

全自动电位滴定分析仪精密测定矿石中的铀

姚海云^{1,2}, 谭 靖², 夏晨光²

(1. 东华理工学院, 江西 抚州 344000; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

[摘要] 本文采用全自动电位滴定分析仪, 选择最佳实验条件。由空白样实验测得其检出限可达 $5.4 \mu\text{g/g}$, 分别对铀含量为 $37 \sim 100 \mu\text{g/g}$ 的 3 种国家标准物质及高含量样品进行了测定, 测定结果准确, 相对标准偏差 (RSD %) 可控制在 3 % 左右。实际样品测定结果表明, 其与参考值符合得很好。该方法检出限低, 精密度高, 操作简单, 分析速度快, 测定范围宽, 是测定铀含量的较理想的方法。

[关键词] 电位滴定; 铀; 矿石

[文章编号] 1000-0658(2004)03-0177-06

[中图分类号] O655.2; P619.4

[文献标识码] A

1 前言

我国铀矿地质分析测试技术经过 40 多年的发展, 已经形成了技术手段比较完全, 装备精良的一系列分析测试技术和方法。其中, 同位素稀释质谱法 (ID-ICP-MS)^[1] 是公认的高精度元素含量分析方法, 具有优秀的计量特性。ID-ICP-MS 法是一种低含量元素分析技术, 对于中含量, 尤其是高含量元素的测定需要经过多级稀释才能测定, 由此带来了不可忽视的稀释体积误差, 最终使得测定结果不可靠, 因此有必要寻求一种测定矿石中相对较高铀含量 (微克量级) 的具有较小误差的方法。传统的电位滴定法在满足上述要求时受到一定的限制, 其测定结果的优劣与分析人员的经验密切相关, 即人为误差较大。测定含量较高的铀矿石 ($0.04\% \sim n\%$) 的亚铁-钒酸铵电位滴定法^[2] 给出了其精密度: 铀含量为 0.04% 的样品, 重复性相对标准偏差为 1.2% ; 含量为 0.424% 的样品, 重复性相

对标准偏差为 0.57% ; 而含量在 0.04% 以下的样品, 尚缺少数据支持^[3]。在砂岩型铀矿品位标准铀含量 0.01% 水平附近, 传统的电位滴定方法存在灵敏度不够的问题, 因而不适宜作为边界品位铀含量的定值或仲裁分析。基于以上情况, 我们采用全自动电位滴定分析仪, 进行了条件试验, 并测定了不同含量级样品中的铀含量。实验结果表明, 该方法能弥补上述不足。由空白样实验确定其检出限 (3 倍的标准偏差) 为 $5.4 \mu\text{g/g}$; 对铀含量为 $37 \sim 100 \mu\text{g/g}$ 的国家标准物质测定的结果表明, 其准确度较好, 精密度可控制在 3% 左右。特别对于高含量铀样品, 其准确度和精密度更佳。相对于传统的电位滴定法来说, 它具有更宽的检测范围 ($0.004\% \sim 100\%$)、更低的检出限以及更好的准确度和精密度, 并且大大减小了人为误差。

2 实验部分

2.1 主要仪器

- (1) 全自动电位滴定分析仪 (瑞士万通)
- (2) 电磁搅拌器

[收稿日期] 2003-06-20 **[改回日期]** 2004-01-05

[作者简介] 姚海云 (1976 -), 男, 2001 年毕业于东华理工学院, 现为核工业北京地质研究院在读硕士研究生。

(3) 电子分析天平(感量 0.0001 g 和 0.00001 g)

2.2 试剂

(1) 磷酸(优级纯), 85 % (m/m)

(2) 盐酸(优级纯), 36 %~38 % (m/m)

(3) 氢氟酸, 40 % (m/m)

(4) 过氧化氢, 30 % (m/m)

(5) 磷酸, 85 % (m/m)

(6) 磷酸 (1+2)

