

萃取光度法精密测定铀

朱海巧, 吴继宗, 罗中艳

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:在精密测定铀含量的过程中, 滴定剂浓度太低或太高均对测定结果的精密度有影响, 且存在电极响应迟缓及电位拖后现象, 从而影响铀含量测定结果的准确度和精密度。为克服这些不利因素, 建立一种溯源链清晰, 结果准确、可靠的精密测定小量铀的方法尤为重要, 对铀标准物质的研制及铀样品的精密分析具有重要意义。本文以异戊醇为萃取剂, 对 Cr(VI) 与显色剂二苯卡巴肼(DPC)生成的紫红色配合物进行了萃取实验研究, 并确定了最佳萃取条件, 建立了萃取光度法精密测定铀含量的方法。铀取样量为 100 mg 时, 相对标准偏差为 0.025%。

关键词:DPC; Cr(VI); 萃取光度法; 铀

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2011)08-0915-05

Precise Determination of Uranium by Extraction Spectrophotometry

ZHU Hai-qiao, WU Ji-zong, LUO Zhong-yan

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-88, Beijing 102413, China)

Abstract: In the conventional method of potentiometric titration, the concentration of potassium dichromate solution was optimized with selection of different concentrations of the solution. The electrode responded slowly during the titration procedure, thus affected the precision and accuracy of the results. An extraction spectrophotometric method for accurate and precise determination of uranium was presented. The method was based on the extraction of Cr(VI)-diphenylcarbazide purple complex using iso-amyl alcohol as the extractant. The purple complex was directly measured at 546 nm so that the uranium-chromate equivalence point can be determined. A method for precise determining uranium by extraction spectrophotometry was developed. The China national reference material of U_3O_8 (GBW04205) was determined according to the optimized experimental conditions. The relative standard deviation is 0.025% and accuracy of the method is verified by the value of China national reference material of U_3O_8 .

Key words: DPC; Cr(VI); extraction spectrophotometry; uranium

铀是重要的核燃料, 铀的精密测定技术在核燃料生产及循环的各环节以及核安全保障方

面均有重要地位。电位滴定法可精密测定不同核燃料中的克量级铀含量, 方法准确可靠、适应

性强,已被世界各国广泛用作常规分析方法。但在电位滴定少量铀的过程中,随着反应的进行,在滴定终点附近由于剩余的铀量非常少,存在电极响应迟缓及电位拖后现象,从而影响铀含量测定结果的准确度和精密性,且整个滴定过程对人员要求较高,不易掌握。

根据文献报道^[1-2]采用直接光度法精密测定铀含量,该方法的操作过程与电位滴定法基本相同。铀取样量为 2.5 g,测量结果相对标准偏差为 0.05%。该方法与电位滴定法不同之处是将滴定剂重铬酸钾一次性加过量,直接进行过剩的 Cr(VI)的测定。误差来源多,引入的不确定度分量多;Mo(VI)、Cu(II)、Fe(III)、V(V)和 U(VI)等对过剩的 Cr(VI)测定均有干扰,为了消除杂质离子的干扰,须增加铀取样量,以提高方法的准确度。该方法对器皿干燥度要求较高,且稳定性差、铀取样量大。

本文用硫酸亚铁将 U(VI)还原到 U(IV),采用称重法加入比理论计算量过剩的重铬酸钾(过剩量约占总量的 0.3%~0.5%)将 U(IV)氧化至 U(VI),采用二苯卡巴肼(DPC)作为显色剂,异戊醇作为萃取剂,萃过剩的 Cr(VI)与 DPC 生成的紫红色配合物,建立 DPC-Cr(VI)萃取光度法精密测定百毫克级铀含量的方法。

1 实验

1.1 仪器

LabTech UV2000/2001 紫外/可见分光光度计,北京莱伯泰科仪器有限公司;TG35 型精密标准天平,最大载荷 5 kg,分度值 2.5 mg,上海第二天平仪器厂;TG328A 型电光分析天平,分度值 0.1 mg,上海天平仪器厂;TG323A 型微量分析天平,分度值 0.01 mg,上海天平仪器厂;85-2 型磁力加热搅拌器,南汇电讯器材厂;DL-203B 型电热干燥箱,天津实验仪器厂;电子天平 AG245,METTLER TOLEDO。

1.2 试剂

K₂Cr₂O₇ 基准(GBW06105c),纯度为 99.988%±0.008%,国家标准物质研究中心;U₃O₈(GBW04205),铀含量 84.711%±0.021%,核工业北京化工冶金研究院;钼酸铵,分析纯,北京 5760 部队化工厂;硝酸、磷酸、硫酸、氢氟酸,分析纯,北京化工厂生产;丙酮、36%乙酸、十二

烷基磺酸钠,分析纯,北京化学试剂公司;二苯卡巴肼(DPC),99%,Alfa Aesar;硫酸亚铁,ACS,>99%,Alfa Aesar;氨基磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;异戊醇,优级纯,天津市津科精细化工研究所;聚乙二醇辛基苯基醚(Tritonx-100),化学纯,无锡县科技实验二厂;吡啶,化学纯,北京国药公司北京采购站;溴化十六烷基三甲铵,分析纯,北京医药站分装。

2 分析程序

2.1 分析原理

用 Fe(II)在强磷酸介质中还原 U(VI),钼为催化剂,用硝酸氧化过剩的 Fe(II),随后采用重量法向溶液中加入过量的重铬酸钾(过剩量约占总量的 0.3%~0.5%)将 U(IV)氧化到 U(VI)。过剩的 Cr(VI)与 DPC 形成紫红色 DPC-Cr(VI)配合物,用异戊醇萃取后,以试剂空白作为参比,用 1 cm 比色皿在波长为 546 nm 处测定过剩 Cr(VI)的含量,通过加入的重铬酸钾总量与过剩重铬酸钾量的差值,即得氧化 U(IV)时消耗的重铬酸钾的量,最终实现铀含量的精密测定。

2.2 实验程序

取含铀约 0.1 g 的铀溶液,依次加入 50 mL 浓磷酸、5 mL(1:1)硫酸、10 mL 氨基磺酸溶液,将溶液置于电磁搅拌器上搅拌;再加入 5 mL 硫酸亚铁溶液,注意勿使移液管嘴接触杯壁,搅拌 1 min 时反应完全;沿杯壁四周加入 10 mL 氧化剂溶液,溶液立即呈暗色,20 s 内暗色褪去,继续搅拌 2.5 min,然后静置 0.5 min;加入一定量的 Cr 标准溶液(通过化学计算,使其过剩),加入 1.5 mL 0.2% Tritonx-100、2.0 mL 0.5% DPC、加入 50 mL 异戊醇,充分振荡萃取 2 min,静置分层 60 min 后,弃去水相。测有机相中的 Cr(VI),以试剂空白为参比,在波长为 546 nm 处测定其吸光度,从而得出过剩重铬酸钾的量。通过计算加入的重铬酸钾总量与过剩重铬酸钾量的差,即得氧化 U(IV)时消耗的重铬酸钾的量,最终实现铀含量的精密测定。

3 结果与讨论

3.1 光谱特性及测定波长的选择

按照实验条件,以试剂空白为参比,用

LabTech UV2000/2001 紫外/可见分光光度计测定络合物的吸光度,测得的最大吸收波长为 546 nm(图 1)。

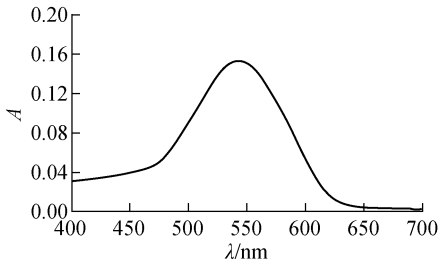


图 1 Cr(VI)配合物吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of Cr(VI)-diphenylcarbazide complex in iso-amyl alcohol medium

3.2 显色时间对吸光度的影响

显色平衡时间直接影响配合物是否生成完全。为确定配合反应的平衡时间,绘制显色时间对吸光度的影响曲线。实验结果表明,在 pH=1.0 的水溶液中,配合物反应很快达到平衡,并在 100 min 内配合物保持稳定。实验中,配合物在 pH=1.0 的水溶液中的平衡时间选择为 10 min。

3.3 配合物在有机相中的稳定性

在分析化学中应用的配合反应的决定因素之一是所生成配合物的稳定性。为确定配合物的稳定程度,对配合物的吸光度进行测试。实验表明,在有机相中,0~40 min 配合物的吸光度逐渐降低,40 min 后配合达到平衡,并在 4 h 内保持稳定。实验中选用配合物的静置时间为 60 min。

3.4 显色剂用量

其他条件不变,考察了显色剂用量对体系吸光度的影响。随着显色剂用量的增加,吸光度增大,当用量达 1.0 mL 时,吸光度最大,显色剂用量再增加吸光度基本不变。为了确保得到较好的显色效果,实验中采用 0.5% DPC 的加入量为 2.0 mL。

3.5 表面活性剂选择

分别取约 31 μg Cr(VI)于 1 组 250 mL 锥形瓶中,分别加入表面活性剂 0.2% 吡啶、0.2% 溴化十六烷基三甲铵、0.2% 十二烷基磺酸钠、0.2% Tritonx-100 各 1.5 mL,然后向各

样体系中分别加入 0.5% DPC 2.0 mL 进行显色,做一体化比较。实验结果列于表 1。

表 1 表面活性剂的选择

Table 1 Selection of surfactant

表面活性剂	A
未加表面活性剂	0.232 6
吡啶	0.247 0
溴化十六烷基三甲铵	0.250 1
十二烷基磺酸钠	0.240 9
Tritonx-100	0.251 2

实验表明,表面活性剂均有一定的增敏作用,这主要是由于 Tritonx-100 等表面活性剂具有三维立体的空间结构,配合物被均匀地吸附于表面活性剂的空间结构中,从而起到一定的增敏效果。本文选用 Tritonx-100。

3.6 表面活性剂用量

其他实验条件不变,分别取 Cr(VI)约 31 μg 于 1 组 250 mL 锥形瓶中,改变表面活性剂 Tritonx-100 的用量。加入 0.325~1.5 mL 0.2% Tritonx-100,配合物的吸光度逐渐增大;当 0.2% Tritonx-100 加入量大于 1.5 mL 时,随着 0.2% Tritonx-100 加入量增大,配合物的吸光度逐渐减小。实验采用 0.2% Tritonx-100 的加入量为 1.5 mL。

3.7 萃取剂选择

在水相中配合物直接显色,干扰离子较多。本工作采用有机相定量萃取配合物,消除共存离子干扰。实验分别用 30% TBP-煤油、乙酸乙酯、乙醚、异戊醇萃取 DPC-Cr(VI)有色配合物,结果显示,异戊醇的萃取效果最好,分相快,界面清晰,不需加入盐析剂。本文采用异戊醇作为萃取剂。

3.8 萃取酸度的选择

酸度对配合物在有机相中的分配比影响较大,实验考察酸度对萃取效果的影响,绘制溶液酸度对配合物吸光度的影响曲线。酸度的变化对有色配合物的形成影响不明显。溶液酸度在 0.035~1.0 mol/L 范围内,异戊醇对配合物萃取时,吸光度基本保持不变。故实验选用 0.37 mol/L 作为 DPC-Cr(VI)的萃取酸度。

3.9 相比和萃取时间的选择

考察了水相和有机相比、萃取时间对配合物吸光度的影响。实验表明,有机相与水相之比为(1:2)~(1:3)和萃取时间1~3 min范围内萃取较完全,本文选用相比为1:3,萃取时间为2 min。

3.10 共存离子的影响及干扰的消除

在分光光度分析中,共存离子的干扰是影响分析结果准确性的重要因素之一,必须采用适当的方法消除干扰。

1) 因铀在整个分析体系中大量存在,有必要考察不同铀量对Cr(VI)测定的影响。结果列于表2,当铀取样量小于400 mg时,对DPC-Cr(VI)萃取光度法测定Cr(VI)含量无影响。

表2 铀量对吸光度的影响

Table 2 Effect of uranium content on absorbance

Cr(VI)量/ μg	U含量/mg	A
28.642 1	0	0.232 0
28.642 1	50	0.232 2
28.642 1	100	0.231 7
28.642 1	200	0.231 9
28.642 1	400	0.232 3

2) 本实验模拟 U_3O_8 (GBW04205)标准物质杂质含量配制模拟样品,模拟样品中主要元素及其浓度列于表3。

取4个250 mL锥形瓶分别加入不同量的模拟样品,按照分析程序进行测量,考察共存离子对Cr(VI)含量测量的影响,结果列于表4。

表3 模拟样品的化学组分

Table 3 Chemical composition of model mixture

元素	标准值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{gU}^{-1})$	模拟样品离子浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	元素	标准值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{gU}^{-1})$	模拟样品离子浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
Al	16.0	1 600	V	1.5	150
Cr	6.5	650	W	1.5	150
Cu	3.3	330	Ca	94.0	9 400
Fe	78.5	280 000	As	1	100
K	16.8	1 680	Gd	0.06	6
Mg	5.1	510	B	0.05	5
Mn	1.1	110	Na	3	300
Mo	29.1	22 000	Ba	0.9	90
Ni	3.9	390	Sm	0.007	0.7
P	39.1	3 910	Cd	0.02	2
Pb	0.7	70	Zn	1.7	170
Si	35.8	3 580	Dy	0.01	1
Th	1.2	120	Zr	2.7	270
Ti	7.7	770	Eu	0.001	0.1

表4 共存离子对Cr(VI)含量测定的影响

Table 4 Effect of other ions on Cr(VI)

