

2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚固相萃取光度法 测定环境水样中铀的研究

胡秋芬^{1,2} 黄章杰² 李海涛¹ 杨光宇² 尹家元²

(¹玉溪师范学院化学系 玉溪 653100 ²云南大学化学系 昆明 650091)

摘 要 研究了 2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚(QADP)与铀的显色反应,在 pH 为 7.8 的三乙醇胺-盐酸缓冲介质中, TritonX-100 和氟离子存在下, QADP 与铀(VI)、氟离子反应生成 1/1/1 的紫色三元稳定络合物,络合物的 $\lambda_{\max}=600\text{nm}$, $\varepsilon=1.22\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 铀含量在 0~20 $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 内符合比尔定律,环境水样中的铀用 TBP 萃淋树脂固相萃取柱分离和富集后用该方法测定,方法相对标准偏在 1.8%~3.1%之间,标准回收率在 94%~104%之间,结果令人满意。

关键词 2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚 铀 光度法 固相萃取

Study on Solid Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Uranium in Environmental Water with 2-[2-(4-Methylquinolyl)-azo]-5-Diethylaminophenol

Hu Qiufen^{1,2}, Huang Zhangjie², Li Haitao¹,

Yang Guangyu², Yin Jiayuan²

(¹ Department of Chemistry, Yuxi Teacher's College, Yuxi 653100 ² Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract The color reaction of 2-[2-(4-methylquinolyl)-azo]-5-diethylaminophenol (QADP) with uranium was studied. In the presence of pH=7.8 buffer solution, when fluoride ion and TritonX-100 medium existed, QADP can react with uranium and fluoride ion to form a 1/1/1 stable complex {F/QADP/U(VI)}. The molar absorptivity of the complex is $1.22\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 600nm. Beer's law is obeyed in the range of 0~20 $\mu\text{g}/10\text{mL}$. The uranium in samples can be enriched and separated by solid phase extraction with TBP resin cartridge. This method was applied to the determination of uranium in water sample. The relative standard deviations are 1.8%~3.1%. The standard recoveries are 94%~104%. The results are satisfactory.

Key words 2-[2-(4-Methylquinolyl)-azo]-5-diethylaminophenol, Uranium, Spectrophotometry, Solid phase extraction

铀是一种天然放射元素,在自然界中分布很广,铀化合物进入人体后能在肝脏、肾和骨骼中积蓄,根据剂量大小可引起急性或慢性中毒,对人体造成危害,因而环境样品中铀的测定具有一定意义^[1]。铀的测定一般采用铀试剂-III或 5-Br-PADAP 光度法,也有其它偶氮类试剂测定

胡秋芬 女, 30 岁, 副教授, 主要从事环境分析化学教学研究工作。

云南省教育厅科研基金资助项目(0237582)

2003-10-08 收稿, 2004-02-21 接受

铈的报道^[1~6]。2-喹啉偶氮类试剂已用于一些金属离子的测定, 由于其共轭体系扩大, 该类试剂比吡啶偶氮类试剂具有更高的灵敏度^[7,8], 但该类试剂用于铈的测定还未见报道。笔者首次研究了 2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚(QADP)和铈的显色反应, 结合用 TBP 萃淋树脂固相萃取柱对铈的分离和富集, 建立了一种测定环境水样中铈的新方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-2401 紫外可见分光光度计(日本岛津公司), 1cm 比色皿; TBP 萃淋树脂固相萃取柱(7 × 30mm; 30 μ m)见图 1。在装填管的一端装上筛板, 装入 30 μ m 的 TBP 萃淋树脂并压实, 然后在另一端装上筛板, 拧紧柱帽就装好(柱套和填料均购于美国瓦里安公司); 萃取柱先用 5mol/L 的硝酸 10mL 洗涤, 用水洗到中性, 然后再用 4mol/L 的盐酸 10mL, 水 10mL 和 5mol/L 的硝酸 10mL 洗涤后即可用于铈的富集。

