

痕量铀系元素的精密测定

Ⅱ. 微克量铀的荧光络合滴定*

曹德声 唐延吉

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 非常规荧光络合滴定, Tb^{3+} -Tiron, 铀矿, 痕量铀。

本文将前文^[1]提出的用高灵敏度的 Tb^{3+} -Tiron 荧光络合物指示等当点的非常规络合滴定原理, 用于几微克铀的络合滴定, 着重研究了定量地还原铀(VI)至铀(IV)的适宜条件, 观察了测定的相对标准偏差。两个铀矿标样中的铀是用 TBP 萃淋树脂柱色谱法分离后测定的, 准确度和精密度均在 0.5% 以内。

一、实验结果及讨论

1. 仪器及试剂

1) 铀标准溶液: 金属铀 (纯度 99.9%) 用硝酸溶解, 称量法逐级稀释得浓度为 2.000 微克/克溶液。

2) 连二亚硫酸钠($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$): 化学纯, 在硅胶干燥器中保存。

3) 甲醛溶液: 37%, 分析纯。

4) TBP 萃淋树脂柱: TBP 萃淋树脂由北京铀矿选冶研究所合成, 80 目, 水中泡 2 小时后, 湿法装柱, 玻璃柱内径 3 毫米, 树脂床高约 4 厘米, 流速 1 滴/6—7 秒, 用 5 毫升 5% 碳酸钠淋洗除去 MBP 和 DBP, 用水淋洗至中性。使用前用 5.5 N 硝酸淋洗后, 即可用于从铀矿溶解液中分离铀之用。

其它同前文^[1]。

2. 微克量铀的荧光络合滴定条件的探讨

根据前文^[1]提出的原理, 必须首先将铀(VI)还原至铀(IV), 然后, 方可与前文提出的非常规的络合滴定程序相衔接。某些作者^[2-5]在铀溶液为 pH=2—4 时, 在甲醛存在下, 加入固体连二亚硫酸钠, 实现了铀(VI)的快速、定量地被还原为铀(IV)。

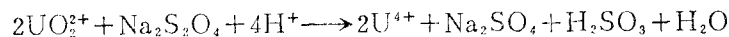
我们所拟定的滴定程序为: 向粗略已知铀量的滴定池溶液中, 准确加入过量 DTPA 标准溶液, 调节溶液 pH=2—4, 加入 5 滴甲醛溶液, 在搅拌下加入约 80 毫克连二亚硫酸钠粉末, 继续搅拌至连二亚硫酸钠固体溶解, 准确加入一定量的 Tb^{3+} 标准溶液, 室温放置 2 小时后

* 1984年3月在美国第35届匹茨堡分析化学和应用光谱学会议上宣读过。1983年7月5日收到。

(预计DTPA与 U^{4+} 及 Tb^{3+} 的络合反应达平衡后,尚有少量 Tb^{3+} 过剩),置滴定池于荧光计中,用322nm波长激发,在546nm波长测量本底荧光强度后,加入0.5毫升 $10^{-3}M$ Tiron,随后用 Tb^{3+} 标准溶液滴定。在相同仪器条件下,分别测量荧光强度。以 Tb^{3+} 加入量对相应的荧光强度作图,所得直线与本底荧光强度水平线的交点所对应的 Tb^{3+} 加入量,即为被 U^{4+} 络合之后剩余的DTPA与 Tb^{3+} 络合反应的等当点,由此可以计算出铀的含量。

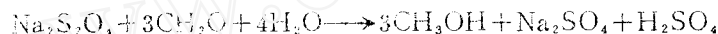
以下讨论几个试剂加入量的影响及不同铀取样量时测定的相对标准偏差。

用连二亚硫酸钠作还原剂,与铀的反应为:



连二亚硫酸钠的加入量,可以在较大范围内变动,加入量约大于40毫克,方可使微量铀还原完全。

加入甲醛的作用,在文献上未见说明。在R.Keil的工作中,并不加入甲醛。有的作者^[2,4]在加入连二亚硫酸钠之后才加入甲醛。有的作者^[3]指出,连二亚硫酸钠与甲醛加入的先后次序并不重要。我们在实验中发现,必须将甲醛在连二亚硫酸钠之前加入,否则过剩的连二亚硫酸钠就会因分解而产生白色沉淀(析出硫),而当有甲醛存在时,则过剩的连二亚硫酸钠被甲醛破坏,不再出现任何沉淀物,其反应为:



甲醛加入量2—10滴均可。

我们在工作中注意到,含硝酸根的铀溶液,用上述程序滴定,结果明显偏低。这可能是由于在用连二亚硫酸钠还原铀(V)至铀(IV)的过程中,硝酸根亦被连二亚硫酸钠还原,所产生的亚硝酸根将 U^{4+} 又部分地氧化到U(V)。当我们在加入连二亚硫酸钠之前,先加入100毫克尿素,就消除了此影响。

不同铀取样量时测定的结果列于表1。结果表明,铀取样量约2微克时,精密度 $< \pm 1\%$;铀取样量约4微克时,精密度 $< \pm 0.5\%$ 。

表1 不同铀取样量的称量滴定结果

铀溶液称取量, 克	铀测得值, 微克	测得的铀溶液浓度, 微克铀/克溶液	相对标准偏差, ±%
0.9590 0.9195	1.919 1.839	2.001 2.000	0.91
0.9293 0.9977	1.885 2.009	2.028 2.014	
0.9980 0.9550	2.029 1.979	2.033 1.989	
0.9916 1.0399	2.113 2.168	2.035 1.994	
		平均 2.012	
2.0008 1.9935	4.002 3.974	2.000 1.993	0.44
2.0150 2.0014	4.038 3.995	2.004 1.994	
2.0048 2.0468	3.974 3.958	1.982 1.983	
		平均 1.993	

3. 铀矿标样的分析

(1)溶样 准确称取约1克矿样粉末,在铂坩埚中用 $HF-HNO_3-H_2SO_4-H_3PO_4$ 混酸加热溶解,蒸发至近干,用水溶解,用称重法求出其比重,计算出每克溶解液所含原始矿样的

克数。

(2)分离 准确称取样品溶解液约0.8克入10毫升烧杯中,蒸发至近干,用5.5N硝酸(10,10,20,20滴)多次溶解和转移入TBP萃淋树脂色层柱中,再用6毫升5.5N硝酸淋洗杂质,最后用7毫升微酸性水洗脱铀入10毫升高型烧杯中,蒸发至近干,沿杯壁滴加约1毫升1N盐酸,蒸发至近干,沿杯壁滴加约1毫升水,蒸发至恰好整个杯壁都看不到水蒸汽,用约2毫升水多次溶解并转移入荧光滴定池中。

(3)测定 按前述荧光络合滴定程序,称量滴定(此处尚需在加入甲醛溶液之前,加入约100毫克尿素),结果见表2。表2表明,对两个铀矿标样,在取铀量仅约5.5微克时,测定的准确度和精密度均在0.5%以内。

表2 铀矿标样中铀的分析结果

标样号	标样中铀含量, %	单次测得铀量, 微克	测得标样中铀量, %	精密度, ±%	准确度, %
EJ-101-02	0.0679	5.514	0.06769	0.24	-0.19
		5.628	0.06782		
		5.586	0.06726		
		5.470	0.06771		
		5.424	0.06773		
5.491	0.06779				
5.460	0.06766				
5.506	0.06753				
5.509	0.06809				
		平均 0.06777			
EJ-101-04	0.0726	5.607	0.07282	0.38	+0.40
		5.551	0.07227		
		5.558	0.07277		
		5.905	0.07315		
		5.521	0.07292		
5.556	0.07278				
5.500	0.07332				
5.529	0.07296				
5.868	0.07300				
5.537	0.07287				
		平均 0.07289			

二、结 论

前文^[1]提出的用高灵敏度的Tb³⁺-Tiron荧光络合物指示等当点、非常规的络合滴定痕量锕系元素的原理用于微克量铀的测定,得到了满意的结果。以两个铀矿标样为例,选用TBP萃淋树脂柱色层分离铀是成功的,准确度和精密度均在0.5%以内。

参 考 文 献

- [1] 唐延吉等,核化学与放射化学. 7 (1), 42 (1985).
- [2] Budesinsky, B. et al., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27, 1528 (1962).
- [3] De Heer, B. H. J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 32, 292 (1965).
- [4] Khosla, M. M. L. et al., *Talanta*, 19, 71 (1972).
- [5] Keil, R., *Z. Anal. Chem.*, 283, 357 (1977).

THE PRECISE DETERMINATION OF TRACE ACTINIDES II. FLUORESCENCE COMPLEXOMETRIC TITRATION OF A FEW MICROGRAMS OF URANIUM

CAO DESHENG TANG YANJI

(*Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing*)

ABSTRACT

This unusual complexometric procedure is successfully applied in the determination of uranium. Optimum conditions for quantitative reduction of U(VI) to U(IV) by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ are investigated. The relative standard deviation for the determination of 2 micrograms of uranium is less than $\pm 1\%$, while that for 4 micrograms of uranium is less than $\pm 0.5\%$. The results of uranium in two standard uranium ore samples using TBP-levextrel preseparation show that both accuracy and precision are within 0.5%.

Key words An unusual fluorescence complexometric titration, Tb^{3+} -tiron, Uranium ores, Micrograms of uranium.

单线的 ^{57}Co 穆斯堡尔源的制作

张维成 王中央 宋爱宝
苏登贵 范庭松 苏桂芳

(中国科学院近代物理研究所, 兰州)

关键词 穆斯堡尔源, 源基体, 高纯度 ^{57}Co 。

穆斯堡尔谱学的发展, 希望能获得更理想的穆斯堡尔源。本文报道了为穆斯堡尔实验制作这种源的程序: 首先生产出纯度高的 ^{57}Co , 配成电镀液, 待 ^{57}Co 沉积在源基体上后, 经热扩散后测试所作源的各个参量。