

内 容 简 介

这是一九七四年召开的铀矿冶分析技术座谈会会议资料选编。收集了研究报告、操作规程及工作简报共十九篇。内容包括矿石和各种物料的高、中、低含量铀及其它元素，选冶过程控制与产品纯度等各种分析方法。也包括废水中杂质的分析方法以及三氯化钛和热解石墨坩埚的制备方法。

本选编可供从事地质、采矿、选矿、水冶及废水处理工作的广大工人、干部和技术人员以及大专院校有关专业师生参考。

铀 矿 冶 分 析

(1974年会议资料选编)

《铀矿冶分析》编辑组

原子能出版社出版

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

开本 787×1092^{1/16}·印张 6·字数 136千字

1976年9月北京第一版·1976年9月张家口第一次印刷

印数 001—3200 定价 0.57元

统一书号 15175·047

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，铀矿冶系统广大分析人员遵照毛主席关于“**备战、备荒、为人民**”的战略思想，坚持**独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国**的方针，破除迷信，解放思想，研究和建立了铀、铀矿中杂质元素、选冶控制和产品纯度的分析方法。特别是通过无产阶级文化大革命、批林批孔运动和无产阶级专政理论的学习，广大分析人员进一步提高了阶级斗争、路线斗争和无产阶级专政下继续革命的觉悟，更大地发挥了社会主义积极性和创造性。厂矿、院、所紧密配合，实行工人、干部、技术人员三结合，开展了大量的研究工作和技术革新活动，进一步完善了铀的高、中、低含量的各种分析方法和工业废水中微量有害物质的分析方法，对矿石中各种元素的分析方法也做了一些改进，基本上满足了铀矿冶生产不断发展的需要。

为了总结、交流分析技术，我们将铀矿冶分析技术座谈会上的资料选编出版，供有关人员参考。由于我们水平有限，错误和不妥之处难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1975年8月

目 录

微容量法测定矿石和矿渣中的铀	(1)
用 Br-PADAP 分光光度法测定矿石中的铀	(8)
反相分配色层分离 Br-PADAP 比色测定高钒存在下的微量铀	(16)
TOPO 萃取 Br-PADAP 光度法测定矿石及废水中的微量铀	(21)
铬天青 S-溴代十六烷基三甲胺分光光度法直接测定废水中痕量铀	(26)
P350-聚三氟氯乙烯色层分离偶氮胂Ⅲ比色测定矿石和矿渣中的铀	(34)
用“2606”阴离子交换树脂分离偶氮胂Ⅲ目视比色测定岩石中痕量铀	(39)
胺类萃取有机相中铀的分析方法的改进	(44)
废水中微量钍的测定	(48)
用离子选择性电极测定矿石、铀工艺流程样品及废水中的氟	(52)
铀精矿及原矿中氟的分离和分光光度测定	(60)
EDTA-Ca 法测定铀矿石硫酸浸出液中游离酸	(66)
邻菲罗啉比色法直接测定有机相中微量铁	(71)
原子吸收分光光度法测定矿石中的铅	(76)

操作规程

工业废水中几种微量有机物的测定	(80)
化学浓缩物中铀的测定(亚钛-次溴酸钠-钒酸盐法)	(84)
γ 能谱法测定离子交换树脂中的铀	(86)

工作简报

锌汞齐还原法制备三氯化钛溶液	(88)
热解石墨坩埚在矿石分析上的应用	(90)

微容量法测定矿石和矿渣中的铀

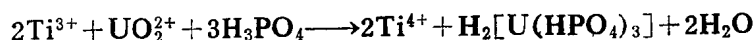
铀水冶生产中,要求准确快速测定矿石和矿渣中的铀。曾采用伏尔可夫法、铀试剂Ⅲ比色法,这些方法均需先分离杂质元素,然后测定铀。操作手续繁杂,而且常由于某些杂质分离不完全而干扰铀的测定。

在国外,虽然认为铀矿石品位分析问题已基本解决,但从制备低品位铀矿石参考样品的工作中^[1]可知,不同的分析方法,仍然不能得到一致的分析结果。1971年美国原子能委员会报告中,提到采用NBL法($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Fe}^{2+}\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)测定低含量铀的问题^[2],当铀含量在100—6000微克时,测定结果并不能令人满意。特别是当铀含量为36微克时误差大到100%,含铀12—25微克的样品给出的分析结果,相当于30微克的铀。对于分光光度法测定矿石中的铀,也报道了新试剂,如2-(2-吡啶基偶氮)-5-二乙胺基苯酚(PADAP)及其溴的衍生物(Br-PADAP)^[3]测定铀的方法。但对较复杂的样品,此法仍须分离杂质。

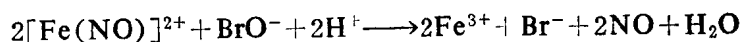
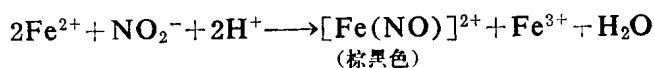
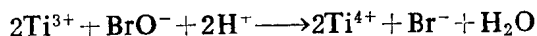
采用微容量法测定低品位含铀样品,未见报道。十年来,我们根据生产的需要,采用毛细管滴定等微量技术,直接测定矿石和矿渣中微量铀。现将我们的工作整理报告如下:

方 法 原 理

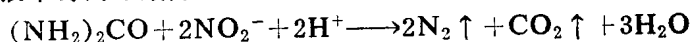
试样经磷酸溶解,在30%的磷酸介质中,用三氯化钛还原溶液中的铀及其他杂质成低价状态。



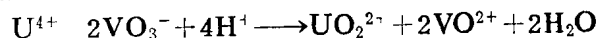
过量的亚钛及低价杂质(如 Fe^{2+} 等)用次溴酸钠氧化。氧化过程分两步进行:(1)滴加次溴酸钠氧化过量的亚钛,至溶液中紫色消失。(2)为了进一步氧化溶液中的低价杂质,采用“亚铁—氧化氮”棕黑色络合物与次溴酸钠反应而退色的现象,来控制次溴酸钠的加入量。为此,向溶液中加入一滴亚硝酸钠尿素混合液,亚硝酸钠与亚铁反应,使溶液呈棕黑色,再用次溴酸钠氧化亚铁及其他低价杂质,至溶液棕黑色消失,清亮透明。



