

用Br-PADAP萃取分光光度法 测定水质及土壤中微量铀

俞通武 朱永先

微量铀在 1.5N HNO₃ 溶液中用三辛基氧化磷(TOPO)萃取,以氟化钠掩蔽锆、钍,以抗坏血酸还原高价态的铁、铈、钒等,使其不影响铀的萃取及测定。然后直接吸取 2 毫升有机相在 70%乙醇介质中用 Br-PADAP 作显色剂,于 72 型分光光度计上用 580m μ , 3 cm 液槽比色测定。本方法检出下限为 2 微克/升,方法灵敏度为 5×10^{-8} 微克/cm²。

一、实验部分

(一)仪器和试剂:

1. 72 型分光光度计, 3 cm 液槽。

2. 25 型酸度计。

3. 铀标准溶液。

将 U₃O₈ 试剂于 850°C 灼烧至恒重,在分析天平上称取 1.1792 克,用 2N HNO₃ 20 毫升溶解,并用水稀释至 1 升。此溶液含铀 1 毫克/毫升。再稀释成 5 微克/毫升标准铀溶液备用。

4. 0.1M 三辛基氧化磷溶液(TOPO)

称取 19.3 克三辛基氧化磷溶于环己烷中,并用环己烷稀释至 500 毫升摇匀放置过夜使用。

5. 复合掩蔽剂溶液:

称取 12.5 克 CyDTA(1,2-环己二胺四乙酸), 32 克 磺基水杨酸, 5 克氟化钠,溶于 800 毫升水中(此时 CyDTA 呈白色悬浮物质),在酸度计上用 40% NaOH 溶液调节至 pH 为 7.85,并用水稀释至 1 升。

6. 三乙醇胺缓冲液

称取 149 克三乙醇胺溶于 800 毫升水中,用高氯酸调节至 pH 7.85,以水稀释至 1 升放置过夜,次日再用高氯酸调节至 pH 7.85。

7. 0.05% Br-PADAP 溶液:

在分析天平上称取 2-5-溴-2-吡啶偶氮-5-二乙氨基苯酚 0.25 克,用无水乙醇溶解并稀释至 500 毫升。

8. 1:1 硝酸溶液, 2% 氟化钠溶液。

9. 抗坏血酸,分析纯。

(二)分析手续:

1. 标准曲线的绘制:

于 125 毫升分液漏斗中加入标准铀溶液(5 微克/毫升),分别为 0, 1, 2, 3, 4, 5 毫升。用水稀释至 80 毫升,加 20 毫升 1:1 HNO₃ 溶液及 0.5 克抗坏血酸, 5 毫升 NaF 溶液摇匀。加 5 毫升 0.1M TOPO, 剧烈振荡萃取 3 分钟,放置分层后弃去水相,准确吸取 2 毫升有机相于 10 毫升容量瓶中,加 1:1 氨水 0.1 毫升,掩蔽剂 0.5 毫升。缓冲液 0.5 毫升摇匀,加入 3 毫升 0.05% Br-PADAP 溶液,用无水乙醇稀释至刻度摇匀。将容量瓶在 25°C ~ 30°C 温水浴中放置 20 分钟,不时摇动,取出后立即用 580m μ , 3 cm 液槽测定并绘制曲线如图一。

2. 样品分析

(2) 水样:

取水样若干毫升不超过 500 毫升(含铀量为 2—25 微克)。放入相应大小的分液漏斗

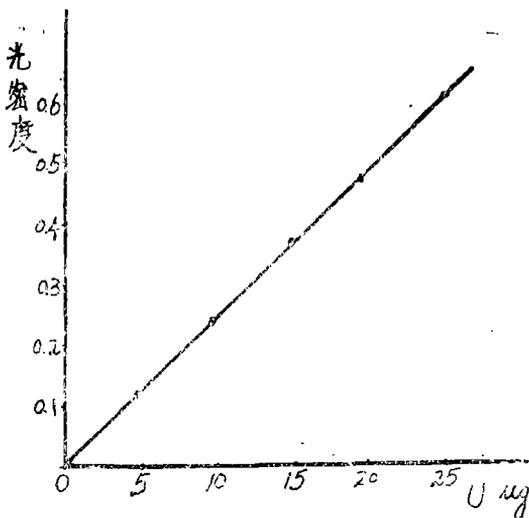


图1 电导曲线

摇匀。以致密滤纸干过滤。弃去最初10~20毫升滤液,吸取10~100毫升于分液漏斗中,样品液不足100毫升时用水补足100毫升,加入1:1HNO₃溶液20毫升,2%NaF溶液5毫升,及抗坏血酸0.5克摇匀,加入0.1MTOPO 5毫升。剧烈振荡萃取3分钟,以下手续按标准曲线绘制过程进行。

