

文章编号 : 0253-9950 (2004) 04-0230-04

后处理工艺中铀的快速分析

张丽华, 郭魁生, 刘焕良, 吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:建立了用于 PUREX 流程中常量铀的快速分析方法。方法以磺基水杨酸为显色剂, 0.5 mol/L 三乙醇胺-0.1 mol/L 磺基水杨酸(体积比 2:3)为缓冲剂测定铀的含量。该方法适用于有机相和水相中常量铀的分析。取样量为 10 μ L 时, 水相中铀测定值的相对标准偏差 s_r 为 1.2%, 分析时间为 3 min; 有机相中铀测定值的 s_r 为 4.6%, 分析时间为 5 min。

关键词: 分光光度法; 铀; 磺基水杨酸

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

在后处理工艺流程控制中, 铀的分析点多, 分析频率高, 且浓度范围跨度大 ($10^{-5} \sim 10^2$ g/L), 既有水相样品, 也有有机相样品。因此建立快速、准确测定铀含量的方法是非常必要的。

目前关于铀分析方法的文章很多, 在铀含量为 5 g/L 以上的样品分析中, 有 γ 吸收法^[1]、X 射线荧光法^[2]、分光光度法^[3]。 γ 吸收法由于工作曲线斜率小及透射源的 γ 射线的统计涨落影响了方法的准确度。X 射线荧光法需要制作薄膜源, 测量也需要较长的时间, 无法实现快速分析。而普通的分光光度法^[3]在常量铀的测定中, 并没有体现出快速、简单的特点。

后处理工艺的复杂性、多样性和样品的高活度, 要求分析方法具有快速、自动化、远距离操作等特点。针对高浓度铀的分析, 本工作选用灵敏度不高、但选择性好的磺基水杨酸作显色剂, 采用便捷的取样器, 并在流动注射系统中进行样品的测定, 以实现快速、准确、半自动化分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

UV-4 型紫外-可见分光光度计, 英国 UNICAM 公司产品; pH S-3C 酸度计, 上海精密科学仪器有限公司产品; 流动注射分析系统示于图 1。

标准铀溶液: 用八氧化三铀 (GBW04201, 中国

核工业总公司兰州核燃料厂生产, 不确定度为 0.020%) 配制一系列不同浓度的溶液; 磺基水杨酸, 三乙醇胺, 氢氧化钠, 均为分析纯, 北京化工厂生产; 缓冲显色混合液: 0.5 mol/L 三乙醇胺-0.1 mol/L 磺基水杨酸(体积比 2:3); 显色剂: 0.1 mol/L 磺基水杨酸。

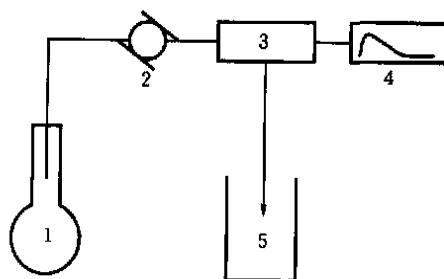


图 1 流动注射分析系统示意图

Fig. 1 Schematic chart of flow injection analysis of U

1——样品瓶 (Sample flask), 2——蠕动泵 (Creep pump),

3——UV-分光光度计 (UV-Spectrophotometer),

4——计算机 (Computer), 5——废液杯 (Waste cup)

1.2 实验方法

分析水相中铀含量时, 取缓冲显色混合液 5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入 10 μ L 样品, 用水稀释至刻度, 摇匀, 进行流动注射测定。

分析有机相中铀含量时, 取缓冲显色混合液 5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入 10 μ L 有机相样品

收稿日期: 2003-12-19; 修订日期: 2004-03-10

作者简介: 张丽华 (1971-), 女, 甘肃兰州人, 助理研究员, 分析化学专业。

和1 mL煤油,用水稀释至刻度,振荡1 min,静置2.5 min,将样品管直接插入水相,进行流动注射测定。

2 结果和讨论

2.1 水相中铀的测定

2.1.1 显色剂的选择 磺基水杨酸与铀的配合物的摩尔吸收系数 $\kappa^{[4]}$ 为 $2.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{mol}$,灵敏度较低,但其化学性质稳定,水溶性很好,显色速度快,不易吸附在流动管壁上,对流通池及流通管的清洗非常有利。实验证明,磺基水杨酸(0.1 mol/L)是本实验较为理想的显色剂。

