

文章编号:0253-9950(2008)02-0112-04

包头铁矿石中痕量铀的测定

李伯平, 罗明标*, 刘维, 杨枝, 宋金茹

东华理工大学 化学生物与材料学院, 江西 抚州 344000

摘要: 采用碳酸钠沉淀、P350 萃淋树脂微色谱柱联合分离的方法, 测定铁矿石中痕量铀的含量。首先用碳酸钠将样品溶液沉淀除去大量的铁, 再用 P350 微色谱柱分离富集痕量铀, 以 4 g/L 氟化钠溶液洗脱, 偶氮氯膦 III 光度法测定铁矿石中痕量铀的含量。通过研究铁和铀分离的条件, 在最佳分离条件下, 铁的分离效率达 99.9%, 能有效地消除样品中大量铁的干扰并富集痕量铀。经包头铁矿样品验证, 分析结果接近标准样品参考值, 通过标准加入法获得的回收率为 98.6%~101.4%。

关键词: 铀; 铁矿石; 分离富集; 微色谱柱

中图分类号: O652.6 **文献标志码:** A

Determination of Trace Uranium in Iron Ore of Baotou

LI Bo-ping, LUO Ming-biao*, LIU Wei, YANG Zhi, SONG Jin-ru

Faculty of Chemistry Biology and Materials Science, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China

Abstract: By using a carbonate precipitation-P350 levetrel resin column chromatography combination method, more than 99.9% of iron was removed from the specimens, and the trace uranium was concentrated on a microchromatographic column packed with P350 levetrel resin and then eluted with a 4 g/L NaF eluent, resulting in a recovery of uranium of 98.6%-101.4%. The obtained uranium was determined by Arsenazo-III spectrophotometry. The experimental conditions were optimized and discussed. The results of determination of iron ore samples from Baotou iron ore by the present method are in good agreement with the standard values.

Key words: uranium; iron ore; preconcentration; micro-spectrochromatographic column

准确测定包头铁矿中的痕量铀存在以下问题: 铁含量高, 光度法测定时铁的干扰严重^[1]; 铀的含量低, 即使采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES), 也会因严重的谱线干扰而无法满足准确测定的要求; 伴生元素钍、稀土等元素的相对含量较高^[2], 若不进行预分离, 也会对光度法测定铀产生很大的影响。因此, 对其进行有效地分

离富集是准确测定铁矿石中痕量铀的前提。本实验样品中组分复杂, 铁含量高, 无论液-液萃取还是固相萃取都很难达到一次性分离富集铀的要求^[3]。铀的测定方法很多, 包括光度法、发射光谱法、质谱法、中子活化分析技术等。但目前, 关于铁矿石中痕量铀的测定方法鲜有报道。本工作拟采用碳酸钠介质中铁(III)发生自沉淀, 铀酰离子

收稿日期: 2007-03-19; 修订日期: 2007-09-07

基金项目: 核资源与环境教育部重点实验室开放基金资助项目(060612)

作者简介: 李伯平(1982—), 男, 江苏如皋人, 硕士研究生, 分析化学专业

* 通讯联系人: 罗明标(1963—), 男, 教授, 博士, 主要从事放射性及稀有稀散元素分析化学教学、科研工作, mbluo@126.com

与碳酸根形成可溶性的碳酸铀酰配合物^[4],先将大量的基体元素铁从溶液中分离,然后经 P350 萃淋树脂富集溶液中的痕量铀,从而达到分析测定的要求,最后测定包头铁矿石中的痕量铀。

1 实验部分

1.1 试剂

铀标准溶液,100 mg/L(0.1 mol/L 盐酸介质)。铁溶液的配制:称取 15 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于少量 0.1 mol/L 盐酸溶液中,用水稀释至 50 mL,铁的质量浓度为 3.0×10^5 mg/L。偶氮氯膦 III(美国 Aldrich 公司)-OP 显色体系(美国,进口分装):称 0.1 g 偶氮氯膦 III 溶于水中,转入 200 mL 容量瓶中,加入 2 mL 乳化剂(OP)溶液,用水稀释至刻度,摇匀。碳酸钠(中国试剂化工厂,天津),分析纯。P350 萃淋树脂,北京化工冶金研究院。实验中所用的水均为二次蒸馏水。

