

文章编号:0253-9950(2011)02-0089-07

分光光度解谱法直接测定 U、HNO₃、HNO₂ 混合组分浓度

李 丽, 张 虎, 叶国安, 孙 斌

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:将最小二乘法应用于分光光度解谱分析,在波长 350~500 nm 范围内,利用 U-HNO₃-HNO₂ 的吸收谱分别建立了 HNO₃ 水溶液和 30% TBP-煤油中 U、HNO₃、HNO₂ 的分析方法。在水相 $\rho(\text{U})=0.95\sim74.1\text{ g/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3)=3\sim5\text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HNO}_2)=5\times10^{-4}\sim2\times10^{-3}\text{ mol/L}$ 时, U、HNO₃ 和 HNO₂ 测量的相对标准偏差分别为 0.46%、0.68% 和 4.09%; 有机相中, $\rho(\text{U})=0.95\sim74.1\text{ g/L}$ 、 $c(\text{HNO}_2)=5\times10^{-4}\sim2\times10^{-3}\text{ mol/L}$ 时, U 和 HNO₂ 测量的相对标准偏差分别为 0.42% 和 4.2%。直接分光光度分析法简单、快捷、可靠,对 Purex 流程铀线中 U、HNO₃、HNO₂ 的分析和控制很有意义。

关键词:多组分直接分光光度法; U; HNO₂; 最小二乘法

中图分类号: O657.39 **文献标志码:** A

Simultaneous Determination of Uranium, Nitric Acid and Nitrous Acid by Direct Spectrophotometry

LI Li, ZHANG Hu, YE Guo-an, SUN Bin

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: A second-order derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of uranium, nitric acid, and nitrous acid in Purex process was developed. The molar absorbance matrix was calibrated with absorbance data measured in the wavelength range 350-500 nm for a series of standard solutions by linear least-squares regression. This method uses the information from the absorption spectra of U(VI)-nitrous acid-nitric acid solutions to determine U(VI), nitrous acid, and nitric acid. In the ranges of 0.95-74.1 g/L U(VI), $5\times10^{-4}\sim2\times10^{-3}\text{ mol/L}$ nitrous acid and 3-5 mol/L nitric acid aqueous solution, the measuring precision for determination of U(VI), nitric acid, and nitrous acid are 0.46%, 0.68%, 4.09% respectively. In the solution of 30% TBP-kerosene, the measuring precision for determination of U(VI) and nitrous acid are 0.42% and 4.2% respectively in the ranges of 0.95-74.1 g/L U(VI) and $5\times10^{-4}\sim2\times10^{-3}\text{ mol/L}$ nitrous acid. The spectrophotometric method could be valuable for monitoring and controlling of both species in Purex process operation, thanks to its simpleness, quickness and trueness.

Key words: spectrophotometry; uranium; nitrous acid; least-squares regression

分光光度法同时测定多组分体系具有不需引入过多试剂、不需要化学分离以及操作简便等特点,日益受到关注。用各种化学计量学方法和借助导数输出等方式解析重叠光谱是目前发展最快的领域之一^[1-2]。直接分光光度法的意义在于^[3]:

1) 可省去化学分离,这是科学工作者所期望的;
2) 分析结果真实,研究对象的状态不会因为化学分离过程而改变;3) 对于放射性样品等,只需简单扫描即可,减少了分析人员的放射性操作;
4) 不会因为分析的原因产生放射性废液,而采用其它化学分析如滴定法、比色法等都会带来大量的放射性废液。

在 Purex 流程铀线中,通常需加入 NaNO_2 以提高 U 中除 Np 的净化系数,因而需要监测 HNO_2 的浓度。目前 HNO_2 的分析多采用比色法,水相样品需稀释后测量,有机相样品需反萃入水相后再进行测量^[4]。常量 U 的分析通常采用滴定法^[5],这些分析方法均需较长的时间,而且在分析过程中会产生大量放射性废液。本工作针对铀线中 U 和 HNO_2 的快速、直接分析,拟将统计方法应用于 HNO_3 水溶液和 30% TBP-煤油中 U、 HNO_3 和 HNO_2 的直接解谱分析,应用最小二乘法对测量数据进行计算、分析,方法具有统计性质,并且能够直接、快速地对多组分同时进行分析。在此基础上,逐步增加铀、镅等组分浓度的直接分光光度解谱法分析,有望进一步扩大其在后处理工艺中的应用范围。若采用光纤光导技术,可实现放射性样品的远距离测量,对于后处理工艺过程的快速分析和监测、减少放射性人员的放射性操作具有十分重要的意义。

