

5-Br-PADAP分光光度法测定钍中微量铀

杨金峰 包伯荣 王高栋 钱 军 梁琳洁

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词 铀, 钍, DMHMP, 5-Br-PADAP, 分光光度法。

一、引言

随着核能的发展, 钍在核能中的应用正日益受到世界各国的重视。钍基核燃料辐照后转化为 ^{233}U , 在后处理钍钍分离净化过程中需要测定常量钍存在下的微量铀。目前常量钍中铀的分析通常采用离子交换或TBP多次萃取-反萃分离, 然后用分光光度法测定^[1,2], 但由于上述方法繁琐或分离差, 导致分析的精密度和灵敏度差。

本文采用了0.1mol/l DMHMP-苯作萃取剂, 萃取钍中微量铀, 然后用二甲基甲酰胺作互溶剂, 乙醇作稀释剂, 5-Br-PADAP (2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚) 作显色剂直接测定有机相DMHMP中的铀。

二、实验部分

1. 仪器与试剂

UV-240 (日本岛津) 自动记录式分光光度计。

标准铀和钍溶液, 分别用重量法和EDTA滴定法标定。

甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP), 上海有机所生产(经纯化), 用苯配成0.1mol/l; 5-Br-PADAP, 北京试剂厂生产, 用乙醇稀释成0.05%; 缓冲溶液, 用二乙醇胺配制, pH=8.0; 掩蔽剂, 用1,2-环己二胺四乙酸配制, pH=8.0; 其它试剂均为分析纯。

2. 实验方法

(1) 取适量含铀钍(铀 $<100\mu\text{g}$)的样品于萃取管中, 用硝酸调节酸度(1.0mol/l), 水相体积2ml, 加入2ml 0.1mol/l DMHMP-苯, 在振荡器上萃取5min, 离心1min。

(2) 取适量有机相(铀 $\leq 60\mu\text{g}$)于25ml容量瓶中, 用乙醇稀释至约10ml, 加入5ml二甲基甲酰胺, 1ml掩蔽剂, 2ml缓冲液, 2ml 0.05% 5-Br-PADAP显示剂^[3], 再用乙醇稀释至刻度、摇匀, 放置30min后于波长575nm处, 以试剂空白作参比进行测定。

本文中常量钍采用EDTA滴定法分析, 微量钍采用钍试剂分光光度法分析^[4]。

1990年4月13日收到, 1990年12月27日收到修改稿。

三、结果与讨论

1. 铀钍的萃取分离 取2ml不同酸度的钍铀样品于萃取管中, 加入 2ml 0.1mol/l DMHMP-苯, 萃取5min, 分相后测定, 即可得到表1的分配数据。

表1 在不同酸度下0.1mol/l DMHMP-苯萃取铀钍的分配数据

合 成 样 品			萃 余 有 机 相		铀萃取率, %	钍萃取率, %
HNO ₃ , mol/l	U, μg/ml	Th, μg/ml	U, μg/ml	Th, μg/ml		
0.50	102.3	51.53	93.54	1.89	94.4	3.7
0.81	102.3	51.53	97.85	3.97	95.7	7.7
1.01	102.3	51.53	93.33	5.00	96.2	9.7
1.51	102.3	51.53	99.33	6.60	97.0	12.8
2.01	102.3	51.53	99.49	7.06	97.3	13.7

从表1可看出, 铀的萃取率明显高于钍, 钍只有少量被萃取, 铀几乎全部萃入有机相DMHMP-苯中。同时在0.5--2.0mol/l酸度下, 铀和钍的萃取率随酸度的升高而增大。同一酸度下, 钍和铀在0.1mol/l DMHMP-苯中的分配列入表2和表3。

表2 在1.0mol/l HNO₃溶液中0.1mol/l DMHMP-苯萃取钍的分配数据

合 成 样 品		萃 余 有 机 相		钍萃取率, %
HNO ₃ , mol/l	Th, μg/ml	Th, μg/ml		
1.00	1.02 × 10 ³	27.10		2.7
1.00	2.58 × 10 ³	61.30		2.4
1.00	1.00 × 10 ⁴	117.00		1.2
1.00	2.00 × 10 ⁴	220.00		1.1

表3 在1.0mol/l HNO₃溶液中0.1mol/l DMHMP-苯萃取铀的分配数据

合 成 样 品		萃 余 有 机 相		铀萃取率, %
HNO ₃ , mol/l	U, μg/ml	U, μg/ml		
1.00	10.13	~10.13		100
1.00	20.39	19.67		99.0
1.00	40.52	39.80		93.2
1.00	50.65	49.72		93.1
1.00	60.76	59.55		98.0
1.00	81.04	78.84		97.3

从表2和表3可知, 同一酸度下, 随着钍铀浓度的升高, 钍和铀的萃取率均下降。为了避免样品微量铀分析中钍的影响, 在满足有机相DMHMP中铀的分析条件, 钍铀比小于30的情况下, 而又不使铀的收率降低, 本文选择0.1mol/l DMHMP-苯的萃取酸度为1.0mol/l HNO₃。从表2和3可以看出, 样品中钍低于2.00 × 10⁴ μg/ml, 铀在10—60 μg/ml范围内时, 经0.1mol/l DMHMP-苯萃取后, 有机相DMHMP中钍铀比小于30。