(7) 盐酸, 36 %~38 % (m/m)

(8) 盐酸 (1+1)

(9) 硫酸 (1+2)

(10) 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液, 100 g/L

10 g 硫酸亚铁铵溶于 100 mL 1.5 % (V/V) 硫酸溶液, 置于棕色磨口瓶内, 常温下使用两周; 保存在冰箱中能使用 3 个月。

(11) 亚硝酸钠, 150 g/L

(12) 尿素溶液, 200 g/L

(13) 铀标准溶液

称取一定量的基准八氧化三铀(标样 04201, 八氧化三铀含量 99.947 %, 精确至 0.0001 g, 使用前在 900 °C 高温电炉中灼烧 2 h) 于 150 mL 烧杯中, 加入 30 mL 盐酸(36 %~38 %)、5 mL 过氧化氢(30 %), 在电炉上小心加热至完全溶解。转入容量瓶中, 加入少量磷酸(85 %), 使磷酸最终浓度为 0.1 % (V/V)。用二次蒸馏水稀释至标线, 摇匀。取同一根移液管(2~10 mL 大肚型), 由同一人在同一天内按相同的方式分取若干份到 100~150 mL 烧杯中, 用滤纸、橡皮筋包封烧杯口。

根据不同要求, 配制成铀浓度为 0.1~10 mg/mL 的溶液, 取值经校正。

(14) 钒酸铵滴定液

配制

称取一定量的钒酸铵(优级纯, 含量大于 99 %, 精确至 0.001 g) 于 250 mL 烧杯中, 加少量水搅拌成糊状, 用适量硫酸 (1+2) 溶解后转入 500~2000 mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至标线, 硫酸的最终浓度为 12.8 % (V/V)。

标定

随机取五份以上统一分取的铀标准, 随待测样品在相同条件下一起进行亚铁法电位滴定, 所得结果的极差小于 2 %~3 %, 以算术平方根为标定值。

对于不同铀含量的样品应配制相应浓度的钒酸铵溶液, 使标定、测量所消耗的钒酸铵在合适的体积。

(15) 高锰酸钾, 17 g/L

2.3 测定原理

试样经盐酸、氢氟酸和磷酸分解, 溶液中的铀() 在微沸的磷酸 (1+2) 介质中, 用硫酸亚铁铵还原成铀()。用亚硝酸钠氧化过量的亚铁, 稳定的铀() 不被氧化, 用尿素消除过量的亚硝酸钠。用钒酸铵作滴定剂, 电位滴定分析仪自动指示终点。其离子反应式为:



根据已知浓度的钒酸铵用量, 便可计算出待测铀() 的量。

2.4 测定步骤

(1) 称取 0.1~1 g 试样, 精确至 0.0001 g, 放入 100~150 mL 烧杯中。用少量水湿润, 加 15 mL 盐酸(36 %~38 %)、15 mL 磷酸(85 %) 和 2 mL 氢氟酸(40 %), 摇动, 盖上表面皿, 在电炉上加热并不断摇动。微沸 15~20 min, 视溶液大气泡基本消失, 黄绿色褪去, 取下冷却(注意: 碳酸盐试样分解时可不加氢氟酸)。

(2) 用 25 mL 80 °C 左右热水淋洗表面皿、烧杯内壁, 滴加高锰酸钾(17 g/L) 至红色不褪。在电炉上加热至微沸, 加 2~5 mL 硫酸亚铁铵(100 g/L), 微沸后取下。

(3) 用中速定性滤纸过滤于 100~150 mL 烧杯中, 用约 25 mL 磷酸 (1+2) 先后冲洗烧杯内壁和滤纸各 3~4 次。放入磁性搅拌子, 加 2 mL 盐酸 (1+1), 将此烧杯放入冰水里冷却 30 min。

