

矿物原料中 放射性元素的测定方法

Е. И. 日列茲諾娃

В. Г. 索切瓦諾夫 編著

В. И. 季托夫



中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯

國 際 原 子 能 委 員 會 編 輯

56.5716
143

矿物原料中 放射性元素的測定方法

Е. И. 日列茲諾娃

В. Г. 索切瓦諾夫 編著

В. И. 季托夫

張正南譯

內 容 簡 介

本书与1958年出版的同名汇编不同，它介绍了各种物理测定方法，并对有关化学分析方法和放射化学的各章进行了补充。书中还考虑到了新的科学技术成就和苏联地质部所属生产组织提出的要求。

书中介绍了某些新的方法，而对第一版中所介绍的一些应用很少的方法均已删去。

本书对科学技术人员很有参考价值，对高等院校有关专业师生也很有益。

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ

Е. И. ЖЕЛЕЗНОВА, В. Г. СОЧЕВАНОВ, В. И. ТИТОВ
ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ МОСКВА 1961

*

矿物原料中放射性元素的测定方法

張正南譯

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

*

850×1168 1/32 印张 5 123 千字

1963年10月第一版 1963年10月第一次印刷 印数：0,001—1,250册

统一书号：15034·681(代) 定价：(11-6)1.15 元

目 录

原序	7
----------	---

第一部分 化学分析方法

铈	9
铈的重量测定法	10
矿石和岩石中铈的测定	10
六胺硝酸铈法 A. B. 維諾格拉多夫, P. M. 阿比利娜	10
铈的滴定测定法	12
矿石和岩石中铈的测定	12
连二亚硫酸盐—磷酸盐—钒酸盐滴定法 (П. A. 伏尔科夫方法)	12
铬—硫酸盐法 B. M. 茨韦尼哥罗德斯卡娅, Ф. Я. 巴拉娅, O. M. 西里娜	16
天然水中铈的测定	19
连二亚硫酸盐—磷酸盐—钒酸盐滴定法	19
铈的极谱测定法	21
矿石和岩石中铈的测定	21
离子交换—极谱法 B. A. 哈里佐娃, Л. П. 沃尔科娃, E. П. 斯米尔诺娃	21
铈的光度测定法	23
矿石和岩石中铈的测定	23
特里龙—磷酸盐—过氧化物比色法 B. И. 季托夫, Л. И. 伏尔科夫	23
氟化物—过氧化物比色法 B. M. 茨韦尼哥罗德斯卡娅, Л. П. 魯吉娜	25
α , α' —联吡啶光电比色法 (间接法) B. M. 布罗特斯卡娅, Г. A. 兰斯科依, B. Г. 索切瓦诺夫	31

鈾試劑Ⅲ光电比色法 B. Ф. 魯基亞諾夫, C. Б. 薩文,	
И. В. 尼戈利斯卡婭	34
天然水中鈾的測定	35
鈾試劑Ⅰ比色法	
А. А. 列茨尼科夫, Е. И. 穆里科夫斯卡婭	35
鈾的发光測定法	40
矿石和岩石中鈾的測定	41
用苏打溶液和硫化銨与氟化銨的混合液分离干扰元素的发光法	
П. И. 瓦西里耶夫, Р. Л. 波德瓦里娜	41
預先使鈾和磷酸銨共同沉淀的发光法	
П. И. 瓦西里耶夫, Р. Л. 波德瓦里娜	46
天然水中鈾的測定 М. М. 庫德雅甫采娃, И. В. 奧捷罗娃	49
利用活性炭吸附鈾的发光法	49
鈷	52
鈷的重量測定法	53
矿石和岩石中鈷的測定	53
磷酸盐或吡啶沉淀鈷的重量法 Э. А. 奧斯特罗烏莫夫	53
鈷的滴定測定法	58
絡合滴定法 Ф. В. 扎依科夫斯基	59
离子交换——絡合滴定快速法	
Ю. А. 切尔尼霍夫, В. Ф. 魯基亞諾夫, А. Б. 柯茨洛娃	62
鈷的光度測定法	63
鈷試劑比色法 А. А. 阿斯塔尼娜, Э. А. 奧斯特罗烏莫夫	63
鈷試劑(或鈾試劑Ⅰ)光电比色法 Ф. В. 扎依科夫斯基	70
鈷試劑Ⅲ光电比色法 С. Б. 薩文, В. В. 巴格列耶夫	71
萃取光电比色法 Л. И. 盖尔哈尔德	73
需用試剂表	74

