

DETERMINATION OF AMERICIUM IN SOIL

LI YUNLONG

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

ABSTRACT

A method is presented for determination of americium in 1 g soil by solvent extraction. Decontamination factors of the recommended procedure are greater than 10^3 for natural Th, ^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{244}Cm respectively. Experimental results indicated that no contamination of Am extract from other α -emitters could be found by α spectrometry.

In the case of low-level measurement (^{241}Am , $5.23 \times 10^{-3}\text{Bq}$), an average recovery of $7.8 \pm 8.9\%$ is obtained and the lower detection limit of the present method is $3.3 \times 10^4\text{Bq}$.

This method is suitable for estimation of Am content in both seafood-ashes and sediment samples as well.

Key words Soil, Am, Solvent extraction.

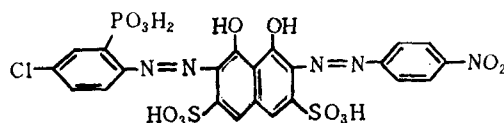
在氯化十六烷基吡啶(CPC)存在下 用对硝基偶氮氯磷光度测定微量钷*

潘教麦 陈婉如

(华东师范大学化学系)

关键词 光度分析, 钷, 对硝基偶氮氯磷, 氯化十六烷基吡啶。

对硝基偶氮氯磷[2-(4-氯-2-磷酸基苯偶氮)-7-(4-硝基苯偶氮)-1,8-二羟基-2,6-萘二磺酸]结构式为:



此试剂为六元酸, 其离解常数分别为: $\text{pK}_1=0.39$, $\text{pK}_2=1.42$, $\text{pK}_3=2.18$, $\text{pK}_4=6.12$, $\text{pK}_5=9.51$, $\text{pK}_6=11.07$ ^[1]。

对硝基偶氮氯磷曾应用于钷^[2,3]和铈组稀土的测定^[4,5]。根据文献[6]报道, 该试剂在表面活性剂 CPC 存在下, 是偶氮氯磷类试剂中光度测定微量钷较好的试剂。本文进一步

* 本文曾在第二届多元络合物光度分析法学术会议上宣读。

研究了该体系的显色条件。研究表明,该反应灵敏度高(在751光度计上测得 $\epsilon=1.62 \times 10^5$,在DU-7光度计上测得 $\epsilon=1.85 \times 10^5$),是目前已报道的钍的显色反应中^[7]最灵敏的反应之一,而且对比度大($\Delta\lambda=135\text{ nm}$),选择性也较好,应用于谷物灰溶液中微量钍的测定,获得满意的结果。

一、主要试剂和仪器

1. 钍标准溶液:称取适量的硝酸钍(A. R.)配制成一定浓度(约1 mg/ml)的钍溶液,然后用EDTA(以二甲酚橙为指示剂)标定。文中用此溶液稀释配制成浓度为10 $\mu\text{g/ml}$ 使用。
2. 对硝基偶氮氯膦溶液(CPAPN):0.01%水溶液。
3. 氯化十六烷基吡啶(CPC):0.1%水溶液。
4. 751型分光光度计。

二、测定条件试验

操作步骤 取含钍量不大于8 μg 的试液于25 ml容量瓶中,加入3 ml 1:1盐酸,约10 ml水,5 ml 0.1% CPC(室温较低时,因CPC溶解度降低,可能析出沉淀,可在水浴上温热以避免之),3 ml 0.01% CPAPN溶液,用水稀释至刻度,以对应操作的空白试剂为参比,在705 nm处用3 cm比色皿测量其吸光度。

1. 吸收光谱 在表面活性剂CPC存在下,测得络合物的吸收光谱,并与不含表面活性剂CPC的相应体系的吸收光谱相比较,如图1所示,由图可知,在CPC存在下,络合物的最大吸收位于705 nm波长处,比二元络合物的吸收峰发生明显的红移,对比度增大,灵敏度显著提高。

