

鈾中痕量希土元素的紙條反相分配層析法的分離及測定 (TNNA-NaNO₃ 體系)

龐叔薇 雷劍泉†
(中國科學院化學研究所)

近年來發展了一種無機紙上反相分配色層分離法。此法是有機萃取劑塗在濾紙上作固定相，以無機酸或鹽的水溶液為流動相。關於這種方法近來陸續有所報導^[1-6]，它能在不同程度上分離希土元素和許多性質相近的金屬離子。鑑於以鏷或釷作富集劑，從大量鈾中分離和檢出中子截面較大的希土元素如鈐、銻、釷等，這方法是有一定實際意義的。本實驗在以往工作的基礎上^[6]，進一步探討了以上元素在三正壬胺-硝酸鈉 (TNNA-NaNO₃) 體系中的行為。實驗結果指出，希土元素之間彼此不能分離，而希土元素與鈾分離良好，可從 10 毫克鈾中檢出 1 微克希土元素，或從 7 毫克鈾中析離 1 微克希土元素。此外，用微量絡合滴定法測定了紙斑上的希土。

實 驗 部 分

試劑 鏷、鈐、銻和釷的氧化物[系英國約翰生 (Johnson) 公司出品，光譜純]配成每毫升約含 1 毫克該元素的 0.1 N 硝酸溶液。鈾(VI) 的標準液系用北京試劑廠出品的二級品硝酸鈾鈉配制，經重量法標定。鹽酸、硝酸和高氯酸是北京試劑廠一級品，其他所用試劑均系二級品。

展開劑 硝酸鈉溶液 (0.5—8 M)，溶于稀硝酸中以維持一定的酸度。

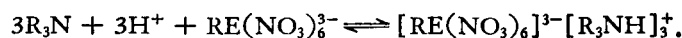
顯色劑 茜素在 90% 乙醇中的飽和溶液及氨氣。

濾紙製備 將 Whatman 1 號濾紙裁成寬 1.5 厘米、長 21 厘米的紙條。將 0.1 M 三正壬胺甲苯溶液，用兩倍體積的 1 N 硝酸飽和，在分液漏斗中振蕩數分鐘，待分層後將有機層流經一棉花球以吸除可能殘留的水珠，以保證比移值的重現性。將此溶液均勻塗布在濾紙上(每條紙用 0.3 毫升)，過量的稀釋劑在室溫下除盡。

方法 用毛細管吸一細滴(約 3 微升)試液，置于已塗叔胺萃取劑的紙上，採用上升法展開(色譜筒高 25 厘米，直徑 10 厘米的玻璃瓶，可懸掛 8 枚紙條)，層析時間 2 小時，紙條取出後在 40℃ 左右烘箱內干燥，繼用茜素顯色，并用氨氣薰之，即現藍紫色的色譜。

實 驗 結 果 和 討 論

1. 展開劑濃度對 R_F 值的影響 希土元素能與硝酸鹽形成絡陰離子，此絡陰離子與三正壬胺絡合而萃取，反應式如下：



現將不同展開劑濃度對 R_F 值的關係列於表 1。

由表 1 及圖 1 說明，隨着展開劑濃度增加， R_F 值減小，可能由於硝酸根 (NO₃⁻) 增加後，希土的絡陰離子更穩定。

† 科技大學 1963 年畢業生，現在中國科學院地質研究所工作。

2. 展开剂的酸度对 R_F 值的影响 展开剂的酸度不同, R_F 值亦有改变, 现用 4M NaNO_3 (溶于不同浓度硝酸中) 作展开剂, 所得结果列于表 2 及图 2 中。

表 1 展开剂浓度对 R_F 值的影响

R_F 值 元素 NaNO_3 , M	La	Sm	Eu	Gd	UO_2^{++}	展开时间
0.5	0.92	0.94	0.95	0.96	—	2小时
1.0	0.86	0.87	0.88	0.90	0.40	2小时
2.0	0.81	0.83	0.84	0.90	0.20	2小时
4.0	0.59	0.70	0.74	0.76	0.07	2小时20分
6.0	0.46	0.64	0.64	0.67	0.03	2小时30分
8.0	0.17	0.27	0.28	0.37	0.01	2小时40分