再用亚硝酸钠尿素混合液,进一步氧化未被次溴酸钠氧化的微量低价杂质。过量的亚硝酸钠利用混合液本身的尿素除去。



然后,用钒酸铵溶液将四价铀滴定至六价。



整个还原氧化过程中电位变化见图1。

图中点5到点6是加完混合液后,搅拌过程中电位变化情况,工作中发现有些样品的电

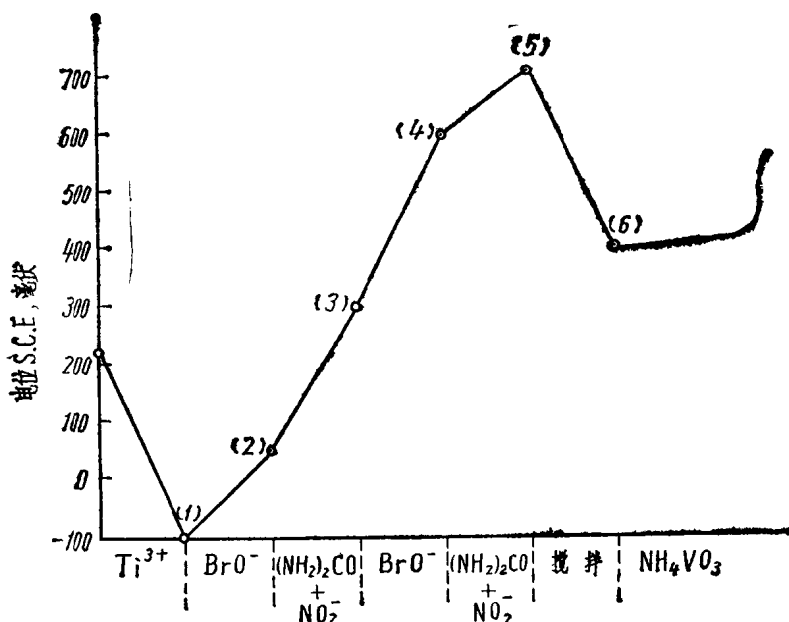


图1 还原、氧化过程中电位变化

(1) —— 加亚铁还原后的电位；(2) —— 次溴酸钠氧化亚钛离子，紫色消失时的电位；(3) —— 加一滴混合液后的电位；(4) 次溴酸钠氧化 $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ 直到棕黑色消失时的电位；(5) —— 加入混合液后的电位；(6) —— 钒酸铵滴定铀开始时的电位。

位下降较快，有些样品的电位下降很慢，而且往往滞留在 400 毫伏以上。这样在滴定中电位变化只有几十毫伏，造成指示剂变色不明显。观察到溶液中有 Cr^{3+} 存在能加速电位下降的过程，从而使终点时电位突跃较大，指示剂变色较明显。

总之，在磷酸介质中如能选择合适的氧化剂，并严格控制氧化剂的加入量，就能扩大钼、钒等杂质的允许量。实验中采用分步氧化的办法，比较严格地控制了体系的电位，较好地解决了直接测定铀的问题。

仪器和试剂

仪器

1. 横式毛细滴定管。
2. 电磁搅拌器，数台。
3. 电烘箱、恒温范围 300°C 。
4. 搅拌子 用小段铁丝封在白塑料管内制成。

试剂 (均为二级试剂)

1. 磷酸：比重 1.70。
2. 亚硝酸钠-尿素混合液：称取 5 克亚硝酸钠，15 克尿素于 250 毫升烧杯中，加水 100 毫升。
3. 次溴酸钠溶液：称取固体氢氧化钠 8 克于盛有 500 毫升水的试剂瓶中溶解，冷却至室温，加入 4 毫升溴素，激烈摇动至溴素完全溶解。贮于暗处。

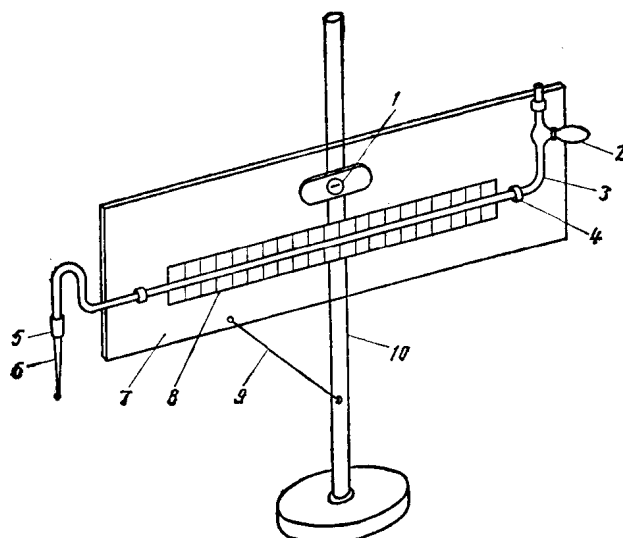


图2 横式毛细滴定管

1—固定轴(有机玻璃板可绕此轴转动); 2—带有橡皮乳头的支管; 3—毛细管(长450—480毫米,内径0.5毫米以下,外径5—8毫米); 4—铝质电线扎头; 5—小胶管; 6—毛细管滴嘴; 7—有机玻璃板(480×110×3毫米); 8—坐标纸(270×20毫米,贴在有机玻璃板上,从左至右标明27等分); 9—控制水平塑料线; 10—塑料支架。

4. 重铬酸钾溶液: 称取3克重铬酸钾,溶于1000毫升水中。

5. 三氯化钛: 含量15—20%。

6. 亚铁溶液: 称取10克硫酸亚铁铵于150毫升烧杯中,加入2毫升浓硫酸,100毫升水。

7. 二苯胺磺酸钠溶液: 称取0.5克二苯胺磺酸钠、0.2克无水碳酸钠于150毫升烧杯中,加入100毫升水。

8. 铀标准溶液: 准确称取在105—110°C烘干一小时的八氧化三铀基体0.5896克于150毫升烧杯中,加入10毫升浓盐酸及2滴浓硝酸,盖上表皿,置于电热板上加热溶解,转入500毫升容量瓶中。冷却,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液浓度为1毫克铀/毫升。

分取上述溶液10毫升(矿渣分析用)或25毫升(原矿分析用)于500毫升容量瓶中,加入5毫升1:1硫酸,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液浓度为20微克铀/毫升或50微克铀/毫升。

