

文章编号:0253-9950(2007)03-0156-06

# 酸度-光谱双线性数据矩阵秩消失因子分析法定量分析混合物中的铀

廖力夫<sup>1</sup>, 谢水波<sup>2</sup>, 杨静<sup>1</sup>, 袁金涛<sup>1</sup>

1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 建筑工程与资源环境学院, 湖南 衡阳 421001

**摘要:**为探究不经分离直接定量分析含有钍、镧等元素混合物中的铀,以偶氮胂Ⅲ为显色剂,建立了酸度-光谱双线性数据矩阵秩消失因子分析法。结果表明,当  $\text{pH}=0.3 \sim 4.8$ ,  $\lambda$  为  $600 \sim 680 \text{ nm}$  时,方法的检出限为  $0.085 \text{ mg/L}$ ;当混合物中铀的质量浓度为  $1.19 \sim 4.76 \text{ mg/L}$  时,相对标准偏差为  $1.5\% \sim 4.2\%$ 。用该方法对实际样品进行了测定,加标回收率为  $97.5\% \sim 103.4\%$ 。

**关键词:** 铀; 秩消失因子分析法; 酸度-光谱双线性数据矩阵

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

## Quantitative Analysis of Uranium in Mixtures With Rank Annihilation Factor Analysis of the Acidity-Spectra Bilinear Data Matrices

LIAO Li-fu<sup>1</sup>, XIE Shui-bo<sup>2</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, YUAN Jin-tao<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001, China;

2. Department of Architectural Engineering Resources and Environment,  
Nanhua University, Hengyang 421001, China

**Abstract:** For searching direct quantitative analysis of uranium in grey mixtures containing thorium and lanthanum without any separate process, a rank annihilation factor analysis of the acidity-spectra bilinear data matrices with arsenazo III as a chromogenic reagent was established. The range of acidity is  $\text{pH}=0.3-4.8$  and the range of wavelength is  $600-680 \text{ nm}$  in the process of measure. The results show that the detection limit of the method is  $0.085 \text{ mg/L}$  and the relative standard deviations are from  $1.5\%$  to  $4.2\%$  when the mass concentrations of uranium in the mixtures are from  $1.19 \text{ mg/L}$  to  $4.76 \text{ mg/L}$ . The method was used for the determination of uranium in real mixtures with recoveries of standard added from  $97.5\%$  to  $103.4\%$ .

**Key words:** uranium; rank annihilation factor analysis; acidity-spectra bilinear data matrices

在核素迁移研究和含铀矿石等物质的成分分析中需要有简便快速的铀分析方法, 其中偶氮胍 III 分光光度法是最常用的方法。但铀常与钍、稀土等元素共存, 用偶氮胍 III 分光光度法对这些混合物中所含铀进行分析时, 必须将钍、稀土等元素预先分离后再进行测定<sup>[1-3]</sup>。然而这些预先分离方法通常繁琐费时, 且钍等干扰元素不易完全分离, 从而会降低分析的准确度。因此寻找不经分离就对混合物中的铀进行定量分析的方法具有重要意义。

化学计量学与光谱分析法相结合为应用光谱法对混合物不经分离就进行定性定量分析提供了新途径。对于背景未知的灰色体系, 秩消失因子分析法 (rank annihilation factor analysis, RAFA) 是一种有效的化学计量学方法<sup>[4-6]</sup>。本工作根据铀、钍、镭等不同金属离子与显色剂偶氮胍 III 作用时具有不同的稳定常数, 不同金属离子又具有不同的水解常数, 因而金属配合物的吸光度随酸度和波长的变化具有不同的规律, 通过实验得到金属配合物的酸度-光谱双线性数据矩阵, 从而可建立秩消失因子分析法定量分析灰色混合物体系中铀的新方法。

## 1 基本原理

当金属离子 M (为方便略去电荷符号) 与显色剂偶氮胍 III (用 L 表示) 反应生成有色配合物 ML 时, 设溶液中显色剂的初始浓度为  $c(L)_0$ , 金属离子初始浓度为  $c(M)_0$ , 当显色剂过量时, 平衡时游离态显色剂的浓度为  $c(L) = c(L)_0 - c(ML) \approx c(L)_0$ , 游离态金属离子浓度为  $c(M) = c(M)_0 - c(ML)$ 。设 ML 的稳定常数为  $\beta$ , 从而有:

$$\begin{aligned} c(ML) &= \beta \cdot c(L) \cdot c(M) \\ &\approx \beta c(L)_0 \cdot (c(M)_0 - c(ML)) \end{aligned} \quad (1)$$