2.1.2 显色酸度的选择 取一定量的标准铀溶液于10 mL容量瓶中,加入3 mL 0.1 mol/L磺基水杨酸,用1.0 mol/L NaOH调节溶液的酸度至不同的pH值,用水稀释到刻度,在波长370 nm处测定其吸光度,绘制酸度对吸光度影响的曲线并示于图2。从图2可知,酸度的变化对有色配合物的形成有较大的影响。在pH=6.5~8.0范围内,配合物的吸光度基本稳定。实验选用pH=7.0~7.5作为显色酸度范围。

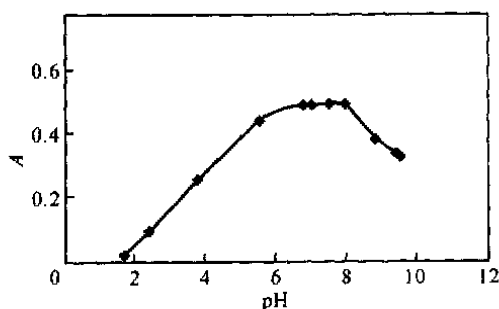


图2 酸度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of acidity on absorbance
 $\rho(\text{U}) = 50 \mu\text{g/mL}$

2.1.3 缓冲体系的选择及缓冲范围的测试 后处理工艺过程中铀的分析点复杂,样品的酸度范围跨度较大,因此需要选择一种缓冲容量大、缓冲能力强的缓冲体系。磺基水杨酸与三乙醇胺具有较好的缓冲能力且互溶性很好,配制在一起可以长期放置,从而不必多次添加试剂。实验对3种不同配比的缓冲体系进行比较并示于图3。从图3可看出,0.5 mol/L三乙醇胺-0.1 mol/L磺基水杨酸(体积比2:3)的缓冲效果最理想。

为了确定该体系对样品酸度的缓冲范围,实验对体系的缓冲能力进行了测试并示于图4。从

图4可见,当取样量为100 μL 时,该缓冲体系对样品酸度在0.1~3.0 mol/L HNO_3 范围内具有很好的缓冲能力。

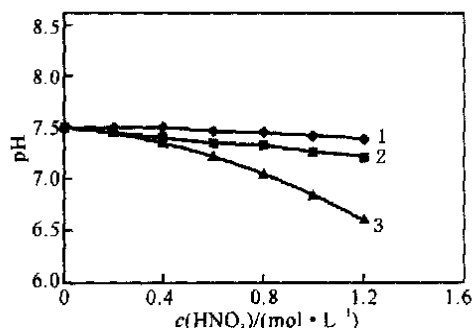


图3 缓冲体系的选择

Fig.3 Choice of the buffer solution

- 1—0.5 mol/L 三乙醇胺(Triethanolamine)-0.1 mol/L 磺基水杨酸(Sulfosalicylic acid) ($V:V=2:3$);
2—0.5 mol/L 三乙醇胺(Triethanolamine)-0.1 mol/L 磺基水杨酸(Sulfosalicylic acid) ($V:V=2.5:4$);
3—0.1 mol/L 三乙醇胺(Triethanolamine)-0.1 mol/L 磺基水杨酸(Sulfosalicylic acid) ($V:V=7:1$)

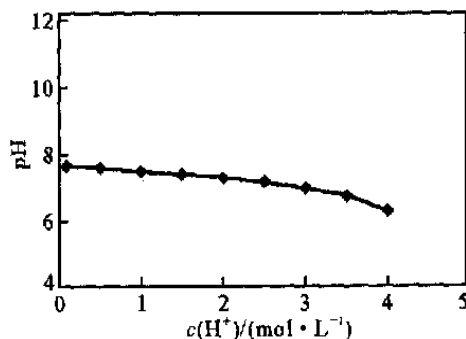


图4 缓冲体系对样品的缓冲性能

Fig.4 Capability of the buffer solution
 $\rho(\text{U}) = 50 \mu\text{g/mL}$

2.1.4 显色剂的用量 磺基水杨酸在本方法中既是显色剂,又与0.5 mol/L三乙醇胺组成缓冲体系。因此,它的用量既要保证配合物的生成又要具有较好的缓冲能力。实验表明,加入1~5 mL 0.1 mol/L磺基水杨酸,配合物的吸光度保持不变,说明显色剂的加入量足够。为了确保足够的缓冲能力,实验中采用3 mL 0.1 mol/L磺基水杨酸。

