

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.07.010

分光光度法测定铀的影响因素分析

田航¹, 刘省勇², 梅子航³, 廖云³, 王孟¹, 陈国星²

(1. 南华大学核科学与技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 大亚湾核电运营管理有限公司, 广东 深圳 518124; 3. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:显色剂偶氮胂Ⅲ与铀酰离子(UO_2^{2+})的络合作用是建立分光光度法测定铀的理论基础, 测试过程中的 pH 值、酸介质、温度、干扰离子等是影响其精确性的主要因素。文章研究了上述因素对偶氮胂Ⅲ-分光光度法测定铀的影响。结果发现: pH 值对偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度的影响非常明显, pH=2.5 时吸光度最高, 可达 0.59, 而当 pH=1.0 或 pH=5.0 时其吸光度仅为 0.09; HCl、 HNO_3 、 H_2SO_4 均适宜作为介质用于分光光度法测试铀质量浓度, 且 pH 值最佳范围为 2.0~3.0; 由于温度升高增加了 UO_2^{2+} 的水解能力, 使其与偶氮胂Ⅲ形成络合物的能力减弱, 从而导致测定的吸光度会有所下降, 因此同批次实验应在相同环境和温度下进行; EDTA 螯合剂能有效抑制各种二价、三价金属离子对测试的干扰, 而四价的 Th^{4+} 在较低酸度下易水解, 因此通过调节 pH 值可规避其对铀测试的影响。测试结果表明, 在优化条件下偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度与铀质量浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.999\ 1$), 表观摩尔吸光系数为 $5.45\times 10^4\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, 表明该条件下通过分光光度法可对铀进行精确定量分析。

关键词:铀; 分光光度法; 偶氮胂Ⅲ; 影响因素; 测定

中图分类号: X824

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2026)07-0929-05

Analysis on influencing factors for determination of uranium by spectrophotometry

TIAN Hang¹, LIU Shengyong², MEI Zihang³, LIAO Yun³, WANG Meng¹, CHEN Guoxing²

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Daya Bay Nuclear Power Operations and Management Co., Ltd., Shenzhen 518124, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: The complex interaction between arsenazo Ⅲ chromogenic agent and uranyl ion (UO_2^{2+}) is the theoretical basis for the determination of uranium by spectrophotometry. The pH value, acid medium, temperature and interfering ions during the testing process are the main factors affecting its accuracy. The effects of these factors on the determination of uranium by arsenazo Ⅲ-spectrophotometry were studied. The results showed that the effect of pH value on the absorbance of arsenazo Ⅲ- UO_2^{2+} solution at the wavelength of 652 nm was very obvious. At pH 2.5, the absorbance value reached a maximum of 0.59, whereas at pH 1.0 or 5.0, it was only 0.09. HCl, HNO_3 , and H_2SO_4 are suitable media for spectrophotometric determination of uranium content, with the optimal pH range being 2.0~3.0. Due to the increased hydrolysis capacity of UO_2^{2+} with the increase of temperature, its ability to form complex with arsenazo Ⅲ is weakened, resulting in a decrease in the measured absorbance value. Therefore, the same batch of experiments should be carried out under the same environment and temperature. EDTA chelating agent can effectively inhibit the interference of various

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-02-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12005095); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ30487)和大学生研究性学习与创新性实验计划资助项目(S202210555140; S202310555260; S202310555170)

作者简介: 田航(1997—), 男, 山东日照人, 南华大学硕士生;

王孟(1979—), 男, 山西运城人, 博士, 南华大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: wmeng020321@163.com.

bivalent and trivalent metal ions on the test, and the tetravalent Th^{4+} can be easily hydrolyzed under low acidity, so its influence on uranium test can be avoided by adjusting the pH value. Under optimized conditions, the absorbance of arsenazo III- UO_2^{2+} solution at 652 nm showed a good linear relationship with the concentration of uranium ($R^2=0.999\ 1$), and the apparent molar absorbance coefficient was $5.45 \times 10^4\ \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, indicating that uranium could be accurately quantified by spectrophotometry under these conditions.

