

# 三辛烷叔胺萃取分光光度法测定水中钍

周健<sup>1</sup>, 胡建伟<sup>2</sup>, 徐萍<sup>1</sup>, 王利华<sup>3</sup>

(1. 江苏省核辐射科技有限责任公司, 江苏 南京 210019; 2. 江苏省辐射环境保护咨询中心, 江苏 南京 210019; 3. 江苏省核与辐射安全监督管理局, 江苏 南京 210019)

**摘要:**采用氢氧化铁共沉淀载带水中钍,经浓硝酸溶解沉淀后,采用三辛烷基叔胺(N-235)混匀溶液萃取,盐酸反萃取,进一步纯化分离钍,与铀试剂Ⅲ形成络合物后用分光光度法测定。方法在0.05 mg/L~0.500 mg/L范围内线性良好,方法检出限为0.025 μg/L,探测下限为0.10 μg/L。将该方法用于实际水样的测定,6次测定结果的RSD为7.0%~19.6%,回收率为90.0%~92.4%。

**关键词:**钍;三辛烷叔胺;萃取;分光光度法;水质

中图分类号:O657.32

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)01-0051-03

## Study on the Determination of Thorium in Water by Trioctyl Tertiary Amine Extraction Spectrophotometry

ZHOU Jian<sup>1</sup>, HU Jian-wei<sup>2</sup>, XU Ping<sup>1</sup>, WANG Li-hua<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Province Nuclear Radiation Science and Technology Co., Ltd, Nanjing, Jiangsu 210019, China;  
2. Jiangsu Radiation Environmental Protection Consultation Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China;  
3. Nuclear and Radiation Safety Supervision and Administration Bureau of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

**Abstract:** Thorium in water was concentrated by Fe(OH)<sub>3</sub> coprecipitation. The precipitate was dissolved in concentrated HNO<sub>3</sub>. With trioctyl tertiary amine (N-235) extraction and hydrochloric acid reextraction for further separation, thorium was then determined by spectrophotometry using uranium reagent III. The method had good linearity in the range of 0.05 mg/L to 0.500 mg/L. The method detection limit was 0.025 μg/L and the lower limit of quantitation was 0.10 μg/L. Applied this method to practical water sample determination, the RSDs of six duplicated measurements were from 7.0% to 19.6%, and the recoveries were from 90.0% to 92.4%.

**Key words:** Thorium; Trioctyl tertiary amine; Extraction; Spectrophotometry; Water quality

在自然界中,钍不仅存在于矿石岩石、工业废渣废料中,还存在于土壤、空气、建筑材料、水(饮用水和工业废水等)和食品中,一旦进入人体形成内照射,会对人类健康造成极大的危害。现行《水中钍的分析方法》(GB 11224—89)<sup>[1]</sup>,所需样品量较大(10 L),操作流程烦琐、过柱耗时长、萃取效率不稳定,不能满足快速测量的需求<sup>[2-8]</sup>。此外,该方法适用范围仅限于地表水、地下水和饮用水,不满足我国目前铀、钍矿和伴生放射性矿冶炼加工企业排放废水中钍的分析需求。

借鉴《食品中放射性物质检验 天然钍和铀

的测定》(GB 14883.7—94)<sup>[9]</sup>中三烷基(混合)胺萃取-分光光度法,采用氢氧化铁共沉淀载带水中钍,浓硝酸溶解沉淀后,采用三辛烷基叔胺(N-235)混匀溶液萃取,盐酸反萃取,进一步纯化分离钍,最后与铀试剂Ⅲ形成络合物在分光光度计上测量吸光度。经验证,该方法具有过程简单、测量快速、所需样品量少、准确度高等特点,适用于地表

收稿日期:2017-12-15;修订日期:2018-12-16

基金项目:江苏省环保科研基金资助项目(2016036)

