

共沉淀薄样-X 射线荧光法分析痕量铀

康海英, 刘桂娇, 郑维明, 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: 本工作研究了 Fe-二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)共沉淀富集-X 射线荧光光谱法测定痕量铀。在 0.01 mol/L 硝酸介质中, 使用 500 μg Fe 和 10% (质量分数) 的 DDTC 将铀沉淀转移到滤纸上制成薄样, 采用 X 射线荧光法测量, 以银靶散射线作内标校正基体效应和仪器的漂移等, 在 0.1~2.0 mg/L 铀溶液范围内线性良好, 线性相关系数为 0.999 4。铀的检出限为 0.04 mg/L, 比溶液法 X 射线荧光分析的检出限降低约一个数量级。

关键词: 共沉淀; 薄样; X 射线荧光; 散射内标

中图分类号: O657.34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)S0-0040-05

doi: 10.7538/hhx.2014.36.S0.0040

Trace Uranium Determination With X-Ray Fluorescence by Common Precipitation Thin Sample

KANG Hai-ying, LIU Gui-jiao, ZHENG Wei-ming, WU Ji-zong

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

Abstract: Trace uranium was common precipitated by Fe-DDTC and determined with X-ray fluorescence. Uranium was common precipitated by 500 μg Fe and 10% DDTC in 0.01 mol/L nitric acid solution, then the common precipitation was transferred to filter paper as thin sample. The scatter line of Ag target is taken as internal standard line to revise the matrix effect and the float of the instrument. The line relativity coefficient of uranium curve is 0.999 4 when the uranium mass concentration is 0.1-2.0 mg/L. Detection limit of uranium is 0.04 mg/L, which is one order of magnitude lower than X-ray fluorescence determined uranium solution.

Key words: common precipitation; thin sample; X-ray fluorescence; scatter internal standard

^{237}Np 是 Purex 流程处理乏燃料时, 以副产品形式回收的重要核素^[1]。料液中铀的价态复杂多变, 多种价态共存, 不同的调料方式, 导致 Np 去向不同的工艺点。因此需要根据相应的调料方式

对流程中工艺点的 Np 进行测量, 准确掌握 Np 在流程中走向, 为流程改进提供数据支持。

目前中试厂对 Np 的测量采用 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)先萃取, 再用硝酸反萃, 用 α 计数

法测量。实际测量要在手套箱内进行,由于多个工艺点样品的分离都在同一手套箱内完成, N_p 的测量不可避免的会受到其它工艺点样品的污染及大量铀基体的干扰,无法得到准确结果。等离子体质谱(ICP-MS)分析技术测量 N_p ,具有很高的灵敏度和很好的样品分析能力,不受一定量 ^{238}U 、 ^{238}Pu 及 ^{239}Pu 的干扰,是测量微量 ^{237}Np 的好方法,但仪器价格昂贵,不易维护。

X射线荧光分析法对高原子序数的元素具有高度的选择性和灵敏度,对元素的混合物能够精确分析,固体或液体样品皆可用,且分析速度快、精密度高、运行及维护成本低。X射线荧光光谱法分析 U 、 N_p 、 Pu 主要是利用它们的 L 系特征线,避免了 U 、 Pu 的放射性活度对 N_p 的影响。 U 、 N_p 、 Pu 中任何两个元素的比在 1~8,准确可靠^[2]。该法测定 U 、 N_p 、 Pu 的液体样品检测限达到 0.5 mg/L,但在后处理样品中,很多样品中 N_p 的质量浓度小于 0.1 mg/L,直接测量液体样品无法得到准确结果,因此需将 N_p 进行富集。

共沉淀分离富集法是常用的富集痕量组分的有效方法之一,该法在 20 世纪 60 年代得到快速发展,是 X 射线荧光分析法最早结合的固体进样方法。二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)是一种常用的有机沉淀剂,其分子大、密度小,能与多种金属离子形成成分均一的多元络合沉淀^[3-10]。 Fe^{3+} 是常用的载带剂之一,很容易与 DDTC 络合生成沉淀。另外,铁的 K 系 X 射线特征峰与铀的 L 系特征峰相差 7.2 keV,铁作为载带剂对铀的测量不产生影响,也不会因为铁的浓度高而对铀的信号强度产生吸收效应。

在后处理中经常采用非放射性元素或放射性低的元素,代替性质相似的放射性高或价格昂贵、稀有的元素^[11]。铀与镅是锕系相邻两个元素,性质相似,受 X 射线激发的灵敏度相近。由于 ^{237}Np 样品稀少,价格昂贵,放射性强度约是 ^{238}U 的 2 100 倍,因此本工作条件实验拟以铀代替镅进行