第二部分 放射化学方法

鍍	86
鍍鈾含量比值的測定	86



矿石和矿物中的測定	86
化学准备 A. И. 巴察罗娃	87
輻射測量 B. И. 馬雷舍夫	90
鐳和鈾	95
分析試料的化学分解, 鐳同位素的分离 和濃縮	95
矿石和岩石中的測定 (И. Е. 斯塔利克, A. A. 斯馬吉娜, E. C. 謝波契叶娃的方法)	95
基本方法	97
称样在 3 克以下时分离鐳的簡化方法 И. И. 察依金, K. K. 古姆巴尔, A. K. 察列茲金娜	106
特里龙快速法 C. Г. 采依特林	107
快速方法 B. Г. 索切瓦諾夫, Л. Т. 馬尔狄諾娃	108
氟化物快速法 И. И. 貝戈夫	111
天然水中的測定	113
基本方法 (И. Е. 斯塔利克, A. A. 斯馬吉娜, E. C. 謝波契叶娃的方法)	114
快速方法 И. Н. 扎罗夫	115
根据氡輻射測定溶液中的鐳 B. И. 帕申卡	115
放射性平衡系数的計算	119
根据鈾射气輻射測定溶液中的鈾 B. И. 帕申卡	123
岩石的射气扩散系数的測定	127
根据鈾射气測定	127
根据氡測定	128
需用試剂表	129
放射化学純級鈾的制备	131

第三部分 物理方法

⑥ 石中鈾的直接定量光譜測定 A. K. 魯沙諾夫, B. I. 希特羅夫, И. T. 巴托娃	134
天然鈾氧化物氧化度的倫琴射綫測定	141
用ЛАС型仪器根据硬 γ 輻射測定鈾、鐳和釷 Л. B. 托卡列娃	145
根据 γ 射綫測定鐳的含量和射气扩散系数 E. И. 日列茲諾娃	156
参考文献	158

原 序

天然物(矿物、岩石、矿石、水及其他等等)中放射性元素的定量測定既可用化学分析方法进行,亦可借助于这些元素所特有的放射性而采用放射化学方法和物理方法进行。而在生产性的实验室中,为了相互检查,化学法測定和物理法測定常常是同时进行的。所有上述情况都使得有理由认为,把苏联地质保矿部推荐的測定放射性元素的全部方法汇编成册是适当的。

与1958年出版的同名汇编不同,在本版中介绍了各种物理測定方法;对有关化学分析方法和放射化学方法的各章作了补充,并在编写过程中也考虑到了新的科学技术成就和苏联地质保矿部所属生产組織的要求。

本书已删去了第一版中所介绍的一些不常用的方法。此外,如金属测量中所采用的半定量方法,射线照相法及其他等等,也没有编在内。載述測定鈾价态的化学方法也是不合适的,因为在不合可变价元素的試料中,这种測定并没有困难,而对于組成中含有鉄、鈾、錳及其他元素的試料,所提出的全部方法都是不可靠的。

书中介绍的某些最新方法还没有在各种不同組成的矿物原料分析过程中充分验证,因而不能推荐在一切情况下都应用。这些方法在文中将用小字体加以区别。

与第一版相同,本书的内容是以单个的操作規程的形式叙述的。根据所分析的試料的組成不同,在一些規程中作了某些相应

的修改。为了不使閱讀基本方法造成困难，这些修改是以补充材料的形式介紹的。

本书內沒有介紹标准設備。为了避免重复起見，需用試剂汇集在二个总表內。該表載于有关各章的末尾。需用試剂号碼用方括弧标出。百分数皆指重量百分数。如果原始物质需进行稀釋，則先指出基体物质的体积，后指出稀釋剂的体积。在不作任何說明的情况下，所指溶液皆为水溶液。

