

Determination of NO_3^- in UO_3 by Raman Spectroscopy

Chong Cheng, Haiqiao Zhu, Qianci Zhang

China Institute of Atomic Energy, Beijing
Email: 17910360@qq.com

Received: Aug. 8th, 2016; accepted: Aug. 27th, 2016; published: Aug. 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A new method via Raman spectroscopy for determination of NO_3^- in Uranium trioxide was developed. Acetic acid was selected as the leaching agent and the internal standard, and the concentration of NO_3^- can be quantified by the Raman band of NO_3^- (1048 cm^{-1}) and CH_3COO^- (2948 cm^{-1}). A good linear relationship is obtained between the Raman Relative Intensity ratio of NO_3^- and CH_3COO^- and the concentration of NO_3^- in the range of $0.02\sim 1 \text{ mol/L}$, with the $r^2 = 0.997$. The RSD was not more than 1.1% ($n = 6$) for detection of 0.1 mol/L HNO_3 with 1 mol/L acetic acid. When the amount of acetic acid added was determined, the concentration of nitrate in the Uranium trioxide sample could be obtained according to the amount of sample and Raman intensity ratio of these two substances. The detection limit was 0.005 mol/L . With the advantage of simple and rapid detection, this method is applicable for *in-situ* detection of NO_3^- in Uranium trioxide samples.

Keywords

Raman Spectra, The Quantitatively Detection of Nitrate Ion, Internal Standard Method, Leaching Method

三氧化铀中硝酸根的拉曼光谱定量分析

程 充, 朱海巧, 张倩慈

中国原子能科学研究院，放射化学研究所，北京
Email: 17910360@qq.com

收稿日期：2016年8月8日；录用日期：2016年8月27日；发布日期：2016年8月30日

摘要

本文建立了拉曼光谱法测定乏燃料后处理三氧化铀产品硝酸根含量的分析方法。选用乙酸为浸取剂和内标， NO_3^- 在 1048 cm^{-1} 处的拉曼峰与 CH_3COO^- 在 2948 cm^{-1} 处的拉曼峰强度比与 NO_3^- 浓度之间呈现良好的线性关系， $r^2 = 0.997$ 。对于含有 1 mol/L 乙酸 0.1 mol/L 硝酸的混合溶液，6次检测的相对标准偏差不高于 1.1% 。在加入的乙酸量确定时，根据三氧化铀的样品量以及上述两个拉曼峰的强度比，可获得三氧化铀样品中硝酸根的含量值，方法的检出限为 0.005 mol/L 。该方法具有测定简单、方便快捷的优点。

关键词

拉曼光谱， NO_3^- 定量，内标法，浸取法

1. 引言

乏燃料后处理厂铀产品的化学形态是三氧化铀，其硝酸根含量是非常重要的控制参数之一。近年来随着核工业快速发展，乏燃料后处理厂的规模也越来越大，三氧化铀的产量也日益增加，因此快速准确地测定三氧化铀产品中硝酸根浓度是值得关注的问題。

水相中微量硝酸根 NO_3^- 的定量方法主要有分光光度法、离子色谱法、分子光谱法、还原法等[1]-[11]。对于测量三氧化铀中的硝酸根，工业上主要用到的方法是纳氏分光光度法：将样品用盐酸和过氧化氢溶解，使样品中的氮化物转化为氨盐，加入氢氧化钠溶液使其变成碱性后，进行水蒸气蒸馏，分离出氨，含氨的蒸馏液与奈斯勒试剂反应，形成黄色的稳定络合物 $[\text{Hg}_2\text{O}\cdot\text{NH}_2]\text{I}$ ，再以水为参比溶液，用分光光度计测定其 420 nm 处的吸光度。该方法存在的不足主要在于分离过程操作繁琐、耗时较多。

拉曼光谱法作为一种简便快捷的分析方法，近年来得到了广泛的关注和应用。John [12]综述了核燃料后处理厂中采用的激光分析方法，其中包括拉曼光谱、吸收光谱、荧光以及非线性光谱。拉曼光谱分析液体样品只需很少量的样品(低至 8 nL)密封在毛细管中($0.1\sim 1.0\text{ mm}$ 内径)，极大地简化了放射性溶液的操作。

