

HZ-HJ-SZ-0126

水质—钍的测定—钍试剂 III 光度法

1 范围

本方法适用于钍矿冶炼排放废水中微量钍的测定。当取水样 20mL 时, 方法的最低检出浓度为 0.008mg/L(在吸光度 $A=0.01$ 时所对应的钍浓度), 测定上限为 3.00mg/L(取样 1mL 时)。

经磷酸三丁酯萃淋树脂(简称 CL—TBP 萃淋树脂)分离后, 在测定 2.0 μ g 钍时, 钾、钠、铁(III)各 100mg; 氯、高氯酸根各 80mg; 钙 60mg; 硫酸根、铝各 50mg; 锰(II)、铜(II)、镁、锌各 20mg; 钴、钼(VI)各 10mg; 镍、磷酸根、汞(II)、镉各 5mg; 铬(VI)、铅各 2.5mg; 铈、铊、铋、镉、钒(V)、硫酸根各 1mg; 砷(V)0.6mg; 铀(VI)、铋(V)、银、钨(VI)各 0.5mg; 钍 0.3mg; 锆(IV)0.25 mg; 总稀土、铈(V)、金(III)、铈(VI)各 0.1mg; 氟 0.01mg 不干扰测定。

2 原理

在 1+2 硝酸介质中, 酒石酸存在下, 用 CL—TBP 萃淋树脂吸附钍与其它元素分离。再用 4mol/L 盐酸溶液解吸钍, 在草酸、尿素等掩蔽剂存在下, 钍与钍试剂 III 形成稳定的绿色络合物, 该络合物最大吸收波长为 668nm, 摩尔吸光系数为 1.27×10^5 。该络合物至少可稳定 2.5h。

3 试剂

3.1 酒石酸水溶液, 500g/L。

3.2 草酸水溶液, 50g/L。

3.3 抗坏血酸-尿素溶液: 称取 5g 抗坏血酸, 20g 尿素用水溶解后, 稀释至 100mL。

3.4 钍试剂 III 溶液, 0.5g/L。称取 0.05g 钍试剂 III 用水溶解后稀释至 100mL。

3.5 钍标准贮备溶液: 准确称取光谱纯二氧化钍 1.1379g 于 100mL 烧杯中, 加入硝酸 20mL 和 1+9 氢氟酸 1~2 滴, 在沙浴上加热溶解, 在加热过程中要不断补加硝酸, 直至二氧化钍完全溶解。然后转入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含钍约 1.00mg, 用重量法标定。

3.6 钍标准溶液: 准确吸取钍贮备溶液, 用 1mol/L 硝酸稀释成每毫升含钍 1.00 μ g 的标准液。

3.7 CL—TBP 萃淋树脂(60~80 目)。

4 仪器

4.1 分光光度计, 30mm 比色皿。

4.2 沙浴。

5 试样制备

取滤液 1~20mL(视钍含量而定)置 50mL 烧杯中, 加硝酸 5mL 在沙浴上蒸干, 再加高氯酸 2mL, 在沙浴上蒸至冒白烟。取下烧杯, 加 1+2 硝酸 10mL, 稍加热待固体溶解后, 取下烧杯稍冷, 加酒石酸溶液(3.1) 1mL, 搅拌均匀后转入已制备好的色层柱中。用 1+2 硝酸 10mL 分三次洗烧杯, 过柱。然后用 1+2 硝酸 5mL 洗色层柱两次, 用 1mL 水洗色层柱一次, 弃去。用 4mol/L 盐酸 15mL 分三次解吸钍, 收集解吸液于 25mL 容量瓶中, 备待测用。

6 操作步骤

6.1 色层柱的制备

称取 2g CL—TBP 萃淋树脂, 装入已充满水的色层柱中(柱底部和上部装少量脱脂棉)。用 50g/L 碳酸钠溶液 10mL, 1+2 硝酸溶液 10mL 先后分别洗色层柱一次。然后用水洗至中性使用前用 4mol/L 盐酸 10mL 洗色层柱, 再用 10mL 水、1+2 硝酸 10mL 洗色层柱即可(色层性: 内径 $\varnothing 8 \times 170$ mm, 流速: 1~1.5mL/min)。

6.2 样品测定

6.2.1 显色: 于上述 25mL 容量瓶中, 加抗坏血酸—尿素溶液 1mL, 草酸溶液(3.2) 1mL,

无水乙醇 2mL, 铀试剂 III (3.4) 2mL, 用 4mol/L 盐酸稀释至标线, 摇匀。

6.2.2 测量: 静置 10min 后, 用 30mm 比色皿, 于 668nm 波长处, 以校准曲线的空白为参比, 测量吸光度。

6.2.3 校准曲线: 取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00mL 钍标准溶液, 分别置于 50mL 烧杯中, 以下按试样制备和样品测定步骤显色和测量。

7 结果计算

$$c_{\text{钍}} (\text{Th, mg/L}) = m/V$$

式中, m ——由校准曲线查得的钍量(μg);

V ——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

取含钍 0.15mg/L 铀矿冶炼排放废水作为统一样品(1mol/L 硝酸溶液保存), 经七个实验室分析得室内相对标准偏差为 1.2%; 室间相对标准偏差为 21.2%, 加标回收为 $99.6 \pm 9.1\%$ 。

注意事项:

(1) CL—TBP 苯淋树脂装柱后可使用 15 次, 如使用次数过多, 会使测定结果偏低。

(2) 每次装柱后必须重作校准曲线。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 208~210, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。