

乙醇互溶-氟化铈沉淀载带法 测定30%TBP-煤油中的微量铀

張寿华 張祖逸 钟世君

本文介绍了乙醇互溶-氟化铈沉淀载带法测定30%TBP-煤油中的微量铀。方法的准确度*为97.8%，标准偏差为1.5%。

一、前言

从TBP-煤油溶剂中测定微量铀已有详细的报道^[1]。主要有乙醇互溶-氟化铈沉淀载带法、反萃-氟化铈沉淀载带法和氟化铈沉淀置换法等，在所推荐的程序中，都引入了硫酸根离子并采用氢氟酸作为沉淀剂，这就不得不采用塑料和铂器皿。且产生的废液体系复杂，既不经济亦不安全。国内对水溶液中氟化铈沉淀载带法测定微量铀推荐应用氟化铵作为沉淀剂^[2]，采用普通的玻璃器皿进行操作，获得了满意的结果。我们参照文献[1]和[2]中的某些条件，选用纯硝酸体系，对乙醇互溶-氟化铈沉淀载带法测定30%TBP-煤油溶剂中的微量铀进行了研究。

二、方法原理

在低酸度的水溶液中，铀(III)、铀(IV)能与氟化铈载体共沉淀而被定量地载带。本方法参照文献[1]，利用乙醇作为互溶剂，使30%TBP-煤油溶剂中的铀进入水和乙醇的均相中，而被氟化铈定量地载带。

三、实验部分

1. 仪器和试剂

10毫升玻璃离心试管；涂有有机涂料环**的不锈钢测量盘(直径为1.7厘米)；红外灯；离心机； α 闪烁计数器。

无水乙醇；硝酸；10%盐酸羟胺；3N氨水；12.5%氟化铵溶液；含0.5N硝酸的2毫克铈/毫升水溶液。

已知铀浓度的30%TBP-煤油-铀(IV)溶液；将辐照过的铀元件用TBP萃取法提取铀，再经TTA萃取纯化制得纯铀(IV)水溶液。经阴离子交换法鉴定铀(IV)纯度为99.96%。

* 本文准确度定义为实验测得的铀量与体系中加入的铀量之比，以百分数表示。

** 有机涂料成份：0.4克聚苯乙烯+0.1克石蜡+5克苯。

准确移取一定量上述铀(IV)溶液, 调成 4.0 N 硝酸介质, 用 30% TBP-煤油溶剂多次萃取, 萃取液合并并稀释至一定体积而成。溶液中铀(IV)浓度为 1.55 微克铀/毫升。

已知铀浓度的 30% TBP-煤油-铀(VI)溶液: 用 30% TBP-煤油萃取硝酸铀酰溶液制得。 γ 吸收法测得铀浓度为 102 毫克/毫升。

2. 操作步骤

(1) 取 1.0 毫升无水乙醇于 10 毫升离心试管中, 加入 0.10 毫升 30% TBP-煤油-铀(IV)溶液, 搅成均相。加入 0.25 毫升 2.4 N 硝酸(使互溶相中的硝酸浓度为 0.5 N), 再加入 0.10 毫升 10% 盐酸羟胺溶液、0.15 毫升 2 毫克镭/毫升溶液。搅拌半分钟, 放置 10 分钟。

