

# 氯磷偶氮Ⅲ分光光度法测定 谷物灰溶液中微量铀

曹德声 文真君 张世经

本文介绍采用 TBP-二甲苯萃取, 氯磷偶氮Ⅲ反萃显色分光光度法测定谷物灰溶液中微量铀的分析方法。研究了样品共存元素对测定的影响并制定了消除干扰的方法。测定范围为 0.5—2.5  $\mu\text{g U}/3.5 \text{ ml}$ 。精密密度优于  $\pm 5\%$ , 样品分析重加回收率为 93.3%。

**关键词** 谷物灰溶液, 微量铀, 分光光度法, 氯磷偶氮Ⅲ, TBP,

## 一、前 言

谷物灰样品是中国医学科学院放射医学研究所提供的放射性标准参考物质 HGHR-781。该样品溶液的特点是铀含量低 ( $< 2 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$ ), 而其他共存元素种类多、含量高 (有 22 种共存元素, 其含量大多为铀的  $10^2$ — $10^6$  倍)。因此要求分析方法灵敏, 选择性高。

测定微量铀除荧光法外, 分光光度法用得较为广泛。分光光度法测定铀所用的显色剂很多, 其中偶氮胍Ⅲ<sup>[1-3]</sup>、铬天青 S<sup>[4]</sup>及罗丹明 B<sup>[5]</sup>对测定铀具有较高的灵敏度, 其克分子消光系数达  $(1.0-1.3) \times 10^5$ , 但它们都缺乏高的选择性。如偶氮胍Ⅲ测定四价铀时铜系元素严重干扰, 并且在还原微量铀 (VI) 至铀 (IV) 时也存在一定的困难和麻烦。铬天青 S 及罗丹明 B 与铀的反应要求酸度范围很窄, 不适于分析杂质元素含量高的样品。

氯磷偶氮Ⅲ [2,7-双(4-氯-2-膦羧基偶氮) 1,8-二羟基萘 3,6-二磺酸] 是带有膦羧基 ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) 基团的显色剂。由于在分子中引进了  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  基团, 使得它与阳离子形成络合物的能力比具有类似结构的试剂, 如偶氮胍Ⅲ形成络合物的能力要强。络合物具有较高的稳定性, 能允许大量的掩蔽剂 (如 EDTA、酒石酸钠、氟化钠) 及较大的阴离子 (如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 存在<sup>[6]</sup>并能较大的酸度范围内直接测定铀 (VI)<sup>[8]</sup>。但由于谷物灰溶液组份复杂, 直接测定该样品中的微量铀有困难, 通常要将大量杂质元素作预先分离。

分离微量铀有离子交换法<sup>[9,2]</sup>及溶剂萃取法等。所用的萃取剂有 TTA<sup>[10]</sup>、TBP<sup>[11]</sup>、TOPO<sup>[12]</sup>、TNOA<sup>[14]</sup>及 Aliquat-336<sup>[13]</sup> (氯化三辛基甲胺) 等。由于样品溶液中杂质元素含量高, 在酸度低时常因水解产生大量沉淀, 使一些在低酸度下进行萃取分离的方法无法进行。

TBP 萃取是分离铀的一种经典方法, 它能从较大酸度范围的硝酸溶液中将铀定量萃取。由于样品溶液为 4 N 硝酸, 在此酸度下 TBP 对铀的萃取率较高, 所以选用了 TBP 萃取分离铀, 并且在 TBP 萃取过程中增加洗涤步骤, 以及在洗涤液和反萃液中加入适当的还原剂及络合剂, 从而大大提高了 TBP 萃取分离铀的特效性。得到了从谷物灰这个复杂体系中分离微量铀的满意结果。

## 二、实验部分

### 1. 试剂和仪器

(1) 标准铀溶液 在十万分之一天秤上准确称取 200 mg 表面光亮的金属铀(99.9%)，加浓硝酸溶解，蒸发至近干，加少许 1:1 盐酸溶解残渣，用重蒸水稀至 100 ml，浓度为 2 mgU/ml。用此贮存液再稀释配制浓度为 5  $\mu$ gU/ml 的标准溶液。

