

铀(VI) — 铬天青 S — 十六烷基三甲基溴化胺 三元络合物比色法测定微量铀

广东地质矿产局第九实验室 姜辅舜、邓秀清

铀(VI) — 铬天青 S 与高分子胺胶束增溶剂形成三元络合物后, 其灵敏度大大提高, 但选择性较差, 不易推广。

本试验对铀(VI) — 铬天青 S — 十六烷基三甲基溴化胺体系进行较详细的研究, 试验了形成络合物的最佳条件, 共存元素的干扰及其消除方法。

实验部分

一、试剂:

铬天青 S(CAS): 0.1% 水溶液

十六烷基三甲基溴化胺(CTMAB): 0.5% 配于 20% 乙醇中。

1,2-环己二胺四醋酸(CyDTA) — 氯化钙溶液: 各 0.1 M。

六次甲基四胺 — 盐酸缓冲溶液: 50% 六次甲基四胺溶液用浓盐酸调节 pH 5.0 ± 0.2。

三辛胺(TOA) — 5% 的二甲苯溶液:

盐酸 — 氯化钠反萃取液: 各 0.1 M。

铀标准溶液, 1 毫升含 10 微克及 20 微克铀均配于 4.5N 盐酸中。

二、条件试验

1. 试验方法

在 10 毫升比色管中加入 10 微克铀标准溶液、0.5 毫升 CyDTA — Ca、一滴酚酞溶液, 用 1:1 氨水调至红色, 再用 1:9 盐酸调至无色。依次加入 2 毫升六次甲基四胺 — 盐酸缓冲溶液、0.5 毫升 0.1% CAS、1 毫升 0.5% CTMAB (每加一种试剂均需摇匀), 用水稀至 10 毫升。于波长 615 毫微米处用 2 厘米比色池, 试剂空白做参比进行比色。

2. 铀(VI) — CAS — CTMAB 三元络合物在波长 615 毫微米有最大吸收, 其克分子吸光系数为 1.3×10^5 。此络合物至少稳定 16 个小时。

3. 酸度的影响: 试验表明三元络合物的显色酸度在 pH 4.5 ~ 5.3 范围内, 其吸光度基本不变。

4. 缓冲溶液用量: 缓冲溶液用量在 0.25 ~ 4 毫升时, 吸光度基本不变。本试验选用 2 毫升。

5. CAS 用量: 0.1% CAS 用量 0.5 ~ 1.0 毫升为宜。试验中加入 0.5 毫升。

6. CTMAB 用量: 最佳用量为 0.5 ~ 2.0 毫升。

本试验选用1.0毫升。

7. CyDTA—Ca和EDTA—Ca用量：为了掩蔽共存元素的干扰，分别加入EDTA—Ca和CyDTA—Ca做掩蔽剂。结果表明：EDTA—Ca的存在使有色溶液的吸光度显著降低，不宜使用。而CyDTA—Ca的用量在0.25~2.0毫升时，对有色溶液的吸光度几乎没有影响。选用0.5毫升。

8. 共存元素：试验表明，下述量的元素不影响5微克铀的测定。括号内为干扰元素量(毫克)，未加CyDTA—Ca。 Mn^{2+} (5.0)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} (2.0)、 Y^{3+} 、 Mo^{6+} (0.1)、 La^{3+} 、 Ce^{4+} (0.5)、 Cr^{3+} (0.75)、 Co^{2+} 、 Zr^{4+} (0.025)、 Th^{4+} (0.01)、 Cu^{2+} (0.025)、 SO_4^{2-} (2000)、 Cl^- (700)。

共存元素超过上述量时，钍、钷、稀土、钷等使结果偏高，钛、钼、铈使溶液混浊。铝、铍、铁同样能形成三元络合物，严重干扰测定。镍、铜在这样条件下不形成络合物，但自身离子的颜色干扰测定。磷酸根、氟化物、过氧化氢、柠檬酸、酒石酸破坏络合物，不宜存在。

9. 干扰元素的消除和铀的富集：本试验选用5%TOA—二甲苯溶液于4.5N盐酸介质中进行萃取分离和富集铀，萃取的最佳条件见〔1〕。在显色溶液中加入CyDTA—Ca进一步掩蔽干扰元素。方法如下：