Key words: uranium; spectrophotometry; arsenazo III; influencing factor; determination

随着我国核能事业的快速发展,铀作为一种主要核燃料,在开采、加工和使用过程中会产生大量的含铀废水,对自然生态环境造成极大污染^[1-3]。此外,含铀废水主要是流动性的六价铀酰离子(UO_2^{2+}),由于其毒性高、放射性强、不易生物降解,在生物链中不断积累会对人体健康造成不可逆转的危害^[4-6]。因此,建立快速、准确的铀检测与分析方法,对保护人类健康和维护生态环境具有重要的意义。

目前,对于微量铀测定方法主要有分光光度法、荧光法、电感耦合等离子体质谱法、放射性分析法等^[7-10],各方法对微量铀的质量检出限分别为 10^{-7} 、 10^{-10} 、 10^{-11} 、 $10^{-11}\ \text{g}$ 。尽管荧光法、电感耦合等离子体质谱法、放射性分析法具有检测速度快、检出限低、高灵敏度等优点,但存在设备昂贵、分析步骤繁琐、检测成本较高等缺点^[11-13]。相比而言,通过测定被测物质在特定波长处吸光度而建立定量分析的分光光度法具有设备简单、操作简便、灵敏度高、选择性好等优点^[14],因此,分光光度法是环境放射化学实验中最常用于检测铀系和镭系元素的方法^[15]。

偶氮胂 III 是一种强酸性指示剂,在酸性环境中,能与 UO_2^{2+} 迅速反应生成蓝色络合物,如图 1 所示。这是分光光度法测定微量铀的理论基础^[16-18]。

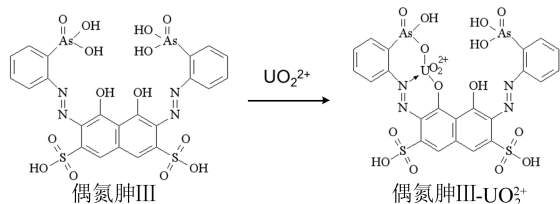


图 1 偶氮胂 III 与 UO_2^{2+} 的络合作用

尽管有关偶氮胂 III-分光光度法测定铀的方法已有研究,实验方法也较为完善,但在探究影响测量结果的相关因素和应用条件方面却鲜有报道。本文选择偶氮胂 III 为显色剂,研究体系 pH

值、酸介质、温度、干扰离子等因素对分光光度法测试偶氮胂 III- UO_2^{2+} 溶液吸光度及其稳定性的影响规律,以提高分光光度法测定铀质量浓度的准确性和灵敏性。

1 实验部分

1.1 实验原料

偶氮胂 III、浓盐酸(HCl)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓硝酸(HNO_3)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)均为分析纯,均购于上海麦克林生化科技有限公司; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (核纯级)由中核二七二铀业有限责任公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 铀待测溶液的配制

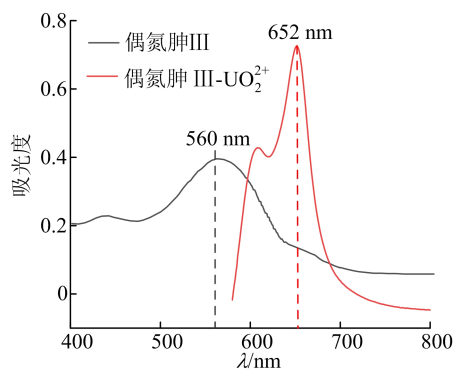
用移液枪移取 $50\ \text{mg/L}$ 铀标准溶液($\leq 1\ \text{mL}$)至 $10\ \text{mL}$ 容量瓶中,再分别加入 $1\ \text{mL}$ $1\ \text{g/L}$ 的 EDTA 溶液和 $2\ \text{mL}$ $500\ \text{mg/L}$ 的偶氮胂 III 溶液,用去离子水稀释定容成待测溶液,用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值。

