

文章编号:1673-0062(2016)03-0088-04

光催化共振荧光法测定水中痕量铀

李节康,伍 翩,李贵荣*,唐 律,向 艳

(南华大学 公共卫生学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:在磷酸介质中, UO_2^{2+} 能催化过氧化氢氧化曙红 Y(EY),导致体系的共振荧光强度降低,据此建立了光催化共振荧光法检测水中痕量铀的新方法.实验发现,曙红 Y 最大的共振荧光波长 530 nm.实验中发现,共振荧光降低值 ΔF 与铀(VI)浓度在 0.4~15.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,可以应用标准曲线法测定环境样品中的铀.RSD 小于 2.77%,加标回收率为 95%~103.8%.测定环境水样中铀(VI),结果良好.

关键词:光催化;曙红 Y;共振荧光法;铀(VI)

中图分类号:O657 文献标识码:B

Determination of Trace Uranium by Light-catalytic Resonance Fluorescence Spectrometry

LI Jie-kang, WU Pian, LI Gui-rong*, TANG Lv, XIANG Yan

(School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A novel light-catalytic resonance fluorescence method was proposed for the determination of trace Uranium(VI) based on the fact that Uranium can catalyze hydrogen peroxide oxidizing Eosin Y(EY) in phosphoric acid medium, resulting in decreasing of the resonance fluorescence intensity of EY. It was found that the maximum resonance fluorescence wavelength of EY was 530 nm. There is a good linear relationship between the reduced intensity value of resonance fluorescence and Uranium(VI) concentration in the concentration range of 0.4~1.5 $\mu\text{g/L}$ under optimal conditions. This method is quick and simple with a little interference. It can be applied to the determination of trace Uranium(VI) and aqueous samples of environment with satisfactory results. The RSD was less than 2.77% and the recovery rate was 95%~103.8%.

key words: light-catalysis; Eosin Y; resonance fluorescence; Uranium(VI)

收稿日期:2016-03-28

基金项目:湖南省科技计划基金资助项目(2015SK20112);湖南省教育厅科研基金资助项目(14A123)

作者简介:李节康(1991-),男,湖南郴州人,南华大学公共卫生学院硕士研究生.主要研究方向:卫生检验新方法新技术.*通讯作者.

铀在空气中容易被氧化,在矿石中一般以 UO_2^{2+} 、 $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ 存在.铀大都存在土壤^[1]、岩石、地下水等,即空气、动植物、饮用水等均含微量的铀^[2].铀是最重要的核燃料^[3],具有微弱放射性^[4].

目前,研究测定铀的方法主要包含:分光光度法^[5]干扰大,准确度相对不高;固相萃取光度法^[6]进口固相萃取小柱的成本较高;流动注射光度法^[7-8]基层实验室不便于推广;荧光光度法^[9-10]分析的体系有限,应用范围较窄.ICP-MS^[11]分析成本高、仪器昂贵.相对上述方法,催化动力学法选择性好,灵敏度高,仪器使用简单,受到广大分析者的关注^[12],但用于铀的测定研究很少.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

AB204-S 电子分析天平;F-4500 荧光分光光度计;SHHW.21 型-电热恒温水浴箱;硝酸铀酰(南华大学核六所实验室);磷酸(天津欧博凯化工);曙红 Y(国药集团化学试剂);实验所用试剂为分析纯;用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

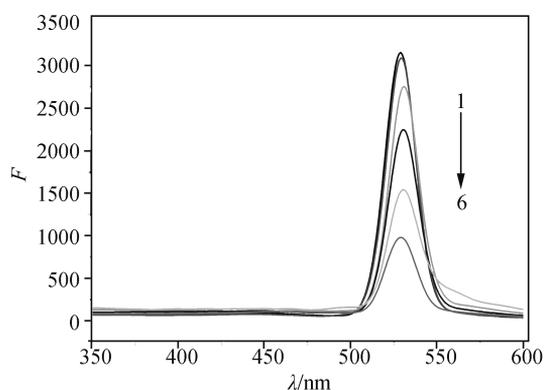
取 2 支 10 mL 比色管,加入 1.0×10^{-4} mol/L EY 溶液 0.8 mL,0.005 mol/L 磷酸溶液 1.5 mL,1 mol/L H_2O_2 溶液 0.2 mL,另一支作为试剂空白,加入一定量的铀酰标液或样品溶液,用蒸馏水定容,摇匀,光催化 25 min.在 350~600 nm 范围内同步扫描得荧光光谱.测定非催化体系荧光强度 F_0 、催化体系的荧光强度 F ,计算荧光强度改变值 $\Delta F = F_0 - F$.

