

海洋沉积物中微量铀、钍、稀土的 离子交换分离与测定

吴明清 谢小风

(中国科学院地球化学研究所) (华东地质学院分析系)

提要 本文采用国产大孔径的阴、阳离子交换树脂系统地研究了微量铀、钍、稀土的离子交换分离条件,在此基础上拟定了经一次溶样离子交换法分离,然后用偶氮胂III光度法连续测定海洋沉积物中微量铀、钍、稀土的分析方法。经国内地球化学标准参考样的检验和应用用于实际样品分析,证明本法具有准确度高、重现性好、经济和简便易行等特点。

测定海洋沉积物中铀、钍、稀土等微量元素的丰度,对研究海洋沉积环境和探讨沉积物的物质来源等海洋地球化学问题有着重要的意义。但是,由于海洋沉积物成份复杂,铀、钍含量很低,尤其是铀一般均在2ppm以下,目前尚未有一个简便完善的、准确测定其含量的分析方法。本文介绍一种经一次溶样,采用国产大孔径的阴、阳离子交换树脂联合进行分离,然后用偶氮胂III光度法连续测定海洋沉积物中微量铀、钍、稀土(总量)的分析方法。本法经过国内地球化学标准参考样的检验并应用于冲绳海槽沉积物的分析,结果令人满意。

一、试剂与仪器

(1) 树脂 763型大孔径阴离子交换树脂(上海树脂厂生产); 743型大孔径阳离子交换树脂(浙江杭州争光化工厂生产)。

(2) 交换柱 用25ml酸式滴定管安装于铁架台上待用。

(3) 树脂的处理与装柱 将763型和743型两种离子交换树脂分别放在烘箱中烘干(50℃烘4h),经筛筛取30—40目,分别置于两个大烧杯中,用水漂洗悬浮物,用自来水浸渍

24h,再用乙醇浸泡4h,除去醇溶物。然后用2倍于树脂体积的4mol/L盐酸浸泡4h,并间隔搅拌数次,最后用去离子水洗至溶液为pH > 4。

装柱时,先在交换柱下端垫好少量聚乙烯纤维,然后用倾泻法装柱,763型阴树脂装柱高度约10cm,743型阳树脂装柱高度约12cm。先用20ml 4mol/L盐酸将763型阴树脂淋洗平衡,然后用30ml 0.4mol/L盐酸淋洗杂质,最后用20ml 4mol/L盐酸平衡备用。先用20ml 2mol/L盐酸平衡743型阳树脂,然后再用30ml 7%硫酸和100ml 6mol/L盐酸分别淋洗杂质,继而用15ml 20%氯化铵转型,用15ml去离子水淋洗过量的氯化铵,再用20ml草酸铵(2%)洗柱,最后用2mol/L盐酸平衡备用。

(4) 铀标准溶液 2μg 金属U/ml。

(5) 钍标准溶液 2μg 金属Th/ml。

(6) 稀土标准溶液 10μg ΣREE 金属/ml (按La:Ce:Nd:Gd:Y:Yb=1.5:4:1.5:1.2:1.6:0.2比例¹⁾配制)。

1) 此混合稀土的配比系根据Haskin等(1968)沉积物的平均稀土配分值计算而得。

(7) 0.05% 偶氮胂 III 水溶液; 40% 酒石酸溶液; 2% 草酸铵溶液; 20% 氯化铵溶液; 1% 甲酸溶液; 0.01mol/L EGTA 溶液。

(8) 其余试剂均用优级纯。

(9) 仪器 721 型分光光度计(上海分析仪器厂)。

二、实验方法

将含一定标准铀、钍、稀土量的上柱液(4mol/L 盐酸介质),流经用 4 mol/L 盐酸平衡好的阴离子交换柱,以每 min 12—15 滴的流速进行交换。溶液流完后用 30 ml 4mol/L 盐酸洗柱,将前 15ml 收集起来与流出液合并,将后 15ml 弃去。用 25ml 0.4mol/L 盐酸淋洗阴树脂柱解析铀,将铀解析液盛接于 25ml 烧杯中,置电炉上蒸干,用 1ml 0.5 mol/L 盐酸提取后,转入 10ml 比色管中,加 0.8ml 40% 酒石酸、1ml 1% 抗坏血酸、1ml 0.05% 偶氮胂 III,用去离子水稀至刻度,摇匀。以试剂空白作参比,用 2cm 比色槽于 721 型分光光度计上 650nm 处,测量其光密度,并按相同条件绘制标准工作曲线。

将以上从阴离子交换柱上盛接的流出液,用去离子水稀释一倍,加到预先用 2mol/L 盐酸平衡好的阳离子交换柱上,仍按每 min 12—15 滴的流速进行交换。先用 50 ml 2mol/L 盐酸淋洗杂质,再用 25ml 7% 硫酸淋洗除去锆,然后用 100ml 6mol/L 盐酸解析稀土,用 100ml 量瓶盛接解析液。待稀土解析完毕后,先用 15ml 20% 氯化铵上柱转型,用去离子水洗去过量氯化铵,最后用 15ml 2% 草酸铵洗脱钍,将解析液盛接于 25ml 比色管中。

在盛接稀土的 100ml 量瓶中,吸取 10ml 含稀土的试液放于 25ml 烧杯中,置电炉上蒸干,加几滴王水重复蒸干,用 5ml 0.5mol/L 盐酸提取后转入 25ml 比色管中,加 1 滴对硝基酚作指示剂,用 3% 氨水调至黄色,再用 2% 盐酸调至黄色恰退。加入 0.5 ml 0.01mol/L EGTA、1ml 1% 抗坏血酸和 2ml 0.05% 偶氮胂 III,用

1% 甲酸稀至刻度,摇匀。以试剂空白作参比,用 2cm 比色槽在 721 型分光光度计上波长为 670nm 处测量其光密度,按相同条件绘制标准工作曲线。

在盛接解析钍的 25ml 比色管中,加入 6ml 浓盐酸、1ml 1% 抗坏血酸、1ml 0.05% 偶氮胂 III,用去离子水稀至刻度,摇匀。以试剂空白作参比,用 2cm 比色槽,在 721 型分光光度计上 660nm 处测量其光密度,按相同条件绘制标准工作曲线。

三、条件试验

1. 上柱酸度试验

由于铀(VI)在阴离子树脂上随盐酸浓度的升高而吸附能力增强^[1],而钍(IV)、稀土(III)在低酸度上均被阳离子树脂强烈吸附^[2],因而,我们在针对同时含铀、钍、稀土的同一份试液进行上柱液的酸度试验时,尽可能提高阴离子交换柱的酸度而降低阳离子交换柱的酸度,力求使铀和钍、稀土分别在阴、阳离子交换树脂上能够被定量吸附。为此,特将阴、阳离子交换柱分别用 1—6mol/L 和 1—4mol/L 盐酸平衡备用,然后在一系列含 10 μ g 铀的标准溶液中分别加入 20ml 相应浓度的盐酸,上阴离子交换柱,而在一系列含 10 μ g 钍和 50 μ g 稀土的标准溶液中分别加入 20ml 相应浓度的盐酸,上阳离子交换柱。按上述的实验方法测定铀、钍及稀土的回收,结果示于图 1。由图可见,铀在 3.5—6mol/L 盐酸介质中能被阴离子树脂定量吸附,钍在 1—4mol/L 盐酸介质中被阳离子树脂定量吸附,稀土在 1—2.5 mol/L 盐酸介质中被阳树脂定量吸附。考虑到有利于铀、钍、稀土的联合离子交换分离,我们决定采用 4mol/L 盐酸为铀的上柱酸度,2mol/L 盐酸为钍和稀土的上柱酸度。

2. 洗脱剂浓度试验

据文献记载^[3],吸附在阴离子树脂上的铀能被低浓度的盐酸洗脱,吸附在阳离子树脂上的稀土和钍可分别被高浓度的盐酸和草酸铵溶

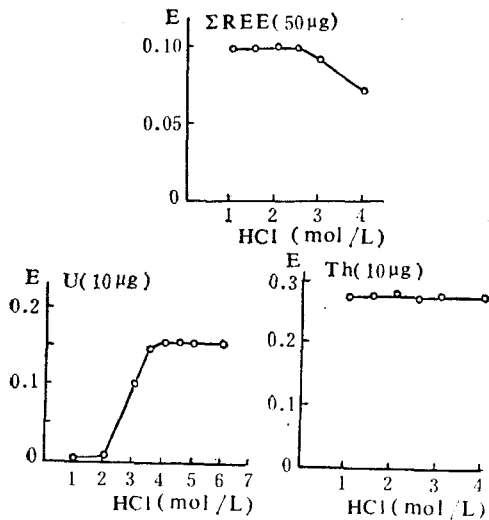


图1 铀、钍、稀土的上柱液酸度曲线
Fig. 1 The acidity curve of medium solution containing U, Th, Σ REE

液洗脱。按上述实验方法,在阴离子交换柱上加入 $10\mu\text{g}$ 铀,在阳离子交换柱上加入 $10\mu\text{g}$ 钍和 $100\mu\text{g}$ 稀土,然后分别用 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 和 0.8mol/l 盐酸洗脱铀;用 2—7mol/l 盐酸洗脱稀土;用 1—4% 草酸铵洗脱钍。试验结果表明(见图 2):铀能被 0.3—0.5mol/l 盐酸定量洗脱;稀土能被 6—7mol/l

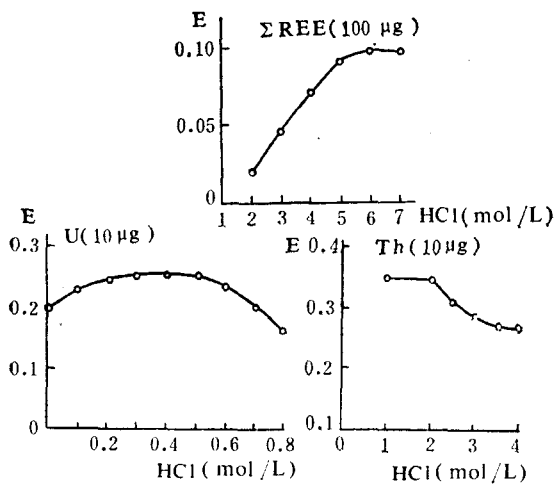


图2 铀、钍、稀土的洗脱剂浓度曲线
Fig. 2 The concentration curve of the solution eluted U, Th, Σ REE

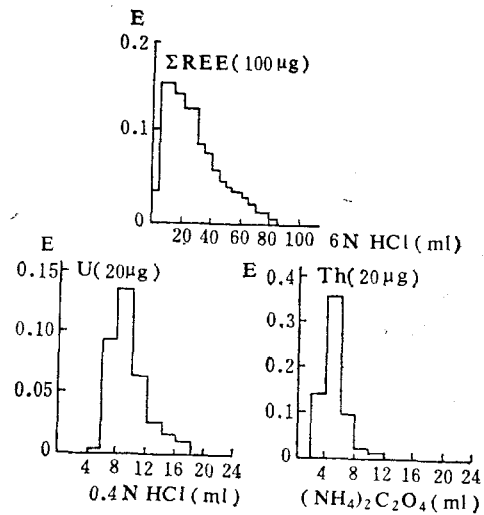


图3 铀、钍、稀土的淋洗曲线
Fig. 3 The elution curve of U, Th, Σ REE

盐酸定量洗脱;钍能被 1—2% 草酸铵定量洗脱。我们选择 0.4mol/l 盐酸洗脱铀、6mol/l 盐酸洗脱稀土、2% 草酸铵洗脱钍。

3. 洗脱剂体积试验

在分别用 4mol/l 和 2mol/l 盐酸平衡好的阴、阳离子交换柱上,分别加入 $20\mu\text{g}$ 铀和 $100\mu\text{g}$ 稀土、 $10\mu\text{g}$ 钍,然后按上述实验方法绘制淋洗曲线(见图 3)。由图可见,18ml 0.4mol/l 盐酸、85ml 6mol/l 盐酸和 12ml 2% 草酸铵均可完全分别定量地洗脱铀、稀土和钍。为保险起见,我们选择 25ml 0.4mol/l 盐酸、100ml 6mol/l 盐酸、15ml 2% 草酸铵来分别洗脱铀、稀土和钍。

4. 上柱液体积试验

按照上述实验方法,在阴、阳离子交换柱上分别加入 $4\mu\text{g}$ 铀和 $100\mu\text{g}$ 稀土、 $8\mu\text{g}$ 钍,将阴离子和阳离子交换柱的上柱液体积分别控制在:10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80ml 和 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150ml 上。实验结果表明(见图 4);铀的上柱液体积从 10—80ml 都能被阴离子交换树脂定量吸附;钍从 10—150ml 被阳离子树脂吸附;稀土在上柱液体积大于 70ml 时回收偏低。因此,我们控制稀土和钍的上柱体

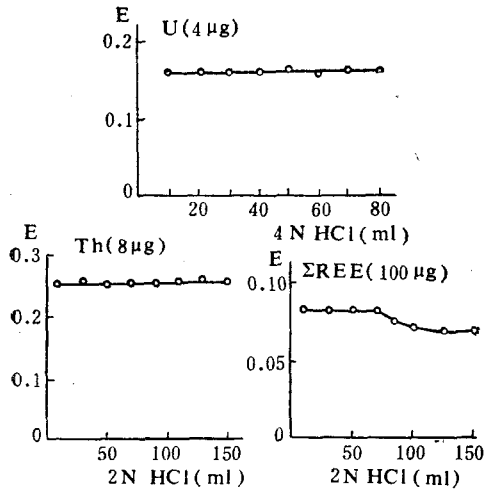


图 4 铀、钍、稀土的上柱液体积试验
Fig. 4 The volume test of medium solution containing U, Th, Σ REE

积在 50ml 左右。

5. 淋洗分离杂质试验

由于绝大多数阳离子,如钒(V)、钛(IV)、锆(IV)、钍(IV)、稀土(III)、钙(II)、镁(II)、锰(II)、铝(III)等在中等浓度的盐酸介质中均不被阴离子交换树脂吸附,因此可能主要在阳离子交换柱上出现干扰。考虑到在海洋沉积物中,主要的干扰离子有:铁(III)、铝(III)、钙(II)、镁(II)、锰(II)、钍(IV)等,尤其铁(III)、铝(III)、锰(II)、钙(II)、镁(II)的量还是比较大的。因此针对这几种主要干扰离子做了杂质元素的淋洗分离试验。

配制由 50mgFe₂O₃、20mgCaO、20mgMgO、30mgAl₂O₃、10mgMnO 组成的混合干扰试液(2 mol/L 盐酸介质),将此混合试液通过预先用 2 mol/L 盐酸平衡好的阳离子交换柱,先用 100 ml 2 mol/L 盐酸淋洗(将流出液弃去),然后

表 1 先淋洗 100ml 以后几种主要干扰元素的残留量 (μg)

Tab. 1 Residue contents of some interfere ions after eluting 100ml(μg)

加入形式 淋洗体积(ml)	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
5.00	1.25	13.58	0.10	0.40	2.30
5.00	1.20	10.15	0.06	0.33	2.00
5.00	1.20	9.33	0.04	0.40	1.50
5.00	1.13	10.45	0.06	0.30	1.20
5.00	1.15	3.55		0.40	1.00
5.00	0.90	1.90		0.25	0.70

用 30ml 2mol/L 盐酸分 6 次淋洗,分别盛接于 6 支 10ml 的比色管中,用原子吸收法或化学法测定各个干扰元素的残留量,结果列于表 1。表 1 表明,用 130ml 2mol/L 盐酸溶液淋洗杂质,完全可以把阳离子交换树脂柱上吸附的大部分干扰离子分离除去,为此我们选择用 130 ml 2 mol/L 盐酸来淋洗阳离子交换柱上的杂质。

6. 人工合成样及标准回收试验

(1) 标准回收试验 分别在数根阴离子交换柱上加入不同量的铀、钍和稀土混合标准溶液,把上柱液的酸度控制在 4mol/L 盐酸上,体积控制在 20ml 上,流出液用去离子水稀释一倍

表 2 铀、钍、稀土的标准回收结果

Tab. 2 Recovery of standard solution containing U, Th, Σ REE

加入量 (μg)			测得量 (μg)			回收率(%)		
U	Th	ΣREE	U	Th	ΣREE	U	Th	ΣREE
2.00	2.00	20.0	2.06	2.02	18.8	103.0	101.0	94.0
2.00	2.00	20.0	2.02	1.94	22.0	101.0	97.0	110.0
4.00	4.00	40.0	4.10	4.10	39.0	102.5	102.5	97.5
4.00	4.00	40.0	3.95	3.80	38.0	99.0	95.0	95.0
6.00	6.00	60.0	6.05	6.12	60.2	101.0	102.0	100.3
6.00	6.00	60.0	6.06	5.80	63.0	101.0	97.0	105.0
8.00	8.00	80.0	7.90	8.20	76.0	98.7	102.5	95.0
8.00	8.00	80.0	7.60	7.76	79.0	95.0	97.0	99.0
10.00	10.00	100.0	9.70	9.70	102.0	97.0	97.0	102.0

表3 人工合成样中铀、钍、稀土的测定结果

Tab. 3 Measurements of U, Th, Σ REE in synthetical samples

Fe ₂ O ₃ (mg)	CaO (mg)	MgO (mg)	Al ₂ O ₃ (mg)	MnO (μ g)	TiO ₂ (μ g)	加入量 (μ g)			测得值 (μ g)		
						U	Th	Σ REE	U	Th	Σ REE
25	15	10	50	500	50	2.00	4.00	50.00	2.02	4.10	53.00
25	15	10	50	500	50	2.00	4.00	50.00	1.97	4.00	48.00
50	30	22	100	1000	100	4.00	10.00	100.00	3.90	9.60	103.00
50	30	20	100	1000	100	4.00	10.00	100.00	3.92	9.80	104.00
50	30	20	100	1000	100	4.00	10.00	100.00	3.96	10.60	102.00

表4 GSD-2 标样中 U, Th, Σ REE 的测定结果及偏差Tab. 4 Measurement and deviation of U, Th, Σ REE in sample GSD-2

测定次数(n)	U(ppm)	Th(ppm)	Σ REE(ppm)
1	18.90	71.36	346
2	17.20	72.24	339
3	16.50	69.75	368
4	17.35	73.38	346
5	16.70	71.00	342
6	17.00	72.56	369
7	16.90	72.24	350
8	17.60	74.74	359
9	17.35	71.10	360
10	17.17	71.10	365
11	15.75	76.81	363
12	16.25	71.32	370
12次平均 \bar{x}	17.10	72.30	357
平均偏差d	0.58	1.38	9.58
标准偏差s	0.81	1.92	10.92
变动系数t(%)	4.7	2.6	3.1

后上阳离子交换柱, 采用经条件试验而获得的最佳工作条件, 按上述的实验方法进行离子交换分离和测定, 结果列于表2。由表2可知, 2—10 μ g 铀、2—10 μ g 钍、20—100 μ g 混合稀土均可定量回收。

(2) 人工合成样的回收试验 按照海洋沉积物的基本化学成份, 我们配制了若干份人工合成样, 按照上述实验方法及条件试验选定的最佳工作条件进行分离与测定, 结果列于表3。由表3可见, 在25mg Fe₂O₃, 15mgCaO, 10mg MgO, 50mgAl₂O₃, 500 μ gMnO, 50 μ g TiO 中加入2 μ g 铀、4 μ g 钍、50 μ g 稀土均能定量回收; 在

表5 国内地球化学水系沉积物参考样的 U, Th, Σ REE 测定结果 (ppm)Tab. 5 Analysis results of U, Th, Σ REE in GSD-2 and GSD-8 standard samples

样号		GSD-2	GSD-8
本法结果	U	17.10	2.80
	Th	72.30	13.35
	Σ REE	357.00	152.00
推荐值	U	15.50 \pm 2.30	3.10 \pm 0.30
	Th	66.60 \pm 7.60	13.30 \pm 0.70
	Σ REE		157*

* 由原稀土氧化物含量换算而得。

表6 冲绳海槽沉积物中铀、钍、稀土总量的分析结果 (ppm)

Tab. 6 Analysis results of U, Th, Σ REE of sediments in Okinawa Trough (ppm)

样品号	沉积物类型	称样量(g)	U	Th	Σ REE
z9-2	细沙	0.5000	2.01	16.00	322.00
z9-3	黑色稀泥	0.5000	1.95	12.30	168.00
z9-6	粉砂质泥	0.5000	1.90	7.50	88.00
z17-1	粗沙	0.5000	3.70	9.50	132.00
z17-4	泥	0.5000	1.10	4.00	166.00
z17-6	泥	0.5000	1.70	5.03	118.00
z17-7	泥	0.5000	1.00	5.00	92.00
z17-8	粗沙	1.0000	0.80	1.00	5.00
z16-1	中粗沙	0.5000	1.50	6.68	186.00
z16-2	细沙	0.5000	5.32	6.76	168.00
z16-3	泥	0.5000	3.46	6.30	150.00
z16-4	泥	0.5000	3.96	7.40	164.00
z16-5	泥	0.5000	1.00	4.96	126.00
z16-6	泥	0.5000	2.16	6.10	134.00
z14-2	细沙	0.5000	2.60	10.16	228.00
—	泥	0.5000	1.50	7.86	152.00

50mgFe₂O₃, 30mgCaO, 20mgMgO, 1mgMnO, 100μgTiO₂ 中加入 4μg 铀、10μg 钍、100μg 稀土亦能定量回收。

四、标准偏差及样品分析手续

1. 标准偏差

按样品分析手续对国内制定的水系沉积物标准参考样 GSD-2¹⁾ 进行了 12 次平行分析, 所得结果列于表 4。其中偏差及变动系数的计算公式为: 平均偏差 $d = (\sum |x - \bar{x}|) / n$ (n 为测定次数), 标准偏差

$$s = \sqrt{[\sum (x - \bar{x})^2] / (n - 1)},$$

变动系数 $f = 100 \cdot s / \bar{x}$ 。表 5 为两个标准参考样的推荐值与本法结果的对比。表 4、5 表明, 采用本法测定水系沉积物中的微量铀、钍及稀土总量, 其重现性较好, 且测定结果与推荐值基本相符, 说明方法可靠。

2. 样品分析手续

准确称取一定量试样(视样品中铀、钍的含量而定)于黄金皿中, 用少许蒸馏水润湿, 加 10ml 氢氟酸和 10 ml 硝酸、置电炉上加热溶解、蒸干。再加 2—3ml 高氯酸, 然后蒸发至白烟冒尽, 再加几滴浓盐酸蒸干。取下稍冷, 用 15ml 4 mol/L 盐酸温热提取, 转入 50ml 烧杯中, 上阴离子交换柱, 以下操作程序同实验方法。

冲绳海槽沉积物样品中微量铀、钍、稀土的测定结果列于表 6。从表 6 看出, 本法对于测定海洋沉积物是个较好的方法。采用本法获得冲绳海槽沉积物的铀、钍数据, 为研究该海区沉积物的物质来源提供了可靠信息, 结果比较满意。

主要参考文献

- [1] 丁俐俐, 1980. 理化检验(化学分册)。16(4): 11—12。
- [2] 武汉大学化学系等, 1981. 稀土元素分析化学(上册)。科学出版社, 第 138 页。
- [3] 储亮侪, 1983. 离子交换色谱在岩矿分析中的应用地质出版社, 41—79 页。

ION EXCHANGE SEPARATION AND DETERMINATION OF TRACE U, TH, ΣREE IN MARINE SEDIMENTS

Wu Mingqing

(Institute of Geochemistry, Academia sinica)

Xie Xiaofeng

(Geological College of the Eastern China)

Abstract

In this paper the connective ion-exchange separation of trace U, Th, ΣREE, with the macroreticular cation and anion resins made in China is studied, and a determination method of trace U, Th, ΣREE by spectrophotometry using arsenazo III after separation proposed. The test results show that this method has the advantages of speedy determination for accuracy of 1 ppm for U, 2ppm for Th, and 20ppm for ΣREE.

1) 地矿部地球化学标准参考样研究组: 8 个 GSD 地球化学水系沉积物标准参考样首批可用值, 1981 年 9 月(内部资料)。