本工作根据水相体系中硝酸根、乙酸根具有较强的拉曼信号，拟用乙酸根拉曼特征峰信号为内标参比，建立一种快速分析三氧化铀中硝酸根的方法。

2. 实验部分

2.1. 仪器及工作条件

inVia Qontor 共聚焦显微拉曼光谱仪，RENISHAW 公司，激光功率 30 mW 。

马弗炉，P330 型 Nabertherm 公司，加热温度范围 $30^\circ\text{C}\sim 3000^\circ\text{C}$ 。

Milli-Q 超纯水机，美国密理博公司。

玻璃毛细管，上海欣鹏玻璃仪器有限公司，内径 0.7 mm ，管长 100 mm 。

微量定氮蒸馏器，1761 型普瑞奇公司。

MS204S 电子天平, Mettler Toledo 公司, 精度 0.1 mg。

电热干燥箱, 精宏公司。

电加热板, EH-20B, LabTech 公司。

2.2. 试剂及样品配置

八氧化三铀 U_3O_8 , GBW04205, 北京化工冶金研究院;

乙酸(CH_3COOH)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠($NaOH$)、碘化钾(KI)、氯化铵(NH_4Cl)、硫酸(H_2SO_4), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

高纯水, $18.2 M\Omega \cdot cm$;

氯化汞($HgCl_2$), 分析纯, 北京化工厂;

盐酸(HCl), 分析纯, 北京兴青红精细化学品科技有限公司;

三氧化铀样品: U_3O_8 经浓 HNO_3 加热溶解, 蒸干后再用马弗炉于 $240^\circ C$ 煅烧 2~4 小时制得;

不同浓度的硝酸、乙酸及其混合溶液通过分析纯母液配制。

3. 结果与讨论

3.1. 拉曼特征峰的选择

硝酸根其对称伸缩振动谱带具有 Raman 活性, HNO_3 溶液的特征振动峰在 $1048 cm^{-1}$, 而乙酸根的碳氧双键和甲基的碳氢键的伸缩振动也具有 Raman 活性[6], 其特征振动峰分别为 $893 cm^{-1}$ 和 $2948 cm^{-1}$ 。硝酸与乙酸溶液的拉曼谱图示于图 1。当体系中存在铀时, 铀酰离子的拉曼特征峰处于 $850 cm^{-1}$ 左右, 铀的特征信号会干扰乙酸根位于 $893 cm^{-1}$ 的信号强度, 而 $2948 cm^{-1}$ 基本不受其干扰, 因此选择 $2948 cm^{-1}$ 作为内标峰[13]-[17]。含铀的硝酸-乙酸混合溶液的拉曼谱图示于图 2。