1.2 主要仪器

721-E 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司;GGX-9 原子吸收光度计,地质矿产部北京地质仪器厂;微色谱柱,内径 3.0 mm,柱床高 70 mm,两端用玻璃棉封堵;减压抽滤泵,上海亚荣生化仪器有限公司;AE100 型电子分析天平,感量 0.000 1 g,上海精密仪器厂;pHs-3 型精密酸度计,上海虹益仪器仪表有限公司。

1.3 实验步骤

准确称取样品 0.100 0~0.500 0 g 于 100 mL 烧杯中,并用少量水润湿,分别加入 15 mL HCl,5 mL HNO_3 ,1 mL HF,1 mL HClO_4 ,置于电炉上加热分解,并蒸发至白烟冒尽,稍冷却后加水 20 mL,用玻璃棒将熔块捣碎,边搅拌边加入 15 mL 100 g/L Na_2CO_3 ,控制溶液的 $\text{pH} > 7$,加热至沸腾即停止加热,冷却后过滤于 50 mL 容量瓶中,用 10 g/L Na_2CO_3 溶液洗涤烧杯和沉淀。分取一定体积的溶液,加入少量抗坏血酸后用 6 mol/L 硝酸溶液调节溶液酸度至 4 mol/L, P350 树脂柱分离溶液中的铀,过柱时控制流速约为 1.5 mL/min,用 1.5 mL 4 g/L NaF 溶液洗脱铀于 10 mL 比色管中。加 1~2 滴对硝基酚指示剂,用 0.5 mol/L NaOH 溶液调至黄色,再用 0.2 mol/L HCl 溶液调至无色,依次加入体积比为 1:1 的 HCl 溶液 1 mL,0.05% 偶氮氯膦 III 显色剂 1 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min,2 cm 比

色皿,以试剂空白为参比,于 670 nm 处,测定吸光度。

2 结果和讨论

2.1 工作曲线

移取 20, 40, 60, 80, 100 μg 的铀标准溶液分别置于 100 mL 烧杯中,再加 1 mL 铁溶液,加水稀释至 20 mL,其余操作同 1.3 节方法。铀的工作曲线示于图 1,由图 1 可知,工作曲线方程为: $A = -0.005 + 0.0557 \rho(\text{U})$, $r^2 = 0.9991$,其中 A 为吸光度, $\rho(\text{U})$ 为铀的质量浓度(mg/L), r 为线性相关系数。

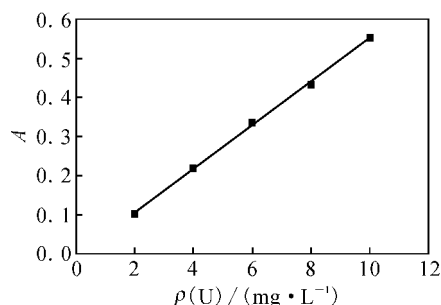


图1 铀的工作曲线

Fig. 1 Working curve of uranium

2.2 pH 值对沉淀分离的影响

移取 2 mL 铁溶液于 100 mL 烧杯中,加入 10 μg 铀标准溶液混合。用碳酸钠溶液调节溶液的酸度。按 1.3 节步骤处理样品,将沉淀过滤后用偶氮氯膦 III 光度法测定溶液中铀的质量浓度,用火焰原子吸收光度法(FAAS)测定不同酸度下溶液中的 Fe(III)的质量浓度,结果示于图 2。由图 2 可计算得, $\text{pH} = 4 \sim 12$ 时,铀的回收率为 98%~102%;当 $\text{pH} > 7$ 时,铁的分离效率超过 99.9%,分离效果好。分离效率(Y)计算如下:

$$Y = (1 - \rho(\text{Fe}) / \rho(\text{Fe})_0) \times 100\%$$

式中, $\rho(\text{Fe})$ 为过滤后溶液中铁的质量浓度,mg/L; $\rho(\text{Fe})_0$ 为初始加入时铁的质量浓度,mg/L。本方法以碳酸钠为沉淀剂,在过量碳酸根存在时,溶液中的铀与碳酸根形成可溶性的碳酸铀酰配合物^[5],从而实现铁与痕量铀的分离。