(2) 氯磷偶氮Ⅲ为 0.1% 水溶液。用时再稀释为 0.02%；TBP-二甲苯溶液为 30%，TBP (化学纯) 溶于二甲苯，用 5% 碳酸钠溶液处理，并用水洗至中性。

(3) 混合掩蔽剂 将 1.25 g 1,2-环己二胺四乙酸、0.25 g 氟化钠和 3.2 g 磺基水杨酸溶于 80 ml 水中，用 40% 氢氧化钠中和至 pH6~7，并用水稀释至 100 ml。

(4) 洗涤液为 50% 硝酸铵的 0.002 M EDTA 溶液。

(5) Maroc II (法国) 分光光度计，2 cm 比色杯 (分析样品用)。QR50 (日本) 分光光度计，1 cm 比色杯 (条件试验用)。

(6) 反萃显色液的配制 于 25 ml 容量瓶内，加入 0.25 ml 10 N 硝酸，2 ml 5% 尿素，2 ml 2% 氟化钠的 0.01 M EDTA 溶液，4 ml 0.02% 氯磷偶氮Ⅲ溶液。混匀，并用水稀释至刻度。

### 2. 条件试验

(1) 操作步骤 于 10 ml 萃取管中，加 2  $\mu$ g 铀，2.8 ml 10 N 硝酸，0.4 ml 0.2 M EDTA 溶液用水稀释至 7 ml。加 2 ml 30% TBP-二甲苯溶液萃取 5 min，弃水相。余下有机相用 2 ml 洗涤液洗涤 2 min，弃水相。往有机相中准确加入 3.50 ml 反萃显色液，反萃 3 min，取出下层水相，在分光光度计上于波长 670 nm 处，相对于参比溶液测量吸光度。

(2) 吸收曲线 取 2  $\mu$ g 铀，按操作步骤进行，绘制吸收曲线如图 1。由图 1 可见，铀 (VI) 与氯磷偶氮Ⅲ的络合物在 670 nm 处有最大吸收。取此波长为测量波长。

(3) 萃取酸度的影响 向含有 2  $\mu$ g 铀的萃取管中，分别加入不同量的 10 N 硝酸，使其酸度分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6 N。其他条件同操作步骤。用相应酸度试剂空白做参比，测量其吸

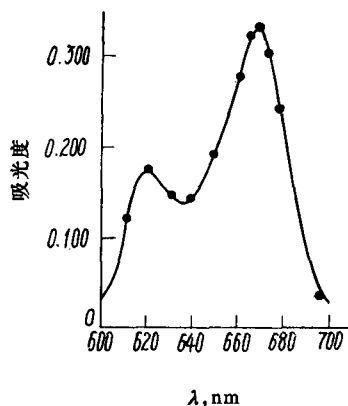


图 1 铀 (VI)-氯磷偶氮Ⅲ络合物的吸收曲线

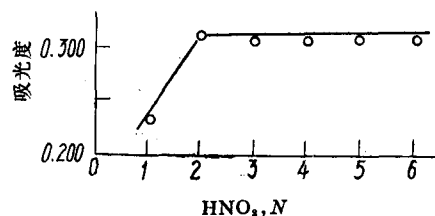


图 2 萃取酸度对吸光度的影响

光度。结果表明，在 2—6N 硝酸范围内，吸光度无明显变化，我们采用 4 N 硝酸作为萃取酸度。

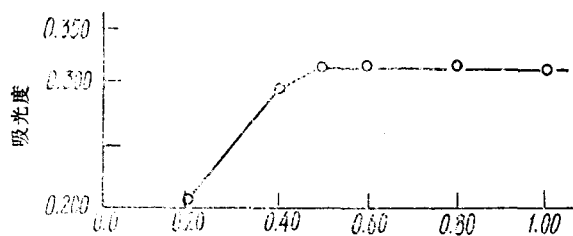
(4) 萃取相比的影响 保持有机相体积不变，仅改变水相 (4 N HNO<sub>3</sub>) 体积。试验了相比 (有机相:水相) 分别为 1:2, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0 对铀萃取的影响。结果表明，相比在 1:2 至 1:4 范围内吸光度无变化。我们采用的相比为 1:3.5。

