

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10233:2013
ISO 9006:1994**

**NĂNG LƯỢNG HẠT NHÂN - URANI KIM LOẠI, URANI
DIOXIT DẠNG BỘT VÀ VIÊN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
NITƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC CẢM
BIẾN AMONIAC**

*Uranium metal and uranium dioxide powder and pellets - Determination of nitrogen content -
Method using ammonia-sensing electrode*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10233:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 9006:1994;

TCVN 10233:2013 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 85 *Năng lượng hạt nhân* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Năng lượng hạt nhân –

Urani kim loại, urani dioxit dạng bột và viên – Xác định hàm lượng nitơ bằng phương pháp sử dụng điện cực cảm biến amoniac

Uranium metal and uranium dioxide powder and pellets – Determination of nitrogen content – Method using ammonia sensing electrode

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích xác định hàm lượng nitơ trong urani kim loại và urani dioxit dạng bột và viên.

Tiêu chuẩn này được áp dụng để xác định nitơ, ở dạng nitorua, trong urani kim loại và urani dioxit dạng bột và viên. Nồng độ phát hiện được của phương pháp này nằm trong khoảng 9 µg đến 600 µg nitơ trên gam. Có thể có cản trở từ các kim loại có khả năng tạo thành phức amin, tuy nhiên hàm lượng các kim loại này thường không đáng kể.

2 Nguyên tắc

2.1 Mẫu được hòa tan bằng hỗn hợp axit clohydric và hydro peoxit, tạo ra dung dịch urani (VI) và chuyển nitơ ở dạng nitorua thành ion amoni. Kali cacbonat được thêm vào để phản ứng với các ion amoni tạo thành amoniac và urani (VI) được giữ lại trong dung dịch ở dạng phức anion cacbonat. Axit etylen diamin tetra axetic (EDTA) được cho vào để tạo phức amin với các kim loại. Hàm lượng amoniac được đo bằng điện cực cảm biến amoniac và theo bước tiến hành thêm chuẩn.

2.2 Lấy một phần mẫu có chứa khoảng 0,5 g urani hòa tan trong axit clohydric và hydro peoxit. Lượng axit clohydric được giữ ở mức tối thiểu để đảm bảo độ axit thấp sau khi hòa tan và để giảm thiểu thuốc thử trong mẫu trắng. Nitơ, ở dạng nitorua, được chuyển thành ion amoni bằng axit, và hydro peoxit oxy hóa urani sang trạng thái hóa trị sáu. Ban đầu, phức chất urani peoxit được tạo thành dưới dạng rắn màu vàng nhạt, tiếp tục đun nóng để phân hủy phức chất này tạo thành dung dịch màu vàng trong suốt của urani(VI).

TCVN 10233:2013

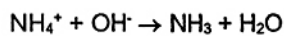
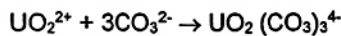
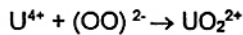
Dung dịch axit được kiểm hóa bằng cách cho thêm một lượng dư dung dịch kali cacbonat, lượng axit tự do thấp sau khi hòa tan đảm bảo sự hình thành khí cacbonic là tối thiểu. Cacbonat dư chuyển ion amoni thành khí amoniac và giữ urani (VI) trong dung dịch ở dạng phức anion, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.

Lượng amoniac trong dung dịch kiềm được xác định bằng cách ghi lại giá trị điện thế đo được bằng điện cực cảm biến amoniac được nhúng vào dung dịch, bổ sung một lượng amoniac đã biết và lấy lại giá trị điện thế.

Độ chênh lệch giữa hai giá trị điện áp nêu trên cho phép xác định hàm lượng amoniac trong dung dịch và từ đó xác định được hàm lượng nitơ trong mẫu. Amoniac được thêm vào dưới dạng dung dịch chuẩn amoni clorua, ion amoni chuyển hóa ngay và tạo thành amoniac khí thêm dung dịch kiềm.

Thử mẫu trắng được thực hiện bằng cách sử dụng cùng một lượng axit clohydric, hydro peoxit và nước dùng để hòa tan phần mẫu thử, và tuân theo cùng một quy trình đo hàm lượng amoniac.

3 Phản ứng



4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử cấp tinh khiết phân tích đã được công nhận và nước cất.

4.1 Nước cất

Nồng độ amoni phải nhỏ hơn 0,1 $\mu\text{g/mL}$; thường loại nước dùng trong phòng thí nghiệm phù hợp với yêu cầu này.

Phải sử dụng nước cất này để chuẩn bị cho tất cả các thuốc thử cũng như trong các bước tiến hành được quy định tại Điều 7.

