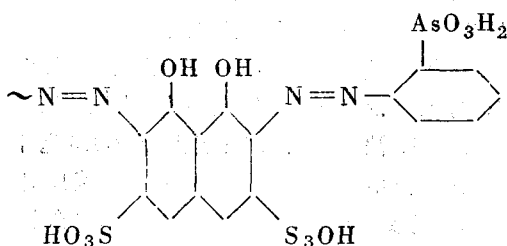


用整合吸附剂预富集测定海水中的铀

Л. В. Рыжова 等

由于海水中铀的浓度很低 (3×10^{-6} 克/升), 必须预先富集铀。现有的提取铀的方法——用金属氢氧化物和难溶盐共沉淀、萃取和浮选, 都要求预先制备样品: 酸化, 煮沸, 将U还原到U(IV)等, 这些步骤增加了分析时间。

本文研究应用纤维整合吸附剂富集海水中的铀, 然后试验用偶氮胂Ⅲ光度法测定铀的可能性。我们采用的吸附剂是用改性的纤维素重氮化并结合上偶氮胂Ⅲ, 其含有以下官能团:



这个吸附剂, 以前在分析沉积岩时曾用于铀和钍的富集。

之所以选择这个吸附剂是由于吸附剂中含有的整合基能保证选择性地吸附海水中的微量元素, 吸附剂的纤维结构确保高的吸附速度。大部分吸附的微量元素对强酸性介质中用偶氮胂Ⅲ光度法测定铀无影响, 与铀一起进入富集液的Zr, Hf和Th对铀的光度测定无干扰, 因为它们在海水中的浓度比铀低两个数量级。

实验部分

铀的吸附研究是在合成的和天然的海水中用加入 ^{238}U 的方法进行的。铀以碳酸盐络合物形式加入, 其量为2.5—10微克/升, 加入铀后的水样品放置20小时以达到同位素平衡。将1升待分析样品通过一根直径为2厘米、吸附剂层高2.5厘米(吸附剂质量为0.3克)的柱, 流速为1—15毫升/分·厘米², 柱的空隙容积为 2 ± 0.1 毫升。待样品溶液刚一流完时, 用100毫升蒸馏水洗柱以除去盐, 然后, 用0.1—4.0N的

HNO_3 , HCl , HClO_4 淋洗铀, 流速为0.2—2毫升/分·厘米², 提取的铀量在ФЭК-56M光度计上用偶氮胂Ⅲ测定。测量波长为656毫微米(用9号滤光片), 检测限为 5×10^{-7} 克/升, 测定误差为 $\pm 2\%$ 。

同时, 可用放射性示踪剂 ^{233}U 检查铀的提取率, 在这种情况下, 比较同一几何条件下在淋出液和标准中铀的 α 放射性即可得到化学产额, 加入的放射性为 $(0.9—1.8) \times 10^{-8}$ 居里/升时, 测量误差为 $\pm 5\%$ 。

研究铀的富集率与溶液酸度的关系后发现, 在pH5—8.5范围内, 铀的提取率是一定的(96—97%, 见图1), 这样可以直接分析海水样品, 而不必预处理海水。研究海水通过柱的速度对铀提取率的影响指出, 溶液的通过速度不超过9.5毫升/分·厘米²时, 可保持高的提取率(97—98%, 见图2), 按给定的柱参数, 根据这种规律性有可能在30—35分钟内富集1升海水中的铀。

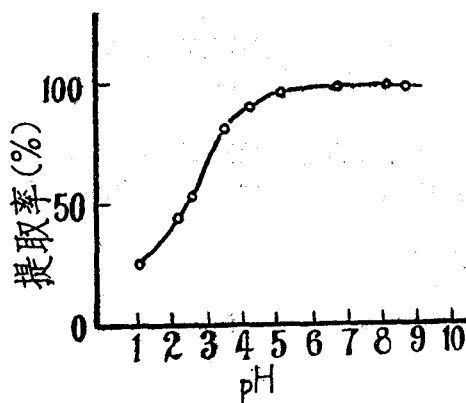


图1 平衡溶液的pH对U(VI)吸附的影响

用无机酸从柱上解吸铀的研究表明, 采用2N HNO_3 作淋洗剂可以定量解吸铀, 用2N HNO_3 溶液以1毫升/分·厘米²的流速淋洗铀的曲线如图3所示。所得的数据可以测定分配系数, 铀在整合吸附剂上的分配系数为160。吸附剂的动态交换容量为 0.5×10^{-4} 克铀/克吸附剂。用蒸馏水洗至中性即可再生吸

