

铀离子选择电极研制及其应用

陆介禧 张丽明 杨兰萍

(中国科学院上海原子核研究所)

本文介绍了液态铀离子选择电极的制备及其功能。讨论了载体的孔隙度、载体长度、活性溶液中交换剂浓度和苯甲酸浓度等与电极功能的关系。电极斜率分别为 $56.4 \pm 2 \text{ mV}$ (活性溶液铀浓度 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$) 和 $52 \pm 1 \text{ mV}$ (活性溶液铀浓度 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$)，在 $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 铀浓度范围内呈线性关系。该电极具有灵敏、响应迅速、温度效应小、选择性好和使用寿命长等优点。用于矿水及工艺液流中微量铀的测定，获得了较满意的结果。

关键词 矿水中铀，铀离子选择电极，微量铀测定。

由于铀酰离子易于水解，大多数阴离子又都能与之络合，故难于找到高选择性的萃取剂和难溶盐沉淀剂，这就为研制性能良好的铀离子选择电极带来了困难。W.C. Dietrich^[1]用混在PVC膜中的铀酰离子与2-乙基己基磷酸络合物制成液体离子选择电极；D.L. Manning^[2]进一步研究了铀酰离子和多种有机磷酸络合物的液体离子交换剂的PVC型电极；L. Alcaer^[3]报道了两种Růžička型的以石墨作载体的液体离子选择电极，但都因电极功能差，尚未见应用。J.R. Entwistle^[4]提出了用溶于邻二氯苯的铀酰离子与苯甲酸离子和亚甲基蓝形成的三元离子缔合物作离子交换剂，制成了类似Růžička的石墨载体电极，其斜率为 $57.6 \pm 0.5 \text{ mV}$ ， $[\text{UO}_2^{2+}] > 2 \times 10^{-6} \text{ M}$ 时呈线性关系。

本文着重介绍我们研制的液体铀离子选择电极。并以标准加入法和Gran作图法，测定了多种矿水及工艺液流中的微量铀。

实 验 部 分

(1) **主要试剂** 邻二氯苯、苯甲酸钠 (化学纯)；亚甲基蓝 (生物试剂)；石墨及石墨粉 (光谱纯)；聚四氟乙烯粉和标准铀溶液。

(2) **仪器** PZ-8型直流数字电压表 (使用2V档)；pHS-2型酸度计；饱和甘汞电极。

(3) 电极制备

① **制备活性溶液** 将铀酰-苯甲酸络阴离子 $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]^-$ 与亚甲基蓝形成的三元离子缔合物^[5]用邻二氯苯萃取，静置分层，取有机相配成含 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 或 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 铀的活性溶液即成。

② **载体** 石墨棒^[6,7]或石墨粉-聚四氟乙烯粉压片^[8,9]都可作载体。因压片取材较易，便于

1982年5月1日收到。

制备,重现性又较好,因此本工作主要以压片作载体。

③组装电极 将载体用硅橡胶封入电极管内(电极管系尼龙棒精密加工制得),待硅橡胶固化后装入内接导线,然后按上电极帽,接上电极引线,充入活性溶液,经水泵抽吸,使载体有活性溶液渗出,最后将电极浸入铀酰-苯甲酸溶液中,待电极稳定后使用。电极结构示于图1。

④电极的保存 电极宜保存在 pH~5 的 $5 \times 10^{-3} M$ 苯甲酸钠溶液中(含铀量视测定浓度范围而定)或电极本身的活性溶液中,防止电极内活性溶液枯竭。