(5) 反萃酸度的影响 将 16 μg 铀萃取到 4ml 30% TBP-二甲苯中，再将此萃取液按 0.5 ml 分取 6 份，分别用不同酸度的反萃液进行反萃，并以相应酸度的试剂空白作为参比，测量吸光度。结果表明，反萃液酸度为 0.05—0.5 N (硝酸) 吸光度无变化。以下采用 0.1 N 硝酸为反萃酸度。

(6) 显色剂用量的影响 在含有 4 μg 铀的萃取管中，按操作步骤进行萃取，然后加入不同体积的 0.02% 氯磷偶氮 III 溶液进行反萃，用相应的试剂空白作参比，测量其吸光度，结果列于图 3。由图 3 可知，显色剂用量在 0.5—1.2 ml 范围内吸光度无明显变化，我们采用 0.6 ml 0.02% 氯磷偶氮 III 溶液。

(7) 络合物的稳定性 取 2 μg 铀按操作步骤操作，测量铀与氯磷偶氮 III 络合物在不同时间的吸光度。结果表明，至少在 48 小时络合物颜色稳定。

(8) 标准曲线 按前述操作步骤绘制标准曲线，在 0.5—2.5 μg U/3.5 ml 范围内呈直线 (见图 4)。



0.02% 氯磷偶氮 III, ml  
图 3 显色剂用量对吸光度的影响

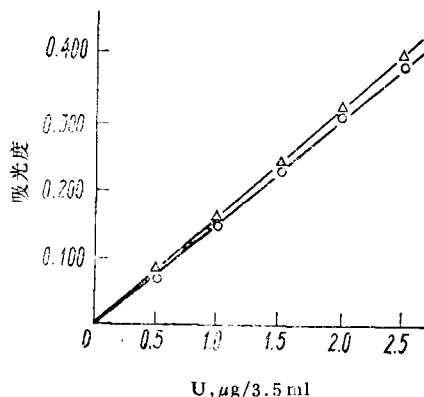


图 4 标准曲线及工作曲线

△——标准曲线；○——工作曲线。

### 3. 共存离子的影响

研究了 22 种共存离子对铀测定的影响。其结果列于表 1。由表 1 可知，在测定 2 μg U 时，可允许 6 μg 的钍，40 mg 磷，480 μg 铬 (VI) 存在和其他离子按样品中实际含量加入 (混合杂质的成份见附表 1)。结果对铀的测定均无影响。当磷存在量为 60 mg 时，将使结果偏低 8%。存在 610 μg 铬 (VI) 时引起 -7.5% 的偏差。

### 4. 干扰的消除

杂质元素的干扰试验表明，样品溶液中存在大量磷酸根及铬 (VI) 对铀的测定有影响。为了消除 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的影响，我们用 Fe<sup>3+</sup> 络合 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。被萃取到有机相中的少量 Fe<sup>3+</sup> 用混合掩

表 1 杂质元素对铀测定的影响

共存离子	加入形式	加入杂质元素量, mg	测得铀量, $\mu\text{g}$	误差, %
$\text{Th}^{4+}$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$2 \times 10^{-3}$	1.99	-0.5
		$4 \times 10^{-3}$	2.02	+1
		$6 \times 10^{-3}$	2.06	+3
		$8 \times 10^{-3}$	2.25	+12.5
P(V)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	20	1.96	-2
		30	1.98	-1
		40	1.92	-4
		50	1.88	-6
		60	1.84	-8
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$320 \times 10^{-3}$	2.0	0
		$480 \times 10^{-3}$	1.98	-1
		$640 \times 10^{-3}$	1.85	-7.5
		$800 \times 10^{-3}$	1.84	-8
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	32	2.0	0
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4	1.99	-0.5
$\text{Cl}^-$	$\text{NaCl}$	160	2.01	+0.5
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	470	2.04	+2%
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	16	2.00	0
$\text{Na}^+$	$\text{NaCl}$	16	2.04	+2
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	16	2.00	0
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.4	2.01	+0.5
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.8	1.95	-2.5
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3.2	1.99	-0.5
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1.6	2.02	+1
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0.2	2.01	+0.5
$\text{Li}^+$	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.4	2.02	+1
As(III)	$\text{As}_2\text{O}_3$	0.8	2.02	+1
$\text{F}^-$	$\text{NaF}$	0.4	1.96	-2
$\text{Se}^{2+}$	$\text{Se}(\text{NO}_3)_2$	0.04	1.98	-1
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0.32	2.01	+0.5
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.32	1.99	-0.5
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrCO}_3$	0.80	2.02	+1

