

二氧化铀芯块中微量 Mn、Cr、Ni、Mo、Th 的测定方法改进

杜桂荣, 郭国龙, 王春叶, 刘 扬, 孙晓光

核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149

摘要:硝酸溶解二氧化铀芯块, 采用 TBP 树脂连续分离 Mn、Cr、Ni、Mo、Th 五种元素, 等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 Mn、Cr、Th, 石墨炉原子吸收(GAAS)法测定 Ni、Mo。结果表明: 3 mol/L 硝酸介质中, U、Th 被 TBP 树脂吸附, Mn、Cr、Ni、Mo 4 种元素直接进入接收液(A), 继续用 6 mol/L 盐酸平衡柱子, 弃去 8 mL 死体积后, 此时 Th 淋洗进入接收液(B)。接收液为高酸基体, 元素浓度低, 故将接收液蒸至近干, 稀酸溶解测定。采用标准物质(GBW04242)对该方法进行验证, 测定值均在标准值的置信区间内。

关键词: 二氧化铀芯块; TBP; 分离; 高酸基体

中图分类号: O614.7; O615.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)02-0179-04

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016021

Improve of Determination of Mn, Cr, Ni, Mo and Th in Uranium Dioxide Pallets

DU Gui-rong, GUO Guo-long, WANG Chun-ye, LIU Yang, SUN Xiao-guang

Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy,
China National Nuclear Corporation, Beijing 101149, China

Abstract: Uranium dioxide pallets were dissolved in HNO_3 . Mn, Cr, Th were determined by ICP-OES and Ni, Mo by GAAS after separation by TBP resins. U and Th were adsorbed in 3 mol/L HNO_3 by TBP resins and Mn, Ni, Mo, Cr were received as solution A. Th was received as solution B after 8 mL dead volume. Solution A and B were steamed to nearly dry and then dissolve by dilute acid for measurement. The method is verified through reference material GBW04242. The measured values are in the confidence interval.

Key words: uranium dioxide pallets; TBP; separation; high acid matrix

测定二氧化铀芯块中的微量元素 Mn、Cr、Ni、Mo、Th, 早期采用的分析方法主要有化学法和原子吸收法, 只能测定单个元素, 随着电感耦合等离子体(ICP)的发展, 目前主要应用的方法有电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[1-7]、电

感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[8], 其中 Mn、Cr、Ni、Mo 4 种元素采用硝酸体系独立溶样分离, Th 采用盐酸体系独立溶样分离, 接收液 ICP-OES 法直接测定。测定过程中出现了以下问题: 两次独立溶样分离, 需要样品量大, 且树脂再生操

作繁琐;接收液为高酸基体,微量元素 ICP-OES 法直接测定,误差很大。基于上述问题,本方法拟做出相应改进,拟采用 TBP 树脂连续分离 Mn、Cr、Ni、Mo、Th 五种元素,将接收液蒸至近干,稀酸溶解,采用 ICP-OES 法测定 Mn、Cr、Th,石墨炉原子吸收(GAAS)法测定 Ni、Mo。

1 实验方法

1.1 试剂与器材

本试验中所用到的化学试剂均为市售优级纯试剂,蒸馏水为二次去离子水。TBP 树脂,核工业北京化工冶金研究院提供。

U_3O_8 标准物质(GBW04242)、Mn 标准溶液(GBW(E)080109)、Cr 标准溶液(GBW(E)080181)、Mo 标准溶液(GBW(E)080133)、Ni 标准溶液(GBW(E)080007)、Th 标准溶液(GBW(E)080174),以上标准物质或溶液均由核工业北京化工冶金研究院提供。

PE 5300DV 型等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国 PE 公司;Z-2010 型原子吸收光谱仪(AAS),日本日立公司;ICP-OES、GAAS 操作条件列于表 1、2。

表 1 ICP-OES 仪器操作条件
Table 1 Operating conditions
of the instrument—ICP-OES

参数	设定值
ICP 功率	1 300 W
载气流量	0.2 L/min
雾化气流量	0.8 L/min
冷却气流量	1.5 L/min
延迟时间	20 s
扫描次数	2 次

表 2 GAAS 仪器操作条件
Table 2 Operating conditions
of the instrument—GAAS

元素	参数设定值
Mo	干燥温度 80~140 °C,干燥时间 40 s
	灰化温度 1 000 °C,灰化时间 20 s
	原子化温度 2 800 °C,原子化时间 5 s
	清洗温度 2 800 °C,清洗时间 4 s
Ni	干燥温度 80~140 °C,干燥时间 40 s
	灰化温度 1 400 °C,灰化时间 20 s
	原子化温度 2 700 °C,原子化时间 5 s
	清洗温度 2 800 °C,清洗时间 4 s

1.2 树脂预处理

称取 5 g TBP 树脂浸泡 24 h,装柱, $w=5\%$ 碳酸氢钠溶液洗柱,蒸馏水洗至中性。蒸馏水继续淋洗 100 mL,100 mL 3 mol/L 硝酸平衡柱子。

