

萃取色层分离 ICP/MS 测定 U_3O_8 中痕量杂质元素

李金英 苏玉兰 刘峻岭 赵立飞 张彦重

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

[摘要] 本文叙述了结合 CL-TBP 萃取色层分离, 运用 ICP/MS 测定 U_3O_8 中痕量杂质元素 B、Ti、Cd、V、Cr、Zn、Mo、Sb、W、Bi 的方法。 U_3O_8 经硝酸溶解后, 采用 CL-TBP 萃淋树脂作固定相, 5.5 mol/L 硝酸作流动相的萃取色层法使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 0.5 g 时, 各杂质元素的测定下限为 1×10^{-8} g/g。方法的重加回收率在 88%—116% 之间, 相对标准偏差小于 14%。

关键词: 萃取色层分离 ICP/MS U_3O_8 杂质元素

1 前言

铀是十分重要的核材料, 为了使核裂变反应能够持续进行, 要求铀中杂质元素的含量尽可能低, 以降低平均有效中子吸收截面。在铀的生产工艺中已对其中的杂质做了有效的控制。但需要对铀中杂质元素的含量进行准确的测定。铀中杂质元素的测定方法很多, 如发射光谱分析^[1], 原子吸收光谱分析^[2], 分光光度法^[3], 火花源质谱分析等^[4]。

等离子体质谱(ICP/MS)技术是 80 年代发展起来的新的分析测试技术, 它以独特的接口技术将感耦等离子体的高温电离特性与四极质谱计的灵敏快速的优点相结合, 提供了较低的检出限和较宽的线性动态范围, 且谱线简单, 干扰少, 分析速度快。目前在很多领域都得到了广泛的应用^[5]。MARGO D. PALMIERI 等采用液-液萃取分离铀基体, ICP/MS 测铀中微量杂质元素^[6]。我国 ICP/MS 技术在核领域的应用刚起步, 萃取色层分离 ICP/MS 测定 U_3O_8 中杂质元素的文章还未见报道。

本工作旨在通过研究铀基体中的杂质元素的萃取色层分离条件和 ICP/MS 仪器的测量条件, 建立 TBP 萃取色层—ICP/MS 测量 U_3O_8 中杂质元素的方法, 应用于 U_3O_8 和其它铀基体中杂质元素的准确测量。

1 实验部分

1.1 仪器设备

1.1.1 仪器: VG Plasma quad I plus ICP-MS 质谱仪, Fassel 型炬管, Gilson 多道蠕动泵。

1998-06-08 收

1.1.2 工作参数:见表1。

表1 仪器工作参数

仪器参数	选择的指标	仪器参数	选择的指标
入射功率	1350W	反射功率	<5W
冷却气流量	14L/min	辅助气流量	0.6 L/min
载气流量	0.886L/min	进样量	0.5ml/min
雾室恒温温度	10℃	取样深度	线圈以上10mm
数据采集方式	跳峰	测量方式	脉冲/模拟
通道数/质量数	24	通道停留时间	脉冲160μs
积分时间	30s		模拟320μs

1.2 试剂

1.2.1 色层柱的准备

1.2.1.1 石英色层柱:内径7mm,长19cm,上部有一储液槽,下部用聚四氟乙烯丝填充。

1.2.1.2 离子交换树脂:CL-TBP萃淋树脂,TBP60%,75—120目(核工业化工冶金研究院生产)。

1.2.1.3 色层柱预处理:湿法装柱,树脂高度14cm,流速为0.5ml/min。使用前用5.5mol/L硝酸平衡,使用后用30~40ml水解吸柱上吸附的铀。

1.2.2 标准溶液

国家级标准试剂,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、1000 ng/ml,2mol/L HNO₃,以100 ng/ml In作内标,低浓度元素的检测方式为脉冲,高浓度元素的检测方式为模拟。

表2 国家级标准试剂

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Cd	1mg/ml	Sb	100μg/ml	Mo	100μg/ml
B	100μg/ml	Ti	100μg/ml	Zn	100μg/ml
In	100μg/ml	Cr	100μg/ml	Bi	100μg/ml
V	100μg/ml				

1.2.3 实验过程

准确称取 500mg 八氧化三铀样品,于石英烧杯中,以少量水湿润,加入 4ml 亚沸浓硝酸,于电炉上加热溶解。待样品溶解完全后,蒸至近干,加 1ml 5mol/L HNO₃,将处理好的样品上柱分离,弃去第 1ml,从第 2ml 取到第 11ml,杂质元素淋洗液收集在烧杯中,蒸至近干,转移到 5ml 容量瓶中,加 100ng/ml 的 In 溶液,衡释至刻度。用 ICP/MS 在选定的工作条件下进行测定。计算机输出样品中待测元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 分离条件的选择

