

4. 对比 $1/2 J_{最大}$ 法和 $4/5 J_{最大}$ 法所求得的矿层厚度 (表 4) 后, 不难看出, 饱和层厚度随矿石密度的改变而改变. 对于密度为 2.7 克/厘米^3 的矿层, 当厚度大于 50 厘米时即可采用 $1/2 J_{最大}$ 法解释 γ 测井曲线; 而对于密度为 1.3 克/厘米^3 的矿层, 当厚度为 60 厘米时, 用 $1/2 J_{最大}$ 法与 $4/5 J_{最大}$ 法所求得的矿层厚度的相对误差仍为 10%. 因此, 为了确保 γ 测井工作的质量, 解释 γ 测井曲线时必须选择恰当的解释方法.

表 4

$H_{4/5}$ 用 $4/5 J_{最大}$ 法求得	$H_{1/2}$ 用 $1/2 J_{最大}$ 法求得		$\delta\%$ 相对误差	
	$\rho = 2.7 \text{ 克/厘米}^3$	$\rho = 1.3 \text{ 克/厘米}^3$	$\rho = 2.7 \text{ 克/厘米}^3$	$\rho = 1.3 \text{ 克/厘米}^3$
10.0	22.0	20.5	120	165
20.0	28.0	33.0	14	61
30.0	34.5	39.0	75	30
40.0	44.0	48.0	10	20
50.0	53.0	55.0	6	12
60.0		66.0		10

参 考 文 献

- [1] γ 测井规程, 苏联地质部, 1957 年版.
 [2] В. Е. Алексеев 主编, Радиометрические методы поисков и разведки урановых руд, Госгеолтехиздат, 1957 年.
 [3] В. И. Бааратов, Справочник по радиометрии, Госгеолтехиздат, 1957.

(编辑部收稿日期 1962 年 3 月 10 日)

对亚铁-磷酸-钒酸盐容量法测定矿石中铀的验证试验

杨振周 曹春芳

目前对矿石和一些其它材料中铀的测定, 应用最广和最主要的方法要算容量法. 铀的容量法主要是利用它的氧化还原反应. 苏联科学家斯罗科姆斯基指出, 在硫酸溶液中, V^{+5}/V^{+4} 电位随着酸浓度增高而急剧增长^[1], 这就发展了铀的氧化还原滴定法. 已经在实际生产中广泛应用的有磷酸盐-钒酸盐容量法, 即伏尔科夫法^[1], 就是在这个基础上发展起来的. 这个方法虽然有较高的灵敏度和适应范围广的优点, 但是它需要先将铀还原成四价以沉淀分离, 因此使操作时间较长, 并在还原过程中有害气体会跑出, 这会影响分析工作者的健康. 近年来, 国内外从事这项工作的科学研究工作者, 都企图改用还原剂, 来提高速度和消除有害因素, 并取得了一些进展, 如用二氯化铬和三价钒还原等^[2], 但适应范围都不如伏尔科夫法广. 也有些科学工作者企图直接滴定六价铀, 或者采用 EDTA 直接络合滴定, 这些都引起了大家的重视.

1959 年苏联科学工作者萨哈洛夫, 提出了在磷酸介质中用亚铁还原六价铀成四价状态, 再用硝酸或溴水氧化过量的还原剂, 然后用钒酸铵滴定四价铀^[3], 这是一个快速的方法, 现在已得到广泛的应用. 我们对其原操作手续中用硝酸氧化过量的亚铁进行了部分试验. 在此作一简单介绍, 希望从事这项工作的同志们指正和批评.

1. 矿石的分解試驗

因为薩哈洛夫法是在磷酸介質中进行測定的, 所以我們就作了用磷酸溶矿的試驗。根据文献上的介紹^[4], 磷酸对各种矿物岩石的溶解性能是很強的。自然界存在的各种矿石, 除了少数几种, 如石墨、硫黄、錫石、石英、蛋白石、鋯英石、黄玉、綠柱石、辰砂、輝鉬矿等不溶外, 其它百分之九十以上的矿石都能用磷酸分解, 所以, 对含鈾矿石是否能用磷酸完全分解就沒有做較多試驗, 只是对矿石分解的温度、時間进行了一些摸索, 以便掌握操作方法。我們选择了含鈾螢石、鉍鉬鈦酸盐、含鈾砂岩、含鈾石灰岩、含鈾花崗岩、鉍鈾云母、硅鈣鈾矿、瀝青鈾矿、黄铁矿等, 进行了一些試驗, 并对伏尔科夫法測定的結果和用三酸混合溶矿測定的結果进行了比較(表1)。从所作試驗来看, 矿石中的鈾很容易被磷酸溶解, 有的煮沸1—2分鐘即可得到滿意