9. 钒酸铵溶液: 钒酸铵溶液的浓度应根据毛细滴定管内径的大小来选择。一般使100微克铀消耗钒酸铵的格值(钒酸铵溶液液面在滴定管内移动的格数): 对原矿工作曲线约为150格,对矿渣工作曲线约为200格。为此称取钒酸铵0.98克及1.47克两份,分别置于250毫升烧杯中,加入50毫升水,80毫升浓硫酸,待钒酸铵溶解后,转入500毫升容量瓶中,冷却到室温,稀释至刻度,摇匀,贮存在暗处。如果所配钒酸铵溶液不符合上述100微克铀的格值要求,可适当增加钒酸铵的称量,或用6N硫酸将所配制的溶液适当稀释。

工作曲线

用5毫升微量滴定管分取20、40、60、80、100微克铀(用于矿渣)或50、100、150、200、

250、300 微克铀(用于原矿)各三份于 50 毫升烧杯中,加入 3 毫升浓磷酸,三滴亚铁溶液及水使体积为 10 毫升,加入搅拌子,按分析步骤还原氧化,选用适当浓度的钒酸铵溶液用毛细滴定管滴定,读取格值。以格值对铀量绘制工作曲线。在例行分析中,称样量固定后,即原矿称量为 0.1 克,矿渣为 0.4 克,可分别作原矿及矿渣的“格值-品位”工作曲线。以矿渣为例,见图 3。

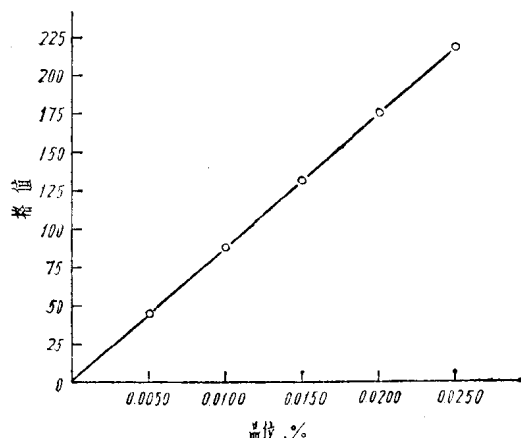


图 3 格值-品位曲线

分析步骤

准确称取 0.1 克(原矿)或 0.4 克(矿渣)样品于 50 毫升烧杯中,以少量水润湿,加 2 毫升浓磷酸,摇匀。将盛有烧杯的瓷盘置于 220—250°C 烘箱中加热。十分钟后,取出。

加入 2 毫升水,摇匀。用脱脂棉过滤于 50 毫升烧杯中,以 20 % 磷酸洗涤杯壁 2—3 次,洗残渣 3—4 次,至杯中溶液体积约为 10 毫升。

向烧杯中加入一根搅拌子,置于转动的电磁搅拌器上。加入一滴重铬酸钾溶液,滴加三氯化钛至溶液呈紫色,再滴加次溴酸钠至紫色消失。加入一滴尿素-亚硝酸钠混合液,这时溶液呈浅棕黑色。进一步用次溴酸钠氧化至棕黑色退尽,溶液呈现透明为止。随即加入 6—8 滴尿素-亚硝酸钠混合液。待气泡除尽后,取下,放置 3—5 分钟。

加入一滴二苯胺磺酸钠指示剂,用与工作曲线相同的钒酸铵溶液和毛细滴定管进行滴定,读取格值,从工作曲线上查出样品品位。

注意事项

1. 溶样 (1) 样品粒度以 100—150 目合适。粘性较大的矿石用水润湿便结块,使样品分解不完全,为此先向杯中加入 2 滴尿素-亚硝酸钠混合液,再以少量水润湿;(2) 如样品浮在酸上,加入 2—3 滴酒精;(3) 磷酸难分解的矿样,在称好样品后,加入 4 滴氢氟酸,2 毫升浓磷酸,在烘箱中溶解。

2. 过滤与洗涤 (1) 棉花球大小应合适,塞在 6 厘米的漏斗底部的高度约为 0.5 厘米,并铺上少量纸浆。用过的棉花球用水洗净后可连续使用;(2) 滤液如果出现稻草黄色,即溶解了有机物,影响终点的观察。可滴加 0.2N 的高锰酸钾使溶液呈稳定的紫红色,微微温

热以氧化有机物。

3. 还原与氧化 (1) 样品中钒太高(每份试样中含钒在1毫克以上),还原前应先加入0.6毫升25%尿素溶液;(2) 样品中有钼存在,操作应如下进行:向烧杯中加三氯化钛至溶液呈紫色,滴加次溴酸钠溶液至棕红色(钼化合物的颜色)变浅,加入4滴10%亚铁溶液和一滴尿素-亚硝酸钠混合液。以下同分析步骤;(3) 氧化 $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ 棕黑色络合物时,操作应慢些,以免次溴酸钠过量。如果溶液无棕黑色或颜色太浅,可补加2滴10%亚铁溶液,使其出现棕黑色;(4) 冬天室温较低,可在瓷盘中加入热水,将样品温热至 30°C 左右再进行还原氧化。

4. 滴定 搅拌子两端应密封,如有小孔,则铁丝和酸作用以亚铁离子形式进入溶液,使终点难于出现或滴定终点到达后指示剂颜色迅速消失。出现此现象,可更换搅拌子,重新还原氧化。

讨论与结论

1. 干扰元素 取50微克或100微克的铀于50毫升烧杯中,加入一定量的杂质元素,按工作曲线操作步骤进行分析,数据列于表1。

表1 干扰元素的影响

加入元素	加入形式	加入量(毫克)	铀加入量(微克)	测得铀量(微克)
W	Na_2WO_4	2	50	49
			100	100
		4 ¹⁾	50	50
			100	101
Mn	KMnO_4	12	50	52
		9	100	99
As	$\text{N}_2\text{S}_2\text{AsO}_4$	4	50	50
			100	100
Sb	SbCl_3	6	50	50
		4	100	99
Cr	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5	50	52
			100	101
Sn	SnCl_2	3	50	50
			100	100
Mo^{2+}	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	14	50	50
		10	100	100
Bi	BiCl_3	3	50	50
			100	101

(续表 1)

