

天然水中微量铀的萃取光度测定*

孔聘颜 钟广涛 容庆新 陈为民 杨有强
(化学系)

杂环偶氮化合物用作铀(VI)的显色剂已有不少报导^(1,2,3,4,5),目前最灵敏的是:2-[5-溴-2-吡啶偶氮]-5-二乙基氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)⁽⁵⁾。但分析矿石和环境样品中微量铀时一般采用预萃取后,在有机相中显色测定^(6,6,7),而铀(VI)5-Br-PADAP络合物的萃取光度测定尚未见报导。本文试验了醋酸正丁酯萃取铀(VI)5-Br-PADAP络合物的条件和干扰情况,用所建立的萃取光度法测定了一些天然水中微量铀。方法测定下限为0.5微克铀/升,精密度好,具有快速简易,所用溶剂无毒等优点。

一. 试剂与仪器

所用试剂除注明外均用二级,全部实验均用去离子水。

1、**标准铀溶液** 称取 U_3O_8 (经850℃灼烧)配成1毫克铀/毫升的贮备液,再用0.1NHCl分别配成10微克铀/毫升和2微克铀/毫升的标准铀溶液,贮存在聚乙烯瓶中。

2、**混合掩蔽剂** 称取25克CYDTA、5克NaF、65克磺基水杨酸溶于800毫升水中,用40%NaOH调至pH为7.85,稀释至1000毫升。

3、**缓冲溶液** 称取149克三乙醇胺溶于800毫升水中,用高氯酸调至pH7.85,放置过夜,再用高氯酸复调pH,并以水稀释至1000毫升。

4、**0.05%5-Br-PADAP乙醇液** 5-Br-PADAP按文献〔6〕合成,用等克分子系列测定含量达80%以上,用优级纯无水乙醇配成0.05%溶液。

5、**仪器** 72型分光光度计(上海分析仪器厂),1厘米、3厘米玻璃液槽;25型雷磁酸度计。

二. 条件试验

操作步骤 在分液漏斗中依次加入100毫升水、1.00毫升10微克铀/毫升、2毫升混合掩蔽剂、2毫升缓冲液和1.0毫升显色剂,(每加一试剂均需摇匀)放置20分钟,

* 本文曾在中国化学会1978年年会上宣读。所用5-Br-PADAP由化学系潘庆洪、叶翠霞、叶启贵合成。陈为民、杨有强为分析专业74届学员。

加入10毫升醋酸正丁酯，用力振摇3分钟（140次/分钟），分层，有机相用1厘米液槽在波长540nm下对试剂空白测吸光度。

1. 铀(VI) 5-Br-PADAP络合物的吸收光谱 萃入醋酸正丁酯的铀(VI) 5-Br-PADAP络合物的特征吸收峰为540nm(见图1)，比文献[6]40%乙醇介质中显色的紫移了40nm。本实验采用540nm波长下测定。

2. 酸度对显色络合物萃取的影响 水相pH在6.4—8.1进行萃取，络合物吸光度最高且恒定不变(见图2)。本文采用文献[6]40%乙醇介质中显色时的掩蔽剂消除干扰，故采用pH7.85进行萃取。

