

示波极谱测定 30%TBP-煤油中的铀(VI)含量

欧阳荣添 安镜如 刘明章 李蓉华 廖家儒

关键词 示波极谱测定, 铀(VI), TBP-煤油。

非水溶剂中的铀的极谱测定常是反萃到水溶液中而后进行的, 直接在有机相中进行测定的文献不多。Fisher 等人提出以冰醋酸-LiClO₄ 为介质, 直接测定 TBP-异丁醚中的铀^[1]; 以 C₂H₅OH-LiClO₄ 为介质, 直接测定 TOPO-环己烷和甲基异丁基酮中的铀^[2,3]。本岛健次等人提出以 C₂H₅OH-LiClO₄^[4], C₂H₅OH-H₂SO₄^[5], 50% 0.1 M HCl-50% 丙酮^[6] 为介质, 直接测定 TBP-煤油中的铀。

直接测定法具有操作简便, 精密度高, 特别适用于带有强放射性的样品。因此, 宜于用来分析热铀后处理工艺中 TBP-煤油里的铀(VI)含量。

在示波极谱仪上, 铀(VI)在 HNO₃ 介质中能给出很好的还原波, 峰电位约 -0.25 V (相对于饱和甘汞电极, 下同)。热铀后处理萃取工艺中多为 HNO₃ 体系。因此, 进行了以 HNO₃-C₂H₅OH 为介质, 直接测定 TBP-煤油中大量铀(VI)的试验工作。研究结果证明, 只要 HNO₃ 和 C₂H₅OH 的浓度选择适当, 它们是示波极谱测定 30% TBP-煤油中大量铀(VI)的一个很好的介质, 峰电位与 HNO₃ 的相近, 也是 -0.25 V 左右。

实 验 部 分

一、试 剂

有机相标准铀(VI)。用硝酸铀酰(分析纯)配制 100 ml 铀的水溶液, 硝酸浓度为 1 N, 铀含量约为 250 mg/ml, 以等体积 30% TBP-煤油萃取, 分层, 取有机相待用。有机相中铀浓度的标定如下: 准确移取 0.5 ml 溶液, 置于 5 ml 萃取管内, 用 1 ml 水反洗 3 次, 合并水相, 以容量法标定之。最后用 30% TBP-煤油稀释成有机相标准铀(VI)系列。

水相标准铀(VI)。上述萃取铀后留下的水相, 以容量法标定铀含量, 然后用它稀释成标准铀(VI)系列。

2.5 N HNO₃-60% C₂H₅OH 溶液。在 100 ml 烧杯中, 分别加入 17 ml 浓 HNO₃ 和 23 ml 水, 搅匀。然后在 150 ml 烧杯中加入 60 ml C₂H₅OH, 在搅拌下, 慢慢加入上面配好的 HNO₃, 搅匀后转入 100 ml 容量瓶, 用水稀释到刻度即可。

硝酸, 分析纯; 乙醇(C₂H₅OH), 分析纯; 30% TBP-煤油; 高纯氮气, 北京氧气厂生产。

二、仪 器

A-1660 差示阴极射线示波极谱仪, 英国南方分析仪器公司生产, 使用单电解池操作, 恒温 25 ± 0.2°C。

三、操作步骤

准确吸取 0.1 ml 有机相, 置于 10 ml 烧杯中, 加入 4 ml 2.5 N HNO₃-60% C₂H₅OH 溶液, 通氮气 5 min。气流速度不能太快, 以免溶液飞溅造成污染和损失, 影响分析结果。将溶液转入电解池, 再通氮气 5 min, 然后进行极谱测定。扫描电压为 0—-0.5 V。

