

2-(5-溴-2吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚 直接分光光度法测定 有机相中微量铀(VI)

游 建 南

(北京铀矿选冶研究所)

本文研究了铀萃取工艺过程有机相中微量铀的测定方法。在 pH 值为 7.5—9.0 条件下, 用二甲基甲酰胺作“互溶剂”, 乙醇作稀释剂, 在均相有机溶液中, 直接用 2-(5-溴-2吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚 (简称 5-Br-PADAP) 作铀的显色剂以分光光度法测定有机相中微量铀。在二甲基甲酰胺和乙醇体系中, 5-Br-PADAP 与铀形成的络合物在波长 578 毫微米处有最大吸收, 且灵敏度较高, 克分子吸光系数 $\epsilon = 7.0 \times 10^4$, 当使用 1.2-环己烷二氨基四醋酸 (CyDTA)、磺基水杨酸和氟化钠组成的混合掩蔽剂时, 许多元素不干扰测定, 只有钒(V)铬(III)有干扰; 但与铀量相当时不干扰, 应用 5-Br-PADAP 光度法直接测定有机相中微量铀, 获得较好的结果。

引 言

5-Br-PADAP 是在 1971 年才被发表应用的一种新的铀试剂, 属杂环偶氮类衍生物, 由于在 PADAP 的吡啶环上引进 Br 代基团, 因而改善了发色能力, 提高了灵敏度和选择性^[1]。广泛应用在各种矿石和水中铀的测定^[1,2]。

目前, 铀水冶工艺过程中, 常采用有机磷类 (D₂EHPA, TRPO) 或胺类 (R₃N) 作为萃取剂, 进行提取、分离和纯化铀。关于有机相中铀的测定, 以前一般将有机相中铀反萃入水相或以硝酸、高氯酸破坏有机相, 用亚钛-钼酸盐容量法或重铬酸钾容量法测定^[3,4]。此法仅适用于测定有机相中高含量铀。随着铀萃取化学研究工作的深入, 需要进一步建立准确、快速测定有机相中微量铀的新方法。本文在前人工作的基础上^[5], 结合科研生产实践, 提出不经反萃取或不破坏有机相, 用二甲基甲酰胺作“互溶剂”, 乙醇作稀释剂, 使有机相与水相成为单一相, 直接用 5-Br-PADAP 光度法测定。文中对有关因素进行了试验研究, 并拟定了磷、胺类有机相中微量铀的测定程序。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

仪器 1. Unicam SP 500 型分光光度计, 1 厘米液槽, 用以测量络合物的吸收曲线。
2. 72 型分光光度计, 1 厘米液槽, 作方法研究。

试剂 1. 标准铀溶液。称取八氧化三铀(光谱纯)1.1792 克于 150 毫升烧杯中, 加入 20 毫升王水加热溶解完全后, 用盐酸将 NO_3^- 赶走, 至刚出现干渣; 再加 15 毫升浓盐酸溶解干渣并小心用蒸馏水将杯中溶液全部转入 1000 毫升容量瓶中。用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含铀 1 毫克。取上述溶液配制成每毫升含铀 10、20、30、40、50 微克的水溶液。

2. 络合剂溶液。溶解 12.5 克 1,2-环己烷二氨基四醋酸 (CyDTA)、2.5 克氟化钠和 32 克磺基水杨酸于 800 毫升水中, 用 40% 氢氧化钠中和到 pH 为 8.0 (用 pH 计测量)。然后用水稀释至 1000 毫升。

3. 缓冲溶液。溶解 130 毫升三乙醇胺于 800 毫升水中, 用高氯酸和氢氧化钠调到 pH 为 8.0, 放置过夜, 再用高氯酸和氢氧化钠调到 pH 为 8.0, (用 pH 计测量) 然后用水稀释至 1000 毫升。

4. 0.05% 5-Br-PADAP。溶解 0.5 克 2-(5-溴-2 吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚于 1000 毫升无水乙醇中。