对铀含量 0.01 % 左右的试样, 将上述步骤做如下修改: 在 50~100 mL 烧杯里分解试

样, 并将其过滤于 50 mL 高脚烧杯中。试样分解用 10 mL 磷酸 (85 %)、10 mL 盐酸 (36 %~38 %)、2 mL 氢氟酸 (40 %); 用热水 10 mL 淋洗烧杯内壁和玻棒, 再用磷酸 (1 + 2) 15 mL 洗涤; 其余试剂分别为 1 mL 硫酸亚铁铵 (100 g/L), 0.5 mL 亚硝酸钠 (150 g/L), 2.5 mL 尿素 (200 g/L) 和 1 mL 盐酸 (1 + 1)。测定体积保持在 40 mL 左右。

(4) 在电磁搅拌器上边搅拌边加入 1 mL 亚硝酸钠 (150 g/L), 剧烈搅拌至暗棕色褪去, 马上用 5 mL 尿素 (200 g/L) 淋洗烧杯内壁, 立即盖上表面皿, 继续搅拌 15 ~ 20 min 至体系气泡基本消失。

(5) 用 3 ~ 5 mL 磷酸 (1 + 2) 淋洗表面皿、烧杯内壁 (滴定前保持体积在 80 mL 左右)。以钒酸铵溶液为滴定液在自动电位滴定分析仪上滴定, 自动指示终点。根据试样消耗钒酸铵的体积, 计算试样中铀的含量。

(6) 试样测定总是带着相应的标准铀一起进行 (空白值已经抵消, 不需再扣除)。标准铀的测定步骤: 以统一分取的相应标准铀溶液, 用 2 mL 盐酸 (1 + 1) 和 15 mL 磷酸 (1 + 2) 淋洗烧杯内壁, 加入 5 mL 磷酸 (85 %), 摇匀。置电炉上加热至微沸, 加 2 ~ 5 mL 硫酸亚铁铵 (100 g/L), 微沸后取下, 加 30 mL 磷酸 (1 + 2), 放入磁性搅拌子。将此烧杯放入冰水里冷却 30 min, 以下按步骤 (4)、(5) 进行。

2.5 结果计算

$$\omega(U) = \frac{V \times T}{m} \times 1000 \tag{1}$$

式中: $\omega(U)$ ——样品铀含量 ($\mu\text{g/g}$);
 V ——样品中铀消耗钒酸铵溶液的体积 (mL);
 T ——钒酸铵溶液对铀的滴定度 (mg/mL);
 m ——称取样品质量 (g)。

3 结果与讨论

3.1 全自动电位滴定分析仪的分析测定原理

该仪器的分析测定原理是根据电极指示的电位变化情况自动进行滴定, 终点的判断

和指示由滴定曲线 (曲线 1) 的一阶导数曲线 (曲线 2) 决定, 其最大值所对应的滴定液所消耗的体积和电位值即为测定结果, 滴定图见图 1。然后根据式 (1) 进行结果计算。

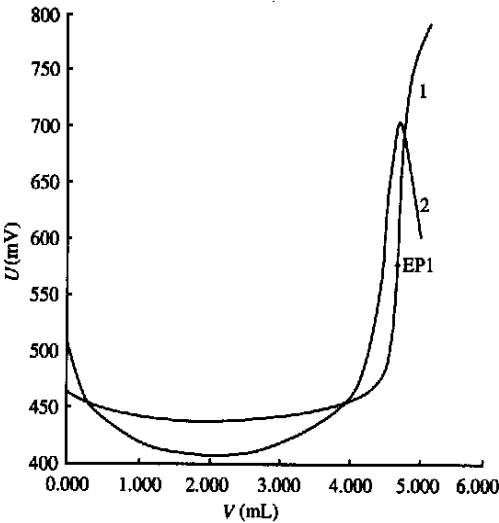


图 1 全自动电位滴定分析仪的电位滴定曲线图

Fig. 1 Curve of potentiometric titration by all-automatic titration analyzer
1 —— 滴定曲线; 2 —— 滴定曲线的一阶导数曲线; EP1 —— 第一个等当点。

