

CNIC-01002
BRIUG-0026

CN9600979

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE
AND TECHNOLOGY REPORT

铀矿石及含铀岩石中铀(IV)和铀(VI)的分析

ANALYTICAL METHOD OF URANIUM(IV)
AND URANIUM(VI) IN URANIUM ORES
AND URANIUM-BEARING ROCKS

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

VOL 27 No 1 1



沈珠琴：核工业北京地质研究院高级工程师。
1965年毕业于北京电视大学分析化学专业。
Shen Zhuqin, Senior engineer of Beijing Research Institute of Uranium Geology, CNNC.
Graduated from Beijing Television University in 1965, majoring in analytical chemistry.

CNIC-01002
BRIUG-0026

铀矿石及含铀岩石中铀(IV)和铀(VI)的分析

沈珠琴 郑永凤 李清贞 钟妙兰 顾鼎祥

(核工业北京地质研究院)

摘 要

研究了地质样品(含微量铀岩石)在分解和分离过程中保持铀原始价态稳定不变的最佳条件。建立了在高浓度保护剂存在下,用浓HF(40±5)°C分解样品,使样品中铀(VI)全部溶出,并立即生成稳定的 UO_2F_2 络合物;铀(IV)在载体载带下迅速定量沉淀。用抽滤法快速分离。从HF溶样到沉淀分离全过程在2 min内完成。分离后的铀(IV)和铀(VI)视含量多少分别选用激光荧光法或容量法测定。方法检出限为0.7 $\mu\text{g/g}$, RSD为10.5%,铀测定范围 $2\times 10^{-6}\sim 10^{-1}$ g/g。测定了100多个地质样品(砂岩、花岗岩)中铀含量及其价态比,其结果的准确性和精密度均满足铀矿地质科研的需要。

**ANALYTICAL METHOD OF URANIUM(IV)
AND URANIUM(VI) IN URANIUM ORES
AND URANIUM-BEARING ROCKS**

(In Chinese)

Shen Zhuqin Zheng Yongfeng Li Qingzhen Zhong Miaolan Gu Dingxiang
(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF URANIUM GEOLOGY)

ABSTRACT

The best conditions for keeping the original valences of uranium during the dissolution and separation procedure of geological samples (especially those micro uranium-bearing rock) were studied. With the exist of high concentration protectants, the sample was decomposited with concentration HF at $40 \pm 5^\circ\text{C}$. The U (VI) was dissolved completely and formed stable complex UO_2F_2 , the U (IV) was precipitated rapidly and carried by carrier. Quantitative separation was carried out immediately with suction. The decomposition of sample and separation of solid/liquid phases was completed within two minutes. After separation, the U (IV) and U (VI) were determinted quantitatively with laser fluoescence or volumetry respectively according to the uranium content. The limit of detection for this method is $0.7 \mu\text{g/g}$, RSD is 10.5%, the determinate range of uranium is $2 \times 10^{-6} \sim 10^{-1} \text{g/g}$. The uranium contents and their valence state ratio were measured for more than one hundred samples of sand stone and granite, the accuracy and precision of these results are satisfactory for uranium geological research.

前 言

铀属变价元素，它存在 3, 4, 5 和 6 四种价态。而 3, 5 价的铀不能稳定存在，因此地质样品中的铀通常只有 4, 6 两种价态。不同价态的铀反映了它所处的不同地球化学和物理环境。定量分析地质样品中铀的价态对于研究揭示铀的存在形式、成矿条件、蚀变、迁移和富集现象都有非常重要的意义。实际上，4, 6 价铀也不很稳定，当用化学试剂加热分解样品时，其铀 (IV) 很容易氧化成铀 (VI)；而地质样品基体组分复杂，含有大量变价元素 (铁、钼、铜、钒、钨等)，它们也很容易与铀 (IV) 和铀 (VI) 发生氧化还原反应，严重地干扰了铀价态的定量测定。因此保持样品在分解和分离过程中铀原始价态的稳定不变，则是解决定量测定铀 (IV) 和铀 (VI) 的关键所在。

