

文章编号:0253-9950(2011)02-0096-05

离子选择电极法测定铀及铀铌合金中的微量氮

武红英,李英秋,吴梅,刘钧

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

摘要:采用离子选择电极分析技术测量了铀及铀铌合金中的微量氮,确定了 ISA 作为离子强度调节剂缓冲溶液时该方法的最佳试验条件。结果表明,温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 4.5 \sim 5.0$,铀离子电极检测下限为 0.03 mg/L ,回收率为 $85\% \sim 98\%$,方法的测量相对标准偏差小于 15% ;在氮含量为 $30 \sim 80 \mu\text{g/g}$ 范围内,测氮结果与传统分光光度法基本一致。

关键词:铀及铀铌合金;离子选择电极法;微量氮

中图分类号:O657.15 **文献标志码:**A

Determination of Trace Nitrogen in Uranium and Uranium-Niobium Alloy by Ion-Selective Electrode Method

WU Hong-ying, LI Ying-qiu, WU Mei, LIU Jun

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Determination of trace nitrogen in uranium and uranium-niobium alloy was studied by ion-selective electrode method. Optimal measurement conditions were obtained by using ISA as ionic strength adjustment buffer. The results show that determination limit of nitrogen is 0.03 mg/L when temperature is $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ and the pH value ranged from 4.5 to 5.0. The recovery rate is $85\% \sim 98\%$, and relative standard deviation is less than 15% . This method can give consistent results with those obtained by traditional spectrophotometric method for the determination of nitrogen content ranging from $30 \mu\text{g/g}$ to $80 \mu\text{g/g}$.

Key words: uranium and uranium-niobium alloy; ion-selective electrode; trace nitrogen

铀及铀铌合金具有良好的金属特性,应用比较广泛。在铀铌合金的制备过程中容易引入氮气体杂质,从而影响到铀铌合金的物理和机械性能。鉴于氮元素对铀铌的不利影响,建立铀及铀铌合金中氮的准确测定方法很有必要。铀及铀铌合金中氮的测定国内外常用的是经典的凯氏蒸馏光度法,这种方法测量结果准确度高,但操作相对烦琐,样品分析周期较长。离子选择电极(ISE)分

析技术是 20 世纪 70 年代在分析化学领域出现的一个分支,具有技术设备简单、操作方便、分析速度快的优点,为分析化学领域中某些难以解决的问题提供了有效手段^[1-4]。目前,离子选择电极分析铀金属、二氧化铀粉末和芯块中的氮含量已有国际标准(ISO)^[5],但国内还未见报道,因此,本工作尝试采用离子选择电极分析技术建立铀及铀铌合金中氮的测定方法。

液性能,而且还可能影响电极的其它性能,如活性材料的溶解度,它关系到检测限和测量误差,理论上及一般文献报道需要在恒温条件下测定,这对实际应用很困难。为此对电极体系受温度影响进行实验,实验结果示于图 1。从图 1 可以看出,温度在 20~27 °C 之间对电极测量结果影响不大。因此,测量时尽可能保持实验室为室温,或者保持溶液温度一致,实际测量中控制溶液温度为 (25±1) °C,标准溶液与样品溶液测量温度最好不超过±1 °C。

