

离子交换色谱流动注射分光光度法 测定乏燃料元件溶解液中的钷

郭魁生 吴继宗 吴佩丽 于学仁

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

为测定乏燃料元件溶解液中钷含量, 建立了一个新方法——离子交换色谱流动注射分光光度法。组装了一套仪器, 用小颗粒 Y-701 阴离子树脂, 自动进样, 流通池分光光度测量, 采用了合适的洗脱液, 获得了理想的钷峰。在 $\text{Pu}/\text{U} \approx 3 \times 10^{-3}$ 时, 测定约 $3 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的钷, 相对标准偏差小于 5%, 25min 可完成一次测量, 方法简单, 快速。

关键词 钷, 离子交换色谱, 流动注射, 分光光度。

一、引言

钷在乏燃料元件中的含量对于燃烧程度的计算, 核燃料衡算及后处理工艺都是不可缺少的重要数据。准确测定这种复杂体系中的钷是核燃料分析中的一个重要课题。前人在这方面做了大量工作。文献中常用的方法有: 库仑法、 α 计数法、分光光度法等。库仑法精密度高, 但取样量大, 毫克级的钷才能达到千分之几的精密度。 α 计数法是测定钷最灵敏的方法, 但钷的同位素丰度是随燃烧深度而变化的, 它必须与 α 能谱或质谱配合才能完成总钷量的计算。鉴于这些考虑, 有些人^[1-3]推荐用分光光度法。流动注射分析(FIA)作为一种崭新的溶液处理和定量分析技术, 近10年得到了异常迅速的发展。FIA 具有测定速度快, 精密度高、取样量少及适应性广的突出优点。它易于进行各种类型的在线分离、富集等预处理操作, 易于控制污染, 因此在痕量分析中发挥了引人注目的作用。

我们参考离子色谱仪的原理, 在流动注射分析系统中, 加上一个加压离子交换柱(0.3—0.5MPa)制成一个自动进样、加压离子交换分离、流通分光光度测定的半自动化的仪器。该仪器的柱子交换容量大, 能耐强酸, 自动取样装置避免了放射性溶液的飞溅污染, 从进样到测定, 样品都在封闭的聚四氟乙烯管中流动, 减少了环境污染和人身剂量。

我们试用了新的洗脱液(硝酸-醋酸-酒石酸钠混合液), 达到了满意的效果。

用本方法分析了728乏燃料元件的7个热样品, 结果与 α 计数法进行了核对, 在误差范围内一致。本装置也可用于测定其他元素, 选择灵敏的显色剂, 增长定量取样管, 还可提高分析的灵敏度。

* 1991年3月11日收到, 1991年10月5日收到修改稿。

二、实验部分

1. 分析装置

装置原理图示于图1。

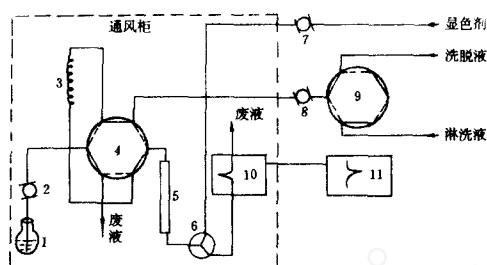


图1 装置原理图

1——样品瓶;2——蠕动泵;3——定量管;4,9——六通阀;5——阴离子交换柱;6——三通式混合器;7,8——单柱塞平流泵;10——流通池式分光光度计;11——记录仪。

2. 操作程序

将六通阀4和9都置于虚线导通的位置,开动平流泵8,使淋洗液沿阴离子交换柱,混合器,分光光度计流动。开动泵7,将显色剂送入混合器,与淋洗液反应显色后,流入分光光度计的流通比色池,测吸光度,在记录仪上划出时间-吸光度淋洗曲线。系统达平衡后,曲线平直。

开动蠕动泵2,使样品溶液充分洗涤,并充满定量管。将六通阀4扭向实线导通的位置,这时由泵8送来淋洗液(7.2mol/l的硝酸)流向定量管,将管中样品溶液推出,流向柱子,在柱子上进行吸附、淋洗。随着铀、裂片元素等在流出液中浓度的变化,在记录仪上,淋洗曲线经过一个极大值后,渐渐回到基线,此时表明铀等杂质已淋洗干净。