(2) 加入 0.15 毫升 12.5% 氟化铵溶液, 立即搅拌半分钟, 放置 20 分钟。

(3) 在 3000 转/分的转速下离心 5 分钟, 移除上层溶液, 保留最后的 0.05 毫升。

(4) 加入 0.10 毫升 12.5% 氟化铵溶液, 1 毫升 0.5 N 硝酸溶液, 搅拌沉淀, 重复步骤(3)。

(5) 加入 0.05 毫升 12.5% 氟化铵溶液, 1 毫升 0.25 N 硝酸溶液, 搅拌沉淀, 重复步骤(3)。

(6) 把 5—6 滴蒸馏水分三或四次将氟化镭沉淀转移至不锈钢小盘上, 加 1 滴 3 N 氨水。

(7) 于红外灯下烘干, 电炉上灼烧至白烟冒完, 冷却。

(8) 于 α 闪烁计数器上测 α 计数率, 使之与加入的铀*的 α 计数率相比, 即求得氟化镭载带铀的百分率。

3. 实验结果

为了研究各因素对铀载带率的影响, 进行了下列条件试验; 实验均按上述操作步骤, 仅改变其中某一因素进行。所引数据凡未加注的均为四个数据的平均值。

(1) 硝酸浓度的影响 硝酸浓度在 0.10—2.5 N 范围内变化时, 对氟化镭载铀率无影响(见表 1)。

表 1 硝酸浓度对铀载带率的影响

硝酸浓度, N	加入铀量, 脉冲/分	氟化镭沉淀载带铀量, 脉冲/分	氟化镭载铀率, %	标准偏差, %
0.10	5533	5363 ¹⁾	96.9	1.3
0.30	5551	5394 ¹⁾	97.2	1.1
0.50	5551	5390 ²⁾	97.1	1.2
1.0	5551	5357 ¹⁾	96.5	1.4
1.5	5521	5328	96.5	1.8
2.0	5521	5365	97.2	1.8
2.5	5521	5330 ³⁾	96.5	0.8

1) 五个数据的平均值; 2) 八个数据的平均值; 3) 三个数据的平均值。

* 取与 30% TBP-煤油-铀(IV)溶液的铀浓度相同的铀水溶液 0.10 毫升, 平行 5 份于不锈钢测量盘上烘干, 测其 α 计数率作为加入铀量。

(2) 硝酸钡用量的影响 氟化钡沉淀载钪率开始时随着钡载体加入量的增加而增加, 当钡载体用量在 200—600 微克范围内变化时, 则几乎无影响 (见图 1)。

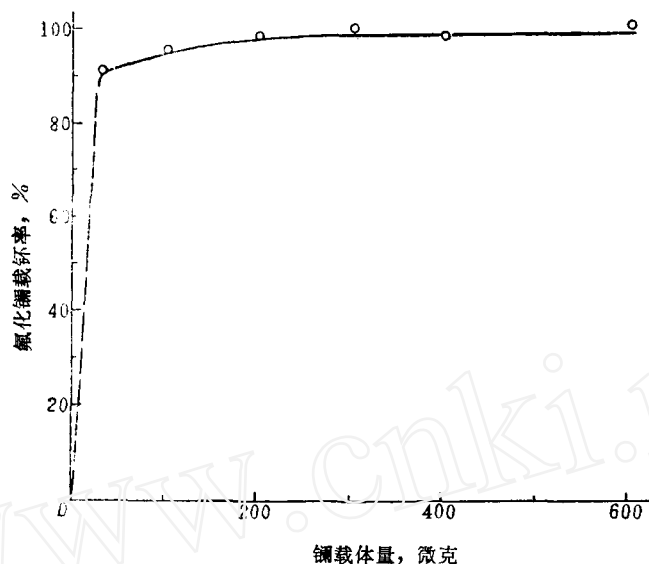


图 1 钡载体用量与钪载带率关系曲线

(3) 氟化铵用量的影响 氟化钡载钪率开始时随着氟化铵用量的增加而增加, 当加入的 12.5% 氟化铵溶液的体积在 0.05—0.25 毫升范围内变化时, 则几乎无影响 (见图 2)。

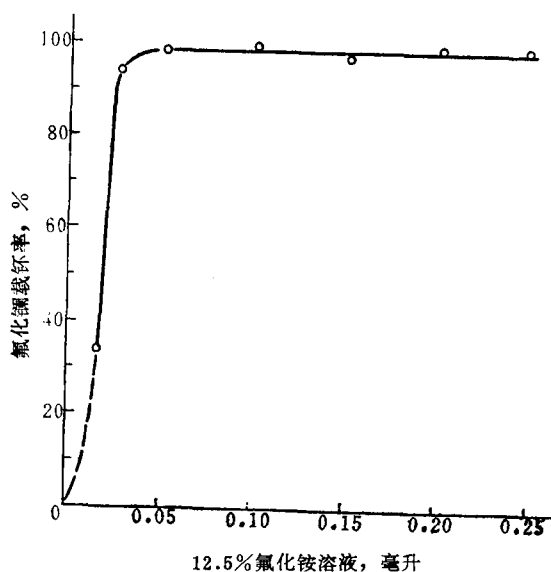


图 2 氟化铵用量与钪载带率关系曲线

(4) 盐酸羟胺用量的影响 加入 0.10 毫升 10% 盐酸羟胺溶液和不加盐酸羟胺两种情况下, 所测得的氟化钡载钪率分别为 97.1% 和 96.3%, 说明对测定 30% TBP-煤油中的钪 (IV) 而言, 不加盐酸羟胺对测定钪的影响不大, 但考虑到在测定未知样品时, 可能含有少量钪 (VI), 故我们认为还是加入 0.10 毫升盐酸羟胺为宜。