本书为集体創作。与第一版相同，各个方法的作者姓名在目录內皆有注明。如果方法的規程是按文献資料編写成的，則注有資料的来源与編者的姓名。

第一部分“化学分析方法”由索切瓦諾夫 (В.Г.Сочеванов) 和季托夫 (В.И.Титов) 整理，第二部分“放射化学方法”由索切瓦諾夫和日列茲諾娃 (Е.И.Железнова) 整理，第三部分“物理方法”由日列茲諾娃整理。

編 者

第一部分 化学分析方法

鈾

鈾（原子序数 92；原子量 238.07）系門捷列夫周期表中的第六族元素，屬於錒系元素副族。天然鈾基本上由三种同位素組成： U^{238} (99.28%)， U^{235} (0.71%)， U^{234} (0.0051%)。鈾的克拉克值等于 $2.6 \times 10^{-4}\%$ （維諾格拉多夫——Виноградов, 1956）。

測定鈾的化学分析方法一般应用在下述含量範圍內：岩石中——从 $10^{-5}\%$ 到千分之几（鈾），天然水中——从 10^{-8} 克/升到 10^{-2} 克/升，矿物中——百分之几十，有时达 80%（索波列娃——Соболева 和 普多夫基娜——Пудовкина, 1957；切尔諾斯維托夫——Черносвитов, 1959）。

天然化合物中鈾呈六价和四价。六价鈾和四价鈾离子屬於第三分析組，硫化銨副組。

为了在化学上定量測定岩石、天然水和矿物中鈾的存在，可根据鈾的預計含量，采用重量法、滴定法、比色法和螢光法。按照所述順序，上述諸方法灵敏度的大約值由 $10^{-1}\%$ 逐增至 $10^{-5}\%$ ，而測定准确度在最佳含量的条件下相应地由 0.5% 漸降至 50—100%（相对）。

在分析矿物原料时，重复測定鈾的允許差值不应超过下列范

附:

鈾含量 (絕對百分数)	差值 (相对百分数)②
$n \geq 1.00$	0.5—5
0.100	5—10
0.010	10—20
0.001	20—30
0.0001	30—40
0.00001	40—100

鈾 的 重 量 測 定 法

矿石和岩石中鈾的測定

六胺硝酸鈾法

方法 原 理

以前所发表的鈾的重量測定法皆需預先将鈾同諸干扰元素分离。經 A. B. 維諾格拉多夫和阿比利娜 (P. M. Апирина) 改进后的涅什庫齊烏 (Нэшкучиу) 方法則沒有这一缺陷。在該方法中, 鈾于碳酸盐介质中在氨羧絡合剂Ⅲ和酒石酸盐 (用以隱蔽諸干扰元素) 的存在下用六胺硝酸鈾盐沉淀 (涅什庫齊烏, 1957; 馬尔科夫——Марков, 維諾格拉多夫等人, 1960)。

如果遵守一定的条件, 則在鈾矿石和鈾精矿所有常見諸組分的存在下, 例如在有鋁、鉍、鉄、鈦、鈷、釩、鉬、錳、錳、鉍、鉍及其他等干扰元素的存在下, 数量为5—30和40毫克的鈾皆可用所述方法析出和測定。分析过程中試样內所导入的硝酸盐、氯化物、醋酸盐以及大量的硫酸盐和氟化物对鈾的測定也沒有干扰。因此, 在用氢氟酸分解矿石后③, 鈾的測定可在不除去

① n 值表示1—9。

② 生产性实验室的經驗值。

③ 有磷酸盐存在时, 試样的分解需在加入鉍的条件下进行, 过滤时磷酸鉍和硅鉍同时被滤出。

氟离子的条件下直接进行。

本法适用于测定铀矿石和铀精矿中的铀含量，测定范围为百分之几到百分之八十以上。测定十个样品所必需的时间为8—10小时。

需用试剂（参看第一部分需用试剂表）

分析步骤

在分析矿石和矿物时，称取试样0.1—0.5克（称样中铀的最佳含量为10—20毫克），用王水分解。对于难分解的矿石，可用硝酸和氢氟酸的混合液处理。分解后加浓硝酸蒸发，使硅酸转化成不溶状态。试样用水稀释，后将不溶残渣滤出。沉淀用稀硝酸溶液洗涤，并将滤液和洗涤水一起蒸发至30—40毫升。

