

TRPO萃取分离测定化探样品中微量铀、钍

本文根据有关文献介绍三烷基氧磷(简称TRPO)为含磷的有机化合物,具有萃取铀、钍的特性^[1,2]。在 $1\text{molL}^{-1}\text{HNO}_3$ 介质中萃取铀和钍,其分子式为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TRPO}$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{TRPO}$;然后用草酸溶液反萃取钍,其络合物为 $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;再用混合络合剂反萃取铀。

一、主要试剂

铀标准溶液:配制含铀 $2\mu\text{g/ml}$ 的 1molL^{-1} 硝酸溶液。

钍标准溶液:配制含钍 $5\mu\text{g/ml}$ 的 1molL^{-1} 硝酸溶液。

TRPO—环己烷溶液:吸取40ml TRPO置于1000ml 2molL^{-1} 盐酸溶液中。

混合络合剂:称取25g 1,2环己烷二胺四乙酸,25g氟化钠,30g磺基水杨酸于1000ml水中加15g氢氧化钠搅拌使其溶解,再用20%氢氧化钠和1:1盐酸中和到pH7.8左右,然后用水稀释到5000ml。

三乙醇胺缓冲溶液:量取200ml三乙醇胺于600ml水中,用1:1盐酸中和至pH7.8,再用水稀释至1000ml。

偶氮胂Ⅲ:0.05%水溶液

Br-PADAP:0.05%乙醇溶液。

二、最佳条件的选择

萃取酸度选用 1molL^{-1} 硝酸溶液。

不同含量钍的标准溶液均加入2%TRPO—环己烷溶液2ml萃取。

铀与钍之间的配比,结果表明铀与钍比例为1:20至20:1均能定量回收。

选用4%草酸 2molL^{-1} 盐酸溶液掩蔽干扰元素。

萃取相比为1:5至1:30对钍的定量萃取影响很少,选择范围在1:15(或20)之间。

萃取及反萃取时间:选用振荡2min可达到萃取平衡。

稀释剂:用2%TRPO—环己烷溶液2ml

三、干扰离子的允许量(μg)

钒(10),钼(10),铁(30) 钛(15),稀土总量(15),锆(5)。相对误差均低于 $\pm 5\%$ 。

四、标准曲线

铀标准曲线:于比色管中,加一滴1%酚酞溶液,以1:1氢氧化铵溶液调到红色出现,再以 1molL^{-1} 盐酸调到无色,加2ml20%三乙醇胺缓冲溶液,7ml无水乙醇,2ml 0.05% Br-PADAP,用水稀释至刻度,摇匀,放置二小时或过夜,于721型比色计2cm比色皿,575nm处,测定吸光度。

钍标准曲线:于比色管中加约0.1g固体抗坏血酸,摇匀,放置片刻,再加浓盐酸8ml冷至室温后加0.05%偶氮胂Ⅲ溶液2ml,用水稀释至刻度摇匀于721型比色计,1cm比色皿660nm处测定吸光度。

五、试样分解

1. 溶矿操作手续

称取0.5000g试样于30ml聚四氟乙烯坩埚中,加1:1硫酸1ml,硝酸5ml,氢氟酸10ml,置于电热板上加热分解样品,待蒸至小体积后,再补加5ml氢氟酸,摇匀,继续分解样品至白烟冒尽,干涸,将溶块用平头玻璃棒压碎,毛刷扫尽移入20ml石墨坩埚中,加氢氧化钠2g,于800℃马弗炉中熔融至红色流体(约10min)取出冷却后,滴加1:1硝酸6ml溶解熔块,并用 1molL^{-1} 硝酸溶液转入原塑料坩埚中,置于电热板上加热浸取30min,用中速滤纸过滤于60ml分液漏斗中,用 1molL^{-1} 硝酸洗涤坩埚及滤纸,控制体积在30—40ml之间,以下手续同标准曲线绘制。

2. 混合铵盐溶矿

混合铵盐按氯化铵:硝酸铵:氟化铵:硫酸铵=2:2:3:1的比例于瓷盆中混匀,放入70℃烘箱中烘1—2h,干燥的铵盐装进塑料袋,置于干燥器中存放备用。

称取0.5000g试样于干燥的100ml烧杯中,加4g混合铵盐,用手摇动烧杯,使样品和铵盐混合均匀,盖上表皿,置高温电热板上加热分解,待杯壁白膜消失后,取下表皿,加入1—2ml高氯酸继续加热至白烟冒尽蒸干,加20ml 1molL^{-1} 硝酸加热浸取,用中速滤纸过滤于60ml分液漏斗中,并用 1molL^{-1} 硝酸洗涤烧杯及不溶残渣各二、三次:控制体积在30—40ml左右,以下手续同标准曲线绘制。

六、测试结果和讨论

标准样品分析结果
Analytical results of standard samples

编 号	标准结果PPm		本方法测定结果PPm			
	铀	钍	铀	钍	铀	钍
GSG—1	4.3±0.3	26.0±2.7	3.9	4.2	4.1	27.4
GSG—2	15.5±2.22	66.6±7.4	16.8	17.2	65.0	68.4
GSG—3	1.8±0.3	8.9±0.4	1.8	1.6	9.6	8.5
GSD—4	(2.3)	14.4±0.9	1.8	1.7	14.7	15.0
GSD—5	2.4	15.4±0.8	2.1	2.4	15.7	15.2
GSD—6	2.3±0.3	9.3±1.4	1.5	1.7	8.8	9.4
GSD—7	3.3±0.2	12.1±0.3	3.3	3.1	12.3	12.0
GSD—8	3.1±0.3	13.3±0.7	2.7	3.2	11.6	13.4

注意事项

1. 用过的 TRPO-环己烷溶液可用 5% 碳酸钠溶液以等体积萃取 3min, 弃去水相, 再用等体积水洗两次, 除去剩余碳酸钠。最后用 1molL⁻¹ 硝酸平衡一次, 存放备用。可反复使用五、六次。

2. 反萃取溶液中要避免流入有机相, 以防比色溶液混浊, 否则结果偏高。

3. 单独测定钍, 可用刚玉坩埚过氧化钠熔矿。

加 10ml 1:1 三乙醇胺和 5% EDTA 混合溶液 10ml, 50ml 水浸取, 沉淀用 1molL⁻¹ 热硝酸溶于 60ml 分液漏斗中, 以下手续同标准曲线绘制。

4. 化探样品多系水系沉积物, 二氧化硅含量高, 采取第一溶矿手续, 可以一次处理样品 50 个, 三天可完成铀、钍的测定。采用混合铵盐溶矿、分解能力较强, 速度快, 操作简单, 但必须通风设备良好, 应注意样品是否分解完全, 以免钍的结果偏低。

参 考 文 献

- 〔1〕 铀的分析化学, 董灵英主编, 原子能出版社, 1982
- 〔2〕 铀矿冶分析: 1979 年会议资料选编, 原子能出版社。
- 〔3〕 区域化探样品分析方法研究专题报告, 1981 年地质部科研资料。
- 〔4〕 萃取论文集, А. И. 泽菲罗夫等主编, 1964 年中国工业出版社。
- 〔5〕 微量铀钍分析技术文集放射性地质出版社, 1977 年。

李敬林 甘肃省地质局中心实验室