

铀矿选冶外排废水 分析方法汇编

《废水分析方法》编写组

原子能出版社

前 言

为了适应原子能事业的发展，满足放射性三废处理的需要，我们采用了分光光度法、容量法、比色法、原子吸收分光光度法、电化学分析法、放射化学分析法及气相色谱法，对铀矿选冶外排废水进行了分析研究，以便使排放的废水符合国家“工业三废排放试行标准”，从而使环境得到良好保护。为了便于交流，互相学习，将我们的研究成果编辑成《铀矿选冶外排废水分析方法汇编》出版，供大家参考。

本汇编选入了铀矿选冶外排废水分析资料 53 篇。所介绍的分析方法中，有些经受了实际样品的考验，适用于排放废水的分析；有些尚处于实验室考验阶段，有待于进一步研究。

由于我们水平有限，汇编中不妥之处，请批评指正。

编 者

1976 年 4 月

目 录

第一部分 分光光度法

铬天青 S-溴代十六烷基三甲胺分光光度法测定铀·····	(2)
三烷基氧磷萃取偶氮氯膦Ⅲ分光光度法测定铀·····	(5)
三烷基氧磷萃取 Br-PADAP 分光光度法测定铀·····	(7)
铀试剂Ⅲ分光光度法测定钍·····	(11)
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚的氯仿溶液萃取分光光度法测定锰·····	(13)
高锰酸钾分光光度法测定锰·····	(16)
(Br-PADAP)-正己酸分光光度法测定铅·····	(18)
AgDDC-三乙胺-氯仿分光光度法测定砷·····	(21)
吹气萃取光度法测定有机汞和无机汞的总量·····	(25)
二苯碳酰二肼分光光度法测定总铬·····	(29)
离子交换分离双硫脲萃取分光光度法测定镉·····	(32)
邻菲绕啉分光光度法测定铁·····	(36)
铬天青 S 分光光度法测定铝·····	(38)
4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚分光光度法测定锌·····	(40)
硫氰酸盐分光光度法测定钼·····	(44)
PAR-zeph-钒三元络合物分光光度法测定钒·····	(46)
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法测定镍·····	(49)
茜素羧络合剂-铜-氟三元络合物分光光度法测定氟·····	(52)
硫氰化汞间接分光光度法测定氯·····	(57)
比浊法测定硫酸根·····	(60)
硅钼蓝分光光度法测定硅·····	(62)
磷钼蓝分光光度法测定磷·····	(64)
分光光度法测定微量伯、仲、叔胺和季铵·····	(67)

废水中 D_2 EDPA 和三烷基氧磷总量的测定	(70)
红外分光光度法测定废水中的总有机物	(73)

第二部分 容 量 法

EDTA络合滴定钙、镁	(78)
高锰废水中钙和镁的络合滴定	(81)
碱度的测定	(86)
总盐量的测定	(88)

第三部分 比 色 法

直接纳氏比色法测定铵	(92)
蒸馏-纳氏比色法测定铵	(95)

第四部分 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法测定锰和钴	(100)
原子吸收分光光度法测定总铬	(102)
原子吸收分光光度法测定钙、镁	(105)
冷原子吸收分光光度法测定汞	(108)
萃取-长光程原子吸收分光光度法测定镍、铅、镉	(112)

第五部分 电 化 学 分 析 法

铅离子选择性电极法测定硫酸根	(118)
氟离子选择性电极法测定氟	(121)
氯离子选择性电极法测定氯	(123)
硝酸根离子选择性电极法测定硝酸根	(126)
示波极谱法测定铀	(129)
示波极谱法测定锰	(132)
示差示波极谱法联合测定镍、锌	(135)
汞膜玻璃碳电极阳极溶出伏安法测定铅、铜	(137)

导数极谱法测定铅	(140)
示波极谱法测定镉、铜	(142)
高碘酸钾催化法测定硒	(146)

第六部分 放射化学分析法

射气法测定 ^{226}Ra	(150)
质谱同位素稀释法测定铀	(152)
废水中 ^{210}Po 的测定	(157)
废水中 ^{228}Ra 的测定	(160)

第七部分 气相色谱法

气相色谱法测定废水中的微量煤油	(166)
气相色谱法测定废水中的混合仲醇	(168)