由上式解出  $c(ML)$  后, 根据 Beer 定律, 某一波长下的吸光度  $A$  正比于  $c(ML)$  的原理, 可得:

$$\begin{aligned} A &= c(ML) \cdot \kappa \\ &= \frac{\beta \cdot c(L)_0}{\beta \cdot c(L)_0 + 1} \cdot c(M)_0 \cdot \kappa \end{aligned} \quad (2)$$

式中,  $\kappa$  为摩尔吸收系数。由于  $\beta$  是溶液酸度的函数, 因而吸光度是随酸度变化的。

向溶液中逐渐滴入一定体积和浓度的酸溶液时, 溶液的 pH 逐渐变化, 因而  $\beta$  将随酸溶液的加入而变化, 即为加入的酸溶液的体积  $V$  的函数。当溶液的初始体积为  $V_0$ , 加入体积为  $V_i$  的酸溶

液后, 在波长  $\lambda_j$  处对溶液进行测定时, 此时式(2)可改写为如下形式:

$$A_{ij} = \frac{\beta \cdot c(L)_0 \cdot V_0}{\beta \cdot c(L)_0 \cdot V_0 + (V_0 + V_i)} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_i} \cdot c(M)_0 \cdot \kappa_j \quad (3)$$

令

$$x_i = \frac{\beta \cdot c(L)_0 \cdot V_0}{\beta \cdot c(L)_0 \cdot V_0 + (V_0 + V_i)} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_i} \quad (4)$$

式(3)可化为:

$$A_{ij} = x_i \cdot c(M)_0 \cdot \kappa_j \quad (5)$$

设在滴入酸溶液的过程中, 取  $n$  个体积点对溶液在一定波长范围内进行光谱扫描, 记录  $p$  个波长点的吸光度, 则式(5)可改写为如下矩阵方程:

$$\mathbf{A}_{n \times p} = \boldsymbol{\chi} \cdot c(M)_0 \cdot \boldsymbol{\kappa}^T \quad (6)$$

式(6)中,  $\boldsymbol{\chi} = [\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n]^T$  (指数 T 表示转置) 可称为酸度系数矢量 (或滴定系数矢量),  $\boldsymbol{\kappa} = [\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_p]$  则为吸收系数矢量。矩阵  $\mathbf{A}_{n \times p}$  是秩为 1 的双线性数据矩阵, 即酸度-光谱双线性矩阵。矩阵的每一行是该显色物的一个光谱矢量, 每一列则为该显色物的一个酸度谱矢量 (或滴定谱矢量)。

当式(6)中的  $c(M)_0$  是铀的准确已知的浓度即为校准溶液浓度时 (校准溶液浓度可用  $c_{cal}$  表示), 则式(6)中的双线性数据矩阵  $\mathbf{A}_{n \times p}$  就是铀的校准量测矩阵 (校准量测矩阵可用  $\mathbf{A}_{cal}$  表示)。

由于不同金属离子与同一显色剂配位时的稳定常数  $\beta$  不同, 因此将有不同酸度系数矢量, 同时不同金属离子的显色配合物的摩尔吸收系数矢量也不相同。因此, 应用酸度-光谱双线性矩阵秩消失因子分析法从灰色混合物体系中不经分离即可定量分析铀。

现将一含铀和其他未知金属离子的混合物样品 (即灰色未知样品) 与显色剂偶氮胍 III 进行同样的操作, 则可建立如下矩阵方程:

$$\mathbf{A}_{nn} = \boldsymbol{\chi} \cdot c_{nn} \cdot \boldsymbol{\kappa}^T + \mathbf{E}_{nn} \quad (7)$$

式中,  $\mathbf{A}_{nn}$  为未知样品的量测矩阵, 是  $n$  行 (滴定点数)  $p$  列 (波长点数) 矩阵。  $\boldsymbol{\chi}$  是  $n \times r$  酸度系数 (或滴定系数) 矩阵,  $\boldsymbol{\kappa}$  是  $p \times r$  摩尔吸收系数矩阵。浓度矩阵  $c_{nn}$  是  $r \times r$  对角矩阵, 对角上的元素值即为相应组分的浓度。  $\mathbf{E}_{nn}$  是  $n \times p$  误差矩阵。在建立量测矩阵方程(7)后, 就可应用秩消失因子分析法求解。

