

海水中铀的测定方法研究

刘玉品 魏修华 张子忠

(国家海洋局第一海洋研究所)

测定海水中铀的方法虽然很多,但是,由于多数方法分析手续较繁、周期长,而不适于大面积海洋调查。近年来合成的新型萃取剂和显色剂,为建立快速简便的测铀方法提供了良好试剂。其中TRPO是一种较好的中性磷类萃取剂。由于它具有萃取能力强,选择性高,在水中溶解度小等特点,而被广泛用于铀的富集和分离上。因此,我们选择它作为萃取剂。Br-PADAP自1966年在苏联首次合成以来,被作为显色剂广泛用于分析上。七十年代开始用于铀的测定,目前是测定铀的最灵敏显色剂。因此,我们把它作为显色剂。在具体实践中,我们将高效的TRPO萃取法和灵敏的Br-PADAP光度测定法结合起来使用,从而制定了测定海水中铀的萃取光度法程序。

一、实验部分

(一) 方法原理

在硝酸介质中,铀以稳定的六价状态存在,与硝酸生成 $UO_2(NO_3)_2$ 。当加入TRPO萃取剂时, $UO_2(NO_3)_2$ 与萃取剂形成中性溶剂络合物而被萃取到有机相中;当有机相同含混合隐蔽剂的碱性水溶液混合时,铀进入水相而被反萃下来,在pH为7.9的条件下,铀与Br-PADAP在水-丙酮介质中形成稳定的桔红色络合物,借此进行分光光度测定。

(二) 仪器与试剂

1. 仪器

- (1) 72型分光光度计, 3cm比色槽。
- (2) pH S-2型酸度计。
- (3) 电动振荡机, 频率为240次/分。

2. 试剂与配制

(1) 铀标准溶液的配制: 铀标准贮备液是称取0.2949g经纯化的八氧化三铀于8N

HNO_3 中,加热溶解后,用0.5N HNO_3 转入500ml容量瓶中,并稀释至标线,混匀。此液1.00ml含0.500mg铀。

铀标准使用液是吸取5.00ml铀标准贮备液于500ml容量瓶中,用1N HNO_3 稀释至标线,混匀。此液1.00ml含5.00 μ g铀。

(2) 4%TRPO-环己烷溶液: 量取40ml TRPO(三烷基氧化磷),用环己烷并稀释至1000ml。

(3) 4%NaF溶液: 称取40g NaF于500ml水中,加热溶解后,冷却过滤,并稀释至1000ml备用。

(4) 5%CyDTA溶液: 称取50g 1, 2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)于800ml水中,加固体NaOH使CyDTA刚好溶解,再用1N NaOH和1N HCl,在酸度计上调pH至9.0,并用水稀释至1000ml备用。

(5) pH为9.0的混合隐蔽剂溶液: 量取100ml pH为9.0的5%CyDTA溶液和50ml 4%NaF溶液,混合后,用水稀释至500ml。

(6) pH为7.9的三乙醇胺缓冲溶液: 量取130ml三乙醇胺于600ml水中,用 $HClO_4$ 中和至所需pH值。放置过夜后,再在酸度计上用 $HClO_4$ 调pH至7.9,并用水稀释至1000ml。

(7) 0.05%Br-PADAP乙醇溶液。

(三) 分析程序

量取1000ml过滤海水,加入浓硝酸调成1N浓度;加入10.0ml 4%TRPO-环己烷溶液,振荡萃取5分钟,室温下静置两小时以上;弃去水相,有机相中加入5ml 0.1N HNO_3 ,振荡洗涤1分钟,静置分相;弃去水相,加入6.0ml pH为9.0的混合隐蔽剂溶液,振荡5分钟,静置后水相中加入1滴1%酚酞溶液,用1:1 NH_4OH 调溶液呈红色,再加1N HCl调至

无色, 加入1.0ml pH为7.9的三乙醇胺缓冲溶液和0.5ml 0.05% Br-PADAP溶液, 充分摇匀, 用丙酮稀释至标线, 室温下放置15分钟, 转入3cm比色槽, 在分光光度计上于波长为578nm进行比色测定。

二、结果与讨论

1. 络合物的吸收光谱: 加2.00 μ g铀于海水中, 经全程分析, 测定U-Br-PADAP络合物的最大吸收波长。吸收曲线见图1。

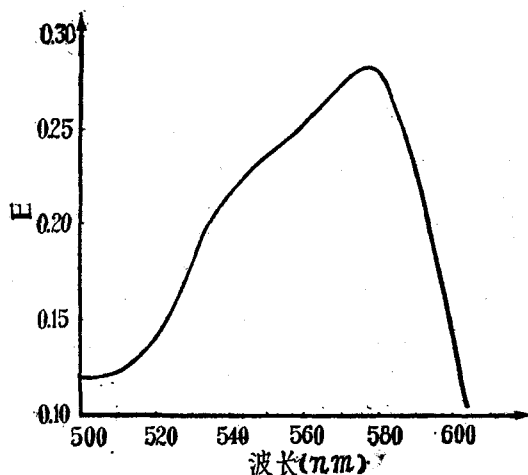


图1 Br-PADAP-U的吸收曲线

由图可见, 在波长578nm处出现极大值。在实验条件下, Br-PADAP的最大吸收波长为450nm。显色络合物比显色剂本身的吸收波长红移128nm。因此, 试剂空白吸光度在波长测量处(578nm)较小, 即颜色的“对比度”大, 这样对样品的吸光度测定十分有利。在络合物的吸收光谱实验中, 用去离子水和海水测得的吸收曲线基本上一致。

2. U-Br-PADAP络合物的生成速度及其稳定性: 在室温为16 $^{\circ}$ C时, 使铀与Br-PADAP

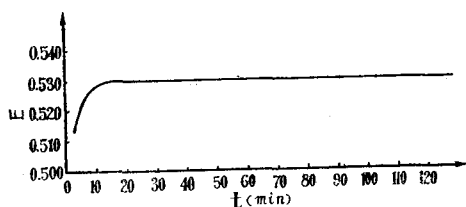


图2 显色时间与光密度的关系

显色3分钟, 立即测定其光密度, 以后每隔一段时间测定一次。结果见图2。

由图可见, 在室温为16 $^{\circ}$ C时, 显色10分钟络合物发色基本完全, 实验证明, 其生成速度是相当快的。络合物的颜色非常稳定, 放置32小时再测定, 仍然没有变化。这说明铀的Br-PADAP络合物比偶氮胂III络合物稳定的多。实验中发现, 温度对络合物的生成速度有一定影响。室温低于15 $^{\circ}$ C时, 生成速度较慢, 一般需要20—30分钟。室温高于15 $^{\circ}$ C时, 显色15分钟就可以测定。

3. 标准曲线绘制: 在7个60ml分液漏斗中, 各加入40ml 1N HNO₃, 依次加入0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 μ g铀, 用1.5ml 4% TRPO-环己烷溶液萃取, 5.0ml 1N HNO₃洗涤一次, 其余步骤按分析程序5—8进行。标准曲线见图3。

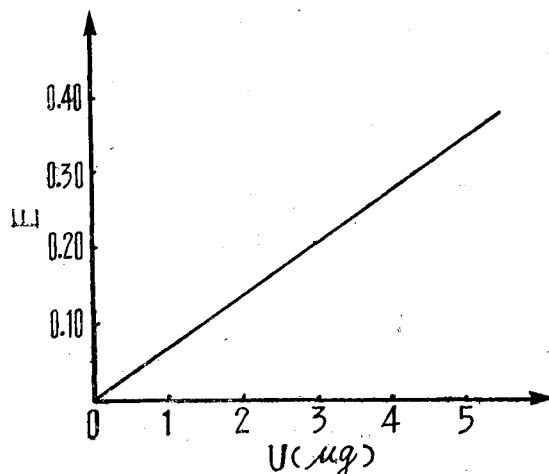


图3 标准曲线

由图3可知, 在本实验条件下, 得到的直线, 表明铀在0—5 μ g范围内符合比尔定律。在本方法的使用过程中, 我们根据标准添加法计算铀含量。如果用直接查标准曲线法求铀含量, 需要按分析程序(1000ml无铀海水, 加入不同量的标准铀)绘制工作曲线。

4. 介质酸度对萃取铀的影响: 用不同酸度的硝酸溶液, 各加5.00 μ g铀, 按分析程序进行实验, 以研究介质酸度对回收率的影响(图4)。

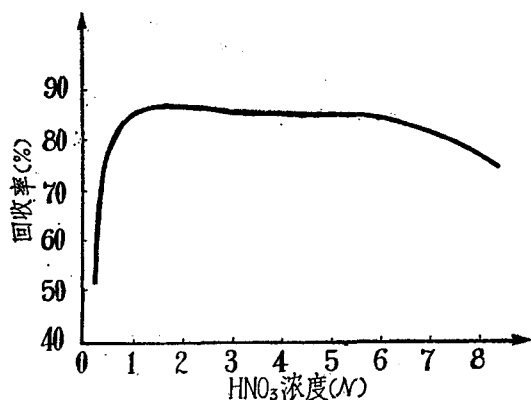


图4 介质酸度对萃取铀的影响

由图4可见,硝酸浓度在1—6N范围内,铀的回收率变化不大。在低于1N时,回收率显著下降。1—2N HNO₃回收率稍高些。考虑到酸度太高,不但影响下一步的反萃取,而且操作也不便、浪费硝酸,所以,采用1N HNO₃介质条件比较合适。

5. 萃取剂浓度的选择:用环己烷作稀释剂,配制不同浓度的TRPO溶液,按分析程序进行实验。结果见图5。

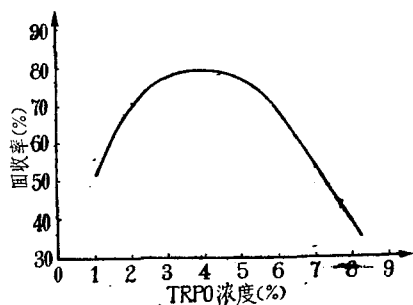


图5 TRPO浓度对回收率的影响

由图可见,TRPO溶液浓度在3—5%范围内,回收率较高;低于3%时,回收率下降;高于5%时,由于比重和粘度增加,萃取性能降低,所以回收率也明显降低。另外,随着萃取剂浓度的增加,萃取的硝酸量也增加,这不利于下一步的反萃取。所以,选择4%的TRPO比较合适。

6. 萃取剂用量对回收率的影响:把1000ml经酸化的海水,加5.00μg标准铀,用不同体积的萃取剂按分析程序进行实验,研究了

相比对回收率的影响。结果列于表1。

表1 萃取剂用量对回收率的影响

萃取剂用量 (ml)	相比 (有机相:水相)	加入铀量 (μg)	测得铀量 (μg)	回收率 (%)
5.0	1:200	5.00	3.14	62.9
8.0	1:125		4.04	80.8
9.0	1:111		4.12	82.3
10.0	1:100		4.16	83.2
11.0	1:91		4.10	82.0
12.0	1:83		4.04	80.8
13.0	1:77		4.01	80.2
15.0	1:67		3.59	71.9

由表1可知,有机相用量大于10ml时,铀的回收率逐渐降低,小于10ml时,回收率则明显下降。而相比为1:100时,回收率最高。所以,萃取剂用量定为10ml。

7. 洗涤剂的选择:为了清除干扰离子和TRPO萃取的硝酸,提高反萃取的回收率,必须选择合适的洗涤剂。用不同种类和不同浓度的洗涤剂进行洗涤实验,所得结果列于表2。

表2 洗涤剂的选择

洗涤剂	浓度 (N)	加铀量 (μg)	测得铀量 (μg)	回收率 (%)
HNO ₃	1.0	5.00	0.00	0 ¹⁾
	0.5		3.18	64.7
	0.2		4.25	85.0
	0.1		4.31	86.2
去离子水			4.31	86.2
NaOH	0.01		4.34	86.8
	0.02		4.24	84.7
	0.05		4.21	84.1
	0.10		3.88	77.5