加入元素	加入形式	加入量 (毫克)	铀加入量 (微克)	测得铀量 (微克)
Hg	HgCl ₂	5	50	52
			100	100
Pb	PbCl ₂	15	50	50
			100	100
V	NH ₄ VO ₃	1	100	99
		2 ³⁾	50	50
			100	99
Ca	CaCl ₂	12	50	50
			100	100
Cu	CuSO ₄	8 ⁴⁾	50	49
			100	99
尿 素		25%, 0.5—1 毫升	100	100
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	500	50	49
			100	99
Cl ⁻	NaCl	200	100	100
F ⁻	NaF	50	100	100
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	900	100	100
S ²⁻	Na ₂ S	2	50	50
			100	100
HCl		12M, 1 毫升	100	100

1) 加入 4 毫克钨酸钠溶液时易出现蓝色, 使结果不稳。实验中先把钨酸钠溶液蒸干, 以与矿石分析相似的步骤进行实验, 无蓝色, 分析结果稳定。

2) 氧化至棕红色 (钼化合物的颜色) 变浅, 加 4 滴 10% 亚铁溶液, 再加一滴亚硝酸钠尿素混合液, 用次溴酸钠氧化。

3) 还原前先加入 25% 尿素溶液 0.6 毫升。

4) 铜含量大于 8 毫克, 溶液颜色太深, 妨碍观察终点。

表中“加入量”按加入元素的重量计算。

从表 1 可以看出, 体系比较简单的情况下, 所列杂质元素在试验加入量以下不影响铀的测定。矿样中杂质允许含量较大, 原矿按 0.1 克称量计算, 矿石中钒可允许存在 1%, 钼允许存在 14%。有钒存在时, 加尿素可以允许钒量达 2% 对结果仍无影响。

实验中发现, 钒、钼两者同时存在不影响测定。当两者之一与硝酸根共存时对测定有影响, 结果普遍偏低。钒 (钼) 的量愈大, 硝酸根的允许量就愈小。实验得出, 下列量不干扰测定:

1, 钼 4 毫克 + 钒 1 毫克; 2, 钼 4 毫克 + 硝酸根 20 毫克; 3, 钒 1 毫克 + 硝酸根 20 毫克。

2. 标准样及方法对照 称取 0.1 克标准样品, 按矿石分析步骤进行分析, 结果列于表 2。

表 2 标准样分析结果对照

样品编号	16-9	16-6	BC-24	16-2	11-3
标准值(%)	0.048±0.002	0.113±0.003	0.083±0.002	0.103±0.001	0.157±0.003
测定值(%)	0.048	0.114	0.082	0.103	0.155
标准偏差	0.0012	0.0012	0.0012	0.0016	0.0014
相对标准偏差(%)	2.5	1.0	1.5	1.5	0.9

表中: “标准值”为伏尔可夫法; 亚铁法; 比色法; 萃取容量法; β - γ 法测得数据的平均值。“测定值”为本方法测定六个数据的平均值。

从表 2 可以看出, 本方法对五个原矿标准样进行分析, 结果是令人满意的。

本法和其他方法对照结果分述如下:

(1) 用本方法与伏尔可夫法对 157 个原矿样品进行对照分析。以伏尔可夫法为准, 本方法, $f^* = 0.994$; $M^{**} = 2.36\%$ 。可以认为这两个方法无明显差异。

(2) 本方法与铀试剂 III 比色法(四价铀比色, 六价铀比色)对 59 个铀含量为 0.01—0.002 % 矿渣样品进行对照分析:

A. 以四价铀比色法为准, 本方法 $f = 1.112$ 即本方法比四价铀比色法偏高 11.2%

B. 以六价铀比色法为准, 本方法 $f = 0.94$ 即本方法比六价铀比色法偏低 6%

本方法对矿渣分析结果处在四价铀比色法和六价铀比色法之间, 同六价铀比色法比较接近。

3. 结论 采用毛细管滴定等微量技术, 解决了直接测定矿石及矿渣中微量铀的问题, 分析速度快, 比较节省。一般矿石中存在的杂质元素不干扰测定。结果重现性及准确度均较好。

参考资料

- [1] 低品位铀矿石参考样品的制备, 国外放射性地质, 第二期, (1973).
- [2] 滴定法测定铀, 国外放射性地质, 第二期, (1973).
- [3] 矿石中铀的快速分光光度法测定, 国外放射性地质, 第三期, (1972).

(赵志刚执笔)

* f 为方法系统误差。以 $\sum x_i$ 代表本方法测定值的总和, $\sum y_i$ 代表伏尔可夫法测定值的总和, 以伏尔可夫法为准, 本方法系统误差为:

$$f = \frac{\sum x_i}{\sum y_i}$$

** M 为平均相对偶然误差。以 x_i 代表本方法测定值, y_i 代表伏尔可夫法测定值, 本方法平均相对偶然误差为:

$$M = \frac{\sum |x_i - y_i|}{\sum x_i} \times 100\%$$

用 Br-PADAP 分光光度法测定矿石中的铀

本文叙述了用 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基胺基苯酚(简称 Br-PADAP) 分光光度法测定矿石中少量铀和微克量铀的适宜条件。在 pH7.7—8.6 的三乙醇胺(简称 TEA)-高氯酸(或硝酸)缓冲介质中, 铀(VI)与 Br-PADAP 形成的紫红色络合物在 578 毫微米处呈最大吸收。克分子吸光系数为 7.1×10^4 (水-乙醇介质)和 6.7×10^4 (水-乙醇-苯介质)。观察了共存离子的干扰情况, 提出了掩蔽和分离干扰的方法, 并拟订出测定矿石中少量铀和微克量铀的分析方法。与其他方法进行对照分析的结果表明, 本法能较准确, 快速测定多种类型矿石中的铀。

71 年, 约翰逊(Johnson)和弗洛伦斯(Florence)^[1] 提出用 Br-PADAP 作为铀(VI)的光度分析显色剂。此后, Br-PADAP 光度法即用于岩石^[2], 尾渣、稀土浓缩物、镍-钴-砷浓缩物^[3], 有机相^[4]中少量铀的测定和半自动测定矿石、岩石、废液、金属钍中的少量铀^[5]。在有 1, 2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)、氟化钠和磺基水杨酸作掩蔽剂的近中性介质中, Br-PADAP 对铀的选择性优于偶氮胂 III 和偶氮氯膦 III, 特别是对钙、钍、稀土的允许量, 比后两种显色剂的允许量大得多; 络合物的光度分析灵敏度约为偶氮胂 III 的 1.4 倍和偶氮氯膦 III 的 0.9—0.95 倍。因此, 此试剂虽由于其疏水性而反应必须在有机介质(如乙醇、丙酮)中进行, 使操作稍有不便, 但仍是目前测定铀的较好的试剂。