四、结果和讨论

1. C₂H₅OH 浓度的影响 由于铀(VI)在 1 N HNO₃ 中给出很好的极谱峰, 所以, 开始时用 1 N HNO₃-50% C₂H₅OH 作介质进行试验。结果得到一个很好的极谱峰(见图 1 a), 形状与 HNO₃ 介质一样, 峰电位也是 -0.25 V 左右, 但峰高不稳定, 重现性也差。将 HNO₃ 改为 0.5 N 或 C₂H₅OH 改为 60%, 都不能使结果得到改善。

考虑到文献报道的 C₂H₅OH 浓度多为 50%, 因此, 暂时固定 C₂H₅OH 浓度为 50%, 粗略地作了 HNO₃ 浓度的影响。发现 HNO₃ 浓度在 2—3 N 之间, 峰高稳定, 重现性好。于是, 选择 HNO₃ 浓度为 2.5 N, 作 C₂H₅OH 浓度影响试验。结果见表 1。

表 1 C₂H₅OH 浓度的影响

C ₂ H ₅ OH, %	峰 高	图 形
40		图形很乱
50	4.26	图形好, 峰高稳定
60	4.22	图形好(见图 1a), 峰高很稳定
70	4.23	图形好(见图 1a), 峰高很稳定
80		图形变坏(见图 1b))

表 1 的结果表明, C₂H₅OH 浓度在 50—70% 内变化, 峰高基本不变。因此, 选用 60% 为宜。

2. HNO₃ 浓度的影响 在 60% C₂H₅OH 条件下, HNO₃ 浓度的影响如图 2 所示。HNO₃ 浓度小于 1.5 N 时, 浓度变化对峰高影响很大。HNO₃ 浓度在 2—3 N 之间变化, 峰高变化较小。HNO₃ 浓度大于 4 N 以后, 图形就变坏了(见图 1 b)。这一现象与 2.5 N HNO₃-80% C₂H₅OH 观察到的一样。HNO₃ 或 C₂H₅OH 浓度增大后, 会引起它们之间的化学反应发生。图形变坏, 很可能就是由于反应产物造成的。所以, HNO₃ 浓度选用 2.5 N 为宜。

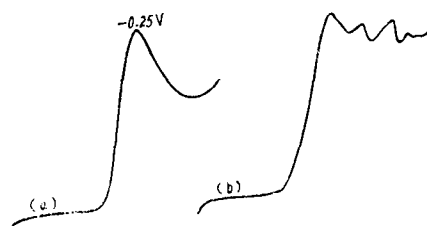


图 1 铀(VI)的极谱峰

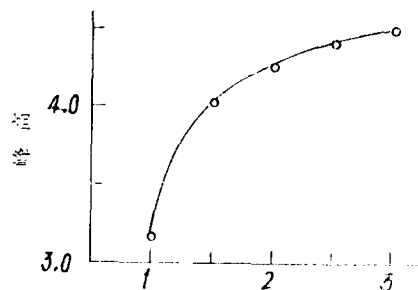


图 2 硝酸的影响

3. 标准曲线(即工作曲线) 根据样品的含铀量, 试验了含量为 50—130 mg 铀/ml 30% TBP-煤油范围内的铀量与峰高的关系。结果见图 3。图中的曲线表明, 在 2.5 N HNO₃-60% C₂H₅OH 介质中, 当 TBP-煤油中铀(VI)含量在 50—130 mg/ml 时, 铀量与峰高呈线性关系, 可用于直接测定 30% TBP-煤油中大量铀(VI)。

4. 杂质影响 根据实际情况, 试验了 Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pu(IV) 对测定铀(VI) 的影响。结果列于表 2。表内数据表明, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pu(IV) 都不干扰测定。

表 2 杂质的影响

杂 名 称	质 加入形式	加入量, μg	铀(VI)量, mg		误差, %
			加 入	测 出	
Cr ³⁺	硝酸盐	50	9.0	8.9	-1
Fe ³⁺		50	9.0	8.9	-1
Mn ²⁺		50	9.0	8.9	-1
Ni ²⁺		50	9.0	9.0	0
Pu(IV)		20	9.0	9.0	0
混 合		*		9.0	8.9

* Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ 各 50 μg。

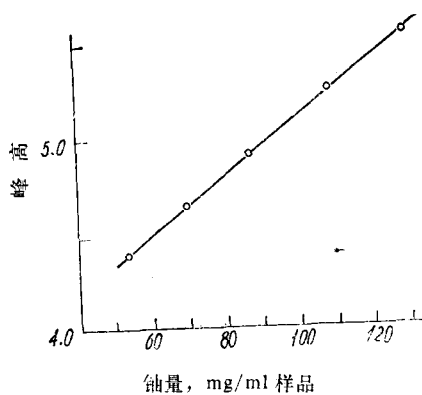
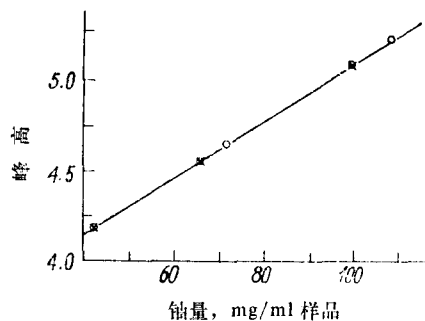


图 3 标准曲线

图 4 水相和有机相标准铀的比较
×——水溶液; ○——有机溶液。

5. 水相标准铀(VI)与有机相标准铀(VI)的比较 为方便操作, 试图用铀的标准水溶液代替标准 TBP-煤油溶液。试验了用不同浓度的水相和有机相标准铀(VI) 作标准曲线。结果如图 4 所示。由图可知, 作标准曲线时, 可用铀(VI) 的标准水溶液代替铀(VI) 的标准 TBP-煤油溶液。

用水溶液作标准时, 除了加 0.1 ml 标准铀(VI) 外, 还要加 0.1 ml 30% TBP-煤油, 而介质加 3.9 ml 就可以了。

6. TBP-煤油的影响 不同量的 30% TBP-煤油对峰高的影响见图 5。随着 TBP-煤油量的增加, 峰高下降。因此, 取样量最好固定在 0.1 ml。

7. 温度影响 峰高的温度影响如图 6 所示。在 20—30°C 之间, 峰高的温度系数为 1.8%。

为保证分析结果的可靠性, 测量时, 溶液的温度变化应控制在 0.2°C 以内。

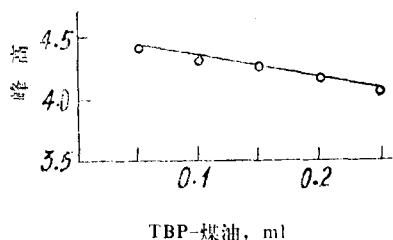


图 5 TBP-煤油的影响

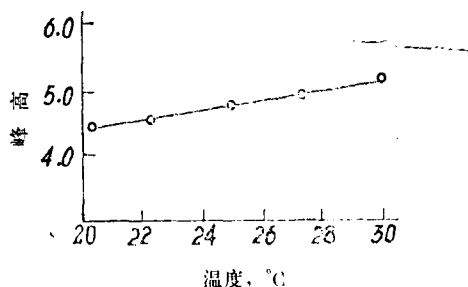


图 6 温度影响

五、样品分析

操作详见操作步骤一节。测得峰高后，即可由标准曲线查出铀(VI)含量。实际样品分析结果及精密度见表 3。

表 3 样品分析及精密度

样品编号	分析结果, mg/ml		平均值, mg/ml	精密度, %
1	78.4	80.0	79.3	0.9
	80.0	78.8		
	78.8	79.7		
2	79.8	79.7	79.1	0.8
	79.9	78.8		
	78.8	78.4		