模拟制样实验,研究 DDTC- Fe 体系共沉淀富集痕量铀的条件,建立共沉淀薄样^[3,12]-X 射线荧光测定痕量铀的方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

铀标准溶液,100 mg/L,GBW(E)080173,核工业北京化工冶金研究院;硝酸、DDTC、氨水,分析纯,北京化工厂;硝酸铁,分析纯,北京化学试剂公司;冰乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

K20 型 pH 计,METTLER TOLEDO 公司;AP-9925 型真空泵,天津奥特塞恩斯仪器有限公司;YH-1S 型远红外线恒温干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司;能量色散 X 射线荧光光谱仪,自制。

1.2 实验方法

取 10 mL 铀溶液于烧杯中,加入铁载带剂,搅拌。交替加入氨水、冰乙酸调 pH 值至 8.5 左右,放置 3~10 min。加入 10%(质量分数)DDTC 溶液 0.3 mL,搅拌 15~20 min,直至有明显黑褐色沉淀生成。将沉淀抽滤到布氏漏斗中定量滤纸片上,然后在红外灯下烤干。图 1 为共沉淀富集法的流程图。将烤干后的滤纸取出,固定在平铺的胶带上,上面覆一张 6 μm 厚的 Mylar 膜并将其展平压紧。X 射线荧光法要求样品均匀平整,制样的好坏将直接影响测量的准确度。为了保持薄样的平展光滑,将密封好的薄样嵌在聚乙烯环中央。图 2 是制好的样品图片。

2 结果与讨论

2.1 能量色散 X 射线荧光光谱仪

本仪器是为测量微量重金属元素研制,考虑到样品中被测元素含量低,仪器在设计上充分利用几何结构,入射光线与出射光线的夹角接近 90°,降低散射本底;最大限度的拉近光管和探测器与样品表面的距离,提高探测效率,光路几何结构示意图示于图 3。采用透射靶 X 光管作激发

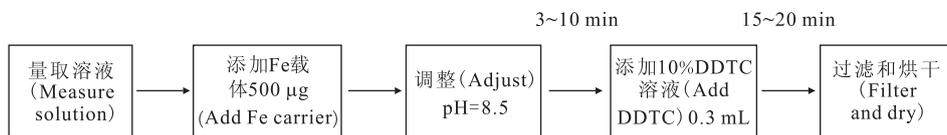


图 1 共沉淀富集法流程图

Fig. 1 Process of common sedimentation

源,增加激发光强度。选用 OEM 探测器,分辨率高,死时间减小,提高探测效率。样品中待测元素低,在 X 光管的最大功率内,X 光管工作电压 45 kV,工作电流 $80 \mu\text{A}$,测量时间 1 000 s,达到最佳测量条件。该仪器测量样品的入射光线与出射光线的焦点在样品表面,激发光源和探测器都处在样品下面,因此需要将样品制成适合仪器测量的形式。以免样品会脱落在样品架上,造成污染,影响后续测量。



图 2 样品图片

Fig. 2 Picture of sample

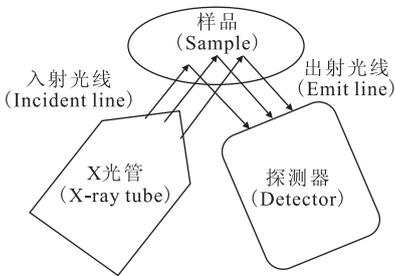


图 3 光路几何结构示意图

Fig. 3 Sketch map of light route structure

采用此仪器,对铀质量浓度为 0.3 mg/L 的样品按 1.2 节的制样方法进行 6 次测量,测试结果列入表 1。从表 1 可知:强度的 s_r 为 6.8% ($n=6$),测量强度的精密度很好,采用内标校正后的 s_r 为 5.0% ($n=6$),校正后的精密度更佳,说明仪器稳定性良好。

郑维明等^[13]测定含有轻基体的微量 U 元素,采用散射线内标法,可以在很大程度上校正吸收效应、仪器漂移等引起的误差。该法是以经过样品散射的 X 射线管的靶线作为内标线,采用分析线和散射靶线的强度比与分析元素的含量的正比关系进行计算得到待测元素含量。主要优点是不需要加入内标元素,适合于任何物理状态的样品,同时也不需要改变光路条件,

并且可同时测定多种元素,使用简单方便。该法同样适用于本工作,U 分析线和 Ag 靶散射线测量谱图示于图 4。图 4 分别标注了铀的 $L\alpha$ 峰和银靶的散射峰。采用铀的 $L\alpha$ 峰强度(计数)和银靶散射峰强度的比值与铀浓度的正比关系可计算得到铀浓度。