将六通阀9扭向实线导通的位置,泵8将洗脱液送入柱子,将铀洗脱下来。在记录仪上,出现一个细长的铀峰。量出峰高 H ,根据峰高-浓度工作曲线,就可以算出铀的浓度。

铀峰过后,将六通阀4和9都扭到虚线导通的位置,开始下一次测定。

3. 运行参数及试剂

蠕动泵流速 $\sim 2\text{ml}/\text{min}$;平流泵8流速 $\sim 2\text{ml}/\text{min}$;平流泵7流速 $\sim 0.5\text{ml}/\text{min}$;分光光度计,选定波长 $\lambda = 667\text{nm}$;偶氮胂Ⅲ浓度为0.05%,酸度为0.35mol/l;硝酸经尿素饱和,放置过夜,抽滤。

三、样品分析程序及计算公式

1. 取一定量样品(m, g)于25ml容量瓶中,用少量3mol/l的硝酸冲洗瓶口,然后加入0.1mol/l氨基磺酸亚铁5滴,摇匀,放置15min,再加入1mol/l NaNO_2 5滴,摇匀,放置15min,用7.2mol/l的硝酸稀释至刻度,待测。

2. 将取样管插入样品瓶底部、按操作程序测出铈峰高 H 。
3. 计算:按工作曲线公式 $H = 0.30 + 7.33C$, 则 $C = \frac{H - 0.30}{7.33}$ 。式中: H 为铈峰高, mm; C 为被测溶液中铈浓度, $\mu\text{g/ml}$ 。原始样品中铈浓度 C' ($\mu\text{g/g}$) = $\frac{25C}{m}$ 。

四、结果与讨论

1. 显色剂的选择

对灵敏度高的偶氮胂 III 和选择性好的偶氮胂 K, 进行了比较, 结果列入表1。

表1 显色剂性能的比较

名称	峰高/mm	基线	对铈响应	λ/nm
偶氮胂 III	122	平直	有峰	667
偶氮胂 K	9	受酸影响	没有	674

注:表中数据为二次测定的平均值。

由表1可见,偶氮胂 K 虽然选择性好,但灵敏度太低,且基线不平,不利于色谱测定。偶氮胂 III 对铈、铈都显色,便于观察铈的淋洗情况,对分离反而有利,因此选用偶氮胂 III 作显色剂。

为防止铈水解,并保证显色反应在一定酸度下进行,偶氮胂 III 配成 $[\text{H}^+] = 0.35\text{mol/l}$ 。显色剂的酸度在 $0.35 - 4\text{mol/l}$ 之间对峰高没有明显影响。

在混合均匀的前提下,显色剂流速应尽量小且恒定,才不会严重稀释被测溶液。在我们的仪器中,泵最小流速约为 0.5ml/min ,显色剂浓度选用 0.05% ,可以混合均匀,对 $20\mu\text{g/ml}$ 的铈有足够的试剂量进行显色。

2. 流动相流速的确定

我们用 7.2mol/l 硝酸吸附铈、淋洗铈,采用了小颗粒树脂 ($\sim 70\mu\text{m}$), 加压 $0.3 - 0.5\text{MPa}$, 柱子流出液在管道中与显色剂反应,并很快进入比色池。流动相流速与 Pu 峰高的关系列入表2。

表2 流动相流速与 Pu 峰高的关系

流速/ $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	1.0	1.6	2.0	2.2	2.4
峰高/mm	132.3	125.8	120.8	110.8	111.5

注:表中数据为二次测定的平均值。

由表2可见,流速变化对灵敏度影响不大。随着流速的增大,峰高略有减低,我们采用了流速为 2ml/min 。

3. 铈、铈的淋洗

用偶氮胂 III 作显色剂,在强酸介质中分光光度测定 Pu(IV) 时,干扰元素有 U(IV) 、 Zr(IV) 、 Th(IV) 和 Hf(IV) [3]。在 728 元件中, Th 和 Hf 都很少,可能引起干扰的只有 U(IV) 和 Zr(IV) 。我们重点做了这两个元素的淋洗情况。

