

一九七八年

科学论文选编
科技成果

(化学专辑)

陕西师范大学

目 录

分析方法

- 荧光光度法测定空气和水中的微量硫化氢.....陕西师大 章竹君 高振宗 (1-1)
- UO_2^{2+} — $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ — AgCl 体系环炉倍增反应的研究
——大气及岩石中痕量铀的测定.....陕西师大 章竹君 (2-1)
- 天然水及污水中微量硼的快速测定.....陕西师大 章竹君 耿征 (3-1)
西安郊区环保办 商寿岩 陆天庆
- 钢铁中微量硼的分析进展.....陕西师大 章竹君 (4-1)
- 从丙酮——水混合溶液中沉淀钼.....陕西师大 张 光 (5-1)

催化研究

- HY沸石的制备方法.....陕西师大 武克瑞 于跃 张永录 何鼎峰 等 (6-1)
- 氢丝光沸石制备及催化特征...陕西师大 武克瑞 于跃 等 (7-1)

综合利用

陕西黄龙铺钼精矿综合提取铼

- 和钼的研究.....陕西省地质局西安实验室 惠来善 等 (8-1)
陕 西 师 大 杨志超 苗庆生

新工艺

- A型分子筛生产工艺的研究.....陕西师大 仲伟龙 王秀山 张 昕 等 (9-1)

环境保护

单一钛盐对黄铜表面钝化的初步研究..... 陕西省师大 王冀英 李文恺 (10-1)

离子交换树脂处理电镀、氧化含铬废水

及铬回收试验总结..... 红安公司 四四车间
陕西师大 分析化学教室研 (11-1)

技术革新

碳化塔液位自控..... 咸阳氮肥厂 电工班
陕西师大 胡秋芳 (12-1)

科学论文、科技成果选编

陕西师大（化学专辑） 1978年

荧光光度法测定空气和水中的微量硫化氢

章竹君 高振宗

前 言

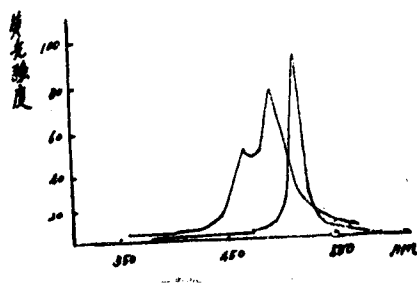
微量硫化氢的测定方法很多，唯独硫离子与荧光素汞反应使荧光熄灭的荧光光度法灵敏度最高和选择性最好。（1—3）我们已成功地将其用于天然气，油田气、半水煤气和钢铁及纯金属中微量硫的测定（4—5）。

荧光素汞的碱性溶液在波长为 499 毫微米入射光的激发下，产生峰值为 519 毫微米的荧光。其吸收和荧光发射的光谱示于图一。

荧光素汞在碱性溶液中与硫离子作用生成一种桔红色的稳定络合物，使荧光熄灭。

在 499 毫微米波长入射光的激发下，于 519 毫微米波长测量荧光强度，当荧光素汞的浓度一定时，在硫离子含量的一定范围内，荧光强度与硫离子浓度成直线关系。

空气中的硫化氢用氢氧化钠或醋酸锌溶液吸收，水中的硫化氢和硫化物则先用醋酸锌固定下来，然后进行测定。方法简单、快速、选择性好，灵敏度可达ppt级。



图一、荧光素汞碱性溶液的吸
收和荧光发射光谱

实 验 部 分

一、仪器

1. 光电荧光计

用沪江四用荧光计改装为单光电池线路，光源为钨丝灯（10伏75瓦），用磁饱和稳压
器稳压，检流计为72型分光光度计用检流计。

入射光经第一滤光片滤光，此滤光片最大透过波长为500毫微米。

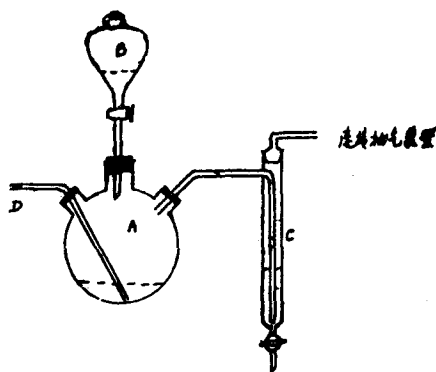
溶液在入射光激发下，发射出的荧光经第二滤光片滤光后，用硒光电池接收，测量荧
光发射强度。此第二滤光片最大透过波长为520毫微米。