1.2.2 分光光度法测定铀质量浓度

将不同质量浓度的铀待测溶液倒入比色皿中,采用德国 Cary 3500 紫外-可见分光光度计测试吸收光谱,扫描波长为 $200 \sim 800\ \text{nm}$,利用特定波长处最大吸光度以及 Lambert-Beer 定律测定铀的质量浓度。

2 结果与讨论

以 HCl 为介质,在 $\text{pH}=2.5$ 、 $t=25\ ^\circ\text{C}$ 条件下进行偶氮胂 III 与偶氮胂 III- UO_2^{2+} 溶液的紫外-可见分光光谱分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知:偶氮胂 III 溶液在波长 $560\ \text{nm}$ 处具有最大的吸光度;而当加入 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 后形成的偶氮胂 III- UO_2^{2+} 络合溶液的最大吸光度波长在 $652\ \text{nm}$ 处,有效地避开了显色剂偶氮胂 III 对测试结果的影响。因此,实验选择 $652\ \text{nm}$ 波长处的吸光度用于测定铀质量浓度,以提高测试的选择性和准确性。

图2 偶氮胂Ⅲ与偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液的紫外-可见分光光谱图

pH 值是影响分光光度法测试精确性的最主要因素。HCl 介质中不同 pH 值下偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液(铀质量浓度为 3.5 mg/L)的紫外-可见吸收光谱图如图 3a 所示,可以看出,pH 值对偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液吸光度的影响非常显著。pH=2.5 时,在 652 nm 波长处吸光度最高,可达 0.59;当 pH 值为 1.0 或 5.0 时其吸光度仅为 0.09。

偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度随 pH 值的变化如图 3b 所示。

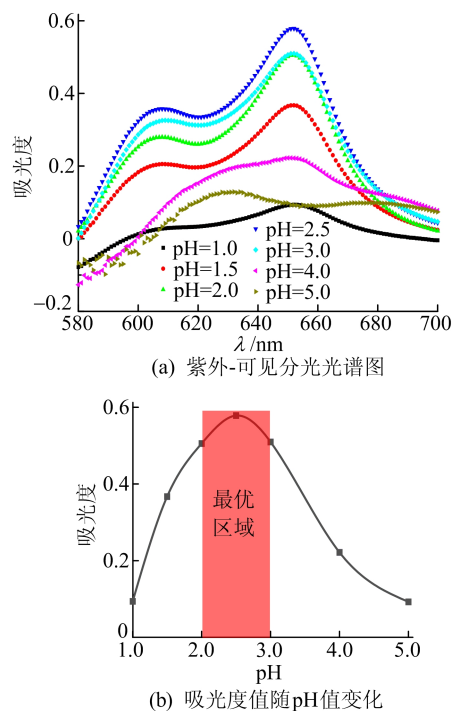
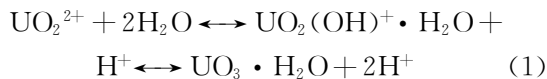


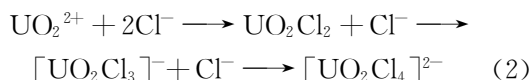
图3 pH 值对铀测试的影响

由图 3b 可知,在 pH 值为 1.0~5.0 时,偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液吸光度呈现出先增大后减小的趋势。pH 值为 2.0~3.0 时,偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液具有较强的吸光度;而当 pH>3.0 时,随着 pH 值的增大,吸光度开始呈现明显下降趋势;当 pH=5.0 时,在 652 nm 处的吸光度降低至 0.09,

这可能是由于在较低酸度下 UO_2^{2+} 易发生水解,难以与偶氮胂Ⅲ形成络合物。pH>3.0 水解反应式为:



当 pH<2.0 时,随着 pH 值的减小,吸光度也呈现明显下降趋势,这可能是由于 UO_2^{2+} 与酸根离子生成了络阴离子结构,而不利于 UO_2^{2+} 与偶氮胂Ⅲ形成稳定络合物。pH<2.0 络合反应式为:



在 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 为 3.5 mg/L、 $t=25^\circ\text{C}$ 条件下, HNO_3 介质和 H_2SO_4 介质中偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液吸光度的紫外-可见吸收光谱图如图 4 所示。