本工作采用以主成分分析为基础的广义秩消失因子分析法来求解测量矩阵  $A_{un}$ 。方法的第一步是将  $A_{un}$  进行奇异值分解,取相应的主成分组合成滤去了噪声的新的矩阵(为方便计算仍用  $A_{un}$  表示),即有:

$$A_{un} = U \cdot S \cdot V^T \quad (8)$$

然后用铀的纯物质校准量测矩阵  $A_{cal}$  进行如下运算:

$$A_{cal}^* = U^T \cdot A_{cal} \cdot V \cdot S^{-1} \quad (9)$$

因为  $A_{cal}$  的秩为 1,因此  $A_{cal}^*$  的秩亦为 1。根据秩消失因子分析法原理,  $A_{cal}^*$  的迹  $\gamma$  等于铀的校准溶液浓度  $c_{cal}$  与未知混合溶液中铀浓度  $c_{un}$  的比值。因此可得:

$$c_{un} = \frac{c_{cal}}{\gamma} \quad (10)$$

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

$U_3O_8$ , 分析纯,兰州核燃料厂,用此配制 0.1 mol/L 铀标准溶液;  $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ , 分析纯,上海试剂供应站,用此配制 0.1 mol/L 硝酸钍溶液;  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 分析纯,北京化工厂,用此配制 0.1 mol/L 硝酸镧溶液; 乙酸、乙酸钠和氯乙酸钠,均为分析纯,天津福晨化学试剂厂,以此配制 0.5 mol/L 乙酸-0.5 mol/L 乙酸钠-1.0 mol/L 氯乙酸钠混合溶液; 偶氮胂 III, 分析纯,北京化工厂,用乙酸-乙酸钠-氯乙酸钠混合溶液配制 0.5 g/L 偶氮胂 III 溶液。

UV 8500 型紫外可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司。

### 2.2 实验方法

将铀标准溶液与硝酸钍溶液及硝酸镧溶液按一定比例混合后稀释,取 1 mL 置于 1 cm 比色皿中,再注入 1 mL 偶氮胂 III 溶液。以试剂空白为参比,在 600~680 nm 范围进行光谱扫描,每隔 2 nm 记录吸光度。然后用微量加样器向被测液和参比液中同时分别加入 3 mol/L HCl,每次 50  $\mu$ L。每加入一次 HCl,就进行一次光谱扫描。实验数据用计算机直接采样和计算处理,用 Matlab 7.0 软件进行编程计算。

## 3 结果和讨论

### 3.1 吸收波长和显色剂浓度选择

铀和偶氮胂 III 的吸收光谱示于图 1。根据图 1 选择测量波长范围为 600~680 nm。

当显色剂偶氮胂 III 的浓度大于 0.1 g/L 时,

铀的吸光度达最大并趋于稳定。本实验选择加入 0.5 g/L 的偶氮胂 III 溶液 1 mL。

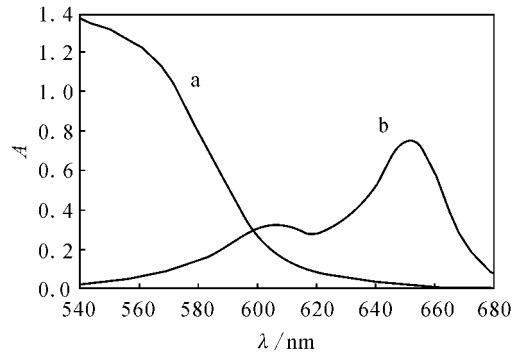


图 1 铀和偶氮胂 III 的吸收光谱

Fig. 1 Absorbance spectra of uranium and arsenazo III

a—偶氮胂 III 对水(Arsenazo III against water),  
b—铀-偶氮胂 III 对空白试剂(Complex of uranium-arsenazo III against reagent blank)

### 3.2 吸光度随酸度的变化

吸光度随酸度的变化示于图 2。由图 2 可见,随着 pH 的变化,显色物的吸收峰的波长不变,但峰高发生了变化,表明铀与偶氮胂 III 只生成了一种显色配合物。当  $pH > 4$  时,铀的吸光度较小;当  $pH < 4$  后吸光度随着酸度的增加而增大,  $pH < 1$  后,吸光度又随着酸度的增加而减小。选择在乙酸-乙酸钠-氯乙酸钠混合溶液中逐渐加入 HCl 控制  $pH = 0.3 \sim 4.8$ 。

当  $pH = 1.63$  时,铀、钍和镧离子分别与偶氮胂 III 显色的吸收光谱示于图 3。由图 3 可知,3 种元素的吸收光谱严重重叠。因此仅靠固定 pH 下的吸收光谱不可能在含钍、镧等混合物中测定铀。