表1 溶矿試驗結果的比較

編 号	三酸溶矿測得結果	П. A. 伏尔科夫法測得結果	磷酸溶矿測得結果
1	0.032%	0.032%	0.029%
2	0.027%	0.027%	0.027%
3	0.022%	0.022%	0.023%

的結果, 即使最难溶解的也只需加熱8—10分鐘。但溶矿的時間不宜过长, 時間长了不但不会使結果变好, 反而会使磷酸脱水形成焦磷酸盐而沉淀, 致使得不到正确的結果, 因此, 必須严格控制溶矿的時間和温度。由試驗得知, 温度保持在150—200℃范围内, 煮沸5—10分鐘为最好。如温度低, 時間稍长一点影响不大; 若温度高, 就絕對不能延长煮沸時間, 这是应用磷酸溶矿的關鍵。

2. 酸度試驗(指以硝酸氧化过量的亚鉄)

由于鈾的氧化还原电位随着酸浓度的改变而有所差异, 因此必須对氧化还原时的酸度进行适当的选择和控制。我們取不同的酸度, 加入已知量的鈾进行了試驗。关于酸度的計算, 我們是以在还原后滴定前加了20毫升尿素之后的总体積的酸度計算的。其試驗結果列于表2。

由試驗結果可以看出, 当鈾含量在5—50毫克左右时, 酸度由20—50%都可以得到准确的結果; 当鈾含量在0.5毫克左右时, 酸度在15—35%可以得到准确的結果; 当鈾含量在0.05毫克左右时, 酸度只有在20—30%时方能得到准确的結果。从整个情况来看, 酸度低于20%时, 除对0.05毫克鈾測得結果偏高外, 所有其它結果都偏低; 酸度为25%时, 对鈾含量为0.05毫克者結果开始偏低; 对鈾含量为0.5毫克者, 酸度高于30%时, 結果开始偏低。因此, 我們选择酸度为20—25%, 在此酸度范围内有較高的准确度和較广的測定范围。

3. 干扰元素的試驗

在干扰元素試驗中, 我們首先考虑了钒、鉍、砷等变价元素的試驗, 此外对其它与鈾矿共生的元素也进行了試驗。今将钒、鉍、砷等元素的試驗結果列于表3。

由試驗結果看出, 鉍在2.5毫克以內可以得到准确的結果, 其中以在1毫克以內的为最好; 钒在10毫克以內可以得到准确的結果, 其中以在3毫克以內的为最好; 砷沒有影响。从理論上来讲, 在这种情况下用亚鉄还原鈾时, 钒是由五价还原到三价, 鉍是由六价还原到五价, 砷是由五价还原到三价; 而在用硝酸氧化过量的亚鉄时, 钒由三价氧化到四价, 鉍由五价氧化到

