

CN8800984

CNIC-00079

SMC-0008

# 中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

铀矿冶外排废水中微量镭的分光光度法测定



中國核情報中心

China Nuclear Information Centre

**CNIC-00079**  
**SMC-0008**

# 铀矿冶外排废水中微量镉的 分光光度法测定

朱子辉 顾 钢 徐全秀

(苏州医学院)

中国核情报中心

北京·1987. 9

## 摘 要

在强碱性溶液及酒石酸盐存在下,用氰化钾作掩蔽剂,以双硫脲萃取光度法测定环境废水中微量镉是国内外常用的标准方法之一。但该方法不适应大量镁离子干扰,且要使用较多的氰化钾。铀矿冶外排废水中镁离子含量高达1500mg/L,重金属离子含量较低。我们采用氰化钾沉淀除去镁,并作了减低氰化钾用量的试验。实验发现,将其用量降低到1/20后,对模拟水样及现场水样的测定结果令人满意。

本法灵敏度高,测定下限为0.02ppm。方法准确且重现性好,回收率为 $100\pm 5\%$ 。

**关键词** 铀矿冶废水 镉双硫脲 比色法

# PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE CADMIUM IN THE WASTE WATER DRAINED FROM URANIUM MINING AND WATER-METALLURGY

Zhu Zihui Gu Gang Xu Quanxiu

( Suzhou Medical College )

## ABSTRACT

Cadmium (Cd) ions react with dithizone to form a pink to red color that can be extracted with chloroform and measured photometrically. Dithizone method is one of standard method to determine trace Cd in the environmental waste water. This method, however, can not be suitable for measuring the trace Cd in the waste water drained from uranium mining and water-metallurgy factory, because this kind of waste water contains magnesium ions as high as 1500mg/L. One more discomfort is that the method needs to use a large amount of potassium cyanide. We, therefore, used potassium fluoride as a precipitator that removed the excess magnesium ions in the experimental system, and try to reduce the amount of potassium cyanide to 1/20 of original usage.

The experimental results indicated that the modified method as mentioned above was very satisfactory either to simulated samples or to actual samples of waste water drained from uranium mining and water-metallurgy plants.

In Summary, this modified method has higher sensitivity with minimum detectable quantity of 0.02ppm and it is accurate and reproducible with recovery rate of  $100 \pm 5\%$ .

## 前 言

本工作的目的是为了建立一个适应核工业系统排放废水中微量镭的化学分析标准方法。

在化学分析方法中，一般均采用双硫脲比色法。我们是以“北京市工业废水监测统一方法”为基础，结合核工业排放废水的组成情况，进行了全面系统的方法研究，排除了含高浓度镉的干扰及减低氯化钾的用量试验，建立了测定铀矿冶外排废水镭的化学分析方法。

## 试 验 部 分

### 一、主要仪器及试剂

1. 72型分光光度计；康氏振荡器。
  2. 镭标准溶液，用99.99%的金属镭按常法配制成 $100\mu\text{S}/\text{mL}$ 。用时以 $0.12\text{mol}/\text{L}$ 盐酸稀释到 $1.0\mu\text{S}/\text{mL}$ 。
  3. 氢氧化钠-氯化钾溶液 (I)，称取400g氢氧化钠和10g氯化钾，用水稀释到1L。
  4. 氢氧化钠-氯化钾溶液 (II)，称取400g氢氧化钠和0.5g氯化钾溶解后，用水稀释到1L。
  5. 双硫脲氯仿溶液，按资料[1]的方法提纯双硫脲后，配制成0.1%氯仿溶液。用时以氯仿稀释到0.01%和0.002%。
  6. 25%酒石酸钾钠溶液。
  7. 20%盐酸羟胺溶液。
  8. 2%酒石酸溶液。
  9. 氯化钾 (A. R) 固体。
- 以上试剂配制均用二次去离子水。