采用不破坏样品直接用仪器分析的方法虽然能避免化学方法在分解、分离和测定中对铀的氧化还原反应，但在众多的仪器分析手段中能直接测定矿石样品中铀价态的只有穆斯堡尔谱和 X 射线光电子能谱两种方法。前一种方法目前国内尚未用来开展对铀的测量，国外绝大多数工作也是对铀化合物的间接测定，且测量条件苛刻，要求在 40 K 的低温下工作并需要较强的²⁴²Pu α 激发源；后一种方法也是到了 70 年代后期，借助计算机的分峰技术，才使铀的两个价态的比值分析成为可能，而且基本上都是用在纯铀化合物和合金的分析上。作者在对纯铀氧化物中铀价态定量测定^[1]的基础上，作了铀矿物分析，但此方法只能用于含铀 $n\%$ 以上的矿物测量，不适用于中低含量，尤其不适用于岩石中所含微量铀的价态分析。

早在 50 年代就有人用化学方法来测定矿石中铀的价态，但由于各种原因，在伴生元素的干扰，铀从样品中的定量溶出及低铀含量样品的适用性等方面均存在一些问题。例如郭承基等人^[2]用氢氟酸分解铀矿石，用容量法测量铀 (IV) 含量，亚铁干扰就十分严重；有人在 4~5°C 下，用稀磷酸或稀盐酸分解样品后测定铀 (IV)，可减少铁的干扰，但此法仅适用于很少几种可溶于此介质的矿石；也有人^[3]用稀氢氟酸-稀硫酸分解样品，以亚硝酸钠消除亚铁的干扰，生成的四氟化铀沉淀用硼酸-硫酸溶解后用容量法测铀 (IV)，此法只适用于某些单矿物；还有人^[3]用 5% 碳酸铵-0.2% 硫酸羟胺在密闭容器中在 60°C 时加压处理，测定浸泡液中的铀 (VI)，由于碳酸铵不能从大多数岩性的样品中定量将铀 (VI) 浸泡出来，所以在许多情况下使该法的铀 (VI) 测量结果偏低；王瀛泰等人^[4]用稀乙酸在 60°C 时浸泡样品，用电生钒 (V) 库仑滴定浸泡液中的铀 (VI)，但由于浸泡条件受限，对岩性的适用性不广。

作者在前人工作的基础上，着重研究了在保持样品中铀原始价态稳定不变的条件下矿样的分解体系和消除样品中广泛存在的以铁为主的多种变价元素干扰的方法。根据 HF 对硅酸盐样品具有特殊的分解能力以及它与铀 (IV) 生成 UF₄ 沉淀，而与铀 (VI) 形成稳定的络合物的特点，设计了独特的溶样体系。在以固体形式加入高浓度保护剂硫酸羟胺、邻菲罗啉及无水碳酸钠后，用浓 HF 在 (40±5)°C 时分解 1~50 mg 过 200 目的干燥固体样品，HF 和样品剧烈反应，将铀 (VI) 全部溶出并生成稳定的 UO₂F₂ 络合物；而铀 (IV) 在溶解过程中生成 UF₄ 沉淀，在钡钙混和载体的载带下，微量 UF₄ 迅速定量沉淀，用抽滤法使其与液相中的 UO₂F₂ 分离。分离后的两个价态的铀经化学处理后视其含量多少分别选用激光荧光法或容量法测定。

对不同岩性样品加入标准物质作回收实验，得到了满意的结果。经 100 多个不同岩性样品的实测证明，本法成功地解决了地质样品中铀 (IV) 和铀 (VI) 定量测定的难题。

1 测试方法

1.1 设备

恒温水浴锅、抽滤瓶、布氏漏斗、玻璃水泵、塑料烧杯、激光荧光测铀仪。

1.2 试剂（均为分析纯）

(1) 邻菲罗林、硫酸羟胺、无水碳酸钠、氢氟酸、高氯酸、硫酸、硝酸、盐酸、磷酸。

(2) 5.5% CaCl_2 溶液、0.5 mol/L 硫酸溶液、混合溶液：0.5 mol/L 硫酸，含 2.5 mg Th/ml。

(3) 激光荧光法测铀及亚钛-钒酸铵容量法测铀的各种试剂。

1.3 矿样的溶解与分离

在干燥的塑料烧杯内，称入适量（1~50 mg，粒度 \leq 200目）矿样、0.3 g 邻菲罗林、0.6 g 硫酸羟胺，在（40 \pm 5） $^{\circ}\text{C}$ 温度下，加入 2.5 ml 氢氟酸，在不断搅拌下依次迅速加入 8 ml 混和溶液、0.15 g 无水碳酸钠、1 ml 5.5% CaCl_2 ，立即将溶液转入已预备好的布氏漏斗中进行抽滤。用 0.5 mol/L 硫酸溶液洗涤塑料烧杯 3~4 次，洗沉淀及滤纸 4~5 次，滤液总体积控制在 50 ml 左右，然后转入 100 ml 容量瓶内，并稀释到刻度，摇匀，留作测定铀（VI）用；取出带有 UF_6 沉淀的滤纸放入 100 ml 烧杯中，用去离子水冲洗漏斗且并入烧杯中，供测铀（IV）用。