待测的 U₃O₈ 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固体的溶液(一般低于 2mg/ml)。工作中采用 CL-TBP 萃淋树脂为固定相,5.5mol/L HNO₃ 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 U₃O₈ 样品中加入杂质元素 B、Ti、V、Cr、Zn、Sb、Mo、Cd、W、Bi 各 50μg,按分析步骤处理,每 1ml 取 1 份,稀释到 10ml,于仪器上测量,绘制出淋洗曲线,如图 1。实验中可以看出,在淋洗的前 9ml 以内基体铀与杂质元素分离较好,没有铀的穿透而杂质元素也没有拖尾。为保证分离的完全,淋洗液收集至第 11ml。

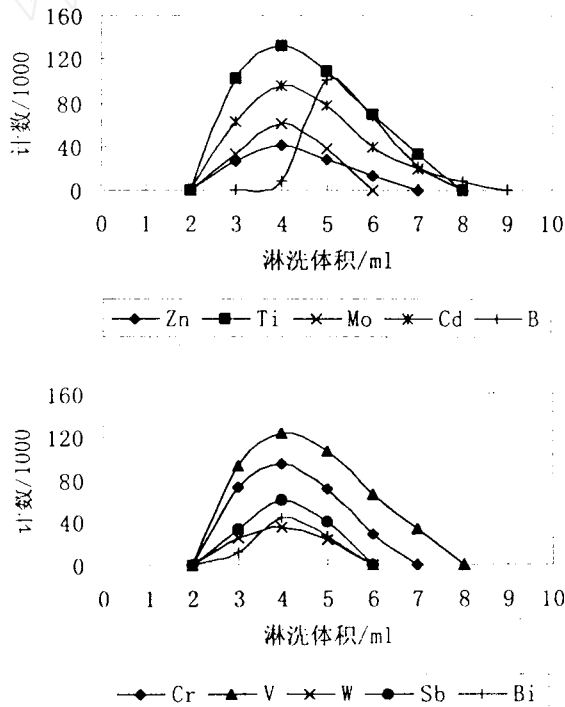


图 1 淋洗曲线

2.2 质量校正

质谱分析中,测量的同位素的质量数可能会漂移。通过测量已知成分的标准对质量控制系统进行校正。见图 2。

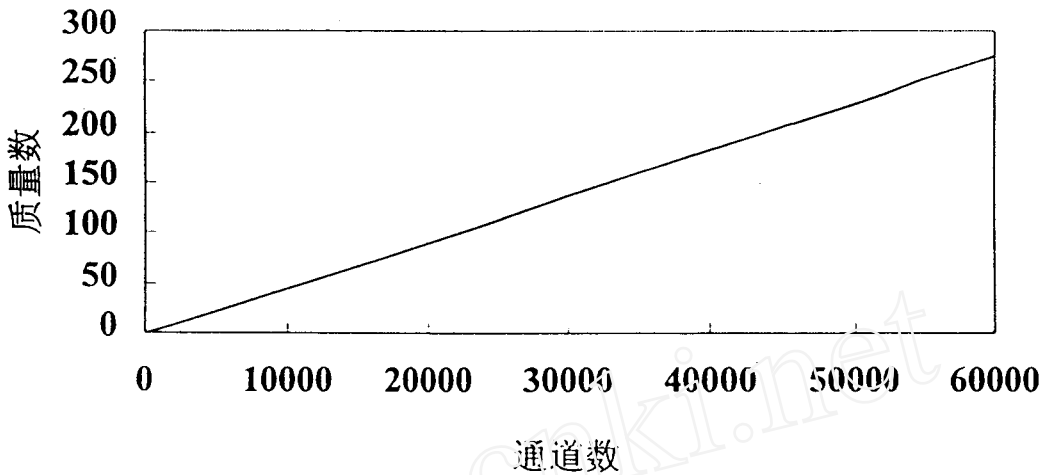


图2 质量校正曲线

2.3 被测元素质量数的选择

ICP/MS中“多原子”或“加合物”离子对元素测量干扰较大,这是因为等离子体中Ar,H,O占的比例较大,它们相互结合也可以与样品或酸中N,S,Cl等元素相互结合,对待测元素产生干扰。如³⁵ClO对⁵¹V⁺就产生严重的双原子氧化物干扰,而HNO₃介质就不存在这种干扰,因此实验中以HNO₃作为介质。

