

三烷基氧磷-石蜡固液萃取-光度法测定磷酸中铀

许琇钧 欧阳廷丽* 杨亚铃*

(云南大学化学系, 昆明)

关键词 固-液萃取, 铀, 三烷基氧磷-石蜡, 光度法测定。

用三烷基氧磷 (TAPO) 从硝酸介质中萃取铀的选择性较高^[1], 大量 PO_4^{3-} 离子不干扰, 富集能力强, 但不易分层, 反萃也困难。用TOPO固-液萃取分离铀, 以苯^[2,3], 二甲苯^[4], 联苯^[5]和石蜡^[6]作溶剂已有报道。它与液-液萃取法比较, 具有所需溶剂少, 冷却后有机相立即凝固, 并浮在液面上便于分离和洗涤的优点。文献[3—5]均采用乙醇溶解有机相后用PAN比色测定铀, 但要消耗大量乙醇。本文研究了以廉价的石蜡作为TAPO的溶剂, 以氟化钠作反萃剂, 借硼酸消除 F^- 离子干扰后用偶氮胂III光度法测定反萃液中的铀。此法简便、可靠, 且选择性高, 用于粗磷酸及磷矿石中铀的测定, 结果令人满意。

一、实验部分

1. 试剂及仪器

铀标准溶液 每ml含 $10\mu\text{g}$ 铀 (2mol/l HNO_3 介质) 的溶液; **20%TAPO-石蜡液**: 称取20gTAPO, 80g石蜡, 于水浴上加热熔化, 搅匀备用; **反萃剂**, 0.12mol/l NaF溶液; **缓冲溶液**: 三氯乙酸-醋酸钠溶液, pH为 2.5 ± 0.1 ; **掩蔽剂**: 4%硼酸溶液; **显色剂**: 0.1% 偶氮胂III溶液, pH 2.5 ± 0.1 ; 72型分光光度计; 雷磁25型酸度计; 电热恒温水浴锅。

2. 实验步骤

取适量铀标准溶液于三角瓶中, 调节溶液的硝酸浓度为 2mol/l , 总体积约15ml, 加1ml熔化的20%TAPO-石蜡液, 置于 65°C 水浴锅中剧烈摇动5min, 取出冷却, 弃去萃余液, 用少量 2mol/l HNO_3 洗固相, 弃去洗液。加12ml 0.12mol/l NaF溶液, 于 80°C 水浴中加热, 摇动5min反萃液。取出冷却后, 将水相转入25ml比色管, 用少量蒸馏水洗固相, 洗液与反萃液合并、显色、测定其中铀量。

铀的偶氮胂III比色测定参照文献[1,7]。为消除 F^- 离子干扰, 在反萃铀的溶液中加入3ml 4%硼酸, 再调pH约为3, 加缓冲液3ml, 0.1% 偶氮胂III 1ml, 定容为25ml后, 以试剂空白为参比, 于645nm处测定吸光度值。

铀的校正曲线 取一系列铀标准溶液按实验步骤萃取分离显色测定, 结果示于图1。在 $0-70\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比尔定律。

* 1982级毕业生。

1986年9月15日收到。

二、结果和讨论

1. 萃取酸度和反萃剂的选择 鉴于对某元素的同一萃取体系, 液-液萃取, 液-固萃取和萃取纸色层法具有相似的pH范围。我们采用了快速简便的 TAPO萃取纸色层法对本体系的固-液萃取分离铀、钍的条件进行预筛选。

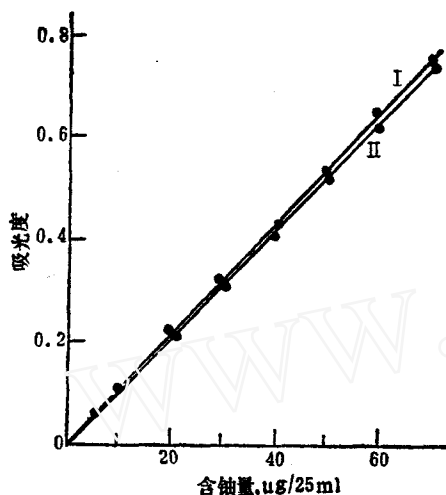


图1 校正曲线

I——未经固液萃取; II——经固液萃取。

实验结果表明, 在用 0.025mol/l 的 TAPO-环己烷涂敷的纸上, 用 $1-8\text{mol/l}$ 的 HNO_3 为展开剂时, 铀、钍均留在原点 (R_f 为零)。TAPO-石蜡萃取结果也表明在 $0.8-5\text{mol/l}$ 的 HNO_3 介质中, 铀萃取率接近 100% (图2)。