表 1 测量精密度

Table 1 Precision of determination

No.	$I(\text{U})$	$I(\text{Ag})$	$I(\text{U})/I(\text{Ag})$
1	1 017	21 448	0.047
2	1 050	22 022	0.048
3	960	21 101	0.045
4	911	20 485	0.044
5	1 078	21 758	0.050
6	1 083	21 316	0.051
平均值 (Average)	1 003		0.048
标准偏差 (Standard deviations)	68		0.002 4
$s_r/\%$	6.8		5.0

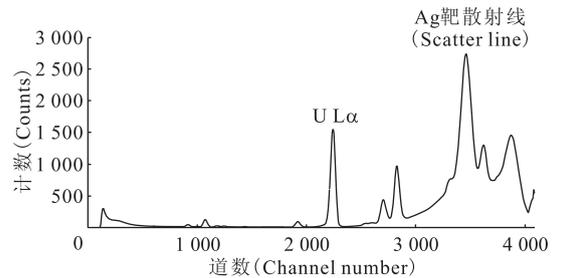


图 4 U 分析线和 Ag 靶散射线测量谱图

Fig. 4 Spectrum of U analytical line and Ag scatter line

2.2 Fe 载带剂的加入量

铁载带剂的加入量少不能使铀沉淀完全,过多则会使痕量铀被稀释,同样得不到理想的测量效果。因此对铁载带剂的加入量进行试验。分别取 10 mL 的铀溶液,加入到不同烧杯中,再分别加入 20、100、250、500、750、1 000 μg 的铁载带剂,按 1.2 节的方法制样测量,测量结果绘制的曲线示于图 5。从图 5 可以看出,铁载体加入量大于 500 μg 后,铀强度计数上升缓慢,如加入更高量的铁载带剂,对于铀信号的增强意义不大,故本实验确定铁载带剂的加入量为 500 μg 。

2.3 制样的均匀性

本样品为沉淀样品,将沉淀样品制成薄样品,

应考虑样品不均匀造成的影响。将同一样品改变不同的放置角度,进行测量,结果列入表 2。从表 2 可见,强度的 s_r 为 6.5%($n=5$),经过散射内标校正后 s_r 为 4.7%($n=5$),证明该制样方法制得样品的均匀度满足痕量样品制样要求。

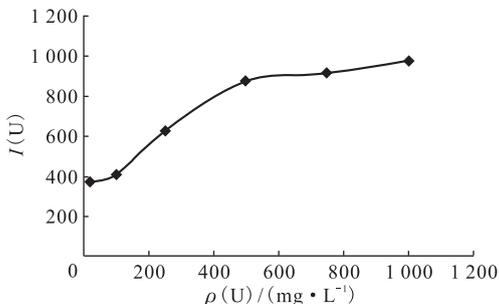


图 5 Fe 载带剂含量与铀信号强度的关系
Fig. 5 Relationship between the content of Fe and the intensity of uranium signal

表 2 样品不均匀性校正结果

Table 2 Revision of the sample's uniformity

No.	$I(U)$	$I(Ag)$	$I(U)/I(Ag)$
1	389	5 324	0.073
2	427	6 481	0.066
3	426	5 724	0.074
4	414	5 632	0.073
5	365	5 048	0.072
标准偏差(Standard deviations)	27		0.003
平均值(Average)	404		0.072
$s_r/\%$	6.5		4.7

2.4 铀的工作曲线

用 0.01 mol/L 稀硝酸和 100 mg/L 铀标准溶液配制质量浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L 系列 U 标准溶液。取配制好的系列铀标准溶液进行制样、测量,绘制 U 工作曲线示于图 6。从图 6 可以看出,采用银靶散射内标法校正,线性相关系数为 0.999 4,U 的工作曲线线性很好。

2.5 铀检出限

在 X 射线荧光分析中,普遍采用“三倍本底标准偏差”计算检出限(LLD),基本公式如式(1)。

$$LLD = \frac{3c}{P} \sqrt{B} \quad (1)$$

式中: c 为测试样品浓度; P 为特征峰面积; B 为

峰下梯形背景面积。

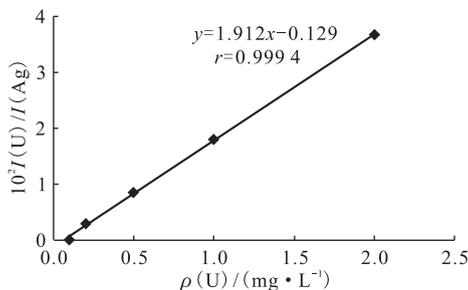


图 6 U 工作曲线
Fig. 6 Curve of uranium

用一个已知含量(比较接近检出限)的标样测量 1 000 s。采用上式计算检出限为 0.04 mg/L。共沉淀富集薄样-X 射线荧光法比传统的 X 射线荧光分析溶液法的检出限降低约一个数量级,满足了后处理工艺中痕量铀的浓度在 0.1 mg/L 至几个 mg/L 的测量要求。