实验结果与讨论

1. 电极功能

(1)响应曲线 待测溶液需含有 $5 \times 10^{-3} M$ 苯甲酸钠,以 $0.1 M$ 氯化钠作离子强度调节液,用缓冲液控制 pH~5。铀电极作正极,饱和甘汞电极作负极。电磁搅拌半分钟后静止 2 分钟,读取电位值,以电位值相对于铀浓度的反对数作图。对含 $1 \times 10^{-4} M$ 铀浓度的活性溶液,其斜率为 $52 \pm 1 mV$ 。线性范围在 $(1-2) \times 10^{-6} M$ 至 $1 \times 10^{-4} M$;对含 $5 \times 10^{-4} M$ 铀浓度的活性溶液,其斜率为 $56.4 \pm 2 mV$,线性范围在 $(2-3) \times 10^{-6} M$

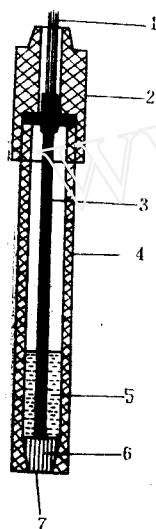


图1 电极结构图

1——屏蔽线; 2——电极帽; 3——内接线; 4——电极管; 5——活性溶液; 6——载体; 7——液膜。

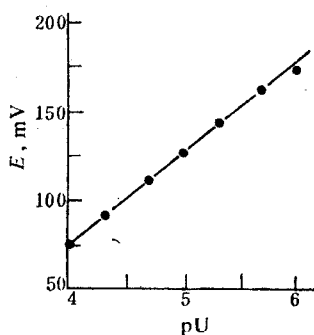


图2 UO_2^{2+} 响应曲线

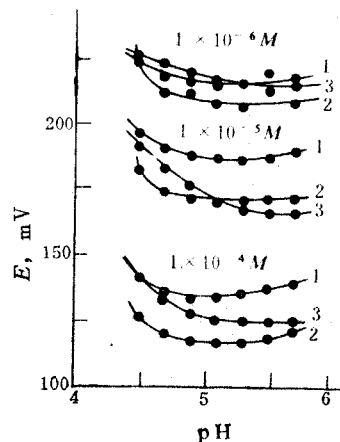


图3 pH效应

1—— $1 \times 10^{-3} M$ 铀活性溶液;
2—— $5 \times 10^{-4} M$ 铀活性溶液;
3—— $1 \times 10^{-4} M$ 铀活性溶液。

至 $2 \times 10^{-4} M$, 检出下限为 $7 \times 10^{-7} M$, 响应曲线示于图2。

(2)电位-pH关系 pH 从 3.8 至 6 都有响应,斜率也大致相同,虽电位值有变化,但仍可在该范围内进行测定。pH 效应示于图3。

(3)干扰情况 阳离子中大量的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和阴离子中的 SO_4^{2-} 、 F^- 、 PO_4^{3-} 等对测定有干扰。也就是能与铀酰离子及苯甲酸离子形成强络合物的离子都会影响到测定。 Fe^{3+} 的干扰可加入 CDTA 消除, F^- 的干扰可加入 Al^{3+} 消除。

(4)响应时间 对 $10^{-6} M$ 、 $10^{-5} M$ 量级的标准铀溶液,1 分钟左右即达到平衡。对 $10^{-4} M$ 的小于 1 分钟即能达到平衡。

(5) 温度效应 在 20—50℃ 范围内, 电位及斜率无明显变化。

(6) 电极内阻和电极的稳定性及重现性 内阻测量值为 $1\text{M}\Omega$ 。

新制备的电极约放置一个月左右达到平衡, 重现性较好 (参见表 2)。由于活性溶液层的高度变化、液膜的不稳定性、载体的吸附、贮存电极溶液中铈浓度的变化、贮存条件改变及参比电极电位移动等原因, 绝对电位值会有一些漂移, 表现为响应曲线平移, 使用时需经常进行校正。最好采用标准加入技术测量。