2. 有机相中微量铀的5-Br-PADAP分光光度测定 在pH=7.5—9.0条件下, 用二甲基甲酰胺作互溶剂^[1], 乙醇作稀释剂, 在25ml总体积中进行了三相互溶实验。结果证明1.0ml有机相(0.1mol/l DMHMP-苯), 5ml二甲基甲酰胺, 3ml H₂O, 2ml缓冲液, 1ml掩蔽剂, 2ml显色剂, 用无水乙醇稀释, 可形成清晰的均相。

5-Br-PADAP直接互溶分光光度法测定DMHMP有机相中铀时, 铀与5-Br-PADAP络合形成的复合物的吸收光谱曲线示于图1。从图1可见, 络合物在波长575nm处有最大吸收峰,

而试剂空白在575nm处吸光值最小,近似为零,测定波长可选为575nm。络合物的吸光值在20min后稳定不变。

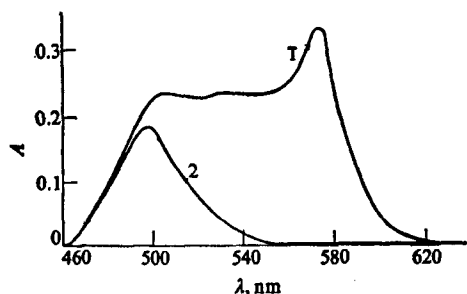


图1 铀-5-Br-PADAP络合物的吸收光谱
1——络合物; 2——试剂空白。

共存离子干扰实验 5-Br-PADAP直接分光光度法测定有机相(DMHMP)中微量铀时干扰的离子主要是 Th^{4+} 。干扰实验结果列入表4。可见,有机相(DMHMP)中钍/铀比低于30时, Th^{4+} 对有机相(DMHMP)中微量铀的测定影响很小。

表4 Th^{4+} 干扰实验结果

铀加入量(有机相), $\mu\text{g}/\text{ml}$	24.425					
钍加入量(有机相), $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	244.250	488.50	732.75	854.87	1100.00
钍/铀值	0	10	20	30	35	44.9
铀的测定值, $\mu\text{g}/\text{ml}$	24.425	24.518	24.994	25.051	25.103	25.919
干扰影响, %	0	0.4	2.3	2.5	2.7	6.13

3. 铀的加入回收和精密度 本实验条件下,测定了方法的精密度和铀的加入回收,结果列入表5及表6。

表5 样品测定精密度*

样品	测定结果, μg	平均值, μg	精密度
样-1	61.553, 61.404, 61.213, 61.240	61.353	$\pm 0.4\%$
样-2	30.232, 30.305, 30.107, 30.221	30.216	$\pm 0.3\%$

* 样品1和2均为钍铀核燃料后处理过程中的实际分析样品,含钍量为15mg/ml左右,酸度1mol/l。

表6 样品中铀的加入回收

样品序号	样品中加入铀量, μg	三次平行测定实验结果, μg			平均值, μg	回收率, %
		μg				
1	10.13	10.13, 10.14, 10.13	10.13	100.0		
2	20.39	20.51, 19.20, 19.31	19.67	99.0		
3	40.52	39.88, 39.53, 40.01	39.80	93.2		
4	50.65	50.11, 49.79, 49.26	49.72	93.1		
5	60.76	59.94, 59.63, 59.10	59.55	93.0		

从表5和表6中可以看出,测定10—60 μg 铀的回收率在93%以上。方法精密度优于 $\pm 1\%$ 。

四、结 论

本文的DMHMP萃取分离5-Br-PADAP分光光度法测定钍中微量铀的方法,由于采用了优于TBP的钍铀分离的DMHMP,仅需一次的萃取,不经反萃,直接互溶测定萃取有机相(DMHMP)中的铀,这样使整个分析方法大为简便,而且样品中铀的回收率也高。同时,采用了5-Br-PADAP作显色剂,使该方法有较高的精密度和较好的灵敏度。本方法已用于钍铀核燃料处理工艺中大量钍中微量铀的测定,得到了非常满意的结果。此方法均优越于目前通常的大量钍中微量铀的化学分析方法。样品中钍铀比最高可达到2000。

参 考 文 献

- [1] 夏源贤,核化学与放射化学,8(1),23(1986).
- [2] Johnson, D.A., et al., *Anal. Chem. Acta*, 53, 73 (1971).
- [3] 游建南,原子能科学技术,4,447,(1981).
- [4] 尹端芝,第三次全国核化学与放射化学学术讨论会论文集要集, D.24, 上海,1990年.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICRO AMOUNT OF URANIUM FROM THE LARGE AMOUNT OF THORIUM WITH 5-Br-PADAP

YANG JINFENG BAO BORONG WANG GAODONG
QIAN JUN LIANG LINJIE

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the spectrophotometric determination of micro amount of uranium from the large amount of thorium with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) is investigated.

Uranium is extracted from the large amount of thorium in 1 mol/l HNO₃ solution by di-(1-methylheptyl) methyl phosphate (DMHMP) in benzene. Then, the extracted uranium in organic phase (DMHMP) is determined directly by the spectrophotometric method with 5-Br-PADAP in ethanol medium. The apparent molar absorption of uranium at 575 nm is $7.0 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed within 10—60 μg of uranium in 25 ml solution.

The precision of this method is within 1.0%. The recovery of uranium is over 98% (U=10—60 μg). The method is applied to the study in reprocessing of Th-U fuel. When concentration ratio of Th to U is lower than 2000, thorium doesn't influence the determination of uranium.

Key words U, Th, DMHMP, 5-Br-PADAP, Photospectrometry.