使用液槽为： $1 \times 3 \times 3$ 厘米。

2. 气体采样器：QC—1 型，O—1000毫升/分。武汉分析仪器厂造。

3. 放气和吸收装置

如图二所示，将醋酸锌吸收液采集的空气
试样或经醋酸锌固定的水样盛入三口瓶A中
（烧瓶容积为125毫升），联接上滴液漏斗B
吸收器C和抽气装置（以气体采样器代用）。
在管口D塞上一团醋酸铅棉花净化空气中的硫
化氢。从滴液漏斗加入10毫升1:1硫酸，然后以
每分钟200毫升的速度抽气。这时从试样中放
出的硫化氢被盛有15毫升氢氧化钠溶液的吸
收器吸收，然后进行测定。



图二、放气和吸收装置

二、试剂

1. 硫化钠标准溶液：将一级或二级粗颗粒硫化钠晶粒 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 用蒸馏水洗涤
数次，留下一粒晶粒，置于滤纸上迅速擦干。准确称取0.1875克，以0.1N氢氧化钠溶解，
移入500毫升容量瓶中，再用0.1N氢氧化钠冲至刻度，摇匀，此溶液每毫升含硫0.05毫
克。

使用时再用逐级稀释法冲希至每毫升含硫0.05微克。和每毫升含硫0.005微克溶液。

2. 荧光素汞：自制

A、荧光素汞的合成：称取7.5克荧光素于250毫升烧杯中，加入2.5克氢氧化钠和20毫
升水，微热并搅拌使其全部溶解，溶解完全后加入80毫升水稀释，制得荧光素二钠溶液。

称取14克醋酸汞，溶于200毫升冰醋酸中，加热至50℃并恒温，然后在不断搅拌下以
每分钟3毫升的速度，逐滴加入荧光素二钠溶液，得到一个橙红色的沉淀。

沉淀用布氏漏斗过滤，用蒸馏水洗涤至无汞离子。最后将沉淀在60℃以下烘干，贮于
棕色瓶中，放在干燥器内避光保存。

检查汞离子的方法为：将一滴碘化钾—亚硫酸钠溶液置于点滴板上，接着加一滴硫酸

铜溶液，一滴2N盐酸溶液，最后用毛细管滴入一滴试液，根据汞含量多寡而显出红色或橙色。

鉴定限度：0.003微克汞（0.03毫升）

希释限度：1:10000000

试剂：（1）碘化钾——亚硫酸钠溶液，5克碘化钾及20克亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶于100毫升水中；（2）硫酸铜溶液，5克硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于100毫升1N盐酸中。

B、荧光素汞溶液：准确称取0.1286克荧光素汞，用0.1N氢氧化钠溶解，移入一升容量瓶中，再用0.1N氢氧化钠冲至刻度，摇匀，作为贮备液，此溶液用棕色试剂瓶盛装，避光保存，在两月内稳定。

移取30毫升贮备液于500毫升容量瓶中，再用0.1N氢氧化钠冲至刻度，摇匀，作为分析溶液A，此溶液浓度为 $9.36 \times 10^{-6}\text{M}$ ，将A溶液用0.1N氢氧化钠冲稀10倍则得分析溶液B，它们与硫化钠标准溶液的浓度比均为6:1（克分子浓度）。溶液用棕色试剂瓶盛装，避光保存、在两周内稳定。