3.2 滴定体积影响试验

由于滴定分析需带空白样, 如消耗的滴定液体积太小, 空白样所引起的测定误差就较大, 因此选择滴定液浓度时必须考虑其消耗量不能太小。滴定体积影响试验结果见表 1、图 2。

表 1 滴定体积影响试验

Table 1 Test results of titration volume effect				
V (mL)	0.4651	1.0943	11.5536	23.2051
测定准确度 (%)	78.87	97.13	99.07	99.88

从图 2 可看出, 当滴定体积大于 1.1 mL 时, 其影响因素可忽略不计。

3.3 滴定介质浓度影响试验

根据杨振周^[4], 为了保证在整个分析过程中铀有较高的克式量电势, 使铀在被滴定前稳定在四价, 滴定前试液中磷酸的浓度也需保持在 3.5 ~ 4.5 mol/L 之间。但从本试验数据 (表 2、图 3) 分析来看, 磷酸的浓度

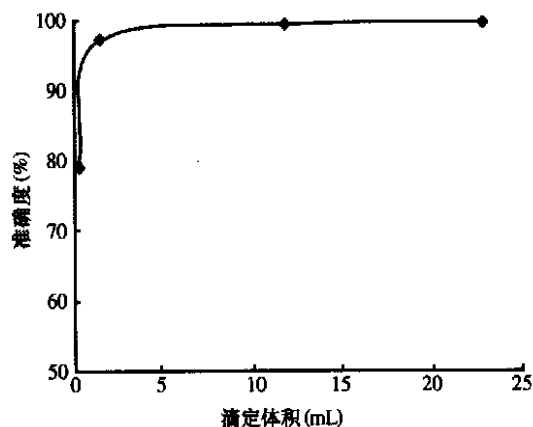


图 2 滴定体积影响曲线图

Fig. 2 Curve of titration volume effect

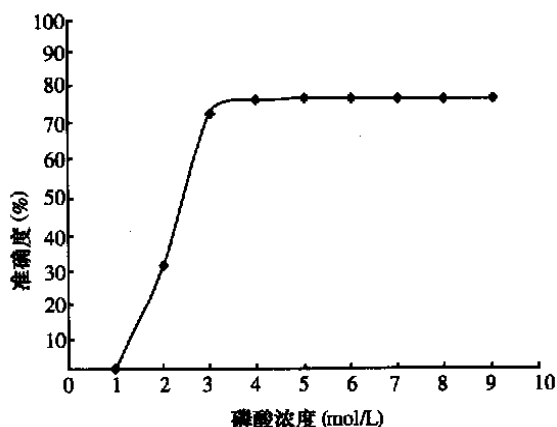


图 3 滴定介质 (H_3PO_4) 浓度影响曲线图

Fig. 3 Curve showing the effect of titration medium (H_3PO_4) concentration

表 2 滴定介质 (H_3PO_4) 浓度影响试验

Table 2 Test results of the effect of titration medium (H_3PO_4) concentration

磷酸浓度 (mol/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定准确度 (%)	0.039	38.730	95.55	99.19	99.47	99.33	99.89	99.95	99.85

保持在 3.5 ~ 9 mol/L 之间, 其测定准确度都在 99 % 以上。但从节约试剂角度考虑, 本试验选择 4 mol/L 作为测定介质浓度。

3.4 空白样测定试验

按照测定步骤进行了空白样品的自动电位滴定, 结果见表 3。由表 3 可知试剂中存在一定量的消耗钒酸铵的还原性物质。因此, 样品测定时应带空白样, 计算样品中铀含量采用扣除空白体积法。

3.5 国家标准物质测定

根据滴定分析的自身特点, 它适用于高含量组分的分析测定。对铀含量小于 100 $\mu\text{g/g}$ 的国家标准物质进行了测定, 结果见表 4。从表 4 可以看出, 铀含量为 37.1 ~ 86.2 $\mu\text{g/g}$