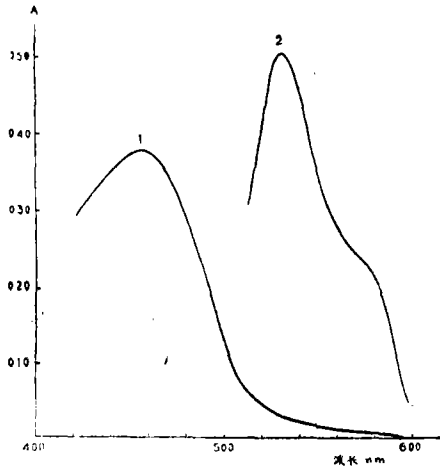


图1 铀(VI) 5-Br-PADAP光吸收曲线

原始水相组成：100毫升含有：①30微克5-Br-PADAP，2毫升缓冲液；②24微克铀，2毫升0.055%-Br-PADAP，2毫升缓冲液。

1. 对乙酸丁酯测吸光度；2. 对相应试剂空白测吸光度。

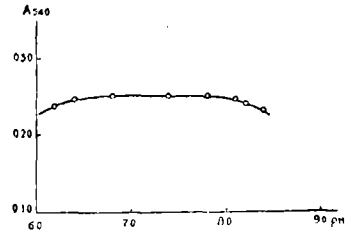


图2 酸度对铀(VI)5-Br-PADAP萃取的影响

3. 显色剂用量 随着显色剂用量增加，有机相中铀(VI)显色络合物吸光度增加(见图3)。取10⁰毫升水相时，0.05% 5-Br-PADAP用量增加到1毫升后，吸光度不大改变，故本实验采用1毫升，而取400毫升和200毫升水样时采用1.5毫升。

4. 混合掩蔽剂用量 为了提高5-Br-PADAP的选择性，采用混合

掩蔽剂⁽⁶⁾消除干扰。从图4可见，混合掩蔽剂用量在1-2毫升时对铀(VI) 5-Br-PADAP络合物吸光度无影响，故取100、200和400毫升水样时分别采用2、4、8毫升混合掩蔽剂。

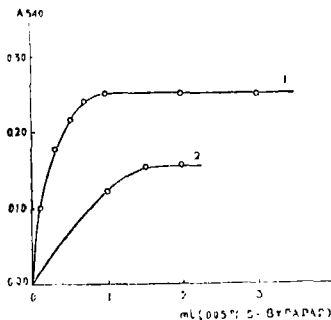


图3 显色剂用量 ①100毫升水相，用1毫升掩蔽剂。②400毫升水相，按400毫升水样分析条件。

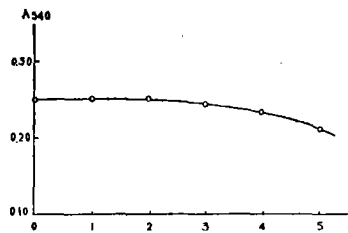


图4 络合剂用量

5. 萃取前的显色时间 在40%乙醇介质中铀(VI)与5-Br-PADAP需要40分钟才发色完全⁽⁶⁾, 而醋酸正丁酯萃取该显色络合物时, 萃取前在水相亦需要一段时间显色(见图5)。图5表明: 从100毫升水相中萃取络合物, 显色10—30分钟有机相吸光度最大, 本实验选用显色20分钟; 400毫升水相时, 则显色时间在20—40分钟吸光度最大, 故选用30分钟显色时间; 而200毫升水相时则显色20分钟。

6. 萃取平衡时间 吡啶偶氮化合物的金属离子络合物萃取不是瞬间达到平衡⁽¹⁾, 铀(VI)5-Br-PADAP络合物萃取也不例外。从萃取时间与有机相吸光度关系(见图6)看出: 100毫升水相时萃取2分钟可达到平衡, 故采用萃取3分钟。实验说明, 取200、400毫升水相时萃取3分钟也是合适的。

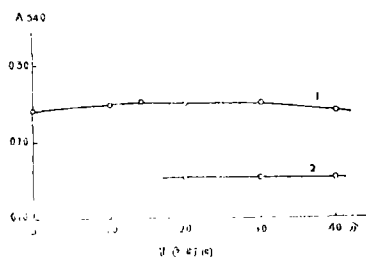


图5 萃取前的显色时间
1. 100毫升水相;
2. 400毫升水相

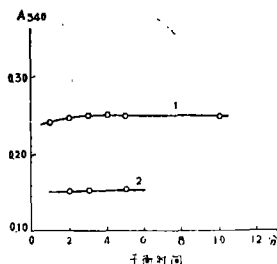


图6 萃取平衡时间
1. 100毫升水相
2. 400毫升水相

7. 乙醇用量对萃取的影响 在水相加入适量乙醇可提高有机相中铀(VI)显色络合物的吸光度。图7曲线表明: 100毫升水相加入3—5毫升95%乙醇, 有机相吸光度增加约17%, 本实验选用3毫升; 而取200毫升和400毫升水样时相应加入6毫升和12毫升95%乙醇。