3.2. 确定 NO_3^- 的线性范围

配置一系列硝酸浓度不同(浓度范围为 $0.01 mol/L \sim 7.5 mol/L$)乙酸浓度为 $1 mol/L$ 的混合溶液, 采集其

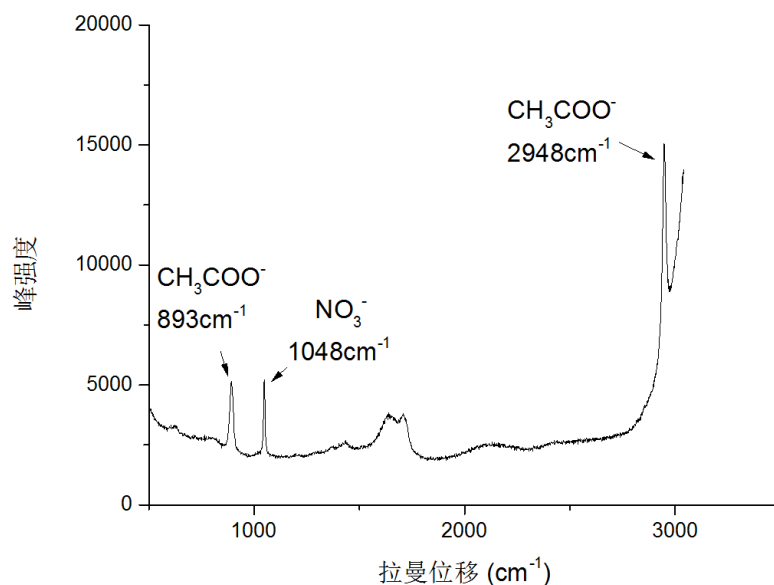


Figure 1. Raman spectra of nitric acid and acetic acid

图 1. HNO_3 与 CH_3COOH 溶液的拉曼光谱

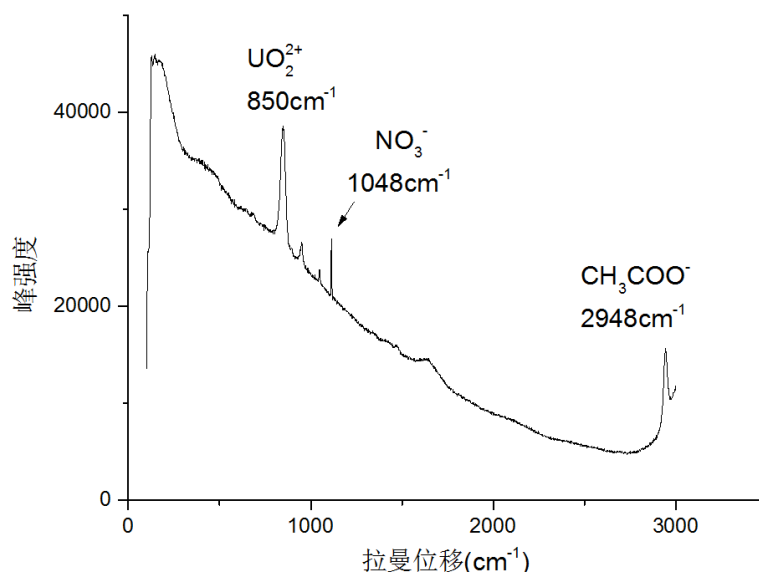


Figure 2. Raman spectra of nitric acid and acetic acid with uranium

图 2. 含铀的乙酸 - 硝酸混合溶液的拉曼光谱

拉曼光谱, 以 1048 cm^{-1} 处 NO_3^- 的光谱特征信号强度与 2948 cm^{-1} 处的 CH_3COO^- 的光谱特征峰信号强度之比为纵坐标, 硝酸根浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 结果显示于图 3。在实验过程中发现, 当硝酸根浓度低于 0.01 mol/L 时, 其拉曼特征信号峰强度已经变得非常低, 从图 3 可以看出当 NO_3^- 浓度高于 2.5 mol/L 时, 其峰强度比与浓度不再呈线性关系。

根据图 3 的结果, 应将 NO_3^- 浓度控制在 $0.02\text{ mol/L}\sim 1\text{ mol/L}$ 范围进行研究。空白实验为同等浓度乙酸水溶液的拉曼光谱实验, 光谱条件与绘制工作曲线时相同。按空白实验所对应谱峰强度的 3 倍标准偏差, 可得此条件下的检出限为 0.005 mol/L 。

3.3. 内标物浓度的选择

硝酸根浓度范围为 $0.02\sim 0.1\text{ mol/L}$ (即 $1.24\text{ g/L}\sim 6.2\text{ g/L}$) 时, 以乙酸根为内标, 考察不同内标浓度对硝酸根拉曼光谱测量结果的影响。以硝酸根峰强度与乙酸根峰强度的比值为纵坐标, 硝酸根浓度为横坐标 (单位 g/L), 进行标准曲线绘制, 实验结果如图 4 所示, 线性方程斜率及 r^2 列于表 1。

由以上结果可以看出, 硝酸根浓度在 $0.02\text{ mol/L}\sim 0.1\text{ mol/L}$ 范围内都呈现良好的线性关系, r^2 都在 0.995 以上。内标物浓度本身不影响标准曲线的线性关系, 但内标物浓度越低, 标准曲线斜率 K 越大, 分辨率越高。当乙酸浓度为 0.5 mol/L 时, 内标物拉曼特征信号峰强度偏小, 为了兼顾准确度和分辨率, 此处选用 1 mol/L 作为内标物浓度。