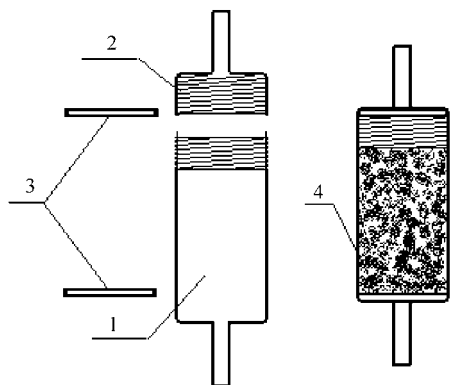


图 1 TBP 萃淋树脂固相萃取柱

Fig.1 TBP resin cartridge

- 1 聚四氟乙烯装填管(带螺纹), 2 聚四氟乙烯柱帽(带螺纹),
3 筛板, 4 TBP 萃淋树脂

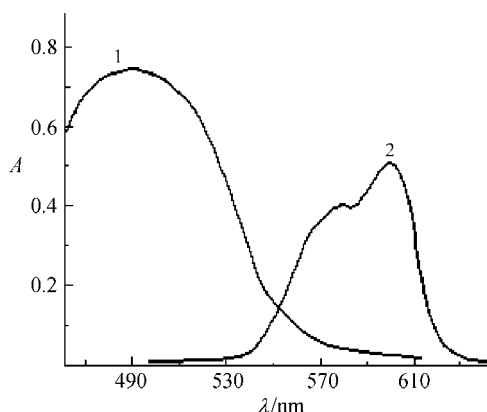


图 2 吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra

- 1 试剂空白对蒸馏水, 2 显色体系对试剂空白
铈浓度为 1.2 μ g/mL

铈(VI)标准储备液(GBW(E)080173): 1.0mg/mL, 购于国家标准物质研制中心, 使用时稀释成 10 μ g/mL 标准工作液; 三乙醇胺-盐酸缓冲溶液: pH 为 7.8, 取 200mL 的三乙醇胺置于 600mL 水中, 用盐酸中和到 pH 为 7.8, 加水稀释到 1000mL; NaF 溶液: 1%(m/V), 用水配制; TritonX-100 溶液: 1%, 用水配制; QADP 按文献[9]的方法合成溶液, 使用时用 95% 的乙醇配制 0.05%(m/V) 的溶液; 实验用水为石英亚沸蒸馏水并用 Milli-Q50 超纯水仪处理, 电阻 \geq 18M Ω ·cm; 所用试剂均为分析纯或以上级。

1.2 实验方法

于 10mL 比色管中, 加入 10 μ g 铈标准工作液, NaF 溶液 0.5mL, QADP 溶液 1mL, 三乙醇胺-盐酸缓冲溶液 1.0mL, TritonX-100 溶液 0.5mL, 用水稀释到刻度, 放置 10min, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于 600nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

吸收曲线见图 2, 显色体系最大吸收为 600nm, 试剂空白最大吸收为 480nm, $\Delta\lambda=120\text{nm}$ 。

2.2 酸度对显色反应的影响

试验了不同酸度对显色反应的影响。实验表明在 $\text{pH}=6.5\sim 8.3$ 范围内吸光度最大且稳定, 实验选用 $\text{pH}=7.8$ 的三乙醇胺-盐酸缓冲溶液控制酸度, 用量在 1mL 左右可把 pH 控制在适宜范围。

2.3 氟离子浓度的影响

试验了 F 浓度对配合物形成的影响。结果表明, 当 $n[\text{F}]/n[\text{UO}_2^{2+}]>400$ 时, 铀与 QADP 的二元络合物即转化为三元络合物, 三元络合物灵敏度比二元络合物提高 19% 左右。当 $n[\text{F}]/n[\text{UO}_2^{2+}]$ 为 400~10000 时, 吸光度最大且稳定, 因此实验选择加入 1% 的氟化钠溶液 0.5mL, 控制显色液中 $n[\text{F}]/n[\text{UO}_2^{2+}]$ 在 400~10000。

2.4 表面活性剂的作用

体系在水介质中溶解度差, 需要用表面活性剂增溶。实验表明, 非离子型表面活性剂 TritonX-100 对体系有较好的增溶作用, TritonX-100 用量在 0.3~1mL 内增溶效果好且吸光度稳定, 实验选用 0.5mL。

2.5 显色剂用量

实验表明, QADP 用量在 0.8~1.5mL 内吸光度最大且稳定, 实验选用 1mL。

2.6 显色温度及体系的稳定性

体系在室温下显色, 放置 10min 后可显色完全, 实验选择放置 10min 后测定, 显色完全后体系至少可稳定 8h。

2.7 固相萃取

用 Waters SPE 真空提取装置, 每次可同时处理 20 个样品, 小柱洗涤和样品富集的流速均为 5mL/min。

用萃淋树脂富集铀时样品常以硝酸介质过柱, 实验表明硝酸的浓度在 4~6mol/L 时铀在萃淋树脂上有较好的保留, 因此实验选用样品过柱的酸度为 5mol/L 的硝酸介质。测定了小柱的萃取容量, 小柱对铀的最大富集量为 20mg, 在本实验条件下, 样品中的铀含量只在微克级, 不会超过小柱的萃取容量。

