

离子交换法分离/分光光度法测定 四氟化铀中的微量钍

吴王锁 陈励权 岳廷盛

(兰州大学现代物理系, 730000)

张燕春 欧兵

(兰州核燃料厂, 732850)

采用硝酸-过氧化氢溶解 UF_4 , 离子交换法分离去除干扰元素, 分光光度法测定样品中的微量钍。在 10 mL 试样中, 钍含量在 0—1.0 μg 范围内符合比尔定律, 相对标准偏差小于 4.5%, 样品重加回收率为 96.7%—103%。

关键词 离子交换 分光光度法 四氟化铀 微量钍

有关四氟化铀中微量钍的测定方面的文献报道所见尚少。铀中微量钍的测定通常需采用溶剂萃取^[1-2]、离子交换^[3]等分离方法预先除去干扰元素。离子交换法可一次性除去大量杂质, 将微量钍分离富集, 又不致造成铀的沾污, 操作较为简便。分光光度法测定钍具有较高灵敏度, 可供选择的显色剂亦多, 分析仪器为常规仪器。

本工作旨在研究在大量氟存在下, 用阴离子交换树脂选择性吸附微量钍, 用盐酸解吸后, 以偶氮胂Ⅲ作显色剂, 进行钍的分光光度分析, 以便测定四氟化铀中的微量钍。

1 实验部分

1.1 试剂

1) 钍标准溶液

准确称取分析纯 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.2380 g, 溶解于去离子水中, 转入 100 mL 容量瓶中定容。从中定量取样, 用 $\rho(\text{HNO}_3) = 1$ 硝酸溶液配制成含钍量为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硝酸溶液。另取 1 份用 $\rho(\text{HCl}) = 1$ 盐酸溶液配制成含钍量为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的盐酸溶液。

2) 质量分数为 0.1% 的偶氮胂Ⅲ(分析纯)水溶液。

3) 四氟化铀和硝酸铀酰均为分析纯。

4) 硝酸铝溶液

称取 100 g 分析纯 $U(NO_3)_4 \cdot 9H_2O$ 溶于 $\varphi(HNO_3) = 1$ 的硝酸溶液中,并用该硝酸溶液稀释于 500 mL 容量瓶中定容。

5) 201 × 7 强碱性阴离子交换树脂,上海树脂厂产,粒度 230—169 μm , 转为 NO_3^- 型装柱。

1.2 仪器

721 型分光光度计,上海分析仪器厂产;离子交换柱,用 5 mL 滴定管代用;聚四氟乙烯溶解器,自制。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的溶解与预处理 称取 400 mg 四氟化铀于聚四氟乙烯溶样器中,加入 4 mL $\varphi(HNO_3) = 1$ 的硝酸溶液,于电热板上加热,滴加约 25 mL 30% H_2O_2 使其完全溶解,蒸至近干时加入 2 mL 浓 HNO_3 冒烟驱氟,蒸至近干,再加入 2 mL 浓 HNO_3 蒸至呈油状体后取下溶样器,此时,四氟化铀已转化为硝酸铀酰,接着加入 5 mL 硝酸铝溶液使之全部溶解。

1.3.2 样品的分离与测定 在 5 mL 交换柱中装入已预处理过的树脂 4 mL。用 $\varphi(HNO_3) = 1$ 的硝酸溶液平衡后,将试样上柱吸附,以 100 mL $\varphi(HNO_3) = 1$ 硝酸溶液淋洗去除铀及其它杂质,流速为 0.50 mL/min。再用 12 mL $\varphi(HCl) = 1$ 盐酸溶液洗脱钍,流速为 0.3 mL/min。弃去初始洗脱液 1 mL,其余收集在 50 mL 烧杯中。蒸干,用 2 mL $\varphi(HCl) = 1$ 冒烟蒸干 2 次,并用 $\varphi(HCl) = 1$ 的溶液溶解残渣后,转入 10 mL 容量瓶中,加偶氮胂 III 0.15 mL,用 $\varphi(HCl) = 1$ 盐酸溶液稀释定容。以试剂空白为参比,用 3 cm 比色皿于 660 nm 处测量吸光度,用标准曲线计算钍含量。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解实验

(1) 溶样器皿比较 称取 400 mg 四氟化铀于不同器皿中,加入等量 HNO_3 , 并滴加同样量的 30% H_2O_2 , 在 2 kW、170 V 电热板上加热溶解。溶样实验结果列于表 1。

表 1 不同器皿中的样品溶解情况

Table 1 Dissolution of samples in different containers

溶样器皿	硝酸加入量 ¹⁾ /mL	30% H_2O_2 加入量/mL	溶样时间/min	溶解情况
铂坩埚	4	2	25	仅溶解约 1/3
玻璃烧杯	4	2	10	完全溶解
石英坩埚	4	2	10	完全溶解
聚四氟乙烯容器	4	2	20	完全溶解