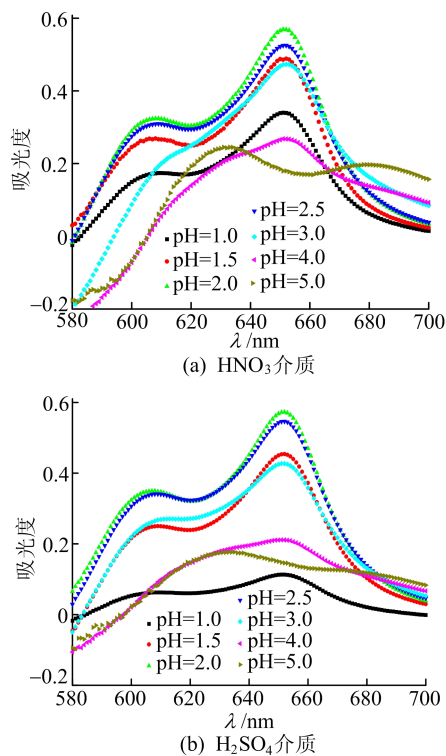


图4 酸介质对铀测试的影响

由图 4 可知,不管是 HNO_3 介质还是 H_2SO_4 介质,在不同 pH 值时偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度呈现出与 HCl 介质相似的变化趋势。在 pH 值为 2.0~3.0 时,吸光度达到最大值,且相对稳定;而当 pH<2.0 或 pH>3.0 时,吸光度显著降低。显然,HCl、 HNO_3 、 H_2SO_4 均适宜作为介质用于分光光度法测试铀的质量浓度,且最佳 pH 值范围为 2.0~3.0。

目前,有关温度对分光光度法测试吸光度的

影响研究较少, Cary 3500 紫外-可见分光光度计具有调节测试体系温度的功能。以 HCl 介质, 在 pH 值为 2.5、 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 为 3.5 mg/L 条件下, 偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液的吸光度在 15~40 °C 温度范围内的变化规律如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着温度的升高, 吸光度从 15 °C 时的 0.62 降至 40 °C 时的 0.58, 仅有约 7% 的变化, 这可能是由于温度升高增加了 UO_2^{2+} 的水解能力, 使其与偶氮胂Ⅲ形成络合物的能力减弱, 导致测定的吸光度会有所下降。故实验中同批次的对比实验应在相同的温度下进行。

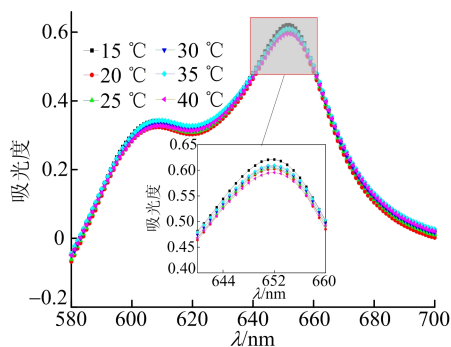


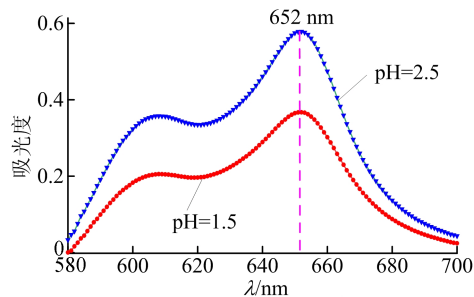
图 5 温度对铀测试的影响

偶氮胂Ⅲ除能与铀形成络合物外, 还可与钙、铜、锌、铁、钡、钍等不同价位金属离子络合而影响分光光度法对铀的测试。由于 EDTA 对二价、三价金属离子具有很强的螯合能力, 实验中加入 EDTA 使这些低价干扰离子形成稳定的可溶性络合物, 可有效避免其对测试的影响, 如图 6 所示。