3. 吸收液：

A、氢氧化钠溶液：0.1N和0.5N。

B、醋酸锌溶液：5%在1%醋酸中的溶液。

4. 醋酸铅棉花：称取10克醋酸铅，溶于90毫升水中，加入5毫升醋酸和10毫升甘油备用。

将脱脂棉花置于醋酸铅溶液中，浸泡5分钟，取出后挤出过量溶液，凉干后贮于广口瓶中密闭保存。

5. 硫酸：1:1

蒸馏水为离子交换水再经一次蒸馏提纯。

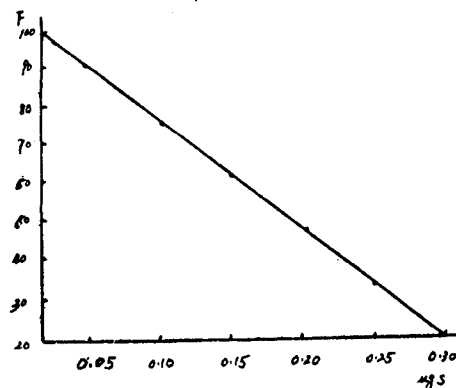
三、条件试验

1. 工作曲线。

在7个25毫升容量瓶中，依次加入0, 1, 2, 3, 4, 5, 和6毫升硫化钠标准溶液，再各加入1毫升荧光素汞分析溶液A，（曲线2）或B（曲线1）用0.1N氢氧化钠冲至刻度摇匀。以试剂空白荧光强度为100，测量其它各溶液的荧光强度，绘制工作曲线。由于荧光素汞与硫离子反应的克分子比为1:1，因而在此浓度范围内（0.005—0.30微克硫），荧光强度与硫离子浓度成线性关系（图三）

2. 荧光素汞浓度对测定的影响。

由反应的机理可知：荧光素汞浓度的选择，主要由硫的测量范围来确定，也就是所加入的荧光素汞的微克分子数应与工作曲线上硫的最大微克分子数相对应，加入的荧光素汞



图三、工作曲线

曲线1 0.005—0.03微克硫

曲线2 0.05—0.3微克硫

小于此对应数值,不能作出全量程的工作曲线,曲线将会提前发生转折;而大于此对应数值时,则只使用了工作曲线的一部分,两者都会降低测定的准确度。

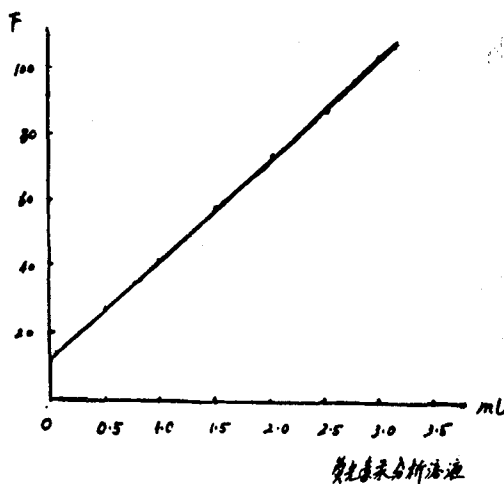
在满足上述条件的基础上,因为荧光素汞浓度变化时,荧光强度随荧光素汞浓度的增大而增强(图四),因而在整个测定过程中,荧光素汞的加入量必须准确控制。很显然,使用太大的荧光素汞浓度是不合适的,在这种情况下,由于荧光素汞溶液的自吸收现象,将使良好的线性关系受到破坏。

3. 氢氧化钠浓度对荧光测定的影响

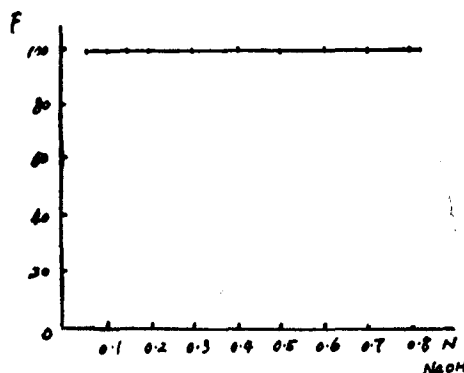
荧光素汞的荧光强度与溶液的PH值有关,受溶液离子强度的影响不大(1—2)。当溶液中氢氧化钠的浓度增大时,荧光强度显著下降。然而如果采用相同浓度的氢氧化钠溶液来配制试剂空白和试样溶液,并以相应的试剂空白荧光强度为100,测定试样溶液的荧光强度,这时,由于氢氧化钠浓度的增大而导至荧光素汞荧光强度的减弱则可相互抵销。在这样的操作条件下,当氢氧化钠浓度从0.05—0.80N变化时,对荧光的测定无影响(图五)。