1.4 铀（IV）的测定

在盛有 UF_6 沉淀及滤纸的烧杯中，加 14 ml 浓硝酸、5 ml 高氯酸，在低温电热板上加热、蒸干，再升温至白烟冒尽，留作测铀（IV）用。根据铀含量的高低，选择测量方法。

若铀含量高，采用容量法。在蒸至白烟冒尽的烧杯中，加 2 ml 浓盐酸，加热使盐类溶解并蒸至溶液体积为 1 ml 左右，沿烧杯壁加 20 ml 磷酸（2+3），加热提取后转入 100 ml 锥形瓶中，用上述浓度的磷酸洗涤烧杯后并入锥形瓶中，控制总体积为 30 ml 左右，然后按亚钛-钒酸铵容量法进行铀的测定^[5]。

若铀含量低，则采用激光荧光法。在供铀（IV）测定用的烧杯中加 5 ml 硝酸（1+2）在高温电热板上加热至沸，立即取下并转入 50 ml 容量瓶中，用去离子水冲洗杯壁并稀释到刻度，摇匀，放置过夜，然后按激光荧光法进行铀的测定^[6]。

1.5 铀（VI）的测定

分取供测定铀（VI）的样品溶液 1 ml 于 50 ml 烧杯中，加 8 ml 浓硝酸和 3 ml 高氯酸，于低温电热板上加热蒸至近干，升温至烟冒尽，加 2.5 ml 硝酸（1+2），在高温电热板上加热至沸，立即取下，转入 25 ml 容量瓶中，用去离子水冲洗杯壁并稀释至刻度，摇匀，放置过夜，然后按激光荧光法进行铀的测定^[6]。

2 条件实验

2.1 标准物质

迄今为止，国内外还没有含有铀价态参数的地质标准物质。本法选用标准 U_3O_8 作铀（IV）的标准物质。

在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 U_3O_8 到恒重后，铀（IV）和铀（VI）的比值严格地符合其化学结构式，即 1:2。此结论已经过恒电流库仑法^[7]及 X 射线光电子能谱法^[1]等证实，在使用前还用经

典磷酸法^[8]测定了其铀（Ⅳ）含量确实为总铀量的三分之一。

为了研究标准回收中的基体影响，尤其是以铁为主的干扰元素的影响，选用了含铁的氧化物总量达 5% 而铀含量仅为 6.1 μg/g 的国家铀钍标准样品 GBW04121 为基体。该标准的组分见表 1。

表 1 标样 GBW04121 的组分/%

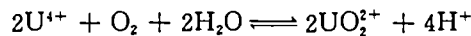
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O
72.01	11.96	1.95	3.04	0.114	0.393	0.079	3.12
K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	CO ₂ (T)	总 量	U/ (μg/g)	Th/ (μg/g)
6.08	0.292	0.027	0.431	0.383	99.92	6.1	21.7

2.2 溶样体系的研究

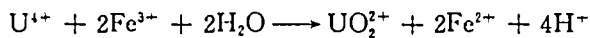
为了使铀（Ⅵ）定量溶出，并且可在样品分解后的瞬间使铀（Ⅳ）和铀（Ⅵ）有效地分开，选择了浓氢氟酸为溶剂。氢氟酸分解矿样能力极强，它能破坏硅的晶格，使铀（Ⅵ）溶出并形成络合物进入溶液而与同时溶出的铀（Ⅳ）形成溶解度很小的 UF₄ 沉淀。

