

TBP-煤油萃取剂中微量铀的 催化极谱测定

陆介禧 於新根 杨帼瑛

(中国科学院上海原子核研究所)

本文介绍一种用催化极谱测定 TBP-煤油萃取剂中微量铀的方法。方法采用 0.03 N HNO₃, 0.02 M NaNO₃, 0.005 M NaCl, 2 × 10⁻⁴% 甲基红混合溶液作底液, 测定范围为 0.04—0.6 μgU/ml, 检测限为 0.02 μgU/ml, 测定误差在 ±5.2% (相对于 0.088 μgU/ml)。方法特点是用底液作反萃取剂, 从萃取剂中将铀反萃入底液后即可直接进行催化极谱测定。研究了影响测定的各种有关因素。本方法已被用于提取 ²³³U 的铀再处理流程, 测定了流程中试验, 冷流槽试验及热流槽试验中 1 CW 及 2 EW 的微量铀。

关键词 TBP-煤油中微量铀, 催化极谱测定, ²³³U, 1 CW, 2 EW, 氧化铀。

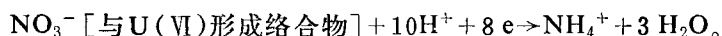
前 言

应用 TBP-煤油萃取流程从辐照氧化铀中提取 ²³³U, 需了解萃取剂中 ²³³U 的保留情况。由于 ²³³U 在萃取剂中的保留量非常少, 要求有高灵敏的方法来配合检测。

催化极谱法的灵敏度较高, 可测约 5 × 10⁻⁸ MU (VI), 是测定微量铀的一种有用的方法。C. 罗登及 J. 沃尔夫^[1]作过较详细的评述。W. E. Harris^[2]曾发现当氧铀离子或铀(IV)离子的浓度在约等量的硝酸根离子存在时出现催化波, 可用于测定微量铀。C. E. Crompton 等人^[3]深入研究了测定铀的条件, 所述方法仅适用于大多数其它离子不存在时, 测定 1 l 中 0.008—1.1 mgU。J. I. Watters^[4]研究了铀的催化极谱机理。村田寿典^[5]研究了微量铀的硝酸盐催化波, 推导了催化电流与硝酸盐浓度的关系式 $i_c = k[\text{NO}_3^-]^{1/2}$ 。郑淑惠等^[6]研究了 V(IV) 催化第一铀波的方法。大多数阳离子在 1 × 10⁻³ M 以下不干扰测定, 但灵敏度不太高, 测定浓度范围为 1 × 10⁻⁶—8 × 10⁻⁴ M 铀(VI)。由于许多离子对铀的催化极谱波干扰, 通常应用尚较少, 仅见应用于水溶液中微量铀的测定。

鉴于 Thorex 流程中 1 CW 及 2 EW 有机相只含 TBP、煤油、硝酸及微量铀和微量铀, 因此试图用催化极谱法来进行其中铀的测定。用 0.03 N HNO₃ 反萃取微量铀后直接用作催化底液, 以测定微量铀, 获得了满意的结果。

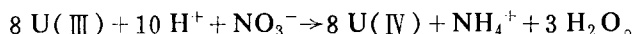
铀催化波的机理前人曾进行过研究。Crompton 认为还原反应机理可能是硝酸氧铀络合物离子向汞滴表面扩散, 并按下列方式被还原成铵离子:



当络离子被还原时, 由于极性吸力的作用而被吸在电极周围, 游离的硝酸根离子继续进行络合而被还原。

J. Koryta^[7]则发现催化波是由于电极表面生成的 U(III) 直接被硝酸根离子氧化, 因

此电极表面U(IV)的浓度增加, U(IV)继续还原至U(III), 铀酰离子的第二波的波高比在不含硝酸根离子时的为高, 因此推测由硝酸根离子形成的催化波的机理可能是这样:



我们进行了有关的条件试验, 钍、TBP及HNO₃量的影响, 以及方法的回收率, 并应用于测定流程串级试验, 冷流槽试验及热流槽试验中1CW及2EW中的微量铀。

实 验 部 分

一、设备和试剂

1. 设备 自动记录极谱仪, Tinsley MK-19; 滴汞电极; 汞速3.5 s/d; 层汞电极; 恒温器, 25 ± 0.5°C。

2. 试剂 硝酸、硝酸钠、氯化钠及苯均为二级品; 甲基红, 生物试剂; TBP, 实验试剂; 煤油, 大庆240#加氢或上海特级; 硝酸铀酰, 二级; 二氧化钍, 核纯级。

二、测定方法

底液组成: 0.03 N HNO₃, 0.02 M NaNO₃, 0.005 M NaCl, 2 × 10⁻⁴% 甲基红^[8]。

取一定体积的有机溶液(体积按有机溶液中含铀量而定), 加2 ml底液, 摇荡2—3 min, 分层后把水相移入极谱电解池, 加30 d(约0.7 ml)苯或煤油, 通氮5—10 min后, 以-0.9至-1.55 V记录铀的导数极谱图。峰值电位为-1.35 V(相对于层汞电极)。

三、条件试验

1. 标准有机铀溶液的制备 取1 ml 43.1 mgU/ml(经重量法标定), 加入9 ml 0.2 N HNO₃, 再加入16.7 ml 30% TBP-煤油, 萃取3 min, 有机相全部移入200 ml容量瓶中, 用煤油稀释至刻度。用钒酸铵容量法标定为212.4 μgU/ml。

取上述标准有机铀溶液1 ml于容量瓶中, 用2.5% TBP-煤油稀释至刻度。

2. 校准曲线的绘制 取一系列不同体积的标准有机铀溶液, 配制成一系列不同铀浓度的极谱测定溶液: 0.011、0.022、0.044、0.066、0.088、0.130、0.154、0.220、0.295、0.472、0.708、1.062 μgU/ml。按上述测定方法记录导数极谱图, 由图计算得峰电流, 以铀浓度相对于峰电流作图, 绘制校准曲线, 示于图1。

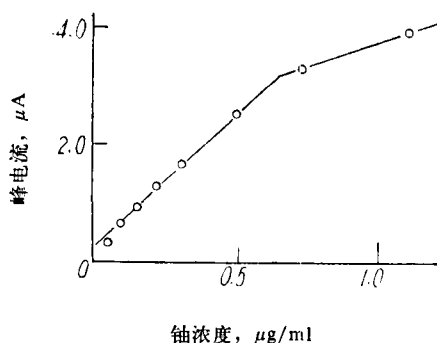


图1 铀校准曲线

有机溶液内铀浓度范围从0.04—0.6 μgU/ml与峰电流呈线性关系, 可用作定量测定。

3. 钍的影响 水溶液中Th(IV)的还原电位很负, 且其盐类极易水解。E. Naldi等人^[9]曾用²²⁸Th放射极谱研究了钍的极谱行为, 证明钍在E_{1/2} = -2.65 V有还原波, 而对电位较之正得多的铀的测定没有影响。我们曾在50 mgTh/ml存在下检测0.1/μgU/ml^[10]。文献[8]报道在水溶液中钍为铀的100倍时, 对铀的测定也没有影响。我们的结果表明水

溶液中钍为铀的 10 倍时无影响, 超过 10 倍将有影响, 达 100 倍时则钍波增高增大, 且波形也变得不明显, 原因是氢波提前, 与钍波联结在一起。试验结果列于表 1。