本工作参照上述资料和一些内部资料^[7-10], 进一步确定了用 Br-PADAP 光度法测铀的适宜条件, 并将方法应用于测定多种类型矿石中的铀。与现行的几个测铀的方法对照分析表明, 本法可测定组成较复杂的矿石中低至百万分之几的铀。结果的准确度和再现性良好。

实 验 部 分

仪器和试剂

仪器 1. 72 型分光光度计。

2. 雷磁 25 型酸度计。

试剂 1. 标准铀溶液: 称取自制(纯度大于 99.5%)八氧化三铀 0.1179 克, 加 25 毫升 1:1 硝酸和 1 毫升过氧化氢加热溶解, 转入 1000 毫升容量瓶中, 加水至标线, 摇匀。得每毫升含 100 微克铀(硝酸浓度约 0.2M)的标准液。准确分取上述标准铀溶液, 分别用水(用于直接光度法测定铀的标准溶液, 则用 0.2M 硝酸)准确稀释 10 倍和 50 倍, 即得每毫升含 10 和 2 微克铀的标准溶液。配制时均先用玻璃容量瓶定容, 然后转入塑料瓶中保存, 以免由于玻璃瓶壁吸附铀而使铀浓度降低。这对于微克量铀的测定尤应注意。

2. 混合掩蔽剂: 5 克氟化钠, 34.6 克 CyDTA 和 40 克磺基水杨酸悬浮于 200—300 毫升水中, 在不断搅拌下滴加 20% 氢氧化钠溶液至溶液清彻, 加水至 900 毫升, 以氢氧化钠和高氯酸调节至 pH7.7—8.6(络合物吸光度的“坪”区, 见图 2), 加水稀释至 1000 毫升。

3. 缓冲溶液: 200 毫升 TEA 与 600 毫升水混匀, 加浓高氯酸(约需 70 毫升)使之 pH 在 8—8.3(以便在加入缓冲溶液后保证最终发色体系的 pH 在 7.7—8.6 之间), 加水至 1000

毫升。

4. 工业乙醇及其处理：取工业乙醇数升，滴加 0.5% 高锰酸钾溶液至紫色，加 20% 氢氧化钠溶液至 pH7.7—8.6(用精密 pH 试纸检验)。加盖，放置 3—5 分钟后，每升乙醇加分析纯活性炭 1—2 克，搅拌，静置 2—3 分钟，用脱脂棉—纸浆漏斗过滤。滤得的乙醇用酒精计测其体积百分浓度。大批分析结果证明，用此乙醇，只要加入量足够，分析灵敏度和准确度与用分析纯乙醇一致，而成本约为分析纯乙醇的五分之一。

5. Br-PADAP 溶液：0.05 克 Br-PADAP (北京化工厂出品)溶于 100 毫升 95% 的分析纯乙醇中。此溶液至少可稳定半年。

6. 硝酸：0.2、1.0 和 5M。

7. 氟化钠：0.2% 和 3% 水溶液。

8. 三辛基氧磷(简称 TOPO)的苯溶液：0.05M 和 0.2M。19.3 克 TOPO(天津化学试剂一厂出品)制成 1000 毫升或 250 毫升苯溶液。

分析条件的确定

实验方法 对不含 TOPO-苯的介质：取铀 20 微克于 25 毫升比色管中，加水至 5 毫升，加混合掩蔽剂、缓冲溶液各 2 毫升和体积浓度 (本实验所指的乙醇浓度均为体积浓度) 为 97% 的乙醇 (若浓度低于 97%，则相应地增加乙醇加入量) 10 毫升，使乙醇的最终体积浓度 (包括 Br-PADAP 溶液中的乙醇) 不低于 38%，加 0.05% Br-PADAP 1 毫升，加水至标线，每加一种溶液后立即摇匀。半小时后，定光度计波长，以试剂空白调零，用 2 厘米带盖液槽，测吸光度。

对含有 2 毫升 TOPO-苯的介质：使乙醇的最终体积浓度不低于 60%，与苯层互溶后，再往有机介质中加入标准铀和其他试剂。

1. 铀(VI)的 Br-PADAP 络合物的吸收光谱和灵敏度 图 1 表明，铀的 Br-PADAP 络合物吸收峰在 578 毫微米处；试剂在 462 毫微米呈最大吸收。前者与资料[1]一致，后者比资料[1]值红移约 15 毫微米。图 1 由 40% 乙醇介质给出。在含有 2 毫升 TOPO-苯的 60% 乙醇中，络合物吸收光谱形状与图 1 完全一致，唯峰值比图 1 的低 5% 左右。多次实验证明，图 1 中络合物吸收光谱的最大吸收处的吸光度在线性的校正曲线范围之内。故可将此吸光度代入下式计算络合物的灵敏度——克分子吸光系数：

$$\epsilon = \frac{D}{cl}$$

式中 D 为 0.950；铀浓度 c 为 $6.72 \times 10^{-6} M$ (即 25 毫升溶液中含 40 微克铀)；液槽的光路长度 l 为 2 厘米。得到在水-乙醇(40%)介质中络合物在 578 毫微米处的克分子吸光系数为 7.1×10^4 (在水-苯-乙醇中为 6.7×10^4)。

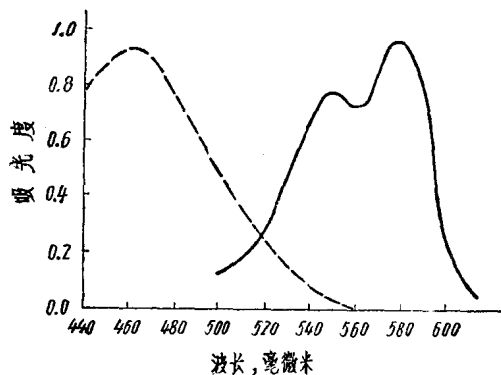


图 1 吸收光谱

(由 unicom sp 800 自动记录分光光度计绘制，波长经锗钽玻璃校正)

实线——络合物对试剂，2 厘米液槽，40 微克铀/25 毫升；
虚线——试剂对水，1 厘米液槽，250 微克 Br-PADAP/25 毫升。

2. 校正曲线 见本文“矿石中铀的测定”。

3. pH的影响 在两种介质中, 铀的 Br-PADAP 络合物颜色的深浅与溶液 pH 的关系如图 2 (由 40% 乙醇介质给出) 所示。表明, 发色体系的 pH 宜控制在 7.7—8.6 之间。

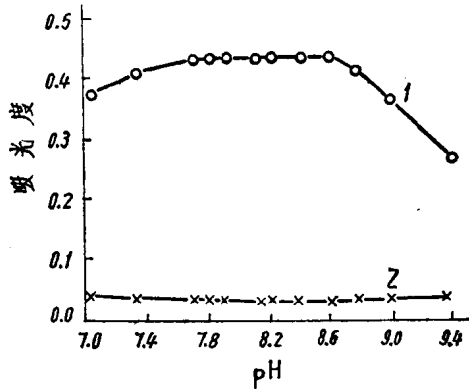


图 2 pH 对吸光度的影响

1——络合物对试剂; 2——试剂对水。

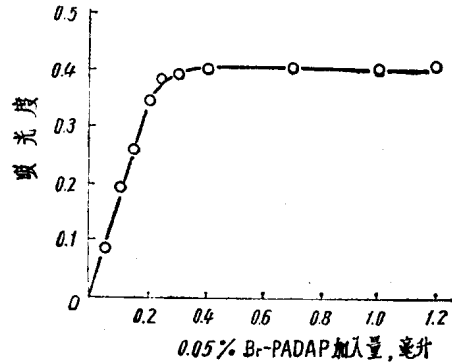


图 3 Br-PADAP 加入量对吸光度的影响

20 微克铀/25 毫升, 2 厘米液槽, 40% 乙醇介质, 发色后溶液 pH8—8.2, 以相应的 Br-PADAP 作空白。

4. 乙醇浓度的影响 在 25 毫升溶液中含有 2 毫升 TOPO-苯时, 乙醇浓度须大于 60%, 低于此值, 溶液混浊; 无 TOPO-苯时, 乙醇浓度在 30—60% 均可, 低于 30% 时溶液混

表 1 掩蔽剂和缓冲液用量的影响

水-乙醇介质, 铀 20 微克/25 毫升, 2 厘米液槽

加入试剂 (毫升)					吸光度
2% 氟化钠	0.1 M CyDTA	2% 磺基水杨酸	混合掩蔽剂	缓冲液	
0.00*	2.0	—	—	2.0	0.330
0.05	2.0	—	—	2.0	0.400
0.25	2.0	—	—	2.0	0.422
0.50	2.0	—	—	2.0	0.425
1.00	2.0	—	—	2.0	0.425
5.00	2.0	—	—	2.0	0.425
0.50	0.5	—	—	2.0	0.425
0.50	1.0	—	—	2.0	0.424
0.50	2.0	—	—	2.0	0.425
0.50	4.0	—	—	2.0	0.380
0.50	2.0	1.0	—	2.0	0.425
0.50	2.0	4.0	—	2.0	0.422
0.50	2.0	8.0	—	2.0	0.401
—	—	—	1.0	2.0	0.425
—	—	—	2.0	2.0	0.412
—	—	—	4.0	2.0	0.392
—	—	—	2.0	1.0	0.425
—	—	—	2.0	3.0	0.412
—	—	—	2.0	5.0	0.387

* 络合物 1 小时后开始褪色。

6
1
7

(64)

油, 高于 60% 时吸光度下降。

5. Br-PADAP 加入量的确定 图 3 表明, 对 20 微克铀而言, 加 0.05% Br-PADAP 至 0.4 毫升时, 络合物即发色完全。本实验绘制校正曲线时取铀的最大量为 40 微克, 故加入 1 毫升 0.05% 的 Br-PADAP 已足够(不同厂和不同批号的试剂, 可能由于纯度不一, 加入量将稍有变动)。

6. 掩蔽剂和缓冲溶液用量的影响 本实验采用由 CyDTA、氟化钠、磺基水杨酸组成的混合溶液作为干扰离子的掩蔽剂。其中, CyDTA 能与大部分金属离子形成稳定的络合物, 是掩蔽剂的主要组分; 氟化钠对于能形成稳定的氟络合物的金属离子有掩蔽作用; 磺基水杨酸可抑制铍、铝、钛的沉淀并使之不产生干扰。但对这三种掩蔽剂和缓冲溶液的适宜用量, 有进一步确定的必要。如表 1 表明, 无共存离子时, 除氟化钠外, CyDTA、磺基水杨酸、TEA 缓冲液加入量较多时, 对灵敏度均稍有影响。氟化钠虽不影响纯铀溶液的吸光度; 但我们观察到, 镁、稀土等元素在氟化钠加入量较少时不干扰, 若氟化钠用量增加到 50—60 毫克, 这些元素存在 1 毫克时即产生明显的负干扰。因此, 表 1 所列的试剂, 用量均应适当。在此后实验中, 就 25 毫升发色溶液而言, 混合掩蔽剂和缓冲溶液各加入 2 毫升。

7. 络合物的发色速度和稳定性 在两种介质中, 室温下铀的 Br-PADAP 络合物半小时后发色完全, 并至少稳定 40 小时。

共存离子的影响

观察了最终体积为 25 毫升的发色溶液中含有 2 毫升混合掩蔽剂时共存离子的影响。在加掩蔽剂前, 均使试液的 pH 为 2—3, 再调酸度至 pH7.7—8.6 后, 加入缓冲液和 Br-PADAP。所得结果列于表 2。

由表 2 看出, 有混合掩蔽剂存在时, 大部分离子不干扰铀的测定。这就有可能直接测定一些成分较为简单的矿样中的铀。但铬和钒的允许量甚低; 常见元素磷和铁以及大量存在于矿石中的硅酸根的允许量也不高; 加大磺基水杨酸和 CyDTA 的用量虽然可分别使磷酸根和铁的允许量有所增加, 但不能从根本上解决含磷、铁较高的矿样分析问题。为此, 对于地质普查、勘探的大部分矿样来说, 测铀前进行一次分离是必要的。

用 TOPO 萃取分离铀(VI)

为扩大本法对矿样的适应范围和测定矿石中低至百万分之一的铀, 本实验选用 TOPO 萃取分离铀。用 TOPO 萃取铀宜在硝酸介质中进行, 因在硝酸介质中 TOPO 对铀既有高的萃取率又有良好的选择性^[6]。以同浓度的 TOPO 萃取铀, 用不同的稀释剂得到不同的萃取率。就环己烷、苯、四氯化碳而言, 用环己烷时萃取率最高, 用苯和四氯化碳效果相当。但环己烷与乙醇的互溶性较差: 在含有 2 毫升环己烷的 25 毫升发色液中, 乙醇浓度须达 76% 时体系才呈均相。故本实验在保证 TOPO 对铀有足够萃取率的前提下选用苯作稀释剂。