U⁴⁺ 在还原条件下稳定，而在常温下易被溶液中的氧或氧化剂氧化为 UO₂²⁺ [9]。它随温度的升高，氧化速度加快，随放置时间的增长，其氧化量也增加。

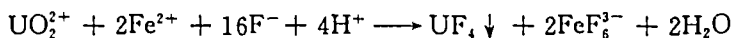
而 UO₂²⁺ 在氧化条件下稳定，易被还原剂还原为 U⁴⁺，在一定条件下，U⁴⁺ 与 UO₂²⁺ 之间可以互相转化。



在样品分解的溶液中，溶出的 U⁴⁺ 和 UO₂²⁺ 与大量的干扰离子形成一个复杂的氧化还原体系，严重地干扰铀价态的测定^[10]。例如 Fe³⁺/Fe²⁺ 体系的氧化还原电位（E° 0.771 V）高于 UO₂²⁺/U⁴⁺ 体系的氧化还原电位（E° 0.407 V），因此 U⁴⁺ 可被 Fe³⁺ 氧化。



然而体系中有 PO₄³⁻ 或 F⁻ 之类的络合剂存在时，氧化还原的电位次序则相反，Fe²⁺ 可以还原 UO₂²⁺。



为了防止铀（Ⅵ）被溶出的亚铁还原，加入邻菲罗林，它与亚铁形成稳定的络合物；为了防止铀（Ⅳ）被溶液中的氧和 Fe³⁺ 氧化，选用硫酸羟胺在样品溶解前以固体形式加到干燥的样品中。在此基础上，用 0.1 g GBW04121 为基体，加入 2~3 mg U₃O₈ 作标准，分别对氢氟酸用量、溶矿温度、溶矿时间以及 UF₄ 的共沉淀剂的选择等各种条件作了如下试验。

2.2.1 氢氟酸用量试验

试验结果列于表 2。表 2 表明，2 ml 浓 HF 已足以使 0.1 g 矿样分解完全。本研究选用 2.5 ml 浓 HF。

表 2 不同 HF 用量下铀（Ⅳ）的回收率

HF 用量/ml	1	2	3	4	5	6
铀（Ⅳ）回收率/%	95	101	100	100	99	100

2.2.2 样品分解温度试验

根据铀（IV）在低温下比较稳定，高温下易被氧化的特性，作了溶矿温度试验，结果列于表 3。

表 3 不同溶矿温度下铀（IV）的回收率

溶矿温度/℃	15	20	30	35	40	45	50	60
铀（IV）回收率/%	160	120	109	102	100	98	80	78

从表 3 结果可知，分解温度低于 35℃时，由于样品分解不完全，抽滤时有部分未溶解的铀（VI）随 UF_6 沉淀一起留在滤纸上，导致铀（IV）测定结果偏高；当温度高于 45℃时，部分铀（IV）被氧化到六价而进入滤液中，使铀（IV）回收率偏低。本研究选择溶矿温度为 $40 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

2.2.3 样品溶解和分离时间试验

根据溶矿体系中氧化还原反应的复杂性，进行了试样溶解与分离速度试验。表 4 的时间是从 HF 加入使试样开始分解到抽滤完成使固液二相分开的时间。

表 4 样品分解与二相分离时间试验

溶解与分离时间/min	1	2	4	7	10	15	30
铀（IV）回收率/%	101	99	96	101	115	123	147

从表 4 数据可见，样品的分解和铀（IV）沉淀反应在 1 min 之内即可完成，在 1~7 min 内铀（IV）的回收率变化不大，说明在此条件下该体系中铀（IV）是稳定的。超过 7 min 后，铀（IV）的回收偏高，说明随着时间的增长，部分铀（VI）被亚铁等还原剂还原为铀（IV）。为了尽量减少在溶样体系中的铀发生氧化还原反应，本研究选择在 2 min 内完成此溶解与分离的全过程。

2.2.4 邻菲罗林用量试验

如前所述，在 PO_4^{3-} 和 F^- 之类的络合剂存在时， Fe^{2+} 离子可还原 UO_2^{2+} 为 U^{4+} ，使铀（IV）的测量结果偏高。而邻菲罗林在 pH 为 2~9 的溶液中与 Fe^{2+} 离子可形成稳定的橙红色络离子，从而阻止了铁对铀价态分析的干扰。邻菲罗林用量的试验结果见表 5。

表 5 邻菲罗林用量试验

邻菲罗林加入量/g	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
铀（IV）回收率/%	130	115	104	100	99	104	102