在所得溶液中加入10—15毫升15%的氨羧络合剂Ⅲ（特里龙B）^[67]●溶液，如估计有钼或钒存在，则需加热。若有白色沉淀（游离的乙烯二胺四醋酸）析出，则应滴入氨水至沉淀溶解为止。将试样冷至室温，加入2—3滴0.1%的甲基红溶液^[26]，后逐滴加入碳酸铵饱和溶液，使其中和至指示剂颜色转黄为止。此后再加入过量的碳酸铵饱和溶液（不超过2—3毫升），而后再加入5—15毫升1.5%的六胺硝酸钴 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{NO}_3)_3$ 水溶液^[19]，用玻璃棒搅匀。这时会立即析出黄色棉絮状沉淀。沉淀上部的溶液应呈深六胺钴的颜色。

沉淀静置15—20分钟，此后再经称重过的№3或№4坩埚式过滤器抽滤，滤出沉淀。过滤器中的沉淀以100—120毫升13%的含水酒精（其中每100毫升含有0.2克沉淀剂——六胺钴）洗涤，而后再用纯（96°）酒精洗涤2—3次，用干醚洗涤5—6次。此后再将坩埚与沉淀物一起放置在空的真空干燥器中，并抽气约30分钟，最后称重。将沉淀重量乘以0.25049，即为铀的重量。

铀含量按下述公式计算：

● 这里方括弧内的数字为相应试剂的号码，以后皆同。

$$\% \text{U} = \frac{m \times 0.2504}{H} \cdot 100$$

式中 m —— 沉淀的重量，克；

H —— 試样称重，克。

鈾的滴定測定法

在矿物原料中鈾的滴定（容量法）測定法方面，一般采用的是氧化还原法。其基本原理是預先将六价鈾还原至四价状态，而后再用氧化剂滴定溶液将其氧化；氧化剂通常采用钒酸鉍（綏罗柯穆斯基——Сырокомский和克里敏柯——Клименко，1940）或重鉻酸盐（柯勒特戈夫——Кольтоф，1948）。

根据試料組成的不同，試样的分解，干扰元素的分离和鈾的还原所采用的方法亦各不相同，这些方法在各个相应的方法中都有介紹。下面介紹的是其中的两种。

矿石和岩石中鈾的測定[●]

連二亚硫酸盐—磷酸盐—钒酸盐滴定法

（伏尔科夫法——П. А. Волков）

方 法 原 理

在矿物原料中鈾的測定方面，連二亚硫酸盐—磷酸盐—钒酸盐滴定法应用很广。这一方法是 П. А. 伏尔科夫于 1949 年提出的，以后莫伊謝耶夫（И. В. Моисев）又在理論上給予了論述（帕列依——Палей，1955）。

伏尔科夫法是基于在約 0.25N 盐酸溶液中以連二亚硫酸鈉还

● 本規程是由布罗特斯卡娅（В. М. Бродская），兰斯科依（Г. А. Ланской）和索切瓦諾夫在本方法作者 П. А. 伏尔科夫的参与下，参考文献資料編写而成的（帕列依，1955；苏联大百科全书——原子能，1958；布罗特斯卡娅，1961 及其他等）。

原六价鈾离子，并将四价鈾沉淀成磷酸盐。然后将磷酸盐沉淀同其他物质分离，用硫酸溶解，最后在氧化还原指示剂的存在下，用钒酸铵溶液滴定轉入到溶液中的四价鈾。沉淀少量鈾（5毫克以下）时，采用钒盐作共沉剂。在有过氧化氢的情况下，用盐酸分解时，絕大部分含鈾試料中的鈾皆能完全轉入溶液。

在分析难分解的試料，例如鉬鈮矿石、独居石及其他矿石时，为了确保鈾能完全轉入溶液，称样的分解应通过燒結或熔融而后用盐酸将干渣溶解的方法进行，或者按照列波娃（P. Г. Лебова）的方法先用盐酸、硝酸和硫酸的混合液处理，再将試样蒸干除去硫酸，而后按通常的分析步骤进行。