### 二、试验步骤

1. 水样处理：透明无色的地面水可直接取样进行分析；含有较多有机物的废水，则取适量酸化的废水水样置于250mL烧杯中，由于采样时已于每升水样中加入5mL浓硝酸，此时不必另加酸。将水样在电沙浴上用硫酸及高氯酸消化至无色透明，移入50mL容量瓶，加去离子水稀释至标线。

2. 吸取25mL消化过的水样，置于分液漏斗中，加1滴0.1%对硝酚溶液，用 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠和 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 盐酸调到刚出现黄色，依次加入1mL25%酒石酸钾钠溶液，5mL氢氧化钠-氯化钾溶液 (I) 及1mL20%盐酸羟胺，每加入一种试剂后均需摇匀。再各加入15mL0.01%双硫脲-氯仿溶液，振荡1分钟，此步骤应迅速进行。

3. 取第二套分液漏斗，各加25mL2%酒石酸溶液。将第一套分液漏斗中的双硫脲-氯仿溶液放入其中，用10mL氯仿洗涤第一套分液漏斗，振荡1分钟，将氯仿层亦放入第二套分液漏斗中。注意勿使水溶液进入第二套分液漏斗。

4. 将第二套分液漏斗振荡2分钟，弃去双硫脲氯仿层，再各加5mL氯仿。振荡30次静置后，弃去氯仿层。

5. 向分液漏斗内的水溶液中加入0.25mL20%盐酸羟胺溶液，15mL0.002%双硫脲氯仿

溶液及 5 毫升氢氧化钠-氯化钾溶液 (II)。立即振荡 1 分钟。

6. 用滤纸条吸干分液漏斗管颈内壁, 把有机相放入干燥的 10mL 具塞试管中, 加入少许无水硫酸钠, 10 分钟后, 以试剂空白作参比, 用 3cm 比色器于波长 518nm 处测量吸光度。按如下公式计算废水中镉含量。

$$\text{镉(mg/L)} = \frac{\text{测得镉的微克数}}{\text{取原废水样的毫升数}}$$

### 三、条件实验

1. 吸收曲线: 分取 5.0 $\mu\text{g}$  镉于 125mL 分液漏斗中, 以去离子水稀释至 25mL。以下同试样的 2、3、4、5、6 操作步骤。用 3cm 比色器在 440~580nm 处测定吸光度, 同时用氯仿作参比, 作试剂空白的吸收曲线, 络合物在 518nm 处有最大吸收。

2. 温度对吸收的影响: 操作步骤同试样, 把 5.0 $\mu\text{g}$  镉/25mL 显色后的有机相, 用 3cm 比色器, 以试剂空白作参比, 在 518nm 处, 不同温度下测定其吸光度。5~40 $^{\circ}\text{C}$  范围内, 温度对吸光度无影响。

3. 络合物稳定性实验, 5.0 $\mu\text{g}$  镉/25mL 显色后的双硫脲镉氯仿溶液, 密闭于 10mL 具塞试管中, 在 24 小时内是稳定的。

### 四、标准曲线及工作曲线的绘制

1. 标准曲线的绘制: 分别加入镉标准溶液 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 $\mu\text{g}$  镉于分液漏斗中, 以去离子水稀释至 25mL, 以下操作同试样的分析步骤, 其六次测定值用最小二乘法计算直线回归方程为:  $y = 0.0185 + 119x$ 。以此进行直线拟合, 以它作为校准曲线。其相关系数  $r$  为 0.9988。

2. 绘制工作曲线: 本实验分别作了未消化及消化的工作曲线。分别吸取标准镉溶液后, 用模拟废水 (见表 2) 稀释至 25mL。绘制经消化的工作曲线的步骤为: 分取镉标准溶液于 50mL 烧杯中, 加 25mL 水样, 加 3 滴硝酸, 将其置于电沙浴上浓缩至 10mL, 用硝酸 5mL, 高氯酸 3mL 加热蒸发至高氯酸冒白烟, 冷却后移到 125mL 分液漏斗中, 以下操作同试样分析。绘制结果见图一。其测定值用最小二乘法计算直线回归。未消化回归方程  $y = 0.031 + 119x$ , 其相关系数  $r$  为 0.9985。经消化回归方程  $y = 0.025 + 0.1183x$ , 相关系数  $r$  为 0.9985。

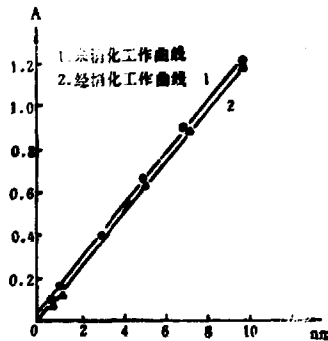


图 1 未消化及消化校准工作曲线

## 结 果 和 讨 论

1. 单个共存离子的影响: 分取 $5.0\mu\text{g}$ 镉于 $125\text{mL}$ 分液漏斗中, 分别加入表1所列离子, 结果表明除镁离子在 $40\text{mg/L}$ 以上多加酒石酸钾钠;  $600\text{mg/L}$ 以上用 $\text{KF}$ 沉淀分离消除干扰外, 其余25种共存离子均不干扰镉的测定。结果见表1。

表1 单个共存离子对镉的测定影响

离 子	加入量 (mg/L)	加入形式	测得值 (mg/L)	误差 (mg/L)
$\text{Pb}^{2+}$	0.5	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5.05	+0.05
$\text{Al}^{3+}$	40.0	$\text{AlCl}_3$	4.98	-0.02
$\text{Cr}^{6+}$	0.5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4.67	-0.33
$\text{Ca}^{2+}$	1000.0	$\text{CaCl}_2$	4.67	-0.33
$\text{SiO}_2$	200.0	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	5.05	+0.05
$\text{Bi}^{3+}$	4.0	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	4.90	-0.10
$\text{Cu}^{2+}$	5.0	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4.67	-0.33
$\text{Hg}^{2+}$	0.1	$\text{HgCl}_2$	4.75	-0.25
$\text{U}^{6+}$	1.0	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	4.67	-0.33
$\text{Th}^{4+}$	0.1	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	4.75	-0.25
$\text{Mn}^{2+}$	500.0	$\text{MnSO}_4$	4.75	-0.25
$\text{As}^{3+}$	2.5	$\text{NaAsO}_3$	4.75	-0.25
$\text{F}^-$	500.0	$\text{NaF}$	4.56	-0.44
$\text{NO}_3^-$	800.0	$\text{NaNO}_3$	4.90	-0.10
$\text{SO}_4^{2-}$	4000.0	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	5.13	+0.13
$\text{NH}_4^+$	300.0	$\text{NH}_4\text{Cl}$	4.75	-0.25
胺	1.0	三脂肪胺	5.20	+0.20
有机磷	1.0	$\text{D}_3\text{EHPA}$	4.82	-0.18
油	0.1	煤油	4.82	-0.18
$\text{Ag}^+$	4.0	$\text{AgNO}_3$	4.90	-0.10
$\text{Fe}^{3+}$	2.0	$\text{FeCl}_3$	4.90	-0.10
$\text{Sn}^{2+}$	0.8	$\text{SnCl}_2$	5.20	+0.20
$\text{Zn}^{2+}$	2.0	$\text{ZnSO}_4$	5.20	+0.20
$\text{CO}_3^{2-}$	2.0	$\text{COCl}_2$	5.20	+0.20
$\text{Ni}^{2+}$	2.0	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	5.20	+0.20
$\text{Mg}^{2+}$	40.0	$\text{MgSO}_4$	4.82	-0.18
	600.0		4.67	-0.33
	1500.0		4.21	-0.79

2. 各种共存离子实验: 配成如表2所列的共存离子浓度的溶液, 同时取 $5\mu\text{g}$ 标准镉溶液于分液漏斗中进行试验, 由表3结果可见不干扰镉的测定。

3. 样品分析: 本次实验共做四种水样, 其中27厂废水直接取样进行分析, 深井水、52厂废水和地面水均取 $250\text{mL}$ , 加入 $2\text{mL}$ 硝酸进行消化处理, 浓缩到小体积进行分析。结果见表4。

表2 模拟废水组成

离子	浓度 (mg/L)	加入形式	离子	浓度 (μg/L)	加入形式
Pb <sup>2+</sup>	0.313	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300.00	NaNO <sub>3</sub>
Cu <sup>2+</sup>	3.130	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2000.00	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Hg <sup>2+</sup>	0.061	HgCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	150.00	NH <sub>4</sub> Cl
U <sup>4+</sup>	0.061	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	100.00	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
Th <sup>4+</sup>	0.061	Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	萘	0.50	三萘酚胺
As <sup>5+</sup>	1.570	NaAsO <sub>3</sub>	油	0.50	煤油
Cr <sup>6+</sup>	0.313	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn <sup>2+</sup>	250.00	MnSO <sub>4</sub>
Al <sup>3+</sup>	20.00	AlCl <sub>3</sub>	F <sup>-</sup>	250.00	NaF
Mg <sup>2+</sup>	750.00	MgSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup>	500.00	CaCl <sub>2</sub>

表3 各种共存离子存在下的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6
测得值 (μg)	4.67	4.98	4.82	4.98	5.05	4.94
误差 (μg)	-0.33	-0.02	-0.18	-0.02	+0.05	-0.06
回收率 (%)	93.4	99.6	96.4	99.6	101.0	98.8

表4 样品分析结果 (mg/L)

样品	结果	均值	标准偏差	原子吸收法
27厂废水	0.0248, 0.0276, 0.0276, 0.0260 0.0276, 0.0276, 0.0268, 0.0276	0.02695	0.0011	0.0260
深井水	未检出	—	—	未测
52厂废水	0.0012, 0.0012, 0.0014 0.0013, 0.0012, 0.0012	0.00125	0.0008	未测
地面水	0.00028, 0.00044, 0.00044, 0.00028 0.00028, 0.00040, 0.00044	痕量	—	痕量

4. 样品加入回收试验：分别取 27 厂废水 25mL，深井水、52 厂废水、地面水各取 250 mL 各加入 3mL 标准镉，进行浓缩消化后分析。结果见表 5。

5. 标准参考物质测试结果：取上海测试技术研究所“SB0905 水中镉”1mL 以去离子水稀释至 25mL，以下操作同试样分析。测试结果与试样分析吻合（见表 5）。

6. 镉、铬、砷、铅模拟废水和现场废水的测定，我们用 (I) 和 (II) 作掩蔽剂，按前述步骤进行测定，用 (II) 作掩蔽剂来减低氟化钾，其用量可降低至 1/20 再进行测定。测定结果令人满意（见表 6）。



表5 样品加入回收率

样品	结果 (mg/L)	均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	回收率 (%)
27厂废水	3.08, 2.84, 3.04, 3.04, 3.00, 3.08	3.01	±0.06	95~103
深井水	2.95, 3.00, 2.92, 3.10, 2.96, 3.08	3.00	±0.07	97~103
52厂废水	2.92, 2.92, 3.10, 2.84, 3.00, 2.88, 2.84	2.94	±0.10	93~103
地面水	2.90, 3.00, 3.12, 2.84, 3.14, 2.96, 3.12, 3.08, 2.88	3.00	±0.12	95~105
SB0905 标准液	4.00, 4.17, 4.17, 3.92, 4.17, 4.70	4.10	±0.098	98.5~105

• 上海测试技术研究所: 标准液含量为3.90mg/mL

表6 工业废水和现场水样的测定结果 (mg/L) \*

样品数	(I) (II) 作掩蔽剂	(II) 作掩蔽剂	参考结果
1	0.0443	0.0466	0.050
2	0.101	0.110	0.100
3	0.329	0.304	0.300
4	0.625	0.530	0.500
5	0.992	1.080	1.00
715矿水样	0.195	0.202	0.197

• 均为6次测定结果的平均值

### 参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局, 环境监测分析方法, 1983年。
- [2] 《环境监测标准分析方法》编写组, 环境监测标准分析方法, 1980年。

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



**P. O. Box 2103  
Beijing, China**

**China Nuclear Information Centre**