表 5 表明，当邻菲罗林用量超过 0.2 g 时，它掩蔽亚铁的效果就很明显，本研究选择在样品分解前以固体形式加入 0.3 g。

2.2.5 硫酸羟胺用量试验

为了防止地质样品中伴生元素的氧化态离子（以 Fe^{3+} 为主）在样品分解过程中对铀（IV）起氧化作用，在样品分解前加入硫酸羟胺，创造一个还原性环境，把溶出的高铁还原为亚铁^[11]。随即与邻菲罗林络合。硫酸羟胺用量的试验结果见表 6。

表 6 硫酸羟胺用量试验

硫酸羟胺加入量/g	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
铀(N)回收率/%	92	95	97	100	99	101	99	100

表 6 结果表明, 硫酸羟胺用量达到 0.4 g 时, 效果明显, 本研究选用加入 0.6 g。

在加入氢氟酸和硫酸混合溶液溶样后, 立即加入 0.15 g 无水碳酸钠, 顷刻形成大量 CO₂ 气泡, 它可起到排除溶液中氧的作用

2.2.6 四氟化铀的共沉淀剂的选择

为了使痕量铀(N)以 UF₄ 形式在数十秒钟内快速、定量沉淀下来, 必须加入共沉淀剂载带。铀(N)与钍、稀土的化学性质相近, 它们均能形成溶度积很小的氟化物沉淀。镧、铈和钷的氟化物的溶度积分别为 1.4×10^{-8} , 6.7×10^{-17} 和 6.6×10^{-11} , 而 ThF₄ 的溶度积为 2.4×10^{-27} 。试验中观察到镧和铈等稀土氟化物沉淀由于其颗粒细小, 在快速抽滤过程中沉淀明显穿滤。而四氟化钍形成胶状沉淀, 紧紧地贴在滤纸上不穿滤, 且它的溶度积最小, 所以 ThF₄ 是 UF₄ 理想的共沉淀剂。为了保障痕量铀(N)的定量沉淀, 在加入钍的同时还加入了 20 mg 钙, 形成混合载体。钍用量的试验结果见表 7。

表 7 载体钍的用量试验

钍加入量/mg	10	15	20	30
铀(N)回收率/%	69	90	101	100

从表 7 可见, 钍的加入量达到 20 mg, 铀(N)的回收率即可达到 100%。本研究选用 20 mg 钍。

2.3 干扰元素试验

根据铀矿石及含铀岩石样品中伴生的主要变价元素及含量范围, 对它们在样品分解过程中与铀(N)和铀(VI)的氧化还原反应进行了试验。考虑到干扰元素的加入形式应尽量与实际样品中元素价态的存在形式一致, 选用了含有相应变价元素的矿石或岩石样品作为基体, 以标准加入法加入 U₃O₈ 进行铀(N)的回收实验, 试验条件与样品分析步骤相同。试验结果见表 8, 表中基体内的铀(N)从 $n \mu\text{g/g} \sim 0.2\%$ 并已作校正。

表 8 的结果表明, 在 Cu 2.1%, V 0.08%, W 3.7%, Mo 5.2%, Sn 0.17%, Bi 0.26%, As 0.03%, Pb 0.19%, S 4.0%, Fe³⁺ 9.86%, Fe²⁺ 9.88%, Ti 2.58% 和 Mn 0.24% 干扰元素量级的干扰下, 铀(N)的回收率为 95.5%~116.6%, 平均回收率为 $(104.2 \pm 6.2)\%$ 。说明本法的抗干扰能力比较强, 适应性也较强, 能满足绝大多数地质样品的需要。

3 结果与讨论

3.1 方法的验证

3.1.1 方法的精密度与检出限

分别称取总铀含量为 6.1 $\mu\text{g/g}$ 的标样 GBW04121 共 10 份, 每份 0.1 g, 按样品分析操作方法作铀(N)的精密度试验, 结果见表 9。