进一步试验了有机相中钍对铀测定的影响。当钍为铀的 15 倍时仍无影响, 结果见表 2。表明有机相中的钍不易被反萃, 因而对铀测定的影响较水溶液中为小。

表 1 水溶液中钍对铀测定的影响

铀量, $\mu\text{g}/\text{ml}$	钍量, $\mu\text{g}/\text{ml}$	钍 铀 比	峰 高, μA	偏 差, %
0.2	0	0:1	1.14	
0.2	1.0	5:1	1.08	0
0.2	2.0	10:1	1.25	9.7
0.2	10.0	50:1	3.10	172.0
0.2	20.0	100:1	6.40	461.4

表 2 有机相中的钍对铀测定的影响

铀量, $\mu\text{g}/\text{ml}$	钍量, $\mu\text{g}/\text{ml}$	钍 铀 比	峰 高, μA	偏 差, %
0.32	0	0:1	1.82	
0.32	0.52	1.6:1	1.84	0
0.32	2.40	7.5:1	1.82	0
0.32	4.80	15:1	1.95	7.1

4. TBP的影响 TBP 在水溶液中能部分溶解, 其饱和溶解度大致是 $1.5 \times 10^{-3} M$ 。TBP 的存在影响铀的催化极谱, 使钍波消失, 见图 2 A。因 TBP 系含磷有机化合物, 是表面活性物, 吸附在汞滴表面形成一层薄膜, 阻碍硝酸铀酰络合物向汞滴扩散, 因而不能在滴汞电极上电还原^[11-15]。

为了能正常地进行测定, 必须消除 TBP 的影响。我们曾试验了加热蒸发及加过氯酸、过氧化氢加热破坏的方法, 都没有取得成功。我们将苯加于测定溶液, 捕集溶解在溶液中的 TBP, 出现了非常明晰的铀催化极谱波, 见图 2 B。煤油有同样的效果, 波形比苯的更

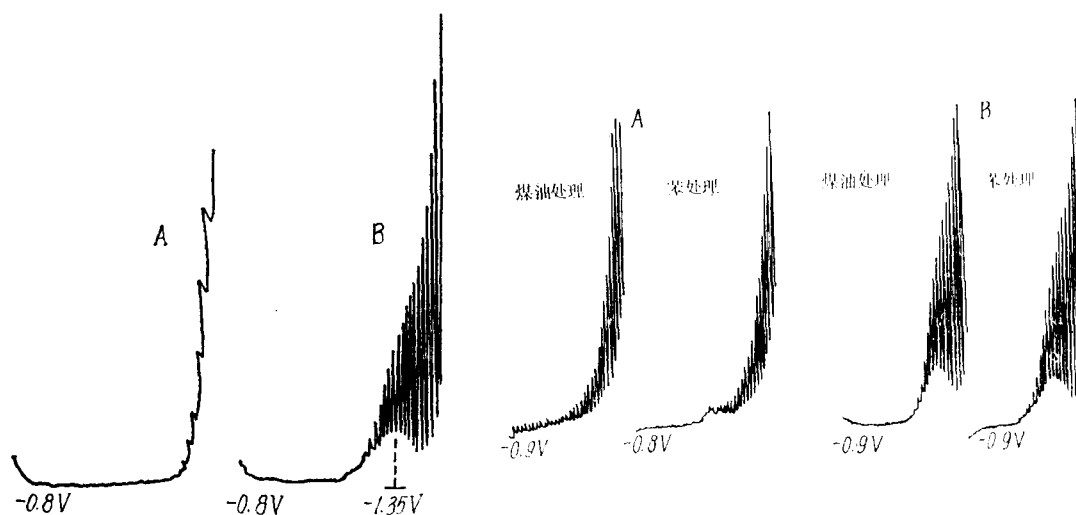


图 2 TBP 对铀催化波的影响
A——未用苯处理; B——用苯处理。2.5%TBP-煤油; 0.09 $\mu\text{gU}/\text{ml}$ 。

图 3 苯和煤油捕集 TBP 后的极谱波
A——空白; B——0.11 $\mu\text{gU}/\text{ml}$ 。
2.5%TBP-煤油; 灵敏分路 4, 阻尼 3。