注: 1) $\varphi(HNO_3) = 1$

由表 1 可见,在铂坩埚中溶解困难,这可能是铂的催化作用使 H_2O_2 快速分解,减弱了氧化性所致。玻璃和石英器皿溶解迅速,但 HF 的腐蚀作用,将引入大量 Si、Na。相比之下,聚四氟乙烯容器较好。

(2) 溶剂加入量 在各聚四氟乙烯容器中,均加入 40 mg UF_4 , 加入不同量的 $\varphi(HNO_3) = 1$ 硝酸溶液和 30% H_2O_2 , 观察 UF_4 溶解情况。结果列于表 2。

表 2 所列结果表明:以 4.0 mL $\varphi(HNO_3) = 1$ 硝酸溶液,滴加 2.5 mL 30% H_2O_2 的溶解效果最佳。

表 2 溶剂加入量对 UF₄ 溶解情况的影响Table 2 Effect of added solvent amount on dissolution of UF₄

溶剂加入量/mL		溶样时间/min	溶解情况
$\varphi(\text{HNO}_3) = 1$ 硝酸溶液	30 % H ₂ O ₂		
2.5	2	20 ¹⁾	未完全溶解
3.5	2	20 ¹⁾	未完全溶解
4.0	2	17	近完全溶解
4.0	2.5	12	完全溶解

注: 1) 样品已蒸干

2.2 最大吸收波长

取 1.0 μg Th⁴⁺ 于 10 mL 容量瓶中, 加入 7 mL $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 的盐酸溶液, 0.15 mL 偶氮胂 III, 并用 $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 盐酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 用 3 cm 比色皿, 对照试剂空白在 550—720 nm 范围内测定吸光度。测定结果示于图 1。

由图 1 可见, 在 660 nm 处, Th⁴⁺ 与偶氮胂 III 的络合物有最大吸收峰。

2.3 酸度对显色体系吸光度的影响

分别取 1.0 μg 标准 Th⁴⁺ 于数个 10 mL 容量瓶中, 加入不同量的浓盐酸, 各加入 0.15 mL 质量分数为 0.1% 的偶氮胂 III 溶液, 用去离子水稀释定容, 在 660 nm 处, 用 3 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 测定吸光度。测定结果示于图 2。

图 2 表明, 在 $c(\text{HCl}) = 5\text{—}8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 吸光度保持恒定。故选用 $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 作为显色体系。为了方便起见, 实际上采用 $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 盐酸作为本方法的显色酸度更为适宜。

2.4 显色剂用量

于数个 10 mL 容量瓶中, 分别加入 1.0 μg 标准 Th⁴⁺、5—6 mL $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 盐酸, 不同量偶氮胂 III, 以试剂空白为参比, 于 660 nm 测定吸光度 A 。结果绘于图 3。可以看出, 显色剂用量在 0.10—0.20 mL 之间, 吸光度 A 保持恒定。故显色剂加入量为 0.15 mL 最佳。

2.5 显色络合物的稳定性

取标准 Th⁴⁺ 溶液(含钍 1.0 μg) 于 10 mL 容量瓶中, 加入数毫升 $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 盐酸溶液, 0.15 mL 0.1% 的偶氮胂 III 溶液, 并用 $\varphi(\text{HCl}) = 1$ 盐酸稀释定容, 摇匀, 每隔一定时间测定 1

