

CN9000310

CNIC-00172

UMRI-0003

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

双波长分光光度法在铀矿石分析中的应用

——偶氮胂III光度法直接测定铀时钙离子干扰的消除



中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC-00172

UMRI-0003

双波长分光光度法在铀矿石分析中的应用

——偶氮胂III光度法直接测定铀时钙离子干扰的消除

金问龙 姚明霞 殷梓南 郭汉城

(铀矿开采研究所, 湖南)

中国核情报中心

北京·1988.3

摘 要

本文叙述了在柠檬酸-磷酸氢二钠介质中 ($\text{pH}=2.2$), 以二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸和顺丁烯二酸作掩蔽剂, 用偶氮胂III直接测定矿石中铀的双波长分光光度法。用等吸收法选择测量波长为 653.0nm , 参比波长为 607.5nm , 矿石中常见元素钙的干扰得到了消除。方法简便、快速。对5个含铀 $0.06\% \sim 0.5\%$ 的国家铀矿石标准样品进行了5次平行测定, 相对标准偏差小于5%, 测定结果与标准值一致。

关键词 双波长分光光度法 偶氮胂III 铀 矿石

APPLICATION OF DUAL-WAVELENGTH SPECTROPHOTOMETRY TO THE URANIUM ORE ANALYSIS

—The interference of calcium can be eliminated in the direct determination of uranium with arsenazo III by spectrophotometric method

Jin Wenlong Yao Mingxia Yin Zinan

Guo Hancheng

(Uranium Mining Research Institute, Hengyang)

ABSTRACT

In the buffer solution (pH 2.2) with citric acid and sodium hydrogen phosphate, the uranium in ores can be directly determined with arsenazo III by dual-wavelength spectrophotometric method when Triethylenetetraminehexaacetic acid, diethylenetriaminepentacetic acid and maleic acid are added as masking agents. The measuring wavelength and referential wavelength are 653.0 nm and 607.5nm respectively. The interference of calcium can be fully eliminated because of its equivalent absorbance at these two wavelengths. The method is simple and rapid. The coefficient of variation ($n=5$) is less than 5% for 0.06%~0.5% of uranium in five certified reference materials. The values obtained for U agree with the certified values.

引 言

“U(VI)-偶氮胂III光度法”是一个灵敏度较高的测定矿石中铀的方法。但在直接测定时，钙离子产生严重的干扰^[1]，给测定结果带来较大的误差。本文应用双波长分光光度法消除了钙离子的干扰。方法简易，快速，适用范围较广。矿样测定结果表明，本法的精密度和准确度能达到常规分析要求。

一、仪器和主要试剂

1. 日立557型双波长双光束分光光度计。
2. 铀标准工作溶液：铀含量10 μ g/mL。
3. 缓冲溶液：500mL 1mol/L柠檬酸与100mL 0.2mol/L磷酸氢二钠混合，用1:1HCl和20%NaOH调节pH至2.1~2.2。
4. 二乙三胺五乙酸（DTPA）溶液：浓度0.2mol/L。调节pH为3.6。
5. 三乙四胺六乙酸（TTHA）溶液：浓度0.2mol/L。调节pH至3.2~3.3。
6. 顺丁烯二酸铵溶液：浓度2mol/L。196克顺丁烯二酸酐，加水500mL，在不断搅拌下慢慢加入浓氨水120mL。加热至溶液清晰，冷却后，再用1:1氨水和1:1盐酸调节pH至2.1，加水稀释至1L。
7. 偶氮胂III溶液：浓度0.1%。

二、波长对的选择

显色条件见文献[1]。

实验方法：分别取40 μ g铀和5mg钙于两个25mL量瓶中，加入0.1%对硝基酚一滴，滴加1:1氨水至对硝基酚变成黄色，再滴加1:1盐酸至黄色褪去，依次加入（每加一种溶液后均应摇匀）缓冲溶液2.5mL，DTPA 1mL，TTHA 1mL，顺丁烯二酸铵5mL，用水稀释至刻度。摇匀。然后用2cm比色皿以试剂空白作参比，在500nm~800nm之间画出吸收谱图（见图1）。

