

# 毫微克级铀的溶出伏安法测定

## —天然水中微量铀的直接测定

张完白 邵可声 李赛君 夏玉宇

(北京大学技术物理系)

本文介绍毫微克级铀的差分脉冲溶出定量测定法。在pH~4的HAc-NaAc介质中,当铜铁试剂浓度为 $(3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2})\%$ 时,有一个清晰且有富集效果的铀峰,峰电位~-1.1V(相对于Ag/AgCl电极)。峰电流与铀浓度在0.05~0.6ng/ml之间有线性关系,测定下限为0.05ng/ml,方法的相对标准偏差为4%。此法可用于直接测定天然水中微量铀。

**关键词** 微量铀测定, 水分析, 差分脉冲溶出伏安法。

### 一、前言

极谱分析法(方波、导数、示波、脉冲、高频)<sup>[1-8]</sup>均作过铀的测定,但它们的测定灵敏度多数在 $10^{-3} - 10^{-8} M$ 左右。

天然水及饮用水中通常含铀量为 $10^{-10} - 10^{-9} g/ml$ ,因此上述方法多数不适于直接测定。一般都要增加诸如离子交换、萃取等繁琐的化学操作<sup>[9]</sup>。

G. Donoso<sup>[10]</sup>,肖铨盛等<sup>[2]</sup>曾在醋酸、醋酸钠、琥珀酸介质中加上适量的铜铁试剂后对铀的第一个还原波( $E_p \sim 0.4V$ )进行测定,测定下限在 $3 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-8} M$ 。姚修仁<sup>[3]</sup>利用铀的铜铁试剂-二苯胍体系的第二个波进行示波极谱测定,测定下限达 $8 \times 10^{-9} M$ 。陈梅安等<sup>[7]</sup>用铀-铜铁试剂体系的第一个波进行测定,下限达0.3ng/ml。此法已用于海水提铀的吸附性能的研究。

本文介绍一种溶出伏安测定方法,由于实验中增加了富集步骤而大大提高了测定灵敏度,从而可以直接测定天然水中微量铀。

### 二、仪器与试剂

1. **仪器** 384型多功能极谱仪(美国PAR公司),三电极体系;pH计,821型数字离子计(中山大学电子仪器厂)。

2. **试剂** 0.1%亚硝基苯胍铵盐(铜铁试剂);HAc,NaAc分别为2*N*;标准铀贮备溶液:

1985年10月24日收到。

8.268mg/ml, 即称取分析纯 $U_3O_8$  2.438g, 用30ml王水并滴加少许 $H_2O_2$ , 待溶解后转化成 $HClO_4$ 体系, 配成250ml(0.1N $HClO_4$ 中), 稀溶液用0.01N $HClO_4$ 配制; 其它试剂均为分析纯或优级纯, 蒸馏水为三次蒸馏水。

### 三、实验部分

1. 实验条件 其条件列入表1。 $N_2$ 采用高纯度(99.999%), 首次通 $N_2$ 时间为600s, 以后间隔通 $N_2$ 时间为30s。凡与实验条件不同时另作说明。

表1 实验条件

起始电位, V	终止电位, V	除氧时间, s	扫描速度, mV/s	富集时间, s	平衡时间, s	脉冲高度, V	富集方式	悬汞滴大小
-0.700	-1.300	600	2	210	30	0.050	静止	小汞滴

2. 分析铀波的选择 在pH为3.5—5.6含铜铁试剂的HAc-NaAc溶液中铀具有二个还原波。第一个还原波的峰电位 $E_p \sim 0.4V$ , 第二个还原波的峰电位 $E_p \sim 1.1V$ 。这两个波在悬汞电极上都有富集效应, 但第二个波经富集后得到的溶出峰要比第一个的大不少。因此, 我们选用第二个波来定量测定铀。