表2 酸度試驗結果

100 毫升中含比重 1.7 的磷酸毫升数	加入鈾的 毫克数	測得鈾的 毫克数	加入鈾的 毫克数	測得鈾的 毫克数	加入鈾的 毫克数	測得鈾的 毫克数	加入鈾的 毫克数	測得鈾的 毫克数
10	56.90	42.85	5.00	1.75	0.50	0.405	0.05	0.078
	56.90	32.20	5.00	2.70	0.50	0.35	0.05	0.096
15	56.90	53.93	5.00	4.75	0.50	0.48	0.05	0.078
	56.90	53.10	5.00	4.95	0.50	0.48	0.05	0.072
20	56.90	57.22	5.00	5.03	0.50	0.49	0.05	0.060
	56.90	56.90	5.00	5.00	0.50	0.50	0.05	0.051
25	56.90	57.30	5.00	5.00	0.50	0.49	0.05	0.048
	56.90	57.20	5.00	5.03	0.50	0.49	0.05	0.051
30	56.90	57.20	5.00	5.00	0.50	0.48	0.05	0.045
	56.90	57.40	5.00	5.08	0.50	0.48	0.05	0.045
35	56.90	57.40	5.00	5.07	0.50	0.47	0.05	0.033
	56.90	57.60	5.00	5.00	0.50	0.46	0.05	0.024
40	56.90	57.50	5.00	5.08	0.50	0.44	0.05	0.018
	56.90	57.80	5.00	5.00	0.50	0.44	0.05	0.018
45	56.90	57.45	5.00	4.98	0.50	0.38	0.05	0.018
	56.90	57.80	5.00	5.15	0.50	0.36	0.05	—
50	56.90	57.30	5.00	4.94	0.50	0.35	0.05	—
	56.90	57.90	5.00	5.17	0.50	—	0.05	—

表3 干扰元素試驗結果

加入鈾的毫克数	加入鈾的毫克数	測得鈾的毫克数	加入鉍的毫克数	測得鈾的毫克数	加入砷的毫克数	測得鈾的毫克数
5.0	0.5	5.00	0.5	4.97	1.00	4.96
5.0	0.5	4.97	0.5	4.93	1.00	4.96
5.0	1.0	5.00	1.0	4.91	2.00	4.96
5.0	1.0	4.98	1.0	4.95	2.00	4.97
5.0	1.5	4.92	1.5	4.87	3.00	4.97
5.0	1.5	4.94	1.5	4.87	3.00	4.96
5.0	2.0	4.84	2.0	4.90	5.00	4.94
5.0	2.0	4.94	2.0	4.83	5.00	4.95
5.0	2.5	4.90	2.5	4.80	10.00	4.97
5.0	2.5	4.88	2.5	4.80	10.00	4.95
5.0	3.0	5.00	3.0	4.71	15.00	4.97
5.0	3.0	4.85	3.0	4.72	15.00	4.97
5.0	4.0	4.98	4.0	4.65	20.00	4.96
5.0	4.0	4.71	4.0	4.64	20.00	4.96
5.0	5.0	4.93	5.0	4.27	30.00	4.95
5.0	5.0	4.77	5.0	4.30	30.00	4.96
5.0	10.0	4.88	10.0	3.72	40.00	4.98
5.0	10.0	4.60	10.0	3.79	40.00	4.98
5.0	20.0	3.80	20.0	1.45		

六价, 砷由三价氧化到五价, 应该象砷一样没有影响, 然而, 在我们的试验中, 当钒超过 3 毫克、钼超过 2 毫克时测定结果偏低¹⁾, 因此, 矿石中钒、钼的量超过允许量时, 需在分离后再进行测定。对于上述的影响, 究竟是在用亚铁还原时的条件(如酸度、温度等)没有掌握好, 还是在用硝酸氧化过量的亚铁时条件没有摸索到的问题, 我们还没有进行更多的工作, 只有依据现在试验的条件, 提出这个问题。