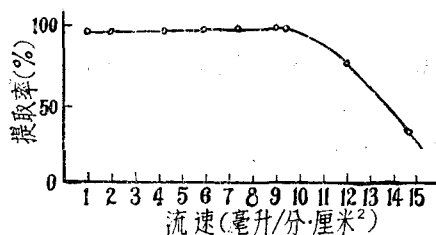


图2 海水通过吸附剂柱的流速对²³⁸U吸附的影响

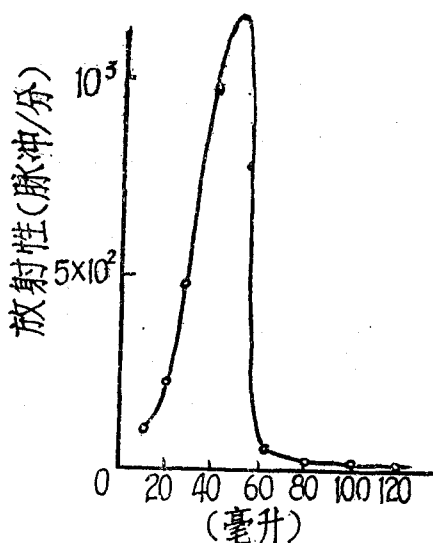


图3 ²³³U的淋洗曲线 (淋洗剂为2N HNO₃)

附剂。检验了采用不同的酸淋洗铀的可能性, 结果表明, 以 HNO₃ 为最好, 用 0.2—4.0N 浓度的 HCl 和

表 1

分析对象	分析数	加入的	测得的	提取率 (%)
²³⁸ U (微克)				
合成海水	5	0	0	—
	10	2.5	2.38 ± 0.17	96
	6	4.5	4.39 ± 0.33	97
	5	10	9.62 ± 0.52	96.2
²³³ U (脉冲/分)				
天然海水	5	20000	19320 ± 720	96
	5	41000	39300 ± 2400	96

表 2

取样海域	分析数	测得量 (微克)
巴伦支海	4	2.40 ± 0.10
	4	2.39 ± 0.14
	10	2.50 ± 0.17
太平洋, 日本海	4	3.21 ± 0.15

HClO₄解吸铀时, 分析结果的重现性差。

通过上述研究, 为后面的光度法测定铀选择了富集和解吸的最佳条件, 从而拟定了一个测定海水中铀的方法。

方 法

将 1 升海水以 9.5 毫升/分·厘米²的流速通过吸附柱 (直径为 2 厘米, 吸附剂层高度为 2.5 厘米, 吸附剂量为 0.3 克), 海水通过后用 100 毫升蒸馏水洗柱然后以流速 1 毫升/分·厘米²通过 50 毫升 2 N HNO₃, 在耐热烧杯中蒸干淋出液, 用 1—2 毫升蒸馏水洗烧杯壁, 重新蒸干溶液。在冷却后的残渣中加入用硫脲处理过的 2.5 毫升浓 HNO₃、2 毫升蒸馏水和 0.5 毫升 2.5% 偶氮胂 III 溶液。5 分钟后在 ФЭК-56M 光度计上于波长 656 毫微米处 (加 9 号滤光片) 相对空白溶液进行光度测量。

从标准曲线上查得铀的浓度。标准曲线的绘制方法如下: 在 50 毫升容量瓶中分别加入 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 微克 ²³⁸U 溶液 (以碳酸盐形式), 用 2 N HNO₃ 稀释到刻度。

将溶液转移到耐热烧杯中, 蒸发至干, 以下步骤同上面所述程序。测量相对于空白溶液的光密度。以置信度 0.95 用斯图登特准则计算所得结果的可靠性。

在加入 ²³⁸U 和 ²³³U 的实验中, 平行样品 (合成海水和天然海水) 的良好重现性证实了本方法的准确性 (表 1)。

按照拟定的方法分析了实际的海水样品, 这些样品是在 1976—1977 年间取自世界上的不同海域 (表 2)。

我们测得海水中的含铀量 (见表 2) 与其他作者的结果颇为符合, 例如, 有人测得太平洋中的含铀量为 3.31×10^{-6} 克/升, 也有作者测定了太平洋西南海域的表面海水中的平均含铀量为 $(3.23 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ 克/升。

李兆龙摘译自 Радиохимия 22 (2):284(1980)。