2.3 放置时间对铀回收率的影响

为了检验铁的氢氧化物沉淀随时间的变化是否对铀有一定的吸附作用^[6-8],取 1 mL 铁溶液与 10 μg 铀标准溶液混合,加水稀释至 20 mL,在电

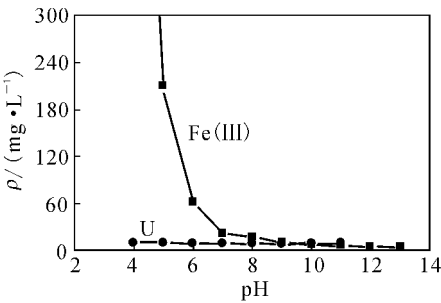


图 2 不同 pH 值溶液中 Fe (Ⅲ)和铀的质量浓度
Fig.2 The mass concentration of Fe (Ⅲ)
and uranium in solution of different pH values

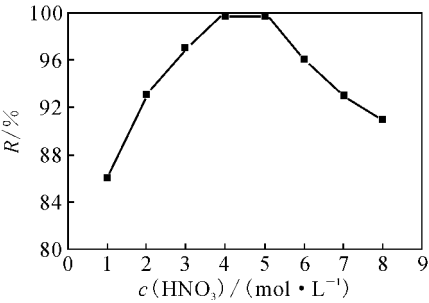


图 4 硝酸浓度对铀的回收率的影响
Fig.4 Effect of concentration of nitrate
on recovery of uranium by resin

炉上加热,边搅拌边加入 10 mL 100 g/L Na₂CO₃ 溶液,出现沉淀,加热至沸即停止加热。加热有利于二价铁转变为三价铁,并生成沉淀,二价铁的存在有利于还原六价铀形成四价铀的沉淀^[8],形成沉淀时发生包夹和吸附铀,因此需将溶液加热。在该实验中加热至沸即可停止加热,无需长时间加热煮沸^[6]。溶液中铀的回收率(R)随时间(t)的变化曲线示于图 3。由图 3 可知,在沉淀 3 h 后,铀的回收率仍高于 95%,因此在测定操作所需时间内不会影

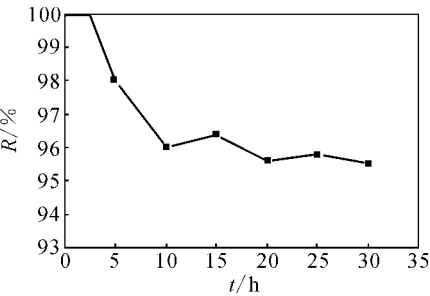


图 3 放置时间对铀的回收率的影响
Fig.3 Effect of standing time
on the recovery of uranium

2.4 P350 萃淋树脂微色谱分离条件的确定

2.4.1 酸度对铀的上柱影响 采用硝酸为上柱介质,准确移取 10 μg 铀标准溶液,用硝酸调节溶液的酸度,过柱,洗脱,铀在不同硝酸介质浓度下的回收率(R)示于图 4。由图 4 可知,硝酸浓度为 3~6 mol/L 时,铀的回收率大于 99%。本实验选择硝酸的浓度为 4 mol/L 为铀的最佳上柱条件。

2.4.2 洗脱条件 当硝酸介质浓度为 4 mol/L 时,将 10 μg 铀上柱。分别用水、2 g/L NaF 和 4

g/L NaF 溶液洗脱铀,每次用 0.2 mL 洗脱液。测定洗脱液中铀的吸光度,计算铀的回收率,不同洗脱液对铀的洗脱效果示于图 5。由图 5 可知,4 g/L NaF 的洗脱效果最佳,1.5 mL 洗脱液即能将铀完全洗脱。

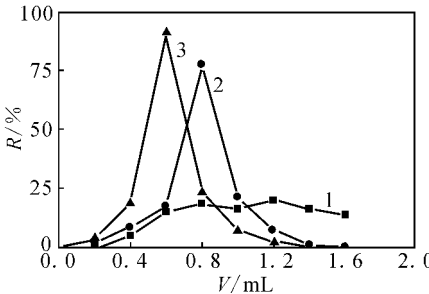


图 5 不同洗脱液对铀的洗脱效果
Fig.5 Elution effect of different eluants on U
1——水(Water), 2—— 2 g/L NaF, 3—— 4 g/L NaF