2. 显色酸度 实验结果见图2。当加入6 N HCl 2—4 ml时,吸光度基本不变,实验中选用6 N HCl 3 ml进行试验。

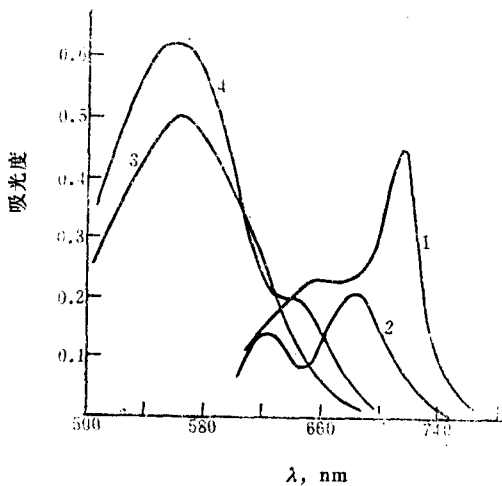


图1 吸收光谱

1—CPAPN-Th-CPC; 2—CPAPN-Th; 3—CPAPN-CPC; 4—CPAPN; 1,2以试剂空白为参比; 3,4以水为参比。

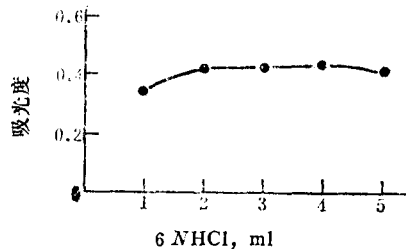


图2 酸度影响

3. 显色剂用量的影响 试验表明(见图3), 0.01%CPApN 2 ml时, 吸光度已趋平稳, 实验中取 3 ml。

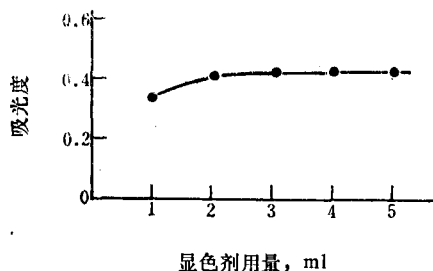


图3 显色剂用量影响

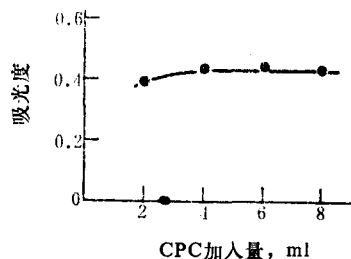


图4 CPC(0.1%)加入量的影响

4. 氯化十六烷基吡啶的影响 加入 0.1% CPC 4~8 ml, 吸光度平稳(见图4), 实验中取 5 ml。

5. 显色时间的影响 根据实验确定的体系, 立即显色, 并可稳定一小时(见图5)。

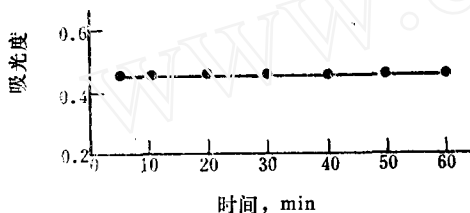


图5 显色时间的影响

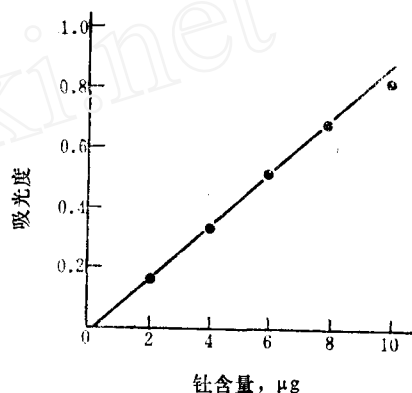


图6 标准曲线

6. 比耳定律范围 在本文拟定条件下, 钍在 0~8 μg/25 ml 范围内符合比耳定律(见图6)。络合物的摩尔吸光率为 $1.62 \times 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (在 DU-7 分光光度计上测得为 $1.85 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。对 5 μg 的钍进行 9 次平行操作试验, 其变动系数为 0.89%。

7. 共存离子的影响 经实验, 下列元素: Na^+ (10 mg), K^+ (10 mg), Ca^{2+} (10 mg), Mg^{2+} (10 mg), Pb^{2+} (10 mg), Al^{3+} (10 mg), Co^{2+} (5 mg), Mn^{2+} (5 mg), Ni^{2+} (5 mg), Cr^{3+} (2 mg), Fe^{3+} (2 mg, 加 30 mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), Mo(VI) (2 mg, 加 20 mg 柠檬酸), W(VI) (1 mg, 加 20 mg 柠檬酸), Ba^{2+} (0.5 mg), Ti^{4+} (0.06 mg), U(VI) (0.05 mg), Zr^{4+} (0.04 mg), Y^{3+} (0.3 mg), Ce^{3+} (0.09 mg), La^{3+} (0.09 mg), 柠檬酸(20 mg), 酒石酸(20 mg), NO_3^- (10 mg), SO_4^{2-} (10 mg), PO_4^{3-} (5 mg), 草酸(30 mg), F^- (0.5 mg)对测定 5 μg 的钍无影响(测定误差在 ±5% 以内), 说明本体系有较好的选择性。