注: 展开剂溶于 0.005 N HNO_3 中; 室温为 12—15°C。

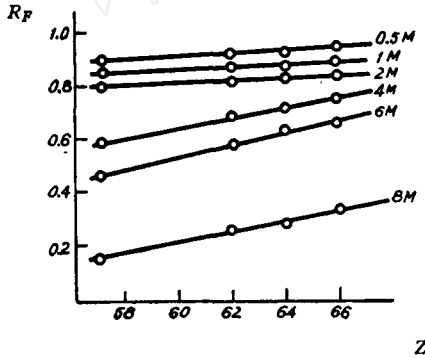


图 1 用不同浓度的展开剂时原子序数与 R_F 值的关系

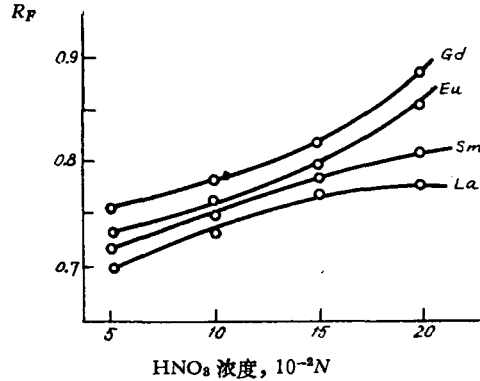


图 2 展开剂的酸度与 R_F 值的关系

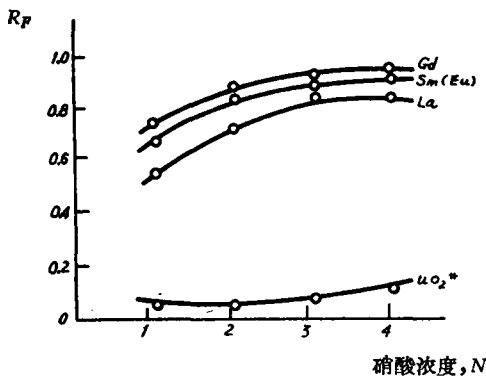


图 3 饱和萃取剂的硝酸酸度与 R_F 值的关系

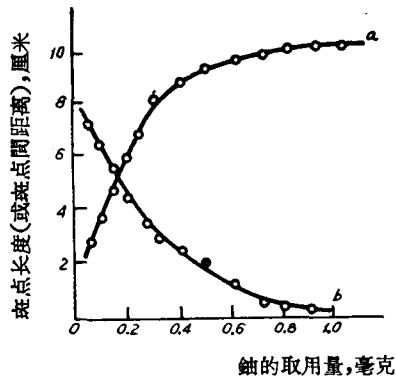


图 4 铀的斑点长度 (a) 及铀和希土元素两斑点的距离 (b) 与铀的取用量的关系

由表 2 得知, 展开剂的酸度愈大, R_F 值愈大。随着原子序数增加而 R_F 值增大。

3. 萃取剂量对 R_F 值的影响 萃取剂浓度不同, 萃取希土元素的能力也不同, 现用同体积的 0.01—0.22 M 三壬胺的甲苯溶液 (1 N HNO_3 饱和) 处理纸条, 所得铀的 R_F 值改变如下: 0.45(0.22 M), 0.59(0.10 M), 0.62(0.05 M), 0.70(0.01 M) (用 4M NaNO_3 溶于 0.005 N HNO_3 ,

表 2 展開劑的酸度對 R_F 值的影響

R_F 值 HNO ₃ , M	元 素 La	Sm	Eu	Gd	UO ₂ ⁺⁺
0.20	0.78	0.81	0.86	0.89	0.12
0.15	0.77	0.79	0.80	0.82	0.11
0.10	0.74	0.75	0.76	0.78	0.10
0.05	0.70	0.72	0.74	0.76	0.08
0.005	0.59	0.70	0.74	0.75	0.07
0.002	0.54	0.66	0.67	0.68	0.02

注：展開劑濃度為 4 M NaNO₃，展開時間為 2 小時，室溫為 12—15℃。

中作展開劑，室溫 13—15℃，展開時間 2 小時。) 結果說明：紙條上萃取劑量愈大， R_F 值愈小。

4. 硝酸飽和叔胺對 R_F 值的影響 胺類萃取劑用一定濃度的酸飽和後，形成帶正電荷的絡離子，才可能與希土元素的絡陰離子形成離子絡合物而被萃取，飽和萃取劑的酸的酸度不同則萃取能力亦不同，主要由於進入萃取劑的酸不是等當量的，除形成中性 $R_3NH^+NO_3^-$ 外，還有自由硝酸分子進入萃取劑中^[8]。結果見表 3 和圖 3。

