

## 分光光度法测定模拟裂片元素料液中的微量钍

胡 熙 恩

(清华大学核能技术研究所, 北京)

范淑茹 齐晓田

(北京核工程研究设计院)

关键词 钍, 分光光度法。

### 一、前 言

用梯形波脉冲筛板萃取柱回收强放废液中铀的实验研究中, 以  $\text{Th}^{4+}$  模拟  $\text{Np}^{4+}$  在萃取柱中的传质行为需要测定以下两种料液中的钍含量:

料液 I:  $\text{Th}^{4+}$ - $\text{HNO}_3$ ;

料液 II:  $\text{Th}^{4+}$ - $\text{HNO}_3$ -U, Zr, RE, Fe, Na。

料液 I 可用偶氮胂 III 在盐酸或硝酸介质中比色测定微量钍。料液 II 由于铀等杂质元素干扰, 给分析工作带来一定困难。文献[1]中报道在强盐酸介质中能较好地消除某些杂质元素的干扰。为了便于比较, 对料液 II 也选用盐酸介质对钍进行比色测定。

测定料液 II 中的钍, 先可选用适宜的溶剂, 萃取分离钍, 然后再行比色测定。但是, 一般需经过几次萃取、反萃, 这样不仅操作手续复杂, 而且难于准确估计回收率, 影响结果精度。我们选用适宜的掩蔽剂并控制价态, 使之消除杂质元素干扰<sup>[2]</sup>。在所含杂质元素中, Zr 对 Th 的测定干扰最为严重, 因为偶氮胂 III 在 9 mol/l HCl 介质中与 Th 和 Zr 生成的有色络合物在波长为 665 nm 下的摩尔消光系数相差很小。锆的干扰可用草酸掩蔽, 铁用抗坏血酸还原为二价, 铀使之保持为六价不干扰测定, 稀土在 2 mg 以下(10 ml 显色液中)不干扰测定。

### 二、实 验

1. 试剂 0.05% 偶氮胂 III (称取 250 mg AR 偶氮胂 III 溶于水, 稀释至 500 ml 后避光保存); 3% 抗坏血酸, AR; 8 mol/l 盐酸, AR; 5% 草酸, AR; 2% NaF, AR; Th 标准溶液 9.69  $\mu\text{g}/\text{ml}$  [用 EDTA 络合滴定法标定  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  溶液]。

2. 仪器 72 型光电分光光度计, 上海分析仪器厂出品。

3. 操作程序 在 10 ml 容量瓶中加入 1 ml 待测样品, 加入 3% 抗坏血酸 0.5 ml, 摇匀放置 10 min 后再加入 8 mol/l 盐酸 3 ml, 5% 草酸 3 ml, 0.05% 偶氮胂 III 1 ml, 然后用无离子水稀释至 10 ml。显色后在 662 nm 下用 3 cm 比色杯对照空白样品进行比色测定。

4. 工作曲线测定 首先配制含  $\text{UO}_2^{2+}$ , Zr, RE, Fe, Na 在  $\text{HNO}_3$  介质中的杂质溶液, 在 7 个 10 ml 容量瓶中依次加入 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 ml Th 标准溶液和 1 ml 杂质溶液, 然后, 按上述操作程序测定该浓度系列的光密度, 绘制工作曲线。

### 三、结果和讨论

1. 过去分析钍为了将硝酸介质转换为盐酸介质, 先将样品蒸干再用盐酸溶解。这样不仅操作复杂容易造成损失, 而且当锆存在时, 样品蒸干过程可能生成难溶于盐酸的锆的氧化物。通过测定  $\text{NO}_3^-$  含量对钍的光密度的影响表明, 当  $\text{NO}_3^-$  含量在  $0.05\text{--}0.23\text{ mol/l}$  范围内, 对钍光密度的影响小于 4%(图 1), 只要样品中  $\text{NO}_3^-$  含量变化范围不大时, 这一影响可以作为系统误差消除。避免了蒸发操作, 提高了工作效率。

