

流动注射分光光度法测定煤灰中的微量铀

邓昌爱^①

(南华大学化学化工学院 湖南省衡阳市常胜西路 28 号 421001)

摘 要 在稀硝酸介质中, 以 2-(3-羧基苯偶氮)-7-(4-氯-2-膦酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸 (CPA-mK) 作为显色剂, 建立了一种测定微量铀的流动注射分光光度法, 在最佳实验条件下, 该方法的线性范围为 0—35 mg/L, 检出限为 0.026 mg/L, 应用该方法测定煤灰样品中的铀, 其相对标准偏差为 1.8%—3.2%, 加标回收率为 98.1%—102.3%。

关键词 铀; 流动注射分光光度法; 2-(3-羧基苯偶氮)-7-(4-氯-2-膦酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸; 煤灰

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)04-2107-04

1 引言

铀的放射性对人体的伤害很大, 在环境监测中, 铀是常检测的项目, 煤炭中含铀量很少, 但煤灰中却含有大量浓缩后的铀, 因此建立准确、简便、快速测定煤灰中铀含量的方法十分重要, 目前报道的方法主要有分光光度法^[1,2]、荧光光谱法^[3]、电化学发光法^[4]等。但这些方法, 有的灵敏度低, 有的选择性差, 有的操作繁琐, 因此不适宜于快速测定。流动注射法具有快速、灵敏和简便的特点而日益受到重视。本文研究了在稀硝酸介质中, 2-(3-羧基苯偶氮)-7-(4-氯-2-膦酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺(CPA-mK) 可与铀迅速反应生成蓝色配合物^[5], 从而建立了测定微量铀的流动注射光度分析方法。该方法具有灵敏度高、选择性好、操作简单快速、对环境污染小等优点。将该方法用于煤灰样品中微量铀的测定, 结果满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

ZJ-1a 型金属元素自动分析仪(四川大学轻纺与食品学院现代分离分析研究室研制); HL-2 恒流泵(沪西分析仪器厂); N 2000 双通道色谱工作站与计算机系统(浙江大学智能信息工程研究所); 721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); pH320 型酸度计(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

铀标准溶液: 1.000 g/L, 准确称取 1.1792 g U_3O_8 于 250 mL 烧中, HCl-H₂O₂ 加热溶解, 蒸至近干, 冷却, 再用 6 mol/L HCl 溶解, 然后转移入 1 L 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 作为贮备液, 用时再稀释成 1 mg/L 的工作溶液; 二乙三胺五乙酸(DTPA) 溶液: 1.0% (质量分数); 2-(3-羧基苯偶氮)-7-(4-氯-2-膦酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸(CPA-mK) 溶液: 0.025% (质量分

① 联系人, 手机: (0) 15211815130; 传真: (0734) 8282375; E-mail: fenger7828@163.com

作者简介: 邓昌爱(1978—), 女, 湖南省衡阳市人, 实验师, 硕士, 主要从事分析测试工作。

收稿日期: 2010-11-15; 接受日期: 2010-12-19

数); HNO_3 溶液: 0.3mol/L ; Na_2CO_3 溶液: 1.0% (质量分数); HCl 溶液: 6.0mol/L ; 含 5% 三辛胺 (TOA) 的二甲苯溶液: 50g/L 。实验所用试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

如图 1, 用内径为 0.5mm PTFE 管连接分析流路系统, 依次开启计算机, 蠕动泵 $P1$ 、 $P2$ 和色谱工作站。泵速 5.0mL/min , 进样体积 $150\mu\text{L}$, 采样时间 10s , 注射时间 10s 。将待测试样 S 、显色液 R 和载液 T 注入流动注射流路, 待基线稳定后, 启动进样阀。试样 S 和显色液 R 经由反应圈充分混合反应后, 形成蓝色络合物, 然后进入检测器 D , 在 650nm 波长下进行测定。由色谱工作站采集数据, 计算机处理。