作者简介:周健(1986—),男,江苏宜兴人,工程师,硕士,主要从事辐射防护与监测研究。

水、地下水、饮用水和工业废水中钍的测定。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

UV 1800 型紫外分光光度计,日本岛津公司;MMV-1000W 型分液漏斗振荡器,上海爱朗仪器有限公司;TDL-5A 型离心机,上海安亭科学仪器厂。

N-235、铀试剂Ⅲ(分析纯),上海谱振生物科技有限公司;体积分数为10%的N-235-二甲苯溶液;N-235和二甲苯按体积比1:9混合均匀,使用前用2 mol/L稀硝酸溶液平衡。饱和硝酸铝溶液:称取500 g硝酸铝,用少量去离子水和33 mL浓氨水加热溶解后用水稀释至500 mL,使用前用等体积乙醚洗涤1次,澄清后使用。30 g/L的铁载体( $\text{Fe}^{3+}$ )溶液:称取15 g氯化铁晶体( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶于100 mL 0.1 mol/L的稀硝酸溶液中。8 mol/L盐酸溶液:370 mL浓盐酸稀释至500 mL,加1 g左右尿素。100 g/L的草酸溶液。0.5 g/L的铀试剂Ⅲ溶液:称取纯化的铀试剂Ⅲ 0.500 0 g,用pH值为2的硝酸酸化水溶解并稀释至1 000 mL。标准钍溶液:总Th为1 mg/L(介质为8 mol/L盐酸溶液)。其余试剂均为分析纯,南京化学试剂有限公司。

### 1.2 样品采集与保存

按照《辐射环境监测技术规范》(HJ/T 61—2001)<sup>[10]</sup>的要求采集并保存样品,采样设备为自动采水器或塑料桶。

地表水采集:在江河控制断面采样,断面水面宽 $\leq 10$  m时,在主流中心采样;断面水面宽 $> 10$  m,在左、中、右3点采样。湖泊、水库水样须多点采样,水深 $\leq 10$  m,在水面下50 cm处采样;水深 $> 10$  m,增加中层采样。

饮用水、地下水采集:自来水水样取自自来水管末端水;井水水样采自饮用水井。

废水采集:车间排放口或者总排放口。

### 1.3 样品预处理

量取2 L地表水、地下水、饮用水或0.5 L废水样品,用浓硝酸调节pH值为1,置于电炉上加热煮沸5 min。加入2 mL  $\text{Fe}^{3+}$ 载体溶液,搅拌下滴加浓氨水,调节pH值为8~9,待 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全沉淀,冷却后小心倾去上清液,建议采取离心分离;沉淀物用少量pH值为8的氨水洗涤2次,最后用

4 mL左右浓硝酸在水浴条件下溶解沉淀,待测。

### 1.4 测定

用2 mol/L硝酸溶液将样品全部转移至60 mL分液漏斗中并稀释至20 mL,加入等体积的饱和硝酸铝溶液。按体积比(有机相:水相)1:1(废水等钍含量较高的样品)或1:2加入体积比为10%的N-235-二甲苯溶液,萃取振荡5 min,静止分相,弃去水相。用5 mL左右的4 mol/L稀硝酸溶液洗涤一两次,振荡3 min,静止分相,弃去水相。如有有机相和水相分界不清,可用6 mL 4 mol/L硝酸再次洗涤。用4 mL和3 mL 8 mol/L盐酸溶液分别反萃取钍2次,每次反萃振荡5 min,2次反萃液合并于含有少量(0.1 g)抗坏血酸和尿素的10 mL容量瓶中。在放反萃液时应小心操作,避免有机相流入容量瓶,否则会引起数据偏高。在10 mL容量瓶中加1 mL 100 g/L的草酸溶液和0.5 mL 0.5 g/L的铀试剂Ⅲ溶液,用8 mol/L盐酸溶液稀释至刻度。分光光度计在665 nm波长下,用3 cm比色皿,以试剂空白参比测定钍的吸光度值 $E_{\text{Th}}$ ,在标准曲线上查得其钍含量。

### 1.5 计算

样品测量计算公式: $A = N / (V \times C)$ 。式中: $A$ 为样品中钍质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;  $N$ 为标准曲线上查得的钍质量, $\mu\text{g}$ ;  $V$ 为水样体积,L;  $C$ 为方法回收率,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

在7个均含有少量(0.1 g)抗坏血酸和尿素的10 mL容量瓶中,分别加入标准钍溶液0.50 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL,配制成0.05 mg/L、0.100 mg/L、0.150 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.400 mg/L、0.500 mg/L的溶液,按照1.4所述测定吸光度。以加入的标准钍质量为纵坐标,对应的吸光度值为横坐标绘制标准曲线,得到回归方程 $q_{\text{Th}} = 6.07E_{\text{Th}} + 0.0096$ ,相关系数为0.9997。