对于其它的元素, 尤其是可能与铀矿伴生的元素也进行了初步的试验, 如铜、铈、锡、硒、锆、铀、铅、汞等等, 根据初步试验的结果, 这些元素在此方法里没有干扰。

4. 准确度的试验

我们用不同量的纯铀溶液, 分别进行了重复多次的测量, 其测量结果列于表 4。

表 4 准确度的试验

测量次数	加入铀量(毫克)	测得量(毫克)	加入铀量(毫克)	测得量(毫克)	加入铀量(毫克)	测得量(毫克)
1	50.555	50.600	2.50	2.50	0.05	0.054
2	50.555	50.700	2.50	2.53	0.05	0.048
3	50.555	50.80	2.50	2.50	0.05	0.048
4	50.555	50.70	2.50	2.50	0.05	0.048
5	50.555	50.60	2.50	2.53	0.05	0.048
6	50.555	50.80	2.50	2.53	0.05	0.051
7	50.555	50.80	2.50	2.55	0.05	0.051
8	50.555	50.80	2.50	2.535	0.05	0.051
9	50.555	50.72	2.50	2.52	0.05	0.051
10	50.555	50.64	2.50	2.56	0.05	0.051
11	50.555	50.70	2.50	2.56	0.05	0.048
12	50.555	50.80	2.50	2.50	0.05	0.048
13	50.555	51.00	2.50	2.53	0.05	0.048
14	50.555	50.70	2.50	2.53	0.05	0.048
15	50.555	50.48	2.50	2.53	0.05	0.048
16	50.555	51.40	2.50	2.565	0.05	0.048
17	50.555	50.90	2.50	2.55	0.05	0.048
18	50.555	51.30	2.50	2.57	0.05	0.042
19	50.555	51.20	2.50	2.50	0.05	0.047
20	50.555	51.20	2.50	2.555	0.05	0.047
21	50.555	51.30	2.50	2.53	0.05	0.048
平均	50.555	50.86	2.50	2.532	0.05	0.049

从试验数据来看, 对含铀量较高者, 最好的情况为 50.60, 出现的最大偏高为 51.40, 最大偏低为 50.48, 多数都为 50.80, 整个平均数为 50.86, 平均相对误差为 $\pm 0.63\%$ 。对含量较低者其平均相对误差为 $\pm 1.25\%$ 。对 0.05 毫克铀的情况, 有微偏低的现象, 平均相对误差为 $\pm 5.0\%$ 。这样的误差, 在矿石分析中是可以允许的。

5. 根据试验拟订的操作手續

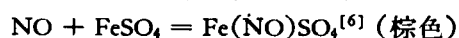
(1) 方法原理

矿石中的铀用磷酸分解后, 在加热的条件下, 用莫尔盐将六价铀还原成四价^[2,5]。过量的

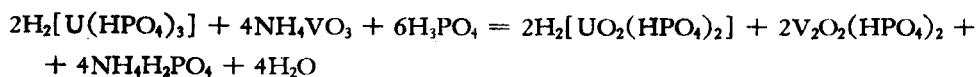
1) 此结果是用硝酸氧化时温度为 17—19°C 的情况, 如果温度低到 14°C 以下, 影响就大为降低。

亚铁离子及被还原的砷、钼、钒,再用硝酸氧化到高价状态(钒只氧化到四价),而四价钍与磷酸形成稳定的络合物,不被硝酸氧化,过量的硝酸用尿素联结以消除其影响,用苯基邻氨基苯甲酸作指示剂,以钒酸铵标准溶液滴定之。

其反应如下:



用硝酸氧化时,就以此棕色消失为指示。



(2) 试剂

- 1) 磷酸: 比重 1.7.
- 2) 硝酸: 比重 1.4.
- 3) 10% 莫尔盐溶液: 称 10 克莫尔盐,溶于 100 毫升 0.5 N 硫酸溶液中。
- 4) 10% 尿素溶液: 称取 10 克尿素溶于 100 毫升水中。
- 5) 0.2% 苯基邻氨基苯甲酸溶液: 称取 0.2 克苯基邻氨基苯甲酸溶于 100 毫升 0.2% 的碳酸钠溶液中。
- 6) 0.1 N 高锰酸钾溶液: 称 3.16 克高锰酸钾溶于 1000 毫升水中。
- 7) 钒酸铵标准溶液: 在本标准溶液中含有 4—5 N 的硫酸。一般可配制 0.0168 N, 0.0042 N, 0.00252 N 的钒酸铵溶液。

(3) 操作手续

准确称取 0.2000—1.0000 克试样¹⁾,置于 250 毫升锥形烧瓶中,用少许水润湿后,加入 20 毫升浓磷酸,在电炉上加热煮沸 5—10 分钟,取下,冷却至 80—90°C,加入 40 毫升水,充分摇匀后,逐滴加入 0.1 N 高锰酸钾,并不断摇动,直至呈现玫瑰红色不消失为止。放于电炉上加热至近沸,如这时颜色退了,再加一两滴高锰酸钾。取下,加入 5—10 毫升 10% 莫尔盐溶液(由钍含量而定),摇匀,再放于电炉上加热煮沸,然后取下,放置流水中冷却至 20°C 以下²⁾。在剧烈的摇动下滴加硝酸以氧化过量的亚铁,直至加到呈现的棕色突然消失为止。随后立即向溶

