

某黄色粉末状放射性物质的成分鉴定

鲁芸芸, 杨 彬, 曹其如, 梁帮宏, 张劲松, 陈云明

中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041

摘要:通过 γ 谱仪核素分析、分光光度法分析、样品的高温分解验证实验和质谱测量四个步骤, 验证了在核设施退役过程中, 原废物库存放多年、且标识已模糊不清的黄色粉末状放射性未知物质的主要成分, 从而为进一步处理这批放射性存放物的后续工作提供依据。经鉴定分析, 这批未知物质的成分是重铀酸铵, 样品中 ^{235}U 的丰度均低于 0.72%, 为贫化铀。

关键词: γ 谱仪分析; 分光光度法; NH_4^+ ; 质谱分析; 未知黄色粉末

中图分类号: TL817.2; O657.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)02-0170-04

doi: 10.7538/hhx.2016.YX.2015065

Component Identification of a Yellow Powder Radioactive Material

LU Yun-yun, YANG Bin, CAO Qi-ru, LIANG Bang-hong,
ZHANG Jing-song, CHEN Yun-ming

Radiochemistry Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China

Abstract: In the process of nuclear installation decommissioning project, the specific composition of a batch of unknown radioactive yellow powder which stored in a former waste house and had no demark, was verified by γ spectrum radionuclide analysis, spectrophotometry, high temperature decomposition verification test and mass spectrum analysis. This procedure provide reference frame for how to treat the unknown radioactive yellow powder in further process. And the conclusion is that the main ingredient of the sample is ammonium biuranate, and its ^{235}U abundance is lower than 0.72%, it should be depleted uranium.

Key words: γ spectrum analysis; spectrophotometry; ammonium ion; mass spectrum analysis; unknown yellow powder

在核设施退役过程中清理原废物库的存放物时, 发现几桶盛有黄色粉末状的不明物质, 用表面沾污仪测量, 探知其具有 α 、 β 放射性。因这批物质存放年限过久, 标识已模糊, 若任意丢弃, 必然会对周围的生态环境造成一定的放射性污染。

结合该存放物是早年铀转化遗留下一批含铀物质的历史, 加之对该不明黄色粉末状物质的物理形态的初步分析, 相关科研人员判断该含铀物质可能是重铀酸铵。由于重铀酸铵是铀生产中的一种重要的中间产品, 可用于核燃

收稿日期: 2015-07-16; **修订日期:** 2016-01-04

作者简介: 鲁芸芸(1985—), 女, 湖北随州人, 硕士, 助理研究员, 放射化学专业, 从事核设施退役及三废治理工作, E-mail: feiyun-tian1985@163.com

料、玻璃添加剂,也用作试剂铀盐原料,具有良好的利用价值和经济效益。如果鉴定的结果认定该含铀样品是浓缩铀,则可以再利用;反之,如果是贫化铀,利用价值则不如浓缩铀,可以回收做铀转化实验,也可以作为核材料废物进行处理。因此,本工作通过一系列方法验证该放射性黄色粉末状物质是否为重铀酸铵,并判断它属于贫铀、天然铀还是浓缩铀,以最终合理确定它的利用价值和处理方法。

1 实验部分

1.1 化学试剂及仪器设备

某黄色粉末状未知物质(样品),源自中国核动力研究设计院原废物库;硝酸、氢氧化钠,均为分析纯,成都芪钰化玻有限公司;铀标准溶液,1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;pH试纸,上海三爱思试剂有限公司;高纯水,电阻率为18 MΩ·cm。

αβ表面沾污仪,西安核仪器厂;HPGe γ谱仪,美国ORTEC公司,配备GEM-30185-P-PLUS型同轴P型探头,相对效率30%,DSPEC多道分析谱仪;Heλios α紫外可见分光光度计,英国UNICAM公司;MAT 262扇形磁铁表面热电离质谱仪,德国Finnigan公司。

1.2 实验方法

1.2.1 初步分析 根据该黄色粉末状未知物质样品的物理形态(图1(a)),以及完全溶解后溶液的颜色,初步判断该样品可能为含铀样品,并用后续的实验方法来验证。

1.2.2 γ谱仪核素分析 取适量该黄色粉末样品,用HPGe γ谱仪进行放射性核素分析,确定样品中为何种γ放射性核素,确定该样品为含铀样品。

1.2.3 分光光度法分析 由于铀与硝酸形成黄色络合物,故不加显色剂直接用紫外可见分光光度计^{[1]145-147}测定样品溶解后溶液中铀的含量。在硝酸溶液中,铀的最大吸收波长为414 nm。绘制

铀标准曲线,并计算含铀样品中铀的含量^[2]。

1.2.4 样品的高温分解验证实验 为证明该含铀样品是否是重铀酸铵,必须确定在400℃加热条件下,该样品分解产生的固体产物是否为UO₃,并释放出NH₃^{[1]4-6}。取适量该黄色粉末状含铀样品装入磨口烧瓶中,在通风橱中于电炉(约400℃)上干燥及焙烧一定时间,用高纯水湿润的pH试纸置于玻璃导气口,观察pH试纸和样品焙烧过程中产生的变化来定性检验该含铀样品的高温分解实验,比较其反应过程是否符合重铀酸铵在400℃的分解反应^[3]。