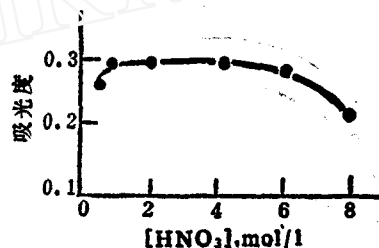


图2 HNO_3 浓度对萃取的影响

在选用 HCl , H_2SO_4 , HClO_4 和 H_3PO_4 作萃取纸色层的展开剂时, 钍的 R_f 值均比铀的 R_f 大 (图3), 但改用 NaF 或 NH_4F 作展开剂时, 铀的 R_f 值却远比钍的 R_f 大 (图4)。

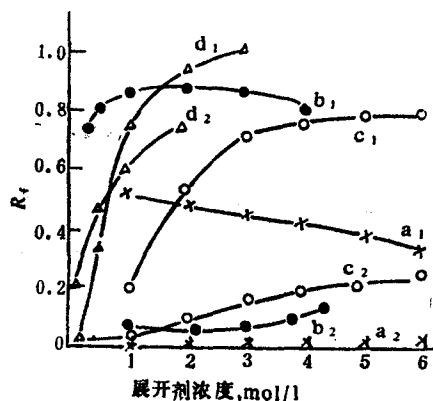


图3 萃取纸色层中U, Th的 R_f 值

a₁—— HCl 展开Th; a₂—— HCl 展开U;
b₁—— H_2SO_4 展开Th; b₂—— H_2SO_4 展开U;
c₁—— HClO_4 展开Th; c₂—— HClO_4 展开U;
d₁—— H_3PO_4 展开Th; d₂—— H_3PO_4 展开U。

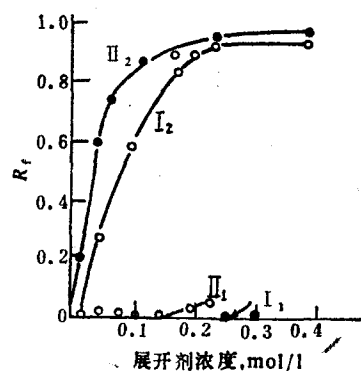


图4 萃取纸色层中U, Th的 R_f 值

I₁—— NH_4F 展开Th;
I₂—— NH_4F 展开U;
II₁—— NaF 展开Th;
II₂—— NaF 展开U。

最终我们选定在 2mol/l HNO_3 中用 TAPO-石蜡萃取铀、钍。因为 HNO_3 介质萃取铀的选择性较 HCl 介质的更高, 并且在 HNO_3 介质中碱金属, 碱土金属和过渡元素均不被萃取,

而在HCl介质中随酸度增大, Cu(II), Fe(III), Zn(II)等也被萃^[4], 这将会干扰铀的下一步测定。实验表明, 固定取12ml NaF, 当浓度大于0.12mol/l时, 可把铀定量地反萃出来(图5)。此时若有钍并存, 则仍留在有机相; 如若继续用1mol/l (NH₄)₂CO₃反萃钍, 可望实现铀、钍的连测^[4]。

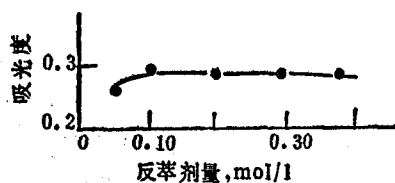


图5 反萃剂用量与吸光度关系
NaF固定为12ml。

4. 萃取和反萃取温度 在60—70℃时铀的萃取可完全(石蜡熔点为54—56℃), 但温度再升高, 铀的萃取反而有所下降。本实验采用65±1℃时萃取铀。

温度升高有利于铀的反萃取, 当温度高于70℃时反萃取即完全, 本实验采用80℃反萃铀。

5. 外加离子影响 在含40μg铀的2mol/l HNO₃介质中, 引入一定量的外加离子。经TAPO-石蜡萃取和NaF反萃取铀后, 分别测定萃余液和反萃液中的铀, 考察外加离子的影响。实验结果为700mg的PO₄³⁻根(加适量Al(NO₃)₃), 3.0g Al³⁺, 1mg的Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, La(III), As(III), Bi(III), Ce(IV), Cr³⁺; 0.5mg Co²⁺, Ge(IV), Pd(II), Sb(V); 0.26mg Be(II), Hf(IV)均不干扰(未作到最大值)。由于F⁻离子络合UO₂²⁺离子而干扰铀的比色测定, 本实验采用加入硼酸消除F⁻离子的干扰。硼酸用量与吸光度的关系示于图6。由图6可知, 当固定采用0.12mol/l NaF 12ml作反萃剂时, 加入>2ml的4% H₃BO₃即可。本实验选用3ml。此硼酸用量适合掩蔽的F⁻离子浓度范围是0.12—0.24mol/l(体积为12.0ml)。当所加NaF量高于此值, 则掩蔽不完全, 需多加硼酸。