(5) 30% TBP-煤油体积的影响 30% TBP-煤油体积在 0.10—0.90 毫升范围内变化

时, 对氟化镧载钪率几乎无影响 (见表 2)。

表 2 30% TBP-煤油体积对钪载带率的影响

30%TBP-煤油溶剂体积, 毫升	加入钪量, 脉冲/分	氟化镧载带钪量, 脉冲/分	氟化镧载钪率, %	标准偏差, %
0.10	5551	5390	97.1	1.2
0.20	5629	5441	96.7	1.8
0.50	5629	5348	95.0*	1.7
	5691	5521	97.0*	1.7
0.60	5629	5313	94.4	1.5
0.90	5629	5396	95.6	1.3

* 两个实验人员分别得到的实验结果。

(6) 乙醇用量的影响 在乙醇用量增加而氟化铵用量不变和随乙醇用量增加、保持体系中氟化铵浓度不变两种情况下, 氟化镧载钪率先是随着乙醇用量的增加而增加, 当乙醇用量达 1.0 毫升时, 则明显下降, 且前者比后者下降得要快些 (见图 3)。

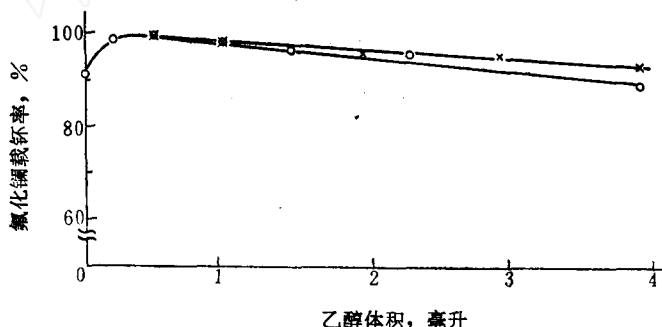


图 3 乙醇体积与钪载带率关系曲线

○——固定加入 0.15 毫升 12.5% 氟化铵溶液;
×——氟化镧沉淀时, 氟化铵浓度保持不变。

(7) 钪用量的影响 钪用量在 0.0016—0.155 微克范围内变化时, 对氟化镧载钪率无影响 (见表 3)。

表 3 钪用量的影响

钪指示剂用量, 微克	加入钪量, 脉冲/分	氟化镧载钪量, 脉冲/分	氟化镧载钪率, %	标准偏差, %
0.0016	60	60	100.0	1.9
0.016	561	561	100.0	1.7
0.026	987	971	98.4	4.0
0.078	2861	2765	96.6	1.4
0.155	5551	5390	97.1	1.2

(8) 氟化镧沉淀放置时间的影响 氟化镧载钪率随着氟化镧沉淀放置时间的增加而增加。当放置时间 ≥ 5 分钟时则无影响 (见表 4)。

(9) 铀含量的影响 当体系中铀含量小于 40.8 毫克时, 对氟化镧沉淀载钪率无影响

表 4 沉淀放置时间对钪载带率的影响

氟化钪沉淀放置时间, 分	加入钪量, 脉冲/分	氟化钪载带钪量, 脉冲/分	氟化钪载钪率, %	标准偏差, %
3	5713	5267	92.2	0.88
5	5737	5560	96.9	1.3
10	5737	5720	99.7	1.1
20	5551	5390	97.1	1.2

(见表 5)。对应空白试验结果表明, 当体系中含有 ≥ 10 微克铀时, 氟化钪沉淀总是牢固地吸附一定量的 α 放射性。在仪器效率为 26% 的 α 闪烁计数器上可测得 15—50 脉冲/分(见表 6)。对于测定 0.15 微克以上的钪来说, 所引起的 α 放射性干扰 $< 1\%$, 可忽略。

表 5 铀含量对钪载带率的影响

加入铀量, 毫克	加入钪量, 脉冲/分	氟化钪载带钪量, 脉冲/分	氟化钪载钪率, %	标准偏差, %
0	5629	5343	95.0	1.7
	5697	5521	97.0	1.7
20.4	5850	5888	100.0	1.1
40.8	5837	5648	96.8	2.7

表 6 氟化钪沉淀吸附铀的空白试验

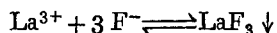
30% TBP-煤油溶剂体积, 毫升	加入铀量, 毫克	0.155微克钪同时测得的 α 放射性, 脉冲/分	氟化钪沉淀吸附的 α 放射性, 脉冲/分
0.10	0.010	5837	21, 20, 23, 26
	0.10	5837	38, 43, 36, 18
	1.02	5837	13, 19, 16, 19
	10.2	5837	44, 47, 33, 28
0.50	20.4	5890	16, 16, 14, 15, 20, 24
	40.8	5837	45, 50, 48, 47, 29, 25, 19, 22