此外, 电极还具有记忆效应小, 使用寿命长的特点。

2. 各种因素对电极功能的影响

(1) 载体孔隙度的影响 试验结果表明, 斜率与孔隙度有关, 孔径越大斜率也越大。这可能与孔径大的活性溶液渗透速度快、能交换的离子多有关。

(2) 苯甲酸浓度的影响 由于离子交换剂是铈酰离子与苯甲酸离子的络合物, 因此电极对苯甲酸离子也有响应, 故也可视铈电极对苯甲酸根离子的选择电极, 因此待测溶液中的苯甲酸钠的浓度对电极的电位、斜率及测量范围会产生影响。试验结果 (表 1) 表明, 浓度为 5×10^{-3} — $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 时斜率最大, 而 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 时的测定下限最低, 线性范围最大。综合斜率、灵敏度及线性范围的试验结果, 选择苯甲酸钠浓度为 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 为佳。

表1 苯甲酸浓度对电极功能的影响

苯甲酸浓度, M	电 位, mV	斜 率, mV	铈 浓 度 的 线 性 范 围, M
1×10^{-4}	250.2	30.5	5×10^{-6} — 8×10^{-5}
1×10^{-3}	166.8	44	2×10^{-6} — 8×10^{-5}
5×10^{-3}	118.8	54.5	2×10^{-6} — 1×10^{-4}
1×10^{-2}	98.0	54.5	4×10^{-6} — 1×10^{-4}
5×10^{-2}	89.9	48	6×10^{-6} — 1×10^{-4}
1×10^{-1}	78.7	43	1.5×10^{-5} — 2×10^{-4}

(3) 载体长度试验 结果表

明石墨载体长度为 8、11、14mm 时对电极的斜率、线性范围均无明显影响。

(4) 活性溶液中铈浓度的影

响 活性溶液中铈浓度不同, 测得的电位、斜率和线性范围也不同, 结果列于表 2。从斜率、测定下限、响应范围、测量重现性

来看, 取 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 或 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 作为活性溶液中的铈浓度均宜。但用前者制成的电极, 寿命较短。

(5) 压片载体中石墨粉、聚四氟乙烯粉的粒度、比例及压制压力等条件的影响 结果表明, 上述条件必须选择适当, 才能获得性能良好的电极。

3. 应 用

用标准加入法测定了矿水及工艺流程溶液中的微量铈。以计算法和 Gran 作图法^[10-12]处理测定结果。

(1) 测定溶液的配制

① 掩蔽剂的选择 EDTA 可使电极失去响应。CDTA 在使用量 $\leq 0.05\%$ 时对斜率及线性范围无多大影响。CDTA 用来掩蔽铁和钍, 允许 Fe^{3+} 最高存在量为 30ppm, Th^{4+} 最高存在量为 150ppm (相对于 2.4ppm UO_2^{2+})。 F^- 干扰可加入 Al^{3+} 消除, $1\text{mg Al}(\text{NO}_3)_3$ 能消除约 0.1mg F^- 的干扰。

② 缓冲离子强度调节液的选择和配制 为了寻找一种简便的标准试剂作空白标准加入

液,同时能控制 pH 及空白标准溶液与样品测定溶液的零电位,我们采用加入缓冲离子强度调节溶液的方法。邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠体系缓冲溶液可使电极失去正常功能。醋酸-醋酸钠缓冲溶液对电极功能无影响,且能使电极的电位更趋稳定。醋酸-醋酸钠溶液用量试验结果列于表 3。试验结果表明,0.02M 醋酸-醋酸钠对电极的斜率及线性范围无影响,大于 0.02M 则斜率减小,灵敏度下降。同时, pH 范围在 5—10 左右的溶液中当含有 0.02M 醋酸-醋酸钠缓冲溶液后,溶液的 pH 即可控制在 5.0 ± 0.2 。