3.4. 浸出时间的影响

称取 100 mg 三氧化铀, 加入 0.15 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸溶液, 充分振摇后静置, 于 1 h 、 2 h 、 3 h 、 4 h 、 5 h 、 6 h 、 24 h 时取样, 测量其拉曼信号强度, 根据得到的数据, 以时间为横坐标、拉曼信号强度比为纵坐标绘制浸取时间效果曲线。结果示于图 5。浸取 6 h 与 24 h 的数据基本相当, 其相对偏差小于 2% , 可视为浸取 24 h 后样品中的硝酸根离子与水相中硝酸根离子达到平衡。

3.5. 内标物浓度对浸出效果的影响

多次称取 100 mg 三氧化铀, 分别加入 0.15 mL 浓度为 0.8 mol/L 、 0.9 mol/L 、 1 mol/L 、 1.1 mol/L 、 1.2 mol/L

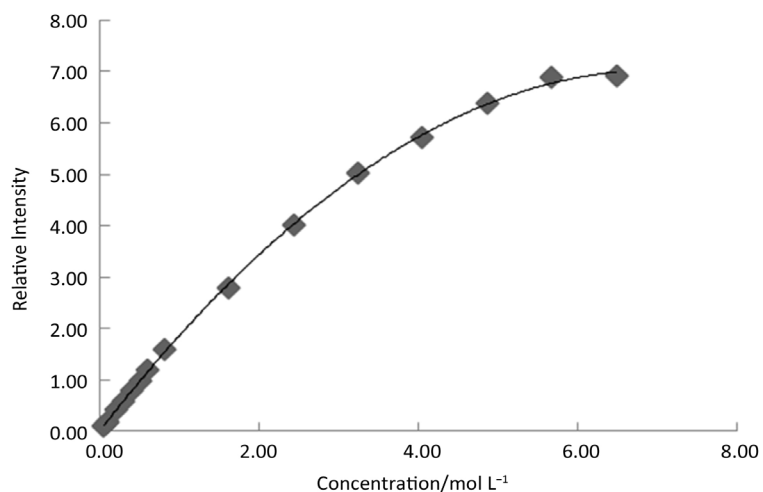


Figure 3. Standard curve of nitric acid

图 3. 硝酸的标准曲线

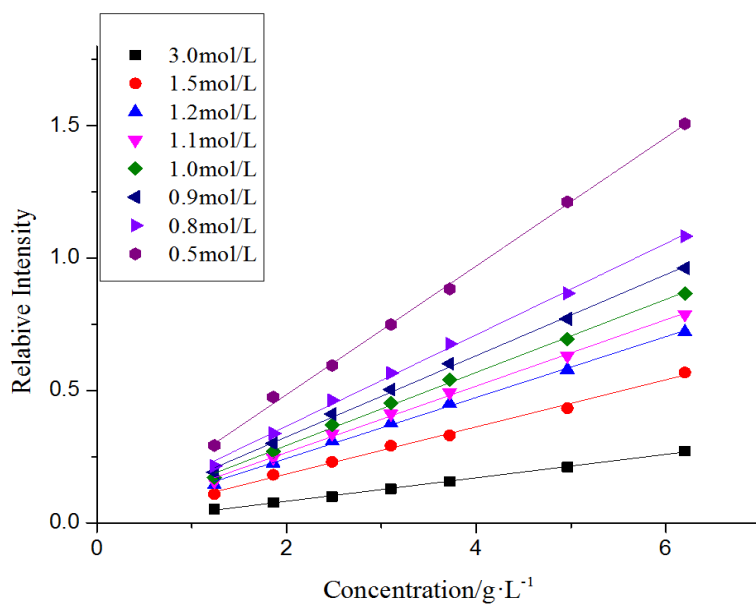


Figure 4. Standard curve of acetic acid with different concentration

图 4. 不同乙酸浓度下的标准曲线

Table 1. Data of acetic acid with different concentration

表 1. 不同内标物浓度工作曲线数据

内标物浓度	线性方程斜率 K	r^2
3.0 mol/L	0.0443	0.9985
1.5 mol/L	0.0889	0.9986
1.2 mol/L	0.1152	0.9989
1.1 mol/L	0.1254	0.9992
1.0 mol/L	0.1380	0.9981
0.9 mol/L	0.1513	0.9978
0.8 mol/L	0.1748	0.9961
0.5 mol/L	0.2429	0.9989

