

TOPO萃取光度法连续测定地球化学样品中的铀和钍

四川地质矿产局实验室 任奇钰、张建国*、何亚非*

铀、钍在地壳中的含量平均约3ppm至8ppm^[1]。地球化学探矿样品一般要求测定低于地壳平均值的含量，如1—2ppm的铀或钍。在一次分离的溶液中测定两个痕量元素是最可取的。

Pollock^[2]在抗坏血酸存在下以硼酸掩蔽氟，用TOPO（三辛基氧磷）的环己烷溶液一次萃取铀和钍；由于要分萃取液测定，故不能充分降低检出限。陈文华等^[3]先用氟掩蔽钍TOPO萃取铀，再用铝掩蔽氟连续萃取钍，虽弥补了上文之不足，但需两次萃取。本文采取一次萃取铀、钍，然后用0.8%氟化铵的2N硝酸溶液反萃取钍，分别在有机相中用5-Br-PADAP测定铀；水相经高氯酸处理并转化成盐酸溶液后用偶氮胂Ⅲ测定钍。本法连续测定铀、钍操作简便，准确度高。

实验部分

1. 主要试剂

TOPO环己烷溶液(2%)，约0.05M。

反萃取液：0.8%NH₄F的2N硝酸，用时配制。

铀、钍标准溶液：每毫升含10微克铀和30微克钍的5%硝酸溶液。

4%硼酸溶液。

10%抗坏血酸溶液。

铝盐溶液：用硝酸铝或铝片制备每毫升含50毫克铝的溶液。

混合掩蔽剂：CyDTA25克，NaF5克，磺基水杨酸65克溶于800毫升水中，用NaOH和HClO₄调节至pH8，稀释至1升。

缓冲溶液：132毫升三乙醇胺加水至900毫升，同上述方法调到pH8，稀释至1升。

5-Br-PADAP；0.05%乙醇溶液。

CTAB溶液：1%溴化十六烷基三甲胺。结晶析出时可微热溶解后使用。

0.2%偶氮胂Ⅲ溶液。

2. 基本操作（校正曲线的绘制）

在盛有5毫升8N硝酸的50毫升分液漏斗**内分

别移入铀、钍标准溶液0、0.1、0.2……0.5毫升，加4毫升硼酸溶液，加水至20毫升，加抗坏血酸2毫升、铝盐溶液1毫升，摇匀。加5毫升TOPO环己烷溶液，振荡1.5分钟，放置分层，弃去水相。每次用5毫升反萃取液振荡0.5分钟反萃取两次，另用2毫升2N硝酸溶液淋洗漏斗（勿摇），合并反萃取液和淋洗液于100毫升烧杯中测定钍，有机相放入50毫升烧杯中测定铀。

铀的测定：将有机溶液在近沸的水浴上蒸发至0.2—0.3毫升，冷后依次准确加入混合掩蔽剂0.5毫升、缓冲溶液1毫升、CTAB0.5毫升、5-Br-PADAP0.5毫升，每加入一种试剂须摇匀。最后加入7.5毫升乙醇，摇匀，30分钟后在580毫微米处用3厘米液池测量吸光度（72型分光光度计）。

钍的测定：在反萃取液中加2毫升HClO₄，加热蒸发至冒浓厚白烟。稍冷，沿杯壁加2—3毫升6N盐酸，继续加热至白烟冒尽。稍冷，加6N盐酸15毫升微热提取，冷后以少量水移入25毫升比色管中，依次加抗坏血酸溶液0.5毫升（放置片刻）、饱和草酸溶液3毫升、偶氮胂Ⅲ溶液1毫升，加水至刻度。15分钟后在665毫微米处用2厘米液池测量吸光度。

3. 样品分析：称样0.5克于刚玉坩埚中（也可用铍或银坩埚），以水润湿，加5毫升HF，低温加热蒸发至干。冷后加Na₂O₂2.0克，置650℃的马弗炉内熔融，呈暗红色流体后再保温2—3分钟，在未完全冷却时即放入150毫升烧杯内，趁热往坩埚中倾入约20毫升热水浸出熔块，用几滴8N硝酸和水洗净坩埚，加入10毫升浓硝酸，煮沸几分钟（若用酸分解样品则蒸发至湿盐状时加10毫升10N硝酸提取），冷后移入盛有10毫升硼酸溶液的50毫升容量瓶内，以水冲至刻度。取澄清或干过滤溶液20毫升于50毫升分液漏斗中（制备好的溶液宜在当天或过

* 张建国、何亚非系成都地质学院1982年毕业生

** 新抹凡士林的分液漏斗须用少量环己烷振荡进行预处理，否则测定铀的溶液易浑浊。

一夜即萃取,久放结果偏低,钍比铀更严重),加抗坏血酸溶液2毫升按基本操作进行操作,同时绘制校正曲线。

结果与讨论

1. 萃取铀、钍的条件

(1) 酸度:实验表明水相酸度为0.5-4N硝酸时能定量萃取铀,萃取钍的酸度范围为0.5-2N。为确保试样溶液的的稳定,采用1.8N硝酸酸度进行萃取。

(2) 平衡时间:萃取相比(有机层:水层)约1:5时,振荡1-2分钟即可达到平衡选用1.5分钟。

(3) 辅助试剂:10%抗坏血酸用量1-5毫升均可,4%硼酸2-10毫升和铝盐1-2毫升为宜。

2. 反萃取条件

(1) 酸度:固定 NH_4F 浓度为1%时反萃取酸度(HNO_3)1-3N均可,选用2N硝酸溶液。

(2) NH_4F 浓度:固定 HNO_3 为2N, NH_4F 的适宜浓度为0.3-1%,>1%铀开始偏低,>2%钍也开始偏低,故选用0.8%。

(3) 反萃取次数、两相比和振荡时间:用10毫升反萃取液分两次萃取的效果好,反萃取的水相增大铀的损失增多;振荡时间每次0.5-2分钟结果一致。

3. 铀、钍显色条件及校正曲线

(1) 铀的显色条件:乙醇浓度70-80%,混合掩蔽剂、缓冲溶液和显色剂各0.5-1毫升,CTAB溶液0.3-0.6毫升范围内吸光度变化不大。室温在20℃左右15分钟即可发色完全(冬季需半小时以上),发色后可稳定24小时。