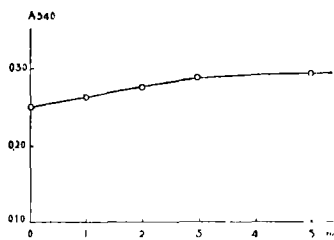


图7 乙醇用量对吸光度的影响

8. 氨水用量对萃取的影响 水样分析时需滴加1:1氨水中和水样中游离酸(见本文三。水样分析)。实验说明: 加1毫升1:1氨水, 有机相吸光度下降约5%(见表I); 但测定标准曲线时加入相当量氨水便可消除此误差。

表I. 1:1氨水用量对萃取的影响*

加入1:1氨水量(毫升)	0	1	2
有机相吸光度 A_{540}	0.250	0.237	0.227

* 按“操作步骤”外, 多加3毫升95%乙醇。

9. 铀(VI)5-Br-PADAP络合物的稳定性 40%乙醇介质中铀(VI)5-Br-PADAP

络合物相当稳定^[6]。而萃入有机相的在漫射光下4小时后吸光度开始缓慢下降(见表I)。

表I. 铀(VI) 5-Br-PADAP络合物的稳定性*

时间(小时)**	0	1	2	3	4	5	6	7	20	24
有机相吸光度A ₅₄₀	0.252	0.252	0.250	0.250	0.252	0.245	0.246	0.242	0.243	0.243

* 按“操作步骤”外,多加3毫升95%乙醇和2毫升1:1氨水.** 分层后开始计时。

10. 干扰离子的影响 加入干扰离子时,10微克铀(VI)的测定结果(见表II)说明:天然水中可能存在的各种离子不影响铀的测定,而部分离子的最高允许量比40%乙醇中显色的还高;如磷酸根可允许150毫克磷/升。

11. 标准曲线 取不同铀量按“操作步骤”进行,得图8标准曲线1、2。从1线可见0—14微克铀范围符合比尔定律,按2线计算表观克分子吸光系数为 6.9×10^4 ;按文献[6]条件显色得到同样结果,即铀(VI) 5-Br-PADAP萃取光度与40%乙醇中显色的灵敏度相当。

