

PMBP萃取-铀试剂III比色测定水中微量钍

杨志勤 王月欣

目前,水中钍的测定方法常见的有铀试剂III直接比色法^[1]及离子交换-铀试剂III比色法^[2,3]。前者测定速度快,但由于未分离铀,因而对含铀量稍高的样品准确度不高。后者准确度高,但测定速度较慢,对含钍量低的样品通常还要采用浓集手段,因而在实际使用中受到了一定限制。

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 (PMBP)是一种很好的螯合萃取剂,它易与金属离子生成内络合物并为有机溶剂所萃取。PMBP萃取-铀试剂III比色测定矿石中钍已见报道^[4],然而对于水中钍的测定尚未见报道。本文在文献[4、5]的基础上,采用多取试样,并在抗坏血酸和铝盐存在下,用PMBP萃取钍及部分铀,再以1.5%盐酸溶液反萃取分离铀,4N盐酸溶液反萃取钍,然后以铀试剂III比色测定,结果比较满意。本法可用于自来水和工业废水中微量钍的快速测定。

(一) 仪器与主要试剂

72型分光光度计。

雷磁25型酸度计。

钍标准溶液 10微克Th/毫升,由 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配成,盐酸介质。

1%铝盐溶液 称取8.9克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于含100毫升水的烧杯中,在酸度计上以1N盐酸溶液调到pH值为1.0。

盐酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH = 1.0) 称取16.4克无水醋酸钠(一级),加16.7毫升盐酸,用水稀释至1000毫升,在酸度计上用4N盐酸溶液调至pH值为1.0。

0.01MPMBP-苯溶液 称0.28克PMBP溶于100毫升苯中。

0.1%铀试剂III溶液 称取0.1克铀试剂III溶于含100毫升水的烧杯中,过滤于试剂瓶中。

实验所用试剂除特别标明者外,其余均为二级。

(二) 实验方法

取10微克钍于100毫升分液漏斗中,以水稀释到约20毫升,加入缓冲溶液2毫升,加入10毫升PMBP-苯,萃取1分钟,分层后弃去水相,再以4N盐酸10毫升反萃取1分钟,分层后水相放入25毫升比色管中,加5%草酸溶液2.5毫升,摇匀,加8N盐酸溶液7.5毫升,0.1%铀试剂III溶液1毫升,以水稀释至刻度,摇匀。15分钟后于72型分光光度计上在645纳米处,用3厘米比色槽,以试剂空白参比测量吸光度。

(三) 条件试验

按实验方法做条件试验,结果如下。

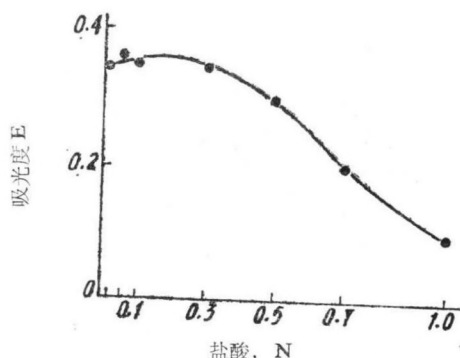


图1 萃取的酸度条件选择

1. 萃取的酸度条件 实验结果(图1)表明,水相酸度从0.01N~0.3NHCl,钽的吸光度变化不大,本工作取0.1N盐酸作为钽的萃取的酸度条件。

2. 缓冲溶液用量的影响 为简便起见,采用缓冲溶液代替萃取时所用的盐酸,由实验结果可知,缓冲溶液用量从1~10毫升均可。本工作选用每10毫升水相加缓冲溶液1毫升。

3. 萃取相比试验 实验结果表明,有机相与水相体积之比在1:1~1:3之间,吸光度最高且基本不变,故选用此相比范围。

4. 萃取平衡时间 萃取时手摇1~3分钟,吸光度高且变化不大,选用2分钟。

5. 反萃取的酸度条件 实验表明,反萃取时采用3~6N盐酸溶液,吸光度高且变化不大,选用4N盐酸溶液10毫升反萃取钽。

6. 反萃取平衡时间 反萃取时手摇半分钟即达平衡,本工作选用1分钟。

7. 反萃取相比的影响 实验表明,反萃取时相比(水相:有机相)为1:1~1:5均可。

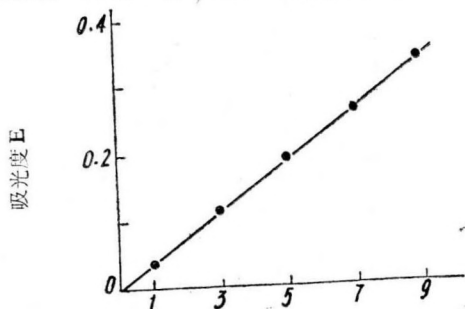
(四) 共存离子的影响及干扰的消除

以10毫升PMBP—苯萃取含10微克钽的20毫升水相溶液,结果见表1。

由表1结果可知,为消除 Ce^{4+} 、 Fe^{3+} 、 UO_2^{2+} 、 PO_4^{3-} 及 F^- 的干扰,应在萃取时加入抗坏血酸及铝盐溶液,且在反萃取时先用1.5%盐酸反萃取。

(五) 工作曲线绘制

取钽标准溶液1、3、5、7、9微克分别于100毫升分液漏斗中,加抗坏血酸约0.1克,以水稀释至约20毫升体积,加0.1%2,4-二硝基酚指示剂溶液2滴,以1N NaOH溶液调至溶液呈黄色,再以1N HCl溶液调至溶液无色,加缓冲溶液2毫升,1%铝盐溶液2毫升,加0.01M PMBP—苯溶液10毫升,手摇2分钟,分层后弃去水相。有机相以1.5%盐酸溶液20毫升反萃取30秒钟,分层后弃去水相。有机相以4N HCl溶液10毫升反萃取1分钟,分层后水相放入25毫升比色管中,以下按实验方法进行,绘制工作曲线(见图2)。