2.1.5 显色时间对吸光度的影响 显色平衡时间直接影响着配合物是否生成完全,为确定配合反应的平衡时间,绘制显色时间对吸光度的影响曲线并示于图5。由图5可见,配合物可以很快达到平衡,并在较长时间内保持恒定。

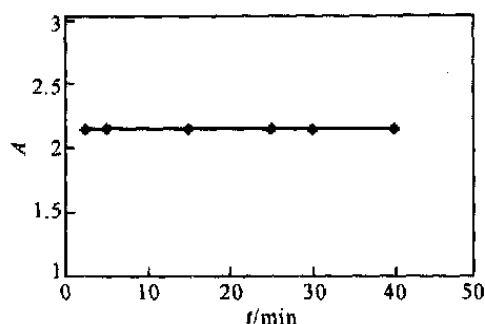


图 5 显色时间对吸光度的影响

Fig. 5 Effect of develop time on absorbance

 $\rho(\text{U}) = 0.2 \text{ mg/mL}$

2.1.6 共存离子的影响 据文献[5]报道,在常量铀的分析点中,当 U 的质量浓度为 $1 \sim 200 \text{ g/L}$ 时,共存杂质的相对含量为: $c(\text{HNO}_3) \geq 1 \text{ mol/L}$; $w(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}) \leq 0.05\%$; $a(\text{裂片产物}) \leq 1.85 \times 10^4 \text{ Bq/g}$; $m(\text{U})/m(\text{Pu}) = 1 \times 10^3$ 。

由此看出,共存杂质离子的含量比铀一般低 3 个数量级,不会干扰铀的测定。为准确测定杂质的干扰情况,实验测定了 Fe, Cr, Ni 的吸收谱图并示于图 6。从图 6 看出,Fe() 在 370 nm 处吸光度处于吸收峰的谷底。从上述数据可知,在铀含量为 2 mg 的样品中,杂质 Fe() 的量低于 1 μg 。从图 6 可知,1 mg Fe 与显色剂形成的配合物在 370 nm 处的吸光度为 0.428,1 μg Fe 的吸光度应约为 4.2×10^{-4} ,低于仪器的测定下限, $A \approx 0$,而 Cr() 和 Ni() 在此处基本无吸收。由此可见,杂质 Fe, Cr, Ni 不会干扰测定。

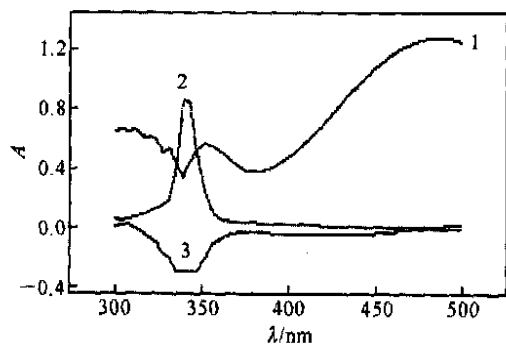


图 6 Fe(), Cr(), Ni() 配合物的吸收光谱

Fig. 6 Absorption curves of Fe(), Cr()

and Ni()

1——1 mg Fe(), 10 mL; 2——1 mg Cr(), 10 mL;

3——1 mg Ni(), 10 mL

2.1.7 吸收谱图及测定波长的选择 试剂空白和铀配合物的吸收谱图示于图 7。从图 7 看出,

空白试剂和铀配合物的最大吸收峰分别位于 290 nm 和 320 nm 处。配合物在 350 ~ 380 nm, 440 ~ 470 nm 处各有一吸收平台,空白试剂在这两处的吸光度基本为零。考虑到 Fe() 与显色剂形成的配合物的吸光度在 400 nm 处呈上升趋势,为降低 Fe 的干扰,降低试剂空白,实验选用 370 nm 作为测定波长,以增加工作曲线的线性范围。