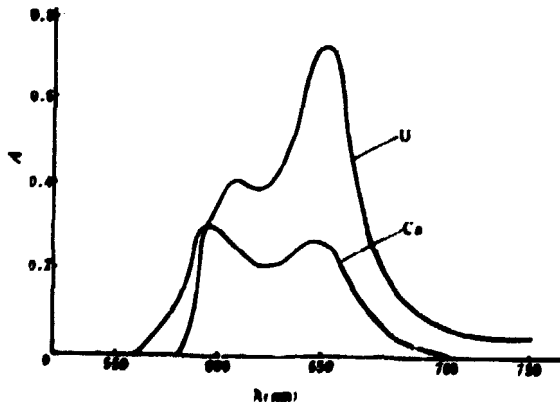


图1 铀（钙）-偶氮胂III吸收光谱图

根据图中的吸收光谱选择轴的最大吸收波长653.0nm为分析波长 λ_2 。用作图法及筛选法^[1]（以及根据共存元素的干扰情况）求得参比波长 λ_1 为607.5nm。在这种条件下，钙离子的干扰可被消除。

三、共存离子的影响

分别取一定量的主要共存离子于各容量瓶中，加入30 μg 铀，按前述实验方法用双波长分光光度法测其吸光度。共存离子的影响见表1，表中还列出了单波长分光光度法的测定结果，以供比较。

表1 共存离子对测定的影响（铀量：30 μg ）

共存离子	加入量 (mg)	相对误差 (%)	
		单波长法	双波长法
Fe (III)	5	+3.8	-0.4
Al (III)	2	+1.3	-1.2
	5	-2.7	-16
Ca (II)	1	+6.0	-0
	2	+13	-0
	5	+36	-0
Mg (II)	5	-1.3	-5.0
Ti (IV)	0.15	-2.7	-1.7
	0.2	-4.0	-5.8
Mn (II)	2	-0.2	+0.8
Mo (VI)	2	-2.0	+1.2
Pb (II)	2	-0.2	+0.4
Zn (II)	4	-0.5	+3.3
Cu (II)	0.5	+3.1	-0
Zr (IV)	1	-3.8	-4.1
V (V)	2	+5.8	-0.8
V (IV)	2	-0	-2.0
Th (IV)	0.5	+27	+2.1
Ce (IV)	0.04	+26	+25
Cr (III)	0.1	+4.4	-24
Cr (VI)	0.1	+2.4	-9.1

由表1可见，对双波长法测定铀，常见共存元素除大量Al以及Ce(IV)、Cr有干扰外，一般均无影响；对单波长法测定铀，常见元素Ca有严重干扰，Th、Ce(IV)、V(V)也有影响。

四、样品分析

1. 工作曲线的绘制

按前面“实验方法”所述步骤操作。分别在653.0nm及653.0~687.5nm波长下作单、双波长分光光度法的工作曲线,结果见图2。由图可见,铀含量在0~50μg范围内均符合比尔定律。

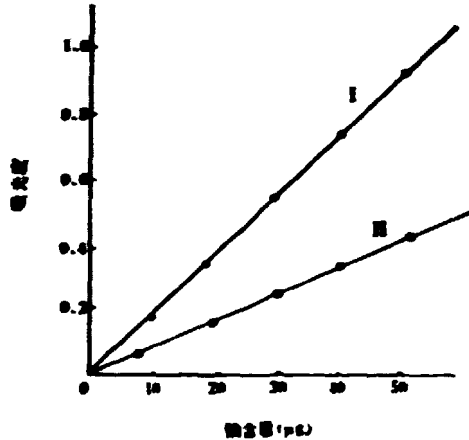


图2 工作曲线

I 单波长法; II 双波长法

2. 矿样分析

称取矿样0.2~0.5g于100mL聚四氟乙烯烧杯中,加入少许水湿润,加入1mL HNO₃, 5mL HF,低温蒸至近干。加5mL HClO₄于上述烧杯中,加热蒸至近干,加入10mL 1mol/L的HNO₃将盐溶解,过滤至50mL容量瓶中,用酸化水洗涤几次。定容,分取2~5mL于25mL容量瓶中,按“实验方法”所述测定吸光度。