2 结果与讨论

2.1 共振荧光光谱

图 1 为体系在 350 nm~600 nm 范围内进行同步荧光扫描得到的荧光光谱.由曲线 1 知,EY 溶液在 500 nm~560 nm 范围内具有强的共振荧光,最大共振荧光波长为 530 nm,共振荧光发射峰尖且对称^[13],因此本实验选择 530 nm 作为测定波长;当加入 UO_2^{2+} 时(曲线 2),体系荧光值几乎没有发生变化,表明单独的铀酰离子对 EY 的荧光改变值影响不大;当加入 H_2O_2 溶液时(曲线 3),EY 的荧光值略有下降,表明在酸性介质中, H_2O_2 能氧化 EY,使其荧光值降低,由于反应过程较慢,所以荧光值变化较小.由曲线 4~6 可知,当在 EY 溶液中同时加入 H_2O_2 和 UO_2^{2+} 时,溶液共振荧光减弱,表明 UO_2^{2+} 对 H_2O_2 氧化 EY 具有催化作用.特定条件下, ΔF 与铀酰浓度 c

在一定范围内线性相关,由此建立一种新的检测铀的光催化动力学共振荧光法.



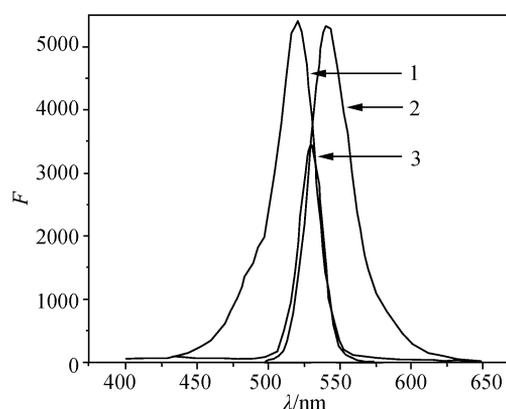
1.EY+ H_3PO_4 ;2.Eosin-Y+ H_3PO_4 + UO_2^{2+} ;
3.EY+ H_3PO_4 + H_2O_2 ;4~6.Eosin-Y+ H_3PO_4 + H_2O_2 +
 UO_2^{2+} (5 ug/L,10 ug/L,15 ug/L)

图 1 曙红 Y 的荧光光谱

Fig.1 The fluorescence spectra of EY

2.2 共振荧光光谱特点

在优化的实验条件下,测定体系的发射光谱和荧光光谱(图 2).EY 的最大激发波长位于 517 nm,最大发射波长位于 540 nm.Stokes 位移较小^[14],激发光谱和发射光谱相互重叠多,且最大重叠在 530 nm 处.正对应 EY 的共振荧光光谱发射峰,产生的共振荧光最强.



1.激发光谱;2.发射光谱;3.共振荧光光谱

图 2 EY 的荧光光谱

Fig.2 The fluorescence spectra of EY

2.3 实验条件的优化

2.3.1 反应介质、用量的影响

实验研究了硫酸,醋酸,磷酸三者对反应体系的影响,结果表明在磷酸介质中,体系 ΔF 值变化

最大,且磷酸溶液能在测定体系中与 NaOH 形成缓冲对,调节测定体系的 pH,因此本实验选用磷酸溶液作为反应介质.对磷酸用量进行优化,结果如图 3 所示.当磷酸浓度为 0.005 mol/L,用量在 0.5~1.5 mL 时, ΔF 显著增高,在 1.5~4.0 mL 时, ΔF 逐渐下降.因此本实验选择用磷酸量为 1.5 mL.

2.3.2 H_2O_2 及 EY 用量的影响

本实验研究了 1 mol/L H_2O_2 ,用量在 0.05~0.7 mL 之间对体系的荧光强度的影响(如图 4).随 H_2O_2 量的增加, ΔF 逐渐增大,当体积增加到 0.2 mL 时, ΔF 值达到最大;当 H_2O_2 体积大于 0.2 mL, ΔF 值逐渐下降,可能是由于 H_2O_2 既是 $\cdot OH$ 自由基的生成剂,又是清除剂,当 H_2O_2 加入量过高时,抑制了 $\cdot OH$ 的生成,所以当高于 0.2 mL 的 H_2O_2 溶液时,效果反而降低,故实验选

用 0.2 mL H_2O_2 溶液.同时探讨 10^{-4} mol/L EY 用量在 0.4~1.8 mL 对体系荧光强度的影响(如图 4),当 EY 用量为 0.8 mL 时, ΔF 最大.因此,本实验选用 EY 的用量为 0.8 mL.

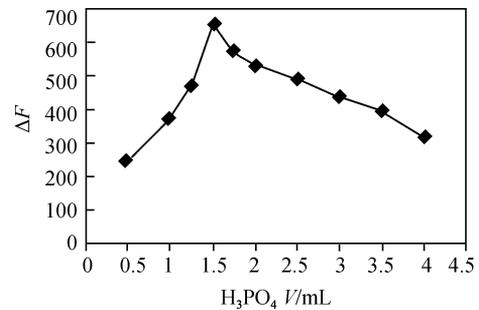


图 3 磷酸用量对 ΔF 的影响

Fig.3 Effect of phosphoric acid on the ΔF

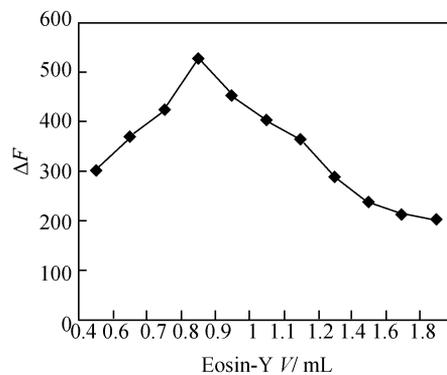
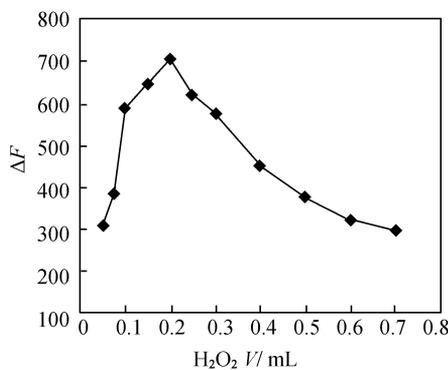


图 4 H_2O_2 及 曙红 Y 用量对 ΔF 的影响

Fig.4 The effect of the H_2O_2 and Eosin-Y dosage on the ΔF

2.3.3 光催化时间的影响

本实验探讨了 5~60 min 光照时间对实验的影响(如图 5).实验发现:在 10~25 min 内, ΔF 随光照时间的延长而逐渐变大;超过 25 min 后, ΔF 开始降低,并随着时间的延长 ΔF 趋于稳定,因此本实验选用 25 min 作为实验的反应时间.

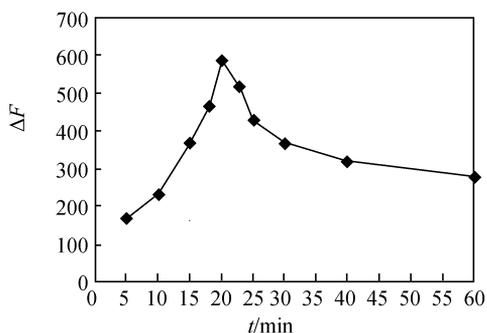


图 5 光催化时间对 ΔF 的影响

Fig.5 The effect of Photocatalytic time on ΔF

2.4 共存物质的影响

在 1.5 mL 0.005 mol/L 磷酸溶液,0.8 mL 1.0×10^{-4} mol/L EY 溶液,100 $\mu\text{g/L}$ 1 mL 的 UO_2^{2+} 标液,0.2 mL 1 mol/L H_2O_2 条件下进行干扰实验,根据水中实际的离子对铀酰的影响,控制其相对标准偏差在 $\pm 5\%$ 以内,1 000 倍 Cl^- 、 SO_4^{2-} ,500 倍 NO_3^- 、 Ba^{2+} ,50 倍 Na^+ 、 Hg^{2+} 、 F^- 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} ,40 倍 I^- ,30 倍 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} ,5 倍 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 不干扰实验测定.

2.5 标准曲线、检出限

在最佳条件下,加入不同量的 100 $\mu\text{g/L}$ 标液,测定其荧光值 ΔF .共振荧光强度降低值 ΔF 与铀(VI)浓度在 0.4~15.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系(图 6),回归方程为 $\Delta F = 69.497c (\mu\text{g/L}) + 328.36$, $r = 0.9912$.按实验方法对空白液 11 次测定,根据标准偏差 3 倍除以斜率 ($3Sd/K$) 计算得到检出限为 0.45 $\mu\text{g/L}$.分别对含有铀酰浓度为