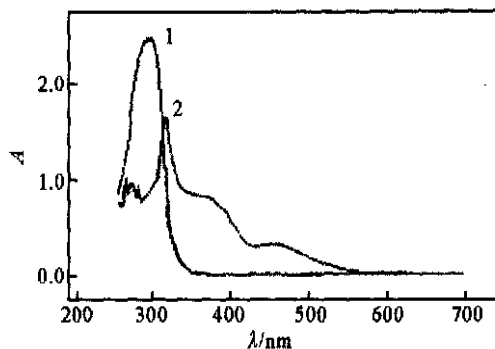


图 7 铀配合物和试剂空白的吸收光谱

Fig. 7 Absorption curves of uranium and reagent blank

 $\rho(\text{U}) = 0.2 \text{ mg/mL}$

1——试剂空白 (Reagent blank) (以水作参比)

(Water as reference),

2——铀配合物 (Complex compound of U) (以空白试剂作参比)

(Reagent blank as reference)

2.1.8 工作曲线和检测下限 取不同量的标准铀溶液,在选定的显色条件下显色,绘制工作曲线并示于图 8。

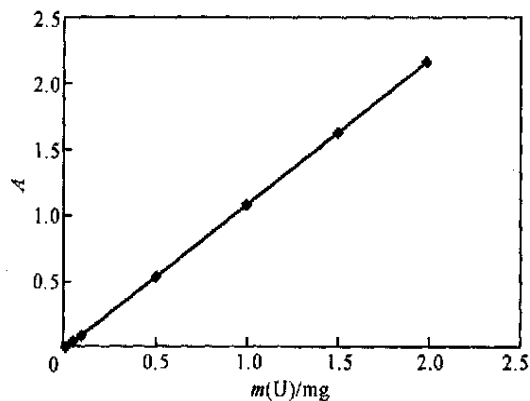


图 8 水相铀工作曲线

Fig. 8 Calibration curve for determination of uranium in aqueous phase

实验结果表明,取 10 μL 样品于 10 mL 容量瓶中显色,原始样品中铀质量浓度在 $5.0 \sim 200.0 \text{ g/L}$ 范围内符合比耳定律,其线性关系:

$$Y = 1.0769X + 0.0002,$$

$$R^2 = 0.9999.$$

检测下限为 1.0 g/L,方法的精密度为 1.2 %。

2.2 有机相中铀的测定

测定有机相中铀的含量,采用与水相中铀相同的测定条件。

2.2.1 静置时间的测定 取一定量标准铀溶液(30 %TBP/煤油),在选定的显色条件下,测试静置时间对吸光度的影响。结果表明,溶液放置 4 min 后,配合物的吸光度基本趋于稳定。

2.2.2 用煤油缩短静置时间 为了缩短静置时间,提高分析速度,可加入合适的稀释剂。实验采用煤油作稀释剂,加入 1 mL 煤油,2.5 min 后两相已经分层完全,吸光度趋于稳定。说明煤油的加入可以缩短静置时间,且对吸光度无影响。

2.2.3 工作曲线 取不同量的铀标准溶液(30 % TBP/煤油),在选定的显色条件下显色,绘制工作曲线并示于图 9。图 9 结果表明,取 10 μ L 样品于 10 mL 容量瓶中显色,原始样品中铀质量浓度在 5.0 ~ 100.0 g/L 范围内符合比耳定律,工作曲线的线性关系:

$$Y = 1.353X + 0.0269,$$

$$R = 0.997,$$

方法的精密度为 4.6 %。

测定有机相中铀的含量时,工作曲线的线性关系和方法的精密度与水相样品相比都有所下降。主要原因是有机相粘度大,取样过程中容易吸附在取样器的塑料管壁上,引入的误差较大。