按“水样分析步骤”(见后)得100、400毫升水相时的标准曲线(见图9)。

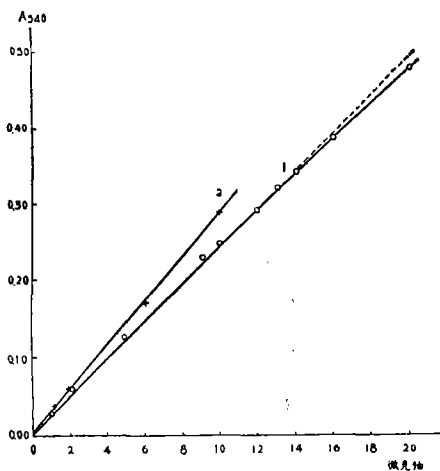


图8 标准曲线
2.比1.多加3毫升95%乙醇

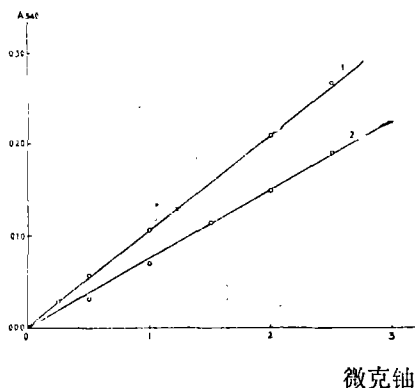


图9 标准曲线(水样分析用)
1. 按100毫升水样分析步骤;
2. 按400毫升水样分析步骤

三. 水样分析

1. 分析方法

水样预处理 将水样用浓盐酸酸化到pH1.5左右,放置两天,或酸化后即煮沸10分钟,便可取100、200或400毫升水样进行分析(视含铀量而定)。

(1) 100毫升水样操作方法 取100毫升水样加2毫升混合掩蔽剂和1滴0.1%酚酞

指示剂, 用1:1氨水调至粉红色, 立即滴加1NHCl使红色退去, 再加2毫升缓冲液、3毫升95%乙醇和1毫升0.05%显色剂(每加一试剂均需摇匀), 显色20分钟, 加入8毫升醋酸正丁酯。用力摇动3分钟(每分钟140次), 分层, 有机相用3厘米液槽对试剂空白测吸光度^[注1]。

表Ⅱ. 干扰离子存在下10微克铀的测定结果

加入离子	采用形式	离子加入量 (毫克/升)	测得铀量* (微克)	误差 (%)
Th(IV)	Th(NO ₃) ₄	1	10.1	+1
Ti(IV)	TiOSO ₄	1	10.0	0
Zr(IV)	ZrOCl ₂	1	10.0	0
V(IV)	VOCl ₂	0.4	10.4	+4
Cr(III)	CrCl ₃	2.0	10.3	+3
Fe(III)	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	3.0	10.3	+3
Al(III)	AlCl ₃	9	9.50	-5
Ca(II)	CaCl ₂	200	10.2	+2
Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂	1.3 × 10 ³	10.4	+4
Cu(II)	CuSO ₄	5.0	10.2	+2
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	5.0	10.0	0
Zn(II)	ZnSO ₄	30	10.0	0
Mn(II)	MnCl ₂	5.0	10.0	0
Cd(II)	CdSO ₄	4.2	10.0	0
K(I)	KCl	420	10.5	+5
PO ₄ ⁻³	K ₂ HPO ₄	150	9.60	-4
AsO ₄ ⁻³	Na ₃ AsO ₄	0.5	9.90	-1
CO ₃ ⁻²	NaHCO ₃	90	9.50	-5
Cl ⁻	NaCl	1.9 × 10 ³	9.50	-5
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	3	10.0	0
Br ⁻	NaBr	65	9.80	-2
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.1	10.5	+5
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	40	10.0	0

● 两样品测定平均值。

[注] 把72型光度计的光路狭缝高度改成5毫米, 并将液槽框底部垫高, 使光线在1厘米高的溶液中通过, 这样用3厘米液槽比色, 只需要6—7毫升溶液。

(2) 200毫升水样操作方法 取200毫升水样,用4毫升混合掩蔽剂、3毫升缓冲液、6毫升95%乙醇、1.5毫升显色剂和9毫升醋酸正丁酯,其他操作与(1)同。

(3) 400毫升水样操作方法 取400毫升水样加入8毫升混合掩蔽剂,逐滴加入所需的1:1氨水(预先取一份水样加1滴0.1%甲基橙,用1:1氨水滴至黄色,确定所需氨水量),再加入5毫升缓冲液、12毫升95%乙醇和1.5毫升显色剂(每加一试剂均需摇匀),显色30分钟,加入10毫升醋酸正丁酯,萃取3分钟,余同(1)操作。

2. 分析结果

用本法测定了某地井水、河水、自来水中微量铀,结果见表IV。所测水样铀回收率为96—102%。

3. 最小检出量及方法精密度

按400毫升水样操作条件作了8个空白实验,以其中一个作参比测吸光度,所得结果计算均方差 $\delta = \sqrt{\frac{(\bar{A} - A_i)^2}{n-1}}$ (A_i 表示吸光度),取4 δ 作为方法最小检出量,求得本法最小检出量为 2×10^{-7} 克铀,相当于0.5微克铀/升。