在波长 650 nm 处,铀、钍和镧离子的显色物质的吸光度随酸度的变化曲线示于图 4。由图 4

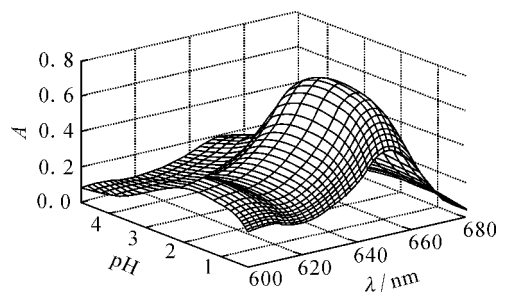


图 2 铀的二维光谱

Fig. 2 Two-dimensional spectra of uranium  
 $m(U) = 4.76 \mu\text{g}$ ,  $m(\text{偶氮胂 III (Arsenazo III)}) = 0.5 \text{ mg}$ ,  
0.5 mol/L HAC-0.5 mol/L NaAc-1.0 mol/L NaClAc

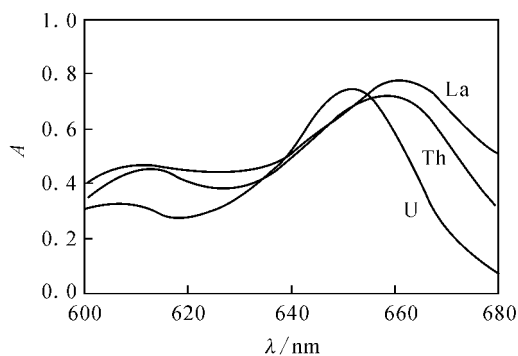


图 3 pH=1.63 时的吸光度-波长曲线

Fig. 3 Absorbance-wavelength curves at pH=1.63

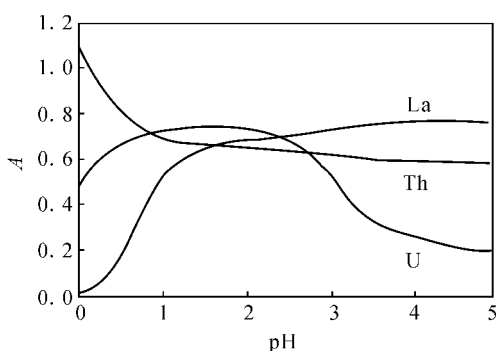


图 4 在 650 nm 波长处的吸光度-酸度曲线

Fig. 4 Absorbance-acidity curves  
at the point of 650 nm wavelength

可知, 3 种元素吸光度随酸度的变化曲线存在显著差异。这是由于一方面不同物质的  $\beta$  值不同, 另一方面在偶氮胂 III 的酸效应和金属离子的水解效应的影响下  $\beta$  随酸度变化的方式也不同。这就为应用化学计量学从含钍、镧等混合物中直接定量测定铀提供了条件。

铀、钍和镧的混合物的显色溶液的吸光度随波长和酸度的变化示于图 5。从图 5 可以看出, 随着 pH 的变化, 混合物的吸收峰一方面呈现出一种由小到大再变小再变大的变化趋势, 另一方面最大吸收波长也发生了变化, 体现了 3 种金属显色物吸光度迭加的变化。

### 3.3 方法的精密度和检出限

为检验方法的精密性, 按实验方法, 以钍和镧为模拟灰色背景, 对 6 个含铀、钍和镧的标准混合

物样品中的铀进行了测定。每次取 1 mL 试样, 每个样品平行测定 6 次, 结果列入表 1。测定结果表明, 当铀的质量浓度为 1.19~4.76  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时, 方法的相对标准偏差为 1.5%~4.2%, 回收率为 97.9%~103.4%。用不含铀的钍、镧混合物样品进行了 12 次空白试验, 以标准偏差的 3 倍为检出限, 得到方法的检出限为 0.085  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

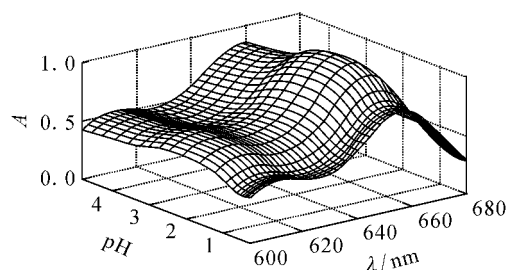


图 5 铀-钍-镧混合物的二维光谱

Fig. 5 Two-dimensional spectra of a mixture  
 $m(\text{U})=2.38 \mu\text{g}$ ,  $m(\text{Th})=2.32 \mu\text{g}$ ,  $m(\text{La})=1.39 \mu\text{g}$ 