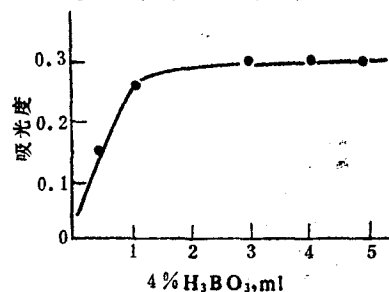


图6 硼酸用量与吸光度的关系
固定0.12mol/l NaF 12ml。

三、试样分析

1. 粗磷酸试样中铀的测定

粗磷酸浓度与1:1的H₃PO₄接近。取1ml粗磷酸试样, 加适量水, 用硝酸调节为2mol/l的HNO₃介质, 总体积为15ml(含铀量约为30μg)。随后的萃取、测定铀的操作同实验步骤。如果此粗磷酸含铀较高, 则可先稀释后取样。如果含铀量太低, 要萃取H₃PO₄样, 则要考虑加适当铝块可消除PO₄³⁻的抑萃。

2. 磷矿石中铀的测定^[1]

称取适量磷矿粉, 用HF润湿后, 微热至近干, 加适量HClO₄蒸至近干, 再加数 ml 1:2 的HCl和HNO₃, 加热至近干。用2mol/l HNO₃加热溶解, 过滤除去酸不溶物, 并用少量2mol/l HNO₃洗两次滤出物, 将滤液与洗液合并测铀。萃取和测定步骤同前。粗磷酸和磷矿石测定结果列于表1。

表1 粗磷酸和磷矿石的测定结果

试样名称	U, $\mu\text{g/ml}$	$\bar{U}$, $\mu\text{g/ml}$	其它方法	标准偏差s	变异系数, %	加20 μgU 的回收率, %
1*粗磷酸	44.4, 41.6, 41.6, 41.9, 40.7, 38.5	41.0	41.2 ^a	1.28	3.1	93.1, 90.9
2*粗磷酸	25.5, 25.5, 22.6, 22.7, 22.8, 23.9	23.9	24 ^a	1.37	5.6	90.4
磷矿石, g/t	12, 12, 10, 13	12	12 ^b			92, 92.4

注: a——钼酸铵-FeSO₄容量法^[1]; b——TBP萃取-偶氮胂II光度法^[1]。

本法克服了TAPO液-液萃取时形成乳浊液, 长时间难分层的缺点, 不污染仪器, 容易洗涤, 它是高磷试样, 特别是粗磷酸试样中铀的测定的有效方法。

参 考 文 献

- [1] 杨振周编, 矿石、岩石中铀、钍的化学分析, 原子能出版社, 北京, 1980年, 201, 153, 181, 173页。
- [2] 藤永太一郎, 分析化学(日), 25, 313 (1976)。
- [3] Shigetomi, Y. et al., *Anal. Chim. Acta*, 116, 199 (1980)。
- [4] Shigetomi, Y. et al., *Talanta*, 27, 1079 (1980)。
- [5] Kojima, T. et al., *Analyst*, 107, 519 (1982)。
- [6] 徐祖兰等, 分析化学, 13 (10), 748 (1985)。
- [7] 马恒励, 蔡起秀, 原子能科学技术, (6), 748 (1964)。
- [8] 许绣钧, 廖建林等, “TAPO萃取柱层分离铀、钍”, 分析化学(待发表)。

LIQUID-SOLID EXTRACTION OF URANIUM(VI) IN PHOSPHORIC ACID WITH TAPO-WAX AND ITS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION

XU XIUJUN OUYAN TINLI YANG YALING

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

ABSTRACT

Here is reported the separation of uranium (VI) in phosphoric acid by liquid-solid extraction with TAPO (Tri-Alkyl-Phosphine Oxide) and wax. The organic phase is stripped with 0.12 mol/l NaF solution. The uranium is determined spectrophotometrically with Arsenazo III and the fluoride ion is masked with 4% boric acid. Results of analyses of phosphoric acid samples by this method are given.

Key words Liquid-solid extraction, Uranium, Tri-alkylphosphine oxide, Wax, Spectrophotometric determination.