第一部分

分光光度法

铬天青 S-溴代十六烷基三甲胺 分光光度法测定铀

在 $\text{pH}=4.5-5.4$ 的吡啶缓冲溶液中, 以 1,2-环己烷二胺四乙酸(简称 CyDTA) 和三乙醇胺作掩蔽剂, 在铬天青 S-溴代十六烷基三甲胺(简称 CTMAB)存在下, 铀(VI)与铬天青 S(简称 GAS)形成蓝色络合物, 借此进行分光光度测定。

本方法测定范围为 $0.05-5$ 毫克/升; 精密度优于 $\pm 10\%$; 回收率为 $90-107\%$ 。

仪器与试剂

仪器

72 型分光光度计。

试剂

(1) 铀标准溶液: 称取光谱纯的 U_3O_8 0.2948 克, 溶于少量王水中, 蒸发至近干, 用水溶解, 转移至 250 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液每毫升含 1 毫克铀。

取上述溶液 1 毫升, 加浓硝酸 6 毫升, 用水稀释至 1 升, 此溶液每毫升含 1 微克铀。

(2) 0.025% GAS 溶液: 称取 0.025 克 GAS, 加水溶解并稀释至 100 毫升。

(3) 0.1% CTMAB 溶液: 称取 0.2 克 CTMAB, 加 20 毫升甲醇溶解, 用水稀释至 200 毫升。

(4) 吡啶-硝酸缓冲溶液 ($\text{pH}=4.8-5.0$): 将 54% (体积) 吡啶和 3.8 N 硝酸溶液按等体积混合均匀。

(5) 36% 三乙醇胺: 量取 72 毫升三乙醇胺, 以水稀释至 150 毫升, 用硝酸和氢氧化钠溶液调至 $\text{pH}=5$ 。放置过夜后再调至 $\text{pH}=5$, 用水稀释至 200 毫升。

(6) 2% GyDTA 溶液: 称取 8 克 GyDTA 于 200 毫升水中, 滴加 20% 氢氧化钠至 GyDTA 刚溶解为止, 用 1:1 醋酸和 2 N NaOH 溶液调至 $\text{pH}=5$, 再用水稀释至 400 毫升。

(7) 混合显色剂: 量取 100 毫升 0.025% GAS 溶液和 200 毫升 0.1% GTMAB 溶液, 混合均匀。

(8) 混合掩蔽剂: 量取 200 毫升 36% 三乙醇胺 ($\text{pH}=5$) 和 400 毫升 2% GyDTA 溶液, 混合均匀。

(9) 总混合溶液: 将等体积的吡啶-硝酸缓冲溶液和混合掩蔽剂混合均匀。

操作步骤

1. 标准曲线的绘制

准确移取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 微克铀的标准溶液于一系列 10 毫升容量瓶中, 加入 1.5 毫升总混合溶液和 1.5 毫升混合显色剂, 用水稀释至刻度, 摇匀。用 3 厘米液槽 (垫高约 1 厘米), 在 610 毫微米波长处以试剂空白作参比溶液测定其吸光度。

2. 样品分析

移取 1—6 毫升水样于 10 毫升容量瓶中, 其余步骤同标准曲线的绘制。

样品的铀浓度 C (毫克/升) 由下式求出:

$$C(\text{毫克/升}) = \frac{\gamma}{V}$$

式中, γ ——在标准曲线上查得的铀量(微克);

V ——取样量(毫升)。

注 意 事 项

(1) 本方法只适用于较简单体系的废水。样品中含 0.5 毫克以上的铝和 0.05 毫克以上的氟对测定有干扰, 1 微克的铍对测定有严重干扰。

(2) 试剂空白较高, 需准确加入混合显色剂, 否则带来误差。

(3) 总混合溶液和混合掩蔽剂的放置时间不宜过长, 最好不超过一个月, 否则影响结果。

(4) 对含碳酸盐的样品和 $\text{pH} < 1.5$ (或 $\text{pH} > 8$) 的样品, 需蒸干后再进行测定, 否则由于 pH 的变化影响结果。

(5) 加入混合显色剂后不要摇动, 以免产生泡沫, 在稀释至刻度时准确性受影响。

(6) 混合显色剂如有固体析出, 则用温水加热。

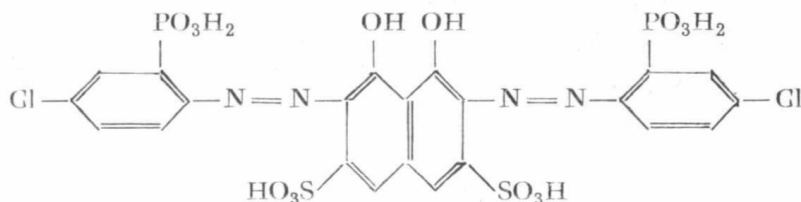
(7) 铀标准溶液的 pH 要调至 1.5 左右。

(8) 若取样量为 10 毫升, 蒸干后, 测定下限为 0.05 毫克/升, 取样量再大, 盐分过高会影响测定。

三烷基氧磷萃取偶氮氯磷Ⅲ 分光光度法测定铀

在酸性介质中，以三烷基氧磷* (简称 TRPO)-环己烷萃取富集铀后，用氟化钠作掩蔽剂，在异丙醇体系中以偶氮氯磷Ⅲ显色进行测定。

偶氮氯磷Ⅲ的结构式如下：



铀与偶氮氯磷Ⅲ形成分子比为 1:1 的络合物。

本方法测定范围为 0.03—5 毫克/升；精密度优于 $\pm 10\%$ ；回收率为 94—105%。

仪器与试剂

仪器

72 型分光光度计。

试剂

* 这里指碳原子数为 6 至 8 的磷类萃取剂的混合物。下同。

(1) 铀标准溶液：称取光谱纯的 U_3O_8 0.2948 克，用 5 毫升王水溶解，转移至 250 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 1 毫克铀。用此溶液稀释配制每毫升含 1 微克铀的标准溶液。

(2) 4% NaF 溶液：将 NaF 加热溶解，过滤后备用。

(3) 4% TRPO-环己烷溶液：量取 40 毫升 TRPO，用环己烷溶解后，稀释至 1 升。

(4) 盐酸-异丙醇混合溶液：往 40 毫升水中加入 40 毫升浓盐酸和 420 毫升异丙醇，混合均匀。

(5) 0.015% 偶氮氯膦Ⅲ溶液：称取 0.075 克偶氮氯膦Ⅲ，用水溶解后，加入浓盐酸 1 毫升，稀释至 500 毫升。

(6) 2 N 盐酸。

(7) 异丙醇。

操作步骤

1. 工作曲线的绘制

准确移取 0、1、2、3、4、5 微克铀的标准溶液于一系列 50 毫升分液漏斗中，加 5 毫升浓盐酸，稀释至 30 毫升（控制盐酸浓度为 2 N），然后加入 0.5 毫升 4% NaF 溶液，1 毫升 TRPO-环己烷，萃取 2 分钟，待分层后弃去水相。以 15 毫升 2 N 盐酸洗一次，弃去水相。然后用滤纸吸干分液漏斗颈壁的水，有机相接到 10 毫升容量瓶中。加 2 至 3 滴 4% NaF 溶液，5 毫升盐酸-异丙醇混合液，摇匀，加入 0.5 毫升 0.015% 偶氮氯膦Ⅲ，以异丙醇稀释至刻度，摇匀。用 2 厘米液槽，在 665 毫微米波长处以试剂空白作参比溶液测定其吸光度。

2. 样品分析

移取 1—20 毫升水样（取样量大时，可加热浓缩）于 50 毫升分液漏斗中，加入 5 毫升浓盐酸，用水稀释至 30 毫升（控制 2*N* 盐酸酸度），以下步骤同工作曲线的绘制。

样品中铀浓度 C (毫克/升)按下式计算：

$$C(\text{毫克/升}) = \frac{\gamma}{V}$$

式中， γ ——在工作曲线上查得的铀量(微克)；

V ——取样量(毫升)。

注 意 事 项

(1) 当样品中含铁、钒较高时，在加入盐酸后溶液则呈黄色。此时可加少量(20—50 毫克)抗坏血酸还原，使其不被 TRPO-环己烷萃取。

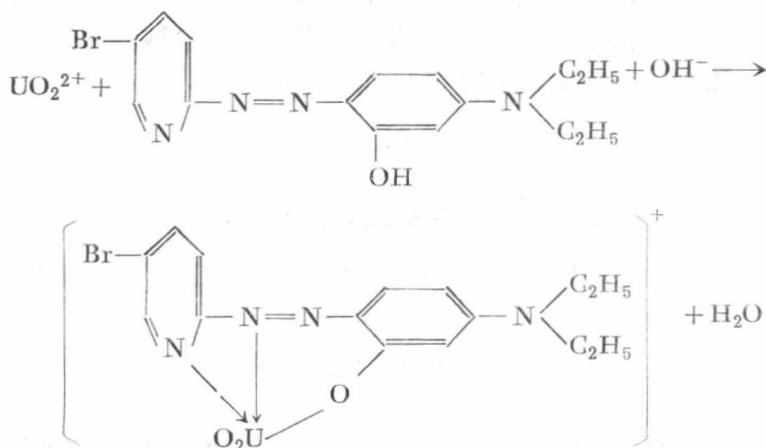
(2) 容量瓶洗好后应倒放，以免因引入过多水分而使测定时溶液混浊。

三烷基氧膦萃取 Br-PADAP 分

光光度法测定铀

在酸性介质中，铀(VI)与三烷基氧膦(简称 TRPO)形成的络合物被环己烷萃取，以达到富集和分离杂质的目的。有机相中的铀再用混合络合剂反萃取。当 $\text{pH}=7.8$ 时，在水-丙酮混合介质中，铀与〔2-(5-溴代-2-吡啶偶氮)-5-

二乙基氨基苯酚](简称 Br-PADAP)形成桔红色的络合物,借此进行铀的分光光度测定。其反应如下:



本方法测定范围为 0.03—5 毫克/升; 精密度优于 $\pm 10\%$; 回收率为 94—108%。

仪器与试剂

仪器

72 型分光光度计。

试剂

(1) 铀标准溶液: 称取光谱纯的 U_3O_8 0.2948 克, 用 5 毫升王水溶解, 转移至 250 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 1 毫克铀。

用此溶液稀释配制每毫升含 1 微克铀的标准溶液。

(2) 4% TRPO-环己烷溶液: 量取 40 毫升 TRPO, 用环己烷溶解后, 稀释至 1 升。

(3) 0.025% Br-PADAP 乙醇溶液：称取 0.25 克 Br-PADAP，用无水乙醇溶解，并稀释至 1 升。

(4) 4% NaF 溶液。

(5) 5% 1,2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)溶液：称取 25 克 CyDTA，加水 400 毫升左右，渐渐加入固体氢氧化钠使 CyDTA 刚溶解为止，然后用 1N HCl 和 10% NH_4OH 调至 pH 为 7.8 左右，再用水稀释至 500 毫升。

(6) 混合络合剂溶液：量取 100 毫升 5% CyDTA 和 50 毫升 4% NaF 溶液，混合，稀释至 500 毫升，摇匀。

(7) 缓冲溶液：量取 180 毫升三乙醇胺于 600 毫升水中，用盐酸中和并调 pH 为 7.8，用水稀释至 1 升。

(8) 1 M 硝酸溶液：二级。

(9) 丙酮：二级。

操作步骤

1. 工作曲线的绘制

准确移取 0、1、2、3、4、5 微克的铀标准溶液于一系列 50 毫升分液漏斗中，加入 2 毫升浓硝酸，用水稀释至 30 毫升左右（控制硝酸浓度约为 1 M），加入 1.0 毫升 4% TRPO-环己烷溶液，萃取 2 分钟，分层后弃去水相。再加入 5 毫升混合络合剂溶液反萃取 2 分钟，分层后水相接至 10 毫升容量瓶中。加一滴 1% 酚酞，以 1:1 氢氧化铵调至红色出现，再用 1 N 盐酸调至无色，加入 1 毫升缓冲溶液，1 毫升 0.025% Br-PADAP 溶液，用丙酮稀释至刻度，摇匀。放置 15 分钟后，用 2 厘米液槽，在 572 毫微米波长处以试剂空白作参比溶液测定其吸光度。

2. 样品分析

量取 1—20 毫升水样于分液漏斗中,加入 2 毫升浓硝酸,用水稀释至 30 毫升左右,(控制酸度约为 1 M),加 1.5 毫升 4% TRPO-环己烷,萃取 2 分钟,以下步骤同工作曲线的绘制。

样品中铀浓度 C (毫克/升)按下式计算:

$$C \text{ (毫克/升)} = \frac{\gamma}{V}$$

式中, γ ——由工作曲线查得的铀量(微克);

V ——取样量(毫升)。

注 意 事 项

(1) 当用 4% TRPO-环己烷萃取分离 20 微克铀时,样品中含 100 毫克钍、20 毫克锆、100 毫克锰(II)、150 毫克铁(III)、40 毫克铝、70 毫克钙、1 毫克钴、500 毫克磷酸根和 50 毫克碳酸根对测定无影响。

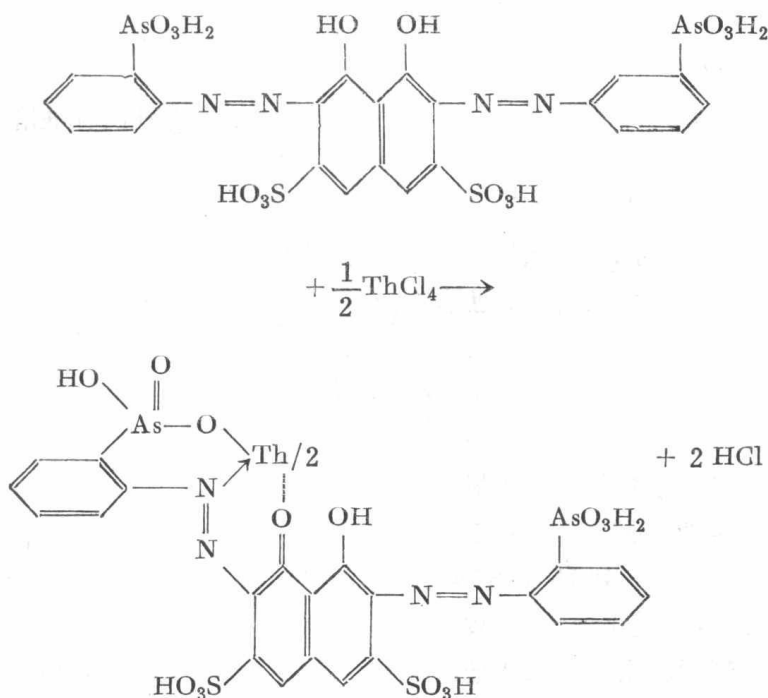
(2) 接收反萃取液时,注意避免夹带有机相,否则溶液混浊,影响测定。

(3) 当室温在 15—30°C 时, 10 分钟显色完全。室温在 10°C 时放置 40 分钟才能显色完全。

(4) TRPO-环己烷废液经处理可返回使用,其处理方法如下:用 5% 碳酸钠萃取洗涤 TRPO-环己烷废液 2 分钟,分层后弃去水相,再用 1.5 M 硝酸萃取 2 分钟,分层后弃去水相,有机相再用蒸馏水洗涤两次,即可使用(有机相:水相均为 1:1)。

钍试剂Ⅲ分光光度法测定钍

在强酸介质中，钍与钍试剂Ⅲ形成稳定的绿色络合物，用草酸作掩蔽剂，可直接分光光度测定废水中的钍。其反应如下：



本方法测定范围为 0.05—5 毫克/升；精密度优于 $\pm 5\%$ ；回收率为 90—98%。

仪器与试剂

仪器

72 型分光光度计。

试剂

(1) 钍标准溶液：称取 1.1379 克一级二氧化钍，用 20 毫升浓硝酸和 1—2 滴 1:19 氢氟酸，在电炉上加热溶解，硝酸蒸干后，不断补加，直到二氧化钍完全溶解。将溶液转移至 1000 毫升容量瓶中，用水稀释到刻度。此溶液每毫升含 1 毫克钍。

由此溶液相应稀释配制每毫升含有 1.0 微克钍的标准溶液。

(2) 8 N 盐酸溶液。

(3) 8% 草酸溶液。

(4) 0.03% 钍试剂Ⅲ溶液。

操作步骤

(1) 标准曲线的绘制

准确移取含有 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 微克钍的标准溶液于一系列 25 毫升容量瓶中，依次加入 12 毫升 8 N 盐酸溶液，1 毫升 8% 草酸，1 毫升 0.03% 钍试剂Ⅲ，用水稀释至刻度。用 3 厘米液槽，在 655 毫微米波长处以试剂空白作参比溶液测定其吸光度。

(2) 样品分析

移取 1—10 毫升水样于 25 毫升容量瓶中，加入 12 毫升