2.6 方法的精密度

采用 0.4 mg/L 的铀溶液按 1.2 节方法制 5 份平行样品进行测量,结果列入表 3。从表 3 可见,测量结果的 s_r 为 6.4%($n=5$),说明该方法精密度很好,技术可靠。

2.7 方法的准确度

对 0.1~2.0 mg/L 的铀溶液制样测量,所得结果列入表 4。从表 4 可见,除了 0.10 mg/L 的样品,其余的误差在-0.44%~9.8%,对于痕量铀测量在误差允许范围内,证明本实验的制样方法和测量方法可以解决痕量样品的分析检测,测量结果准确可靠。

表 3 方法的精密度

Table 3 Precision of the analytical method

No.	$I(U)$	$I(Ag)$	$I(U)/I(Ag)$	$\rho(U) / (mg \cdot L^{-1})$
1	1 675	25 029	0.067	0.4
2	1 564	22 260	0.070	0.42
3	1 419	23 032	0.062	0.38
4	1 621	22 614	0.072	0.43
5	1 638	21 164	0.077	0.45
平均值(Average)				0.42
标准偏差 (Standard deviation)				0.027
$s_r/\%$				6.4

表 4 方法的准确度
Table 4 Accuracy of method

真值(True value)/ (mg · L ⁻¹)	测量值(Experimental value)/(mg · L ⁻¹)	误差 (Error)/%
0.10	0.07	-32
0.20	0.22	9.8
0.50	0.51	2.4
1.0	1.01	0.87
2.0	1.99	-0.44

3 结 论

本工作利用自行研制的 X 射线荧光仪,以铀代替镓进行模拟制样实验,选用 DDTc 沉淀剂和铁载体剂共沉淀富集法,结合薄样的制样技术,进行痕量铀分析。在 0.1~2.0 mg/L 铀溶液范围内,线性相关系数为 0.999 4。该法的精密度小于 7%($n=5$),检出限为 0.04 mg/L,满足了后处理工艺中痕量镓的测量要求。本工作有改进空间,后续工作将进一步降低检测限,以保证浓度低时测量的准确度。

参考文献:

- [1] 吴华武.核燃料化学工艺学[M].北京:原子能出版社,1989:169.
- [2] 伯尼,古里斯,谢内,等.镓的分析[M].《镓的分析》翻译小组,译.北京:原子能出版社,1974:30-31.
- [3] 理学电机工业株式会社应用研究中心与中国理学

XRF 光谱仪用户协会合编.X 射线荧光分析原理与应用[C].1997:114.

- [4] 于文佳,林莉,卫碧文,等.分散液相微萃取-X 射线荧光快速同时分析水溶液中的重金属[J].分析实验室,2013,32(7):98-102.
- [5] 将治良,孙双娇.金属(II)-DDTC 螯合物微粒的共振散射光谱研究及分析应用[J].桂林工学院学报,2007,27(3):393-396.
- [6] 金劲草,陈恒武.用 DDTc-Zn 作载体流动注射在线共沉淀预富集火焰原子吸收法测定人发和水样中痕量铅[J].分析测试学报,1997,16(1):22-26.
- [7] 温欣荣,涂长青,陈惠欣.氯化钠-二乙基二硫代氨基甲酸酯-酚酞体系分离富集铜[J].冶金分析,2013,33(12):70-73.
- [8] 邓平建,杨业.应用松香-DDTC 富集和原子吸收法测定海水中痕量元素[J].分析测试通报,1985,4(1):28-33.
- [9] 刘树文,单玲,张谊理.X 射线荧光光谱法测定水中痕量金属[J].石油大学学报,1992,16(4):91-95.
- [10] 赵成林,马跃贤,刘彬.薄膜富集-X 射线荧光光谱法测定植物中的 Cu、Co、Ni[J].新疆环境保护,1987,(1):13-17.
- [11] 宋游,郑维明,刘桂娇,等.二元比例-X 射线荧光光谱法测定模拟 MOX 燃料中 U 和 Ce 含量[J].核化学与放射化学,2005,27(1):7-10.
- [12] 董灵英.铀的分析化学[M].北京:原子能出版社,1982:105.
- [13] 郑维明,刘桂娇,刘俊岭,等.石墨晶体预衍射 X 射线荧光法测定高放废液中的铀[M]//中国原子能科学研究院年报.北京:原子能出版社,2004.