1.2.5 质谱分析^[4] 含铀样品的铀同位素丰度应用MAT 262表面热电离质谱仪来测量分析处理过的铀样品,得到样品中铀同位素的丰度值^[5],并依此来判断铀的类型。

2 结果与讨论

2.1 初步分析结果

首先对送来的4份样品分别用表面沾污仪测量,确定其均具有α、β放射性;分别取4份样品适量并编号用水溶解,发现其不溶于水;然后分别取4份样品适量用浓硝酸溶解,发现均易溶于浓硝酸中,且溶液的颜色呈现亮黄色(图1(b)),符合含U(VI)溶液的颜色^[6]。

由于重铀酸铵((NH₄)₂U₂O₇)具有放射性,呈黄色粉末状(图1(c)),其不溶于水,易溶于酸^{[1]4-6},结合早年从事铀转化相关的工作历史,初步猜想该批含铀物质可能是重铀酸铵。

2.2 γ谱仪核素分析结果

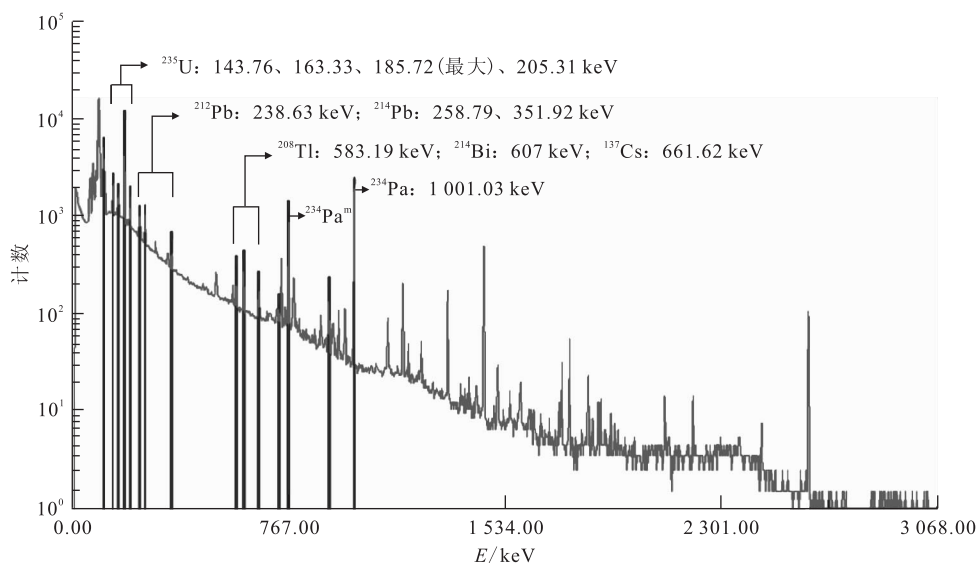
分别取4份样品适量装于50 mL烧杯中,置于高纯锗γ谱仪的探头上方10 cm处,收集时间约为17 000 s。4份样品的图谱一致,说明是同种物质,或主要成分相同。γ谱示于图2。从图2可知,在常用于²³⁵U分析的140~210 keV区间^[7]内,有明显高于本底的全能峰,其中185.72 keV处的全能峰的净计数最大,积分计数达到47 000,



(a)——黄色粉末状未知物质,(b)——未知物质溶于硝酸溶液,(c)——重铀酸铵

图1 样品实物图

Fig. 1 Object picture of sample

图2 样品的 γ 谱图Fig. 2 γ spectrogram of sample

计数率 3.86 s^{-1} , 查阅核素谱库后可知该峰为 ^{235}U 最大分支比 γ 射线。在 185.72 keV 附近的几处全能峰均为 ^{235}U 的代表性 γ 射线, 由此可以确定 4 份未知黄色粉末样品中含有 ^{235}U , 确定其均是含铀物质。

2.3 分光光度法分析结果

通过 γ 谱仪的分析结果证实 4 份未知样品是含铀样品, 从而确定用分光光度法来快速高效地测定样品中铀的含量。

配制 2 mol/L HNO_3 体系的质量浓度分别为 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L 铀标准溶液, 在波长 414 nm 处, 用紫外可见分光光度计分别测量所配铀标准溶液的吸光度值为: 0.044、0.063、0.085、0.106、0.128, 得到线性相关方程为 $y=0.042x+0.043$, 相关系数为 $r^2=0.999$ (见图 3)。