取5微克铀于60毫升分液漏斗中，用4.5N盐酸稀至约20毫升，加入各种不同干扰元素，用5毫升5%TOA—二甲苯溶液萃取1分钟，分层后弃去水相。用4.5N盐酸10毫升洗涤有机相(30秒)，弃去水相后，准确加入6毫升0.1M盐酸—氯化钠反萃取液，萃取1分钟。分层后，准确放出5毫升于10毫升比色管中，加入0.5毫升0.1MCyDTA—Ca。以下手续同试验方法。

经萃取分离后，下述量的元素不干扰5微克铀的测定。〔括号内可共存元素量(毫克)，均不是最大允许量〕。 Fe^{3+} (500)、 Al^{3+} (100)、 Ni^{2+} 、 Zr^{4+} 、 RE_2O_3 、 Th^{4+} 、 Cr^{6+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} (20)、 Ca^{3+} (0.1)、 Be^{2+} (10)、 Mo^{6+} 、 V^{5+} (5.0)、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} (2.0)、 In^{3+} (0.5)、 PO_4^{3-} (2000)、 F^- (10)。铈、钼也能同时被萃取和反萃取而使结果偏低。用10毫升含10%过氧化氢—4.5N盐酸洗涤一次有机相，可消除0.1毫克铈和钼的干扰。

*萃取前加入抗坏血酸，使 Fe^{3+} 、 V^{5+} 还原至低价。

试样分析

称取0.1~1.0克样品于150毫升烧杯中，加入

盐酸15毫升及过氧化氢2~3毫升*，在电热板上加热分解样品，并蒸发至1毫升以下，加入10毫升4.5N盐酸，微沸后取下，用4.5N盐酸转入50或100毫升容量瓶中(对含量为0.1~100ppm的样品，可酌情取样，直接过滤于60毫升分液漏斗中)。并稀至刻度。

取澄清液或过滤清液5~20毫升于60毫升分液漏斗中，视铁的含量不同加入固体抗坏血酸，摆动使黄色退尽，加入5毫升(10毫升)5%TOA—二甲苯溶液萃取1分钟，分层后弃去水相，用10毫升4.5N盐酸洗涤有机相一次(30秒)，弃去水相(如干扰元素含量高，可增加一次洗涤，如样品含铈、钼，可先用10毫升10%过氧化氢的4.5N盐酸洗涤有机相，再用4.5N盐酸洗一次有机相)准确加入6毫升(12毫升)反萃取液，萃取1分钟，放置澄清后，准确分取5毫升(10毫升)反萃液于10毫升(25毫升)比色管中。

加入0.5毫升(1.0毫升)CyDTA—Ca溶液及1滴1%酚酞溶液，用1:1氨水调节至红色，再用1:9盐酸小心地调至无色。加入2毫升(5毫升)缓冲溶液，0.5毫升(1.5毫升)0.1%CAS溶液，1毫升(3毫升)0.5%CTMAB溶液，用水稀至刻度，轻轻摇匀。于615毫微米处，2厘米(1厘米)比色皿，试剂空白为参比，测量吸光度。

工作曲线的绘制

1. 取0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0微克铀于60毫升分液漏斗中，用4.5N盐酸稀至约20毫升，加入5毫升萃取剂，以下手续同试样分析。

2. 取0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0微克

铀的分析结果

样品编号	U%	
	本法结果	Br—PADAP比色法
1	0.203	0.207
2	0.150	0.159
3	0.019	0.018
4	0.0032	0.004
5	0.00022	0.00020

*如样品难于分解，可用王水分解样品，或在用王水分解前先用氢氟酸处理样品，但必须用盐酸赶尽硝酸和氢氟酸，因硝酸对萃取有影响。

铀于60毫升分液漏斗中，用4.5N盐酸稀至约20毫升，加入10毫升萃取剂。以下手续同试样分析。试剂加入量及其他条件，按括号中数字进行。

表中列出了用该法分析样品中铀的结果，并同其他方法进行了比较。

由于该法有很高的灵敏度和选择性，所以可测定岩石、土壤、矿石及其他材料中含量为0. x—

2000ppm的铀。对环境保护及地质化探样品中微量铀均可获得满意结果。

参考文献

- [1] 邓秀清、姜辅舜：实验通讯 1. 广东省地质局第九实验室（1978）

Photometric Determination of Trace of Uranium(VI) with Chrome Azurol S Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

Jiang Fu-shun

A photometric determination method of uranium with chrome azurol S cetyl trimethyl ammonium bromide was studied. The optimum conditions were tested. The interference was eliminated by the use of extraction with 5 % TOA-ditolyl solvent in 4.5N

hydrochloric acid medium. This method was applied to the concentration range of 0. x-2000 ppm uranium.