的乙酸溶液，充分振摇后静置，于 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、24 h 时取样，测量其拉曼信号强度，根据得到的数据，以时间为横坐标、拉曼信号强度比为纵坐标绘制浸取时间效果曲线，结果示于图 6。根据结果可以判断，乙酸浓度越高，在 1~3 小时内浸取速度越快，但到 6 小时之后，基本都接近于最高值。

3.6. 确定分析流程

根据前文对各方面条件实验的结果可以看出，浸取剂浓度同时影响浸取效果和拉曼信号，因此需要确定本方法的分析流程：

- 1) 准确称取 0.1 g 三氧化铀样品；
- 2) 向三氧化铀样品中加入 0.15 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸溶液，充分振摇后静置 6 小时；

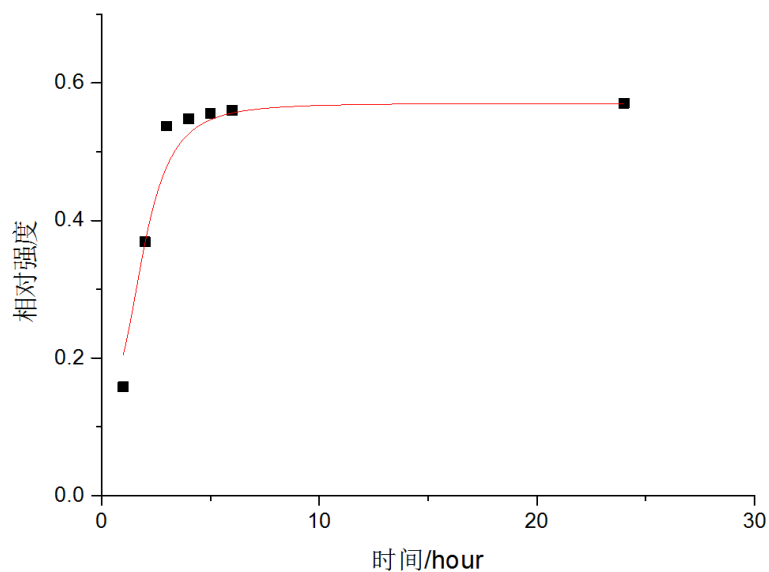


Figure 5. Curve of extraction amount time

图 5. 浸出时间曲线

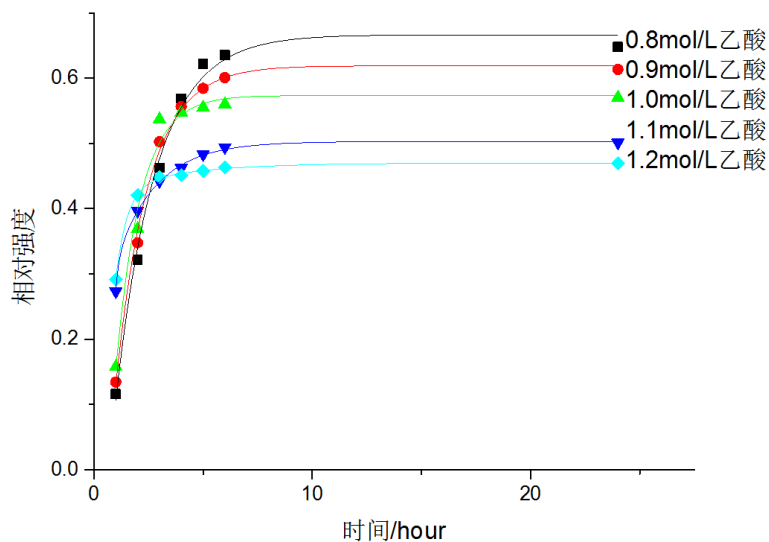


Figure 6. Curve of extraction amount time with different concentration of acetic acid