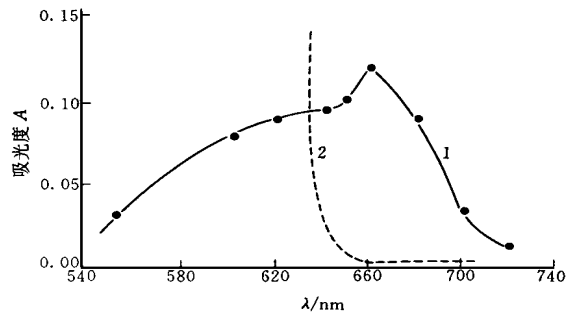


图 1 吸收曲线

Fig 1 Absorption curves
1—Th⁴⁺; 2—试剂空白

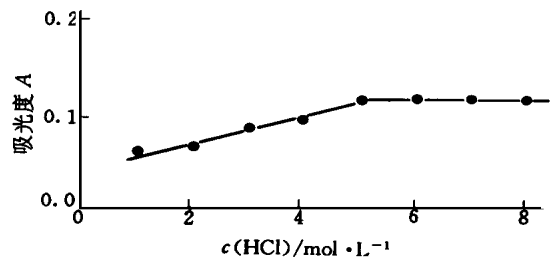
图 2 $c(\text{HCl})$ 与吸光度 A 的关系

Fig 2 Relation between $c(\text{HCl})$ and A

次吸光度。测定结果示于图 4。

图 4 表明: 显色络合物在 50 min 内, 吸光度 A 保持不变, 因此测定应在 50 min 内完成。

2.6 U(VI) 和 F^- 对测定的影响

2.6.1 U(VI) 的影响 在 HCl 介质中和 Th(IV) 一样, U(VI) 也能与偶氮胂 III 形成有色络合物, 这将严重干扰钍的测定。采用离子交换法, 以 201×7 强碱性阴离子树脂为交换剂, 树脂粒度为 $230-169 \mu m$, 将含有 350 mg 铀 $\alpha(\text{HNO}_3) = 1$ 的硝酸介质试样上柱吸附, 用 $\alpha(\text{HNO}_3) = 1$ 硝酸淋洗, 流速为 0.15 mL/min 。淋洗 100 mL , 可将铀全部淋洗去除, 而钍却不流失。这样, 铀的干扰通过离子交换柱分离得以排除。

2.6.2 F^- 离子的影响 F^- 离子的存在影响络合物的稳定性, 它使吸光度降低。将溶解后的 UF_4 溶液蒸干, 加入 2 mL 浓 HNO_3 , 蒸至冒烟, 重复处理一次后, 加入含有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的 $\alpha(\text{HNO}_3) = 1$ 硝酸溶液溶解残渣, 同时络合残余 F^- 。然后按前述操作程序操作, 有色络合物保持 50 min 吸光度 A 不变, 表明 F^- 对测定的干扰已被有效地消除。

2.7 其它杂质离子的影响

取标准 Th^{4+} $1.0 \mu\text{g}$, 分别加入 MoO_4^{6-} 、 Fe^{3+} 、 VO_3^- 等 8 种杂质离子, 测定吸光度 A , 结果列于表 3。

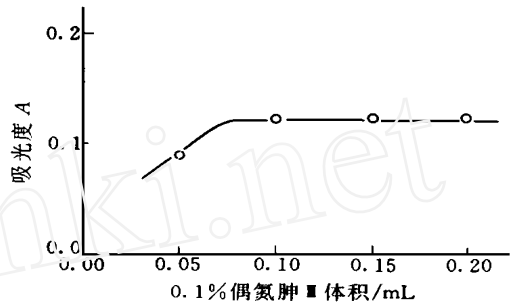


图 3 显色剂加入量与吸光度 A 的关系

Fig 3 Relationship between amount of colour reagent and A

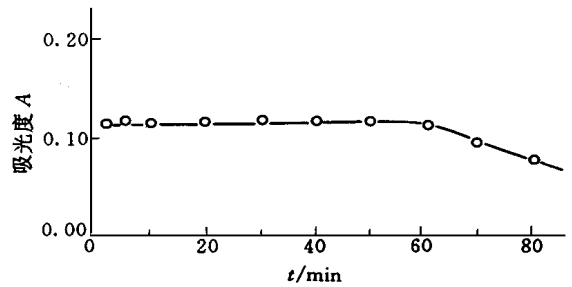


图 4 显色络合物的稳定时间

Fig 4 Lifetime of the colour complex

表 3 杂质离子对 Th^{4+} 的测定影响

Table 3 Influence of impurity ions on determination of Th^{4+}

杂质离子	加入形式	加入量/ mg	吸光度 A	偏差/ $\%$
—	—	—	0.120	—
MoO_4^{6-}	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	10	0.116	- 3
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50	0.122	+ 2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	30	0.117	- 2
VO_3^-	NH_4VO_3	5	0.118	- 2
WO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	0.119	- 0.8
Mg^{2+}	$4(\text{MgCO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$	30	0.114	- 5
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.8×10^3	0.120	0
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50	0.118	- 2

结果表明, 加入杂质质量在 $5-50 \text{ mg}$ 范围内, Al^{3+} 为 1.8 g , 对钍的测定影响不大。

当 200 mg U (VI), 10 mg F^- 、 VO_3^- 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 WO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 及 Nb^{5+} 各 4 μg , 10 μg Fe^{3+} 、20 μg SO_4^{2-} 、45 μg Cl^- 混在一起时, 5 次测定的平均吸光度 A 为 0.001, 与 1.0 μg 标准 Th 的吸光度 0.120 相比, 偏差为 +0.8%。