1 解谱法原理

设被测溶液含 k 种物种,它们各自的浓度为 $c_i (i=1, 2, \dots, k)$,各物种在某一波长处的摩尔消光系数为 $E_i (i=1, 2, \dots, k)$,对分析样品进行扫描时,根据比尔吸收定律,在 $\lambda_j (j=1, 2, \dots, n)$ 处吸光度值近似满足(用 1 cm 比色皿):

$$A_j = \sum_{i=1}^k c_i E_{ij} = c_1 E_{1j} + c_2 E_{2j} + \dots + c_k E_{kj} \quad (1)$$

对某一物种,在波长 λ_j 处, E_{ij} 为常数,则若 E_{ij} 已知,由(1)式可求得 c_i 。

配制 $m (m=1, 2, \dots, M, M>k)$ 个标准样品,测得样品在 $\lambda_1 \sim \lambda_n$ 范围内的吸收光谱,由此

可以给出 $\lambda_1 \sim \lambda_n$ 范围内某波长 λ_j 处 m 个标准样品的吸光度表达式:

$$\begin{cases} A_1 = E_{11}c_{11} + E_{21}c_{12} + \dots + E_{k1}c_{1k} \\ A_2 = E_{12}c_{21} + E_{22}c_{22} + \dots + E_{k2}c_{2k} \\ \dots \\ A_M = E_{1M}c_{M1} + E_{2M}c_{M2} + \dots + E_{kM}c_{Mk} \end{cases} \quad (2)$$

m 个样品中各组分浓度 c_i 为已知,根据最小二乘法原理解方程组(2),得到某波长 λ_j 处吸光物质 k 的 E_{kj} 值。式中的系数 E 是经过数理统计求得,由于二阶微分谱的波峰波谷是有代表性的波长位置,实验中,选择扫描范围内有代表性的特征波长做计算。

对某一未知样品,代入各扫描点 λ_j 处的 E_i 值,式(1)可转化为方程组:

$$\begin{cases} A_1 = E_{11}c_1 + E_{21}c_2 + \dots + E_{k1}c_k \\ A_2 = E_{12}c_1 + E_{22}c_2 + \dots + E_{k2}c_k \\ \dots \\ A_n = E_{1n}c_1 + E_{2n}c_2 + \dots + E_{kn}c_k \end{cases} \quad (3)$$

根据最小二乘法原理解方程组(3),所有组分浓度 c_i 便可逐一求得。

2 实验

2.1 仪器与试剂

LabTech UVPOWER-PC, 北京莱伯泰科仪器有限公司。

水相铀溶液:硝酸铀酰溶于 HNO_3 溶液制得;含 U 有机相溶液:30% TBP-煤油与水相铀储备液等体积萃取; NaNO_2 水溶液: NaNO_2 (分析纯)准确称重,去离子水稀释制得;含 HNO_2 有机相溶液:30% TBP-煤油与 1 mol/L HNO_3 、0.10 mol/L NaNO_2 等体积萃取 3 次,合并有机相,认为 HNO_2 被定量萃取;含 HNO_3 有机相溶液:30% TBP-煤油与 8 mol/L HNO_3 等体积萃取;实验中标准样品由各溶液按一定比例稀释配制。

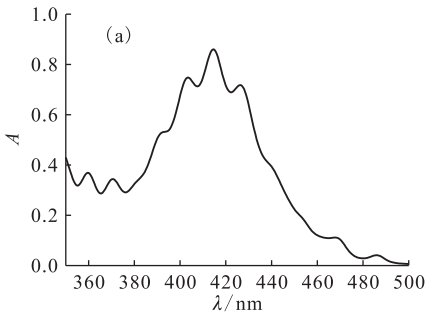
2.2 分析方法

U 浓度的分析:水相 U 分析是将样品在 1.0 mol/L H_2SO_4 、1.0 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 的混合酸介质中,以过量 TiCl_3 还原,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化还原滴定法测定;有机相中 U 先用混合酸反萃,再用水相 U 的分析方法测定。

