< \pm 3\%$; 当样品量为 0.5 g 时, 测定范围为 0.5—5 ppm; 铯的回收率为 97—100%。

经实际生产考验表明方法适于铯化物中微量铯的测定。

参 考 文 献

[1] Annual Book of ASTM Standards. Part 12.01, C 761-83 (1983) .

(编辑部收到日期: 1988年2月10日)

[下转第 67 页, Continued, on p.67]