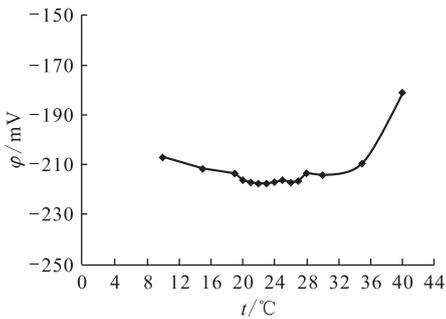


图 1 温度对 NH_4^+ 电极测量值的影响

Fig. 1 Influence of temperature on the response of NH_4^+ ISE

2.3 酸度对电极测量结果的影响

溶液的酸度对 NH_4^+ 离子选择电极的测量结果有一定的影响,早期 Frant 和 Ross 在研究氟离子选择应用时指出,酸度大小随溶液浓度而异^[8],电极适宜的 pH 范围与电极的类型和试液中待测离子浓度密切相关,通常电极电位稳定的 pH 范围随试液中待测离子浓度的降低而变窄。为了考察不同酸度对 NH_4^+ 离子选择电极测量结果的影响,在 25 mL 烧杯中加入 10 mL 2 μg 的氮标准溶液和 1 mL ISA 离子强度调节剂,在 NH_4^+ 离子选择电极下,依次滴加稀 HCl 和 NaOH 溶液,测量结果示于图 2。由图 2 可见,当 $\text{pH} < 3.6$,随着酸度的增加,溶液中 H^+ 的浓度增加,对溶液中 NH_4^+ 离子选择电极的测量结果产生干扰,使测量结果增大;当 $\text{pH} > 7.2$,随着酸度的减小,溶液中 OH^- 的浓度增加,溶液中 Na^+ 浓度也相应增加,对溶液中 NH_4^+ 产生干扰,也使得测量结果增大;当 pH 值在 4.2~5.4 之间,曲线波动不大,趋于稳定,对电极测量结果影响不大。实际中调节 $\text{pH} = 4.5 \sim 5.0$ 为宜。向测试溶液加入 1 mL ISA ($\text{pH} = 4.79$) 即可。

由于铀及铀钕合金溶于盐酸后,样品溶液呈强酸性,如用强碱调节 pH 值,将致使样品溶液中干扰离子强度增大,根本无法实现准确测定,因此本实验采用凯氏蒸馏分离出氨,获得纯氨溶液,再加入 ISA 调节 pH 值,这样就排除了干扰离子对 NH_4^+ 电位测量的影响。

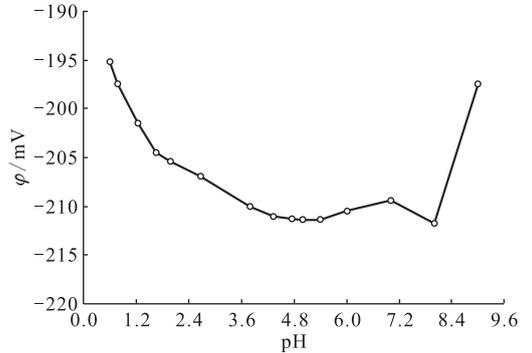


图 2 pH 对 NH_4^+ 电极测量值的影响

Fig. 2 Influence of pH on the response of NH_4^+ ISE

2.4 共存离子干扰实验

所有离子选择电极的选择性是一定的,样品经过蒸馏分离出氨,获得纯氨溶液,基体里的干扰离子主要取决于实验室用水。针对实验室用水可能存在的干扰离子,在含有 2 μg 的氮标准溶液中分别加入不同的干扰离子进行实验,实验结果列于表 2。从表 2 中可以看出, K^+ 对测量结果干扰明显,当溶液中 K^+ 浓度是溶液中含氮量 10 倍以上时,产生干扰;而当溶液中 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 浓度超过 200 μg 以上时才发生干扰,即 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 浓度是溶液中含氮量 100 倍以上时,产生干

表 2 共存离子干扰实验

Table 2 Interference of co-existing ions

干扰离子 (Interference)	干扰离子加入量 (Interference added)/ μg	结果 (Results)
K^+	<20	无干扰(Without interference)
Na^+	<200	无干扰(Without interference)
Ca^{2+}	<2 000	无干扰(Without interference)
Mg^{2+}	<2 000	无干扰(Without interference)
Zn^{2+}	<200	无干扰(Without interference)
Fe^{3+}	<200	无干扰(Without interference)

扰;Ca²⁺、Mg²⁺浓度是溶液中含氮量500倍以上时,产生干扰显著。由此可见,影响NH₄⁺离子选择电极测量结果的主要干扰离子来自于钾,而实验室用水是二次蒸馏水,符合实验室一级用水标准,这几种离子浓度远远小于样品中的氮含量,对铵离子选择电极测量结果将不产生影响。

2.5 电极响应、电极检测下限、工作曲线实验

任何一支离子选择电极都有它的响应范围,因其内部结构关系具有不同的检测下限^[9],配制不同浓度系列的氮标准溶液分别测量其绝对电位值,并作能斯特曲线图,实验结果示于图3、图4。从图3可以看出,NH₄⁺电极响应范围包括曲线图的线性部分以及较低处的弯曲部分,此弯曲部分对浓度变化的响应随着溶液浓度的减少而降低。由图4可以看出,根据IUPAC定义两条切线的交点A所对应的氮质量浓度0.02 mg/L即为电极的检测下限,从0.02 mg/L这点以上,曲线基本呈线性,适合实验要求,实际操作中,可将检测下限定为0.03 mg/L较为理想。分别移取0.00、0.03、0.04、0.06、0.08、0.12、0.16、0.20 mg/L氮标准溶液于20 mL烧杯中,按实验方法操作,分别测量其绝对电位值,并作工作曲线图,实验结果示于图5。从图5中可以看出,氮的质量浓度在0.03~0.20 mg/L内有良好的线性关系,可以用作铀及铀钚合金中微量氮的分析。

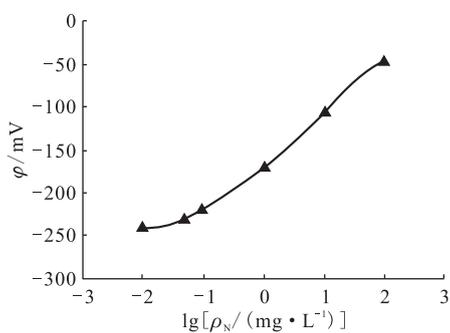


图3 电极的响应范围

Fig. 3 Electrode response range

2.6 空白值实验

按实验方法,分别蒸馏12份空白(1 mL盐酸,1~2滴双氧水,在电热板蒸至只有少量残留液),分别测量其馏出液的绝对电位值,测量结果为(0.016 0±0.001 7) mg/L($n=12$);按标准偏差的3倍加上空白浓度平均值计算检测下限,方法的检测下限为0.02 mg/L。

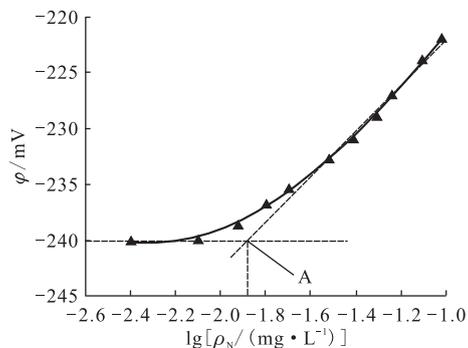


图4 电极的检测下限

Fig. 4 Determination limit of electrode

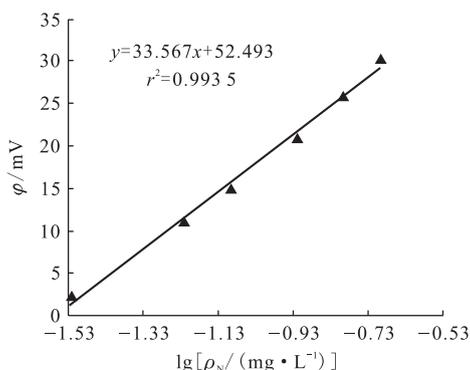


图5 工作曲线

Fig. 5 Calibration curve

2.7 加入回收实验

为了考察方法的可靠性,分别在已知含量的纯铀试样中加入0.4 μg、0.8 μg氮标准溶液,按实验方法进行氮含量回收结果的测定,其回收实验结果列于表3。由表3可见,对于0.4 μg氮含量的回收率在85%~90%,而对于0.8 μg氮含量的回收率在91%~98%。

2.8 精密度实验及测试结果比对

按实验方法对铀及铀钚合金试样用铵离子电极选择法和凯氏蒸馏分光光度法分别进行氮的测定,测定结果列于表4。

对两种方法进行 t 检验:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}}, f = (n_1 + n_2) - 2 \quad (3)$$

将表4中不同含量的3组数据分别代入公式(3)得到: $t_1=1.35$; $t_2=0.61$; $t_3=1.24$ 。

$f=10$,查 t 值表: $t(10, 0.05)=2.28$, $t_1 < 2.28$; $t_2 < 2.28$; $t_3 < 2.28$,说明两种方法的测量结果无显著性差异。表4结果表明,铵离子选择电极法测量相对标准偏差小于15%。实验过程中

表 3 回收实验
Table 3 Recovery tests

试样 (Samples)	纯铀试样中氮质量 (Nitrogen content in uranium)/ μg	氮加入量 (Nitrogen added)/ μg	氮测得量 (Nitrogen measurement)/ μg	回收率 (Recovery)/%
1 [#]	0.51, 0.50, 0.51	0.4	0.36, 0.34, 0.34	85~90
2 [#]	0.50, 0.53, 0.52	0.8	0.77, 0.73, 0.78	91~98

表 4 两种方法测定结果比对
Table 4 Compare of the measured values with two different methods

试样 (Samples)	凯氏蒸馏分光光度法 (Kjeldahl distillation colorimetric method)			铵离子选择电极法 (Ion-selective electrode method)		
	测定值	平均值	$s_r/\%$	测定值	平均值	$s_r/\%$
	(Measurement)/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	(Average)/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		(Measurement)/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	(Average)/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	
1 [#]	62, 64, 73, 78, 70, 81	71	11	65, 64, 65, 72, 72, 59	66	8
2 [#]	31, 27, 27, 24, 28, 33	28	11	28, 25, 31, 23, 27, 26	27	10
3 [#]	47, 37, 36, 37, 40, 45	40	12	44, 49, 41, 40, 45, 39	43	9

采用铵离子选择电极法的测定结果与采用分光光度法的测量结果基本一致。

3 结 论

本工作采用离子选择电极分析技术建立了铀及铀钚合金中氮的测定方法。实验结果表明,在 0.03~0.20 mg/L 范围内氮标准溶液的测定有良好的—阶线性关系;铵离子电极的测量下限为 0.03 mg/L;铵离子选择电极法测量相对标准偏差小于 15%;方法回收率为 85%~98%。在氮含量为 30~80 $\mu\text{g}/\text{g}$ 范围内,铵离子选择电极法的试样分析结果与凯氏蒸馏分光光度法基本一致。

参考文献:

[1] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,等. 仪器分析[M]. 武汉:高等教育出版社,1988:269-291.
[2] [美]R. A. 德斯特编,殷晋尧译. 离子选择性电极[M]. 北京:科学出版社,1976:358-362.

[3] 俞汝勤. 离子选择性电极分析法[M]. 北京:人民教育出版社,1980:1-5.
[4] 黄德培,沈子琛,吴国梁,等. 离子选择电极的原理与应用[M]. 北京:新时代出版社,1982:1-7.
[5] ISO 9006:1994(E) 氨气敏电极法测定铀金属和二氧化铀粉末及芯块中氮[S]. 甘肃:中核集团公司四零四厂生产技术处情报室,2005:416-420.
[6] 奚治文,何林,黄枢. 钾铵离子选择电极的研制及其在土壤肥料分析中的应用[J]. 四川大学学报,1994,31(3):356-359.
[7] 余美琼,洪新艺,王碧玉. 离子选择电极法测定氨氮浓度[J]. 福建分析测试,2008,15(8):37-38.
[8] 王晓波. 对离子选择电极法测定地下水中铵离子含量的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报,2001,17(1):83-86.
[9] 张露. 铀化合物中微量硼测定的影响因素研究——离子选择电极电位法[C]//四川省核学会放射化学与化工 2006 学术交流会论文集. 四川:四川省核学会放射化学与化工编委会,2006:193-197.