4.2 Axit clohydric, $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$.

4.3 Hydro peoxit 290 g/L dạng dung dịch.

4.4 Chất tạo phức

Hòa tan 250 g kali cacbonat khan và 2,5 g etylen diamin tetra axetic axit (EDTA), ở dạng muối dinatri, trong nước và pha loãng thành 1 L.

4.5 Nitơ, dung dịch chuẩn 1 g/L.

Cân khoảng 5 g amoni clorua và sấy khô ở 120 °C trong 4 h. Hòa tan 3,821 g amoni clorua đã được sấy khô trong nước và pha loãng thành 1 L.

4.6 Axit nitric, $\rho = 1,42 \text{ g/mL}$.

4.7 Axeton

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm, và

5.1 Điện kế millivolt, hiển thị số, với độ chính xác đến 0,1 mV.

5.2 Điện cực cảm biến amoniac

Khi không sử dụng, điện cực cần được bảo quản trong một dung dịch gồm 10 mL nước, 2 mL chất tạo phức (4.4) và 50 μL dung dịch nitơ chuẩn (4.5).

5.3 Máy khuấy từ với thanh khuấy bọc nhựa.

5.4 Micro pipet dạng xyranh, dung tích 500 μL , có thang chia 0,2 μL .

6 Lấy mẫu

6.1 Chuẩn bị mẫu thử

6.1.1 Urani kim loại

Cho khoảng 2 g mẫu vào cốc thủy tinh 100 mL. Thêm 10 mL nước (4.1), 10 mL axit nitric (4.6) và lắc tròn đều.

Để yên cho đến khi tất cả các vết mờ biến mất và mẫu có màu bạc.

Gạn bỏ axit dư và rửa kỹ bằng nước.

Gạn bỏ nước dư, cho toàn bộ mẫu thử ngâm trong axeton (4.7) và lắc tròn đều. Gạn bỏ axeton.

Làm khô mẫu đã được làm sạch bằng dòng không khí và sử dụng làm mẫu thử.

Bắt đầu tiến hành thử (xem Điều 7) ngay sau khi làm khô.

6.1.2 Urani dioxit dạng viên

Nghiền mẫu trong cối nghiền và sàng qua lưới cỡ 75 μm . Lặp lại bước tiến hành này nếu cần thiết cho đến khi phần sàng lớn hơn 1 g. Giữ phần sàng được để làm mẫu thử.

6.1.3 Urani dioxit dạng bột

Mẫu bột được phân tích mà không cần có bất kỳ chuẩn bị nào.

7 Các tiến hành

7.1 Chuẩn bị dung dịch thử

7.1.1 Cân mẫu thử urani dioxit có khối lượng từ 0,56 g đến 0,58 g, chính xác đến 0,001 g (xem 6.1.2 hoặc 6.1.3) hoặc mẫu thử urani kim loại có khối lượng từ 0,48 g đến 0,52 g (xem 6.1.1) và ghi lại là m_0 .

TCVN 10233:2013

Cho mẫu vào một cốc thủy tinh 25 mL.

CHÚ THÍCH 1: Dễ dàng tạo mẫu bằng phoi tiện urani kim loại. Kim loại rắn được hòa tan trong axit nitric và lấy một phần nhỏ phù hợp.

7.1.2 Dùng pipet thêm 1 mL nước (4.1), 1 mL axit clohydric (4.2) và 0,5 mL dung dịch hydro peoxit (4.3). Lắc, khuấy và đậy bằng mặt kính đồng hồ. Đun sôi nhẹ cho đến khi thu được dung dịch có màu vàng trong suốt. Để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch hòa tan này phù hợp đối với tất cả các urani nitorua.

7.1.3 Pha loãng thành 15 mL với chất tạo phức (4.4) và lắc tròn đều. Cho thanh khuấy (5.3) vào dung dịch và đậy cốc thủy tinh bằng mặt kính đồng hồ.

7.1.4 Amoniac thoát từ dung dịch ra rất chậm và các phép đo phải được tiến hành trong vòng 30 min sau khi kiểm hóa dung dịch.

7.2 Tiến hành thêm chuẩn

7.2.1 Rút điện cực cảm biến amoniac (5.2) ra khỏi dung dịch bảo quản và rửa sạch bằng nước.

7.2.2 Nhúng điện cực vào dung dịch mẫu đã được chuẩn bị ở bước 7.1, khuấy đều và lấy giá trị điện áp khi nó ổn định, tính bằng mV, với độ chính xác đến 0,1 mV, và ghi là U_1 .

