

工作简报及经验交流

硝酸铀酰中微量锆的测定

倪哲明 朱仲芬

(中国科学院化学研究所)

用 N-苯甲酰-N-苯基脒的氯仿溶液,自盐酸溶液中萃取微量锆,并于有机相中直接用二甲酚橙显色的方法,其选择性与灵敏度都较高。大量铀、铝、钍等元素均不干扰。适用于铀中锆的测定^[1]。本工作介绍用上法分析铀中微量锆的操作步骤,并着重报导去除钨与钽等干扰的途径。

钨的隐蔽

当铀中钨量大于微量时,用酸处理铀样,钨酸即沉淀并携带部分锆。用 BPHA 氯仿溶液萃取锆,得到的结果偏低。故在萃取锆的过程中必须络合钨。我们曾试用酒石酸、过氧化氢、磷酸等络合剂以溶解析出的钨酸。但这些试剂均对锆有一定程度的络合作用,降低了锆的萃取率,故未成功。在实验中我们观察到,硫氰酸盐能溶解新析出的钨酸,同时硫氰酸盐还能提高锆的萃取率^[1]。因此,加入硫氰酸盐既隐蔽钨、且有利于锆的萃取。但在溶解铀的过程中,钨经酸处理。加热后,即析出黄色钨酸沉淀,很难溶于硫氰酸盐。为溶解此黄色钨酸,我们先加硫氰酸铵于经酸处理后的铀与钨酸混合液中,再加入氢氧化钠使钨成钨酸钠,钽以重铀酸钠形式沉淀。然后加入盐酸中和氢氧化钠并使铀溶解。由于溶液中已有足量硫氰酸铵存在,故加过量的盐酸亦无钨酸析出。最后调节溶液酸度为 1M 盐酸,用 BPHA 萃取锆。我们用 5—20 微克锆、500 毫克铀与毫克量钨做控制试验,得到锆的回收率见表 1。毫克量钨不影响锆的萃取。

表 1 铀、钨存在时锆的萃取*

取锆量, 微克	5	10	15	20
测得量, 微克	4.9	10.5	15.0	19.5

* 铀 500 毫克,钨 3 毫克。

钽与锆的分离

BPHA 氯仿溶液亦能萃取钽,钽的萃取率随盐酸酸度而增加^[2]。为尽可能使钽留在溶液中,我们选择在 1N 盐酸溶液中萃取锆。但当溶液中钽量超过一定量时(约 30 微克),在上述酸度下亦有相当量钽随锆被萃取入有机相,用二甲酚橙显色使锆的结果偏高,故在显色锆以前必须分离钽。锆被萃取入氯仿层后,可用含少量草酸的盐酸溶液反萃取入水相,而钽仍留在有机相中。利用两元素所形成的 BPHA 络合物对草酸稳定性的区别进行分离。锆被反萃取入水相后,水相中的草酸用高锰酸钾氧化,过量的高锰酸钾再用少量盐酸羟胺还原。调节溶液酸度

为 1N 后,再用 BPHA 氯仿溶液萃取鋯。最后,氯仿层中的鋯即可用二甲酚橙显色。为选择反萃取的适宜条件,我們用不同量草酸与不同浓度的盐酸,从有机相中分别反萃取鋯和鈦。找到了既使鋯反萃取完全,同时又使鈦留在氯仿层中的条件(見表 2)。从表 2 可見,草酸 5 毫克,溶液酸度为 1N 盐酸时,鋯已反萃取完全,而鈦不进入草酸溶液。

表 2 反萃取分离鋯、鈦的盐酸浓度及草酸量

草酸量,毫克	反萃取液中盐酸浓度, N	鋯量, 微克		鈦量, 微克	
		取 量	測 得 量	取 量	測得相当于鋯量
5	—*	10	9.6	300	2.2
5	0.5	10	9.7	300	1.5
5	1.0	10	9.8	300	0.4
5	2.0	10	9.1	300	0.6
3	1.0	10	9.4		
5	1.0	10	9.8		
10	1.0	10	9.3		
30	1.0	10	8.8		