2.0 ug/L(低浓度)、5.0 ug/L(中浓度)和8.0 ug/L(高浓度)进行11次平行实验,相对标准偏差分别为1.74%、1.10%和2.77%。

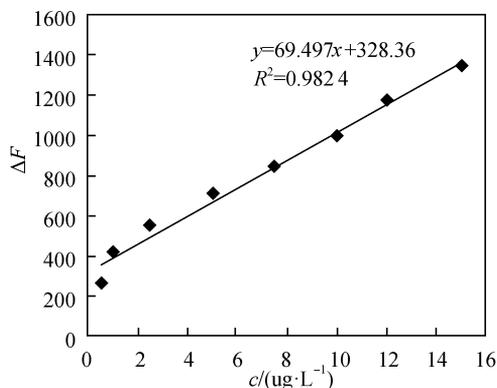


图6 标准曲线

Fig.6 The calibration curve

3 水样分析及回收率测定

3.1 水样处理

本实验采集湘江河水,学校池塘水.经煮沸,离心过滤后储存于试剂瓶中备用.按照实验方法进行测定,并进行加标回收试验.

3.2 水样中铀酰含量测定及回收率实验

按本文所探究的实验方法,分析了2份经过处理水样(一份来自于学校正门附近的荷花池塘,一份在有铀矿附近的下游河道100 m处),分别对每份样品进行6次平行测定.分别移取不同体积的已预处理水样于10 mL比色管中,加入铀酰标准溶液进行回收试验.实验结果如表1.

表1 水样测定及回收率试验结果(n=6)

Table 1 The determination results of samples and recovery experiment (n=6)

水样	测定均值 /(ug·L ⁻¹)	加标量 /(100 ug·L ⁻¹)	总测定值 /(ug·L ⁻¹)	RSD /%	回收 率/%
池塘水	未检出	0.4	0.41	2.42	102.5
池塘水	未检出	0.8	0.83	2.13	103.8
河水	0.16	0.4	0.54	1.86	95
河水	0.21	0.8	0.98	1.97	96.3

4 结论

在酸性条件下, UO_2^{2+} 能催化过氧化氢氧化荧光物质曙红 Y, 导致体系的共振荧光强度降低. ΔF 与铀(VI)在一定浓度范围内具有较好的线性关系.

参考文献:

- [1] 杨海友, 邹晓颖, 刘丽萍, 等. ICP-MS 技术测定贫铀在土壤中的含量及分布[J]. 辐射防护, 2008, 28(5): 292-295, 300.
- [2] Daniel E, Crean F R, Livens M C, et al. Microanalytical X-ray imaging of depleted uranium speciation in environmentally aged munitions residues[J]. Environmental science & technology, 2014, 48(3): 1467-1474.
- [3] Liu X H, Wei F X, Xu C Y, et al. Characteristics and classification of solid radioactive waste from the front-end of the uranium fuel cycle[J]. Health physics, 2015, 109(3): 183-186.
- [4] 赵志远, 杜楠, 肖锡林, 等. 光化学还原偶合沉淀反应无线磁弹性传感器法测定铀(VI)[J]. 应用化工, 2011, 40(4): 714-717.
- [5] Dadfarnia S, Shabani A M, Shakerian F, et al. Combination of solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for separation/preconcentration of ultra trace amounts of uranium prior to its fiber optic-linear array spectrophotometry determination[J]. Journal of hazardous materials, 2013, 263: 670-676.
- [6] 杜浪, 李玉香, 马雪, 等. 偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 68-71.
- [7] 邓昌爱. 流动注射分光光度法测定煤灰中的微量铀[J]. 光谱实验室, 2011, 28(4): 2107-2110.
- [8] Shahida S, Ali A, Khan M H, et al. Flow injection online spectrophotometric determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with nalidixic acid[J]. Environmental monitoring and assessment, 2013, 185(2): 1613-1626.
- [9] Oguma K, Suzuki T, Saito K. Determination of uranium in seawater by flow-injection preconcentration on dodecyl-amidoxime-impregnated resin and spectrophotometric detection[J]. Talanta, 2011, 84(5): 1209-1214.
- [10] 经辉. X 射线荧光光谱法同时测定矿石中铀和钍[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 34-40.
- [11] 粟永阳, 李志明, 周国庆, 等. ICP-MS 在线定量分析气溶胶粒子的技术研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(4): 436-439.
- [12] Gürkan R, Emektaş C. Micellar sensitized catalytic kinetic spectrophotometry for highly accurate and reproducible determination of V(IV) and V(V)[J]. Rare Metals, 2014, 33(4): 466-478.
- [13] 易艳妮. 几种氟喹诺酮类药物残留和亚硝酸根的检测新方法研究与应用[D]. 衡阳: 南华大学, 2012.
- [14] 周玉珍. 甲醛及苯酚和苯胺卫生检验新方法研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2012.