CHÚ THÍCH 3: Phải khuấy liên tục với tốc độ ổn định bằng máy khuấy từ trong loạt phép đo. Trở kháng của điện kế millivôn có thể gây ảnh hưởng đến kết quả đo. Vì vậy cần sử dụng điện kế có độ chính xác cao để có thể đạt được chuẩn cứ 0,2 mV/min hoặc thấp hơn.

7.2.3 Sử dụng micro pipet dạng xyranh(5.4) để bổ sung dung dịch nitor chuẩn (4.5) đến khi sự thay đổi của điện áp nằm trong khoảng từ 17 mV đến 33 mV. Ghi lại thể tích V của dung dịch nitor chuẩn (4.5), tính bằng microlit.

CHÚ THÍCH 4: Thể tích V μ L của dung dịch nitor chuẩn chứa V μ g nitor.

7.2.4 Lấy giá trị điện áp khi nó ổn định, bằng mV, với độ chính xác đến 0,1 mV, và ghi lại là U_2 .

7.3 Thử trắng

7.3.1 Xác định giá trị trắng của các thuốc thử (có khối lượng là m_2) bằng cách dùng pipet lấy 1 mL nước, 1 mL axit clohydric (4.2) và 0,5 mL hydro peoxit (4.3) vào một cốc thủy tinh 25 mL. Đun sôi nhẹ để loại hết hydro peoxit dư rồi để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng.

7.3.2 Thực hiện theo các bước tiến hành được mô tả trong 7.1.3 và 7.2.

CHÚ THÍCH 5: Dung dịch trắng được đo phải chứa nhiều hơn 1 μ g NH_3 , nếu không thì không thể xác định được bằng điện cực cảm biến. Nồng độ amoniac dưới giá trị này, phương pháp tính (8.1.1) là không có giá trị vì mối quan hệ giữa giá trị điện áp lấy và nồng độ amoniac không xác định được bằng phương trình Nernst. Giá trị trắng thường nằm trong khoảng từ 2 μ g đến 5 μ g NH_3 .

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính

8.1.1 Tính tổng hàm lượng nitơ của dung dịch mẫu thử, m_1 , hoặc dung dịch trắng, m_2 , tính bằng microgam theo công thức dưới đây:

$$m_1 \text{ hoặc } m_2 = \frac{m_3}{10^{(U_1-U_2)/S} - 1}$$

Trong đó

m_3 là khối lượng của nitơ trong dung dịch thêm chuẩn, tính bằng microgam;

(U_1-U_2) là độ chênh lệch giá trị điện áp trong dung dịch khi thêm V μL dung dịch nitơ chuẩn (xem 7.2.3);

S là độ dốc điện cực được xác định theo Phụ lục A.

CHÚ THÍCH 6: Để có độ chính xác cao nhất, tính theo công thức sau:

$$m_1 \text{ hoặc } m_2 = \frac{m_3 \times 15}{10^{(U_1-U_2)/S} \times (15 + 0,001V) - 15}$$

Tuy nhiên, trong dải nồng độ phát hiện được công bố của phương pháp này, cụ thể nằm trong khoảng từ 9 μg đến 600 μg nitơ trên gam mẫu, không có khác biệt đáng kể khi kết quả được tính bằng công thức này.

8.1.2 Tính giá trị đã được hiệu chỉnh của tổng hàm lượng nitơ của dung dịch mẫu m_4 , tính bằng microgam, bằng cách trừ đi giá trị trắng của thuốc thử, m_2 , như được xác định theo 7.3.1, từ tổng hàm lượng nitơ, m_1 , tính theo 8.1.1, bằng công thức sau:

$$m_4 = m_1 - m_2$$

8.1.3 Tính hàm lượng nitơ của mẫu W_N , tính bằng microgam trên gam, theo Công thức sau:

$$W_N = \frac{m_4}{m_0}$$

Trong đó

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử (xem 7.1.1).

8.2 Độ tái lập

8.2.1 Urani kim loại

Độ tái lập (hai lần độ lệch chuẩn) dựa trên 58 phép xác định tại hàm lượng của nitơ ở mức 40 $\mu\text{g/g} \pm 12 \mu\text{g/g}$.

8.2.2 Urani dioxit dạng bột

Độ tái lập (hai lần độ lệch chuẩn) dựa trên 160 phép xác định tại hàm lượng của nitơ ở mức 63 $\mu\text{g/g} \pm 14,4 \mu\text{g/g}$.

TCVN 10233:2013

8.2.3 Urani đioxit dạng viên

Độ tái lập (hai lần độ lệch chuẩn) dựa trên 45 phép xác định tại hàm lượng của nitor ở mức $6 \mu\text{g/g} \pm 6 \mu\text{g/g}$.