2.8 标准曲线的绘制

取标准 Th^{4+} 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg 分别于 10 mL 容量瓶中, 加入 $\rho(HCl) = 1$ 盐酸数毫升, 质量分数为 0.1% 的偶氮胂 III 溶液 0.15 mL, $\rho(HCl) = 1$ 盐酸稀释至刻度, 摇匀, 以试剂空白为参比, 用 3 cm 比色皿于 721 型分光光度计上测定吸光度。绘制的标准曲线示于图 5。

标准曲线表明, 10 mL 试样中钍含量在 0—1.00 μg 范围内符合比尔定律。

2.9 样品测定精密度与回收率

2.9.1 分析精密度 准确称取 UF_4 样品约 0.4 g, 平均称取 6 个试样, 按操作程序进行 Th^{4+} 的测定, 测得试样中的钍含量(以每克铀中含有钍的质量计)为 (0.502 ± 0.022) μg , 分析精密度为 4.5%。分析结果表明: 在大量铀、氟存在下, 经过多次化学处理后, 微量钍的测定精密度为 4.5%, 表明该方法可靠的。

2.9.2 重加回收率试验 为了检验方法的重视性, 往上述已经分析过的铀样品中, 加入标准钍溶液, 按操作程序进行测定。样品重加回收率在 96.7%—103.0% 之间。对于微量钍分析而言, 重现性是良好的。

3 结论

用离子交换法在 HNO_3 介质中吸附钍, 再用 $\rho(HNO_3) = 1$ 硝酸淋洗除去铀和其它杂质, 分离效果十分良好。为更可靠起见, 再加入 Al^{3+} 络合残余 F^- , 可测定 0.2 μg 以下的钍, 大大降低了钍的测定下限。

实际样品的分析精密度为 4.5%, 重加回收率在 96.7%—103.0% 之间。表明此方法准确度高, 重现性良好, 可用于 UF_4 产品中微量钍的分析。

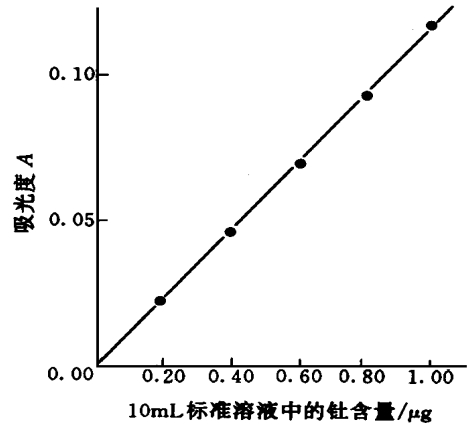


图 5 钍的标准曲线

Fig 5 Standard curve of thorium

参 考 文 献

- 1 叶玉星, Marx G, Keiling CH. 钍、铀和钷在盐环境中迁移行为研究. 核化学与放射化学, 1996, 18(1): 6.
- 2 , 1966, 21: 1133
- 3 ASTM. Standard Methods for Analysis of UF_6 : ASTM. C-761-75 1975

DETERMINATION OF TRACE TH IN UF₄ SAMPLE BY ION EXCHANGE SEPARATION-SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS

Wu Wangsuo Chen Liqueun Yue Tingsheng

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730000)

Zhang Yanchun Ou Bing

(Lanzhou Nuclear Fuel Factory, 732850)

ABSTRACT

Trace Th in UF₄ samples are determined by dissolving UF₄ with HNO₃-H₂O₂, separating interference elements with ion exchange chromatography, determining Th with spectrophotometric analysis. In the range of 0—1.0 μg/10 mL, the standard curve of Th follows the Lambert-Beer law. The relative standard deviation is less than 4.5%. The recovery of the sample is obtained as 96.7%—103%.

Key words Ion exchange Spectrophotometric analysis Uranium tetrafluoride Trace thorium

SD 型数据磁带恢复系统研制成功

中国原子能科学研究院计算所研制成功 SD 数据磁带恢复系统。该系统用于修复超过保质期而发生粘连的 9 轨 1/2 数据磁带。

该系统是将过期保存发生粘连丢失数据的磁带置于以特定斜率升降的温度环境中, 由温度冲击和热风渗透, 将吸水膨胀变形变性的磁带高分子粘接层脱水复原, 从而修复中间层, 消除粘连。

该设备全部过程都是自动化操作, 无须人工干预。程序控制升温曲线, 限制升降温斜率软硬件双重保护, 定期自动打印系统状态。

系统有两个型号: SD-1 型是 8 箱结构, 每次修复 200 盘磁带, 9 种温度-时间组合; SD-2 型是单箱结构, 每次修复 25 盘磁带, 有 12 种温度-工作时间组合。系统长期运行可靠, 使用方便, 修复效果良好。

摘自中国原子能科学研究院《原子能院报》