同量异位素产生的是另外一种干扰,如:⁹⁶MO⁺受ArFe⁺、Zr⁺和Ru⁺的干扰,选择其它的质量数可以避免这种干扰。选择的待测元素质量数如表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%	元素	质量数	丰度%
B	11	81.02	Ti	48	73.8	V	51	99.75
Cr	52	83.9	Zn	64	48.6	W	182	26.3
Bi	209	100	Mo	95	15.92	Sb	121	57.3
Cd	111	12.75						

2.4 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。工作中测量了内标元素的变化情况,见表4。

表 4 内标元素测量信号的变化

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

元素的传输效率随体系的变化有所差异,实际样品虽经分离去除了基体,但体系仍很复杂,对待测元素有抑制效应。从表 3 看出,In 测量信号随体系的变化而变化的,但与 0 号 In 强度比其变化范围不大于±15%,因此 In 可以校正待测元素信号的波动。

2.5 样品的测量

用本方法对国营二七二厂研制的 U_3O_8 样品进行了定值测定和加入回收实验,结果列于表 5。

表 5 八氧化三铀样品测定结果(单位:微克/克)

元素	八次测量值								平均值	RSD%	回收率%
B	0.86	0.81	0.76	0.82	1.08	1.08	0.84	0.80	0.88	14	91
Cr	8.59	8.53	8.52	8.36	8.94	8.67	9.00	8.63	8.65	2	97
Zn	2.95	2.66	2.74	2.66	2.94	2.92	2.82	2.87	2.82	4	109
Sb	0.33	0.34	0.33	0.35	0.37	0.37	0.37	0.40	0.36	7	97
Cd	0.064	0.072	0.064	0.068	0.066	0.066	0.067	0.064	0.066	4	96
Bi	1.17	1.09	1.10	1.20	1.10	1.12	1.15	1.21	1.14	4	108
Mo	1.28	1.29	1.24	1.30	1.32	1.35	1.35	1.34	1.31	3	100
V	3.75	3.70	3.73	3.80	3.86	3.91	3.94	3.71	3.80	2	116
Ti	0.79	0.78	0.75	0.75	0.80	0.82	0.87	0.79	0.79	5	88
W	3.79	3.87	4.15	3.92	3.93	4.39	4.38	3.99	4.05	6	107

2.6 方法验证

用本方法按测量过程对我国第一个八氧化三铀标准物质(GBW04205)的某些元素进行测定。其结果与标准值符合较好。见表6。

表6 GBW04205U₃O₈标准物质测定结果(单位:微克/克)

元素	Mo	Ti	Cr	V	W	Zn
标准值	29.1	7.7	6.5	1.5	1.5	1.7
测得值	29.5	6.8	6.6	1.8	1.6	1.8

3 结论

采用CL-TBP萃取色层分离,ICP/MS测定U₃O₈中微量B、Cr、Zn、Sb、Cd、Bi、W、Mo、Ti、V、等元素,重加回收88+116%,精密度在14%以内,当取样量为0.5g时各元素测定下限为 1×10^{-8} g/g。该方法简便可靠,经必要的前处理,本方法还可应用于其它铀化合物中杂质的分析。

参 考 文 献

- 1 关景素等.原子能科学技术,1991,25,6,8-14
- 2 陆惠宝等.原子能科学技术,1993,27,3,273
- 3 张光炎等编著.六氟化铀质量标准和分析方法,北京,原子能出版社,1996,182
- 4 李炳林等.原子能科学技术,1991,25,2,66-69
- 5 陈新坤编著.电感耦合等离子体光谱原理及其应用,天津,南开大学出版社,1987,405
- 6 MARGO D PALMIERI Anal Chim Acta,1986,184,187-196

Determination of Trace Impurity Elements in U_3O_8 by ICP/MS with Levextrel Resin Chromatography

Li Jinying, Su Yulan, Liu Junling, Zhao Lifei Zhang Yanzhong
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Received 1998-06-08

ABSTRACT

A method for the determination of B, Ti, Cd, V, Cr, Zn, Mo, Sb, W and Bi in U_3O_8 by ICP/MS with TBP Chromatography is reported. The sample is dissolved in the solution of HNO_3 and the uranium is separated by TBP levextrel resin chromatography. The trace elements retained in the aqueous phase are detected by ICP/MS. With a sample of 500mg, the detection limits for all above elements reach down to $0.01 \times 10^{-6} g/g$, the average recoveries are about 88~116% and the relative standard deviation is less than 14%.

Key Words: TBP levextrel resin chromatography, ICP/MS, U_3O_8 , Impurity elements