許多元素对鈾的測定皆有干扰，故必需采用相应的方法消除其有害影响。

分析岩石时，硫化氢組元素（Mo、Cu、Pb、Bi等）能引起鈾的损失，应当在1:20的盐酸溶液中用硫化鈉預先将其沉淀，予以除去。硫化物沉淀将与不溶殘渣一起被滤去。

大量鋁（每100毫升含200毫克以上）的存在会减低磷酸盐沉淀的凝聚速度，并且能够导致鈾的损失。鋁的有害影响可借助于自大体积（200—300毫升）溶液中沉淀磷酸盐并将磷酸盐沉淀放置过夜的方法予以消除。

可溶性硅酸的存在（在分析霞石、橄欖石等矿石时）使沉淀的过滤和洗滌造成极大的困难。在这种情况下，分解矿石时应将溶液蒸干，干渣应用8—10毫升盐酸溶液（1:1）加以湿润，加入25—50毫升热水，在热电炉上放置若干分钟（至盐溶解），而后过滤。

氟亦属于干扰元素。在氟的存在下，析出的沉淀可能不是磷酸鈾，而是四价鈾的氟化物；在这种情况下，用盐酸和过氧化氢分解称样时，需在試样中加入15毫升四硼酸钠饱和溶液。如有大量氟存在，則应在蒸干时用試样分解法加硫酸或高氯酸，将氟除去。

B. M. 布罗特斯卡娅, Г. A. 兰斯科依和 B. Г. 索切瓦諾夫于 1956 年对于用伏尔科夫法来分析复杂組成的矿石和矿物的問題进行了詳細的研究。研究結果証明, 除了上面所列举的元素以外, 大量的钒对測定鈾也有干扰。在分析过程中, 钒被連二亚硫酸盐还原成三价钒化合物, 而后者将部分地为磷酸盐和砷的沉淀所吸附, 然后用钒酸鉍滴定, 因而使鈾的測定結果偏高。三价钒的干扰作用可以用碘的水溶液洗滌滤紙上的磷酸盐沉淀加以消除。这时, 碘溶液并不氧化四价磷酸鈾, 但能使三价钒离子氧化至五价 (布罗特斯卡娅等人, 1961)。用碘洗滌沉淀亦有助于更迅速地洗去沉淀中的連二亚硫酸盐及其分解产物的痕迹。通过所进行的試驗研究, 对原来的伏尔科夫法作了許多更明确的說明和补充, 因而使其能更广泛地应用在矿物原料分析中。

伏尔科夫法無論在苏联还是在其他各国应用得都很广。例如, 敏多薩 (Мендонса) 等人 (1959) 証明, 在許多矿石的分析中, 伏尔科夫法都能給出良好的結果, 其中包括磷鈣矿石和鋳矿石。在分析磷鈣矿石时, 試料的分解建議仅用盐酸进行, 而对于鋳矿石則需預先将試样在鎳坩堝內与过氧化鈉共熔, 而后在盐酸溶液中加入磷酸二氫鈉、連二亚硫酸盐, 随后的分析过程与一般的相同。

連二亚硫酸盐—磷酸盐—钒酸盐滴定法, 建議应用在鈾含量为 0.003% 以上时进行矿物原料中鈾的測定。两天內可測定出十个样品中的鈾含量。

伏尔科夫法亦可用来測定天然水中的鈾, 在庫德里雅采娃 (М. М. Кудрявцева) 和奥捷罗娃 (Н. В. Озерова) 的文章中总结了許多观察結果。在鈾含量为 10^{-3} 克/升以上时, 該方法既适用于淡水, 亦适用于咸水。

需用試剂 (参看第一部分需用試剂表)

分 析 步 驟

称取經細研的岩石 0.1—1 克 (根据鈾含量的不同), 置于燒

杯或三角瓶中。加入 30—40 毫升比重 1.19 的盐酸和 2—4 毫升强双氧水[●]，慢火煮沸 30—45 分钟，并随着溶液的蒸发，逐渐加入盐酸，以保持溶液体积不小于 7—10 毫升[●]。分解完毕以后，在烧杯内加入 50—60 毫升热水，然后加热至沸腾，滤出不溶残渣，并将残渣在滤纸上用热盐酸溶液（1:100）洗涤 5—6 次。