表 8 0.1 g 干扰基体对 U⁴⁺ (U₃O₈ 形式加入) 测定的影响

样品号	岩性	变价元素含量 %	U ⁴⁺ 加入量 mg	U ⁴⁺ 测得量 mg	回收率 %
GBW07233	铜矿	Cu 1.15	0.976	0.995	101.9
苔 42356	铜矿	Cu 2.19, V 0.08	0.575	0.630	109.6
GBW07241	多金属矿	W 0.22, Mo 0.098, Sn 0.17, Bi 0.068, Cu 0.096	0.640	0.639	99.8
GSD-WBi	钨矿	W 3.70, Mo 0.009, Sn 0.02, Bi 0.26, As 0.033	0.623	0.595	95.5
GSD-Mo-3	钼矿	Mo 5.20, Pb 0.19, Cu 0.030, S 4.0	0.988	1.152	116.6
GBW07239	多金属矿	W 0.10, Mo 0.11, Cu 0.005	0.453	0.477	105.3
GBW07234		Cu 0.19	0.725	0.840	115.9
92-91	辉绿岩	Fe ³⁺ 9.86, Fe ²⁺ 7.14, Pb 0.012, V 0.030	0.291	0.305	104.8
X009		Ti 2.58, Fe ³⁺ 6.07, Fe ²⁺ 6.38	0.630	0.675	107.1
X102		Ti 0.97, Fe ³⁺ 4.01, Fe ²⁺ 5.37, Mo 0.15	0.450	0.462	102.7
X103		Ti 0.96, Fe ³⁺ 8.46, Fe ²⁺ 0.19	0.410	0.408	99.5
X108		Ti 1.15, Fe ³⁺ 0.82, Fe ²⁺ 9.88, Mn 0.24	0.530	0.565	106.6
X109	辉绿岩	Ti 1.16, Fe ³⁺ 4.63, Fe ²⁺ 2.22	0.413	0.403	97.6
93-10	硅岩	Fe ³⁺ 0.78, Fe ²⁺ 0.38	0.500	0.504	100.8
93-38	泥岩	Fe ³⁺ 1.33, Fe ²⁺ 1.32	0.995	0.988	99.1

表 9 方法精密度试验

铀 (IV) 测量值 / (μg/g)	平均值 / (μg/g)	相对均方差 / %
2.08 2.33 2.13 2.53 2.47	2.28 ± 0.24	10.5
2.23 2.69 1.89 2.15 2.28		

从表 9 中的均方差可算出方法的检出限为

$$D \cdot L = 3 S / K = 3 \times 0.24 / 1 = 0.72 (\mu\text{g/g})$$

定量下限以 3 倍检出限计, 约 2 μg/g。

3.1.2 方法的可靠性

目前国内还没有包含铀价态参数的标准岩石样品, 也没有有关地质样品中铀价态测量的标准方法。为了验证本法的可靠性, 单独称取 U₃O₈ (每份 2~3 mg) 及 U₃O₈ 加 0.1 g 标样 GBW04121 各 10 份, 按照样品分析操作方法, 对铀 (IV) 进行回收试验, 结果列于表 10。

表 10 U₃O₈ 及加入标样后铀 (IV) 的回收试验

	U ₃ O ₈ 中 U ⁴⁺ 的回收	U ₃ O ₈ 加标样后 U ⁴⁺ 的回收
测量值 / %	93.7, 98.5, 99.7, 105.3, 100.4, 104.5, 97.3, 94.6, 107.5, 96.5	99.1, 92.3, 99.8, 102.2, 100.4, 108.4, 103.5, 98.3, 95.7, 104.5
平均值 / %	99.8 ± 4.7	100.4 ± 4.6

从表 10 数据可见, 两组 U₃O₈ 中铀 (IV) 的回收率是令人满意的。为了进一步验证本方法溶矿体系中铀 (IV) 的稳定情况, 选择了新制备的 UO₂ 作标准, 用 25~100 mg 不同岩

性的铀含量为 1~70 $\mu\text{g/g}$ 的矿样作基体, 进行铀 (IV) 的回收试验, 结果见表 11。

表 11 UO_2 及加入矿样后铀 (IV) 的回收试验

基体岩性	基体加入量 mg	基体中变价元素量 mg			U^{4+} /mg		U^{4+} 回收率 %
		Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ti	加入量	测得量	
标准 UO_2	0	0	0	0	0.82	0.79	96.3
砂岩	100	0.67	0.74	0.24	1.62	1.57	96.9
流纹岩	100	1.4	2.3	0.18	1.50	1.51	100.7
辉绿岩	25	2.2	0.05	0.24	1.54	1.55	100.6
辉绿岩	50	4.3	0.10	0.48	1.30	1.29	99.2
辉绿岩	100	8.5	0.19	0.96	1.98	1.91	96.5