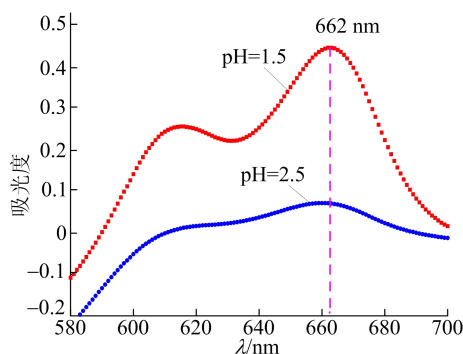
从图 6 可以看出, 对于高价干扰离子 (如 Th^{4+}) 的影响, 尽管偶氮胂Ⅲ- Th^{4+} 溶液在 662 nm 波长处有最大吸光度, 偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 处有最大吸光度, 但 pH=2.5 时偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 吸光度 (0.59) 远大于偶氮胂Ⅲ- Th^{4+} 吸光度 (0.08), 而在 pH=1.5 时偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 吸光度 (0.37) 则小于偶氮胂Ⅲ- Th^{4+} 吸光度 (0.45), 这主要是由于 Th^{4+} 在较低的酸度 (pH=2.5) 下比 UO_2^{2+} 更易于水解。因此, 实验可通过调节待测溶液酸度来规避高价金属离子对测试的干扰。

为确定分光光度法测定铀质量浓度的精确性, 在 pH=2.5 的 HCl 介质下, 分别测试 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 mg/L 铀标准溶液的吸光度, 实验结果如图 7a 所示, 可以看出, 随着铀溶液质量浓度的增加, 偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度显著增加。根据吸光度与铀质量浓度的对应关系绘制校准曲线, 如图 7b 所示, 其线性回归方程为

$y=0.2017x-0.0051$, 线性相关系数为 $R^2=0.9991$ 。根据 Lambert-Beer 计算得表观摩尔吸光系数为 $5.45 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 表明该条件下通过分光光度法可对铀进行精确定量分析。

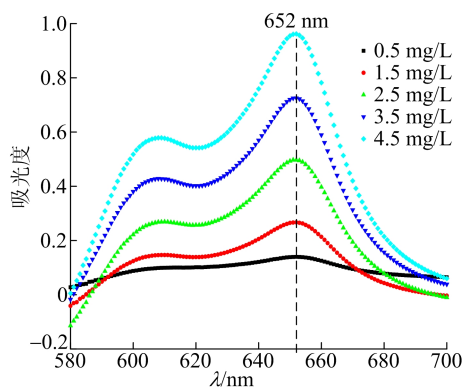


(a) 偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+}

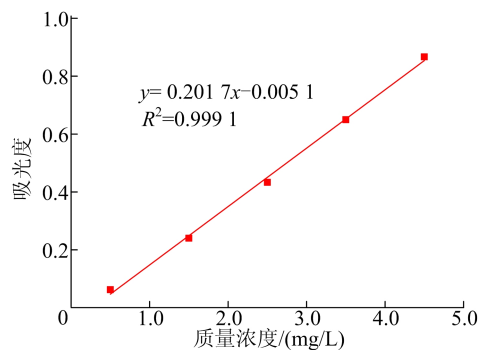


(b) 偶氮胂Ⅲ- Th^{4+}

图 6 干扰离子对铀测试的影响



(a) 紫外-可见吸收光谱图



(b) 吸光度与质量浓度的关系

图 7 铀质量浓度对测试结果的影响

3 结 论

本文通过系统研究 pH 值、酸介质、温度、干扰离子等因素对分光光度法测试铀的影响规律,得出以下结论:

1) pH 值对偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度的影响非常明显, pH=2.5 时吸光度最高,可达 0.59,而当 pH=1.0 或 pH=5.0 时其吸光度仅为 0.09。

2) HCl、 HNO_3 、 H_2SO_4 均适宜作为介质用于分光光度法测试铀质量浓度,且 pH 值最佳范围为 2.0~3.0。

3) 氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度随温度的升高有一定的下降,主要是由于温度升高增加了 UO_2^{2+} 的水解能力,使其与偶氮胂Ⅲ形成络合物的能力减弱。