HNO_3 浓度的分析:水相 HNO_3 浓度采用草酸铵络合 U,用标准 NaOH 进行 pH 滴定;有机相中 HNO_3 先用去离子水反萃入水相,再以同法测定。

2.3 实验方法

配制不同浓度水相和有机相标准样品,水相样品以去离子水为参比,用 1 cm 比色皿在 350~500 nm 波长范围内,每隔 0.5 nm 测量吸光度;有机相样品以 30% TBP-煤油为参比,同法测量吸光度。



3 结果与讨论

3.1 吸收谱

图 1 为 U(VI)-HNO₃-HNO₂ 的吸收谱和二阶微分谱,可以看出二阶微分谱的谱带变锐、分辨率增加,其波峰和波谷是有代表性的波长位置。

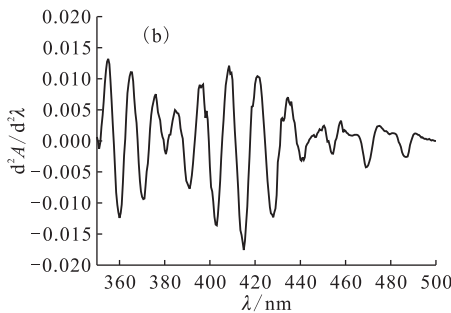


图 1 23.8 g/L U(VI)-1.0 mol/L HNO₃-1×10⁻³ mol/L HNO₂ 的吸收谱(a)和二阶微分谱(b)

Fig.1 Absorption spectrum(a) and second derivative spectrum(b) of 23.8 g/L U(VI)-1.0 mol/L HNO₃-1×10⁻³ mol/L HNO₂

图 2 为 U、HNO₃ 和 HNO₂ 各自的吸收谱,可以看出 U 在 350~500 nm 整个波长范围内均有吸收,而 HNO₂ 在 350~400 nm 有吸收,HNO₃ 在整个波长范围内均无吸收,但在水相中 HNO₃ 对 U 和 HNO₂ 的吸收谱会产生影响(图 3(a)),一定 U 浓度下,在 400~500 nm 范围内,随着酸度的增加,吸光度值随之增大。而且,随着酸度的变化,U 在 405 nm 和 428 nm 处 2 个肩峰的相对高度也发生改变,反映出铀酰-硝酸根络合物的络合形式因硝酸根浓度的不同而改变^[6]。而在有机相中(图 3(b)),U 以中性络合物的形式被萃取,U 的吸光值基本不受酸度影响。

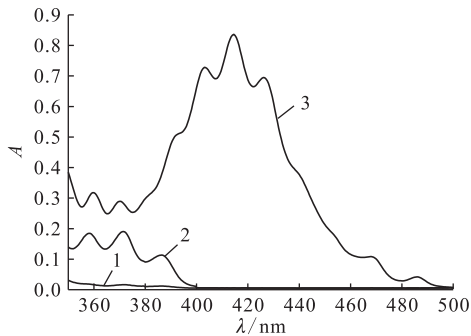


图 2 U(VI)、HNO₂ 和 HNO₃ 的吸收谱

Fig.2 Absorption spectrum of U(VI)、HNO₂ and HNO₃

1——1.0 mol/L HNO₃, 2——0.002 mol/L HNO₂ + 1.0 mol/L HNO₃, 3——23.8 g/L U(VI)+1.0 mol/L HNO₃

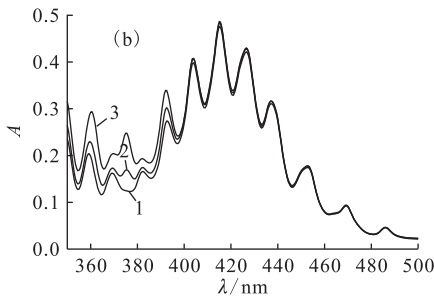
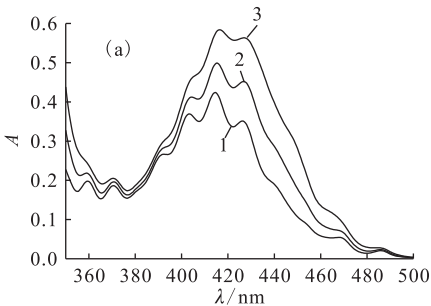


图 3 水溶液(a)和 30%TBP-煤油(b)中 11.9 g/L U(VI)-HNO₃-HNO₂ 在不同 HNO₃ 浓度时的吸收谱

Fig.3 Absorption spectrum of 11.9 g/L UO₂²⁺-HNO₃-1×10⁻³ mol/L HNO₂ (a) and

11.9 g/L UO₂²⁺-HNO₃-HNO₂-30%TBP-kerosene(b) at different concentration of nitric acid

(a):1——1.0 mol/L HNO₃, 2——3.0 mol/L HNO₃, 3——5.0 mol/L HNO₃

(b):1——0.30 mol/L HNO₃, 5.1×10⁻⁴ mol/L HNO₂; 2——0.10 mol/L HNO₃, 1×10⁻³ mol/L HNO₂;

3——0.50 mol/L HNO₃, 2×10⁻³ mol/L HNO₂

3.2 水溶液中 U、HNO₃、HNO₂解谱法分析

3.2.1 400~500 nm 范围内 U 和 HNO₃ 系数 *E* 的求解 在 400~500 nm 范围内,只有铀酰-硝酸根的各级络合物有吸收带,在 1~5 mol/L HNO₃ 时,HNO₃ 水溶液中 U 主要以 UO₂²⁺、UO₂NO₃⁺、UO₂(NO₃)₂ 的形式存在。其吸光度可表示为^[7]:

$$A = \epsilon_1 c(\text{UO}_2^{2+}) + \epsilon_2 c(\text{UO}_2\text{NO}_3^+) + \epsilon_3 c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$$

(4)

因: $\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{NO}_3^+$, $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$;其平衡常数分别为 *K*₁、*K*₂,代入(4)式得:

$$A = \epsilon_1 c(\text{UO}_2^{2+}) + \epsilon_2 K_1 c(\text{UO}_2^{2+}) c(\text{NO}_3^-) + \epsilon_3 K_2 c(\text{UO}_2^{2+}) c^2(\text{NO}_3^-)$$

合并常数项得:

$$A = E_1 c(\text{UO}_2^{2+}) + E_2 c(\text{UO}_2^{2+}) c(\text{NO}_3^-) + E_3 c(\text{UO}_2^{2+}) c^2(\text{NO}_3^-)$$

(5)

对于 *m* (*m* = 1, 2, …, *M*, *M* > *k*) 个标准样品, (5)式可写为:

$$A_m = E_1 c_m(\text{UO}_2^{2+}) + E_2 c_m(\text{UO}_2^{2+}) c_m(\text{NO}_3^-) + E_3 c_m(\text{UO}_2^{2+}) c_m^2(\text{NO}_3^-)$$

(6)

选取二阶微分谱上的波峰波谷位置,代入 21 个标准样品吸收谱中特征波长处的吸光度值和 U 质量浓度(0.95~74.1 g/L)、HNO₃ 浓度(1~5 mol/L)以及 HNO₂ 浓度(5×10⁻⁴~2×10⁻³ mol/L),解上式得 *E*₁、*E*₂、*E*₃,列于表 1。

3.2.2 350~400 nm 范围内 U、HNO₃、HNO₂ 系数 *E* 的求解 350~400 nm 范围内,由于亚硝酸

的存在,吸光度表示为:

$$A = \epsilon_1 c(\text{UO}_2^{2+}) + \epsilon_2 c(\text{UO}_2\text{NO}_3^+) + \epsilon_3 c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2) + \epsilon_4 c(\text{HNO}_2)$$

(7)

同理,对于 *m* (*m* = 1, 2, …, *M*, *M* > *k*) 个标准样品, (7)式可写为:

$$A_m = E_1 c_m(\text{UO}_2^{2+}) + E_2 c_m(\text{UO}_2^{2+}) c_m(\text{NO}_3^-) + E_3 c_m(\text{UO}_2^{2+}) c_m^2(\text{NO}_3^-) + E_4 c_m(\text{HNO}_2)$$

(8)

代入同样浓度范围的 26 个标准样品的 U 浓度、酸度以及 HNO₂ 浓度,同法得到系数 *E*₁—*E*₄ 的值列于表 2。

表 2 HNO₃ 水溶液中 350~400 nm 范围内不同波长处的 *E* 值

Table 2 Values of *E* in the range from 350 to 400 nm of U(VI)-HNO₃-HNO₂ solution

λ/nm	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂	<i>E</i> ₃	<i>E</i> ₄
353.5	2.270	0.399	0.015	34.136
360.0	2.818	0.202	-0.013	40.757
365.0	2.251	0.119	0.004	32.245
370.0	2.616	0.168	-0.022	44.636
375.0	2.297	0.162	-0.017	32.721
380.5	2.720	0.198	-0.022	21.379
385.0	3.116	0.238	-0.024	25.975
390.5	4.373	0.346	-0.037	16.982
396.5	4.834	0.499	-0.037	3.287

3.3 30%TBP-煤油中 U、HNO₂解谱法分析

3.3.1 400~500 nm 范围内 30%TBP-煤油中 U 系数 *E* 的求解 U 主要以中性络合物的形式被 TBP 萃取,HNO₃ 对吸收峰的影响比较小,难以直接从吸收谱中求解。在 400~500 nm 范围内,吸光度表示为:*A_m* = *E*₁ *c_m* (U)。选取二阶微分谱上的波峰波谷位置,代入 18 个标准样品吸收谱中特征波长处的吸光度值和 U 质量浓度(0.95~74.1 g/L)解上式得 *E*₁,列于表 3。

3.3.2 350~400 nm 范围内 30%TBP-煤油中 U、HNO₂ 系数 *E* 的求解 在 350~400 nm 范围内,吸光度表示为:*A_m* = *E*₁ *c_m* (U) + *E*₂ *c_m* (HNO₂)。选取二阶微分谱上的波峰波谷位置,代入 18 个标准样品吸收谱中特征波长处的吸光度值和 U 质量浓度(0.95~74.1 g/L)、酸度以及 HNO₂ 浓度(5×10⁻⁴~2×10⁻³ mol/L),解上式得 *E*₁、*E*₂,列于表 4。

表 1 HNO₃ 水溶液中 400~500 nm 范围内不同波长处的 *E* 值

Table 1 Values of *E* in the range from 400 to 500 nm of U(VI)-HNO₃-HNO₂ solution

λ/nm	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂	<i>E</i> ₃
402.5	6.246	0.901	-0.093
408.5	5.863	1.076	-0.083
414.5	6.577	1.823	-0.225
420.5	5.063	1.919	-0.194
427.5	4.872	2.210	-0.256
434.5	2.950	1.813	-0.147
441.0	2.511	1.300	-0.075
454.5	1.285	0.474	0.015
457.0	1.069	0.373	0.013
469.5	0.913	0.147	0.008
486.0	0.385	0.045	-0.002

表 3 30%TBP-煤油中 400~500 nm
范围内不同波长处的 *E* 值

Table 3 Values of *E* in the range from 400 to 500 nm
of U(VI)-HNO₃-HNO₂-30%TBP-kerosene solution

λ/nm	E_1
403.5	7.510
409.0	5.652
415.0	8.800
421.0	6.168
427.5	7.653
433.0	4.750
437.0	5.726
439.5	5.235
442.5	3.367
454.0	2.963
457.5	1.653
466.5	1.174
469.5	1.452
483.0	0.280
486.0	0.525
489.5	0.248

表 4 30%TBP-煤油中 350~400 nm
范围内不同波长处的 *E* 值

Table 4 Values of *E* in the range from 350 to 400 nm
of U(VI)-HNO₃-HNO₂-30%TBP-kerosene solution

λ/nm	E_1	E_2
355.0	1.807	21.753
359.0	3.203	39.557
364.0	1.407	46.664
369.0	2.545	19.812
374.0	1.419	65.186
379.0	1.794	32.301
382.0	2.690	12.651
389.5	3.015	37.675
392.5	4.690	36.519

3.4 样品分析

3.4.1 水溶液中 U、HNO₃、HNO₂ 分析 配制不同浓度的标准 U 溶液,测量各溶液在 350~500 nm 的吸收谱。在 350~400 nm 范围内代入所求系数 *E*,解方程求得 HNO₂ 浓度;在 400~500 nm 范围内代入系数 *E*,解出 U 的质量浓度和 HNO₃ 浓度,结果列于表 5、表 6。由表 5 可以看

表 5 HNO₃ 水溶液中 350~400 nm HNO₂ 分析结果
Table 5 Determination results of HNO₂

No.	标准值(Standard)			$c_{\text{det}}(\text{HNO}_2)/$ (mol · L ⁻¹)	相对误差 (Relative error)/%	浓度差值 (Concentration difference) ¹⁾ / (mol · L ⁻¹)
	$\rho(\text{U})/$ (g · L ⁻¹)	$c(\text{HNO}_3)/$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{HNO}_2)/$ (mol · L ⁻¹)			
1	0.95	1.0	0.000 5	0.000 63	26.5	1.3×10^{-4}
2	71.4	1.0	0.000 5	0.000 48	-24.7	-1.2×10^{-4}
3	71.4	1.0	0.001 0	0.000 08	-1.7	-0.2×10^{-4}
4	0.95	1.0	0.001 0	0.001 21	21.0	2.1×10^{-4}
5	0.95	1.0	0.002 0	0.002 19	9.5	1.9×10^{-4}
6	71.4	1.0	0.002 0	0.002 00	0.0	0.0
7	23.8	1.0	0.002 0	0.001 96	-2.0	-0.4×10^{-4}
8	0.95	3.0	0.002 0	0.002 12	6.0	1.2×10^{-4}
9	2.38	3.0	0.001 0	0.001 29	29.0	2.9×10^{-4}
10	2.38	3.0	0.002 0	0.002 32	16.0	3.2×10^{-4}
11	11.9	5.0	0.002 0	0.002 42	21.0	4.2×10^{-4}
12	23.8	5.0	0.001 0	0.001 19	19.0	1.9×10^{-4}
13	23.8	5.0	0.002 0	0.002 33	16.5	3.3×10^{-4}
14	47.6	3.0	0.002 0	0.002 34	17.0	3.4×10^{-4}
15	71.4	3.0	0.001 0	0.001 17	17.0	1.7×10^{-4}
16	11.9	3.0	0.002 0	0.002 48	24.0	4.8×10^{-4}

注(Note):1) 测量值与配制标样浓度之间的差值(The concentration difference of determination results and standard samples)

出,由于 HNO_2 本身浓度很小 ($5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$),虽然测量值与配制标样浓度的差值很小,在 $\pm 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以内,但是分析结果的相对误差却在 $\pm 20\%$ 左右。不过相对传统的比色法,水相样品需稀释后测量,有机相样品需反萃入水相后再进行测量,方法相对繁琐、费时,且容易带来操作误差。因此,对于铀线中不作物料衡算的一般性工艺分析和控制以及简单体系而言,分光光度解谱法不失为一种简单可

行的方法。表 6 中,在 $0.95 \sim 74.1 \text{ g/L U}$ 质量浓度范围内,U 的分析误差在 $\pm 9\%$ 以内。因为实验体系为纯体系,用 NO_3^- 的浓度近似代替 HNO_3 的浓度,1 mol/L HNO_3 时, HNO_3 的分析误差相对较大,3~5 mol/L HNO_3 时,酸的分析误差在 $\pm 10\%$ 以内。对 6 号样品进行了 6 次平行测定,U、 HNO_3 和 HNO_2 测量的相对标准偏差分别为 0.46%、0.68%和 4.09%。

表 6 HNO_3 水溶液中 400~500 nm U、 HNO_3 分析结果
Table 6 Determination results of U(VI) and HNO_3

No.	标准值(Standard)		测量值(Measurement)		相对误差(Relative error)/%	
	$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	U	HNO_3
1	0.95	1.0	1.01	0.61	6.0	-38.7
2	2.38	3.0	2.45	2.75	2.8	-8.4
3	2.38	3.0	2.43	2.81	2.2	-6.3
4	2.38	5.0	2.37	4.67	-0.5	-6.7
5	2.38	5.0	2.42	4.61	1.7	-7.8
6	11.9	3.0	12.0	3.05	1.2	3.2
7	11.9	5.0	11.2	4.60	-6.2	-7.9
8	11.9	5.0	11.2	4.61	-6.3	-7.8
9	23.8	1.0	25.6	0.86	7.5	-13.7
10	23.8	1.0	25.5	0.85	6.9	-15.1
11	23.8	5.0	22.1	4.65	-7.1	-7.1
12	47.6	3.0	45.6	3.19	-4.3	6.2
13	47.6	3.0	46.8	3.19	-1.8	6.2
14	47.6	5.0	43.5	4.79	-8.7	-4.3
15	71.4	1.0	71.9	1.17	0.6	17.0
16	71.4	3.0	71.3	3.30	-0.2	9.9