1) 矿石中钍的含量不同,其称量和应用钒酸铵标准液的浓度也应有所不同,其选择可参考下表:

矿石中钍的含量 (%)	钒酸铵溶液浓度 (N)	称样重量 (克)
0.001—0.01	0.0983	5
0.01—0.1	0.2948	3
0.1—0.25	0.2948	1
0.1—0.25	0.4914	2
0.25—0.50	0.4914	1
0.5—1	0.9827	1
1—5	1.9654	1
5—25	4.9136	0.5
25—50	4.9136	0.25
50—80	9.8272	0.3

2) 温度愈低愈好,最高不能超过 20°C,因为温度高钒的干扰就会增大。

液中加入 20 毫升 10% 的尿素溶液，剧烈搖动后，于冷水中放置 5—6 分钟，加 4 滴苯基邻氨基苯甲酸指示剂，用标准钒酸铵溶液滴定至呈现微玫瑰紅色为止。

(4) 計算

$$U\% = \frac{TV}{G} \times 100$$

式中， T 为 1 毫升钒酸铵溶液相当于鈾的克数； V 为滴定用去钒酸铵溶液的毫升数； G 为称取試样的重量(克)。

6. 結 論

按照上面的操作手續，我們对不同地区将近 200 个样品进行了分析。这些样品大致是瀝青鈾矿、硅鈣鈾矿、磷酸盐、含鈾螢石、铀钼酸盐、铀钼钨酸盐、黄铁矿、煤等等，还有一些不知其性质的。分析結果与伏尔科夫法頗为接近，其平均相对誤差为 $\pm 0.81\%$ 。測定范围由十万分之几到百分之几。对含量万分之几以上者，相对誤差不超过 $\pm 5\%$ ；就是对含鈾量在十万分之几者，相对誤差也不超过 $\pm 10\%$ 。此方法的优点是，操作简单、容易掌握，适用于大批生产，在操作过程中不产生有害气体，是一个快速的分析方法。

参 考 文 献

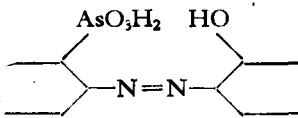
- [1] И. Н. 巴列依, 苏联代表团在第一次国际和平利用原子能會議上的报告, 化学部分。
- [2] В. К. Марков, Уран методы его определения, стр. 147. Атомиздат, 1960.
- [3] В. К. Марков, Уран методы его определения, стр., 163.
- [4] 郭承基、鍾志成, 磷酸在岩矿分析及矿物鑑定上的应用(科学出版社, 1958年)。
- [5] Celment J. Rodden, Analytical Chemistry of the Manhamm project, U. S. Atomic Energy Commission, 1950.
- [6] 苏勉曾編譯, 系統无机化学. 商务印书館出版, 1953年5月。
- [7] А. Е. 齐齐巴宾, 有机化学基本原理(邢其毅等譯). 高等教育出版社出版, 1957年12月。

(編輯部收稿日期 1962年2月21日)

偶氮胂 I 比色法測定鈇

胡国振 徐作馥

矿石中的鈇很少采用重量法測定，这个方法測定鈇不但很费时，并且需要繁复的分离手續。因此，当用于大宗样品的分析时，会受到一定的限制。本文仅叙述用偶氮胂 I 比色法測定矿石中的鈇。

根据文献記載，曾发现具有某些原子团  的化合物，对于測定鈇、鈇、希土、鋳、鉍以及一系列其他元素^[1,2]來說，在实用分析上有很大的价值。目前，偶氮胂 I 已获得了广泛的应用，如用来比色測定鈇^[2]、鈇^[3]、希土^[4,5]、鋳^[6,7]、钒^[8]、鉍^[9,10]、錳^[11,12]、鋁^[13]、鈣^[14]和其他元素。

1947年庫茲涅佐夫(В. И. Кузнецов)^[15]利用偶氮胂 I 在中性介質中形成紫色絡合物进行比色。

1958年泽伊科夫斯基(Ф. В. Зайковскии)和格尔哈尔德特(Л. И. Герхардт)^[16]提出，