

甲基膦酸二甲庚酯(P₃₅₀)—吸附树脂萃取色层

分离连续测定矿石中铀和钍

核工业部北京第三研究所 钟 妙 兰

本文选用水溶性比TBP小30倍而对钍、铀分离效率高的P₃₅₀^{[1][2]}为萃取色层的固定相和对有机萃取剂吸附容量大、传质速度快的新型大孔吸附树脂x-5 (聚二乙烯苯)^[3]为支持体,以含15% HNO₃和15% NH₄NO₃ (或7% Al(NO₃)₃)及2% 酒石酸的混合液为铀、钍上柱液,采用5N HCl及0.2% NaF 分别解吸钍和铀,分光光度法分别测定之。

实验部分

一、主要试剂:

甲基膦酸二甲庚酯(P₃₅₀)

大孔吸附树脂:

(1) 聚二乙烯苯: x-2型; x-4型; x-5型; x-6型; x-7型。均为60—80目。(南开大学产)

(2) 二乙烯苯—苯乙烯共聚物。DA-201型40—80目。(天津制胶厂产)

聚三氟氯乙烯粉(Kel-F) 60—80目 (上海曙光化工厂)

微球型硅胶: 已硅烷化, 60—80目 (青岛海洋化工厂)

色层柱的制备: (70mm × 7mm)

称取1克干基吸附树脂 (Kel-F粉或微球型硅胶), 置入蒸发皿内, 加入2.5毫升60% P₃₅₀—煤油液 (若为Kel-F粉或微球型硅胶则加60% P₃₅₀—煤油液1.0毫升左右), 充分搅匀, 制成湿盐状颗粒, 用上柱液浸泡2小时以上, 换用蒸馏水, 以半浆糊状水液装柱, 柱速1.0—1.2毫升/分, 使用前用20毫升上柱液平衡色层柱。

标准铀溶液: 10微克/毫升; 50微克/毫升。

标准钍溶液: 10微克/毫升; 20微克/毫升。

缓冲液: 15% 三乙醇胺溶液。pH7.8

混合掩蔽剂: 含2.5% CyDTA及6.5% 磺基水杨酸的水溶液。pH8左右。

上柱液: 含2% 酒石酸, 7% Al(NO₃)₃ (或15% NH₄NO₃) 的15% HNO₃溶液。

洗杂液: 含2% 酒石酸的15% HNO₃溶液。

显色剂I: 0.05% 偶氮胂-Ⅲ水溶液。

显色剂II: 0.05% Br-PADAP-OP。

二、实验方法:

于平衡好的色层柱中加入含一定量标准铀、钍 (试验中钍10微克、铀10微克) 的上柱液10毫升左右, 控制流速1.0—1.2毫升/分, 待溶液流完后, 分别用10—15毫升洗杂液、2毫升5N HCl洗色层柱, 然后用20毫升5N HCl分两次洗脱钍, 承接于加有少许抗坏血酸及3滴40% 尿素的25毫升容量瓶中, 加入5% 草酸2毫升, 摇匀后加入显色剂I 2毫升, 用5N HCl稀释至刻度摇匀, 以试剂空白作参比, 在721型分光光度计上, 波长665nm处测吸光度。

于洗脱钍后的色层柱中加入1.5毫升0.2% NaF 洗柱, 待流完后用10毫升0.2% NaF分两次洗脱铀, 并承接于25毫升容量瓶中, 加入1毫升混合掩蔽剂及1滴酚酞指示剂, 分别用15% NaOH、1N HCl调至溶液由红色

变成无色, 然后加入缓冲液 2 毫升, 显色剂 II 3 毫升, 用水稀至刻度摇匀, 放置 20—30 分钟, 以试剂空白作参比, 在 721 型分光光度计上于波长 580nm 处测吸光度。

三、主要条件试验:

1. 支持体的选择: 几种大孔吸附树脂如 x-2、x-3、x-4、x-5、x-6、x-7 和 DA-201 对有机萃取剂的吸附容量比硅球或 Kel-F 粉大 1.5 倍以上; 流速较稳定, 以聚二乙烯苯系列树脂中的 x-5、x-6、x-7 (致孔剂有差异) 对铀、钍的回收率均较高, 且稳定。以下实验选用 x-5 作支持体。

2. 固定相用量的选择*:

从实验表明: 对于 1 克吸附树脂而言, 选择 60% P₃₅₀ 一煤油液 2 毫升时, 铀、钍的回收均较高, 考虑到铀对钍的干扰随固定相 P₃₅₀ 量的增加而有所降低, 故选用 60% P₃₅₀ 一煤油液 2.5 毫升。

3. 上柱液 HNO₃ 酸度的选择:

从实验可知, 上柱液 HNO₃ 酸度: 铀在 6—35% 之间, 钍在 12—35% 之间均可。实验中选用 15% HNO₃ 为铀、钍上柱酸度, 上柱液允许的酸度范围宽, 为采用碱熔分解矿样创造了条件。

4. 铀、钍的淋洗曲线:

从实验可知, 采用 8 毫升 0.2% NaF、20 毫升 5N HCl 能基本上分别将 100 微克铀、100 微克钍洗脱完。

5. 上柱液、洗杂液和钍、铀洗脱液中有关组分浓度及用量的选择:

实验表明了上柱液含 15% NH₄NO₃ (或 7% Al(NO₃)₃) 及 2% 酒石酸的 15% HNO₃ 液较适宜。钍洗脱液为 5N HCl 20 毫升、铀洗脱液为 0.2% NaF 10 毫升较适宜。洗杂液 15% HNO₃ 达 40 毫升对钍、铀回收影响不显, 钍洗脱液 5N HCl 达 40 毫升不影响铀的回收。

6. 铀、钍的标准回收:

将不同含量的铀、钍溶液上柱, 分别用 5N HCl 25 毫升洗脱钍、0.2% NaF 20 毫升洗脱铀, 采用光度法或容量法测定。由试验表明铀量 40 毫克者铀的回收达 100%; 钍量 100 微克者钍的回收为 98.6%。

7. 干扰元素的分离情况:

(1) 钍对铀的干扰:

据实验表明钍达 40 毫克均不干扰 10 微克铀的测定。

(2) 铀对钍的干扰:

由实验可知, 随着支持体上 P₃₅₀ 量的增加, 铀对钍的干扰降低, 当一克支持体上加入 2.5 毫升 80% P₃₅₀ 一煤油液时, 50 毫克铀的存在, 基本不干扰 10 微克钍的测定, 且加入的 50 毫克铀可用 0.2% NaF 20 毫升基本上洗脱下来, 钍回收达 98% 以上。

(3) 其它干扰元素对铀、钍连测的影响:

试验表明, 对于 10 微克钍、20 微克铀而言, 用 15—20 毫升洗杂液淋洗杂质, 可允许: Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 150 毫克; Ba²⁺、Cu²⁺、Mo⁶⁺、Pb²⁺、Bi³⁺ 15 毫克; La³⁺、Y³⁺、Zr⁴⁺、Mn²⁺、Hg²⁺ 10 毫克; V⁵⁺、Ni²⁺、Ta₂O₅ 5 毫克; CeO₂ 及 Nb⁵⁺ 4 毫克; ClO₄⁻ 10 毫克; SO₄²⁻ 80 毫克; PO₄³⁻ 20 毫克; F⁻ 0.1 毫克。在以上范围内其相对误差基本上均在 ±5% 以内。为抑制阴离子 F⁻ 等对钍的干扰, 在上柱液中加入 20% NH₄NO₃ 或 7% Al(NO₃)₃, 则 SO₄²⁻ 可增至 300 毫克, PO₄³⁻ 可增至 50 毫克, F⁻ 可增至 1 毫克, 其相对偏差均在 ±5% 以内。

分析手续

称取 0.100—0.500 克矿样于刚玉坩埚中, 加 3—4 克 Na₂O₂, 摇匀后上面覆盖一层 Na₂O₂, 放入 700℃ 马弗炉中熔至红色流体, 取出坩埚稍冷, 将坩埚放入加有 1:1 三

* 实验用 1 克的吸附树脂 x-5 作支持体。

乙醇胺 5 毫升的 150 毫升烧杯中, 用 15 毫升热水提取, 煮沸, 用热水洗出坩埚, 在搅拌下趁热迅速加入 10—15 毫升浓 HNO_3 以溶解

氢氧化物沉淀, 加入 0.6 克酒石酸, 视铀、钍含量分取一部分或全部倒入预先用上柱液平衡过的色层柱中进行分离, 以下按一般实

分 析 结 果

	铀			钍			
样 品 号	原化学结果 (%)	本 法 结 果		原化学结果 (%)	本 法 结 果		岩 性
		结果 (%)	相 对 差 (%)		结果 (%)	相对差 (%)	
3y—102	0.0788	0.077	-2.3	0.0026	0.0028	+7.7	花岗岩
04	0.193	0.203	+5.2	0.0043	0.0044	+2.3	花岗岩
05	0.703	0.760	+8.1	0.231	0.232	+0.4	火山岩
06	0.098	0.100	+2.0	0.032	0.032	0	碱性岩重金属高
782134	0.850	0.823	-3.2	0.0003	0.0003	0	灰 岩
781890	0.0013	0.0015	+15	0.0037	0.0043	+16	大冶煤矿含Ti高

验方法操作, 由工作曲线计算铀、钍含量。

以上分析结果表明: 对于不同岩性、不同含量范围的样品 (包括高铀低钍或高钍低铀样品), 其分析结果均在允许误差范围之内, 表明效果良好。

参 考 文 献

1. 李玉成, 放射性地质分析专刊2, P.46 (1974)
2. 范枚英, 微量铀钍分析技术文集P86 (1976)
3. 张全兴, 南开大学化学系技术鉴定材料之三 (1982)

Simultaneous Determination of Uranium and Thorium in Ores with Dimethyheptyl Methylphosphonate (P_{350})

Zhong Miao-lan

Dimethylheptyl methylphosphonate (P_{350}) was used as a stationary phase for concentrating uranium and thorium. The behaviour of Kel-F, silica gel etc as supporter were tested. A solution containing 15% HNO_3 , 15% NH_4NO_3 [or 7% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] and 2% tartaric acid of U and Th is used for column sorption. Th and U were separated by elution of 5N HCl and 0.2% NaF respectively. The chromatographic column could be used more than 80 times.