

表 4 典型的氢化锂样品分析

编号	样量, 毫克	含 碳 量, ppm						相对标准偏差, %
		CO ₂	平均值	C ₂ H ₂	平均值	CO ₂ + C ₂ H ₂	平均值	
1	22.4	245		128		373		7.4
	27.3	234		212		446		
	21.8	301		132		433		
	24.1	288	270	105	138	393	407	
	26.5	284		137		421		
	26.1	266		111		377		
2	95.7	63		344		407		8.0
	97.2	66		330		396		
	73.1	56		308		364		
	83.4	58	62	372	353	430	415	
	89.3	62		392		454		
	90.3	65		373		438		
3	80.4	57		234		231		7.8
	99.9	58		180		238		
	91.9	59		195		254		
	72.1	67	61	230	208	297	269	
	64.5	70		202		272		
	79.4	64		214		278		
	86.7	58		202		260		

相当于 30 ppm 和 50 ppm 的碳, 方法的精密密度优于 8%。特制一个半连续进样活塞, 能够减少氢化锂样品受空气中的二氧化碳沾污, 并能防止受水蒸汽潮解, 操作方便快捷, 提高了分析精密密度, 缩短了分析周期。

参 考 文 献

- [1] H. Lefevre et al., BISI 178(1973), p. 51.
 [2] E. W. Hobart & R. G. Bjork, *Anal. Chem.*, 39, 202(1967).
 [3] 中国科学院原子核科学委员会编辑委员会文献编辑室, 氢化锂的调研报告, 第 65 页。
 [4] J. W. Frazer & C. W. Schoenfelder, UCRL-4918(1957).
 [5] 二机部生产组编, 气相色谱工作座谈会交流资料汇编, 1971 年, 第 85 页。

铀-TBP-煤油中微量无机磷的直接测定

王积祥 奚千卿

(冶金工业部矿冶研究所)

一、前 言

微量磷的测定, 广泛应用比色方法^[1,2]。M. Jacobson 等^[3]用氢氧化钠加硝酸钾为溶剂, 以磷钼钒酸法测定四磷酸六乙酯中的全磷; N. S. Ging^[4]在 pH=2 的条件下, 用丁醇萃取杂多酸后反萃比色, 以测定 β -甘油磷酸钠中的正磷酸; H. L. Golterman 等^[5]则以异丁醇萃取、比色测定磷酸酯中的无机磷酸根。但对含有大量铀的 TBP-煤油中微量无机

磷的直接测定方法, 尚未见到报道。我们在工作中, 需要测定含有大量铈的 TBP-煤油中的无机磷。为此设想: TBP 为冶金工业广泛应用的萃取剂, 且具有萃取杂多酸的性能, 在适当条件下可能以 TBP-煤油萃取磷钼杂多酸的方法进行磷的测定, 甚至在 TBP-煤油中的无机磷也可能直接显色测定。因此进行了一些条件实验, 建立了直接测定 TBP-煤油中无机磷的方法以及水相中磷以 TBP-煤油萃取测定的方法。方法简便迅速, 结果准确。

二、实验部分

1. 仪器与试剂 分光光度计(上海分析仪器厂, 72 型), 光电比色计 (Spekker H 760 型)。二氯化锡溶液, 2%。称取 1 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 毫升浓 HCl 中, 以水稀释至 50 毫升。当天配制。含酸钼酸铵溶液, 3.8%。称取 16 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 毫升浓氨水和 60 毫升水的混和溶液后, 逐滴加于 140 毫升 4:3 的 HNO_3 中, 静置 12 小时。临用时过滤并以相同体积水稀释(如此配制的钼酸铵测得酸度为 2.4 N)。

含酸 TBP-煤油。取 TBP 于分液漏斗中, 加入其体积之半的 0.5% NaOH 溶液, 振荡洗涤 30 分钟, 共两次。再以水 (TBP:水=2:1) 洗涤两次 (每次振荡 30 分钟)。分层后以 TBP:煤油=2:8 的比例加入磺化煤油, 混匀 (如有水析出则分层后弃去水相)。以 1:1 的硝酸 (TBP: HNO_3 =2:1) 平衡之(每次振荡 30 分钟, 共两次)。如此处理的 TBP-煤油, 测得含酸 0.1 N。

磷标准溶液。称取 0.4394 克 KH_2PO_4 溶于水, 移入 1000 毫升容量瓶中, 稀释到刻度, 此液每毫升含磷 100 微克。取出一定量配成每毫升含 10 微克磷的溶液。