4) 四价 Th^{4+} 在低酸度下易水解而难形成偶氮胂Ⅲ- Th^{4+} 络合溶液,因此可通过调节 pH 值规避其对铀测试的影响。

5) 在优化的测试条件下,偶氮胂Ⅲ- UO_2^{2+} 溶液在 652 nm 波长处吸光度与铀质量浓度呈现良好的线性关系($R^2=0.999\ 1$),表观摩尔吸光系数为 $5.45\times 10^4\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$,表明该条件下通过分光光度法可对铀进行精确定量分析。

【参 考 文 献】

- [1] 宋艳,牛玉清,宿延涛,等. 未来海水提铀的前景规划与展望[J]. 核化学与放射化学,2022,44(3):229-232.
- [2] Abhisha M R, Steven V, Michelle K, et al. Uranium: an overview of physicochemical properties, exposure assessment methodologies, and health effects of environmental and occupational exposure[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2022, 45(5): 1183-1200.
- [3] Khaustova N, Tikhomirova Y, Korost S, et al. The study of uranium accumulation in marine bottom sediments; effect of redox conditions at the time of sedimentation[J]. Geosciences, 2021, 11(8): 332.
- [4] 郑孝俊,梁静静. 城市饮用水放射性污染风险评估[J]. 水利水电快报, 2010, 31(8): 9-13.
- [5] 汪向伟,梁漫春,吴飞,等. 水中铀的分析方法研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 1-8.
- [6] Armando F, Clara G, Daniela F, et al. Depleted uranium and human health [J]. Current Medicinal Chemistry, 2018,

25(1):49-64.

- [7] 武宝利,战景明,杨凯,等. 铀的分析方法研究进展[J]. 冶金分析, 2021, 41(1): 47-54.
- [8] Mortada W I, Kenawy I M M, El-Gamal G G, et al. A micro mixed micelle-mediated preconcentration procedure for spectrophotometric determination of uranium in real and synthetic samples[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 313(1): 69-77.
- [9] Garg N, Rastogi L, Bera S, et al. Arsenazo Ⅲ functionalized gold nanoparticles; SPR based optical sensor for determination of uranyl ions (UO_2^{2+}) in groundwater[J]. Green Analytical Chemistry, 2022, 3: 100032.
- [10] Sadargaski L R, Andrews H B. Simultaneous quantification of uranium (Ⅵ), samarium, nitric acid, and temperature with combined ensemble learning, laser fluorescence, and Raman scattering for real-time monitoring[J]. Analyst, 2022, 147(18): 4014-4025.
- [11] 张晓燕,关宁昕,张桂芬,等. 电感耦合等离子体质谱法测定空气中铀含量的不确定度评定[J]. 化学分析计量 2022, 31(4): 98-101.
- [12] 薛晨怡,刘林佳,王婷,等. 荧光法检测重金属铅离子的研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(7): 1039-1051.
- [13] Liang Y, He Y. Arsenazo Ⅲ-functionalized gold nanoparticles for photometric determination of uranyl ion[J]. Microchim Acta, 2016, 183(1): 407-413.
- [14] Oguma K, Suzuki T, Saito K. Determination of uranium in seawater by flow-injection preconcentration on dodecylamidoxime-impregnated resin and spectrophotometric detection[J]. Talanta, 2011, 84(5): 1209-1214.
- [15] Hamed M M, Aglan R F. Simple and sensitive method for the determination of trace amounts of thorium using a benzoquinone derivative[J]. Nuclear Science Techniques, 2019, 30(5): 22-31.
- [16] Kuznetsov V V, Zemyatova S V, Kornev K A. Automated determination of uranium (Ⅵ) in seawater using on-line preconcentration by coprecipitation[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2014, 69(2): 105-110.
- [17] Al-Hobaib A S, Al-Suhybani A A. Removal of uranyl ions from aqueous solutions using barium titanate[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(1): 559-567.
- [18] Mukhopadhyay C, Dhamodharan K, Sharma P K, et al. Spectrophotometric analysis of uranium concentration at trace level in PuO_2 product[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, 331(1): 179-186.

(责任编辑 闫杏丽)