2. 以草酸作为掩蔽剂时, 需选择适宜的草酸加入量, 防止因草酸过量影响钍的测定。实验表明, Zr 含量为  $1500\ \mu\text{g}$  时(指  $10\text{ ml}$  显色液中), 加入 5% 草酸  $3\text{ ml}$  可以消除 Zr 的干扰(图 2)。

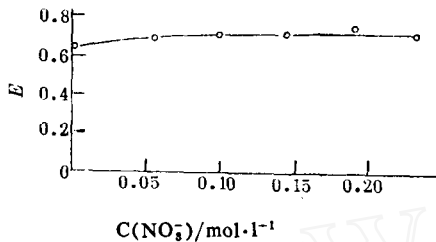


图 1  $\text{NO}_3^-$  浓度对钍光密度的影响  
Fig. 1 The effect of  $\text{NO}_3^-$  concentration on absorbency of Th

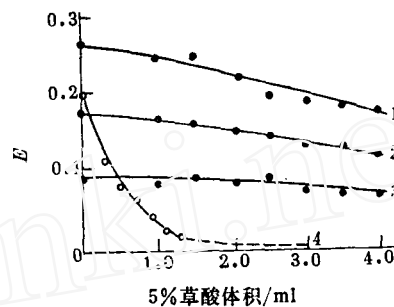


图 2 加入草酸量对钍及锆光密度的影响  
Fig. 2 The effect of added  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  on absorbency of Th, Zr  
1— $15\ \mu\text{g Th}$ ; 2— $10\ \mu\text{g Th}$ ; 3— $5\ \mu\text{g Th}$ ; 4— $1500\ \mu\text{g Zr}$ .

3. 希土含量在  $2\text{ mg}$  以下时不干扰钍的测定。以  $9.69\ \mu\text{g}$  钍的显色液作为参比液, 测定了不同希土含量对钍光密度的影响。结果列于表 1。

表 1 希土含量对测定的影响  
Table 1 The effect of RE on absorbency of Th

10ml 显色液中希土含量/mg	光密度 (E)
0	0
2	0.002
20	0.011
200	0.179
2000	溶液呈兰黑色无法测定

测定时显色条件为:  $10\text{ ml}$  显色液中含  $8\text{ mol/l}$  盐酸  $3\text{ ml}$ ,  $0.05\%$  偶氮胂 III  $1\text{ ml}$ , 用  $1\text{ cm}$  比色杯在  $662\text{ nm}$  下测定。

4. 铀保持六价不干扰测定, 铁用 3% 抗坏血酸还原能消除干扰。  $10\text{ ml}$  显色液中含  $8\text{ mol/l}$  盐酸  $3\text{ ml}$ ,  $0.05\%$  偶氮胂 III  $1\text{ ml}$ , 在  $662\text{ nm}$  下分别测定钍, 钍和  $18\ \mu\text{g}$  铀, 钍和  $160\ \mu\text{g}$  铁的工作曲线, 其光密度值几乎相同(图 3)。结果表明, 上述显色条件可以消除铀

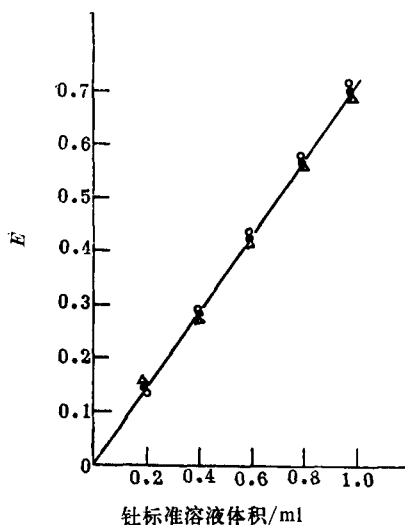


图3 铀、铁存在时 Th 的工作曲线  
Fig. 3 The working curve of Th with U, Fe interference  
△—Th; ●—Th+18 µgU; ○—Th+160 µgFe. 标准Th溶液: 9.69 µgTh/ml.