将所得 150 毫升的滤液冷却，而后为了建立以后所需之酸度，在不断搅拌下用氨将溶液中和至析出沉淀，该沉淀在加入几滴比重 1.19 的盐酸时应当即溶解。这一操作步骤若用按刚果试纸中和盐酸溶液的方法进行亦甚方便；这时，先加氨水至刚果试纸呈玫瑰色，后加盐酸使溶液由玫瑰色变成紫色即可。在所得弱酸溶液中加入 4.5 毫升比重 1.19 的盐酸。必须注意，在添加盐酸以后，全部水合物或磷酸盐（在试料中有磷存在时）沉淀就完全溶解了；如果沉淀难溶解，则可稍微加热。在按这种方式备好的溶液中加入 10 毫升 10% 的磷酸钠溶液^[76]、1 克连二亚硫酸钠^[77]、4—5 毫升氯化钆溶液^[95]和少量滤纸。烧杯内加入每种试剂后，皆需用力搅拌。搅拌尚需重复进行 3—4 次，其间隔时间为 10—15 分钟。

1—2 小时或过夜以后，将磷酸盐沉淀经布氏漏斗真空抽滤或经中等密度滤纸滤出，将沉淀移至滤纸上，用经盐酸酸化后的水（每升含比重 1.19 的盐酸为 2 毫升）洗涤 3—4 次。然后用洗瓶中的碘溶液^[30]将滤纸上的沉淀洗涤 4—8 次（洗涤时需使沉淀浑浊），并且重新用酸化后的水洗涤至完全除去连二亚硫酸钠的分解产物为止。洗涤终点可按如下方式检定：取 10 毫升洗涤水，加入 1—2 滴 0.01N 高锰酸钾溶液；另取 10 毫升蒸馏水，加入 1—2 滴与前相同的高锰酸钾溶液；比较两种溶液所呈现出的颜色，若颜色相同，则洗涤即可中止。

● 如果试样含有大量有机物质，则需将试样的称样预先在 400—500°C 下进行焙烧。

● 在试样含有重金属的条件下，分析步骤按《补充说明》作相应的改变。

注：在分析大批試样时，最好能用实验方法确定在所取連二亚硫酸鈉的量和操作过程中所选定的过滤方法的条件下，为完全洗净沉淀所必須的洗涤液的体积及其份数。

磷酸盐沉淀洗净后，立即于滤紙上在温度不超过25°C下以硫酸溶液（1:2）溶解，溶液滤至原来进行沉淀的燒杯內。溶液完全滤尽后，在漏斗下放置一容积为100毫升的干净三角瓶，将硫酸溶液重复过滤。燒杯和滤紙用少量的同一种硫酸溶液洗涤数次。在滤液（30—60毫升）中加入2滴邻苯胺基苯酸^[39]、2毫升磷酸^[62]，然后在仔細搖匀硫酸溶液下用钒酸鉍溶液^[90]緩緩地滴定四价鉍至呈現稳定的紫色为止。

鉍含量按下述公式計算：

$$\% U = \frac{V \cdot T}{H} \cdot 100$$

式中 V ——钒酸鉍滴定溶液的体积，毫升；

T ——钒酸鉍溶液的滴定度，克/毫升（鉍）；

H ——試样称重，克。

补充說明

試样含有重金屬 如果岩石中具有硫化鉍組元素：Mo、Cu、Pb、Bi等，則需将其沉淀成硫化物，而后同不溶殘渣一起滤出。为此，在試样分解完毕以后，往燒瓶或燒杯里加入5毫升比重1.19的盐酸，再用热水稀釋至70—80毫升，并将溶液加热至沸騰状态。然后自电炉取下燒杯，稍加冷却，后謹慎地經玻璃管根据鉄和硫化物含量的不同加入5—15毫升20%的硫化鈉溶液。为使硫化物凝聚，将溶液煮沸10分钟，然后滤出沉淀，用热盐酸溶液（1:100）洗涤6—7次，然后在滤液中沉淀磷酸盐，过程与上相同。

鉍—硫酸盐法

方法原理

1955年茨韦尼哥罗德斯卡娅（В. М. Звенигородская），巴拉