(1) 铜铁试剂浓度对峰电流 $I_p$ 的影响 结果见图1。由图1可见铜铁试剂浓度直接影响铀峰的高度, 铀峰随铜铁试剂浓度增加而增大, 但过多的铜铁试剂会使本底电流增大, 且铀的还原峰形变坏。我们选用( $3 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ )%。

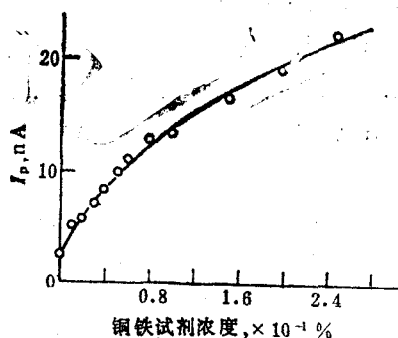


图1 铜铁试剂浓度对 $I_p$ 的影响  
0.04N HAc-NaAc; 铀, 1.65ppb.

注: 横座标读数应 $\times 10^{-1}$ %。

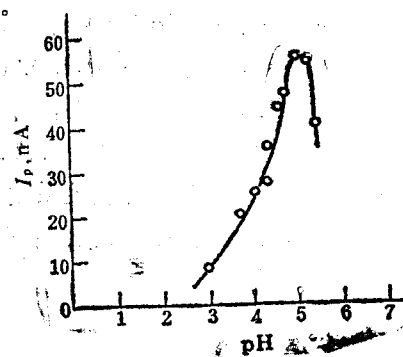


图2 pH值对 $I_p$ 的影响

铀, 3.3ppb; 铜铁试剂,  $3 \times 10^{-3}$ %。

(2) pH对 $I_p$ 的影响 结果见图2。由图2可见, pH对 $I_p$ 影响很大, 且pH在5.0—5.4范围内有极值。实验还证明, 不同的pH值会有不同的线性范围, 实验选用pH $\approx 4$ 。

(3) 富集电位对 $I_p$ 的影响 结果见图3。由图3可见, 富集电位在-0.200—-1.000V间变化时 $I_p$ 减小, 但不过是一种表观现象, 因为384型多功能极谱仪的扫描速度较慢(2mV/s), 在缓慢的扫描过程中实际上仍有富集作用。如果扣除这种影响只要保持总累计富集时间相同时就可以得到相近的 $I_p$ 值(见表2), 即如果富集始电位在-0.460V,

则富集时间选用60s, 而富集始电位在 $-0.700\text{V}$ 时就必须选用较长的富集时间, 如180s。实际上实验在 $-0.700\text{V}$ 时富集时间210s(测定下限选750s)。

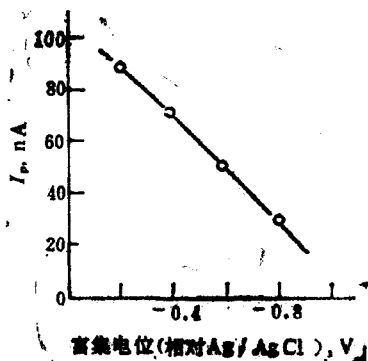


图3 富集电位对 $I_p$ 的影响

0.2NHAc-NaAc; 铜试剂 $3 \times 10^{-3}\%$ ; 铀, 3.3ppb.

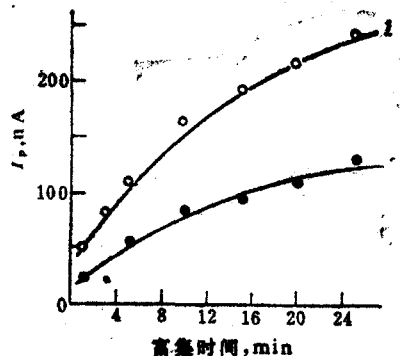


图4 富集时间对 $I_p$ 的影响

0.2NHAc-NaAc; 铜试剂,  $3 \times 10^{-3}\%$ , 铀, 3.3ppb;

1——L(大悬汞滴); 2——S(小悬汞滴)

表2 富集电位和富集时间对 $I_p$ 影响的验证

铀, 3.3 ppb; 0.2N HAc-NaAc; 铜试剂,  $3 \times 10^{-3}\%$ .

富集始电位, V	富集时间, s	实际富集时间, s (以 $-0.700\text{V}$ 计算)	$I_p$ , nA
$-0.460$	60	60	57.80
$-0.700$	180	180	53.80

注: 384型多功能极谱仪每扫描 $0.100\text{V}$ , 耗时50s.

(4) 富集时间对 $I_p$ 的影响 结果见图4。实验分别对大悬汞滴(简称L)和小悬汞滴(简称S)进行比较, S与L的面积比为1:2.5, 从曲线上各点作回归分析得出它们均符合下列方程式 $Y=aX^b$  ( $Y: I_p, \text{nA}; X: \text{富集时间, s}$ ), 即表示有相似的影响。S:  $a$ 为 $26.08 \pm 1.03$ ,  $b$ 为 $0.4922 \pm 0.018$ ,  $r$ (相关系数)为 $0.9988$ ; L:  $a$ 为 $50.03 \pm 1.03$ ,  $b$ 为 $0.4965 \pm 0.015$ ,  $r$ (相关系数)为 $0.9979$ 。

(5) 静止富集和搅拌富集的比较 例如当铀浓度为 $0.99\text{ppb}$ 时, 静止富集得

$I_p = 8.290\text{nA}$ 。如果加上305型搅拌器采用慢速档搅拌富集得 $I_p = 33.13\text{nA}$ 。表面上看, 搅拌可以提高灵敏度数倍, 但增添了操作上的不便。本实验中除在测定下限附近使用搅拌外, 一般都采用静止富集方式。

(6) HAc, NaAc浓度对 $I_p$ 及线性关系影响 结果见图5。当游离的 $[\text{Ac}^-]$ 浓度增大时 $I_p$ 变小, 而且本底电流增大, 波形变坏, 甚至还影响到标准曲线的线性范围。一般选用 $[\text{Ac}^-] \approx 0.02\text{N}$

(7) 测定铀的标准曲线 结果见图6(1, 2)。从图

6(1)可见, 当铀浓度 $< 1.32\text{ppb}$ 时铀浓度与峰高间没有线性关系, 所以这种HAc-NaAc浓度( $0.032 - 0.12\text{N}$ )不适于测定 $< 1.3\text{ppb}$ 的铀。从图6(2)可见,

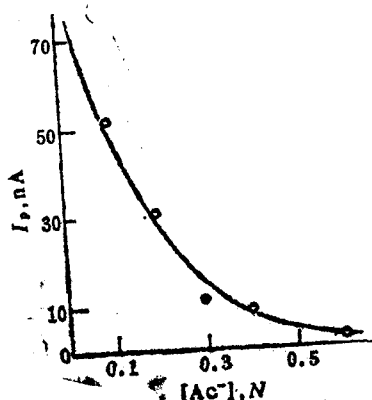


图5  $[\text{Ac}^-]$ 对 $I_p$ 的影响

pH=4.7; 铀, 3.3ppb; 铜试剂,  $3 \times 10^{-3}\%$ .

当铀浓度在 $0.160-6.60\text{ppb}$ 之间有极好的线性关系(相关系数 $r=0.9995$ )。我们需注意, 当在测定下限时要加搅拌和延长富集时间而且铜铁试剂溶液应新鲜配制。

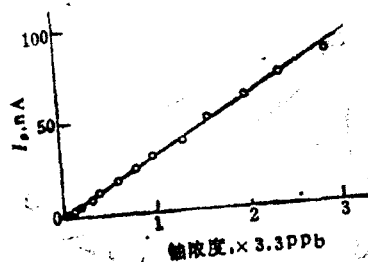


图6(1) 测定铀的标准曲线

$0.32\text{N HAc}-0.12\text{N NaAc}$ , 铜铁试剂 $3 \times 10^{-3}\%$ 。

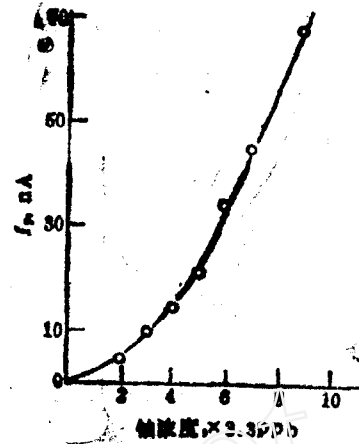


图6(2) 测定铀的标准曲线

$0.08\text{N HAc}-0.02\text{N NaAc}$ , 铜铁试剂 $5 \times 10^{-3}\%$ 。

3. 方法的相对标准偏差 在搅拌情况下进行10次测定, 结果见表3。

表3 标准偏差的10次测定结果

铀:  $0.99\text{ppb}$ ;  $0.08\text{N HAc}-0.02\text{N NaAc}$ ; 铜铁试剂,  $3 \times 10^{-3}\%$ ; 富集时间为  $210\text{s}$ 。

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准差	相对标准偏差
$I_p, \text{nA}$	28.85	32.34	31.39	29.58	32.06	32.51	30.69	29.50	30.31	29.31	30.65	1.35	4.4%

4. 干扰试验 当铀量为 $3.3\text{ppb}$ 时,  $20\mu\text{g}$ 不干扰的元素有 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $50\mu\text{g}$ 不干扰的有 $\text{Cu}^{2+}$ ;  $120\mu\text{g}$ 不干扰的有 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $4\text{mg}$ 不干扰的有 $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $25\mu\text{g}$ 有干扰的有 $\text{Cr(VI)}$ , 希土总量;  $5\mu\text{g}$ 有干扰的有 $\text{F}^{-}$ 。

## 四、水中铀的直接测定

为增加测定准确度, 我们一律采用标准加入法。

测定步骤: 取 $5.00\text{ml}$ 待分析水样, 加入 $400\mu\text{l}$   $2\text{N HAc}$ 和 $100\mu\text{l}$   $2\text{N NaAc}$ ,  $30$ 或 $50\mu\text{l}$   $0.1\%$ 的铜铁试剂在 $10\text{ml}$ 容量瓶中定容, 转入电解池中, 除氧后进行测定。实验中用下列两种实验方法来检查水样中的干扰情况以保证测定结果的准确性:

(1) 取适量水样2份, 利用铜铁试剂浓度在一定范围内仅改变标准曲线的斜率而不改变工作曲线的线性范围的特点(此时维持其它介质浓度及 $\text{pH}$ 相同), 这样得到两条不同斜率的标准加入法的标准曲线。从它们的外推交点看是否符合误差要求, 并以此来确定水中铀量。

(2) 取适量水样, 加入支持电解质和铜铁试剂, 也用标准加入法测定, 将所得工作曲线与标准溶液的标准曲线的斜率进行比较, 如果它们一致, 则表明干扰少, 测定精度高。

用方法(1)测定了北京大学未名湖中水样, 结果见图7。图7曲线1的相关系数 $r=0.9995$ , 用外推求出 $5.00\text{ml}$ 水样中含有总铀量为 $0.2815\text{ng}$ , 即 $0.056\text{ppb}$ 。曲线2的

相关系数 $r=0.9990$ ，外推求出5.00ml水样中含铀量为0.2957ng，即0.059ppb。因此未名湖水含铀量为0.058ppb。

用方法(2)测定了自来水中含铀量，结果如图8所示。

从图8求出自来水中含铀量为0.05ppb。用相同方法求出青岛海水中含铀量为2.5ppb。

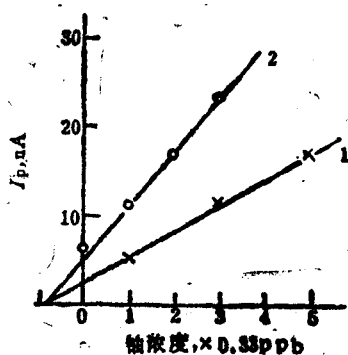


图7 未名湖水含铀量的测定  
铜试剂:1— $3 \times 10^{-3}\%$ ,  
2— $5 \times 10^{-3}\%$ 。

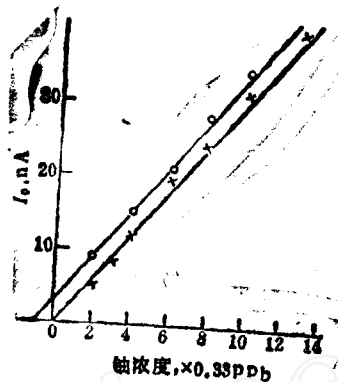


图8 自来水中铀的测定

#### 参考文献

- [1] Koch, O. G. et al., *Handbuch der Spurenanalyse*, Vol. 1, Berlin Springer-Verlag, 1974.
- [2] 肖鹤逸, *分析化学*, 1(3), 22(1973).
- [3] 蔡修仁等, *分析化学*, 10, 581(1982).
- [4] Lai, T. T. et al., *Anal. Chim. Acta*, 76(2), 309(1975).
- [5] Zanella, P. et al., *Talanta*, 23(2), 103(1976).
- [6] Issa, I. M. et al., *Acta Chim. (Budapest)*, 85(4), 445(1975).
- [7] 陈梅安等, 第三届全国分析化学年会文集, 349页, 1983年.
- [8] Ismail, M. et al., *J. Electroanal. Chem. Inter.acial Electrochem.*, 108(2), 229(1980).
- [9] Dentscher R. L. et al., *Analyst*, 102, 929(1977).
- [10] Donoso, G. et al., *Anal. Chim. Acta*, 42, 109(1968).

## ETERMINATIO OF URANIUM IN ng LEVEL BY DIFFERENTIAL PULSE STRIPPING VOLTAMMETRY —DIRECT MEASUREMENT OF URANIUM IN NATURE WATER

ZHANG WANBAI SHAO KESHENG LI SAIJUN XIA YUYU

(Department of Technical Physics, Beijing University)

### ABSTRACT

Differential pulse stripping voltammetry (DPSV) has been developed to detect trace uranium. With supporting electrolyte HAc-NaAc

(pH 4) and in the presence of cupferron ( $3 \times 10^{-2}$ — $1 \times 10^{-2}\%$ ), a peak of uranium enriched on the hanging mercury drop electrode found ( $E_f$  -1.1V vs. Ag/AgCl electrode). The detection limit is 0.05ng/ml. The calibration curve is linear over the range 0.16—6.6ng/ml. Uranium in nature water has also been measured directly in this work.

**Key words** Uranium determination, Water analysis, Differential pulse stripping voltammetry.

(上接第117页, Continued from p.117)

## INAA OF ARCHAEOLOGICAL REFERENCE SAMPLE ANCIENT CERAMIC KPS—1

SUN YONGJUN NI BANGFA ZHANG XIANGDONG  
SHANG WEIHONG

*(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)*

LI HUHOU

*(Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences)*

### ABSTRACT

A typical pottery sample has been prepared by mixing unearthed potshards from Song, Yuan and Ming dynasties in certain proportion. The potshards sample are cleaned, dried, ground and sieved, and 200 mesh powder is selected. The powdered sample is dried again before being sealed in polyethylene bottles. The sample is analysed for 24 elements (Sm, Ce, Lu, Yb, Nd, La, Tb, Eu, U, Th, Hf, As, Cs, Sb, Sc, Rb, Cr, Zn, Ta, Co, Ba, Fe, Na and K) by INAA and  $K_0$  method. As a control for accuracy, standard reference materials SRM 1632a, BCR-1, GXR-4 and JG-1 are analysed. The agreement between our results and literature values is satisfactory.

**Key words** Ancient ceramic sample, INAA,  $K_0$  method.