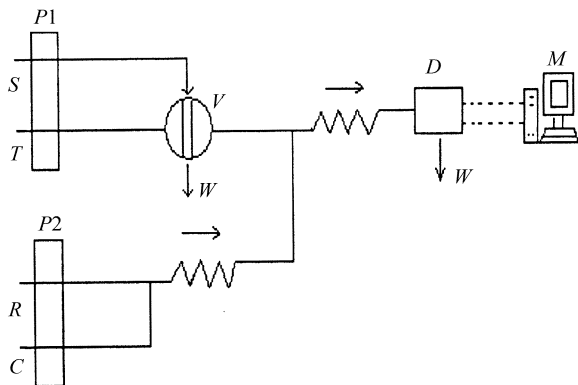


图 1 流动注射系统示意图

$P1$, $P2$ ——蠕动泵; S ——试样; T ——载液; R ——显色剂;
 C ——掩蔽剂; V ——进样阀; D ——检测器; W ——废液;
 M ——计算机。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

在硝酸介质中, U(VI) 与 CPA-mK 形成的配合物 $\text{U(VI)}\text{-CPA-mK}$ 最大吸收波长为 650nm , 其吸收曲线见图 2。

3.2 介质和酸度的选择

分别对 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等介质进行了试验, 结果表明, 在 HNO_3 介质中, 特别是浓度为 $0.25\text{—}0.35\text{mol/L}$ 时, 反应的灵敏度高且变化较小。本文选用 0.30mol/L HNO_3 作为载液。

3.3 CPA-mK 用量的影响

考察了 CPA-mK 用量对灵敏度的影响, 结果表明反应的灵敏度随着 CPA-mK 溶液浓度的增大而提高, 当 CPA-mK 溶液在 $0.015\% \text{—} 0.035\%$ 范围时, 反应的灵敏度高且基本保持不变, CPA-mK 溶液的质量分数大于 0.035% 时, 灵敏度反而随显色剂 CPA-mK 含量的增大而降低。因此, 选用显色剂 CPA-mK 溶液的质量分数为 0.025% 。

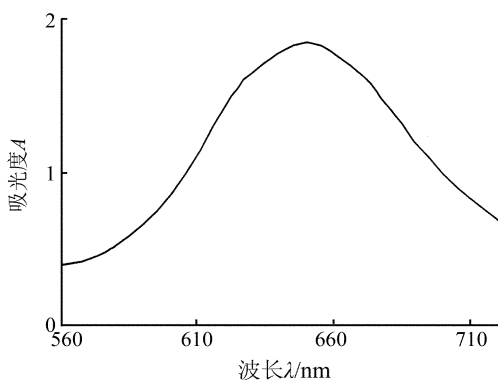


图 2 铀的吸收光谱曲线

3.4 掩蔽剂 DTPA 用量的影响

掩蔽剂 DTPA 的使用使方法的灵敏度稍有降低,但其选择性却大为提高。为了兼顾灵敏度与选择性,选用掩蔽剂 DTPA 的质量分数为 1.0%。

3.5 载液流速的影响

载液流速为5.0mL/min时,反应的灵敏度高且基本保持不变,故选用载液流速为5.0mL/min。

3.6 进样体积与进样频率的选择

在一定范围内,进样体积增大可提高方法的灵敏度,但同时降低了进样频率,为了兼顾灵敏度与进样频率,选择进样体积为 150μL,此时的进样频率为 50 次/h。

3.7 配合物的组成

在实验条件下,用 721 型分光光度计,采用连续变换法测得 $n_{U(VI)} : n_{CPA-mK} = 1 : 2$ 。

3.8 线性范围

U(VI) 的含量在 0—35mg/L 浓度范围内与吸光度呈良好的线性关系,其线性回归方程为 $A = 0.0497 + 0.01001C_{U(VI)} (mg/L)$, 线性相关系数 $r = 0.9998$ 。按 IUPAC 对检出限的规定,测算得检出限为 0.026mg/L。

3.9 共存离子的影响

当 U(VI) 含量为 5mg/L、相对误差 ≤ ±5 % 时,共存离子的允许量(mg) 为: $K^+、Na^+、F^-、Cl^-、NO_3^-$ (2000); $NH_4^+、SO_4^{2-}$ (1500); Ba^{2+} (1000); $Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ru^{3+}$ (500); Mn^{2+} (300); $Cd^{2+}、Co^{2+}、Ir^{3+}、Cu^{2+}$ (200); $Ti^{3+}、Bi^{3+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}$ (100); Mg^{2+} (30); $Ca^{2+}、Al^{3+}、Ga^{3+}$ (10); $Fe^{3+}、Th^{4+}$ (5)。采用磷酸纤维素分离除去 $Fe^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ga^{3+}、Th^{4+}$ 可消除干扰。