3.4.2 30% TBP-煤油中 U、 HNO_2 分析 配制不同浓度的标准 U 溶液,测量各溶液在 350~500 nm 的吸收谱。在 350~400 nm 范围内代入所求系数 E ,解方程求得 HNO_2 浓度;在 400~500 nm 范围内代入系数 E ,解出 U 质量浓度。结果列于表 7。由表 7 看出,在 350~400 nm 范围内, HNO_2 的测量相对误差除个别样品外,基本在

$\pm 20\%$ 以内,与标准样品浓度的差值仍很小。1~6 g/L U 时,U 分析结果的相对误差小于 12%;U 质量浓度大于 6 g/L 时,除个别样品外,测量相对误差小于 $\pm 3\%$ 。。对样品 6 进行了 6 次平行测定,U 和 HNO_2 的相对标准偏差分别为 0.42%和 4.2%。

表 7 30%TBP-煤油中 U、HNO₂ 分析结果
Table 7 Determination results of U(VI) and HNO₂

No.	标准值(Standard)		测量值(Measurement)		相对误差 (Relative error)/%		HNO ₂ 浓度差值 (Concentration difference
	$\rho(\text{U})/$ (g · L ⁻¹)	$c(\text{HNO}_2)/$ (mol · L ⁻¹)	$\rho(\text{U})/$ (g · L ⁻¹)	$c(\text{HNO}_2)/$ (mol · L ⁻¹)	U	HNO ₂	of HNO ₂) ¹⁾ / (mol · L ⁻¹)
1	1.00	0.000 5	1.12	0.000 63	12.0	26.3	1.3×10 ⁻⁴
2	6.02	0.001 0	6.18	0.001 33	2.7	31.9	3.3×10 ⁻⁴
3	6.02	0.002 3	6.35	0.002 63	5.5	14.4	3.3×10 ⁻⁴
4	15.0	0.003 0	15.47	0.003 35	2.8	11.9	3.5×10 ⁻⁴
5	20.0	0.000 3	20.42	0.000 35	2.2	13.0	0.5×10 ⁻⁴
6	30.1	0.002 3	29.53	0.002 03	-1.8	-11.4	-2.7×10 ⁻⁴
7	39.7	0.000 5	40.43	0.000 59	1.8	18.2	0.9×10 ⁻⁴
8	50.5	0.003 0	50.82	0.002 64	0.6	-12.0	-3.6×10 ⁻⁴
9	60.2	0.001 0	59.85	0.001 09	-0.5	8.5	0.9×10 ⁻⁴
10	69.8	0.004 0	67.80	0.004 38	-2.8	9.5	3.8×10 ⁻⁴

注(Notes):1) 测量值与配制标样浓度之间的差值(The concentration difference of determination results and standard samples)

4 结 论

在 HNO₃ 水溶液或 30% TBP-煤油中,U 和 HNO₃ 的浓度在 400~500 nm 范围内解谱求得,HNO₂ 浓度在 350~400 nm 范围内求解。

利用分光光度解谱法直接分析 U、HNO₃、HNO₂ 可以简便快速地给出分析结果,适合于 U 线中不作物料衡算的一般性工艺分析和控制,且分析过程不会产生放射性废液。

参考文献:

[1] 丁 静,任少红,冀海伟,等. 导数-比导数紫外分光光度法同时测定肉制品中硝酸根和亚硝酸根[J]. 泰山医学院学报,2007,28(8):614-616.
[2] 刘桂荣,李东华. 光度法-化学计量学方法同时测定苯胺类化合物[J]. 河南师范大学学报(自然科学

版),2006,4:118-120.
[3] 叶国安,赵燕菊,庄维新. 用微分光光度法测定 HNO₃ 溶液中 U(VI) 和 Pu(IV) [J]. 原子能科学技术,1995,29(3):210-216.
[4] 姜圣阶,任风仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社,1995:447.
[5] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982:118-122.
[6] Burck J. Spectrophotometric Determination of Uranium and Nitric Acid by Applying Partial Least-Squares Regression to Uranium(VI) Absorption Spectra[J]. Anal Chim Acta, 1991, 254: 159-165.
[7] Corriou J P. Comparison of Numerical and Physico-chemical Models for Spectrophotometric Monitoring of Uranium[J]. Anal Chim Acta, 1986, 190: 255-264.