表 11 中铀 (IV) 的平均回收率为 $(98.4 \pm 2.5)\%$, 说明在本方法的溶矿体系中铀 (IV) 价态是稳定的。

挑选了 9 个不同岩性、不同含铀品位的样品进行铀 (IV) 和铀 (VI) 的测定, 以此测量值与亚钛-钼酸铵容量法^[5]测得的总铀量作比较, 并用 U_3O_8 标准加入法作铀 (IV) 的回收试验, 结果见表 12。

表 12 0.1 g 铀矿石中铀 (IV)、铀 (VI) 和总铀量的测量及 U_3O_8 标准加入回收结果

样品号	岩性	U^{4+} %	U^{6+} %	$\text{U}^{4+} + \text{U}^{6+}$ %	容量法总铀 %	偏差 %	U^{4+} 标准回收		
							加入/mg	测得/mg	回收率/%
GBW4114	火山岩	0.335	0.377	0.712	0.703	+1.3	0.509	0.525	103.1
2070	沥青铀矿	2.180	0.580	2.760	2.910	-5.2	0.623	0.670	107.5
2406	辉绿岩	0.422	0.486	0.908	0.930	-2.4	0.526	0.556	105.7
4109	辉绿岩	0.044	0.035	0.079	0.082	-3.7	0.413	0.403	97.6
9310	硅岩	0.134	0.254	0.388	0.405	-4.2	0.500	0.504	100.8
9338	泥岩	0.185	0.818	1.003	1.050	-4.5	0.795	0.788	99.1
9350	硅岩	0.143	0.451	0.594	0.605	-1.8	0.651	0.651	100.0
9291	辉绿岩	0.054	0.045	0.099	0.090	+10.0	0.291	0.305	104.8
GBW4119	花岗岩	0.100	0.101	0.201	0.194	+3.6	0.815	0.850	104.3

由表 12 可知, 所测得的铀 (IV) 和铀 (VI) 之和与经典容量法测量值相比较, 除编号 2070 一个样品 (此量级误差要求 $<15\%$) 外, 其余均符合“地质矿产实验测试质量管理规定”的误差要求。并且以本法测得的铀 (IV) 值为基础的标准加入法的回收率在 $97.6\% \sim 107.5\%$ 之间, 平均回收率为 $(102.5 \pm 3.3)\%$ 。

从表 10~12 所列的测定数据可以认为, 本方法对铀矿石和含铀岩石中铀 (IV) 和铀 (VI) 的分析是可靠的。

此外还选择了 9 个含铀量为 $15\% \sim 72\%$ 的沥青铀矿物和晶质铀矿物, 用本法和磷酸法^[8]的结果作对比, 结果见表 13。

表 13 铀 (IV) 的测定结果对比说明, 在铁含量很低, 但不致影响磷酸法测定铀 (IV) 的情况下, 两个结果的一致性很好。表明本法也可用于高含量铀的铀矿物中铀价态的测量。

3.2 地质样品分析

在条件试验完成后, 先后进行了三批共 128 个砂岩、辉绿岩和花岗岩样品的铀价态和总铀量的分析, 在这些样品中铀 (IV) 的平行分析结果表明, 除了 12 个样品在测定下限

(2 $\mu\text{g/g}$) 以下外, 有 34 个样品的铀 (N) 含量在 2~10 $\mu\text{g/g}$ 之间, 它们的相对偶然误差除个别样品超过 40% 以外, 大多数样品在 30% 以内, 平均误差 11.7%, 并有 39 个样品的铀 (N) 含量在 10~50 $\mu\text{g/g}$ 之间, 它们的相对偶然误差都在 20% 以内, 平均误差 6.6%。其余 45 个样品的铀 (N) 含量绝大多数在 500 $\mu\text{g/g}$ 以内, 个别的超过 1000 $\mu\text{g/g}$, 最高的达 2498 $\mu\text{g/g}$, 它们的相对偶然误差均在 15% 以内, 平均为 6.5%。从以上统计结果表明, 在铀的微量分析中样品铀 (N) 含量, 在 50 $\mu\text{g/g}$ 以上时测量精密已基本不变了。此精度与总铀测量的精度相近。

