

海水中鈾的快速濃集和測定

莫金垣 朱錫海

林植青

李加勇

(化學系)

(中國科學院海洋
研究所南海分所)

(華南農學院)

海水的組成是極為複雜的，共有六十餘種元素^[1,2]；而鈾的濃度很低，平均為 $(2 \pm 1) \times 10^{-6}$ 克/升。這使分析工作造成許多困難，通常都需要經過冗長的分離和富集手續。

海水中鈾的富集，早年多採用氫氧化鐵^[1,3]等無機共沉淀劑，但得到的沉淀是難洗難濾的膠體，且選擇性不高。以後則多採用萃取法^[4-7]，但自龐大的體積中進行萃取，往往有一定的困難。

1956年Korkisch等^[8]首先提出離子交換-極譜法快速測定海水和河水中的鈾，但完成一個樣品的分析仍需八小時，誤差達10—15%。以後莫金垣等^[9]和馬錫年^[10]曾進一步加以改進，採用離子交換-比色法，精密度雖有所提高，但仍受到離子交換速度的限制，以致未達到真正的快速。

1958年Кузнецов等^[11,12]曾提出用硫氰酸鹽及甲基紫在鹽酸溶液中共沉淀海水中的鈾。但陸定安等^[13]重複Кузнецов的工作，指出所得到的是難洗難濾的膠體，回收率只有50%左右，並且提出丹寧及甲基紫共沉淀岩鹽中的鈾，但當100毫升溶液含鈾低於1微克時，便不能定量回收。

最近Herbert等^[14]用 α -亞硝基- β -萘酚共結晶海水中的鈾。但分離操作太冗長。本文作者曾試圖加以改進，把所得沉淀溶於氯仿後用0.1N HCl將鈾反萃，最後用鈾試劑Ⅲ進行比色測定，這樣手續雖有所簡化，但實驗受溫度、陳化時間等影響，以致重現性較差，且尚嫌手續繁複。

今年Кузнецов等^[15]報道了用惰性共沉淀劑與8-羥基喹啉共沉淀水溶液中的痕量鈾，能定量地富集極低含量的鈾，然未述及應用於海水中鈾的測定。

上述所用的有機共沉淀劑，在共沉淀後，須用灼燒或濕燒法除去，增加了分析工作的麻煩。

至於濃集後得到的鈾的測定，有用放化分析^[4,5,7]，極譜分析^[5,6,8]，螢光法^[1,3,5,16]和比色法^[9,10]等。Wilson等^[5]曾對前三種方法測定的結果進行了比較，

指出,同位素稀釋法的精密度最好,其次是脈沖極譜法,最后是螢光法。放化分析需特殊的儀器設備,受到條件限制,因此不能廣泛地使用;螢光法在一般實驗室祇能得到半定量的結果,而催化極譜法誤差也較大。因此採用高靈敏度,高選擇性的鈾試劑Ⅲ^[9,17,18]進行比色測定是較理想的,而且可簡化分離手續。

鑒於上述方法存在一定缺點,試圖找出既快速而又簡便的方法實屬必要。經試驗我們發現,在適當條件下,海水中的鈾與 α -亞硝基- β -萘酚所形成的鑷合物能迅速被 β -萘酚定量共沉淀。沉淀為晶體,易于過濾,能被氯仿溶解後,用0.1N鹽酸溶液將鈾反萃,最後用鈾試劑Ⅲ進行比色測定。本法的選擇性高,重現性好,均方誤差為1.2%,單獨完成一個試樣分析僅需1½小時,適於一般實驗室工作,並應用於測定我國南海北部灣海水中鈾的含量,以初步探索其分布規律,獲得滿意結果。

實 驗 部 份

儀器:

1. 國產71型光電比色計(外接上一國產四用螢光計用的靈敏檢流計)。比色槽長5厘米。紅色濾光片(650)。
2. 雷磁24-T型酸度計(出口型)。

試劑:

1. 標準鈾溶液:用 U_3O_8 配制(U_3O_8 由 $UO_2(NO_3)_2$ (A.R.)制得)。
2. 0.2M EDTA二鈉鹽(A.R.)溶液。
3. 0.04克/毫升 α -亞硝基- β -萘酚乙酸溶液:稱4克 α -亞硝基- β -萘酚(C.P.)置於100毫升容量瓶中,用冰醋酸溶解並沖至刻度。
4. 0.2克/毫升 β -萘酚乙醇溶液:稱20克 β -萘酚(C.P.)置於100毫升容量瓶中,用無水乙醇(C.P.)溶解並沖至刻度。
5. 1.5毫克/毫升鈾試劑Ⅲ溶液:將鈾試劑Ⅲ(L.R.)根據文獻^[18,19]進行一次純化後,稱0.75克溶於500毫升容量瓶中。
6. 飽和六偏磷酸鈉(C.P.)溶液。
7. 冰醋酸(A.R.),氨水(A.R.),鹽酸(C.P.),無砷鋅粒(A.R.),抗壞血酸(A.R.)。
8. 海水試樣:取自我國南海。

一 共沉淀濃集和分離海水中的鈾

海水中的鈾與 α -亞硝基- β -萘酚生成的鑷合物,被 β -萘酚共沉淀後,所濃集和分離得的鈾我們是用鈾試劑Ⅲ進行比色測定的。

考虑到浓集后的铈常带有不同量的有机物和盐份等残渣,致使各样品在比色时的“空白”不一,影响了测定的准确度和精密度,为此我们将浓集后的铈用锌还原为四价铈后经2号玻璃砂漏斗滤入含10毫升浓盐酸和2毫升蒸馏水的25毫升容量瓶中,加入1毫升1.5毫克/毫升铈试剂Ⅲ,用蒸馏水冲至刻度,摇匀,在红色滤光片(650)下测量其光密度后,加入1滴饱和六偏磷酸钠消去聚合物的颜色,再测光密度,把两光密度之差与由纯铈经相同手续制得的标准曲线相比较,求得铈的含量,即能避免不同“空白”的影响。而且由此制得的标准曲线仍符合比尔定律。

铈试剂Ⅲ与四价铈的显色是瞬时生成的,而在纯溶液中颜色能稳定二小时以上,但当与本共沉淀法配合使用时,则颜色稳定性降低,海水用量愈大,颜色稳定性愈低,对于200毫升海水为30分钟,对于1升海水则为20分钟,可能是由于浓集过程中带入微量有机试剂所致,因此本实验的比色测定需在15分钟内完成。

1. 酸度对共沉淀铈的影响:

在含铈的200毫升海水试样中,加入2毫升0.1M EDTA二钠盐和2毫升0.02克/毫升 α -亚硝基- β -萘酚的50%乙酸溶液,用氨水或乙酸分别调至不同pH值后,加入2毫升0.2克/毫升 β -萘酚乙醇溶液进行共沉淀,过滤,将沉淀溶于10毫升 CHCl_3 中,用等体积0.1N

HCl萃取两次,把水相蒸干后,以5毫升6N HCl溶解残渣,加入约1克锌粒和1毫克抗坏血酸把铈还原为四价铈后,按上述方法用铈试剂Ⅲ进行比色测定。结果见图1。

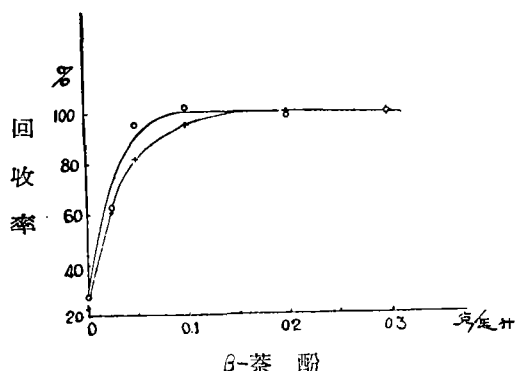


图2 铈的回收率与共沉淀剂浓度的关系
(200ml海水加入4 μ g铈)