图 6. 不同浓度乙酸下浸出时间曲线

3) 用毛细管取上层清液, 通过拉曼光谱仪测定硝酸根和乙酸根的拉曼特征信号强度, 扫描时间为 30 秒, 累积次数为 1 次, 激光功率为 100%。

4) 根据测得数据计算出样品中的硝酸根含量。

3.7. 确定浸出率

对于给定的分析流程, 需要确定该分析流程下乙酸对硝酸根的浸出率。以纳氏分光光度法(标准号为 GB11843-89)测定三氧化铀样品中的氮含量, 以离子色谱法(标准号为 HJ/T84-2001)测定浸出液中硝酸根含量, 从而求得 0.15 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸溶液对 0.1 g 三氧化铀样品浸取 6 小时的浸出率。相关实验数据及结果列于表 2。

从表 2 数据可以看出, 硝酸根含量不同的样品, 在同样的浸取条件下, 浸出率分别为 93.85%、92.04%、93.33%, 可以认为浸出率为 $\eta = (93.07 \pm 1)\%$, 浸出率比较稳定。

3.8. 样品测量

拉曼光谱是散射光谱, 并不遵从郎伯 - 比尔定律。有关学者在实验中进行了大量的研究探索, 总结出拉曼信号在特定的条件下与待测样品浓度的关系为[18]:

Table 2. Leaching efficiency of different sample in the same leaching conditions

表 2. 不同样品在相同浸取条件下的浸出率

样品编号	纳氏分光光度法(%)		离子色谱法(%)		浸出率 η (%)
	测定值	平均值	测定值	平均值	
1	1.79	1.79	1.66	1.68	93.85
	1.80		1.68		
	1.77		1.66		
	1.79		1.69		
	1.78		1.70		
	1.79		1.70		
2	0.88	0.88	0.83	0.81	92.04
	0.88		0.80		
	0.87		0.81		
	0.88		0.83		
	0.88		0.81		
	0.88		0.79		
3	0.46	0.45	0.41	0.42	93.33
	0.45		0.40		
	0.46		0.42		
	0.46		0.41		
	0.43		0.43		
	0.45		0.42		

$$I_R = K\Phi C \int_0^b e^{-(\ln 10)(k_0+k)z} h(z) dz \quad (1)$$

式中： I_R 为样品表面被光学系统所接收到的拉曼信号强度； K 为拉曼散射截面积； Φ 为样品表面的激光入射功率； C 为样品中产生拉曼散射的物质浓度； k_0 和 k 分别为所用入射光和散射光的吸收系数； z 为入射光和散射光所通过的距离； $h(z)$ 为光学系统的传输函数； b 为样品池的宽度。其中 K 、 Φ 、 C 、 k_0 、 k 、 z 、 $h(z)$ 和 b 取决于各项实验参数以及物质的拉曼活性。由公式可知在特定的工作条件下其拉曼散射光强度与样品中产生拉曼信号的待测物质浓度成正比，该公式可用于计算被测物质的浓度。

绘制硝酸根浓度范围为 0.02 mol/L~1 mol/L，内标物乙酸根浓度为 1 mol/L 的标准曲线，对于给定的分析流程，通过工作曲线范围，换算出方法的测定范围为 0.2%~10%。结果如图 7 所示。