2.4.3 柱分离的其他实验条件 流速(1.5 mL/min)、柱径(3.0 mm)、树脂颗粒直径(120~150 μm)等均直接参考文献[9-10]。

2.4.4 共存离子的影响 由于本实验采用碳酸钠沉淀法预先将大量的干扰元素沉淀分离,而在 4 mol/L 的硝酸介质下 P350 萃淋树脂不吸附其余可溶性元素,因此该方法的干扰元素的影响可以不加考虑,这也是该方法的优越性之一。

3 样品测定

3.1 包头矿样的测定

准确称取 0.500 0 g 样品,按照 1.3 节的实验步骤,测定内蒙古包头铁矿主、东、西 3 个矿区矿石中铀的质量分数(w(U)),测定结果列入表 1。

表 1 包头铁矿样品中铀的测定结果
Table 1 The analytical results of uranium
in the samples of Iron Ore of Baotou

矿样 (Samples)	$10^4w(\text{U})/\%$	参考值 ¹⁾ (Reference values)
主矿(Main ore)	5.12 ± 0.28	5.30 ± 0.11
东矿(East ore)	3.28 ± 0.16	3.20 ± 0.08
西矿(West ore)	2.13 ± 0.32	2.40 ± 0.14

注(Notes): $n=5$
1) 原冶金部标准样品 (Standard reference of metallurgy ministry)

3.2 精密度实验

向矿石样品中加入 $1.00\sim5.00\text{ }\mu\text{g}$ 铀的标准溶液,按 1.3 节方法测定铀的质量分数,测定结果列入表 2。

表 2 精密度实验结果
Table 2 Results of precision experiments

$m(\text{U})_{\text{add}}/\mu\text{g}$	$10^4w(\text{U})_{\text{mes}}/\%$	$R/\%$
1.00	4.26 ± 0.12	101.43 ± 2.82
2.00	5.21 ± 0.08	100.19 ± 1.53
3.00	6.25 ± 0.20	100.81 ± 3.20
4.00	7.10 ± 0.31	98.61 ± 4.37
5.00	8.13 ± 0.18	99.15 ± 2.21

注(Note): $n=5$

4 结 论

该方法将沉淀分离与微色谱柱富集 2 步操作联合使用,成功地将矿石中大量的铁、稀土等基体元素与铀分离,既达到了分离的效果,又实现了痕量铀的富集,富集倍数达 1 000,极大的提高了方法的检测限和灵敏度。由于预先将基体元素分

离,使得共存离子的允许含量增大,特别适用于铁矿石中痕量铀的测定。

参考文献:

[1] 孙嘉彦,殷有林. 铀钍矿石的化学分析[M]. 北京: 原子能出版社,1984: 53-55.
[2] 赵长有. 白云鄂博的钍与铀(一)[J]. 稀土信息, 2006, (7): 12-15.
[3] 陈文浚,王云龙,傅仕碧. 铀(VI)和铁(III)在盐酸-有机溶剂混合介质和阴离子交换树脂间的交换行为及其分离[J]. 核化学与放射化学,1989, 11(3): 136-141.
[4] Choppin G R. Actinide Speciation in Aquatic Systems[J]. Mar Chem, 2006, 99: 83-92.
[5] Krawczyk-Bärsch E, Arnold T, Reuther H, et al. Formation of Secondary Fe-Oxyhydroxide Phases During the Dissolution of Chlorite-Effects on Uranium Sorption [J]. Appl Geochem, 2004, 19(9): 1 403-1 412.
[6] 樊耀亭,马英歌,童张法,等. 水合氧化铁对痕量铀的吸附行为[J]. 环境化学,2001, 20(5): 470-476.
[7] Wang Y, Salvage K. Immobilization of Uranium in the Presence of FeO(s): Model Development and Simulation of Contrasting Experimental Conditions [J]. Appl Geochem, 2005, 20(7): 1 268-1 283.
[8] Bruno J, Pablo J D, Duro L, et al. Experimental Study and Modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ Surface Precipitation/Coprecipitation Equilibria [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(20): 4 113-4 123.
[9] 曹小红,宋金茹,刘云海. 几种中性磷类萃淋树脂吸附铀的性能比较和机理研究[J]. 华东地质学院报, 2001, 24(1): 52-57.
[10] 龚治湘,宋金茹. P350 微孔快速色谱柱分离富集铀的性能研究[J]. 高等学校化学报,1994, 15(8): 1 128-1 131.