按400毫升操作条件,对某江水样作了五次测定(见表V),结果为 0.68 ± 0.05 微克铀/升,相对均方差为 $\pm 7.3\%$ 。

表IV. 水样分析结果

水样编号	取样体积 (毫升)	加入铀量 (微克)	测得铀量(微克)			水样含铀 (微克/升)	铀回收率 (%)
			1	2	平均		
I(井水)*	100	0	0.33	0.36	0.35	3.50	—
	100	2	2.36	2.36	2.36	—	101
	200	0	0.68	0.70	0.69	3.45	—
	200	2	2.68	2.68	2.68	—	99.5
II(河水)	400	0	0.17	0.15	0.16	0.40	—
	400	2	2.20	2.20	2.20	—	102
III(自来水)	400	0	0.23	0.24	0.24	0.60	—
	400	2	2.33	2.05	2.19	—	97.7
IV(河水)	400	0	0.31	0.34	0.33	0.83	—
	400	2	2.33	2.16	2.25	—	96.0

*水样用铁共沉。萃取分离,偶氮胂III显色测得结果与本法测定基本一致。

表V. 某江水含铀量测定结果

序 号	1	2	3	4	5	平 均
含铀量 微克/升	0.63	0.75	0.68	0.63	0.70	0.68±0.05*

$$\bullet \text{均方差 } \delta = \sqrt{\frac{(\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}$$

四. 结 论

1. 用醋酸正丁酯萃取铀(VI)5-Br-PADAP络合物,并确定了萃取条件。萃入醋酸正丁酯的铀(VI)络合物特征吸收峰为540nm,比在40%乙醇中显色的紫移了40nm,显色络合物表观克分子吸光系数为 6.9×10^4 ,与40%乙醇中显色的相同。且铀显色络合物相当稳定,4小时后吸光度才开始缓慢下降。

2. 建立用5-Br-PADAP萃取光度测定天然水中微量铀的简捷方法。即用CYDTA、磺基水杨酸、NaF掩蔽干扰离子,直接从天然水中用醋酸正丁酯萃取铀(VI)5-Br-PADAP络合物,进行光度测定,不作预萃取分离,简化了操作手续,选择性满足了天然水源要求。个别干扰离子允许量比40%乙醇中显色的还高,如磷酸根达150毫克/升。用本法测定一些河水、井水和自来水中微量铀,结果说明:本法灵敏度达0.5微克/升,铀回收率为96-102%,精密度好,且具有操作简捷、无毒和易于掌握等特点。

参 考 文 献

- [1] В. М. Иванов, Ж. А. Хи., 31(1976), 5, 993.
- [2] В. М. Иванов, Успех Хи., 45(1976), 3, 457.
- [3] С. И. Гусев, В. А. Агилов, и Л. С. Мальцева, Ж. А. Хи., 31(1976), 5, 925.
- [4] С. И. Гусев, В. А. Агилов и Л. М. Шурова, Ж. А. Хи., 30(1975), 3, 540.
- [5] T. M. Florence, AAEC/TM552, 1970; 国外放射性地质, 1976, 3, 56.
- [6] D. A. Johnson & T. M. Florence, *Anal. Chim. Acta*, 53(1971), 1, 73.
- [7] Pakalns P. & Mcallister Blanka R., *Anal. Chim. Acta*, 62(1972), 1, 209.

Extraction-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Uranium in Natural Waters

*Kong Pinyan Zhong Guangtao Rong Qingxin
Chen Weimin Yang Youqiang*

Abstract

The present paper describes a new extraction-spectrophotometric method for determining trace amounts of uranium in natural waters. The method is based on the fact that the uranium(VI)-5-Br-PADAP complex can be extracted with n-butyl acetate and the interfering ions which possibly present in natural waters can be masked with CYDTA, sulfosalicylic acid and sodium fluoride. With the recommended procedure trace amounts of uranium in the river water, water supply and well water have been determined with good accuracy and the recovery of uranium is between 96%—102%. The detection limit of the proposed method is 0.5 μ g/liter.