4. 荧光素汞溶液荧光强度的稳定性

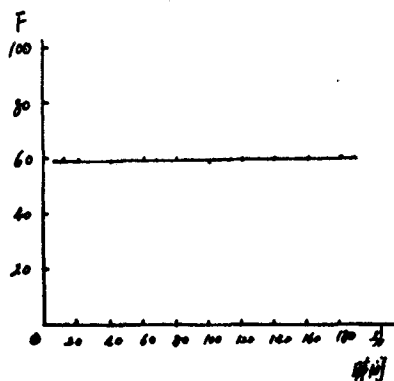
荧光素汞溶液在499毫微米波长射光的激发下所产生的荧光发射,有很强的稳定性。即使在极希的情况下(10^{-7} M),其荧光发射强度地能在3小时之内保持稳定(图六)



图四、荧光素汞浓度对测定的影响



图五、氢氧化钠浓度对荧光测定的影响



图六、荧光素汞溶液荧光强度的稳定性
荧光素汞分析溶液: 1 毫升: 加入量0.21微克

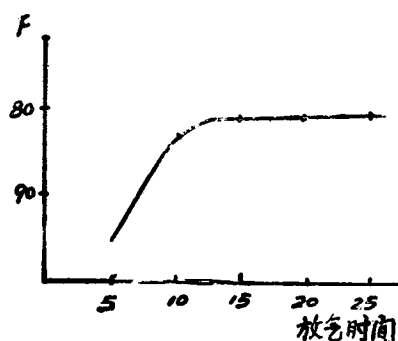
5. 硫离子在氢氧化钠溶液中的稳定性

微量硫离子在氢氧化钠溶液中由于吸附、氧化和光分解作用,浓度会逐渐减低,硫离子浓度愈小,浓度降低愈快。实验证明,当25毫升溶液中含有0.185微克硫时(2.3×10^{-7} M),

溶液在60分钟以内是稳定的,以后浓度逐渐降低,5小时以后浓度降低一半。因此,大气中的微量硫化氢如果用氢氧化钠作为吸收液,取样后必须在60分钟内测定(表1和图七)。

表一、硫离子在氢氧化钠溶液中的稳定性
荧光素汞分析溶液: 1 毫升; 加入硫量0.185微克

放置时间 (分)	荧光强度	测得含硫量 (微克)	回 收 %
10	60	0.185	100
25	60.5	0.183	98.92
40	60.5	0.183	98.92
55	60.5	0.183	98.92
70	61.5	0.178	96.22
85	62	0.175	94.59
115	65	0.163	88.11
145	68	0.148	80.00
175	70	0.139	75.13
205	71.5	0.131	71.08
235	76.5	0.108	58.38
265	79.5	0.095	51.35
295	85	0.070	37.83
330	89.5	0.050	27.03



图七、硫离子在氢氧化钠溶液中的稳定性

6. 氢氧化钠的吸收率

用 10 毫升 0.5N 氢氧化钠作为吸收液,在滤板式吸收器中以每分钟 1 升的流速采集空气试样,微量硫化氢的吸收效率列于表 2。

由表 2 可知:采样 5—30 分钟吸收是完全的,在串联的第二吸收器中均无硫化氢验出。

氢氧化钠的吸收效率(0.5N Na OH)

表 2

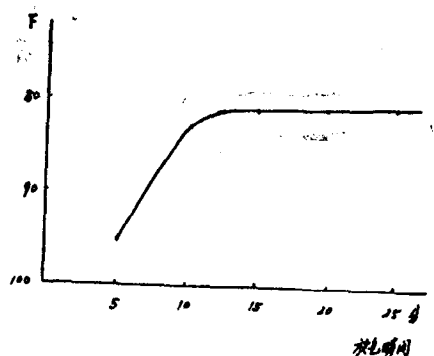
采 样 时 间 (分)		5	10	5	10	30
采 样 速 度 (毫升/分)		500	500	500	1000	1000
第一吸收器	荧光强度	47.5	52	50.5	90	72
	测得硫量 (微克)	0.243	0.223	0.230	0.045	0.130
	PPb	63.9	29.3	60.5	3.0	2.8
第二吸收器	荧光强度	100	100	100	100	100
	测得硫量 (微克)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	PPb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
吸 收 效 率 %		100	100	100	100	100