1) 用15ml 4% TRPO溶液萃取, 10ml 1N HNO₃洗涤。

结果表明,用0.1—0.2N HNO₃洗,去离子水洗,以及0.01—0.02N NaOH洗均能得到满意的结果。用高酸度的洗涤液洗涤时,虽然铀没有损失,但是,由于过量的TRPO萃取的大量硝酸未被洗下来,反萃时进入水相,使水

相 pH 由9.0降到 1 以下,以致完全不能把铀反萃下来。用 0.01N NaOH 洗涤时,由于中和了部分硝酸,使水相反萃取铀的回收率增高。但是,为了使萃取和洗涤保持介质一致,选用 0.1N HNO₃ 作洗涤剂。

8. 混合隐蔽剂酸度对萃取铀的影响: 资料〔6〕曾报道,用 pH 为 7.85 的混合隐蔽剂反萃取铀。经过多次验证,我们认为不适合于大体积海水分析程序。因为用 10ml 萃取剂,有机相体积大,萃取的硝酸多,反萃时必须中和一部分硝酸,使水相保持碱性,才有利于反萃取回收率的提高。为此,用不同 pH 的混合隐蔽剂研究了水相酸度对反萃取率的影响(见图 6)。

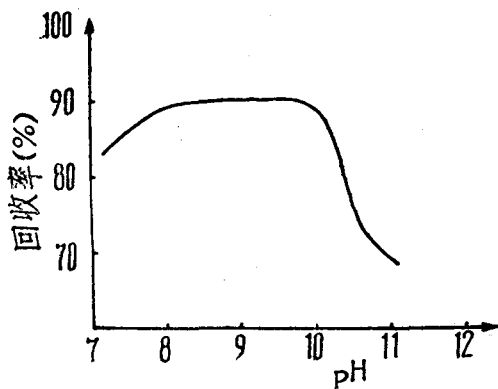


图 6 反萃水相酸度对回收率的影响

由图可见,混合隐蔽剂溶液在 pH 8—10 范围内,铀的回收率较高。pH 高于 10 时,回收率明显下降。我们选用 pH 为 9.0 的混合隐蔽剂溶液作进一步实验的条件。

9. 酸度对 U-B_r-PADAP 络合物生成的影响: 显色时,介质酸度不同,形成的 U-B_r-

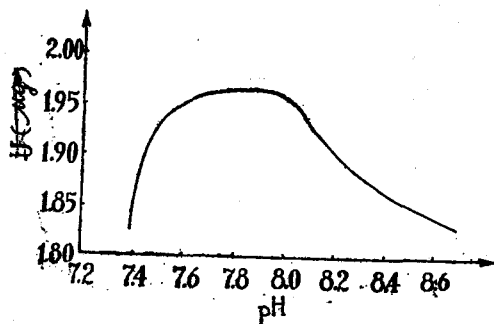


图 7 酸度对 U-B_r-PADAP 生成的影响

PADAP 络合物的最大吸收也有差别。所以,酸度是控制显色反应的重要条件。在本实验中,用不同 pH 的缓冲溶液控制酸度,研究了酸度对显色反应的影响,见图 7。

由图 7 可知,在 pH 7.6—8.0 范围内,铀与 B_r-PADAP 能较完全地生成具有最大吸光度的络合物。在 pH 低于 7.5 时,铀与 B_r-PADAP 反应不完全,所以铀的测得量明显减少。当 pH 高于 8.0 时,对显色络合物的形成也有明显影响。因此,显色酸度控制在 pH 为 7.9 比较合适。