* 反萃取时水相不加盐酸,但在用高锰酸钾破坏草酸时,加盐酸使溶液浓度为 0.5N。

有机相中鋯的比色測定

于盛萃取液的 10 毫升容量瓶中,加入 0.1% 二甲酚橙-乙醇溶液至刻度。混匀后放置約 10 分钟,移溶液入 1 厘米厚液槽,在波长 540 毫微米处讀光密度。鋯-二甲酚橙吸收曲线如图 1 所示。

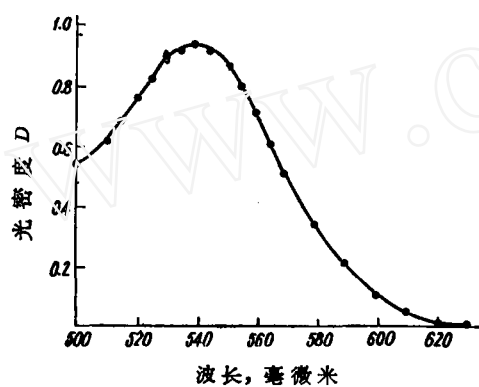


图 1 鋯-二甲酚橙在氯仿-乙醇中的吸收曲线

鋯 20 微克;
5 毫升 0.2% BPHA 氯仿溶液;
5 毫升 0.1% 二甲酚橙-乙醇溶液。

硝酸鈾酰中鋯的測定方法

为验证上述方法的准确度,我們用純硝酸鈾酰作控制試驗。除鈾外加入不同量鋯、錳、鈦、鉄及銅等金属杂质元素,用上述方法分离并測定微量鋯。結果列于表 3。

为使方法适用于金属鈾中鋯的分析,在分离萃取鋯以前,硝酸鈾酰与微量鋯都用下述方法进行处理。

表3 铀和其他离子存在时铈的测定结果

离子	加入形式	加入量,毫克	取铈量,微克	测得值,微克	
				个别测定值	平均值
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	5	5.3, 4.8, 5.1	5.1
			10	9.4, 9.8, 9.2, 10.2	9.7
			15	15.0, 15.2	15.1
			20	19.4, 19.9, 20.4	19.9
		1000	5	4.8, 5.2	5.0
			10	10.3, 10.1	10.2
			15	13.9, 14.6	14.3
			20	19.6	19.6
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	10	10.0	10.0
Ti	TiCl_4	0.3	20	20.8	20.8
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	10	9.7	9.7
Ti	TiCl_4	0.3	20	19.4	19.4
W	Na_2WO_4	3.0			
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	10	9.3	9.3
W	Na_2WO_4	3.0	20	19.2	19.2
杂质溶液 A*		1.0毫升			
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	5	5.6, 5.3, 5.1	5.3
W	Na_2WO_4	3.0	10	9.4, 10.5, 9.2, 10.4	9.9
杂质溶液 A		1.0毫升	15	14.1, 14.3	14.2
杂质溶液 B**		1.0毫升	20	18.5, 19.0, 18.9	18.8
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000	5	5.1, 5.3	5.2
W	Na_2WO_4	3.0	10	9.7, 9.7	9.7
杂质溶液 A		1.0毫升	15	14.7, 14.2	14.5
杂质溶液 B		1.0毫升	20	19.0, 18.3	18.7

* 杂质溶液 A 的成分:

每毫升含有: 0.3 毫克 Ti(IV); 0.3 毫克 Cr(VI); 0.3 毫克 V(V);
2.0 毫克 Fe(III); 0.03 毫克 Cu(II); 0.03 毫克 Mo(VI).

** 杂质溶液 B 的成分:

每毫升含有: 0.0006 毫克 Be(II); 0.3 毫克 Ba(II); 0.001 毫克 B(III);
0.03 毫克 Sc(III); 0.3 毫克 Ca(II); 0.3 毫克 Ce(III);
0.3 毫克 Mn(II); 0.004 毫克 Li(I); 0.6 毫克 Mg(II);
0.3 毫克 Ni(II); 0.3 毫克 Co(II); 0.03 毫克 Al(III);
0.3 毫克 Zn(II); 0.0001 毫克 Cd(II).