7. 硫化氢放气时间的影响

用醋酸锌吸收液采集的空气试样和经醋酸锌固定的水样，均需置于放气和吸收装置中，酸化后通气，使硫化氢重新放出，再用氢氧化钠溶液吸收后进行测定。由图八可知，在15分钟以上放气可以完全，我们选择20分钟作为测定条件。

8. 干扰试验

此法的选择性很高，用氢氧化钠作吸收液，空气中除硫醇使结果偏高（硫醇与荧光素汞的反应与硫离子类似），高浓度的臭氧（400PPb以上）使结果偏低外。其它成分均无干扰。（2）在测定水中和以醋酸锌作为吸收液测定空气中的硫化氢时，由于经过了放气操作，使各种阳离子，阴离子及各种有机物质均达到了有效的分离，对硫化氢的测定可以说是特效的。



图八、硫化氢放气时间的影响

9. 回收试验

表三列出了经过放气和吸收过程的回收结果，实验表明，硫的回收都在97%以上。

回 收 试 验

表 3

加入硫量 (微克)	测 得 硫 量		回 收 %
	荧光强度	硫 含 量 (微克)	
0.040	91.5	0.039	97.50
0.040	91.5	0.039	97.50
0.135	71	0.135	100.00
0.140	70.5	0.138	98.57

四、试样分析

空气中微量硫化氢的测定:

在20毫升滤板式吸收器中加入10毫升0.5N氢氧化钠或10毫升5%醋酸锌吸收液。接上空气采样器,以每分钟500—1000毫升的速度采集适当体积的空气试样(硫化氢含量为0.005—0.30微克)。

采样完毕后将醋酸锌吸收液倒入三口烧瓶中,用少量蒸馏水冲洗,然后加入10毫升1:1盐酸,以每分钟200毫升的速度抽气20分钟,将释放出的硫化氢全部吸收在15毫升0.1N氢氧化钠溶液中。

吸收完毕后,将溶液转入25毫升容量瓶,用少量0.1N氢氧化钠冲洗吸收器并与吸收液合并。准确加入1毫升荧光素汞分析溶液A或B,用0.1N氢氧化钠冲至刻度,摇匀。以含有1毫升荧光素汞的空白溶液荧光强度为100,测定试液的荧光强度,在工作曲线上查得硫的微克数。

用0.5N氢氧化钠作吸收液时,为避免硫含量的降低,测定必须在采样后1小时之内进行。并可直接转入25毫升容量瓶中,加入1毫升荧光素汞分析溶液A或B,用0.5N氢氧化钠冲至刻度,摇匀。以含有1毫升荧光素汞的0.5N氢氧化钠空白溶液荧光强度为100,测定试液的荧光强度,在工作曲线上查得硫的微克数。

水中微量硫化氢和硫化物的测定:

移取适量水样(含硫0.005—0.3微克,含量太高时应事先用蒸馏水冲希)于三口烧瓶中,加入1毫升1N醋酸锌溶液,然后按上述空气中硫化氢的测定方法进行测定。

计算:

空气中的硫化氢

$$PP_m = 1.83 \times \frac{AT}{VP}$$

A、由工作曲线上查出的硫的微克数;

V、取样体积(升数);

P、当日大气压(mmHg)

T、室温(绝对温度)

水中硫化氢和硫化物(按硫含量计算)

$$PP_m = \frac{A}{V}$$

A、由工作曲线上查出的硫的微克数;