表2 活性溶液中的铀浓度与电极功能的关系

[U]活性液, M	电极	E, mV			斜 率, mV	测定铀浓度的线性范围, M
		[U]待测液= $10^{-6}M$	[U]待测液= $10^{-5}M$	[U]待测液= $10^{-4}M$		
1×10^{-3}	A	203.2	169.2	113.7	55.5 ± 3.7 (29)	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
	B	202.7	165.5	110.2	55.2 ± 2.3 (29)	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
5×10^{-4}	A	202.6	169.5	108.9	56.3 ± 2.3 (18)	$(2-3) \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$
	B	206.8	174.1	116.9	56.4 ± 2 (18)	$(2-3) \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$
1×10^{-4}	A	186.8	133.1	86.5	51.8 ± 1.4 (27)	$(1-2) \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
	B	183.0	131.6	87.9	51.9 ± 1 (10)	$(1-2) \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
1×10^{-5}	A	175.3	122.8	90.1	55.5 ± 4 (10)	$1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$
	B	176.9	124.4	93.3	56.4 ± 3.8 (10)	$1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$

注:斜率栏()内数值为不同日期的测量次数。

表3 2M醋酸-醋酸钠缓冲溶液用量试验

缓冲溶液 体 积, ml	缓冲后 溶 液 pH	E, mV				斜 率, mV	铀浓度的线性范围, M
		[U]待测液= $1 \times 10^{-6}M$	[U]待测液= $2 \times 10^{-6}M$	[U]待测液= $5 \times 10^{-6}M$	[U]待测液= $1 \times 10^{-5}M$		
0	5.0	169.1	162.1	143.0	128.3	54	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
0.5	5.08	174.3	164.9	148.0	133.3	53	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
1	5.04	198.4	191.3	174.9	158.8	53	$3 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
2	5.0	210.6	200.6	184.4	170.9	51	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
5	5.0		236.0	225.4	213.2	46	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
10	5.0		289.1	283.0	275.7	折 线	

缓冲溶液 体 积, ml	缓冲后 溶 液 pH	E, mV			斜 率, mV	铀浓度的线性范围, M
		[U]待测液= $2 \times 10^{-5}M$	[U]待测液= $5 \times 10^{-5}M$	[U]待测液= $1 \times 10^{-4}M$		
0	5.0	108.2	87.7	71.5	54	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
0.5	5.08	116.1	94.8	79.5	53	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
1	5.04	142.3	121.1	105.0	53	$3 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
2	5.0	156.5	136.2	120.3	51	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
5	5.0	199.9	181.0	169.2	46	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$
10	5.0	265.9	237.0	226.9	折 线	

100ml待测溶液中含有 0.1M NaCl, $5 \times 10^{-3}M$ C_6H_5COONa , 0.05% CDTA, 10mg $Al(NO_3)_3$, pH=5.2。

溶液配制: 在 100ml 容量瓶中加入 5ml 混合试剂[50ml 0.2M C_6H_5COONa , 50ml 4M NaCl, 6ml 18.3% CDTA, 0.4ml 500mg $Al(NO_3)_3/ml$], 加 1ml 2M NaAc-HAc 缓冲溶液, 用水稀释至刻度。

③空白水样的配制 取 25ml 4M NaCl, 25ml 0.2M 苯甲酸钠, 0.15ml 36.5% CDTA, 0.02ml 500mg $Al(NO_3)_3/ml$, 配制成 100ml 空白水样, 用 HCl 及 NaOH 调节 pH 为 5.2 左右即成。

④样品测定溶液的配制 在 100ml 容量瓶中加入 5ml 混合试剂, 1ml 2M NaAc-HAc 缓冲溶液, 用样品溶液稀释至刻度。

(2) 样品测定

①Gran 作图法 先取模拟样品的空白水样 100ml, 每次加入 1ml 标准铀溶液, 读取平衡电位 E , 累加四次, 在 Gran 图上作直线, 截横坐标为 V_0 。由于斜率不等于 58mV 及空白试剂的影响, 一般 V_0 不通过原点。但是, 在样品线与标准线横坐标截距零点作相对扣除后不影响测量。

后取含铀水样 100ml, 加入同样浓度的标准铀溶液, 累加四次, 在同一张 Gran 图纸上作直线, 截横坐标为 V_x , 量出 V_x 与 V_0 之间的距离, 乘以每格代表的浓度标量, 即为测定的铀浓度, 见图 4。