用 7.2mol/l 的硝酸作淋洗液,分别对铈、铈作淋洗实验。铈的淋洗曲线很快降到本底,以洗

脱液洗脱柱子,不出现残留峰。铈的淋洗曲线出现拖尾,但也能渐渐降到本底,此时洗脱柱子,也不出现残留峰。实验中铈浓度为 $100\mu\text{g/ml}$,铈浓度为 $7.4\mu\text{g/ml}$,实际样品中的铈量比 $7.4\mu\text{g/ml}$ 低得多,可以实现铈、铈与铈的完全分离。

4. 淋洗时间对铈回收率的影响

在淋洗铈、铈的同时,铈是否流失是个重要问题。我们在不同淋洗时间后,洗脱下铈,测出峰高,计算相对回收率,结果列入表3。

表3 淋洗时间与铈回收率的关系

淋洗时间/min	5	10	20	30
铈峰高/mm	62.5	64.5	61	55
相对回收率/%	100	103	97	88

注:表中数据为二次测定的平均值。

由表3可见,淋洗杂质的时间在20min之内,铈没有明显损失,可不进行淋洗流失校正。

5. 铈的洗脱

实验中,用低硝酸(0.35mol/l)洗脱,铈峰严重变形,不能定量。文献中推荐的常用方法还有稀酸加氢氟酸或稀硝酸加羟胺。氢氟酸会严重腐蚀平流泵;羟胺产生气泡破坏柱子性能并影响测量。文献[5]用 2mol/l 醋酸洗脱铈,在实验中发现 2mol/l 的醋酸使树脂溶胀,流速明显减慢,峰逐渐变宽。

酒石酸根与许多金属元素有较强的络合能力,估计能将铈从树脂上解脱下来。我们采用酒石酸钠和醋酸作铈的洗脱液,结果列入表4。

表4 洗脱液组分的影响

洗脱液组分/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$			铈峰情况		
硝酸	醋酸	酒石酸钠	峰高/mm	半峰宽/mm	拖尾
0.35			26	~7	严重
	2.0		46	~5	稍有
0.2		0.1	58	~3.5	稍有
0.2	0.25	0.01	43	~6	无
0.2	0.25	0.02	47	~4.5	无
0.2	0.25	0.05	55	~4.5	无
0.2	0.25	0.1	65	~4	无
0.2	0.25	0.2	56	~5.5	无
0.2	0.25	0.3	56	~5.5	无
0.2	0.5	0.1	68	~4	无
0.2	1.0	0.1	70	~4	无

注:表中数据为2-3次测量的平均值。

从表4可见,醋酸和酒石酸根都能明显地改善铈的洗脱情况,酒石酸根的作用更明显。在酒

石酸根存在下,提高醋酸的浓度,峰高略有增加,但不明显。醋酸浓度过大,则树脂有溶胀的危险。在醋酸浓度一定时,酒石酸根浓度过大,峰高反而降低。我们选用了0.25mol/l 醋酸与0.1 mol/l 酒石酸钠在稀硝酸(0.2mol/l)中的混合物作洗脱液,获得了理想的铀峰。

6. 铀的工作曲线

称取一定量的标准铀溶液,稀释到一定体积,配成一系列铀溶液,绘出 $C-H$ 工作曲线,结果示于图2。将数据做回归分析,得出: $H = 0.30 + 7.33C, r = 0.9996$ 。