(10) 适宜条件下测定微量钪的准确度和标准偏差 从实验结果可以选定, 测定钪的适宜条件为: 硝酸 0.10—5.2N; 钪载体 200—600 微克; 12.5% 氟化铵 0.05—0.25 毫升; 10% 盐酸羟胺 0—0.10 毫升; 30% TBP-煤油 0.10—0.50 毫升; 无水乙醇 0.20—1.00 毫升; 钪量 0.0016—0.155 微克; 铀量 0—40.8 毫克; 氟化钪沉淀放置时间 5—20 分钟。从上述条件范围内所得到的 31 组共 129 个氟化钪沉淀载钪率测定值, 求出在适宜条件下, 测定总钪量的准确率为 97.8%, 标准偏差为 1.5%。

四、讨 论

1. 含于 30% TBP-煤油溶剂中的钪能否被氟化钪载体载带完全, 第一, 取决于钪能否完全进入水相, 在这里, 加入乙醇就起着比较明显的作用, 不加乙醇时, 氟化钪载钪率仅

为91.0%，当加入0.20毫升乙醇时就可提高到98.4%。而酸度和盐酸羟胺并不起显著作用；第二，取决于进入水相的铈能否完全被氟化镧载体载带。显然，在不引起 α 放射性自吸收的条件下，镧载体愈多，则载铈率就愈高。从反应式



来看，增加氟离子浓度，有利于氟化镧沉淀完全，有利于载铈率增加。另外，氟化镧沉淀放置时间增加是有利于其沉淀完全的，从表4可见，放置时间必须 ≥ 5 分钟。

2. 30%TBP-煤油溶剂体积在0.10—0.90毫升范围内变化时，虽对氟化镧载铈率几乎无影响，但实验发现，当30%TBP-煤油溶剂体积 ≥ 0.50 毫升时，氟化镧沉淀常常悬浮于有机相中，难于离心分离，操作困难。

3. 微量的铈(0.15微克以下)相对于300微克的常量镧载体而言是微不足道的，所以铈量本身对氟化镧载铈率无影响。

4. 当体系中含铀(VI)时，在加入氟离子后，立即生成大量黄白色沉淀，估计是 UO_2^{2+} 与 F^{-} 离子生成了某种不溶于乙醇的化合物，它在洗涤氟化镧沉淀时能被除掉，对载铈率无影响。另外，实验中发现，在太阳光直接照射下，会生成亮绿色的沉淀，估计是四氟化铀，它不溶于稀酸。增加对沉淀的洗涤次数也除不掉，明显干扰铈的测定。所以要求背阳光操作。表6表明，由于氟化镧沉淀总是牢固地吸附铀中一定量的 α 放射性(在效率为26%的 α 闪烁计数器上可测得15—50脉冲/分钟的计数率)，这对于测定 ≤ 0.05 微克的铈时就显出干扰了。

5. 本方法曾对含有约80克铀(VI)/升、1.4毫克铈/升和裂片元素的复杂混合样品取0.10毫升进行过16次重加实验，测定铈的准确度平均为96.2%，标准偏差为2.5%。

参 考 文 献

[1] B. F. Rider, KAPL-572 (1951).

[2] 王世城等，氟化镧沉淀载带法测定微量铈，中华人民共和国科学技术文献^{原30018}化析031，1963年。

附录 样品分析推荐程序

1. 移取0.5—1.0毫升乙醇至10毫升离心试管中。
2. 加入 ≤ 0.50 毫升30%TBP-煤油-铈样品溶液搅匀。
3. 加入0.05毫升10N硝酸、0.10毫升10%盐酸羟胺和0.15毫升2毫克镧/毫升溶液，搅拌半分钟，放置10—20分钟。
4. 按本文“操作步骤”(2)一(7)进行操作。
5. 于 α 闪烁计数器上测 α 放射性计数率，并同时测量铈标准源的 α 放射性计数率。
6. 计算：

$$\begin{aligned} \text{总铈浓度 (微克/毫升)} = & \frac{\text{铈标准源中铈的绝对量(微克)}}{\text{铈标准源的}\alpha\text{计数率(脉冲/分)}} \\ & \times \frac{\text{被测样品中铈的}\alpha\text{计数率(脉冲/分)}}{\text{被测样品的分析取样体积(毫升)}} \end{aligned}$$