本方法与容量法分析实际样品的结果比较见表 4。

表 4 样品分析结果比较

方法	极谱法, mg/ml	容量法, mg/ml
极谱法, mg/ml	88.6	71.7
容量法, mg/ml	89.6	71.1

经过大量实际样品分析证明，本方法操作简便，快速，结果可靠，并为工艺研究提供了大量分析数据。

结 论

1. 2.5 N HNO₃-60% C₂H₅OH 是分析 30% TBP-煤油中大量铀(VI)的较好的介质。铀(VI)在该介质中给出很好的极谱峰，峰电位约 -0.25 V，峰高易于测量。取样量为 0.1 ml。可用来分析每 ml 含铀(VI) 50—130 mg 的 30% TBP-煤油。Cr³⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Pu(IV)不干扰。

2. HNO₃ 和 C₂H₅OH 的浓度变化，对峰高影响较小，可不必严加控制。峰高的温度系数为 1.8%。测量时温度应控制在 0.2°C 内变化。30% TBP-煤油的量对峰高有影响，最好固定在 0.1 ml。

3. 作标准曲线时，可用铀(VI)的标准水溶液代替铀(VI)的标准 30% TBP-煤油溶液，

但需外加 0.1 ml 30% TBP-煤油。

4. 本方法操作简便, 快速。用本方法分析过大量的热铀后处理工艺中 30% TBP-煤油样品, 精密度为 1%, 分析结果与容量法所得相符。

参加本工作的还有贾瑞和, 李爱英两同志。

参 考 文 献

- [1] D. J. Fisher, *Anal. Chem.*, **28**, 1285(1956).
 [2] W. L. Belew, D. J. Fisher, *Microchem. J.*, **10**, 301(1966).
 [3] 村田寿典, 日本化学杂志, **81**, 1404(1960).
 [4] 村田寿典, 日本化学杂志, **81**, 1408(1960).
 [5] 本岛健次, 分析化学(日), **12**, 358(1963).
 [6] P. Mechelyneck, 第二次日内瓦会议文集, 28 卷, 579 页(英文版), 1958.

(编辑部收到日期: 1981 年 1 月 19 日)

季铵盐萃取分离镅、钷

张 力 争 汪 瑞 珍

关键词 季铵盐, 萃取, Am, Cm 分离。

一、引 言

镅、钷分离是超铀元素化学中的难题之一。将 Am 氧化到五价然后分离的方法只能用于工艺粗分离, 且操作繁杂。目前常用的 α 羟基丁酸阳离子交换法, 分离因子仅为 1.5。甲醇-硝酸阴离子交换法, 分离因子也只有 2.4。

近年一些文章报道了用胺类萃取法或萃取色层法分离 Am、Cm^[1-4], 优点是胺类萃取剂耐辐照、分离因子也高。Horwitz 等^[1] 研究了用季铵盐从含盐析剂的硝酸中萃取三价 Am、Cm, 分配系数较高, 分离因子为 2.8。阿贡实验室用季铵盐萃取和萃取色层法, 从 ²⁴¹AmO₂ 靶中得到 20—30 Ci 高纯 ²⁴²Cm。Николаев^[5] 在进行铵萃时加入络合剂 DTPA, 组成“推拉”体系^[8], Am、Cm 分离因子可达 3.5—5.0。

本文研究了硝酸甲基三烷基铵(以下简称 N₂₆₃)萃取 Am、Cm 的分配系数, 分离因子及若干影响因素; 研究了在模拟工艺条件下某些阳离子的影响, 实验中加入络合剂 DTPA 以改善分离; 推荐了两元素的分离条件, 并测定了常见裂片元素的分配系数。

二、实 验 部 分

1. 试剂 季铵(N₂₆₃), 上海有机所实验产品, 化学式为 R₃CH₃NCl, 分子量约 450, 使用前按文献[4]方法转化为硝酸盐; DTPA(二乙撑三胺五乙酸), 三级; 放射性示踪剂均为本所生产。

2. 实验方法 在 25 ± 0.5°C 下, 用预平衡过的有机相和等体积水相在萃取管中振荡不