V、取样体积(毫升数)。

用上述方法对空气和水样进行测定,结果都比较满意。

空气中硫化氢的测定

表 4

试样号	采样速度 (毫升/分)	采样时间 (分)	荧光强度	硫 含 量 (微克)	硫化氢含量 PPb	相对误差 %
1	500	30	98	0.01	0.5	0
	500	30	98	0.01	0.5	
2	500	10	76	0.11	16.45	8.3%
	500	10	72	0.13	19.44	
3	500	30	97	0.015	0.75	7.1%
	500	30	97.5	0.013	0.65	
4	500	5	36	0.298	89.15	0.9%
	500	5	34	0.302	90.35	
5	500	5	33	0.310	97.74	4.6%
	500	5	36	0.298	89.15	
6	500	5	70	0.135	40.38	3.6%
	500	5	68.6	0.145	43.38	
7	500	10	84	0.075	11.21	3.4%
	500	10	85	0.070	10.47	
8	500	3	82.5	0.08	39.42	4.8%
	500	3	81	0.088	43.36	
9	500	6	74	0.12	29.66	3.8%
	500	6	72	0.13	31.99	
10	500	10	91.5	0.04	5.913	5.9%
	500	10	90	0.045	6.651	

、水中硫化氢和硫化物的测定

表五

试样号	取样体积 (毫升)	荧光强度	硫含量 (微克)	总 硫 PPb	相对误差%
1	5	92	0.0375	7.5	5.3%
2	10	83.5	0.075	7.5	
	10	85.5	0.0675	6.75	
3	10	82	0.0825	8.25	3.2%
	10	84.5	0.0725	7.25	
	10	81.5	0.085	8.5	
4	10	81.5	0.085	8.5	1.0%
	10	81.7	0.083	8.3	
5	10	83.5	0.075	7.5	0.5%
	10	84	0.074	7.4	
6	2	37	0.290	1.45	3.3%
	2	32	0.310	155	
7	5	88	0.055	11	2.0%
	5	88.2	0.054	10.8	
	5	89	0.050	10	

结 论

一、用此法测定空气和水中的微量硫化氢，灵敏度很高，可达PPt级，能够测出空气中硫化氢的本底。

二、此法设备和方法都比较简单，快速，准确度高。一次测定时间为25分钟，1PPm以下测定的相对误差不大于10%。

三、此法选择性好，空气中除硫醇和高浓度臭氧外，其它物质均无干扰；对水中硫化氢和硫化物的测定则是特效的。

参 考 文 献

- [1] H.D.Axelrod, J.H.Cary, J.E.Bonelli and J.P.lodge, Jr, Anal.Chem.41 1856(1969)
- [2] D.F.S.Natusoh, H.B.Klonis, H.D.Axero R.J.Teck and J.P.lodge, Jr, Anal.chem 44, 2067(1972)
- [3] 田中茂, 桥本芳一, 中村圭吾 分析化学(日) 26, 24(1977)。
- [4] 章竹君, 陕西省化肥所催化组, 化学学报34, 165 (1976)
- [5] 章竹君, 宁援朝, 庞西歧 理化检验 NO1, 27 (1979) 。

科学论文、科技成果选编

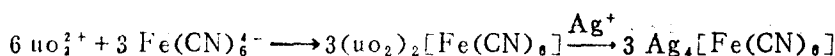
陕西师大 (化学专辑) 1978年

$\text{UO}_2^{2+}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}-\text{AgCl}$ 体系环炉倍增反应的研究

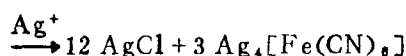
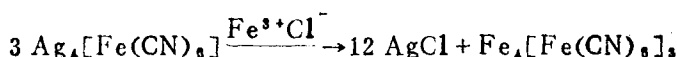
—大气及岩石中痕量铀的测定

李竹君

锌(II)、铜(II)和铁(III)在亚铁氰根—氯化银体系中的倍增反应曾有过报导^[1,2],但未涉及铀(IV)。本文采用环炉技术,对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}-\text{AgCl}$ 体系的沉淀倍增反应进行了研究,其反应历程为:



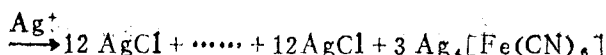
第一次放大



第二次放大



最后一次放大



反应的函数关系符合于 $Q = nfX$, 其中放大系数 f 等于 2。

此倍增反应可以在环炉上完成,最后以硫化银黑色环圈的形式进行环圈比色或环段比色测定,灵敏度可达 5×10^{-9} 克铀。

由滤膜式采样法采集的大气试样或岩石及土壤样品,用碳酸钠分解后,以乙酸乙酯—浓硝酸—水(85:10:5)或四氢吡喃,7%硝酸作为展开剂进行纸上色分离。最后将铀全部浓集于环段上,通过倍增反应显色测定。方法灵敏、快速且符合定量要求。

实 验 部 分

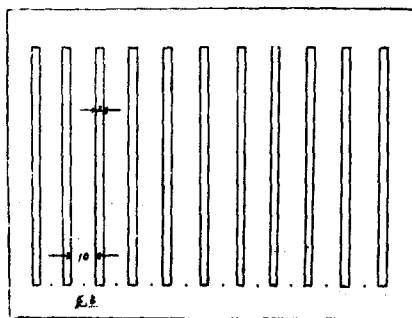
一、仪器和试剂

1. 电热式金属环炉^[3]，环圈直径为 22mm。
2. 纸上色层展开器，园柱形 140×120mm。
3. 微量移液管，以医用血球管代用，用纯净水银校正，每格相当于 0.756 微升。
4. 滤纸，新华色层滤纸，中速薄型，120×150mm，用小刀刻成图一形状。

5. 展开剂A，乙酸乙酯—浓硝酸—水，
(85:10:5)

展开剂B，四氢呋喃，7%硝酸。

6. 标准铀溶液，用硝酸铀酰配制，贮备液浓度为 0.1mgU/ml。使用时再稀释成 0.05mgU/ml 0.02mgU/ml 和 0.005mgU/ml 的标准溶液。



图一

7. 亚铁氰化钾溶液，3%。
8. 三氯化铁在 1N 盐酸中的溶液，1%。
9. 硝酸银溶液，1%。
10. 盐酸溶液，0.05M。
11. 硫化氢饱和的丙酮溶液。

二、倍增反应的研究

移取一定量标准铀溶液 (0.02mgU/ml)，点滴在环炉滤纸中心，干后置于环炉上，保温至 95℃，然后用 40 微升 0.05M 盐酸溶液将铀全部冲洗至环圈。

干后取下滤纸，在 3% 亚铁氰化钾溶液中浸半分钟，使铀全部沉淀为亚铁氰化铀。取出，在蒸馏水中漂洗半分钟后置于 4 号熔结玻璃漏斗中，在缓慢抽气的情况下，用蒸馏水冲洗，除去多余的亚铁氰化钾。然后置于两片滤纸间将多余的水吸干。再浸入 1% 硝酸银溶液中半分钟，将亚铁氰化铀转变为亚铁氰化银，继用蒸馏水洗去多余的硝酸银，即可开始倍增反应操作。

每次放大时都是依次将滤纸浸入 1% 三氯化铁在 1N 盐酸中的溶液和 1% 硝酸银溶液中半分钟，而且每次试剂处理后均需按上述洗涤操作洗净多余的试剂。按照需要可以进行一次，二次或三次放大，最后用硫化氢饱和的丙酮溶液喷洒显色，得到一棕黑色环圈，将试样环圈与标准环圈相比较，求得试样中铀的含量（表一）。

标准系列用 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 格标准铀溶液 (0.05mgU/ml) 经一次放大后制备。

表 1

试样号	格数	放大次数	相当于标准溶液的格数	测 定 结 果
1	2 × 1		1	$\frac{6}{12} \times 0.05 = 0.025(\text{mgU/ml})$
	2 × 2		2	加入试液浓度
	2 × 3		3	0.02mgU/ml
	$\Sigma 12$		$\Sigma 6$	
2	5 × 1		2	$\frac{14}{30} \times 0.05 = 0.023(\text{mgU/ml})$
	5 × 2		5	加入试液浓度
	5 × 3		7	0.02mgU/ml
	$\Sigma 30$		$\Sigma 14$	
3	3 × 3		5	$\frac{22.5}{45} \times 0.05 = 0.025(\text{mgU/ml})$
	5 × 3		7.5	加入试液浓度
	7 × 3		10	0.02mgU/ml
	$\Sigma 45$		$\Sigma 22.5$	