$$\text{计算(1)水样 } U \text{ 毫克/升} = \frac{a}{V}$$

$$\text{(2)土壤 } U \text{ 毫克/公斤} = \frac{b}{G \times \frac{C}{250}}$$

式中: a, b—样品测得的光密度在标准曲线上查得相应铀量(μg)

V—取样量(毫升)

C—取干过滤液(毫升)

G—土样重(克)

3. 操作注意事项

(1) 室温超过25°C时不用水浴恒温, 放置20分钟后直接测定即可。

(2) 测定用容量瓶和3 cm液槽须事先烘干。

(3) 若样品中Fe³⁺量过高, 可适当多加些抗坏血酸(2克)对测定无影响, 亦可适当多加NaF溶液(10—15毫升)。NaF过多将使结果略低, 可在标准曲线中同样增加量, 以消除之。

中, 每100毫升水样加入1:1HNO₃溶液23毫升, 依次增减, 然后分别加入20%NaF溶液5毫升, 及抗坏血酸0.5克。摇匀并加入0.1MTOPO 5毫升, 剧烈振荡萃取3分钟, 以下手续同标准曲线绘制过程。

(2) 土壤:

土壤样品于105°C烘干2~4小时。并磨细至约100目。在分析天平上称取上列样品5克(准确至0.0002克)于250毫升聚四氟乙烯烧杯中, 加少量水湿润。缓缓加入1:1 HNO₃ 50毫升溶解, 待剧烈反应后加入40%氢氟酸5毫升, 在电热板上加热溶解«控制温度低于200°C»。并保持微沸约30~40分钟。然后在低温下蒸发至近干。取下烧杯, 加入1:1 HNO₃ 20毫升, 冷却后连同残渣一起移入250毫升容量中, 用蒸馏水稀释至刻度,

二、条件试验

1. 按标准曲线绘制手续, 单一地改变测定条件, 其适用及本文选用范围下表所示

试验条件	适用范围	本文选用范围	备注	
吸收光谱	580mμ	580mμ	图二	
萃取条件	萃取相比	1:2~1:100	1:20—1:100	表一
	萃取酸度	1~4N HNO ₃	1.5N HNO ₃	图四
	萃取时间	3分以上	3分	表二
	抗坏血酸量	3克以下	0.5克	
	NaF溶液量	5~15毫升	5毫升	图六

显色条件	氨水用量	1:1 0.1毫升	1:1 0.1毫升	
	溶液 pH 值	7~9	7.8	表 三
	显色剂 量	3~5毫升	3 毫升	图 五
	发色 时 间	15分~180分	20分	表 四
	温 度	高于20℃	25℃	低于20℃不均相

2. 络合物的组成:

用等克分子系列法测定络合物的组成为1:1见图三所示。

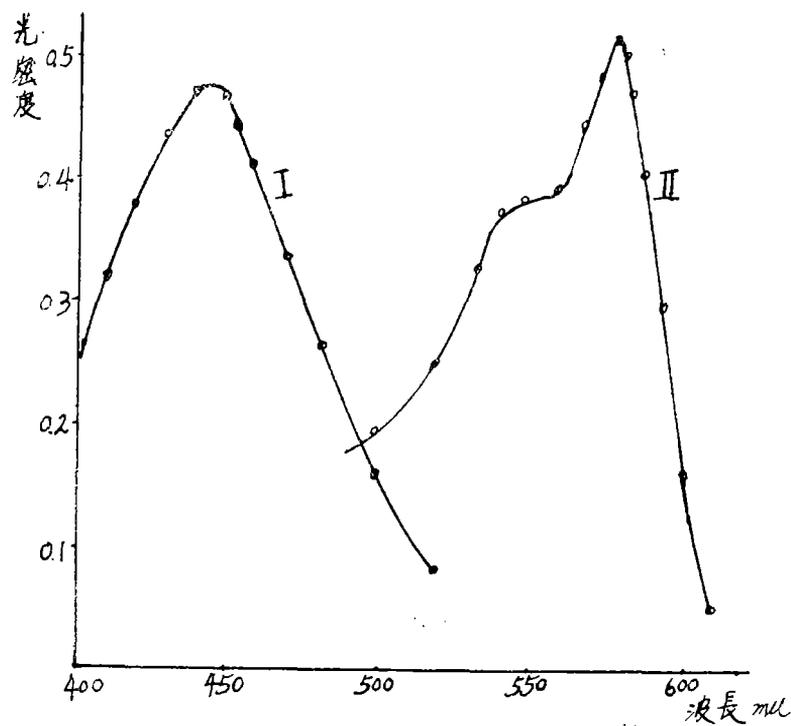


图 2 吸收光谱曲线

I — BrPADAP对H₂O
 II — U-BrPADAP对BrPADAP

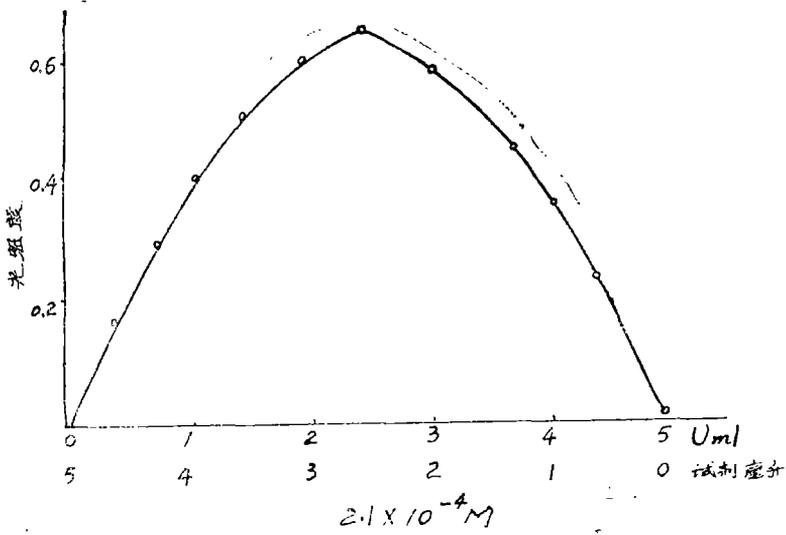


图3 等克分子系列法测定络合物组成

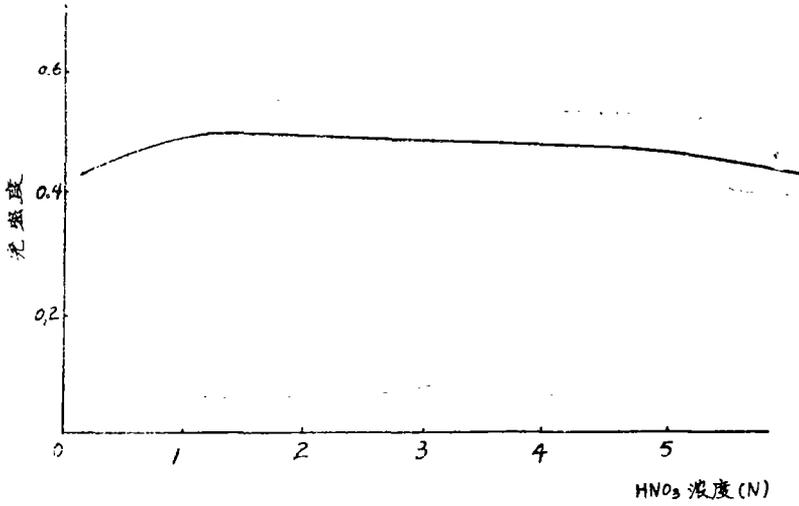


图4 萃取酸度

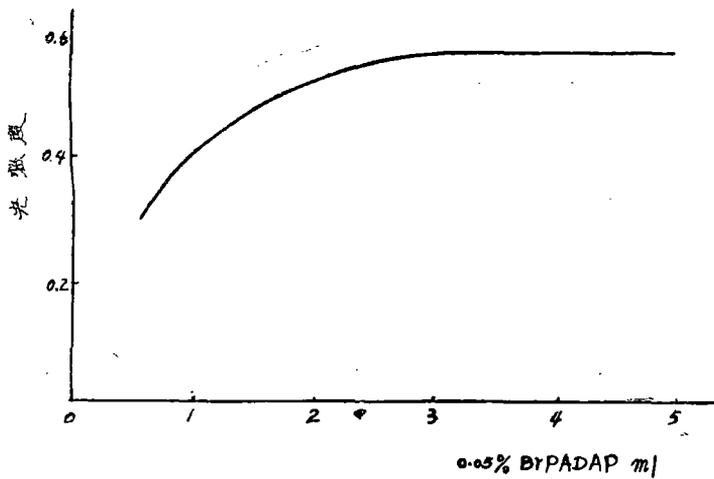


图5 显色剂用量

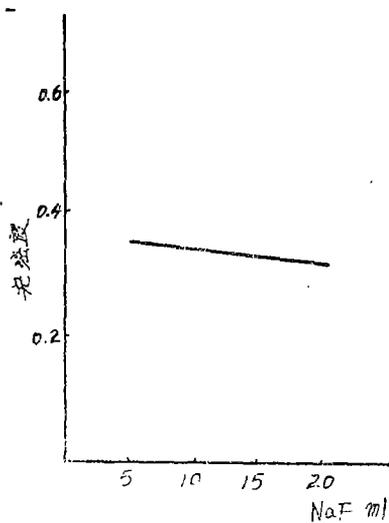


图6 NaF量影响

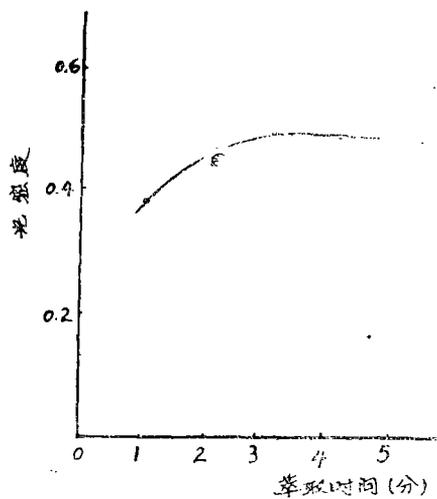


图7 萃取时间

表1 相 比 影 响

相比TOPO/H ₂ O	1/2	1/4	1/8	1/20	1/40	1/80	1/100
光 密 度	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.540
回 收 率 %	100	100	100	100	100	97	935

表2 振 荡 时 间 影 响

振 震 时 间 分	1	2	3	4	5
光 密 度	0.380	0.470	0.500	0.495	0.495

表3 显 色 溶 液 pH 值 影 响

溶 液 pH	5.5	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10
光 密 度	0.355	0.400	0.414	0.415	0.418	0.416	0.416	0.390	0.382

表4 UBr—PADAP 稳 定 时 间

显 色 后 时 间(分)	5	10	15	20	30	60	120	180	240
光 密 度	0.400	0.420	0.425	0.425	0.428	0.426	0.425	0.425	0.434

3. 方法精密度

对一个湖水样品和一个河水样品分别进行 9 次测定, 结果如表五所示。

表 5 多次测定精密度

名称	结果 mg/l	次数									标准偏差 σ
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
× 湖水取 100ml		0.036	0.032	0.031	0.037	0.036	0.037	0.036	0.037	0.035	± 0.0023
× 河水取 400ml		0.0055	0.0043	0.0050	0.0055	0.0055	0.0050	0.0050	0.0053	0.0040	± 0.0005

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta X^2}{n-1}}$$

4. 样品分析回收率:

在几个水样及土样中加入标准铀回收如

下:

表 6 样品分析标准回收

样品名称	取样量 (毫升)	原含铀量 (μg)	加入铀量 (μg)	回收铀量 (μg)	回收率%
× 河水	200	1.1	10	11.4	103
× 盐湖水	50	9.7	10	19.5	98
× 泉水	50	0.8	10	10.9	101
× 盐湖水	5	3.9	10	14	101
× 土样	1克	4.9	5	10	102
× 土样	1克	2.7	5	7.9	104

5. 几种分析方法结果比较

本方法与我所现已采用的两种测铀方法对几个样品同时测定结果见表七所示:

表 7 几种分析方法结果比较表

名称	结果 mg/L	方法		
		TOPO-Br PADAP	PMBP-偶氮胂 III	8-羟基喹啉-偶氮胂 III
× 盐湖水		0.384	0.380	0.430
× 泉水		0.122	0.120	0.110
× 盐湖水		0.035	0.020	0.012
× 河水		0.005		0.005
× 盐湖水		3.06	2.84	3.39
× 母液		6.8	6.9	

6. 干扰物质

20微克铀中加入不同干扰物质, 下列加入量其误差不超过5%

加入离子	加入形式	加入量 (μg)	加入U量 (μg)	测得U量 (μg)	相对误差 (%)
Th ⁺⁴	Th(NO ₃) ₄ ·6H ₂ O	1000	20	19.6	-2
V ⁺⁵	NH ₄ VO ₃	5000	20	20.8	+4
Zr ⁺⁴	ZrOCl ₂	5000	20	02.3	+1.5
Fe ⁺³	FeCl ₃	50000	20	20.2	+1
Al ⁺³	AlCl ₃	10000	20	19.5	-2.5
La ⁺³	La(NO ₃) ₃	5000	20	19.4	-3
Cr ⁺⁶	K ₂ Cr ₂ O ₇	10000	20	19.5	-2.5
Ce ⁺⁴	CeCl ₄	5000	20	20.8	+4
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	5000	20	20	0
Mo ⁺⁶	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	500	20	21	+5
PO ₄ ⁻³	Na ₃ PO ₄	10000	20	20	0
Nb ⁺⁵		1000	20	21	+5
In ⁺³	In ₂ (SO ₄) ₃	5000	20	20.22	+1.1
Bi ⁺⁵	NaBiO ₃	5000	20	20.2	+1.0
Y ⁺³	Y ₂ (SO ₄) ₃	5000	20	20.1	+0.5
Cd ⁺²	CdSO ₄	5000	20	19.7	-1.5
Mg ⁺²	MgCl ₂	100mg	20	20.4	+2
Ca ⁺²	Ca(NO ₃) ₂	200mg	20	20.04	+0.2
Sc ⁺³	Sc ₂ (SO ₄) ₃	500	20	19.4	-3
Se ⁺⁴	Na ₂ SeO ₃	5000	20	20	0
Sr ⁺²	Sr(NO ₃) ₂	1000	20	19.3	-3.5
Mn ⁺²	MnSO ₄	5000	20	20	0
As ⁺³	Na ₃ AsO ₃	5000	20	20.3	+1.5
Sn ⁺²	SnCl ₂	5000	20	20.5	+2.5
Zn ⁺²	ZnCl ₂	5000	20	19.6	-2
Hg ⁺²	Hg(NO ₃) ₂	5000	20	20.9	+4.5
Cu ⁺²	CuSO ₄	5000	20	20.0	0
B ⁺³	H ₃ BO ₃	50000	20	20.7	+3.5
Ti ⁺⁴	Ti(SO ₄) ₂	5000	20	21	+5
Sb ⁺⁵	Sb(NO ₃) ₅	5000	20	20.34	+3.3
Ge ⁺⁴	GeCl ₄	5000	20	20.1	+0.5
C ₂ O ₄ ⁻	Na ₂ C ₂ O ₄	5000	20	19.3	-3.5
Br	KBr	5000	20	19.9	-0.5

结 论

1. 本文对以三辛基氧化磷作萃取剂, 以Br-PADAP作显色剂测定微量铀的各项条件进行了探讨。认为本法测定水及土壤中的微量铀具有快速、简便, 萃取相比大, 方法

灵敏度高, 干扰离子少等优点。适用于天然水, 污染水、污染土壤分析。

2. 本法的方法灵敏度为 $5 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 检出下限为 $2 \mu\text{g}/\text{l}$, $0 \sim 2 \text{ppm}$ 符合皮尔定律。

参 考 文 献

1. D.A. Johnson, T.M. Florencl. Chim. Actn.53, 1, 73(1971)
2. Pakals P., Mcallister Blanka R., Anal. Chim. Acta.62, 207(1972)
3. M.Konstantinava, Sr.Maravancl, N.Jordanov, Anal. Chim. Acta. 68, 237—242(1974)
4. V.M.Shinde, Chemical Analityczna.21, 813(1976)
5. 中山大学“废水中微量铀的偶氮肿Ⅲ萃取光度测定”
6. 盐湖研究所“藉-8-羟基喹啉萃取快速测定微量铀”“藉PMBP萃取分离速续测定微量铀。”
7. E. HP 科德芬著“铀化学”《核燃料》编辑部译1977年