10. 共存离子对测定铀的影响: 按照分析程序,在去离子水中加入干扰离子和标准铀,测定铀的回收量,研究了 10 种干扰离子对测定铀的影响。结果列于表 3。

表 3 共存离子对测铀的影响

共存离子		U ⁶⁺		相对误差 (%)
加入离子	加入量 (mg)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	
Th ⁴⁺	2.7	5.00	5.07	+1.4
Zr ⁴⁺	5.0		5.00	0
Al ³⁺	50.0		5.00	0
La ³⁺	20.0		5.02	+0.4
Ce ³⁺	20.0		4.98	-0.4
Y ³⁺	20.0		5.05	+1.0
Fe ³⁺	50.0		5.07	+1.4
Co ²⁺	20.0		4.98	-0.4
Ca ²⁺	500.0		5.05	+1.0
Sr ²⁺	100.0		4.98	-0.4

结果表明,在加入 5μg 铀和表中所列 10 种干扰离子的情况下,测得的铀含量,其相对误差都在 1.5% 以下。同时也做了只加干扰离子不加铀的实验,10 种干扰离子(加入量同表 3)的测得值都接近空白。由此证明,本方法去污良好,上述 10 种共存离子不干扰铀的测定。

11. 方法回收率试验: 量取 1000ml 海水(该海水是经 TRPO 萃取后放出的萃余液),加入 5.00μg 铀,按分析程序进行实验。最后以不加标准铀的海水(经全程分析)为空白,测量其光密度。结果列于表 4。

表4 方法回收率试验结果

序号	加入铀量 (μg)	测得铀量 (μg)	回收率 (%)	相对偏差 (%)
1	5.00	4.22	84.4	+0.5
2		4.22	84.4	+0.5
3		4.22	84.4	+0.5
4		4.24	84.7	+0.8
5		4.28	85.6	+1.9
6		4.21	84.1	+0.1
7		4.18	83.5	-0.6
8		4.13	82.6	-1.7
9		4.15	82.9	-1.3
10		4.18	83.5	-0.6
11		4.18	83.5	-0.6
12		4.22	84.4	+0.5
平均值		4.20	84.0	$\pm 0.8^{1)}$

1) 标准偏差。

结果表明, 本方法回收率较高, 平均值为 $84.0 \pm 0.8\%$, 已达到《海洋污染调查暂行规范》规定的回收率指标 ($>70\%$)。12次测定结果的相对偏差均 $<2\%$ 。

12. 方法的精密度和灵敏度: 为了验证方法的精密度, 我们用同一海水做了12个平行样

表5 方法精密度实验结果

测定次数	铀含量 ($\mu\text{g/l}$)	偏差 (μg)
1	2.51	-0.03
2	2.48	-0.06
3	2.58	+0.04
4	2.55	+0.01
5	2.50	-0.04
6	2.52	-0.02
7	2.55	+0.01
8	2.58	+0.04
9	2.52	-0.02
10	2.50	-0.04
11	2.58	+0.04
12	2.59	+0.05
平均值	2.54	$\pm 0.04^{1)}$

1) 标准偏差。

品的全程分析, 以试剂空白调零, 测定其光密度。结果见表5。

由表中可知, 同一海水样品的12次测定结果平均值为 $2.54 \pm 0.04 \mu\text{g/l}$ 。方法精密度较好。

方法灵敏度: 本方法利用仪器灵敏度计算方法灵敏度, 并以铀的化学回收率和海水用量进行校正。最后求得的方法灵敏度为 $1.7 \times 10^{-7} \text{gU/l}$ 海水。

13. 海水样品分析结果: 对海洋放射性调查中, 首次成功地将本方法用于海水中天然铀的测定。按照分析程序测定了某海区120个海水样品的铀含量, 部分样品的测定结果列于表6中。