○——pH6.5
+——pH5.5

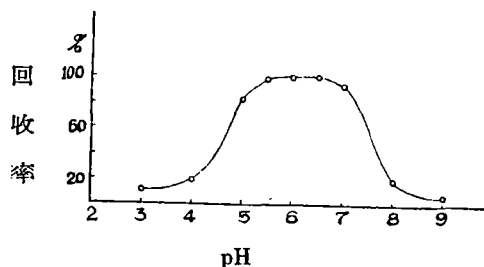


图1 铈的回收率与酸度的关系
(200ml海水加入4 μ g铈)

实验结果表明:酸度对共沉淀铈有很大影响。当pH值小于5.5或大于6.5时,铈的回收率皆急剧下降。但在pH5.5—6.5之间,铈的回收率达最大值。并能定量共沉淀海水中的铈。

2. β -萘酚共沉淀剂的用量对共沉淀铈的影响:

按1的手续,调节pH值为6.5或5.5后,加入2毫升不同浓度的 β -萘酚乙醇溶液进行共沉淀。所得结果见图2。

实验结果表明:共沉淀的pH在5.5和6.5之间时,每200毫升海水加入2毫升浓度为0.2克/毫升以上的 β -萘酚乙醇溶液,即能定量共沉淀海水中的铀。

3. α -亚硝基- β -萘酚沉淀剂的用量对共沉淀铀的影响:

按1的手续,加入不同量浓度为0.02克/毫升的 α -亚硝基- β -萘酚的50%乙酸溶液后,调pH至6.5后,加入2毫升0.2克/毫升(或0.1克/毫升)的 β -萘酚乙醇溶液进行共沉淀。所得结果见图3。

实验结果表明:用0.1-0.2克/毫升的 β -萘酚乙醇溶液时,需2毫升以上的沉淀剂才能定量共沉淀海水中的铀。并且还可观察到当没有沉淀剂存在时, β -萘酚不能直接沉淀海水中的铀,仅起惰性共沉淀剂的作用。并且在实验过程中还发现,当沉淀剂用量过多时,沉淀则不易过滤,而且还会影响以后比色测定的稳定性。

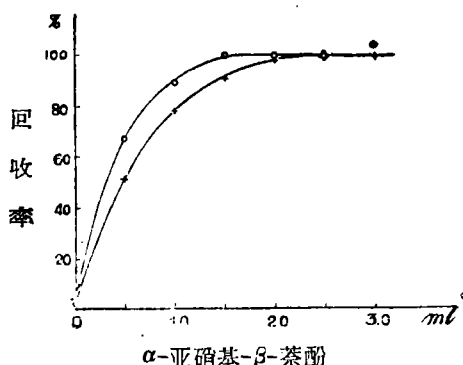


图3 α -亚硝基- β -萘酚
铀的回收率与沉淀剂用量的关系
(200ml海水加入4r铀)
o —— β -萘酚浓度0.2g/ml
+ —— β -萘酚浓度0.1g/ml

4. 温度对共沉淀铀的影响:

按1的手续,调节pH至6.2后,分别将试样放入不同温度(3°, 26°, 38°C)的水浴中,待温度平衡后,加入 β -萘酚乙醇溶液进行共沉淀,发现温度对共沉淀铀没有影响。

5. 放置时间对共沉淀铀的影响:

按前述1,在pH6.2共沉淀铀后,放置不同时间(瞬时至16小时),以视其对铀的回收率的影响,结果发现,沉淀放置时间对铀的回收率未见有影响,故能在沉淀后立即过滤,达到快速的目的。

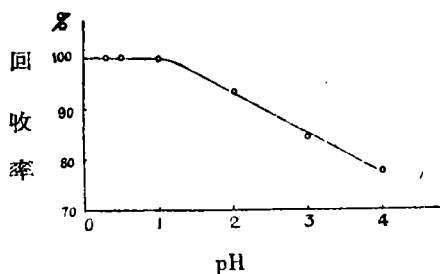


图4 酸度与铀回收率的关系

6. 从氯仿溶液中将铀反萃时酸度的影响:

由共沉淀所得沉淀,需除去有机共沉淀剂。为了避免灼烧或湿烧等麻烦手续,将沉淀溶于10毫升 CHCl_3 后,用不同酸度的盐酸溶液进行等容萃取两次,每次五分钟。所得结果见图4。

实验结果表明:萃取液的pH ≤ 1 时,铀的回收率达最大值,并能定量回收,但当酸度太大($>1\text{N HCl}$)时,则有机共沉淀剂溶于水相增多,因此萃取液选用

pH0.5—1 最为适宜。

7. 干扰元素的试验:

为了提高共沉淀的选择性,按1手續在海水中加入不同量(1, 2, 3 毫升) 0.2M EDTA二鈉盐溶液,并观察其量对鈉回收率的影响,結果发现 EDTA二鈉盐的用量对共沉淀鈉沒有影响。

根据文献^[2]所列海水中元素的存在形式,在200毫升海水試样中,加入各种微量元素,其值比海水中該元素含量大十倍以上,以視对測定的影响。所得結果列于表一。

表 一 干 扰 元 素 实 验

加 入 元 素	元素在海水中 的含量 (微克/升)	元素加入量 (微克)	加入鈉量 (微克)	回收鈉量 (微克)	誤 差 (微克)
Sl($3b^{+3}$)	0.5	960	4.10	4.10	0.00
Sn(Sn^{+4})	3.0	600	4.10	4.10	0.00
Cc(Co^{+2})	0.5	170	4.10	4.10	0.00
La(La^{+3})	0.3	110	4.10	4.10	0.00
Mn(Mn^{+2})	2.0	40	4.10	4.08	-0.02
Cd(Cd^{+2})	0.11	560	4.10	4.08	-0.02
Cr(Cr^{+3})	0.05	320	4.10	4.08	-0.02
Ce(Ce^{+3})	0.4	110	4.10	4.12	+0.02
Pb(Pb^{+2})	0.1	510	4.63	4.63	0.00
Th(Th^{+4})*	0.7	2.5	0.00	0.01	+0.01
Zr(Zr^{+4})		30	4.63	4.65	+0.02
Ti(Ti^{+4})	1.0	20	4.63	4.67	+0.04
W(WO_4^{-2})	0.1	150	4.10	4.18	+0.08
Mo(MoO_4^{-2})	10.0	1000	4.10	4.08	-0.02
V(VO_3^{-1})	2.0	40	4.63		
P(PO_4^{-3})	70	1000			
CO_3^{-2}		1000		4.67	+0.04
I(I^{-1})	60	4000			
F(F^{-1})	1300	1500			

200 毫升海水加入 0.2M EDTA 二鈉盐3毫升, 1 毫升浓度为0.04克/毫升的 α -亚硝基- β -萘酚乙酸溶液,調pH至6.2后,用2毫升0.2克/毫升 β -萘酚乙醇溶液进行共沉淀后,再經过滤、萃取、蒸干、还原等步骤,然后用鈉试剂皿比色測定鈉。

从表可知,所列元素均不起干扰作用,海水中所含的其它大量元素碱金属和碱土金属或不被共沉淀,或在测定条件下不与铈试剂Ⅲ形成有色络合物,均不見影响。因此本法选择性很高。

8. 回收率和重现性:

在海水、人工海水(每升水内含: NaCl 26.518克, MgCl_2 2.447克, MgSO_4 3.305克, CaCl_2 1.141克, KCl 0.725克, NaHCO_3 0.202克, NaBr 0.083克)和純水中加入不同鈾量。观察其回收情况,結果发现皆能定量回收,而由人工海水試驗得知,即使鈾的稀度为 2×10^{10} (分析时水样用1万毫升进行)时,鈾仍能定量回收(更稀的稀度未进行試驗)。

精密度除在純水中稍差外,海水和人工海水皆很好,經10次測定一升海水試样的結果,均方誤差为1.2%。

本法与萃取-比色法**比較得到的結果是一致的(表二)。

表二 方法的比較

編 号	試 样 編 号	測 定 次 数	本法測得平均值 (微克)	萃取-比色法 測得平均值 (微克)
40	121	3	3.24 ± 0.05	3.28 ± 0.02
41	125	5	3.28 ± 0.04	3.29 ± 0.05

二 海水中鈾的測定

1. 測定步驟:

准确量取一升經酸化盛于聚乙烯瓶的海水,置于燒杯中,加入15毫升0.2M EDTA二鈉盐,在充分攪拌下加入5毫升濃度为0.04克/毫升的 α -亚硝基- β -萘酚乙酸溶液,用氨水或乙酸調pH值至6.2(或pH6-6.5)。在強烈攪拌下逐滴加入10毫升0.2克/毫升的 β -萘酚乙醇溶液,共沉淀后用直径50mm布氏漏斗抽滤,将沉淀置于分液漏斗中,并在小燒杯中用 CHCl_3 洗滌滤紙数次,所得溶液也注入分液漏斗中,使氯仿总体积約为20毫升,再以20毫升和10毫升pH0.5的 HCl 溶液分別进行萃

* 用1升海水(說明前頁)

** 本文部分作者曾研究过萃取-比色法(尚未发表),該法又曾与Wilson[5]的方法比較。所得結果是一致的。一升海水在EDTA参与下,加入8-羟基喹啉后,以氯仿萃取,再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃,蒸干,还原,最后用鈾試剂Ⅲ比色。經証实萃取率为94.5%,故測得值須用此值校正,即用94.5%除測得值。

取一次，弄去有机相，水相經50毫升2号玻璃砂漏斗濾入100毫升高身燒杯中，放于电热板上蒸干后，用5毫升6N HCl溶介殘渣，加入約1毫克抗坏血酸和約1克鋅粒还原，不时搖动，10分鐘后經2号玻璃砂漏斗濾入含10毫升濃盐酸和2毫升蒸餾水的25毫升容量瓶（用蒸餾水洗滌鋅粒2—3次后亦一起濾入）中，加入1毫升1.5毫克/毫升鈾試劑Ⅲ，加蒸餾水至刻度，搖勻，在紅色濾光片（650）、5厘米长的比色槽中立即測定其光密度（ D_1 ）（時間不可超过15分鐘）后，加入1滴飽和六偏磷酸鈉，攪勻，消去螯合物的顏色，再測光密度（ D_2 ）。把两次光密度之差（ $D_1 - D_2 = \Delta D$ ）与由純鈾經相同手續（不經過共沉淀手續）制得标准曲綫相比較，或直接按比尔定律計算得鈾的含量。

由于所得的沉淀是极易過濾的晶体，所以過濾1升海水仅需5—8分鐘（布氏漏斗稍大些，過濾速度更为提高）。单独完成一个样品分析仅需1½小时。

2 測定結果：

我們以一定区域海水的表层和底层的海水試样进行了測定。結果列于表三。

表三 海水中鈾的含量

編 号	試样編号	层 次	双样測定鈾平均 含量，微克/升	平均偏差 %
A1a A1b	102	表 底	3.08 3.08	1.3 0.9
A2a A2b	105	表 底	3.13 3.24	1.3 0.8
A3a A3b	106	表 底	3.11 3.12	1.3 1.3
A4b	107	底	3.08	1.3
A5a A5b	109	表 底	3.11 3.08	1.3 1.3
A6a A6b	114	表 底	3.32 3.47	1.2 2.9
A7b	115	底	3.47	0.8
A8a A8b	117	表 底	3.32 3.25	0.0 0.6
A9a A9b	119	表 底	3.27 3.25	0.0 1.2

結果表明：海水中鈾的平均含量为3.21微克/升，鈾盐比为 9.71×10^{-8} 。而上层与下层的分布沒有明显的差別，上层平均含量为3.20微克/升，底层平均为3.22微克/升。这区域海水中鈾含量接近于下列学者最近測得大洋水中鈾的含量（見表四）。而鈾盐比基本上也是在 Rona〔7〕測得的数值（ $9.03 - 9.75 \times 10^{-8}$ ）範圍內。