②计算法 测定加入标准铀溶液前后的电位, 按标准加入法计算公式计算铀浓度。当

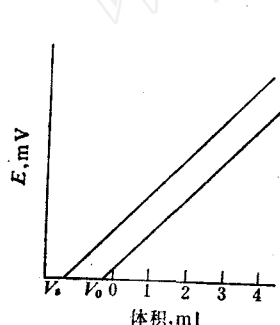


图4 Gran图

$V_x \ll V_0$ 时, 按 $C_x = C_s \frac{V_s}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$ 公式计算。式中 C_s 为标准溶液浓度; V_s 为添加标准溶液的体积; V_x 为待测溶液的体积; ΔE 为电位差; S 为电极斜率。

各种水样的测定结果见表 4。由表可知 $1 \times 10^{-5}M$ 铀浓度的平均回收率为 $92 \pm 4\%$, $2 \times 10^{-6}M$ 铀浓度的平均回收率为 $97 \pm 4\%$, $1 \times 10^{-5}M$ 铀浓度的平均回收率为 $92 \pm 15\%$ 。

电极法与分光光度法^[13]对照测定铀的结果一致(表 5)。

用计算法和作图法测得的回收率及精密度列于表 6, 可见作图法比计算法更准确且精密。

表4 各种水质分析回收率

水 样	加入铀,	测 得 铀,				回收	加入铀,	测 得 铀,				回收	加入铀,	测 得 铀,				回收率,
	$\times 10^{-5}M$	$\times 10^{-5}M$				率, %	$\times 10^{-6}M$	$\times 10^{-6}M$				率, %	$\times 10^{-6}M$	$\times 10^{-6}M$				%
矿 水 1	1	1.1	0.9	0.9		97±7	2	2.1	2.1	2.1		105±0	1	1.5	0.5		100±50	
矿 水 2	1	0.9	1.0	1.0		97±4	2	2.4	2.2	2.1		111±6	1	0.8	0.8		80±0	
矿 水 3	1	0.8	0.8	0.8	0.8	80±0	2	1.9	1.7	1.8	1.6	88±5	1	1.0	1.1	1.1	106±5	
矿 水 4	1	0.9	0.8	0.9		87±4	2	1.8	1.9	1.7		90±4	1	1.0	0.9		95±4	
某地地下水	1	0.9	0.9	0.9		90±0	2	1.9	1.8	1.9		93±3	1	0.7	1.2	0.8	90±20	
某地河水	1		1.0	1.0		100±0	2	1.6	2.0	1.7		90±10	1	0.8	0.9		85±15	
某厂工艺水	1	1.1	0.9	0.9		97±7	2	2.2	2.0	2.1		105±5						

表5 电极法与分光光度法测铀浓度的比较

水 样	分 光 光 度 法	电 极 法		
		计 算 法*	Gran 作 图 法	工 作 曲 线 法
矿 水	20.0 ppm (3)	19.1±0.6 ppm (9)	19.1±0 ppm (7)	21.3±1.0 ppm (9)
某厂工艺溶液	$3.5 \times 10^{-6} M$ (7)	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-6} M$ (7)		$(3.2 \pm 0.7) \times 10^{-6} M$ (7)

* 计算法按 $S=53 \text{ mV}$ 计算。() 内为测定次数。

表6 铀的回收率和精密度比较

加入 铀 量, M	电 极 法			
	计 算 法, M	回 收 率, %	作 图 法, M	回 收 率, %
2×10^{-6}			$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	105±5
5×10^{-6}	$(5.7 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	114±2	$(4.9 \pm 0) \times 10^{-6}$	98±0
1×10^{-5}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	103±6	$(1.1 \pm 0) \times 10^{-5}$	106±2