表 3 飽和萃取劑硝酸的酸度對 R_F 值的影響

R_F 值 HNO ₃ , N	元 素 La	Sm	Eu	Gd	UO ₂ ⁺⁺
1.0	0.59	0.70	0.74	0.76	0.07
2.0	0.75	0.87	0.87	0.89	0.08
3.0	0.85	0.90	0.91	0.92	0.09
4.0	0.86	0.93	0.93	0.93	0.14

注：展開劑濃度為 4 M NaNO₃，溶於 0.005 N 的 HNO₃ 中，室溫為 12—15℃。

由表 3 可知，飽和萃取劑的硝酸的酸度愈大，則 R_F 值愈大，在同樣酸度下 R_F 隨原子序數的增加而遞增，而且由表 3 及圖 3 可見，鈾與希土元素分離良好。

5. 希土元素¹⁾和鈾的分離極限比 從大量鈾中分離出中子截面較大的希土元素(如 Sm, Eu, Gd.) 有一定實際意義。現將從大量鈾中分離希土的極限比列於表 4。從表 4 及色譜圖(圖 5) 可知，在 10 毫克鈾中可檢出 1 微克希土元素，而從 7 毫克鈾中可析離 1 微克希土元素²⁾。

6. 紙斑上希土的定量測定 用微量絡合滴定測定紙斑上的希土有人已做過一些工作^[7]，實際較難掌握。我們採用混合酸溼法氧化濾紙，操作較為簡便，步驟如下：將紙條上希土斑點剪下，置微量燒杯中，加入高氯酸、硝酸、鹽酸的混合酸(1:1:1) 3 毫升。在電爐上緩慢地氧化濾紙片，待溶液透明澄清後，蒸干，再加重蒸餾水 2 毫升蒸干。重複二次。然後加 4 毫升重蒸餾水浸取，加入 0.4 毫升 20% 六次甲基四胺，調節 pH 在 6.2—6.6 之間，加入 1 滴 10% 磷基水

1) 所用的溶液系混合希土溶液，成分如下：La 20%，Ce 41%，Pr 7.9%，Nd 20%，Sm 3.6%，Gd 3.3%，Y 3.5%，Dy 1.5%。