钽浓度, 微克/25毫升
图2 工作曲线

表1 共存离子的影响及干扰的消除

共存离子	加入量(毫克)	测得钽量(微克)
La^{3+}	5.0	10.2
	7.0	10.6
	10.0	10.9
Ce^{4+}	5.0	11.2
	5.0 ^{a)}	10.4
Y^{3+}	5.0	10.6
	10.0	11.1
Zr^{4+}	0.05	10.0
	1.0	10.7
Fe^{3+}	0.10	9.80
	0.10 ^{a)}	9.95
Ti^{4+}	0.05	10.0
	0.10	9.50
UO_2^{2+}	0.05	10.9
	1.0 ^{b)}	10.2
PO_4^{3-}	2.0	10.0
	3.0	8.88
	3.0 ^{c)}	9.85
F^-	0.1	9.44
	0.1 ^{c)}	10.0
SO_4^{2-}	10.0	10.2
NO_3^-	10.0	9.98

注: a) 加固体抗坏血酸约0.1克。b) 以1.5%盐酸溶液20毫升反萃取30秒。c) 加1%铝盐溶液2毫升。

(六) 样品分析步骤

取水样20~100毫升(视含量而定)于分液漏斗中,加抗坏血酸约0.1克,0.1%2,4-二硝基酚指示剂溶液2滴,以1N NaOH溶液调至溶液呈黄色,再以1N HCl溶液调至溶液无色,按水相体积每10毫升加缓冲溶液1毫升、1%铝盐溶液1毫升,加0.01M PMBP-苯溶液10~50毫升(保持 $V_{有}:V_{水}$ 约为1:2.4),下同工作曲线绘制。

$$\text{计算: } Th, \text{毫克/升} = \frac{\gamma}{V}$$

式中 γ —— 从工作曲线上查得钍的微克数。

V —— 水样体积, 毫升。

(七) 分析结果

样品中钍的测定精密度、加入回收及与其它分析结果的比较分别列于表2~4。

表2 样品精密度试验

样品编号	取样量, 毫升	测得钍, 毫克/升	标准偏差	相对标偏, %
井水 I	50	0.0070	±0.00075	±13
		0.0070		
		0.0060		
饮用水	100	0.0010	±0.00010	±11
		0.0010		
		0.0010		

表3 加入回收试验

样品编号	取样量, 毫升	加入钍量, 微克	回收钍量, 微克	钍回收率, %
井水 I	50	1.0	0.95	92~95
			0.95	
			0.92	
饮用水	100	1.0	1.0	90~100
			0.90	
			0.90	

表4 样品分析结果对照(毫克/升)

样品编号	本法	离子交换-铀试剂III比色[2]	备注
饮用水	0.00093	0.0010	样品含铀0.012毫克/升, 氟2.0毫克/升
井水 I	0.0062	0.0055	样品含铀18.2毫克/升, 氟2.2毫克/升

(八) 结论与讨论

1. 本方法适合于自来水和工业废水中微量钍的测定, 精密度 $< \pm 15\%$, 回收率为90~100%。

2. 1%铝盐溶液应在溶液调pH值之后加入, 否则会产生沉淀物而影响萃取时的酸度及分析结果。

3. 用过的PMBP-苯溶液经处理后可回收使用。

参 考 文 献

- [1] 废水中微量钍的测定, 铀矿冶分析 (1974 年会议资料选编), 原子能出版社。
- [2] 康惟道, 溶液中钍的比色测定操作规程 (内部资料), 1965 年。
- [3] 刘柏荣, 离子交换分离-偶氮胂 III 比色法测定含铀废水中的钍 (内部资料), 1981 年。
- [4] 中南 309, 矿石化学分析, 24, 1973 年。
- [5] 全国岩矿分析交流会文集, 科学出版社, 226, 1976 年。

(编辑部收稿日期 1983 年 12 月)

DETERMINATION OF MICROAMOUNT OF THORIUM USING PMBP SOLVENT EXTRACTION-ARSENazo-III COLORIMETRY

Yang Zhi-qin Wang Yue-xin

(Received December, 1983)

用铅离子选择性电极快速测定铀矿石碱 浸液中的硫酸根

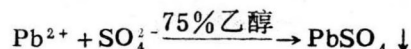
周 锦 帆

国内某些铀矿石适宜采用碱法浸出。对碱法流程来说, 铀矿石碱浸液中硫酸根的测定是个重要的分析项目, 因为硫酸根含量多少影响下一步萃取。但目前工厂采用的硫酸钡比浊法误差较大, 不能满足生产发展的要求, 因此研究了铅离子选择性电极测定硫酸根的方法。

关于铅离子选择性电极用于铀水冶系统中硫酸根的测定, 国内外均未见到报道。本文介绍的方法是将样品用酸处理后立即用硝酸铅滴定样品中的硫酸根。由于滴定终点的电位突跃很明显, 因此, 除了测定速度快 (1 小时可分析 12 个样品) 以外, 还有精密度高、容易掌握和便于推广的优点。

方 法 原 理

Pb^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 时发生沉淀反应如下:



因此, 可以将铅离子选择性电极作为指示电极, 以硝酸铅为滴定剂对硫酸根作电位滴定。但