2. 实验方法 于 60 毫升分液漏斗中加 1 毫升水、1 毫升磷标准液(10 微克磷)、10 毫升含酸 TBP-煤油, 再加 1 毫升含酸钼酸铵溶液。振荡半分钟, 放置分层弃去水相。将有机相以 10 毫升 0.5 N HCl 振荡洗涤 10 秒钟, 静置分层弃去水相, 再洗涤一次。于有机相中滴加 10 滴(0.5 毫升) 2% SnCl_2 溶液, 轻轻摇匀, 将水相分出。有机相以快速滤纸滤入 1 毫升比色皿, 在 Spekker 光电比色计上, 用 8 号滤光片, 对试剂空白测量吸光度。

3. 吸收曲线 取 10 微克磷按实验方法进行实验, 唯在 72 型分光光度计用不同波长测量吸光度, 结果如图 1 所示, 最大吸收在 630 毫微米处。

4. 酸度对生成磷钼杂多酸的影响 用 10 微克磷加不含酸的 3.8% 钼酸铵 1 毫升, 在不同酸度下所得结果(图 2)表明, 酸度在 0.18~2.2 N 时 对结果没有影响。因为我们要分析的 TBP-煤油是在 0.8 N HNO_3 平衡过的, 所以下实验选择 0.8 N 的酸度。

5. 钼酸铵量对生成磷钼杂多酸的影响 保持酸度 0.8 N, 加入不同量的不含酸的 3.8% 钼酸铵, 对磷钼杂多酸生成的影响进行了实验, 结果见图 3。由图 3 可以看出, 3.8% 钼酸铵用量在 0.25~1.5 毫升范围内, 对结果没有影响。实验采用 1 毫升。

6. 还原剂的影响 为查明 SnCl_2 的酸度和浓度在本实验中的影响, 用不同浓度和酸度的 SnCl_2 (各用 10 滴) 的实验结果表明, SnCl_2 的酸度自 0.12 N~0.96 N 及浓度自 0.5%~1% 对结果没有影响(图 4, 图 5)。实验选取酸度为 0.24 N、浓度为 2% SnCl_2 溶液 10 滴。

7. 萃取剂中 TBP 和煤油的比例和酸度的影响 TBP 可以萃取杂多酸而煤油无此性能, 因此比例不同将影响萃取率, 为此变更混合剂的比例, 以观察影响。用 5 微克磷时测得结果见图 6。于 TBP:煤油=2:8 时, 变化 TBP-煤油的酸度, 测得结果见图 7。图 6 和图 7 指出: TBP 与煤油的比例从 1:9~4:6 和酸度从 0~0.5 N 对结果无甚影响。因为我

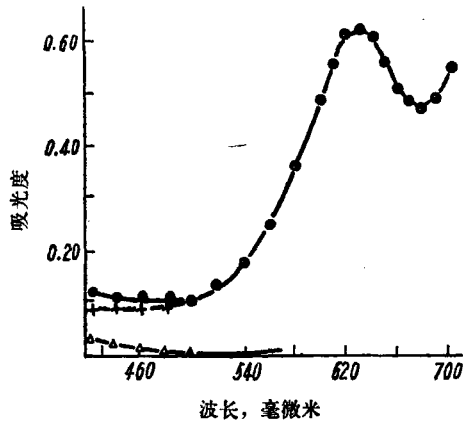


图 1 吸收曲线

72 型分光光度计; 1 厘米比色皿;
 △——试剂对水, ●——10 微克磷对水; ×——10 微克磷对试剂。

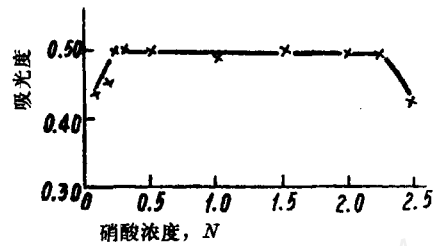


图 2 硝酸浓度的影响

Spekker 光电比色计; 8 号(红色)滤光片; 1 厘米比色皿; 10 微克磷。

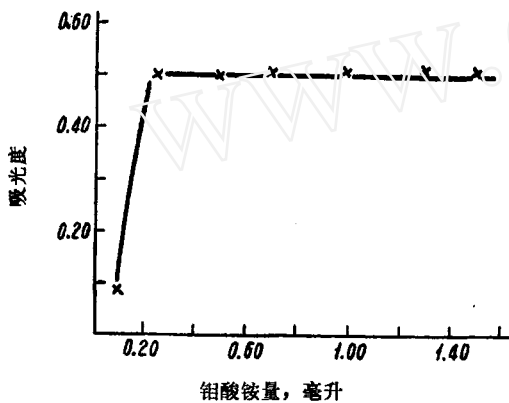


图 3 钼酸铵量的影响

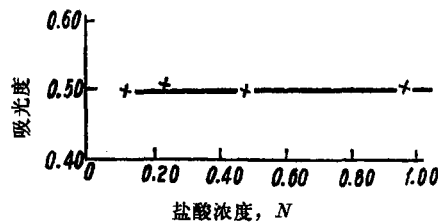


图 4 2% 二氯化锡溶液酸度的影响

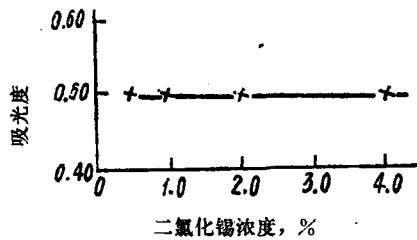


图 5 二氯化锡(0.24 N HCl)浓度的影响

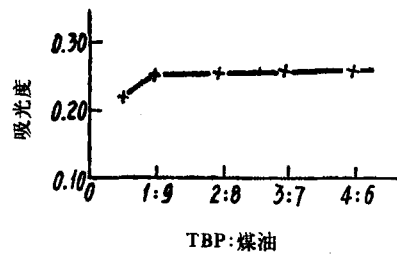


图 6 TBP 和煤油不同比例的影响
5 微克磷。

们要分析的 TBP-煤油是 TBP:煤油=2:8, 且其酸度为 0.1 N, 所以实验就选用这样的混合剂。用此萃取剂 10 毫升一次萃取 10 微克磷测得吸光度为 0.497, 将萃余液再萃取一次测得吸光度为 0.004, 可见一次萃取即完全。

8. 萃取摇动时间的影响 萃取时振荡 $\frac{1}{4}$ ~5 分钟, 洗涤时摇动 5~15 秒钟, 结果无甚变化, 选用萃取 1 分钟、洗涤 10 秒钟。洗涤 4 次磷无损失, 铀含量高时可洗 4 次, 由铀的显著黄色减退, 判断洗涤完全程度。

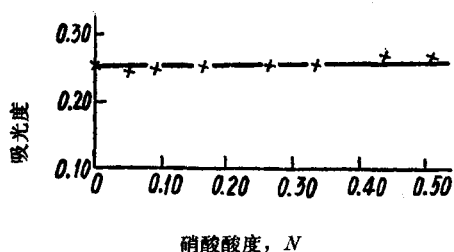


图 7 TBP-煤油酸度的影响
5 微克磷。

12. 标准曲线 由图 8 得知, 磷在 0~20 微克/10 毫升, 服从比耳定律, 克分子消光系数为 1.9×10^4 升/克分子·厘米。

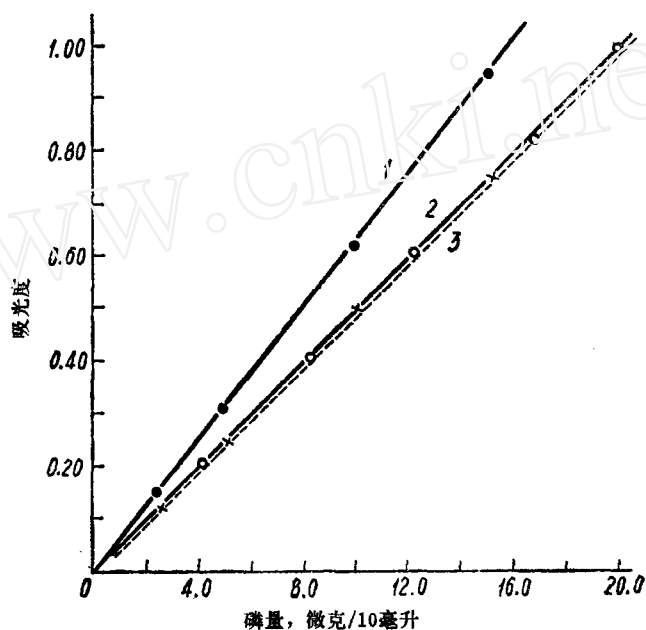


图 8 标准曲线
1——72 型分光光度计, 630 毫微米, 1 厘米比色皿; 2——Spekker 比色计, 8 号(红色)滤光片, 1 厘米比色皿; 3——磷溶液在有机相显色。

13. 回收试验 为验证 TBP-煤油中之无机磷能否全部发色, 将 KH_2PO_4 溶进含酸 TBP-煤油中, 测得结果(表 1)表明, 回收情况良好, 回收率平均值为 99%。以溶入含酸 TBP-煤油中的磷为标准, 作一标准曲线如图 8 的曲线 3, 与上节之标准曲线(如图 8 的曲线 2)比较, 两者符合程度良好, 即说明有机相中无机磷能发色完全。

表 1 磷的回收结果

加入磷量, 微克/毫升	测得磷量, 微克/毫升	回收率, %
4.1	4.1	100
8.3	8.2	99
12.4	12.1	98
16.6	16.5	99

14. 共存离子干扰情况 由表 2 可以看出, 水相中存在 664 毫克 Cl^- , 364 毫克 SO_4^{2-} , 225 毫克 NH_4^+ , 474 毫克 U^{6+} 时没有影响; 而 7.7 毫克 F^- , 1.4 毫克 SiO_3^{2-} , 8.4 毫克 RE, 6.7 毫克 Th^{4+} , 0.05 毫克 As^{3+} , 也不至干扰; V^{5+} 干扰严重, 但可加入 FeSO_4 消除之。表 3 说明, 有机相存在 348 毫克 U^{6+} , 6.6 毫克 Cr^{3+} , 0.43 毫克 Si^{4+} , 0.27 毫克 W^{6+} , 0.09 毫克 Fe^{3+} , 均无影响。

表 2 水相共存离子干扰情况
(每次取 10 微克磷)

名 称	加入量, 微克	测得磷, 微克	误差, 微克
NH_4^+	225	10.0	0
Cl^-	664	10.1	+0.1
F^-	7.7	10.0	0
SO_4^{2-}	364	10.0	0
SiO_3^{2-}	1.4	10.1	+0.1
As^{3+}	0.05	10.1	+0.1
U^{6+}	474	10.1	+0.1
Th^{4+}	6.7	10.0	0
RE	8.4	9.9	-0.1
V^{5+}	0.2	有时变化	
V^{5+}	0.2	10.1*	+0.1

* 加 0.3 克 FeSO_4 先将 V^{5+} 还原所得。

表 3 有机相共存离子干扰情况

名 称	加入量, 微克	测得磷, 微克	误差, 微克
Fe^{3+}	0.09	10.0	0
Si^{4+}	0.43	10.0	0
W^{6+}	0.27	10.0	0
Cr^{3+}	6.6	10.0	0
U^{6+}	348	10.1	+0.1

三、样品分析方法

1. 有机相直接测定 于 60 毫升分液漏斗中加 2 毫升水、10 毫升 TBP-煤油样品溶液, 1 毫升含硝酸 2.4 N 的 3.8% 的钼酸铵溶液, 振荡半分钟, 放置分层弃去水相。有机相以 10 毫升 0.5 N HCl 振荡洗涤 10 秒钟, 放置分层弃去水相, 再洗一次。于有机相滴加 10 滴(0.5 毫升)含盐酸 0.24 N 的 2% 的 SnCl_2 溶液, 轻轻摇匀, 弃去水相。有机层经快速滤纸滤入 1 厘米比色皿, 于 Spekker 光电比色计上, 用 8 号滤光片, 对试剂空白测量光密度。从标准曲线上查得磷的含量。

2. 水相萃取测定 以常法溶解固体试样使转成正磷酸, 调节酸度至近中性。取此液于分液漏斗中, 加水至 2 毫升, 再加 10 毫升不含无机磷的 TBP-煤油溶液、1 毫升含钼酸铵溶液。振荡半分钟放置分层弃去水相。以下步骤同上。

四、结果对照

为了比较本方法的准确度,将有机相中的无机磷的直接测定结果和用碳酸钠反萃后以硫脲法测定结果列于表4,水相中的磷用TBP-煤油萃取的结果和硫脲法结果列于表5。

表4 有机相中无机磷的测定结果

样品号	测得磷量, 微克/毫升		相对误差, %
	本方法	硫脲法	
YM-1	0.93	0.95	2.2
YM-2	1.95	1.90	2.6
YM-3	3.25	3.20	1.6

表5 水相中磷的测定结果

样品号	测得磷量, 微克/毫升		相对误差, %
	本法	硫脲法	
NA-1	3.38	3.35	0.9
NA-6	6.60	6.70	1.5
NA-7	8.10	8.00	1.3