表 四

測 定 者	样品采集地	海水中鈾的含量 微克/升	文 献
Wilson等	英吉利海峡和比斯开湾	3.33 ± 0.08	1960[5]
Milner等	英吉利海峡	3.37 ± 0.08	1961[6]
Herbert等	圣佛兰西斯科(旧金山) 正西 0 哩表层海水	3.18 ± 0.06	1961[14]
Rona等	北大西洋	3.31 (3.13—3.57)	1956[7]

結 論

1. 提出了在EDTA二鈉盐存在下用 β -萘酚共沉淀 α -亚硝基- β -萘酚鈾螯合物后, 用鈾試剂Ⅲ比色測定海水中鈾含量的新方法。

2. 研究了一系列共沉淀的影响因素, 确定了共沉淀的适宜条件: pH5.5—6.5, 每升海水沉淀剂(0.04克/毫升)用量为5毫升, 共沉淀剂(0.2克/毫升)用量为10毫升, 在此条件下, 即使鈾的稀度为 $2:10^{10}$ 也能被定量共沉淀。共沉淀作用不受室温变化和放置時間的影响。

3. 本法選擇性高, 海水所含的其它元素均不干扰。

4. 本法具有較高的精密度, 均方誤差为1.2%, 簡便, 快速, 单独完成一个样品仅需1½小时。

志謝: 本文承蒙陈永兆付教授及分析教研組教师等审阅, 区兆文同志測定部分数据, 作者謹此一并致以衷心感謝。

参 考 文 献

- [1] Richards, F. A., "Some current aspects of chemical oceanography," Physics and chemis. of the earth, vol. 2, 98(1957) London—Newyork—Paris, Pergamon Press.
- [2] Goldberg, E. D., Ann. Rev. Phys. Chem., 12, 32 (1961).
- [3] Hernegger, F., Karlik, B., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Mathnaturw. Klasse Abt. IIa, 144, 217(1935). cf. C.A. 30: 403²(1936).
- [4] Stewart, D.C., Bentley, W.C., Science, 120, 50(1954)
- [5] Wilson, J. D., Webster, R. K., Milner, G. W. C., Barnett, G. A., Smales, A. A., Anal. Chim. Acta, 23(6), 505(1960).
- [6] Milner, G. W. C., Wilson, J. D., Barnett, G. A., Smales, A. A., J. Electroanal. Chem., 2(1), 25(1961).

- [7] Rona, E., Gilpatrick, L. O., Jaffrey, L. M., Trans. Am. Geophys. Union 37, 697 (1956). cf. C.A. 51:4873e (1957).
- [8] Korkisch, J., Thiard, A., Hecht, F., Mikrochim. Acta, 9, 1422 (1956). cf. Р.Ж.Х. 23: 75292(1956).
- [9] 莫金垣, 陈暹, 区兆文, 海洋与湖沼, 4(1—2), 99(1962).
- [10] 馬錫年, 海洋与湖沼, 4(1—2), 98(1962).
- [11] Кузнецов, В. И., Акимова, А. А., Ж. А. Х. 13(1)79(1958).
- [12] Кузнецов, В.И., Акимова, Т.Г., Радиохимия, 2(4), 426(1960).
- [13] 陆定安, 吳志慧, 武汉大学自然科学学报(化学专号), 2, 36(1960).
- [14] Herbert, V. W., Ming, G. L., Alan, G., Anal. Chim. Acta, 25(6), 650(1961)
- [15] Кузнецов, В. И., Горшков, В. В., Радиохимия, 5(1), 93(1963).
- [16] Николаев, Д. С., Корн, О. П., Лазарев, К. Ф., Колядин, Л. Б., Кузнецов, Ю. В., Докл. АН СССР, 132(6), 1411(1960).
- [17] Локьянов, Б. Ф., Саввин, С. Б., Никольская, И. В., Ж. А. Х. 15(3), 311(1960).
- [18] Саввин, С. Б., Talanta, 8(9), 673(1961).
- [19] Саввин, С. Б., Докл. АН СССР, 127(6), 1231(1959).