的 3 个标准物质的测定值与参考值均吻合得较好。可见, 此方法测定低含量的铀矿样结果较准确, 其中: 测量相对较高含量的标准物质 GBW04119 和 GBW04122 的 RSD % 均小于 2 %, 测量相对较低含量标准物质 GBW04118 的 RSD % 略大于 3 %。这也正符合滴定分析适用于“高含量”样品组分分析测定的特点。由此可见, 改进后的方法对测量铀含量在 0.004 % 以上的样品有较高的准确度和精确度。

3.6 样品测定

我们测定了高含量的沥青铀矿, 结果见表 5。

表 3 检出限试验

Table 3 Test results of determination limit

样品号	m (g)	T (mg/mL)	V (mL)	ω (U) ($\mu\text{g/g}$)	$\bar{V}$ (mL)	$\bar{\omega}$ (U) ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)
空白-1 空白-2 空白-3 空白-4 空白-5 空白-6	0.0000	0.02056	0.2095 0.1527 0.2636 0.3036 0.2365 0.4068	4.3073 3.1395 5.4196 6.2420 4.8624 8.3637	0.2621	5.3891	1.7936	5.3808

表 4 国家标准物质测定

Table 4 Determination results of standard reference materials

样品号	<i>m</i> (g)	<i>T</i> (mg/ mL)	<i>V</i> (mL)	ω (U) ($\mu\text{g/g}$)	$\bar{\omega}$ (U) ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	准确度 (%)	RSD %
GBW04119-1	1.0090	0.02056	4.5815	88.0135	86.5	86.2	100.4	1.51
GBW04119-2	1.0080		4.4268	84.9455				
GBW04119-3	1.0042		4.4614	85.9753				
GBW04119-4	1.0035		4.4214	85.2158				
GBW04119-5	1.0009		4.4668	86.3697				
GBW04119-6	1.0131		4.5204	86.4174				
GBW04119-7	1.0033		4.5764	88.4091				
GBW04122-1	2.1411	0.02056	7.1510	66.1501	67.6	66.4	101.8	1.63
GBW04122-2	2.0951		7.0083	66.2022				
GBW04122-3	2.0140		7.0342	69.1324				
GBW04122-4	2.0015		6.9176	68.3664				
GBW04122-5	2.0010		6.8812	68.0095				
GBW04122-6	2.0007		6.8771	67.9776				
GBW04122-7	2.0016		6.8405	67.5711				
GBW04118-1	1.0002	0.00545	8.5094	37.3622	36.5	37.1	98.4	3.11
GBW04118-2	1.0016		8.3636	36.5183				
GBW04118-3	1.0005		8.0669	34.9410				
GBW04118-4	1.0009		8.5096	37.3394				

注: 上述标准物质的测定值均已扣除空白值。

表 5 样品测定

Table 5 Determination results of samples

样品号	<i>m</i> (g)	<i>T</i> (mg/ mL)	<i>V</i> (mL)	ω (U) (%)	$\bar{\omega}$ (U) (%)	参考值 (%)	准确度 (%)
KD4-11-1	0.00683	0.2952	14.4260	61.41	61.2	61.5	99.5
KD4-11-2	0.00696	0.2952	14.5870	60.95			
KD5-1-1	0.00712	0.2952	16.6337	68.07	68.1	67.8	100.5
KD5-1-2	0.00638	0.2952	14.9447	68.14			
标物-1	0.00745	0.2952	17.8671	69.90	69.4	69.1	100.4
标物-2	0.00696	0.2952	16.4539	68.90			

注: 上述样品的测定值均已扣除空白值。

从表 5 可以看出, 该方法测定高含量铀样品的准确度很好。因此, 铀含量在 40 $\mu\text{g/g}$ 以上的样品都可以用此方法进行测定, 且能获得较好的准确度。