8.3 Độ chệch

Chất so sánh chuẩn không có sẵn để xác nhận độ chính xác của phương pháp.

Kiểm tra với urani nitorua bổ sung chỉ ra rằng phép đo có độ chệch không đáng kể.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- a) xác định mẫu;
- b) viên dẫn phương pháp được sử dụng;
- c) mọi phương pháp và kết quả được sử dụng;
- d) mọi điểm bất thường được ghi nhận trong quá trình thử;
- e) mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn.

Phụ lục A

(quy định)

Xác định độ dốc điện cực

A.1 Cách tiến hành

A.1.1 Dùng pipet lấy 10 mL chất tạo phức (4.4) vào một cốc thủy tinh 25 mL. Thêm 2 μL dung dịch nito chuẩn (4.5) bằng micro pipet dạng xyranh(5.4), .

CHÚ THÍCH 7: Để đảm bảo độ tuyến tính của của các giá trị điện áp của điện cực cần cho thêm các dung dịch này.

A.1.2 Nhúng điện cực cảm biến amoniac vào dung dịch, khuấy đều và lấy giá trị điện áp khi nó ổn định, tính bằng mV, với độ chính xác đến 0,1 mV, ghi lại U_b .

A.1.3 Thêm theo luyê kế 10 μL , 50 μL , 200 μL và 1 000 μL dung dịch nito chuẩn khuấy đều và lấy giá trị điện áp U_i , khi nó ổn định, tính bằng mV, chính xác đến 0,1 mV, sau mỗi lần thêm. Các dung dịch tạo thành sau mỗi lần thêm có nồng độ nito tương ứng, c_i , 0,999 $\mu\text{g/mL}$, 4,975 $\mu\text{g/mL}$, 19,61 $\mu\text{g/mL}$ và 90,91 $\mu\text{g/mL}$, có tính đến độ pha loãng.

A.2 Biểu thị kết quả

A.2.1 Xác định độ dốc điện cực bằng cách sử dụng phương pháp tính hồi quy tuyến tính, thực hiện phép tính logarit (\log_{10}) của bốn giá trị nồng độ nito, tính bằng microgam trên mL, c_i , biểu diễn trên trục X và các giá trị điện áp đo U_i tương ứng, tính bằng mV, biểu diễn trên trục giá trị Y. Lấy độ dốc điện cực S, độ chính xác đến 0,01 mV.

A.2.2 Tính giá trị trắng của nồng độ nito c_{bi} , tính bằng microgam trên mililit, tương ứng với bốn nồng độ thu được, c_i , theo công thức sau:

$$c_{bi} = \frac{c_i}{10^{(U_b - U_i)/S - 1}}$$

Trong đó

- c_i là nồng độ thu được sau khi thêm chuẩn lần thứ i;
- U_i là điện áp lấy, sau khi thêm chuẩn lần thứ i, mV;
- U_b là điện áp lấy, của dung dịch trắng, mV;
- S là độ dốc điện cực đã được xác định.

Xác định nồng độ trung bình của bốn giá trị trắng đối với nồng độ nito, tính bằng microgam trên mililit.

A.2.3 Hiệu chỉnh 4 nồng độ thu được (A.1.3) bằng cách thêm giá trị trắng trung bình đối với mỗi nồng độ. Xác định lại độ dốc điện cực như được mô tả trong A.2.1.

TCVN 10233:2013

A.2.4 Lặp lại các bước được mô tả trong A.2.2 và A.2.3 cho đến khi lấy được các giá trị độ dốc điện cực khác nhau không quá 0,01 mV.

A.2.5 Lấy độ dốc điện cực với độ chính xác đến 0,1 mV.

CHÚ THÍCH 8: Nếu trong quá trình đo mẫu thời gian đáp ứng của điện cực tăng đáng kể thì phải thay màng điện cực và phải tiến hành xác định lại độ dốc điện cực.

CHÚ THÍCH 9: Một cách tiến hành khác tốt hơn nếu có sẵn một máy tính chạy chương trình hồi quy phi tuyến. Với 5 cặp số liệu thực nghiệm (0, U), (c₁, U₁), (c₂, U₂), (c₃, U₃) và (c₄, U₄) thỏa mãn phương trình Nernst biểu diễn dưới dạng sau:

$$U = E_0 + S \log (c + c_0)$$

Trong đó

E₀ là điện thế chuẩn tại nồng độ đơn vị.

Ba thông số E₀, S và c₀ được xác định đồng thời sau đó.