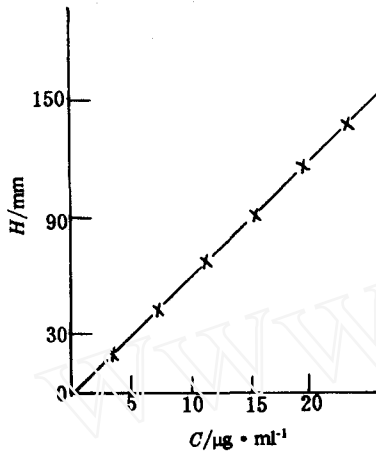


图2 铀的工作曲线

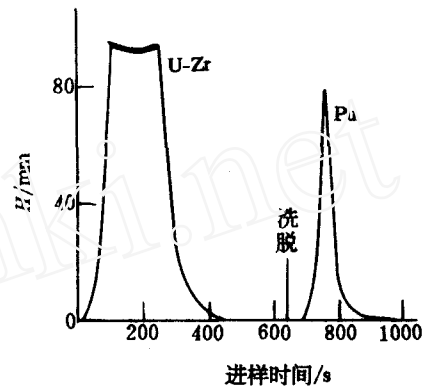


图3 人工合成样品色谱图

7. 人工合成样品分析

在裂变产物中,除锆、钒外,稀土元素都不被阴离子交换树脂吸附。所以合成样品中,只配基体铀以及铀和锆。

我们配制了人工合成样品,其铀、铀、锆的含量分别为1000、9.84、1.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。按样品分析程序测定铀,计算回收率和精密度,结果列入表5。人工合成样品分析色谱图示于图3。

表5 人工合成样品分析

H/mm	\bar{H}/mm	$C/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\bar{C}/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	相对标准偏差/%	回收率/%
68		9.2			
68		9.2			
67	70	9.1	9.5	± 3.8	
71		9.6			94-101
73		9.9			
73		9.9			

8. 实际样品分析及重加回收率

将一根728元件,切下7小块,每块长10mm,在硝酸中加热溶解后,分别编号。用特制定量

取样管取一定量的溶解液,按样品分析程序分析6次,计算出钷浓度。实际样品分析色谱图示于图4,结果列入表6。由表6可见,在大量铀、裂片元素等共存的溶液中,测定2.5—5.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的钷,相对标准偏差小于5%。

取4号样品的1/2量,加入2.60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准钷,按样品分析程序测出总钷量,计算已知钷的重加回收率。结果表明,回收率在100—105%之间。

表6 实际样品分析数据

样品编号	测出钷量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	相对标准偏差/%	原始样品溶液中钷量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
1	3.50	3.0	41.6
2	3.78	4.8	45.6
3	5.08	3.4	61.3
4	5.09	2.1	61.7
5	5.37	1.3	63.0
6	3.72	3.2	43.8
7	2.52	3.5	32.7

注:1)表中钷量为6次测定的平均值;2)样品中 $\text{Pu}/\text{U}\approx 3\times 10^{-3}$ 。

五、小 结

本实验组装了一套半自动测钷装置,试验了新的钷洗脱液,建立了测钷新方法——离子交换色谱流动注射分光光度法。方法简单、快速,在25min内完成一次测定。在复杂体系中测定2.5—5.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的钷,相对标准偏差在5%之内。用此方法完成了728乏燃料元件中总钷量的测定,为燃耗分析提供了7个样品的数据。

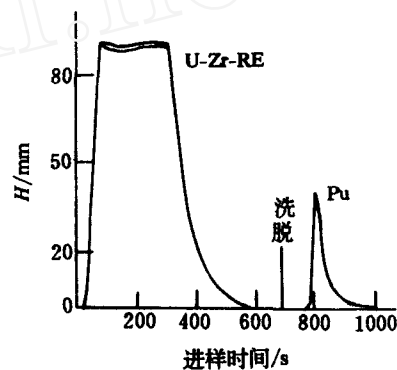


图4 实际样品分析色谱图

参 考 文 献

- [1]Herman A,Niese U,Stephan H et al. Isotopenpraxis. 1985,21(5):183.
- [2]Josef Krtil. Jaderná Energie. 1976,22(9):335.
- [3]Ferdinand Sěhesta,Josef Sedlacěk,Peter Podhagecky. Jaderná Energie. 1976,22(8):301.
- [4]Ryan J L,Wheelwright E J. HW-55893. 1959.
- [5]Chitnis R T,Dubey S C,Thakur V A. Radiochem Radioanal Lett. 1980,45(1):61.

(下转第173页,Continued on p. 173)