4 结论

(1) 本文采用传统滴定法与全自动电位滴定分析仪相结合的改进方法, 摒弃了传统利用指示剂进行人工视觉终点判断的方法, 大大减少了人为引起的误差, 提高了测量的准确度。由于它减少了一定的人工操作步骤, 其精确度大有改观, 有效地拓宽了该法的应用范围, 特别是用于精确测定含量范围大多在微克量级的砂岩型铀矿。

(2) 在样品处理过程中, 欲使亚铁能完全还原铀 (), 磷酸浓度需大于 5 mol/L。

(3) 为了保证在整个分析过程中铀在较

高的克式量电势, 使铀在被滴定前稳定在四价, 滴定前试液中磷酸的浓度必须保持在 3.5 ~ 4.5 mol/L 之间。

(4) 用亚硝酸钠氧化与铀 () 共存的低价金属阳离子时, 要求反应速度尽可能快, 使剩余的亚硝酸钠在试液中停留时间尽可能短, 以免铀 () 被氧化而导致测量结果偏低。

(5) 试液在冰水中冷却前加入盐酸, 可加速亚硝酸钠对亚铁离子的氧化速度。

(6) 试液中亚硝酸铁 () 络离子的棕褐色一经消失, 即表示亚铁离子已被完全氧化, 此时应立即加入尿素溶液, 使剩余的亚硝酸钠分解。

(7) 滴定用的铂电极先经稀盐酸冲洗, 再用二次蒸馏水冲洗, 以避免电极上吸附铀, 影响测定结果, 这对于测定高含量铀样品尤为重要。

[参考文献]

- [1] John S Stuckless. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium and potassium in granitic rocks[J]. Research U. S. Geol. Survey, 1997. 5(1): 83~91.
- [2] GB/ T13070-90. 铀矿石中铀的测定 [S] 电位滴定法.
- [3] 核工业北京地质研究院分析测试中心. 核工业地质分析测试技术与质量管理研讨会论文集 [C]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2002.
- [4] 杨振周. 矿石岩石中的铀钍化学分析 [M]. 北京: 原子能出版社, 1980.

Precise determination of uranium in ores by automatic titration analyser

YAO Hai-yun^{1,2}, TAN Jing², XIA Chen-guang²

(1. East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The all-automatic titration analyzer is used to determining uranium in ores. All determinations are performed in optimal conditions. Determination limit obtained by blank experiments reaches 5.4 $\mu\text{g/g}$. Three state-standard reference samples with uranium content of 37 ~ 100 $\mu\text{g/g}$ and samples with high uranium content are analysed respectively. Analytical results are in good accordance with those of reference samples, and RSD % is about 3 %. This method is characterized by low determination limit, high precision, easy operation, high speed and wide range of determination being a ideal method for determining uranium content in ore samples.

Key words: potentiometric titration; uranium; ores

(上接 150 页, Continued from page 150)

Study on geochronology of sandstone-type uranium mineralization in western Hailaer basin

XIA Yu-liang, LIN Jin-rong, LI Zi-ying,
LIU Han-bin, HOU Yan-xian, FAN Guang

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The study on U-Pb isotopic dating of sandstone-type uranium mineralization in western Hailaer basin, namely, Xihulitu and Kelulun depressions, has been carried out. The ages of 81 ± 2 Ma, 44 ± 2 Ma, 9 ± 2 Ma, 2 ± 0 Ma for sandstone-type uranium mineralization in Xihulitu depression and 51 ± 8 Ma, 67 ± 5 Ma for sandstone-type uranium mineralization in Kelulun depression have been obtained for the first time by U-Pb isochron dating. These mineralization ages are in good accordance with the tectonic and climatic evolution histories of the study area.

Key Words: Hailaer basin; sandstone-type uranium deposit; U-Pb isochron; mineralization age