好, 而用苯处理的在-1.15V (相对于层汞电极) 有一小波。苯和煤油捕集 TBP 后的极谱波比较示于图 3。

5. 萃取剂中不同浓度的 TBP 的影响 在含 0.5 μgU/ml 的极谱测定溶液中分别用 2.5%, 10%, 20%, 30% TBP-煤油振荡 2—3 min, 分离两相后, 按上述方法进行测定。实验结果列于表 3, 表明经用苯或煤油处理后, 萃取剂中虽含不同浓度 TBP, 然而对铀的峰高几乎没有影响。

表 3 不同 TBP 浓度对峰电流的影响

TBP, %	2.5	10	20	30
峰高, μA	2.81	2.81	2.76	2.74

6. 硝酸浓度的影响 根据报道^[8]催化极谱底液中硝酸浓度大于或等于 0.03 N 时, 催化极谱波波高稳定, 几乎不随 H⁺ 浓度变化。大于 0.1 N 硝酸则有影响, 因此底液中硝酸浓度以采用 0.03 N 为宜。为此, 控制有机相酸度不大于 0.05 N, 以保证有机相经反萃后, 底液中酸度符合要求。有机相中硝酸浓度均经标定, 酸度对波高影响列于表 4, 酸度为 0.05 N 时, 结果偏高 7.5%。

表 4 有机相中硝酸浓度影响

硝酸浓度, N	波高, μA	偏差, %
0.0004	1.34	0
0.00235	1.34	0
0.0465	1.44	+7.5

2.5%TBP-煤油; 0.22 μg U/ml

7. 回收率及精密度 用添加法测定了方法的回收率, 结果列于表 5。表明回收率较好, 精密度在 5% 左右。

表 5 回收率及精密度

加入铀, μg/ml	测得铀, μg/ml	回收率, %	相对标准偏差	精密度, %
0.088	0.090	102.3	±0.0023	±5.2
	0.089	101.1		
	0.085	96.6		
	0.090	102.3		
	0.086	97.7		
0.154	0.159	103.2	±0.0046	±5.9
	0.156	101.3		
	0.150	97.4		
0.520	0.520	100		
1.100	1.100	100		

相对标准偏差按 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ 计算; 精密度按 $\frac{2\sigma}{d} \times 100\%$ 计算 (可信度 95%)。

为了检验用底液反萃取是否完全, 将测回收率后的有机相 (0.52 及 1.10 $\mu\text{g U/ml}$) 用同样方法再测定一次, 结果列于表 6。结果表明用底液反萃取有机相中的铀是完全的。

表 6 残 留 铀 检 测

加 入 铀, $\mu\text{g/ml}$	残 留 铀, $\mu\text{g/ml}$	误 差, %
0.52	0	0
1.10	0.03	2.7

四、样 品 测 定

用本法测定了流程串级试验、冷流槽试验及热流槽试验中反萃取后有机相中的微量铀, 得到了满意的结果。

1. 流程串级试验

C 槽 (铀一循环反萃槽)——1 CF 组成; Th 158 $\mu\text{g/ml}$; U 150 $\mu\text{g/ml}$; HNO_3 0.04 N; 30% TBP-煤油。

反萃取条件: 反萃取剂, 0.005 N HNO_3 ; 相比, O:W=1:0.5。

E 槽 (铀二循环反萃槽)——2 EF 组成; Th 21.2 $\mu\text{g/ml}$; U 2.12 mg/ml ; HNO_3 0.07—0.08 N; 5% TBP-煤油。