1. 水相硝酸浓度对萃取率的影响 如图 4 所示, 萃取前控制水相的硝酸浓度在 0.5—2.0M 之间, 可得最大的萃取率。此后的实验均从 $1 \pm 0.2M$ 的硝酸中萃取铀。

2. 相比对萃取率的影响 图 5 表明, 当 TOPO 浓度增加至 0.2M, 相比即使小至 1:200 (振荡 2 分钟), 铀仍被定量萃取。

3. 萃取的选择性 从硝酸介质中, TOPO 可萃取铀(IV)、钪(IV, VI)、钽(IV)、钼

表 2 共存离子对直接光度法测定铀的影响

水-乙醇介质, 加入铀 20 微克。

共存离子	加入量(毫克)	测得铀量(微克)	共存离子	加入量(毫克)	测得铀量(微克)
Al ³⁺	5.0	20.2	Mo ⁶⁺	5.0	20.0
As ⁵⁺	0.5	19.5	Na ⁺	500	20.0
Ba ²⁺	5.0	20.2	NH ₄ ⁺	200	20.0
Be ²⁺	0.5	20.0	Ni ²⁺	1.0	20.8
Bi ³⁺	5.0	20.1	NO ₃ ⁻	700	20.0
Ca ²⁺	5.0	20.1	Pb ²⁺	5.0	19.9
Cd ²⁺	5.0	20.1	PO ₄ ³⁻	0.1	19.4
Ce ³⁺	1.0	20.0		0.3	19.0
Cl ⁻	300	19.8		1.0*	20.0
Co ²⁺	5.0	20.0		2.0*	19.5
Cr ⁶⁺	1.0	21.2	Sc ³⁺	5.0	20.1
Cr ³⁺	0.1	20.0	Sn ⁴⁺	1.0	19.8
	0.25	16.6	SO ₄ ²⁻	50	20.0
Cu ²⁺	0.10	20.0		100	19.4
	0.50	20.5	SiO ₃ ²⁻	1.2	20.0
F ⁻	20	20.0		6.0	18.1
Fe ³⁺	1.0	20.1	Th ⁴⁺	1.0	19.8
	5.0	20.6	Ti ⁴⁺	1.0	19.5
	1.0*	21.0	V ⁵⁺	0.2	21.7
	5.0*	22.3	V ⁴⁺	0.2	22.0
	5.0**	20.2	W ⁶⁺	1.0	19.8
Gd ³⁺	1.0	20.1	Y ³⁺	1.0	20.0
K ⁺	10	20.0	Yb ³⁺	1.0	20.0
La ³⁺	1.0	19.9	Zn ²⁺	5.0	20.0
Mg ²⁺	5.0	20.0	Zr ⁴⁺	1.0	20.0
Mn ²⁺	5.0	19.9		5.0	19.6

* 加入磺基水杨酸 300 毫克。

** 加入磺基水杨酸 300 毫克和 0.1M CyDTA 4 毫升。

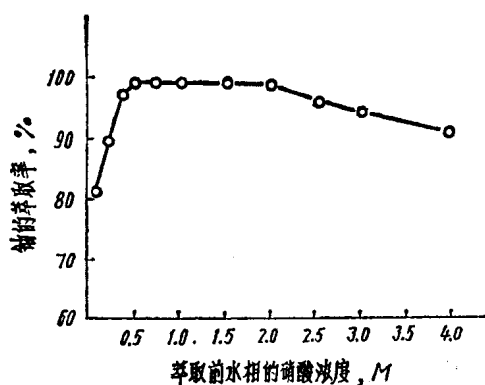


图 4 硝酸浓度对铀的萃取率的影响

0.05M TOPO-苯 4 毫升, 相比 1:5, 铀 120 微克, 振荡 1 分钟。

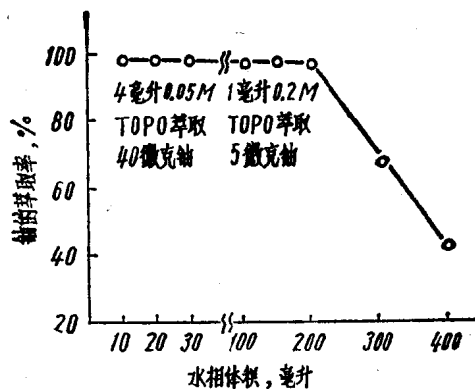


图 5 相对萃取率的影响

(VII)、铬(VI)、钼(VI)、铋(III)、钍、锆(铈)和铀(VI)^[6]。其中,铊和钪不存在天然物料之中;高价态的钽、钼、铬在酸性液中可用过氧化氢或乙醇还原而不被萃取;于水相中加入氟化物可抑制钍、锆(铈)的萃取。所以,用TOPO从含有氟化物的硝酸介质中萃取铀具有良好的选择性,并通过实验对此作了确证(见表3)。磷酸根抑制铀的萃取,但若将水相加大到40毫升(此时铀仍被定量萃取,见图5),则即使只用1毫升0.2MTOPO萃取,仍允许存在1克磷酸根。这样,本法就有可能测定磷矿和萃取磷酸中的微克量铀。

表3 用 TOPO 从共存离子中萃取分离铀

水相硝酸浓度为 1 M;振荡 2 分钟。

共存物质 及加入量 (毫克)	测得铀(微克)		共存物质 及加入量 (毫克)	测得铀(微克)	
	4毫升0.05MTOPO 从20毫升水相中 萃取40微克铀	1毫升0.2MTOPO 从40毫升水相中 萃取5微克铀		4毫升0.05MTOPO 从20毫升水相中 萃取40微克铀	1毫升0.2MTOPO 从40毫升水相中 萃取5微克铀
NaF 0	40.0	4.83	Mo ⁶⁺ 20	40.1	
100	39.8	4.83	Fe ³⁺ 150	40.1	
200	38.9	4.73	V ⁵⁺ 20	40.4	
Th ⁴⁺ 5	40.0	4.83	V ⁴⁺ 20	40.0	
Ta ⁵⁺ +NaF100*	40.0	4.83	Cl ⁻ 1000	40.0	4.83
Zr ⁴⁺ 5	39.8		SO ₄ ²⁻ 300	40.0	4.83
Zr ⁴⁺ +NaF100*	39.9		PO ₄ ³⁻ 500	40.0	4.82
Bi ³⁺ 10	40.1		700	39.0	4.76
Ce ³⁺ 10	40.0		1000	22.0	4.76
Cr ³⁺ 10	40.0		700	40.0**	
Mn ²⁺ 20	40.0		1000	38.9**	