按照分析流程，对同一样品 3 次平行取样，测定结果列于表 3。

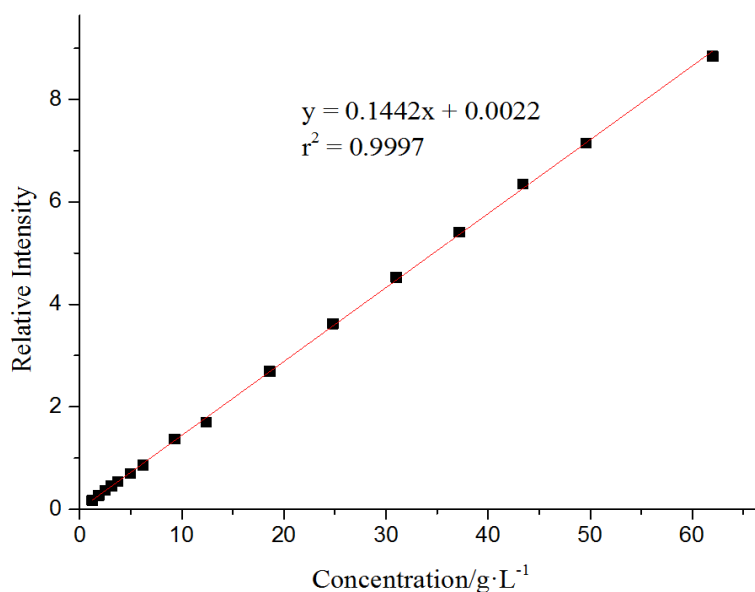


Figure 7. Calibration curve of nitric acid

图 7. 硝酸根工作曲线

Table 3. Data of sample measurement

表 3. 样品测量数据

样品编号	样品质量 m g	乙酸体积 V mL	硝酸根拉曼信号强度 I_A 1048 cm ⁻¹	乙酸根拉曼信号强度 I_B 2948 cm ⁻¹	相对强度 R (I_A/I_B)	相对强度平均值
A	0.1036	0.15	1127	2012	0.5601	0.5626
			1168	2033	0.5745	
			1094	1978	0.5531	
B	0.1022	0.15	1373	2477	0.5543	0.5380
			1226	2399	0.5110	
			1548	2821	0.5487	
C	0.1018	0.15	1277	2318	0.5509	0.5448
			1093	2017	0.5419	
			1145	2114	0.5416	

Table 4. Analysis result of nitric acid in Uranium trioxide sample**表 4.** 三氧化铀样品中硝酸根含量的分析结果

样品编号	测量值%	平均值%	RSD%
A	0.60		
B	0.59	0.59	0.97
C	0.59		

Table 5. Determination accuracy of nitric acid under different HNO₃ concentrations**表 5.** 拉曼光谱测定不同浓度硝酸根的精密密度

No.	样品编号.			
	1	2	3	4
1	1.246	2.740	4.176	6.180
2	1.187	2.643	4.057	6.243
3	1.170	2.740	4.101	6.206
4	1.183	2.923	3.937	6.253
5	1.102	2.681	3.940	6.239
6	1.132	2.642	3.990	6.071
平均值(g/L)	1.170	2.728	4.033	6.199
RSD/%	4.2	3.8	2.3	1.1

样品中硝酸根含量计算公式为:

$$Q_{NO_3^-} = \frac{R-c}{a \cdot m_{\text{总}}} \cdot V_{\text{乙酸}} \quad (2)$$

式中

$Q_{NO_3^-}$ ——样品中硝酸根含量, %;

$m_{\text{总}}$ ——称取的样品质量, g;

R ——拉曼信号相对强度的平均值;

$V_{\text{乙酸}}$ ——乙酸体积即浸取液体积, L;

a ——工作曲线的斜率;

c ——工作曲线的截距。

分析结果列于表 4。

测定的同一样品的 3 次取样, 得到的结果是硝酸根质量百分含量为 0.59%, RSD 为 0.97。

3.9. 精密密度实验

对同一样品平行测定 6 次, 通过标准曲线计算每次测定的硝酸根含量, 结果列于表 5。由表 5 结果看出, 硝酸根浓度在 0.02 mol/L~0.1 mol/L (即 1.24 g/L~6.2 g/L) 时, 6 次检测的相对标准偏差 RSD 分别为 4.2%、3.8%、2.3%、1.1%, 说明该方法分析硝酸根具有较好的精密密度, 硝酸根浓度越高, 相对标准偏差越小。

Table 6. The comparison of Nessler's spectrophotometry and Raman spectrometry
表 6. 纳氏分光光度法和拉曼光谱法(本方法)的对比

样品编号	纳氏分光光度法(%)		本方法(%)		相对误差(%)
	测定值	平均值	测定值	平均值	
1	0.72	0.72	0.71	0.70	-2.8
	0.72		0.70		
	0.71		0.70		
2	1.72	1.73	1.68	1.65	-4.6
	1.74		1.64		
	1.72		1.63		
3	0.94	0.94	0.92	0.91	-3.2
	0.93		0.91		
	0.94		0.91		
4	1.79	1.79	1.82	1.82	1.7
	1.80		1.80		
	1.77		1.84		
5	0.88	0.88	0.87	0.88	0
	0.88		0.88		
	0.87		0.88		