称取一定量的硝酸铀酰于石英坩埚中¹⁾, 加入所需量的标准铈溶液及杂质溶液, 加盐酸、过氧化氢, 加热。然后用滴管滴加 5—10 滴氢氟酸 (40%), 2 毫升高氯酸, 在电热板上加热至高氯酸冒烟, 以赶走氟。冷却后加入 0.5 毫升 6N 盐酸, 搅拌使之溶解。加 1 毫升硫氰酸铵溶液 (50%), 滴加 5N 氢氧化钠使成重铈酸钠沉淀, 并稍加过量, 再以 6N 盐酸中和, 并调节溶液浓度为 1N。此时溶液体积约为 15 毫升。移入分液漏斗中, 加 1 毫升 (50%) 三氯化铝溶液以络合可能存在的氟离子。用 3 毫升 (10%) 的硫脲还原铁。静置片刻, 然后以 5 毫升 BPHA 氯仿溶液 (10 毫克/5 毫升) 萃取铈, 振荡 3 分钟, 弃去水相, 有机相以 0.3N 盐酸溶液洗涤一次。于

1) 一般玻璃中均含微量铈, 故不宜用玻璃器皿。铂器皿也应避免因即使只有少量盐酸存在, 铂亦被高氯酸腐蚀。我们在石英器皿中溶解铈^[1], 经试验表明, 用盐酸、过氧化氢、氢氟酸等试剂溶下的铈量极微, 可忽略。

另一分液漏斗中加入 5 毫克草酸、1 毫升 6N 盐酸、5 毫升水。移上述有机层于此分液漏斗中，搖蕩以反萃取錳入草酸溶液。于此草酸溶液中，逐滴加入 0.1N 高錳酸钾溶液以氧化草酸，至溶液呈粉紅色，加少量盐酸羟胺还原过量高錳酸钾。加 1 毫升 10% 硝酸铵溶液，再以 5 毫升 BPHA 氯仿溶液萃取錳。此有机相用 0.3N 盐酸洗滌一次后移入 10 毫升容量瓶中，以 0.1% 二甲酚橙-乙醇溶液稀释至刻度、搖勻。放置 10 分钟在分光光度計上 540 毫微米处測光密度。从工作曲綫(图 2)求得錳量。

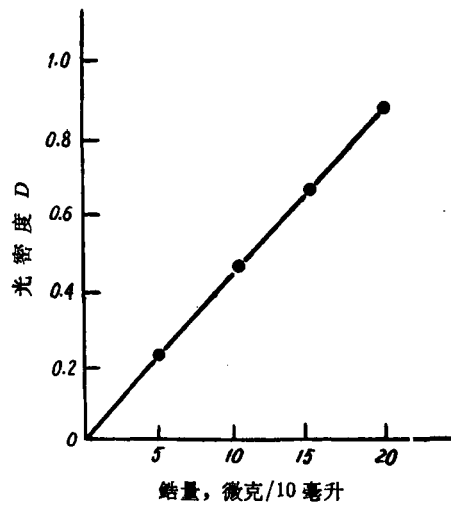


图 2 工作曲綫

5 毫升 0.3% BPHA 氯仿溶液;
5 毫升 0.1% 二甲酚橙-乙醇溶液。

由表 3 可見,当鈾为 1 克、錳为 3 毫克、鉄为 2 毫克、鈦为 300 微克以及其他少量金属杂质元素存在时,錳回收率不少于 90%,且重复性較好。

参 考 文 献

- [1] 倪哲明、朱仲芬、梁树权,中国科学, 12, 1239 (1963); 化学学报, 30, 290(1964).
- [2] 倪哲明、梁树权,化学学报, 29, 403 (1963).
- [3] R. P. Larsen, L. E. Ross & G. Kesser, *Talanta*, 4, 108 (1960).

(編輯部收稿日期 1964 年 2 月 10 日)