反萃取条件: 反萃取剂, 0.005 N HNO_3 ; 相比, O:W=1:0.3。

串级试验结果列于表 7、8。

表 7 C 槽 各 级 测 定 结 果

级 数	铀 浓 度, $\mu\text{g/ml}$	级 数	铀 浓 度, $\mu\text{g/ml}$
1 CW-2	7.8	1 CW-1	0.95
1 CW-4	0.6	1 CW-3	0.04
1 CW-6	0.04	1 CW-5	0.04
1 CW-8	<0.02	1 CW-20	0.03
1 CW-10	<0.02	1 CW-22	0.08
1 CW-28	<0.02	1 CW-24	0.05
1 CW-30	<0.02	1 CW-26	0.07
1 CW-34	<0.02		
1 CW-38	<0.02		

表 8 E 槽 各 级 测 定 结 果

级 数	铀 浓 度, $\mu\text{g/ml}$	级 数	铀 浓 度, $\mu\text{g/ml}$
2 EW-2	32.5	2 EW-9	0.67
2 EW-4	0.67	2 EW-11	0.16
2 EW-6	0.08	2 EW-12	0.06
2 EW-23	0.03	2 EW-13	0.04
2 EW-22	0.04	2 EW-14	0.05
2 EW-21	0.02		
2 EW-18	0.03		

2. 冷流槽试验 2 EF 组成: Th 0 $\mu\text{g/ml}$; U 4.5 $\mu\text{g/ml}$; HNO_3 0.05 N; 2.5% TBP-煤油。

反萃取条件: 反萃取剂 0.05 N HNO_3 ; 相比, O:W=1:0.5; 级数, 九级。

测定了 E 槽出口不同时间的 2 EW 中的铀, 列于表 9。

表 9 不同时间的 2 EW 的铀含量

时 间, h	4	6	8	10	22
铀浓度, $\mu\text{g/ml}$	0.05	0.68	0.02	<0.02	<0.02

并且测定了流槽 22 h 第 8、第 9 级 2 EW 中的铀均小于 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 。

3. 热流槽试验 测定了分离提取 ^{233}U 萃取流程中 E 槽出口的 2 EW 中的 ^{233}U , 均小于 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 。

结 论

1. 本法快速、简便, 适用于 TBP-煤油萃取剂中微量铀的测定。
2. 测定范围为 0.04—0.6 $\mu\text{gU/ml}$, 检测限为 0.02 $\mu\text{gU/ml}$ 。
3. 底液反萃取完全, 回收率高, 精密度较好。
4. 用苯或煤油可消除 TBP 的干扰。
5. 萃取剂中钍为铀的 15 倍, 硝酸浓度为 0.05 N, 对测定没有影响。
6. 测定了钍流程研究中串级试验、冷流槽试验及热流槽试验有机相 (1 CW、2 EW) 中的微量铀。

参 考 文 献

- [1] C. 罗登, J. 沃尔夫, 铀和钍的分析化学(中译本), 地质出版社, 1959.
- [2] W. E. Harris, Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1945.
- [3] C. E. Crompton et al., CD-GS-35, (1945).
- [4] J.I. Watters, MUC-DHT-172, p.54.
- [5] 村田寿典, 日本化学杂志, 81(8), 1240(1960).
- [6] 郑淑惠等, 北京大学学报: 1, 39(1963).
- [7] J. Koryta, Collection. Czechoslov. Chem. Commun., 20, 667(1955).
- [8] 上海跃龙化工、清华大学, 核纯钍的分析, 1965年2月。
- [9] E. Naldi, L. Busolini, Ric. Sci., 36(8), 707(1966).
- [10] 陆介禧等, Thorex 流程研究中微量铀-233 的方波极谱测定, 内部资料, 1970.
- [11] R. C. Propst, DP-572, p. 25(1961).
- [12] 中科院原子核科学委员会编辑, 铀和钍的流线分析, 原子能出版社, p.45 (1970).
- [13] 村田寿典, ポーラログラフイー, 7(4), 131(1959).
- [14] 村田寿典, 日本化学杂志, 81(8), 1244(1960).
- [15] 本岛健次等, 分析化学, 13(11), 1097(1964).

(编辑部收到日期: 1980年6月26日)