结 论

我们自制了石墨粉-聚四氟乙烯粉压片作载体、三苯甲酸铀酰离子-亚甲基蓝络合物活性溶液的铀离子选择电极。使用该电极,用标准加入法测定了含铀矿水、地下水及工艺液流,其结果与分光光度法的一致。对矿化度达 $1300 \mu\text{g/ml}$ 的碳酸盐矿水的测定,得到了较满意的回收率。标准加入法克服了液膜电极的不稳定性,缓冲溶液及掩蔽剂 CDTA、 Al^{3+} 的加入有助于消除杂质的影响。Gran 作图法能使电位和斜率的微小漂移在测量过程中作相对扣除,因而提高了测定的准确度和精密度。该电极可适用于核燃料生产、废水处理和科学研究。生产上的推广应用还需进一步研究。

在电极的研制过程中,曾得到上海电光器件厂的热情支持和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. C. Dietrich et al., U. S. Patent, 3864233 (1973).
- [2] D. L. Manning et al., *Anal. Chem.*, **46**, 1116 (1974).
- [3] L. Alcaer et al., *Rev. Port. Quim.*, **15**, 192 (1973).
- [4] J. R. Entwistle et al., *Inter. Sym. on Ion-Selective Electrodes*, Cardiff, 1973, p. 17.
- [5] В. М. Тараян, и др., *ЖАХ*, XXV (2), 322 (1971).
- [6] J. Růžička et al., *Anal. Chim. Acta*, **51**, 1 (1970).
- [7] J. Růžička, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 1 (1971).
- [8] Idem., **62**, 15 (1972).
- [9] 朱彭龄, 化学通报, **5**, 44 (1975).
- [10] R. A. 德斯特, 离子选择性电极, 科学出版社, 1976.
- [11] G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- [12] A. Liberti et al., *Anal. Chem.*, **41**, 676 (1969).
- [13] J.A.Perez-Bustamante et al., *Analyst*, **96** (1143), 407 (1971).

PREPARATION AND APPLICATION OF URANIUM ION SELECTIVE ELECTRODE

LU JIEXI ZHANG LIMING YANG LANPING

(Institute of Nuclear Research, Shanghai, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper are given the method of preparation of U-ion selective electrode and its main properties related to the porosity and size of the carrier, length of carrier, concentration of ion exchanger in active solution and the benzoate concentration used. The electrode slope is $56.4 \pm 2 \text{ mV}$ for $5 \times 10^{-4} \text{ M UO}_2^{2+}$, and $52 \pm 1 \text{ mV}$ for $1 \times 10^{-4} \text{ M UO}_2^{2+}$, and the electrode potential is liner with U concentration in the range $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. This kind of electrode has high sensitivity, ready response, good selectivity and little temperature effect. It can be used in the determination of micro-amount of U in mineral water and process solutions.

Key words U in mineral water, U-ion selective electrode, Micro-amount U determination.

(上接第99页, Continued from p.99)

by different medium. Minimum change of exchange capacity in the air is observed, suggesting that the existence of oxygen might play a protective role. When radiation dosage is less than $1 \times 10^6 \text{ Gy}$, little difference of exchange capacity in various medium is observed. When the dosage is more than $1 \times 10^6 \text{ Gy}$, the changes are found as follows: $\text{CH}_3\text{OH} \geq 80\% \text{ CH}_3\text{OH} - 1 \text{ M HNO}_3 > 1 \text{ M HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}$. This fact may be the result of the different swelling states of the resin after irradiation. The swelling of the resin in the water after irradiation decreases in this sequence: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{air} \geq 80\% \text{ CH}_3\text{OH} - 1 \text{ M HNO}_3 > \text{H}_2\text{O} > 1 \text{ M HNO}_3$. The order of losses of weight are measured as follows: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > 80\% \text{ CH}_3\text{OH} - 1 \text{ M HNO}_3 > 1 \text{ M HNO}_3$. The gaseous products of irradiated resin are determined. It is considered that the gases of irradiated resin are mainly contributed by the medium.

Key words γ -Radiolysis, Anion resin, Exchange capacity.