表 13 铀矿物中二种方法测量铀 (N) 的比对

样品号	总铀量/%	全铁含量/%	本法 $\text{U}^{6+}/\%$	磷酸法 $\text{U}^{6+}/\%$	相对误差
EF89034	55.01	0.32	34.10	32.28	5.48
LS848	62.22		54.50	55.36	1.57
LS847	33.30	0.43	26.66	26.29	1.40
LS846	15.23	0.32	10.51	10.87	3.37
H91-20	68.12	0.20	52.36	53.40	1.97
E017	72.79		40.46	38.56	4.81
E019	65.62		53.21	51.01	4.22
E031	67.26		22.40	21.33	4.89
E088	68.71		39.23	38.65	1.49

以上 128 个样品分析结果, 除次高含量的 1 个样品 (铀 (N) 为 1851 $\mu\text{g/g}$, 相对偶然误差为 9.9%) 超过质量管理规定 (该量级为 8%) 的误差要求外, 其它均在允许范围内。

这批样品的测定结果的地质解释表明: 可地浸砂岩铀矿床含矿砂体的氧化带中 $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}=2.35$, 过渡带中 (铀矿体) $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}=1.79$, 还原带岩石中 $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}=1.03$ 。所得结论与野外观察所取得的砂岩型铀矿化产于层间氧化带的氧化还原过渡部位; 铀矿化系含铀含氧地下水对砂岩层进行改造; 铀在后生改造的氧化还原过渡部位被还原、吸附、沉淀富集而成矿的认识相一致。而且还表明盆地内泥岩型铀矿石中 $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}>4$, 砂岩型矿石中 $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}$ 一般为 1.2~1.7, 个别大于 2.0, 这也与野外及室内工作成果相符, 即泥岩型铀矿化主要是吸附作用 (吸附 U^{6+}) 引起的, 而砂岩型铀矿化的富集则是还原作用 (U^{6+} 被还原成 U^{4+}) 和吸附作用共同作用的产物。

4 结束语

我们成功地设计了独特的溶样体系和溶解、分离程序, 使矿样的分解与两个价态的铀及干扰离子的分离几乎同步进行, 并且创造了一个良好的低温、还原性环境, 从而比较好地解决了在常规溶样过程中, 介质的氧化还原性及样品中变价元素的干扰导致矿样中铀价态难于定量测定的困难。

本方法具有检出限低、精确度高、抗干扰能力强、测量范围宽、设备简易和适应性较强等特点。作者在条件实验完成后, 分析了几个岩性的一百多个样品中的总铀及铀 (N) 含量, 测定结果能较好地用来定量解释实际的地质现象, 受到铀矿地质科研人员的好评。

本课题在立项和工作期间, 曾得到有关专家黄志章、徐莱丽、陈戴生、赵云贤、李胜祥等同志的支持和帮助, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 刘世宏, 郭可珍, 胡玉秀等. 分析化学, 1994, 22 (10): 984~988
- [2] 郭承基, 钟志成编. 磷酸在岩矿分析及矿物鉴定上的应用. 北京: 科学出版社, 1958
- [3] 董灵英主编. 铀的分析化学. 北京: 原子能出版社, 1982. 127
- [4] 王瀛泰, 陈罗琼, 力虎林. 分析实验室, 1984, 6: 56
- [5] EJ267.3-84. 铀矿石中铀的测定, 三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法
- [6] EJ/T550-91. 激光荧光法直接测定土壤中铀
- [7] 顾鼎祥, 李寿兴. 铀矿冶, 1983, 2 (2): 45~51
- [8] 杨振周主编. 矿石岩石中的铀钍化学分析. 北京: 原子能出版社, 1980, 161
- [9] 王德荫, 傅永全编. 铀矿物学. 北京: 原子能出版社, 1981
- [10] 岩矿分解方法编写组编. 岩矿分解方法. 北京: 科学出版社, 1979
- [11] 广东省地质局中心实验室编. 矿物岩石化学分析, 1972, 204~205

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

铀矿石及含铀岩石中铀 (U) 和钍 (Th) 的分析 = ANALYTICAL METHOD OF URANIUM (U) AND URANIUM (Th) IN URANIUM ORES AND URANIUM-BEARING ROCKS/沈珠琴等著. —北京: 原子能出版社, 1995.
11

ISBN 7-5022-1342-2

I. 铀… I. 沈… III. 铀-分析-铀矿石 IV. TL271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 02721 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤春

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷



开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 16 千字

1995 年 11 月北京第一版 · 1995 年 11 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1342-2



9 787502 213428 >