样品富集完后即可用洗脱剂洗脱, 萃淋树脂上富集的铀一般用水为洗脱剂。本实验选用水洗脱, 实验表明, 当小柱上富集的铀约为 10mg 时, 正方向洗脱需 10mL 以上的水才能把铀完全洗下, 如果富集完后颠倒小柱反方向洗脱, 用 4mL 以上的水就可把富集在柱上的铀完全洗下。因此实验选择富集完后用 5mL 的水反方向洗脱。

2.8 工作曲线及精密度

在选定实验条件下, 铀含量在 0~20 $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 内符合比尔定律, 线性回归方程为:

$$A=0.0108+0.0512C(\mu\text{g}/10\text{mL}), r=0.9996$$

从回归方程可算出摩尔吸光系数 $\epsilon=1.22\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

对浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铀标准溶液固相萃取富集后平行测定 7 次(过柱体积为 500mL), 铀的标准回收率在 97%~102%之间, 相对标准偏差为 1.36%。

2.9 共存离子的影响

对于 $10\mu\text{g}$ U(VI), 相对误差为 $\pm 5\%$, 下列量离子不干扰(mg): NH_4^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (40); Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , B(III), AsO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (5); SiO_3^{2-} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ce (IV), Cr^{3+} (1); Mn^{2+} , Cr(VI), Mo(VI), V(V), W(VI), Ti(IV), Sb(III) (0.2); La(III), Zn^{2+} , Th(IV), Fe^{3+} , Sn(IV) (0.05); Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} (0.01); Pd^{2+} , Co^{2+} , Bi(III) (0.005); 1,2-环己二胺四乙酸 (CYDTA), 抗坏血酸 (100); 常见元素 Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 干扰严重, 但这些离子可用 CYDTA 掩蔽, 而且在固相萃取富集铀时这些元素得到分离, 不再干扰铀的测定, 体系选择性好。

2.10 络合物组成的测定

采用摩尔比法和等摩尔连续变化法(固定 F 量), 测得 U(VI)与 QADP 的摩尔比为 1/1; 用改进直线法和限定对数法(固定 QADP 用量), 测得 U(VI)与 F 的摩尔比为 1/1。由此可推测络合物的组成可能为 U(VI)与 QADP 及 F 的摩尔比为 1/1/1。

2.11 样品分析及结果

样品测定时铀矿废水取 50mL, 湖水和河水取 200mL, 每样品平行测定五次, 每次测定取相同样品两份, 其中一份加入 $2.0\mu\text{g}$ 的铀标准工作液, 另一份不加, 样品加入浓硝酸, 调节样品硝酸浓度在 $4.0\sim 6.0\text{mol/L}$, 用砂芯漏斗过滤; 然后用萃淋树脂柱固相萃取富集, 洗脱后按实验方法测定, 并以相应试剂空白为参比, 根据加标样品测出量减去未加标样品测出量计算回收率, 根据 5 次平行测定的结果计算相对标准偏差, 结果见表 1。

表 1 样品分析及结果
Tab.1 Determination results of sample

试样	测定值 (5-Br-PADAP 法)/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/% ($n=5$)	标准回收率/%(加 U(VI) $5\mu\text{g}$)
铀矿废水	121 (116)	1.8	104
河水	22.1 (23.6)	2.6	94
湖水	25.6 (24.1)	3.1	97

3 结论

首次研究了 2-喹啉偶类新试剂 QADP 与铀的显色反应, 体系摩尔吸光系数达 $1.22 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是杂环偶类试剂中对铀灵敏度最高的试剂之一。采用 Waters SPE 真空提取装置和筛板式固相萃取柱富集和分离实现加样和洗脱自动化, 而且一次能同时处理多个样品; 小柱还能通过反方向洗脱来减少洗脱液体积, 提高富集倍数; 操作比常规萃淋树脂色层分离和富集更简便快速, 便于批量样品同时处理。上述结果为水样中痕量铀的测定提供了方法。

参考文献

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 163.
- [2] 杨乡珍. 湿法冶金, 2002, 21(3): 154~159.
- [3] S Y Bae, G M Murray. Anal. Chim. Acta, 1999, 397(1~3): 173~181.
- [4] 张晓敏, 应敏. 分析测试学报, 1997, 16(2): 69~72.
- [5] M Shamsipur, Y Yamini, A R Ghiasvand. Anal. Chem., 1999, 71(21): 4892~4895.
- [6] B N Murty, Y V S Jagannath, R B Yadav. Talanta, 1997, 44(1~3): 283~295.
- [7] Q F Hu, G Y Yang, Z J Huang et al. Talanta, 2002, 58(3): 467~473.
- [8] Q F Hu, G Y Yang, J H Yang et al. J. Environ. Monit, 2002, 4(6): 956~959.
- [9] T Ishizuki, M Tsuzkui, A Yuchi. Anal. Chim. Acta, 1993, 272(1/2): 161~167.