2) 混合物分離時，Sc 和其他希土元素在一起，Th 留在原點。

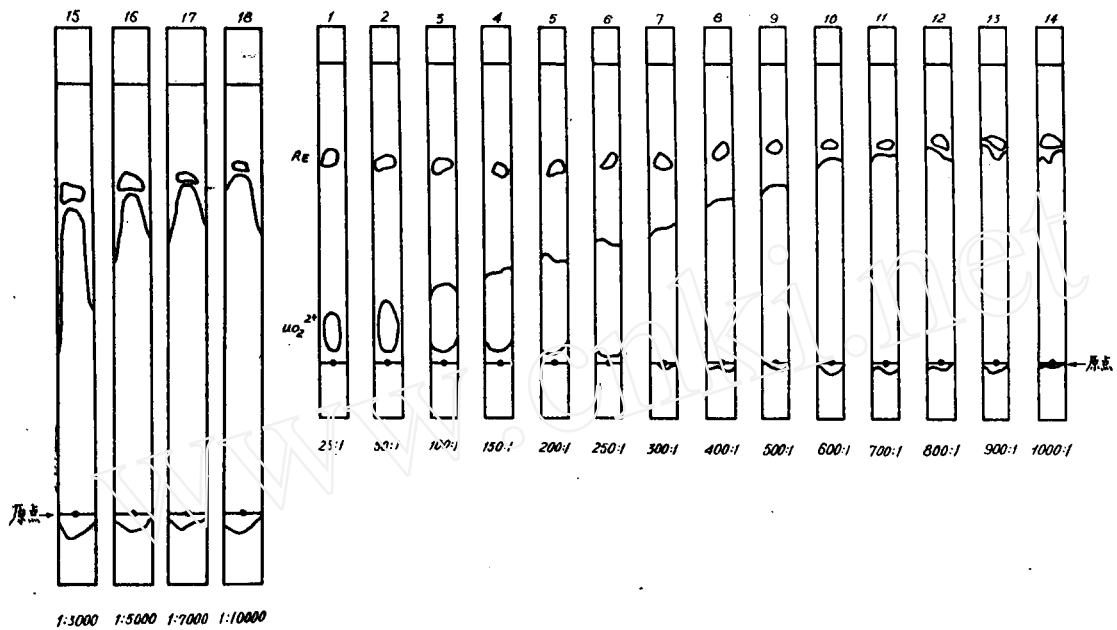


图5 色譜图——鈾和希土元素分离的极限比

1—14——21×1.5 厘米² Whatman 1号滤紙; 15—18——40×2 厘米² Whatman 1号滤紙, 色譜筒高44厘米。

图下数字均为 $U^{6+}:RE_2O_3$

表4 希土和鈾的分离极限比

U(VI), 毫克	RE ₂ O ₃ , 毫克	U(VI) 斑点长, 厘米	U(VI)和RE ₂ O ₃ 斑点间距, 厘米	溶剂前沿, 厘米	紙条大小, 厘米×厘米
25	1	2.0	7.7	14.5	长×寬: 21×1.5 厘米 ²
50	1	2.7	7.5	14.5	
100	1	3.9	6.3	14.9	
150	1	4.8	5.5	14.2	
200	1	6.0	4.3	14.5	
250	1	6.8	3.2	14.5	
300	1	8.2	2.5	14.2	
400	1	8.9	1.9	14.5	
500	1	9.4	1.5	14.5	
600	1	9.8	1.0	14.9	
700	1	10.5	0.2	14.9	
800	1	10.7	0.2	14.8	
900	1	10.9	0.2	14.8	
1000	1	11.0	0.1	14.9	
3000	1	17.2	0.2	23.5	长×寬: 40×2 厘米 ²
5000	1	17.5	0.15	24.0	
7000	1	17.7	0.1	24.0	
10,000	1	18.0	0	24.0	

注: 展开剂溶于0.005N硝酸中, 浓度为4M NaNO₃, 室温为13—16℃。

楊酸和1滴0.05%鈾試剂I作指示剂, 用0.0004M EDTA的二鈉盐滴定之, 用标准希土溶液(30微克/毫升)返滴定, 終点由玫瑰紅色变到紫藍色。与空白作比較, 測定結果見表5。

表 5 紙 斑 上 測 定 的 結 果

編 号	加入 RE ₂ O ₃ , 毫克	測出 RE ₂ O ₃ , 毫克	誤 差, 毫克	編 号	加入 RE ₂ O ₃ , 毫克	測出 RE ₂ O ₃ , 毫克	誤 差, 毫克
1	20	19.7	-0.3	6	15	16.0	+1.0
2	20	20.1	+0.1	7	10	10.4	+0.4
3	15	14.3	-0.7	8	10	11.2	+1.2
4	15	15.1	+0.1	9	10	9.7	-0.3
5	15	15.2	+0.2	10	10	9.6	-0.4

注: EDTA 的滴定度為每毫升 59.1 毫克 RE₂O₃。盛 EDTA 的滴定管的總量為 1 毫升, 刻度至 0.01 毫升; 盛返滴定標準希土溶液的滴定管總量為 0.1 毫升, 刻度至 0.001 毫升。每滴溶液約 0.005 毫升。

本文曾經梁樹權教授審閱, 特此致謝。

參 考 文 獻

- [1] C. Testa, *J. Chromatog.*, **5**, 237 (1961).
- [2] E. Cerrai and C. Testa, *J. Chromatog.*, **5**, 442 (1961).
- [3] E. Cerrai and C. Testa, *J. Chromatog.*, **8**, 232 (1962).
- [4] E. Cerrai and C. Testa, *J. Chromatog.*, **7**, 112 (1962).
- [5] C. Testa, *Anal. Chem.*, **34**, 1556 (1962).
- [6] 龐叔薇, 梁樹權, *科學通報* **11**, 46 (1962), *化學學報*, **29**, 319 (1963).
- [7] P. C. Лайэр, Н. С. Полуэктов, *Зав. лаб.*, **25**, 391 (1959).
- [8] F. Baroncell, G. Scibona and M. Zifferero, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 405 (1962).

(編輯部收稿日期 1963 年 8 月 19 日)