表6 海水样品分析结果

站号	含铀量 ($\mu\text{g/l}$)	站号	含铀量 ($\mu\text{g/l}$)	站号	含铀量 ($\mu\text{g/l}$)
1	3.02	11	3.23	21	3.42
2	3.00	12	3.19	22	3.95
3	3.07	13	3.22	23	3.64
4	3.02	14	3.25	24	3.55
5	3.14	15	3.08	25	4.09
6	3.08	16	3.15	26	4.40
7	3.29	17	3.39	27	3.41
8	3.34	18	3.43	28	3.82
9	3.42	19	3.58	29	3.40
10	3.28	20	3.60	30	3.39

三、结 语

本文研究了TRPO萃取-Br-PADAP光度法测定海水中微量铀的各项最佳条件, 从而确定了方法的分析程序。多次验证和大量样品的测定表明, 方法准确可靠, 灵敏度和回收率都较高, 精密度好, 干扰离子少, 并且有简便、快速的特点, 每人每日可以分析六个平行样品。不需特殊仪器和试剂, 所以适用于大面积海洋调查。生物和沉积物样品经预处理后, 也可以用本方法测定。

参 考 文 献

[1] 国家海洋局, 1979. 海洋污染调查暂行规范。

pp. 400—402.
 [2] 魏复盛等, 1980. 化学试剂1:52—55.
 [3] 谢炳银, 1980. 化学试剂6:37—42.
 [4] Florence, T. M. et al., 1969. *Anal. Chem.* 41:1652.

[5] Florence, T. M. et al., 1970. *Anal. Chem.* 42:271.
 [6] Johnson, D. A. and T. M. Florence, 1971. *Anal. Chem. Acta.* 53(1):73—79.

THE DETERMINATION OF MICRO-URANIUM IN SEAWATER

Liu yupin, Wei Xiuhua, Zhang Zizhong

(First Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography)

Abstract

In present paper the technique of extracting and isolating uranium by TRPO directly from seawater and the optimum requirements for Br-PADAP colour reaction have been reported. Some effects of coexisting ions on the determination are discussed. Therefore a photometric procedure after extraction for the determination of micro-uranium in seawater has been established. This method is easy, simple and rapid in operation, and its sensibility is about 1.7×10^{-7} /1, chemical recovery of uranium being 84% and relative error being less than 2%.



第九届国际比较内分泌学术会议在香港召开

第九届国际比较内分泌学术讨论会于1981年12月7—11日在香港召开。以中国科学院生物学部副主任张致一教授为团长的中国科学院代表团出席了这次会议。到会的还有英国、美国、加拿大等27个国家和地区共500多名代表。

会议由香港大学副校长B. Lofts教授主持并致开幕词。会议期间共报告论文249篇,其中大会报告4篇,其余论文在三个分会场分别报告;另有85篇论文以墙报形式展贴。

会议的论文较多集中于水-无机盐平衡、生理节律与季节周期、生殖和下丘脑的神经分泌比较——神经解剖与功能等四个方面。与海洋生物有关的是:神经内分泌对甲壳类水-无机盐调节效应器官的影响

(Kamemoto F. I. & S. W. Oyama, 美国)、文昌鱼 (*Branchiostoma belchrigray*) 性甾体激素与它们的功能 (张致一、刘以训等, 中国)、环境光照、松果体与排卵规律 (G. P. Trentini, 意大利) 等17篇论文。其中,张致一教授的论文对阐明内分泌系统演化有重要价值,受到与会学者的好评。论述水产养殖的论文有水产养殖中鱼的生殖控制 (Billard R. & B. Breton, 法国)、鱼类养殖中的生长促进素 (A. J. Matty等, 英国) 以及在培育罗非鱼 (*Tilapia mossambica*) 和大马哈鱼 (*Oncorhynchus masou*) 时的性别控制 (M. Nakamura等, 日本) 等9篇。这些论文着重阐述应用各种激素促进鱼、虾、蟹类生长,以及加快性腺成熟和培育单性鱼苗等,为鱼类养殖提出了新的观点。

(罗日祥)