### 3.4 实际样品中铀的测定

对来自不同地点的 3 个铀矿废水样品按实验方法进行了铀含量的测定, 同时进行了加标回收实验。

在对各个铀矿废水样品的量测矩阵进行主成分分析时, 采用 IND 函数来确定主成分数。在确定了主成分数后, 再用式(8)~(10)对各个样品中铀含量进行计算, 结果示于表 2。

## 4 结 论

应用酸度-光谱双线性数据矩阵秩消失因子分析法定量分析了混合体系中的铀, 取得了很好的实验结果。溶液酸度可通过滴定方式加以改变, 易于控制, 在 Beer 定律范围内吸光度具有迭加性好的特点, 因此建立的新方法准确度高, 重现性好, 且简便快速。本实验建立的分析方法原则上适用于任意含铀的混合体系, 而且分析时不需预先知道混合物中除铀外还含哪些物质及其含量多少, 因此具有很广的应用范围。本方法的实验数据是用计算机采样和分析处理的, 可很快得到实验结果, 当用自动加样仪与本法相结合时很易实现分析的自动化。

表 1 标准混合物样品中铀的测定结果

Table 1 Determination results of uranium in standard mixture samples

No.	$m(\text{Th})_{\text{add}}/\mu\text{g}$	$m(\text{La})_{\text{add}}/\mu\text{g}$	$m(\text{U})_{\text{add}}/\mu\text{g}$	$m(\text{U})_{\text{mes}}/\mu\text{g}$			$\bar{m}(\text{U})_{\text{mes}}/\mu\text{g}$	$Y_{\text{rec}}/\%$	$s_r/\%$
1	2.32	2.09	1.19	1.21	1.24	1.27	1.23	103.4	2.7
				1.18	1.21	1.25			
2	3.48	1.39	1.19	1.24	1.15	1.24	1.22	102.5	4.2
				1.17	1.29	1.23			
3	2.32	1.39	2.38	2.26	2.34	2.27	2.33	97.9	3.1
				2.45	2.35	2.28			
4	1.16	1.39	3.57	3.68	3.75	3.76	3.68	103.1	2.3
				3.54	3.62	3.70			
5	2.32	0.70	3.57	3.50	3.58	3.48	3.54	99.2	1.5
				3.52	3.61	3.54			
6	1.16	0.70	4.76	4.65	4.74	4.77	4.71	98.9	1.8
				4.64	4.62	4.84			

表 2 实际样品中铀的测定结果

Table 2 Determination results of uranium in real samples

No.	$m(\text{U})_{\text{mes}}/\mu\text{g}$			$\bar{m}(\text{U})_{\text{mes}}/\mu\text{g}$	$s_r/\%$	$m(\text{U})_{\text{add}}/\mu\text{g}$	$m(\text{U})_{\text{mes, sum}}/\mu\text{g}$	$Y_{\text{rec}}/\%$
1	1.21	1.27	1.32	1.26	4.0	1.19	2.49	103.4
	1.19	1.25	1.30					
2	0.85	0.92	0.95	0.90	4.7	1.19	2.12	102.5
	0.84	0.90	0.91					
3	1.28	1.39	1.34	1.34	3.0	1.19	2.50	97.5
	1.36	1.31	1.37					

## 参考文献:

- [1] Singh B N, Maiti B. Separation and Preconcentration of U(VI) on XAD-4 Modified With 8-Hydroxy Quinoline[J]. Talanta, 2006, 69 (2): 393-396.
- [2] Starvin A M, Rao T P. Solid Phase Extractive Preconcentration of Uranium (VI) Onto Diarylazobisphenol Modified Activated Carbon [J]. Talanta, 2005, 63 (2): 225-232.
- [3] Takahashi A, Ueki Y, Igarashi S. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Uranium (VI) From Acetate Aqueous Solution [J]. Anal Chim Acta, 1999, 387 (1): 71-75.
- [4] Lorber A. Quantifying Chemical Composition From Two-Dimensional Data Arrays [J]. Anal Chim Acta, 1984, 164: 293-297.
- [5] Sanchez E, Kowalski B R. Generalized Rank Annihilation Factor Analysis [J]. Anal Chem, 1986, 58 (2): 496-499.
- [6] Beltran J L, Ferrer R, Guiteras J. Multivariate Calibration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures From Excitation-Emission Fluorescence Spectra [J]. Anal Chim Acta, 1998, 373 (2-3): 311-319.