五、方法的精密度和准确度

按矿样分析步骤对五个铀矿石标样作了六次平行测定,结果见表2。

表2 标准测定结果

样品序号	样品性质	某些组分含量(%)				测定结果(%)					
		CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	U 标准值	单波长法			双波长法		
						平均值	标准偏差	偏差	平均值	标准偏差	偏差
国标GBW04102	磷质地质页岩	0.38	3.10	0.105	0.0679	0.0679	0.0012	0	0.0646	0.0010	-4.9
国标GBW04103	耐火黏岩	13.75	13.39	0.123	0.219	1.236	0.003	7.8	0.215	0.003	-1.8
国标GBW04104	白云岩	27.92	1.50	0.067	0.0726	0.110	0.002	52	0.0690	0.0006	-5.0
国标GBW04105	斑状花岗岩	4.85	17.00	0.746	0.425	0.444	0.004	4.5	0.426	0.004	+0.2
国标GBW04107	磷质粉砂岩	6.89	8.55		0.0807	0.0938	0.0023	16	0.0808	0.0014	+0.1

我们还对某水冶厂四个矿山的20个供矿样品进行了测定，结果见表3。

表3 矿岩测定结果之一（单位：U%）

样品序号	单值长法 X	双值长法 X	值工业部标准方法* Y
××1矿	1	0.0763	0.0733
	2	0.0730	0.0743
	3	0.0807	0.0820
	4	0.0773	0.0763
××2矿	5	0.0807	0.0800
	6	0.0807	0.0807
	7	0.0743	0.0847
	8	0.0867	0.0847
	9	0.0843	0.0857
	10	0.0870	0.0740
	11	0.0773	0.0867
	12	0.0847	0.0740
××3矿	13	0.0800	0.0843
	14	0.105	0.0843
	15	0.0877	0.0807
	16	0.0833	0.0800
××4矿	17	0.125	0.128
	18	0.117	0.110
	19	0.112	0.100
	20	0.114	0.105

表3的结果比较如下：

比 较 量	单值长法	双值长法
$\Sigma X/Y$	1.004	0.987
$\frac{X-Y}{Y} > 0$ 的样品数	20	8
$\frac{X-Y}{Y} < 0$ 的样品数	0	12
$ \frac{X-Y}{Y} < 5\%$ 样品数	8	17
$5\% < \frac{X-Y}{Y} < 10\%$ 样品数	4	3
$10\% < \frac{X-Y}{Y} < 20\%$ 样品数	7	
$ \frac{X-Y}{Y} > 20\%$ 样品数	1	

我们又对湖南×矿30个地质样品(含铀量为0.005~0.4%)进行了测定,与标准方法比较的结果见表4。

表4 矿样测定结果之二

	单波长法	双波长法
$\left \frac{X-Y}{Y} \right < 5\%$ 的样品数	12	20
$5\% < \left \frac{X-Y}{Y} \right < 10\%$ 的样品数	7	5
$10\% < \left \frac{X-Y}{Y} \right < 20\%$ 的样品数	3	4
$\left \frac{X-Y}{Y} \right > 20\%$ 的样品数	8	1

表2表明,单波长法测定铀时钙的干扰是严重的,用双波长法测定可使准确度得到提高。用双波长法测定五个铀矿石国家标准样品,相对误差在5%以内。本文提出的双波长法除含稀土的铀矿石外,对国内大部分铀矿石均能适用,可用于矿石中0.01~0.5%铀的直接测定,表2~表4可以佐证。

参 考 文 献

- [1] 杨德周, 矿石岩石中的铀钍化学分析, 原子能出版社, 172-175(1980)。
- [2] 陈国珍等, 紫外-可见分光光度法, 原子能出版社, 176-180(1983)。



P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre