

萃取色层分离 ICP/MS 测定 U_3O_8 中 Zr、Nb、Ta 和 Ru

李金英 苏玉兰 刘峻岭 赵立飞 张彦重 贾锦蕾
(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 本文叙述了 CL-TBP 萃取色层分离, ICP/MS 测定 U_3O_8 中痕量杂质元素 Zr、Nb、Ta 和 Ru 的方法。 U_3O_8 经硝酸及少许氢氟酸溶解后, 用 CL-TBP 萃淋树脂作固定相, 硝酸与草酸的混合酸作流动相, 进行萃取色层分离使被测杂质元素与铀基体分离, 杂质元素淋洗液用 ICP/MS 测定。 取样量为 0.5g 时, 杂质元素 Zr、Nb、Ta 和 Ru 的测定下限为 1×10^{-8} g/g, 方法的重加回收率在 93% - 112% 之间, 8 次平行取样测量结果的相对标准偏差小于 17%, 本方法应用于 U_3O_8 标准物质中 Zr、Nb、Ta 和 Ru 的测量, 测量结果与定值数据吻合较好。

关键词: 萃取色层分离 ICP/MS U_3O_8 Zr Nb Ta Ru

1 前言

铀是十分重要的核材料。八氧化三铀(U_3O_8)标准物质中有许多金属杂质元素需要定值, Zr、Nb、Ta 和 Ru 是其中需要定值的重要元素。

后处理工艺对铀产品中的杂质元素做了有效地分离和控制, 因此铀产品中杂质元素的含量均很低。 U_3O_8 中杂质元素的测量一般需采取必要的化学分离技术, 把基体元素铀分离掉并把杂质元素富集后进行测量。常用的化学分离方法有 BPHA^[1]法, 铜铁试剂^[2]法等。关景素^{[3][4]}等曾用 TBP 做萃取剂, 利用溶剂萃取法分离基体铀, ICP-AES 法测量铀产品中微量 Ta; 还用 CL-TBP 萃淋树脂萃取, HCl 作流动相分离铀基体, 用 ICP-AES 法测定铀产品中 Zr 等元素。

随着等离子体质谱技术(ICP/MS)的发展, Margo D. Palmieri^[5]曾采用 ICP/MS 技术测量了 U_3O_8 中 Zr、Al 等元素。同时分离 U_3O_8 中 Zr、Nb、Ta 和 Ru, ICP/MS 测量的方法未见报道。

本文旨在建立以 CL-TBP 萃淋树脂作固定相, 硝酸与草酸混合酸作流动相, 一次分离使 Zr、Nb、Ru 和 Ta 同时淋洗下来, 与基体铀分离, 用 ICP/MS 进行测量的方法。提高铀产品中杂质元素的分离水平, 适用于 U_3O_8 中杂质元素的 ICP/MS 测量, 并可将建立的分析方法应用于 U_3O_8 标准物质中杂质元素的准确定值。

2 实验部分

2.1 仪器设备和试剂

2.1.1 仪器: VG Plasmaquad 2⁺ ICP/MS 质谱仪, 英国 VG 公司制造, Fassel 型炬管, Gilson 多道蠕动泵。

2.1.2 仪器工作参数: 见表 1。

表 1 仪器工作参数

仪器参数	指 标	仪器参数	指 标
入射功率	1350W	反射功率	< 5W
冷却气流量	14L /m in	雾室恒温温度	10°C
载气流量	0.886L /m in	进样量	0.8m l/m in
辅助气流量	0.6L /m in	取样深度	线圈以上 10mm
数据采集方式	跳峰(Jump)	测量方式	脉冲/模拟
通道数/质量数	24	通道停留时间	脉冲 160 μ s 模拟 320 μ s
积分时间	30 秒		

2.2 试剂及色谱柱

2.2.1 试剂: 去离子水、MOS 纯 HNO₃ 和优级纯草酸。

2.2.2 色谱柱: $\varnothing$ 7mm $\times$ 19cm, 上部设有储液槽, 内部填充 CL-TBP 萃淋树脂, TBP 含量 60%, 75-120 目(核工业化工冶金研究院生产)。树脂床高度 14cm, 流速为 0.5m l/m in, 使用前用 5.5mol/L 硝酸平衡, 使用后用 30~40m l 水解吸柱上吸附的铀。

2.3 标准溶液

国家标准试剂, 见表 2。由标准试剂配制成混合标准系列: 0、1、5、10、30、100、200、300、1000ng/m l, 2mol/L HNO₃, 以 100ng/m l In 作内标, 低浓度元素的检测为脉冲方式, 高浓度元素的检测为模拟方式。

表 2 国家级标准试剂

元素	含量	元素	含量
Zr	1m g/m l	Ta	100 μ g/m l
Nb	100 μ g/m l	Ru	100 μ g/m l

2.3 实验过程

准确称取 U₃O₈ 样品 500.0m g 于石英烧杯中, 以少量水湿润, 加入 4m l 亚沸浓硝酸及少许氢氟酸, 于电炉上加热溶解。待样品溶解完全后, 蒸至近干, 加入 1m l 5mol/L HNO₃ 溶解。将处理好的样品上柱, 用硝酸与草酸的混合酸淋洗, 弃去第 1m l, 从第 2m l 取到第 13m l, 杂质元素淋洗液收集在烧杯中, 蒸至近干, 转移到 5m l 容量瓶中, 加 In 溶液至

100ng/ml, 稀释至刻度。用 ICP/MS 在选定的工作条件下测量。计算机输出样品中待测元素的浓度。

3 结果与讨论

3.1 试样的溶解:

灼烧过的 U_3O_8 中 Zr、Nb、Ta 和 Ru 具有很高的化学稳定性, 特别是 Zr 和 Ta 在无机酸中难溶, 但在 F^- 离子存在下能以含氟配合物的形式进入溶液中。因此, 溶样过程必须加入 HF 溶液。但是 HF 的量不能加得太多, 否则会由于对进样系统的腐蚀而影响方法的加入回收。

3.2 分离条件的选择:

待测 U_3O_8 样品中杂质元素含量很低, 由于仪器采样锥孔径的限制, 不能承受有大量不溶物和盐分较大的溶液(一般低于 2mg/ml)。工作中采用 CL - TBP 萃淋树脂为固定相, 硝酸与草酸混合酸为流动相的萃取色层分离流程, 观察了杂质元素与基体铀的分离过程, 杂质元素的淋洗曲线: 在 500mg U_3O_8 样品中加入杂质元素 Zr、Nb、Ta 和 Ru 各 50 μ g, 按分离步骤上柱分离, 每 1ml 收集 1 份淋洗液, 稀释到 10ml, 于 ICP/MS 仪器上测量, 绘制出淋洗曲线, 如图 1。图中可以看出, 在淋洗的前 12ml 以内基体铀与杂质元素分离较好, 树脂柱没有铀的穿透而杂质元素也没有拖尾现象。为保证待测元素没有损失, 收集淋洗液至第 13ml。

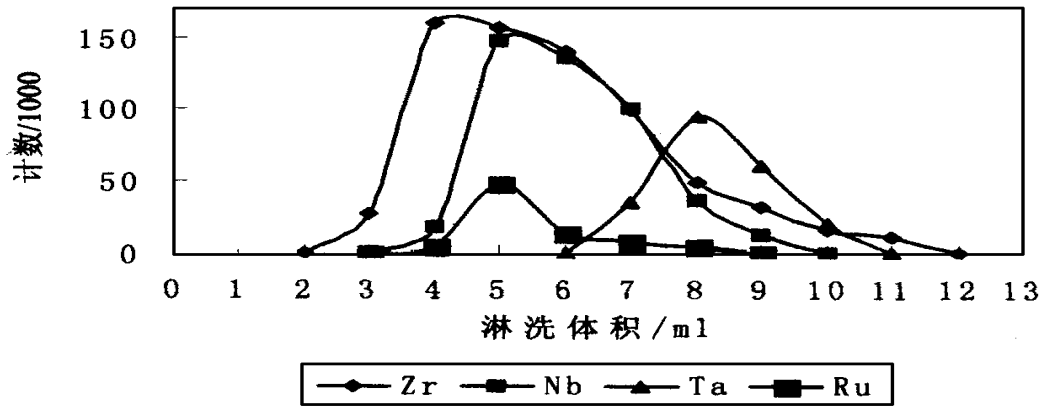


图 1 淋洗曲线

3.3 被测元素质量数的选择

ICP/MS 测量过程中,“多原子离子”或“加合物离子”等会对元素测量产生干扰, 这是因为在等离子体源中 Ar、H、O 占有一定的比例, 在对被测元素原子电离过程中, 输入的能量会使被测原子与等离子体源中的 Ar、H、O 或酸中 N、S、Cl 等相互结合, 形成多原子离子或加合物离子等。为了避免这些干扰的存在, 需选择合适的质量数。本工作中选择的待测元素质量数列于表 3。

表 3 被测元素的质量数及其同位素丰度

元素	质量数	丰度%	元素	质量数	丰度%
Zr	90	51.45	Nb	93	100
Ru	101	17.0	Ta	181	99.99

3.4 内标的选择

待测样品中 In 的浓度很低, ¹¹⁵In (丰度为 95.7%) 处于质量范围的中间位置, 且不受同量异位素的干扰, 是合适的内标。工作中测量了 In 作内标, 杂质元素含量变化时 In 的信号变化情况, 测量结果列于表 4。

表 4 内标元素 In 的信号变化

混合标准溶液浓度 /ng/ml	0	1	5	10
In 信号强度 100ng/ml	1037270	1070590	1085420	1118230
混合标准溶液浓度 /ng/ml	30	100	300	实际样品
In 的信号强度 100ng/ml	1131600	1173440	1165300	946454

从表 4 中可以看出, 被测元素浓度的变化, 对 100ng/ml 的 In 的信号有影响, 实际样品虽经分离去除了基体, 但体系仍很复杂, 对样品的传输有抑制效应。被测元素浓度为零时和实际样品中 In 强度比, 变化范围不大于±15%, 因此 In 可以有效地校正待测元素信号的波动。

3.5 方法的加入回收实验

工作中对所建立的方法进行了加入回收实验, 加入量与测量结果列于表 5, 可见方法的加入回收率在 93% - 112%。

表 5 方法回收率

被测元素	加入量	测量值	方法回收率%
Ru	1.5μg	1.402μg	93
Ta	1.5μg	1.550μg	103
Zr	1.5μg	1.690μg	112
Nb	1.5μg	1.477μg	98

3.6 样品测量

利用研究建立的测量方法对国营 272 厂和化冶院研制的 U₃O₈ 标准物质进行了 8 次平行取样测量, 结果列于表 6, 方法的测量精密度优于 17%。本方法参加了该标准物质的

定值, 测量的结果与定值数据吻合较好。

表 6 U_3O_8 标准物质中杂质元素平等测量结果

被测元素	八次测量值								平均值	RSD %
Ta	0.67	0.67	0.72	0.73	0.60	0.71	0.91	0.98	0.75	17
Nb	0.81	0.80	0.86	0.79	1.03	0.76	0.73	0.74	0.81	12
Ru	0.11	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.14	0.12	8.3
Zr	3.72	3.80	3.93	3.87	4.06	3.77	3.90	3.66	3.84	3.4

4 结论

本工作建立了 CL - TBP 萃淋树脂作为固定相, 硝酸与草酸的混合酸为流动相, 对 U_3O_8 中的杂质元素 Zr、Nb、Ta 和 Ru 进行了萃取色层分离, 以 ICP/MS 方法测量了 U_3O_8 中微量 Zr、Nb、Ta 和 Ru 含量的方法。方法的重加回收率为 93- 112%, 8 次平行取样获得的测量方法精密度好于 17%。取样量为 0.5g U_3O_8 时, Zr、Nb、Ta、和 Ru 的方法测定下限为 1×10^{-8} g/g。本方法简便、准确、可靠, 经必要的前处理, 可以应用于其它铀化合物中 Zr、Nb、Ta 和 Ru 的分析测量。

本方法应用于 U_3O_8 标准物质中 Zr、Nb、Ta 和 Ru 的定值测量, 提供的数据与定值结果吻合较好。

参 考 文 献

1 1986 Annual Book of ASTM Standards Sec 12, Vol 12, 01, C761- 83, Sec 117- 123
2 1986 Annual Book of ASTM Standards Sec 12, Vol 12, 01, C761- 83, Sec 124- 130
3 关景素等 原子能科学技术, 1991, 25, 6, 1- 7
4 关景素等 原子能科学技术, 1985, 2, 230- 233
5 Margo D Palmieri Anal Chim Acta, 1986, 184, 187- 196

Determination of Zr, Nb, Ta and Ru in Uranium Oxide by ICP/MS with Chromatography

Li Jinying, Su Yulan, Liu Junling, Zhao L ifei, Zhang Yanzhong, Jia Jinlei
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Received 1999-01-22

Abstract

The method of determination of Zr, Nb, Ta and Ru in uranium oxide by ICP/MS with chromatography has been developed in this work. The uranium oxide sample was dissolved with HNO_3 and a little HF . The matrix uranium was separated by a chromatographic process when the CL - TBP was used as a fixed phase and the mixture of HNO_3 and oxalic acid as eluent. The Zr, Nb, Ta and Ru were determined by ICP/MS. The detection limits of Zr, Nb, TA and Ru are less than 10^{-8} g/g. Recoveries of the method are between 93% - 103% and precisions of the method for 8 samplings are less than 17%. The method developed in this work is useful for the quantitative analysis of Zr, Nb, Ta and Ru in the reference substance of U_3O_8 , and the results for those elements are in agreement with the certified values.

Key Words: extracting chromatography, ICP/MS, U_3O_8 , Zr Nb Ta Ru