### 2.2 方法检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010),按照样品分析的全部分析步骤,取2 L去离子水,按照1.3和1.4所述测定,重复7次空白试验。测定均值为0.040  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,7次测定结果的标准偏差 $S$ 为0.008  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,按公式

$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  计算方法检出限,  $t$  值取 3.143, 得到方法检出限为  $0.025 \mu\text{g/L}$ , 以 4 倍检出限作为方法的探测下限, 为  $0.10 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 方法效能验证

实验室内方法验证, 采用地表水和某稀土分离企业排放口废水各 1 个样品, 分别加入标准钍溶液

(地表水样加标量  $0.5 \mu\text{g/L}$ , 废水样加标量  $2.0 \mu\text{g/L}$ ), 平行制备 6 份样品, 按照 1.3 和 1.4 所述测定, 考察方法的精密度和准确度, 结果见表 1。由表 1 可知, 不同样品中钍测定的 RSD 为  $7.0\% \sim 19.6\%$ , 加标回收率为  $90.0\% \sim 92.4\%$ , 说明方法的精密度和准确度良好。

表 1 加标回收试验结果

Table 1 Test results of recovery

地表水样					废水样				
本底值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%	本底值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
0.17	19.6	0.82	16.7	90.0	1.04	14.4	3.13	7.0	92.4
0.20		0.71			1.13		2.72		
0.16		0.64			0.76		2.69		
0.24		0.56			1.10		2.77		
0.23		0.58			0.88		2.64		
0.15		0.54			0.96		3.01		

### 2.4 不同类型样品分析结果

选取 3 个不同环境质量控制点水样, 用上述方法测定, 并比对平行双样测定结果<sup>[11]</sup>, 结果见表 2。由表 2 可知, 测定结果的相对偏差在允许的范围内, 表明此方法适用于地表水、地下水、饮用水中钍含量的检测。

表 2 不同类型水样的测定结果

Table 2 Determination results of different types of water samples

样品类别	分析结果 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差/%
地表水	0.13	7.1
(昆山石浦)	0.15	
地下水	0.27	10.2
(连云港青口)	0.22	
饮用水	0.14	7.7
(常州魏村取水口)	0.12	

### 3 结语

采用氢氧化铁共沉淀载带水中钍, 浓硝酸溶解沉淀后, 采用 N-235 混匀溶液和盐酸萃取与反萃取, 进一步纯化分离钍, 最后与钍试剂 III 形成络合物在分光光度计上测量吸光度。与标准方法相比, 上述方法优化了试验过程, 减少了样品量, 提高了准确度。经试验验证, 该方法适用于地表水、地下水、饮用水和工业废水中钍的测定, 方法探测下限为  $0.10 \mu\text{g/L}$ , 精密度与准确度良好。下一步将邀

请具有水中钍分析能力的实验室开展实验室间验证比对, 进一步优化试验方法。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护局. GB 11224—89 水中钍的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] 余耀仙. 水中钍的分析方法[J]. 辐射防护, 1989, 9(1): 47-51.
- [3] 郑洁, 金家伟, 李建辉. 钍、钍联合分析技术在水样分析中的应用[J]. 干旱环境监测, 2004, 18(4): 247-249.
- [4] 周京霞, 游建南. CL-TBP 萃淋树脂分离分光光度法连续测定钍和钍[J]. 湿法冶金, 2001, 20(4): 204-212.
- [5] 董学畅, 戴云, 黄俊, 等. 2-(H-酸偶氮)-4,5-二硝基苯酚与钍的显色反应研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(11): 562-563.
- [6] 罗道成, 刘俊锋. 三氯偶氮氯磷树脂相光度法测定环境中微量钍[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(10): 871-872.
- [7] 王雅玲, 王霞, 张晓华, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 15 种稀土元素[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 37-39.
- [8] 潘洁, 刘建华, 董冲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水中钍[J]. 辐射防护, 2016, 36(6): 413-416.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB 14883.7—94 食品中放射性物质检验 天然钍和钍的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [10] 国家环境保护总局. HJ/T 61—2001 辐射环境监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [11] 王瑞俊, 段媛媛, 高泽全, 等. 放射性平行样品结果处理的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(5): 66-71.