(2) 钍的显色条件:20毫升以内的反萃取液对测定10微克钍无影响,大于20毫升时铵盐过多使结果稍高。抗坏血酸0.2-1毫升无妨。饱和草酸1-4毫升为宜,大于5毫升使10微克钍的结果偏低,但小于2毫升又不足以完全消除50微克铀的影响*,故采用3毫升的饱和草酸。

(3) 校正曲线:铀、钍经萃取和直接显色的校正曲线见图1和图2。由于所取铀量低于钍量和经反萃取后再次分配的关系,萃取后曲线斜率铀为直接的90%左右,钍为直接的95%以上。

4. 干扰离子:在选定的比色体系内除毫克量的 Cr^{+6} 、10-100微克的 PO_4^{3-} 和 Zr^{4+} (此三者使铀偏低)、10-50微克的 Cu^{2+} 和 V^{5+} (使铀的结果略高)之外,微克至毫克量的20余种阴阳离子几乎不影响

图中A为直接的, B为萃取的。

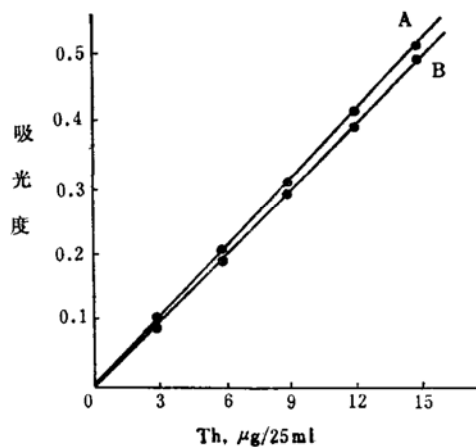


图1 钍的工作曲线

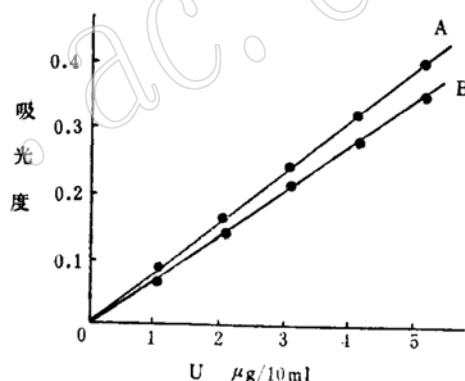


图2 铀的工作曲线

GSD 标样分析结果 (ppm)

	本 法*		可 用 值 ⁽²⁾	
	U	Th	U	Th
GSD-1	4.0	23.8	4.3 ± 0.3	26 ± 2.8
2	18.0	63.5	15.5 ± 2.3	66.6 ± 7.6
3	2.1	9.9	1.8 ± 0.3	8.9 ± 0.4
4	2.4	12.9	2.3 ± 0.6	14.4 ± 1.0
5	2.7	14.0	2.4 ± 0.5	15.4 ± 0.8
6	2.0	10.4	2.2 ± 0.3	9.3 ± 1.5
7	3.7	9.8	3.2 ± 0.2	12.1 ± 1.3
8	3.8	14.0	3.1 ± 0.3	13.3 ± 0.7

* HF处理—碱熔结果

* 由于 ZrF_3^+ 比 AlF_6^{3-} 稳定,当有微量 F^- 存在时萃入TOPO相(进入反萃取液)的Zr不会高于50微克。

铀的直接显色,与文献^[4-6]报导基本一致。

5. 样品分析结果:用本法对GSD标样进行了分析,所得结果与首批可用值^[7]对照,证明本法的准确度和灵敏度尚好。在精密度方面:对铀、钍分别为1.3ppm和1.6ppm的样品进行8次重份测定,计算标准偏差和变动系数分别为0.12ppm、0.056ppm和9.0%、3.6%。

参 考 文 献

〔1〕 岩石矿物分析编写小组:《岩石矿物分析》,地质出版社,545,596(1974)

〔2〕 Pollock, E. N.; *Anal. Chim. Acta*, 88(2), 399(1977)

〔3〕 陈文华等:《岩石矿物中微量铀、钍的连续测定》,中科院贵阳地化所在南京微量元素分析会议交流资料(1982)

〔4〕 Johnson, D. A. et al.; *Anal. Chim. Acta*, 53, 73(1971)

〔5〕 《铀矿冶分析》,原子能出版社,8—15 (1976)

〔6〕 邓新铨:《分析化学》,8(6), 523(1980)

〔7〕 地质部地球化学标准参考样研究组:《八个GSD地球化学水系沉积物标准参考样首批可用值》,4、29、77—84(1981)

TOPO Extraction-Photometric Method for Simultaneous Determination of Uranium and Thorium in Geochemical Samples

Ren Ji-yu

The sample solution in 2 N nitric acid medium was extracted with trioctylphosphine oxide (TOPO) in cyclohexane solution in the presence of ascorbic acid, boric acid and aluminium salts, and backextracting with 2 N-HNO₃ containing 0.8% NH₄F solution. Uranium was determined in TOPO layer with 5-Br-PADAP, and thorium was determined in aqueous solution with arsenazo III. Its C. V. for sample containing 1.3ppm U and 1.6ppm Th were 9.0% and 3.6% respectively (n=8).