三、铀的纸上色层分离

用 30 毫升乙酸乙酯—浓硝酸—水 (85:10:5) 作为展开剂进行上行展开, 展开时间约 15 分钟, 溶剂前沿移动距离为 8 厘米左右。铀的 Rf 值为 0.98, 可以完全同 Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Y, La, Ce, Th, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Te, Mn, Fe, Co, Ni 等元素分离。

用 30 毫升四氢呋喃, 7% 硝酸作为展开剂进行上行展开, 展开时间约为 20 分钟, 溶剂前沿移动距离为 8 厘米左右, 铀的 Rf 值为 0.97, 可以完全同 Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Pr, Ce, Th, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Se, Te, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, 等元素分离。

以上两种展开剂对铀均具有特异性, 在展开过程中铀成一窄带与溶剂前沿一起移动。

在进行纸上色层分离时, 氯离子的存在将增大其它金属离子, 特别是铁、汞、钍等的比移值, 从而干扰铀的分离, 应予避免。

四、试样分析

大气中的铀用滤膜式采样, 滤膜采样面积为 45mm, 采样速度为每分钟 10 升。采样后将载有尘粒的滤纸用 10% 碳酸钠溶液润湿, 放在 20 毫升高纯氧化铝坩埚中, 在电炉上灰化后, 于 900℃ 熔融, 形成一粒熔珠。

岩石及土壤均准确称样 10.00 毫克, 放在直径为 40mm 的表面皿内, 用一根直径为 0.3—0.5mm 的铂金丝, 借助玻璃吹管在酒精灯上做一个碳酸钠小珠 (直径约为 5mm),

烧红、蘸上试样，再借助吹管使之熔融，待试样熔入小珠后，再蘸上试样，吹熔，这样反复进行，直至全部试样均熔入碳酸钠小珠为止。

将上述试样的碳酸钠熔珠放在盛有 8 滴 6N 硝酸的微量烧杯中，隔石棉铁丝网微火加热，使其全部溶解，溶解后小心蒸发溶液至干，然后用一滴蒸馏水溶解残渣。

在图一所示的色层滤纸上，分几次将全部试样溶液点滴在一点，每张滤纸可以点滴上 10 个试样或标准溶液的斑点。干后卷成圆筒，用回形针别上，置于盛有 30 毫升展开剂的展开器中进行上行展开，待溶剂前沿上升至离原点 8 厘米处（约需 15 分钟）取出滤纸，在空气中干燥。

将滤纸上半部逐条剪下，置于保温至 95℃ 的环炉上，用 0.05M 盐酸将铀全部洗至环段。当铀含量大于 0.1 微克时直接用亚铁氰化钾显色测定。铀含量小于 0.1 微克时则需用倍增反应放大 1—3 次后再比色测定。

标准系列用 0, 2, 4, 6, 8, 10 格 0.1mgU/ml 的标准铀溶液（不放大）或 0.005 mgU/mg 标准铀溶液（经放大），按试样分析手续色层展开后再制备环段。

结 果 和 讨 论

1. 用亚铁氰化钾直接显色测定时，铀的测定范围为 0.1—1 微克，采用倍增反应时，铀的测定范围为 0.005—0.1 微克。检出限量为 0.003 微克。

2. 将未知液按不同体积作成三个环，用排列比较法进行测定，结果列于表二。

铀 的 测 定 表 2

加入量 μg	测 得 量* (μg)	
	直 接 显 色	倍 增 显 色
0.4	0.39 ± 0.02	
0.5	0.51 ± 0.02	
0.6	0.58 ± 0.03	
0.008		0.0082 ± 0.0009
0.02		0.019 ± 0.005
0.05		0.053 ± 0.006

* 按三环计算的 5 次平均值

3. 在进行倍增反应时，滤纸上的微量杂质，特别是铁、铜和锌对结果影响很大。应特别注意纸的纯净，必要时需经净化处理后使用。

4. 在进行倍增反应时，每次洗涤必须干净，否则将呈现灰色背景；又因滤纸强度较差，放大次数最好不要超过三次。