将 4 份样品分别取适量进行编号称重为: 0.057 0、0.056 1、0.062 7、0.066 5 g, 加入 7 mL

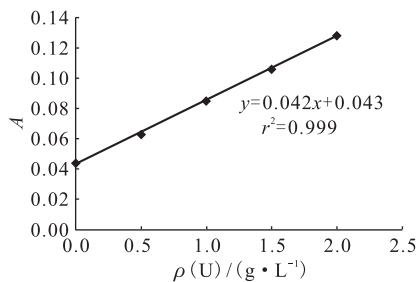


图3 铀标准曲线

Fig. 3 Standard curve of uranium

浓 HNO_3 溶解, 定容到 50 mL, 分别测量其吸光度值为: 0.080、0.079、0.082、0.087。通过铀标准曲线计算出样品溶液铀质量浓度分别为 0.880、0.857、0.929、1.048 g/L。代入重铀酸铵的分子式 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 中计算该 4 份样品中铀的质量分数分别为: 77.28%、76.39%、74.05%、78.77%。

重铀酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7)$ 中铀的质量分数约为 76.28%, 上述测量的结果基本与重铀酸铵中铀的质量分数相近, 从而进一步证实该样品是重铀酸铵。测量结果偏差原因可能是该不明样品在废物库中有几十年的存放史, 会受到周围环境和温度等因素的影响, 部分产生分解, 或者其中混入其他的杂质元素所致; 也有可能是实验中产生的系统偏差, 属于正常情况。

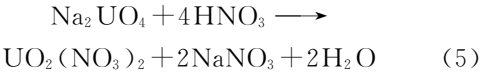
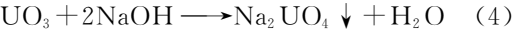
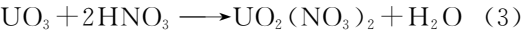
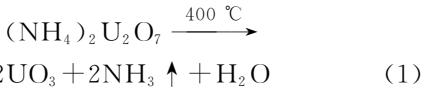
2.4 样品的高温分解验证实验结果

取含铀样品适量置于磨口烧瓶中, 在通风橱中电炉上加热 (400°C), 加热约 1 min 后瓶口有白雾状气体放出, 玻璃导气口处略有刺鼻臭味, 用湿润的 pH 试纸吸收气体后变绿, 与 pH 标准比色卡对照, 呈弱碱性, 该现象与碱性气体——氨气的现象一致。玻璃导气口处有冷凝水汽出现, 说明产物中产生水蒸气。在瓶底加热煅烧过程中, 观察到瓶内黄色粉末含铀样品的颜色从黄色变为橘红色, 该现象与重铀酸铵 400°C 分解产物—— UO_3 的现象一致。

由于 UO_3 是两性氧化物, 为了进一步确认, 取少量加热分解后的橘红色粉末产物, 分别加入

硝酸和 1 mol/L NaOH 溶液进行判断。其中,粉末在滴加硝酸的过程中溶解,溶液呈黄绿色,颜色与图 1(b)相近;橘红色粉末在滴加 NaOH 溶液的过程中未见溶解,但橘红色粉末变成橙黄色不溶物,再逐渐滴加硝酸至一定量后,橙黄色不溶物溶解,溶液颜色也与图 1(b)相近。因此,该橘红色产物为 UO_3 。

反应过程如下:



4 份含铀样品的加热分解反应与重铀酸铵的加热分解反应现象一致,均为重铀酸铵。

2.5 质谱测量结果

通过 MAT 262 扇形磁铁表面热电离质谱仪来分析鉴定该含铀样品中²³⁵U 的丰度,判断它属于贫化铀、天然铀和浓缩铀的哪种类型。分析结果列于表 1。由于天然铀中²³⁵U 的丰度为 0.72%,由表 1 结果可知,4 份含铀样品中²³⁵U 的丰度均低于 0.72%,即为贫化铀,无较大的利用价值,可回收进行铀转化实验,也可作为核材料废物进行处理。

3 结 论

本工作不仅准确分析了未知物的成分,而且合理确定了它的利用价值和后续处理办法。通过分析结果可知,该放射性黄色粉末状未知物质的

主要成分是重铀酸铵,属于贫化铀,利用价值不如浓缩铀,可回收进行铀转化实验,也可作为核材料废物进行处理。

表 1 同位素丰度测量结果
Table 1 Results of isotope abundances

样品编号	铀同位素丰度/%		
	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U
1	0.002	0.446	99.551
2	0.002	0.359	99.639
3	0.002	0.405	99.593
4	0.001	0.340	99.659

参考文献:

[1] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1982:4-6,145-147.

[2] 覃连敬,邓飞,梁贵渊,等. 两种不同方法在测定铀矿山水中铀的适用性分析[J]. 中国辐射卫生,2012, 21(4):478-479.

[3] 宋正孝,黄锡文,谢振风,等. 由 AUC 及 ADU 制取 UO_2 的脱氟行为及机理[J]. 天津大学学报,1997, 30(5):647-652.

[4] 王琛,赵永刚,张继龙,等. 流动注射-电感耦合等离子体质谱联用分析土壤样品中的铀[J]. 质谱学报, 2010,31(1):24-38.

[5] 王德义,谌竟清,赵淑良,等. 铀的提取与精制工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1982:7-49.

[6] Вцовенко В М. Химия урана и трансурановцх элементов [M]. МоскВа: Иэдателство Академии Наук СССР, 1960: 180-197.

[7] 田车风等. 核材料 γ 特征谱的探测和分析技术[M]. 北京:国防工业出版社,2005:14-20.