表6 编号为YA样品磷的测量结果

次数	测得磷, 微克/毫升	偏差
1	3.85	+0.07
2	3.79	+0.01
3	3.73	-0.05
4	3.75	-0.03
5	3.79	+0.01
6	3.75	-0.03
7	3.75	-0.03
8	3.82	+0.04
9	3.83	+0.05
10	3.76	-0.02
算术平均值	3.78	相对标准偏差, 1.1%

为了试验本方法的精密度,对一个有机相样品作了10次测定,结果见表6。

表4, 5, 6及图8说明,本方法有足够的准确度,精密度及灵敏度,能够满足要求。

六、结 语

1. 本文研究 TBP-煤油中微量无机磷的直接测定方法,在 10 毫升样品中可以测定 0.5~20 微克磷。

2. 有机相含 348 毫克 U^{6+} , 6.6 毫克 Cr^{3+} , 0.43 毫克 Si^{4+} , 0.27 毫克 W^{6+} , 0.09 毫

克 Fe^{3+} 对结果没有影响。

3. 应用本方法 10 分钟可以完成一个样品的分析, 简便迅速, 结果准确。用于 TBP 萃取硝酸铀酰中磷和铁的行为研究, 效果良好^[6]。

参 考 文 献

- [1] 钢铁研究院, 钢铁冶金分析讲义, 河南人民出版社, 1958 年, 第 100 页。
 [2] 石井大道、武内次夫, 分析化学(日本), 10, 1391(1961)。
 [3] M. Jacobson & S. A. Hall, *Anal. Chem.*, 20, 736(1948)。
 [4] N. S. Ging, *Anal. Chem.*, 28, 1330(1956)。
 [5] H. L. Golterman & I. M. Wurtz, *Anal. Chim. Acta*, 25, 295(1961)。
 [6] 周忠华等, 原子能科学技术, 9, 791(1965)。

废 水 中 ^{228}Ra 的 测 定

徐运海 王景津 董蓓蓓

一、前 言

^{228}Ra 是 ^{232}Th 的衰变产物, 在放射性毒性分类中, 属极毒组元素。因此, 处理含有钍的铀矿时, 对排放废水中的 ^{228}Ra 浓度应严格控制(按国家标准放射防护规定 ^{228}Ra 露天水源的限制浓度是 3×10^{-12} 居里/升)。

^{228}Ra 是 β 放射性元素, 由于它的 β 射线能量很低($\beta_{\max} = 0.02 \text{ MeV}$), 直接测量 ^{228}Ra 的 β 放射性是困难的。一般是通过测定其子体的 α 或 β 放射性来测定 ^{228}Ra 的含量。史密斯(K. A. Smith)^[1]研究了用 α 能谱法和测定 ^{228}Ac β 射线($\beta_{\max} = 2.18 \text{ MeV}$)的方法来测定 ^{228}Ra 。 α 能谱法有较好的灵敏度和精密度, 但需放置数月, 使 ^{228}Th 及其子体积累。因此, 不适于例行分析。珀西瓦尔(D. R. Percival)等^[2]研究了环境样品和工业废水中 ^{228}Ra 等多种放射性同位素的测定, 通过分离和测定 ^{228}Ac 的 β 射线来测定 ^{228}Ra , ^{228}Ra 的探测灵敏度达 2.5×10^{-9} 微居里/毫升(取样 500 毫升)。

本方法采用 Pb、Ba 混合载体, 在柠檬酸存在下, 用硫酸沉淀 Pb、Ba 以载带镭, 沉淀溶于 EDTA 溶液, 调节溶液 pH, 使钡、镭成硫酸盐沉淀与 Pb 分离。将 Ba(Ra)SO₄ 沉淀放置一定时间, 以积累 ^{228}Ac 。再将沉淀溶于 DTPA 溶液中, 调节 pH 使硫酸钡镭沉淀, 上清液中的 ^{228}Ac 用 D₂EHPA 萃取, 有机相用等体积的铜洗涤液洗涤三次。用 1 N HNO₃ 反萃取, 用草酸铈沉淀载带反萃取液中的 ^{228}Ac , 制成源, 在低本底 β 测量仪上测量。

^{228}Ra 含量(微微居里/升)按下式计算:

$$^{228}\text{Ra}(\text{微微居里/升}) = \frac{KN}{V}$$

式中 V 为取样量(升); K 为常数; $N = a^* - c$ 。而

$$a^* = \frac{a - B}{[1 - e^{-0.693(T_2 - T_1)/6.13}]e^{-0.693(T_3 - T_2)/6.13}}$$

其中 a 为包括本底的 ^{228}Ac 的计数率(计数/分); B 为仪器本底计数率; $(T_2 - T_1)$ 为 ^{228}Ac