3.10 样品分析

称取 1.00g 通过 100 目筛的煤灰样品于铂金坩埚中,加入 10mL 氢氟酸,蒸干,加入 10mL 浓硝酸和 2mL 高氯酸将样品完全分解,蒸至近干,用稀盐酸加热溶解并转至小烧杯,低温(50—60℃)蒸至近干,加入 10mL 6.0mol/L 盐酸,温热,取下。加入 0.2g 抗坏血酸、0.2g NaF,搅拌,溶解后转入 60mL 分液漏斗中,用 6.0mol/L 的盐酸洗涤烧杯 3 次,将体积控制约 20mL,加入 10mL 的 TOA-二甲苯溶液,萃取 1—2min,弃去水相,用 20mL 6.0mol/L 盐酸洗 1—2 次,弃去水相,用等体积 0.2mol/L 的盐酸反萃取 2min,水相移入 25mL 容量瓶中,用氨水(1+1)和稀盐酸调节至 pH 10,加入 1mL 30g/L 的柠檬酸钾溶液,以下按 2.2 节实验方法进行,每个样品均测定 5 次,测得结果列于表 1。

表 1 煤灰样品中铀的测定结果 (n= 5)

样品编号	偶氮肿Ⅲ法 (μg/g)	本法结果(平均值) (μg/g)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)
1	1.25	1.23	- 1.6	2.5
2	2.14	2.17	1.4	3.2
3	3.48	3.42	- 1.7	1.8

由表 1 可知,该方法与偶氮肿III法相比较,其相对误差为- 1.7%—1.4%,相对标准偏差为 1.8%—3.2%。在 2 号样品中加入标准量的铀,测得回收率见表 2。

表 2 加入铀的回收率					(n= 5)
原含铀量(μg)	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17
加入铀量(μg)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
测得铀量(μg)	3.193	3.691	4.15	4.623	5.19
回收率(%)	102.3	101.4	99	98.1	100.7

由表 2 可知,该方法的加标回收率为 98.1% —102.3%。

4 结论

本文利用 CPA-mK 作为显色剂,研究了一种测定微量铀的流动注射分光光度法,该方法快速、简便、准确。将该方法用于煤灰中铀的测定,其相对标准偏差为 1.8%—3.2%,加标回收率为 98.1% —102.3%。

参考文献

[1] 林春. 5-Br-PADAP 分光光度法测定煤灰中微量铀[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 513—515.
[2] 周秀林, 周文辉. 苯基荧光酮分光光度法测定煤灰中微量铀[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 56—58.
[3] 逯克思. X 射线荧光光谱法测定岩石中铀和钍[J]. 分析试验室, 2010, 29(5): 33—35.
[4] 杨玲娟. 流动注射电化学发光分析法测定煤灰中微量铀[J]. 冶金分析, 2008, 28(2): 15—18.
[5] 陈宏丽, 陈兴国, 胡之德. 流动注射分光光度法测定微量铀[J]. 分析化学, 2000, 28(6): 790.

Determination of Micro Uranium in Coal Ash by Spectrophotometry with Flow Injection

DENG Chang-Ai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, H unan 421001, P. R. China)

Abstract The method for the determination of micro uranium was established by flow injection spectrophotometry with 2-(3-carboxyphenylazo)-7-(4-chlorine-2-phosphonicphenylazo)-1, 8-di-hydroxyl-3, 6-naphthalene-disulfonic acid (CPA-mK) as colour-developing agent in the dilute nitric acid. Under the optimal conditions, the linear for method was in the ranger of 0—35mg/L, and the detection limitation was 0.026 mg/L. The method was applied to the determination of micro uranium in coal ash with the relative standard deviation of 1.8%—3.2% and the recovery of 98.1% —102.3% .

Key words Uranium; Flow Injection Spectrophotometry; 2-(3-Carboxyphenylazo)-7-(4-Chlorine-2-Phosphonicphenylazo)-1, 8-Dihydroxyl-3, 6-Naphthalene-Disulfonic Acid; Coal Ash