三、谷物灰溶液中微量钍的测定

我们利用草酸钙沉淀(在 pH 1~2 条件下)载带钍^[8]进行富集, 用盐酸溶解后, 即可用上述体系对钍进行测定, 方法简便、快速而又准确。

操作步骤 5ml的样品溶液,加10mg钙,2ml 5% $H_2C_2O_4$,用1:3 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节pH1~2,出现白色沉淀,加热陈化,冷却半小时以上,离心,弃去上层清液,用1%草酸溶液洗涤沉淀2~3次,离心,弃去上层清液。沉淀用3ml 1:1 HCl溶解,转移到25ml容量瓶中,加入5ml CPC(0.1%),适量水(若室温较低,可在水浴中温热,以免CPC沉淀析出)。立即加入4ml 0.01% CPAPN,以水稀释至刻度,在光度计上,于705nm处,以水为参比,测定吸光度,从标线上求得含钍量(标线的制作同条件试验的操作步骤,但以水为参比)。

1. 钙量的影响 为了试用 CaC_2O_4 为载体,故进一步试验了钙量对显色体系的影响。按操作步骤,取 $2\mu g$ 的钍,加入不同量的钙,进行了试验。试验表明,20mg 钙量对 $2\mu g$ 钍的测定无显著影响。因此,用适量的钙盐作载体,富集后,无需分离,可直接进行光度测定。

表 1 钙量对测定 $2\mu g$ 钍的影响

| 钙 量, mg | 0 | 15 | 20 | 30 |
|---------------|------|------|------|------|
| 测得钍量, μg | 2.00 | 1.92 | 1.94 | 1.83 |

2. 富集率试验 按操作步骤,取不同量的钍,用 CaC_2O_4 做载体,进行富集,并与未经富集直接显色的体系进行比较,结果见表 2。从表 2 可见,以 CaC_2O_4 为载体,富集率大于 95%,且两条标准曲线基本重叠,故标线可不经富集进行制作。

表 2 富 集 率 试 验

| 钍 量, μg | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 3.5 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 未经富集的 A | 0.048 | 0.107 | 0.152 | 0.191 | 0.272 | 0.339 |
| 经富集的 A | 0.048 | 0.103 | 0.154 | 0.190 | 0.270 | 0.328 |
| 富集率, % | 100 | 97.2 | 101.3 | 99.5 | 99.3 | 96.8 |

3. 样品测定及回收率试验 为了考察方法的可靠性,我们对中国医学科学院放射医学研究所提供的标准参考物质(HGHR-781)进行了测试,并作了回收试验,见表 3。由表可见,测定结果(平均值为 $1.15\mu g/5ml$)与标准参考数据($1.12\mu g/5ml$)基本一致。回收率为 94~104%。对该样品进行 6 次平行测定,其变动系数为 3.49%。

表 3 样品测定及加入回收试验

| 样品编号 | 原含钍, μg | 加入钍, μg | 测得钍, μg | 回收率, % |
|------|--------------|--------------|--------------|----------|
| 1 | 1.12 | 0.00 | 1.20 | } 平均1.15 |
| 2 | 1.12 | 0.00 | 1.12 | |
| 3 | 1.12 | 0.00 | 1.13 | |
| 4 | 1.12 | 1.0 | 2.06 | 94 |
| 5 | 1.12 | 1.5 | 2.56 | 96 |
| 6 | 1.12 | 2.0 | 3.20 | 104 |

参 考 资 料

- [1] 赵泓等, 分析化学, 11(10), 727(1983)。
 [2] 潘教麦, 化学试剂, (4), 48(1981)。
 [3] 王文智等, 分析化学, 11(12), 913(1983)。
 [4] 吴斌才等, 化学试剂, (5), 52(1979)。
 [5] 孙慧芳等, 理化检验(化学分册), 19(1), 11(1983)。
 [6] 潘教麦, 原子能科学技术, (6), 722(1983)。
 [7] 黎心懿等, 分析化学, 12(3), 190(1984)。
 [8] 中华人民共和国卫生部, 食品卫生检验方法(放射性物质部分), 第30页, 技术标准出版社, 1978年。
 (编辑部收到日期: 1984年10月9日)

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICRO-AMOUNTS OF THORIUM WITH CPA-p-NO₂ IN THE PRESENCE OF CPC

PAN JIAOMAI CHEN WANRU

(Department of Chemistry, East China Normal University)

ABSTRACT

A molar absorptivity of $1.65-1.85 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ can be obtained with chlorophosphonazo-p-NO₂ (CPApN) as the color-forming reagent in cetylpyridinium chloride (CPC) in the determination of micro-amount of Th in grains. Beer's law is obeyed in the range of 0-8 μg Th in 25 ml solution. A deviation of less than 5% is observed for 23 interfering ions studied, some of which, however, need the addition of masking agents such as citric acid.

Key words Spectrophotometric analysis, Thorium, CPA-p-NO₂, Cetyl pyridinium chloride.