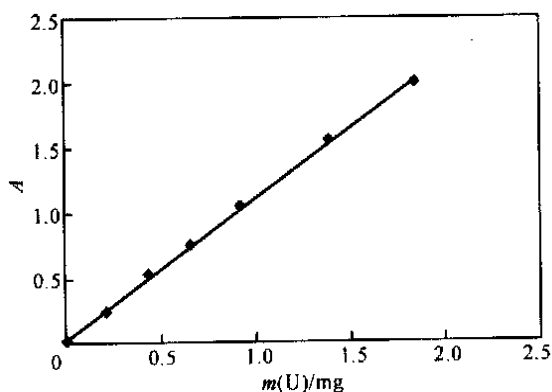


图 9 有机相铀工作曲线

Fig. 9 Calibration curve for determination of uranium in organic phase

10 μ L,一次取样即可直接稀释到测定范围,避免了多次稀释的过程,不仅提高了实验速度,而且减少了误差的引入,确保方法准确度。磺基水杨酸与三乙醇胺具有很好的互溶性,可同时配制,避免了多次添加试剂,简化了实验步骤。利用流动注射系统进行样品的传输测定,免去转移溶液,洗涤比色池等步骤,也大大提高了分析速度。

对有机相中铀的分析关键技术在于:把 U 快速转移到水相中。实验采用显色剂作反萃剂, $V_{(a)} V_{(o)} = 1000:1$ 。这样,反萃效率高,反萃速度快。为了缩短静置时间,向反萃体系中加入稀释剂煤油,这样可以省去离心分相步骤,直接将取样管插到水相,用流动注射系统测量。

采用磺基水杨酸既作显色剂,又作缓冲剂,在 Fe, Cr, Ni 等共存离子存在下,方法对铀测定无干扰,对于水相样品,取样量为 10 μ L,铀质量浓度在 5.0 ~ 200.0 g/L 范围内符合比耳定律,检测下限为 1.0 g/L,相对标准偏差为 1.2 %,分析时间为 3 min。对于有机相样品,取样量为 10 μ L,铀质量浓度在 5.0 ~ 100.0 g/L 范围内符合比耳定律,相对标准偏差为 4.6 %,测定周期 5 min。建立了一个简便、快速的分析后处理工艺中铀浓度的方法。

参考文献:

- [1] 董焱武,由文职,周其荣,等. 流线分析(1977 年流线分析会议资料选编) [M]. 北京:原子能出版社,1978. 147.
- [2] Kierzek J. Rapid Method of Uranium Determination in Solutions Based on X-ray Fluorescence and Absorption[J]. J Radioanal Chem,1975,24:73~84.
- [3] Havel J, Sommer L. Komplexe Des Uranyls Mit Phenolischen Liganden. Spektralphotometrische Uranbestimmung Mittels 5-Sulfosalicylsäure[J]. Collect Czech Chem Commun,1968,33:529~548.
- [4] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982. 152.
- [5] Горбуновой М С Ядерная——Основы Теории Применения[M]. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 235.

(下转第 238 页,Continued on page 238)

3 结 论

利用先进取样器可使准确取样量降低到

state adjustment and quantified by a large area grid ionization chamber alpha spectrometer. The recovery of chromatographic separation is standardized to be $(102 \pm 3.5) \%$ by triplicate reference runs. The total alpha activity is measured in a similar way, but without carbonization and chromatographic separation. In this case a correction for self-absorption has to be made. The self-absorption coefficient is obtained by comparison of $^{239},^{240}\text{Pu}$ activities measured with and without carbonization and chromatographic separation for the same sample. In addition a continuously decreasing alpha activity profile along the depth in a TBP/ kerosene container is observed.

Key words : TBP/ kerosene ; Pu ; large area grid ionization chamber-alpha spectrometry ; anion exchange method ; digestion ; total α

(上接第 233 页 ,Continued from page 233)

Rapid Determination Uranium in Reprocessing Process

ZHANG Li-hua , GUO Kui-sheng , LIU Huan-liang , WU Ji-zong

China Institute of Atomic Energy , P. O. Box 275(88) ,Beijing 102413 , China

Abstract : A method for rapid determination of amount of uranium in PUREX process streams is developed. Sulfosalicylic acid is used as developer , 0.5 mol/L triethanolamine-0.1 mol/L sulfosalicylic acid is used as buffer agent in the method. For determination of uranium in aqueous phase and organic phase , the work establishes different procedure of operation. For determination of uranium in aqueous phase , the precision is better than 1.2 % , the analysis needs 3 min. For determination of uranium in organic phase , the precision is 4.6 % , the analysis is completed within 5 min.

Key words : spectrophotometry ; uranium ; sulfosalicylic acid