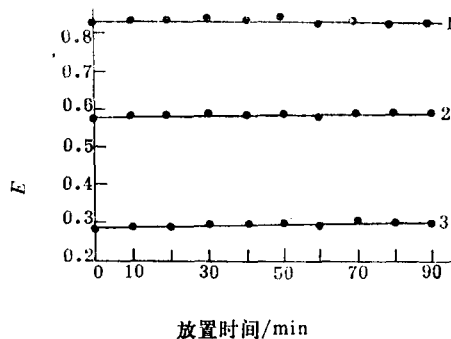


图4 显色后放置时间对光密度的影响  
Fig. 4 The effect of setting time after colourating on absorbency  
1—15 µg Th; 2—10 µg Th; 3—5 µg Th.

和铁的干扰。

5. 偶氮胂 III 与钍的显色反应几乎是瞬时完成的, 显色后 90 min 内钍的光密度基本不变(图 4)。实际上, 显色液的光密度可以稳定更长的时间保持不变。偶氮胂 III 作为显色剂具有良好的稳定性, 避光放置一个月以上用于测定同样的体系, 工作曲线几乎不变。

6. 测定 30%TBP(煤油)中的钍时, 取 2 ml 含钍有机相, 用 0.01 mol/l HNO<sub>3</sub> 加热至沸腾后等体积反萃三次。为了使有机相中的钍定量转移至水相, 最后一次反萃时加入一滴 2%NaF 溶液。将三次反萃液收集于 100 ml 容量瓶中用无离子水稀释至刻度, 然后取样并按同样的操作程序比色测定。实验证明, 按上述量加入氟离子对钍的光密度值影响小于 0.001, 可以忽略不计。

典型工作曲线如图 5 所示, 钍含量在 1—10 µg 内呈良好线性, 并且具有良好的重复性。

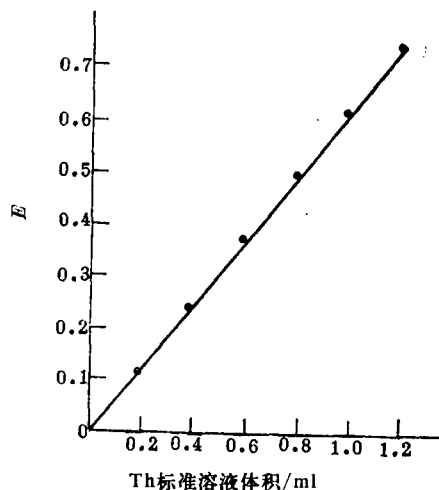


图5 测定钍的工作曲线  
Fig. 5 The working curve of Th  
Th 标准溶液浓度为 9.69 µg Th/ml, 100 ml 显色液中含 U 18 µg, Zr 1500 µg, RE 2000 µg, Fe 160 µg, Na 2000 µg.

### 参 考 文 献

[1] Savvin, S. B., *Talanta*, 8, 673—685(1961).

[2] 冶金工业部北京矿冶研究院编, 矿石及有色金属分析法, 科学出版社, 北京, 1973 年, 279 页。

(编辑部收到日期: 1987 年 6 月 11 日)

# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE THORIUM IN THE SIMULATED FISSION PRODUCT SOLUTION

HU XIEN

*(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University)*

FAN SHURU    QI XIAOTIAN

*(Beijing Institute of Nuclear Engineering)*

## ABSTRACT

A procedure is recommended for spectrophotometric determination of trace Th with arsenazo in the simulated fission product solution, which consists of HNO<sub>3</sub>, U, Zr, RE, Fe, Na. The working curve with good linearity and reproducibility is obtained in the range of 1—10 μg Th.

**Key words** Thorium, Spectrophotometric method

www.cnki.net