5. 二甲基甲酰胺 (纯度 > 99%)。

二、测定条件试验

1. 溶剂的选择与三相互溶情况 使有机相与水相形成单一相, 并允许水量较多, 直接在均相反应条件下进行比色测定, 必须选择适宜的溶剂和稀释剂。根据文献^[5], 虽然二乙氧基乙醇 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$] 是与水和 TBP 煤油形成均相最好的溶剂之一, 但在此溶液中, 铀与 5-Br-PADAP 不显色; 二恶烷也是一种较好的溶剂, 但在其中铀与 5-Br-PADAP 络合物的吸光度仅为在二甲基甲酰胺中的 80%。故本实验选用二甲基甲酰胺作“互溶剂”, 乙醇作稀释剂为最好。在 50 毫升总体积中分别进行了三相互溶试验。结果证明用 10 毫升二甲基甲酰胺能与 2 毫升磷类或胺类有机相 [磷类: 1) 0.2 M D_2EHPA (二-乙基己基正磷酸); 2) 0.1 M TRPO (三烷基氧磷)-煤油。胺类: 1) 0.15 M R_3N (三脂肪胺); 2) $\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{NCl}$ (氯化三辛基甲基胺); 3) 7% 混合醇 (C_7-C_9)-煤油; 胺磷混合有机相 0.2 M $\text{D}_2\text{EHPA} + 0.1 \text{ M TBP} + \text{R}_3\text{N}$ -煤油], 3 毫升水、2 毫升缓冲液、1 毫升络合液和 32 毫升乙醇可形成清晰的均相。在此条件下, 为在均相体系中直接用 5-Br-PADAP 光度法测定磷类或胺类有机相中微量铀创造了条件。

实验程序 在 25 毫升容量瓶中, 加入 1 毫升不含铀的磷类或胺类有机相, 然后加入定量铀溶液(以水溶液加入), 再加 0.5 毫升络合液, 1 毫升缓冲液, 5 毫升二甲基甲酰胺和 2 毫升 0.05% 5-Br-PADAP 溶液, 用无水乙醇稀释至刻度, 摇匀。在波长 578 毫微米处, 用 1 厘米液槽, 以试剂空白作参比测定吸光度。

2. 铀(VI)-5-Br-PADAP 络合物的吸收光谱 按上述实验程序, 在 SP 500 型分光光度计上测得铀 (VI)-Br-PADAP 络合物的吸收曲线示于图 1, 由图 1 可见, 铀 (VI)-Br-PADAP 络合物在波长 578 毫微米处有最大的吸收。而试剂 Br-PADAP 吸收最小。克分子吸光系数依据 $D = \varepsilon CL$, 式中吸光度 D 为 0.700, 铀浓度 C 为 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, 液槽光路长度为 1 厘米。由此算出在有机均相溶液中络合物在 578 毫微米处, 克分子吸光系数 $\varepsilon = 7.0 \times 10^4$ 。本实验选用波长 578 毫微米。

3. 显色酸度 在不同的酸度条件下, 测定了铀浓度为 20 微克时吸光度与酸度的关

系。实验结果表明，铀(VI)与Br-PADAP显色酸度范围较宽，最佳的显色酸度在pH7.5—9.0之间，吸光度恒定不变。酸度过高或过低都使铀与Br-PADAP络合物颜色强度降低。本实验选用pH为8.0。结果如图2。

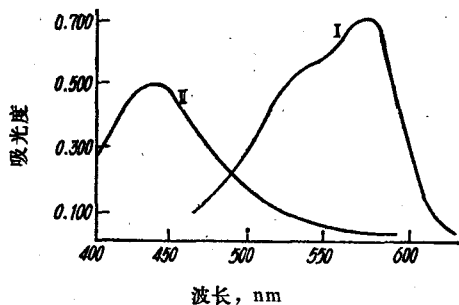


图1 UO_2^{2+} -5-Br-PADAP络合物的吸收光谱
I——络合物对试剂空白；II——试剂空白对水。

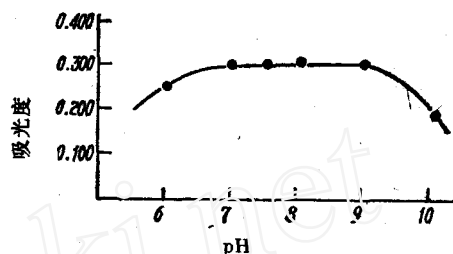


图2 显色酸度
(72型分光光度计，波长578 nm，1 cm液槽，20微克铀。图3,4条件同此)。

4. 显色剂的用量 按上述程序，于25毫升容量瓶中，加入20微克铀及不同量显色剂，结果示于图3。试验表明，用1毫升0.05%Br-PADAP溶液即可使20微克铀发色完全，本实验选用2毫升。在校正曲线最高点铀浓度为50微克时，加入2毫升显色剂已足够络合物的形成，结果如图5所示。

5. 络合剂和缓冲液的用量 按上述程序，在25毫升容量瓶中，加入40微克铀，不同量络合液和缓冲液，结果列于表1。

表1 络合剂和缓冲液用量的影响

加入铀量， 微克	络合液用量， 毫升	吸光度	缓冲液用量， 毫升	吸光度
40	0.5	0.475	0.5	0.475
	1.0	0.472	1.0	0.472
	1.5	0.471	1.5	0.478
	2.0	0.350	2.0	0.475
	3.0	0.338	3.0	0.472

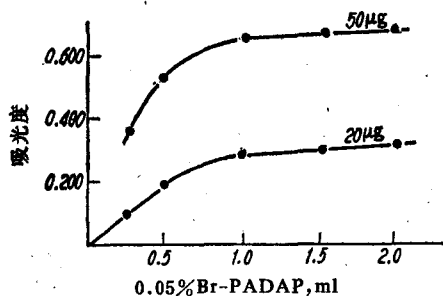


图3 显色剂用量

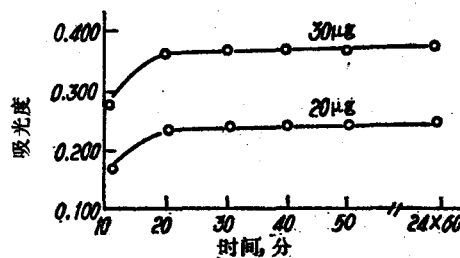


图4 显色时间和络合物的稳定性

实验结果表明，因络合剂与铀稍有络合作用，使颜色强度略有降低，因此络合剂应尽量少加，但考虑到既不降低灵敏度，又能起到一定的掩蔽作用，本实验选用0.5毫升。

以三乙醇胺组成的缓冲液具有较大的缓冲容量，试验证明，在25毫升显色体积中，对

2毫升有机相用1毫升(pH 8.0)缓冲液,可使显色液酸度维持在pH 7.5—8.0范围内。本试验选用1毫升pH=8.0的缓冲液。

6. 发色时间和络合物的稳定性 Br-PADAP与铀(VI)反应比较缓慢,显色后随着时间的增加颜色逐渐加深,20分钟后吸光度达到恒定。因此发色20分钟后进行测定。铀(VI)-Br-PADAP络合物在二甲基甲酰胺和乙醇介质中,在室温(18—25°C)下,络合物很稳定,24小时内测定吸光度不变,见图4。

7. 共存离子干扰试验 在铀工艺过程中,预先用磷、胺类有机溶剂从硝酸和硫酸溶液中萃取铀,所以许多干扰Br-PADAP显色的离子都得到了有效的分离,仅少量亲和力强的元素被萃入有机相中,加入络合剂可消除其干扰,钒(V)、铬(III)干扰测定,但与铀量相当时不干扰。本实验对下列一些常见元素进行了干扰试验,结果列于表2。

表2 干扰离子试验(加入铀量20微克)

离子	加入形式	加入量, 微克	测得铀, 微克	相对误差, %
Th (IV)	Th(NO ₃) ₄ ·4 H ₂ O	500	20.0	±0
V (V)	NH ₄ VO ₃	20	19.7	±1.0
Cr (III)	CrCl ₃ ·6 H ₂ O	20	19.5	±2.5
Zr (IV)	Zr(NO ₃) ₄ ·5 H ₂ O	50	21.4	±6.9
Ti ⁴⁺	Ti(SO ₄) ₂	200	20.8	±3.8
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7 H ₂ O	500	19.7	±1.0
Cu ²⁺	Cu SO ₄ ·5 H ₂ O	100	19.8	±1.0
La ³⁺	La(NO ₃) ₃	500	19.2	±4.1
Ce ⁴⁺	Ce ₂ O ₃	500	20.7	±3.4
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	200	19.7	±1.0
Mn ²⁺	Mn(SO ₄) ₂ ·6 H ₂ O	200	20.0	±0
MO (VI)	(NH ₄) ₂ MO ₂₄ ·4 H ₂ O	500	19.4	±3.0
SiO ₃ ²⁻	Na ₂ SiO ₃ ·9 H ₂ O	200	20.0	±0
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	100	20.4	±1.9
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	500	20.7	±1.0
Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	200	20.4	±1.9
SO ₄ ²⁻	K ₂ (SO ₄) ₂	500	20.4	±1.9
PO ₄ ³⁻	(NH ₄) ₂ HPO ₄	50	20.4	±1.9

三、铀的加入回收和精密度试验

在本实验条件下,测定了方法的精密度和铀的加入回收,试验结果列于表3、表4。

四、分析步骤

1. 铀标准曲线的绘制 在一系列25毫升容量瓶中,依次加入0,5,10,20,30,40,50微克铀的标准溶液,然后用无水乙醇稀释至约10毫升,加入0.5毫升络合剂溶液、1毫升缓冲液、5毫升二甲基甲酰胺、2毫升0.05%5-Br-PADAP显色剂,再用无水乙醇稀释至

表3 样品测定精密度

样品编号、	测定结果, 微克			平均值, 微克	精密度, %
P-有-1	29.8	31.0	30.0	30.2±0.49	±1.7
	30.0	30.5	29.8		
N-有-2	16.2	16.0	16.4	16.2±0.28	±1.8
	16.0	16.7	16.0		
苯有-572	1.00	1.04	0.98	0.98±0.05	±5
	0.90	1.02	0.95		

精密度 = $\frac{t\sigma/\sqrt{n}}{\bar{X}} \times 100\%$, $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X-\bar{X})^2}{n-1}}$, $\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$, 式中, n 为测定次数; X 为单次测定结果, σ 为标准偏差, \bar{X} 为结果平均值, $t=2.57$ (取 95% 可信度)。

表4 样品中铀的加入回收

样品编号	加入铀量, 微克	测得结果, 微克			平均值, 微克	回收率, %
5-贫有	3	3.05	2.80	2.95	2.90	97
		3.00	2.80	2.80		
5-贫有	5	5.0	5.15	5.0	4.98	99
		4.75	4.95	5.1		
6-贫有	10	9.85	10.5	10.4	10.04	100
		9.75	9.9	9.85		
6-贫有	20	19.8	21.0	20.2	19.96	99
		19.4	19.9	19.5		
苯有-A-0	10	10.2	10.4	9.8	10.10	101
		10.5	9.75	9.8		
苯有-571	20	20.0	21.0	20.5	20.13	101
		19.5	20.0	19.8		

刻度, 摇匀。放置 20 分钟后, 在 72 型分光光度计上, 波长 578 毫微米处, 用 1 厘米液槽, 以试剂空白作参比测量吸光度, 并绘制出铀的标准曲线。

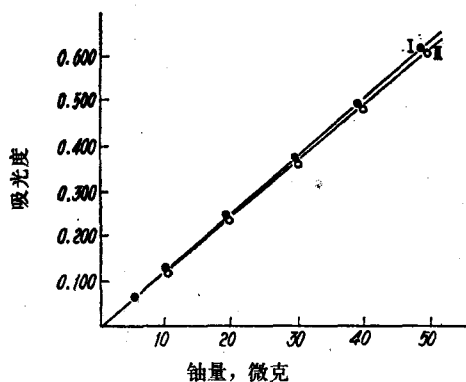


图5 铀的标准曲线

I——水-乙醇介质; II——水-二甲基甲酰胺-乙醇介质。

2. 样品分析步骤 移取含适量铀的磷类或胺类有机相样品 (D₂EHPA-煤油、TRPO-煤油、TBP-煤油、或R₃N-煤油) 0.1—2 毫升于干燥的 25 毫升容量瓶中, 用无水乙醇稀释至约 10 毫升。(如强酸性的有机相样品, 加 2 滴 0.1% 溴甲酚绿作指示剂, 用 10% 氢氧化钠和 1:1 盐酸调至 pH 8.0 左右, 弱酸性样品可以省略这个步骤), 然后依次加入 5 毫升二甲基甲酰胺、0.5 毫升络合剂溶液、1 毫升缓冲液、2 毫升 0.05% 5-Br-PADAP 显色剂, 用无水乙醇稀释至刻度、摇

(下转第 433 页)

化, 纯化系数大于 10^6 。从照射过的 UO_2 开始加热溶解至 ^{133}Xe 产品收集完毕共约 2 小时, 化学流程回收率大于 97%, 产品核纯度大于 99%。实验结果表明, 整个流程紧凑、快速、操作简便。在防护条件允许的情况下, 该流程可用于几十乃至几百居里 ^{133}Xe 的回收、纯化。

本文在色层柱操作条件选择 ^{133}Xe 产品放射性强度测量和 ^{133}Xe 核纯度分析及操作箱的设计等方面分别得到林志豪、丁负吾、姚历农、张蕴辉、袁禄田等同志的大力支持和帮助, 谨致谢意。刘建民、李有年参加部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] F. F. Momyer, NAS-NS 3025, 1960.
- [2] J. Ladefoged M. D. et al., *Phys. Med, Biol.*, 12, 355, 1967.
- [3] E. J. Wilson, *Vacuum*, 4, 303, 1954.
- [4] E. J. Wilson, et al., *Nucleonics*, 16(4), 110, 1958.
- [5] F. N. Cas, ORNL-3840, 1966.
- [6] L. L. Ottinger, CONF-700643, 34~43, 1970.
- [7] Per Erik Schemeling, British Patent 1.242.450, 1971.
- [8] Nyköping Sweden, U. S. Patent 3.680.284, 1972.
- [9] Syoichi Tachimori et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 11 (11), 488, 1974.
- [10] R. C. Kock, *Nucleonics*, 18 (7), 76, 1960.
- [11] D. A. Fuccillo, ORNL-3633, 1964.
- [12] J. H. Forster, *Canadian J. Chem.*, 44, 2951, 1966.
- [13] Susumu Kitani et al., *J. Nucl. Sci Technol.*, 2, 51, 1965.

(上接第 451 页)

匀。放置 20 分钟后, 按标准曲线相同的手续进行测定。

结 论

本文报道在均相条件下, 以二甲基甲酰胺作互溶剂, 乙醇作稀释剂, 在 pH 值为 8.0 的有机均相溶液中直接用 Br-PADAP 分光光度测定有机相中微量铀。方法灵敏度高, 选择性好。可以不经反萃取和破坏有机相, 直接测定, 操作简单、快速。适用于铀萃取工艺过程中, 有机磷类或胺类萃取剂以及磷胺混合萃取剂中微量铀的测定。测定 3—20 微克铀的回收率为 97~101%, 方法精密度优于 $\pm 5\%$ 。

参 考 文 献

- [1] D. A. Johnson et al., *Anal. Chim. Acta*, 53, 73 (1971).
- [2] T. M. Florence et al., *Anal. Chem.*, 42, 271 (1970).
- [3] W. Daves et al., *Talanta*, 11, 1203 (1964).
- [4] 邓有能, 原子能科学技术, 8, 711 (1965).
- [5] P. Pakalns et al., *Anal. Chim. Acta*, 62, 207 (1972).