表 2 样品分析及重加回收结果

样品编号	测得铀, $\mu\text{g}/4 \text{ ml}$	精密度, %	重加铀, $\mu\text{g}$	测得铀, $\mu\text{g}$	回收率, %
1	0.72		1.0	0.89	89
2	0.68		1.0	0.95	95
3	0.69		1.0	0.90	90
4	0.66		1.0	0.99	99
5	0.73				
6	0.72				
平均值	0.70	$\pm 3.9$	平均值		93

蔽剂洗涤消除。铬(VI)的影响用抗坏血酸还原来消除。据此确定了绘制工作曲线的步骤。

### 5. 工作曲线及样品分析

(1) 工作曲线的绘制 在小烧杯中加入 4 ml 混合杂质溶液, 再加 0.2 ml 5% 抗坏血酸, 2.5 g 硝酸铁, 在水浴中温热( $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ), 溶液呈现棕褐色, 很快又消失。将此溶液转入已盛有 0.8 ml 浓硝酸及含有 0.5—2.5  $\mu\text{gU}$  的萃取管中, 加 0.4 ml 0.2 M EDTA 溶液, 水浴温热至溶液中大量气泡消失。冷却后加 2 ml 30% TBP-二甲苯萃取 5 min。弃水相, 用 2 ml 洗涤液及 0.1 ml 混合掩蔽剂洗涤 2 min, 弃水相。然后准确加入 3.50 ml 反萃液反萃 3 min。吸出下层水相, 在 Maroc II 分光光度计上, 用 2 cm 比色杯于 670 nm 处对试剂空白测量吸光度, 绘制工作曲线(图 4)。

(2) 样品分析 取 4 ml 样品溶液, 按工作曲线步骤进行分析, 所得结果列于表 2。

## 三、结 论

1. 拟定了用 TBP 萃取分离铀, 用还原剂和络合掩蔽剂消除干扰, 氯磷偶氮 III 反萃显色, 分光光度测定微量铀的方法。

2. 用拟定的操作步骤测得谷物灰溶液(标准参考物质——HGHR-781) 中的铀含量为

附表 1 混合杂质溶液成份

杂质元素	化合物形成	样品中杂质元素含量, g/5 ml 样品溶液
K	$\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \times 10^{-1}$
P	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4$	$2 \times 10^{-1}$
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$6 \times 10^{-2}$
Cl	HCl	$2 \times 10^{-2}$
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$4 \times 10^{-3}$
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^{-3}$
Na	NaCl	$2 \times 10^{-3}$
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^{-3}$
Al	$\text{AlCl}_3$	$5 \times 10^{-4}$
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$4 \times 10^{-4}$
Li	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$3 \times 10^{-4}$
Ba	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^{-4}$
Cr	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \times 10^{-4}$
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-4}$
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$1 \times 10^{-4}$
As	$\text{As}_2\text{O}_3$	$1 \times 10^{-4}$
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$5 \times 10^{-5}$
F	NaF	$8 \times 10^{-5}$
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$3 \times 10^{-7}$
Se	$\text{Se}(\text{NO}_3)_2$	$5 \times 10^{-6}$
Hg	HgO	$5 \times 10^{-6}$
Th	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$5 \times 10^{-6}$