3.10. 方法验证

对于五份不同的样品, 分别用工业测总氮的方法(纳氏分光光度法, 标准号为 GB11843-89)和本方法进行测定, 结果列于表 6。

由表 6 可以看出, 硝酸根含量不同的样品, 本方法与纳氏分光光度法的相对误差在 4.6% 以内。

4. 结论

建立了用拉曼光谱法定量分析三氧化铀中硝酸根的方法。线性范围为 0.02 mol/L~1 mol/L (即三氧化铀中硝酸根含量为 0.2%~10%), 检出限为 0.005 mol/L (即三氧化铀中硝酸根含量为 0.05%)。用乙酸作为浸取液, 按照给定的分析流程浸出率不低于 93.18%, 方法精密度优于 4.2%, 与纳氏分光光度法相比, 相对误差在 4.6% 以内。本方法操作简单方便, 有一定的优势。

参考文献 (References)

- [1] 涂文丽, 张萍, 王红艳. 酚二磺酸法测定硝酸根离子的研究[J]. 油田化学, 1997, 14(3): 283-285.
- [2] 曲秀花, 叶明亮. 双波长光度法测定水中硝酸盐[J]. 光谱实验室, 1999, 16(4): 421-424.
- [3] 郭亚琼, 张丽萍, 华德梅. 麝香草酚吸光度法测定氢氧化铀, 碳酸铀中的硝酸根[C]//第十二届全国稀土元素分析化学学术报告暨研讨会论文集(上). 北京: 中国稀土协会, 2007: 191-193.
- [4] 张思潮. 麝香草酚分光光度法测定水中硝酸盐氮的方法改进[J]. 预防医学文献信息, 2002, 8(2): 206-207.
- [5] 张志东, 白洪彬, 许君政, 等. 分光光度法测定二氧化铀中微量硝酸根[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 116-119.
- [6] 张慧芳, 郭探, 李权, 等. 双波长分光光度法同时测定溶液中的硝酸根和碘离子[J]. 中国无机分析化学, 2011,

- 1(4): 24-28.
- [7] 蒋仁依, 邵维仁. 工业循环冷却水及锅炉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的测定——离子色谱法 [J]. 工业水处理, 1995, 15(6): 21-24.
- [8] 吕立群. 离子色谱法测定大气降水中的氟离子, 乙酸, 甲酸, 氯离子, 硝酸根和硫酸根离子[J]. 中国环境监测, 2011(5): 21-23.
- [9] 邱海鸥, 帅琴. 重力分相器用于流动注射 - 液 - 液萃取 - 原子吸收光谱法间接测定硝酸根[J]. 分析化学, 1997, 25(1): 72-75.
- [10] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮[J]. 中国环境监测, 1995, 11(3):3-4.
- [11] 吴卓智, 莫怡玉, 吴银笑, 等. 气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的改进方法[J]. 现代仪器, 2003 (5): 23-24.
- [12] Hohimer, J.P. (1978) Laser-Based Analytical Monitoring in Nuclear-Fuel Processing Plants. Department of Energy, Sandia Laboratories, Livermore. <http://dx.doi.org/10.2172/6825187>
- [13] 邹晓艳, 吕新彪, 何谋春. 常见酸根离子浓度的激光拉曼光谱定量分析[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 26-28.
- [14] 吴正洁, 黄耀熊, 王成, 等. 对强荧光背景拉曼光谱定量分析的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010(7): 1798-1801.
- [15] Kim, J., Hwang, J., Chung, H. (2008) Comparison of Near-Infrared and Raman Spectroscopy for On-Line Monitoring of Etchant Solutions Directly through a Teflon tube. *Analytica Chimica Acta*, **629**, 119-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.032>
- [16] Gantner, E., Steinert, D. (1990) Applications of Laser Raman Spectrometry in Process Control, Using Optical Fibers. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **338**, 2-8. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00322775>
- [17] 白雪, 李定明, 常志远, 等. 拉曼光谱内标法定量分析 Purex 有机体系中的 U(VI) [J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(3): 143-152.
- [18] Vickers, T.J., Mann, C.K., Zhu, J., et al. (1991) Quantitative Resonance Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, **26**, 341-375. <http://dx.doi.org/10.1080/05704929108050884>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>