* 加氟化钠后,钍和锆的萃取率分别约1%和0%。

** 水相加大至40毫升。

此外还观察了振荡时间对萃取率的影响和发色体系中 TOPO 浓度对吸光度的影响。实验结果(此处从略)表明,在相比为 1:10 时,剧烈振荡半分钟即达平衡;发色体系中 TOPO 浓度达 0.05M 时,吸光度未见偏低。

矿石中铀的测定

一、TOPO 萃取-光度测定少量铀

1. 校正曲线 取 0、4、10、20、40、60、80 微克铀于分液漏斗中,加 5M 硝酸 4 毫升,3% 氟化钠溶液 2 毫升,加水至 20 毫升,摇匀。加 4.00 毫升 0.05M TOPO 剧烈振荡半分钟以上,静置 30 分钟以上,弃去水相。用水冲洗漏斗内壁和有机层 2—3 次,每次用水约 10 毫升,排尽水相。准确分取萃取液各 2 毫升(相当于 0、2、5、10、20、30、40 微克铀)于预先加有 16 毫升乙醇的 25 毫升比色管中,混匀。依次加入缓冲溶液 2 毫升,混合掩蔽剂 1 毫升,Br-PADAP 1 毫升,加水至标线,每加一种溶液后立即摇匀。半小时后,在光度计的 578 毫微米处,用 2 厘米带盖液槽,以试剂空白调零,测吸光度。所得校正曲线如图 6。

2. 矿样分析 称样 0.1—0.5 克于烧杯中,用水湿润,加氢氟酸 2 毫升,蒸干。加 1:1 盐

酸 5 毫升和 1:1 硝酸 10—20 毫升, 如矿样呈灰色或黑色, 则加高氯酸 2 毫升, 盖表皿加热至湿盐状, 用水冲洗表皿和杯壁, 加 5M 硝酸 10 毫升和过氧化氢 3—4 滴, 煮沸 2—3 分钟。转入 50 毫升容量瓶中, 加水至标线, 摇匀。静置澄清后, 分取 1—10 毫升(使铀不大于 80 微克)于分液漏斗中, 加 3% 氟化钠溶液 2 毫升, 加 1M 硝酸至 20 毫升。其余步骤同“校正曲线”。

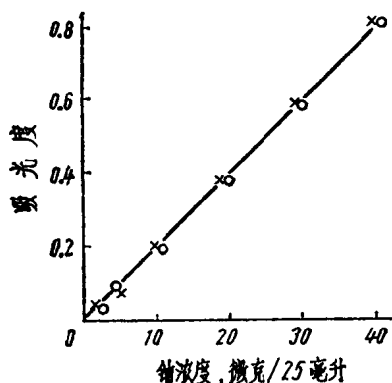


图 6 校正曲线

72 型光度计, 2 厘米液槽。

○——经萃取; ×——未经萃取。

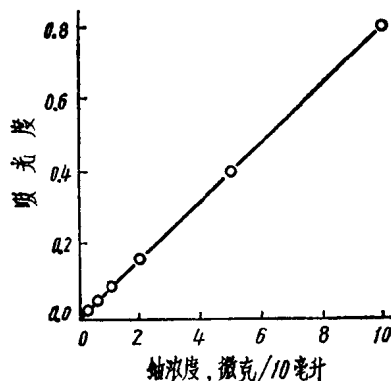


图 7 测微克量铀的校正曲线

72 型光度计, 3 厘米液槽。

二、TOPO 萃取-光度测定微克量铀

1. 校正曲线 取 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 微克铀于预先加有 8 毫升 5M 硝酸的分液漏斗中, 加 3% 氟化钠 2 毫升, 加水至 40 毫升, 加 0.2M TOPO 1.00 毫升, 剧烈振荡 1 分钟以上, 静置 30—60 分钟(静置时间不足时分相不完全, 使结果偏低), 弃去水相, 用水冲洗漏斗内壁和有机层 2—3 次, 每次用水约 10 毫升。分尽水相后, 将有机相转入干燥的 10 毫升容量瓶或比色管中, 往分液漏斗加入乙醇 6.5 毫升, 轻摇漏斗以溶解附于漏斗壁上的有机层, 将此乙醇与已转入容量瓶中的萃取液合并, 混匀。加缓冲溶液 1 毫升, 混合掩蔽剂和 Br-PADAP 各 0.5 毫升, 加水至标线, 每加一种溶液后立即摇匀。半小时后, 在光度计的 578 毫微米处, 用 3 厘米带盖液槽, 以试剂空白调零, 测吸光度。校正曲线如图 7。

2. 矿样分析 称取小于 150 目的矿样 0.1—1 克, 按“一、”所述分解矿样, 加热至高氯酸白烟驱尽(使硅酸脱水而不进入水相, 以免萃取时出现乳化), 用水冲洗表皿与杯壁, 加 5M 硝酸 8 毫升, 过氧化氢 3—4 滴, 煮沸 2—3 分钟。试液滤入 60 毫升锥形分液漏斗中, 用水洗涤烧杯和漏斗 4—5 次, 加 3% 氟化钠 2 毫升, 加水至 40 毫升, 加入 0.2M TOPO 1.00 毫升。其余步骤同“校正曲线”。

三、Br-PADAP 直接光度法测定少量铀

1. 校正曲线 取铀 0、5、10、20、30、40 微克(0.2M 硝酸溶液)于 25 毫升比色管中, 加 0.2M 硝酸至 5 毫升, 依次加入 0.2M CyDTA (pH 7.7—8.6)、15% 磺基水杨酸钠 (pH 7.7—8.6)、0.2% 氟化钠溶液、20% TEA 各 2 毫升(2 毫升 20% TEA 与 3、5、7、9 毫升 0.2M 硝酸所组成的 25 毫升缓冲体系, 其相应的 pH 为 8.7、8.4、8.1、7.9), 加乙醇 10 毫升和 Br-PADAP 1 毫升, 加水至标线, 每加一种溶液后立即摇匀, 半小时后测吸光度。