0.88  $\mu\text{g}/5\text{ ml}$ , 与参考数据一致; 精密度为 $\pm 3.9\%$ , 回收率为93.3%。

3. 本法适用于较复杂体系中低含量铀的测定, 方法简便、快速。

### 参 考 文 献

- [1] S. B. Savvin, *Talanta*, **8**, 673(1961).  
 [2] Tetsuya Kiriyaama, *Anal. Chim. Acta*, **71**, 375(1974).  
 [3] J. A. Pérez-Bustamante et al., *Analyst*, **96**, 407(1971).  
 [4] C. L. Leong, *Anal. Chem.*, **45**, 210(1973).  
 [5] H. H. Ph. Moeken et al., *Anal. Chim. Acta*, **37**, 480(1967).  
 [6] A. A. Немодрук и др., *ЖАХ*, **XXVI**, 180(1961).  
 [7] В. Ф. Лукьянов и др., *ЖАХ XXVI*, 772(1971).  
 [8] 潘教麦, *分析化学*, **5**, 282(1977).  
 [9] J. Korkisch et al., *Talanta*, **23**, 283(1976).  
 [10] 竹炳文等, *超铀元素分析资料选编*, 1975年.  
 [11] R. A. Schneider et al., HW-53368, 314(1961).  
 [12] D. A. Johnson et al., *Anal. Chim. Acta*, **53**, 73(1971).  
 [13] P. G. Barbano et al., *Anal. Chim. Acta*, **96**, 199(1978).  
 [14] Hiroshi Onishi et al., *Talanta*, **19**, 473(1972).

(编辑部收到日期: 1980年7月15日)

(上接第124页)

- [7] 键谷勤等, *化学*, **26**, 288(1971).  
 [8] M. Tsuda et al., *Polym. Eng. Sci.*, **17**(6), 390(1977).  
 [9] M. Tsuda et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**(11), 3759(1979).  
 [10] 瀬口等, 第12回酸化反应讨论会要旨集, 151(1978).  
 [11] 瀬口等, 电气学会, 绝缘材料-原子力合同研究会资料(1978).  
 [12] 萩原幸等, 原子力工业, **24**(4), 49(1978).  
 [13] H. Schonbacher et al., CERN 75-3(1975).  
 [14] З. Ф. Ильичева и др., *Хим. Высоких Энергий*, **13**(6), 498(1979).  
 [15] J. Morris, Thesis Royal Military College, Shrivenham, Eng., (1967).  
 [16] 瀬口等, 电气学会, 绝缘材料-原子力合同研究会资料 EIM-78-85(1978).  
 [17] J. B. Gardner et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1585(1965).  
 [18] 应圣康等, *高分子通讯*, **6**(1), 23(1964).  
 [19] 张利华等, 中国核学会辐射研究与辐射工艺学会第一届会议论文摘要, 1981年.  
 [20] И. Р. Ентинзон и др., *Хим. Высоких Энергий*, **13**(4), 309(1979).  
 [21] T. Nakagawa et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 747(1971).  
 [22] E. Witt, *J. Polym. Sci.*, **41**, 507(1959).  
 [23] A. Charlesby, *Radiation Phys. and Chem.*, **9**, 17(1977).  
 [24] 嘉悦熏, *工业材料*, **28**(11), 59(1980).  
 [25] 嶋方茂雄等, *工业材料*, **28**(5), 93(1980).  
 [26] В. С. Тихомиров и др., *Пласт. Массы*, **2**, 15(1977).  
 [27] D. Acierno et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 31(1981).  
 [28] *Ibid.*, **16**, 95(1980).  
 [29] Р. А. Тертян и др., *Пласт. Массы*, **7**, 3(1973).  
 [30] А. П. Мальцева и др., *Докл. Акад. Наук, СССР*, **223**, 98(1975).  
 [31] В. К. Милинчук и др., *Докл. Акад. Наук, СССР*, **227**, 149(1976).  
 [32] 陈泽芳等, 中国核学会辐射研究与辐射工艺学会第一届会议论文摘要, 1981年.  
 [33] 张月芳, 同上, 1981年.  
 [34] 李有福等, 同上, 1981年.  
 [35] C. G. Overberger et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 23(1965), 30 3088(1965).  
 [36] 园田英雄, *Plast. Age (日)*, **27**(10), 81(1981).

(编辑部收到日期: 1981年11月30日)