序号	合成样品加入量/mL	加入Cr(VI)量/ μg	A	测得Cr(VI)量/ μg	相对偏差
1	0	47.679	0.386 2	47.679 01	2.1×10^{-7}
2	0.05	47.679	0.385 5	47.592 59	1.8×10^{-3}
3	0.1	47.679	0.384 8	47.506 17	3.6×10^{-3}
4	0.5	47.679	0.384 5	47.469 14	4.4×10^{-3}

从表4可看出,合成样品加入量为0.5 mL时,相对偏差为 4.4×10^{-3} 。即140 mg Fe(III)、400 mg U、11 mg Mo(VI)等共存离子对Cr(VI)含量测定无干扰。

3.11 标准曲线

称取1.026 81、2.020 55、3.004 94、4.091 19、5.036 49、5.979 34 g Cr(VI)标准溶液于250 mL锥形瓶中,按照分析程序绘制标准曲

线。当Cr(VI)含量在0 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ ~60 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 范围内符合比耳定律,其线性回归方程为 $y=0.0081x$,相关系数 R^2 为0.9999,检出限为0.020 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 。

3.12 Cr(VI)萃取回收率

称取约22.630 25 μg Cr(VI)标准溶液于6个250 mL锥形瓶中,再按照萃取光度法在 $\lambda=546\text{ nm}$ 处测定吸光度,进行一体化比较。测量值分别为22.821 8、22.721 4、22.582 8、22.490 4、22.534 8、22.651 3 μg ,平均值为(22.633 7 \pm 0.123 5) μg ,回收率为100.01%。可见,Cr(VI)可被异戊醇定量萃取。

4 U₃O₈(GBW04205)铀含量测定

称取含铀量约100 mg铀溶液于250 mL锥形瓶中,按照实验程序在 $\lambda=546\text{ nm}$ 处测定吸光度,通过计算加入重铬酸钾总量与过剩重铬酸钾的差值,即得氧化U(IV)时消耗的重铬

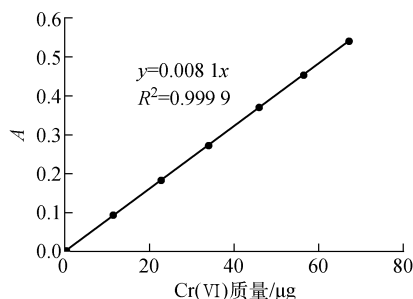


图2 有机相Cr(VI)工作曲线

Fig. 2 Calibration curve for determination of Cr(VI) in organic phase

酸钾的量,最终测量结果列于表5。

结果表明,采用DPC-Cr(VI)萃取光度法分析铀取样量约100 mg时,精密度优于0.025%($n=6$)。这一分析结果与我国国家U₃O₈成分标准物质(GBW04205)的定值结果吻合很好,表明建立的萃取光度法精密测定铀的分析方法准确、可靠。

表5 U₃O₈(GBW04205)铀含量测定结果($n=6$)

Table 5 Measurement values of uranium in U₃O₈(GBW04205) ($n=6$)

铀含量/%		平均值	相对标准偏差/%	t 检验
标准值	测量值			
84.711 \pm 0.021	84.692,84.729,84.698,84.674,84.722,84.714	84.705	0.025	$t=0.588 < t_{0.05,5}=2.571$

5 结论

建立了DPC-Cr(VI)萃取光度法精密测定100 mg铀的方法。该方法革除了电位滴定法精密测定铀的重要试剂硫酸钒酰,该试剂需在测定前自行制备;同时消除了大量杂质离子如Mo(VI)、Cu(II)、Fe(III)、V(V)和U(VI)等的干扰。它是一种高精密度,操作简单,取样量小,测量结果准确、可靠,易实现的铀的测定方法。

参考文献:

- [1] WALKER C R, VITA O A. An improved titrimetric method for the precise determination of uranium[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1969, 49: 391-400.
- [2] VITA O A, TRIVISONNO C F, WALKER C R. The precise determination of uranium in im-

pure uranyl nitrate and uranium oxides, GAT-471 [R]. [S. l.]: [s. n.], 1962.

- [3] 李刚,徐刚,董文丽. 二苯卡巴脒分光光度法测定水和钢中Cr(VI)[J]. *光谱实验室*, 2007, 24(2):265-267.
LI Gang, XU Gang, DONG Wenli. Spectrophotometric determination chromium(VI) with diphenylcarbazone in water and steels[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2007, 24(2): 265-267(in Chinese).
- [4] 谢华林. 二苯碳酰二肼吸光光度法测定水中Cr(VI)[J]. *理化检验-化学分册*, 2003, 39(6): 362-364.
XIE Hualin. Spectrophotometric determination chromium(VI) with diphenylcarbazone in water[J]. *PTCA B: Chemical Analysis*, 2003, 39(6): 362-364(in Chinese).