1.3 样品处理

样品称量后,少量水润湿,加入 2 mL 浓硝酸,300 °C 低温电板上加热近干,加入 2 mL 3 mol/L 硝酸溶解,冷却后取下待上柱。

1.4 Mn、Cr、Ni、Mo 与 U、Th 的分离

将样品溶液上柱,3 mol/L 硝酸介质中,U、Th 被 TBP 树脂吸附,Mn、Cr、Ni、Mo 4 元素直接进入接收液,10 mL 容量瓶(A)接收定容。分取 2 mL 接收液 ICP-OES 初步测定。

1.5 Th 与 U 的分离

上述 TBP 树脂 Mn、Cr、Ni、Mo 淋洗结束后,继续用 6 mol/L 盐酸平衡柱子,弃去 8 mL 死体积后,25 mL 容量瓶(B)开始接收淋洗液,此时 Th 淋洗进入接收液。分取 2 mL 接收液 ICP-OES 初步测定。

2 结果与讨论

2.1 初步测定情况

3 mol/L 硝酸介质中,Mn、Cr、Ni、Mo 4 种元素的 ICP-OES 法测定结果均很低;6 mol/L 盐酸介质中,ICP-OES 法测定 Th,未检出。

考虑到元素含量低的情况下,高酸度光谱测定误差很大,故采取以下措施降低酸基体。

2.2 接收液再处理

将分取剩余后的 8 mL 接收液(A)倒入溶样用的小烧杯中,低温赶酸浓缩至近干,2 mL $\varphi=2\%$ 硝酸溶解 Mn、Cr、Ni、Mo 4 种元素,重新定容至 10 mL,ICP-OES 法测定 Mn、Cr,GAAS 法测定 Ni、Mo。

将分取剩余后的 23 mL 接收液(B)倒入溶样用的小烧杯中,低温赶酸浓缩至近干,2 mL $\varphi=2\%$ 盐酸溶解 Th,重新定容至 10 mL,ICP-OES 法测定 Th。

2.3 Th 的淋洗曲线绘制

称取 0.25 g U_3O_8 标准物质(GBW04242),少量水润湿,加入 2 mL 浓硝酸,300 °C 低温电板上加热近干,加入 2 mL 3 mol/L 硝酸溶解,冷却后取下待上柱。将样品溶液上柱,3 mol/L 硝酸介质中,U、Th 被 TBP 树脂吸附,Mn、Cr、Ni、Mo 元素直接进入接收液,10 mL 容量瓶(A)接收定

容。继续用 6 mol/L 盐酸淋洗树脂,每隔 2 mL 接收一次淋洗液,一直接收 30 mL。测定每个淋洗液中 Th 的浓度。绘制淋洗曲线示于图 1。从图 1 可以看出,接收液前 10 mL, Th 的浓度很低,从 10 mL 到 16 mL 过程中, Th 的浓度开始增加,从 16 mL 到 30 mL 过程中, Th 的浓度又开始降低,到 32 mL 时, Th 的浓度未检出。所以用 6 mol/L 盐酸开始淋洗 Th 时,有 8 mL 的酸类切换死体积,应弃去。从第 8 mL 开始接收,覆盖整个淋洗区域,接收 25 mL 体积。

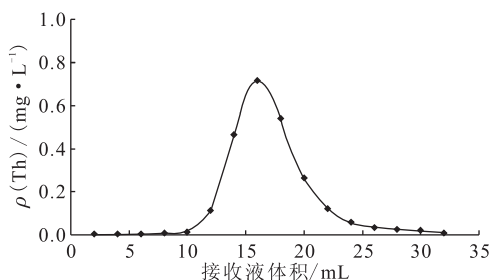


图 1 钍的淋洗曲线

Fig. 1 Elution curve of Th

2.4 各元素标准曲线

Mn 元素的谱线为 257.610 nm, 标准曲线点分别为: 0.000、0.002、0.005、0.010 mg/L, 标准曲线方程为: $y = 5470x + 0.5$, 线性相关系数为 0.9997; Cr 元素的谱线为 205.552 nm, 标准曲线点分别为: 0.000、0.002、0.005、0.010 mg/L, 标

准曲线方程为: $y = 1621x - 0.2$, 线性相关系数为 0.9995; Mo 元素的谱线为 202.030 nm, 标准曲线点分别为: 0.000、0.002、0.005、0.020 mg/L, 标准曲线方程为: $y = 0.0028x + 0.0008$, 线性相关系数为 1.000; Ni 元素的谱线为 221.647 nm, 标准曲线点分别为: 0.000、0.002、0.005、0.010 mg/L, 标准曲线方程为: $y = 0.0082x + 0.0033$, 线性相关系数为 0.9998; Th 元素的谱线为 283.730 nm, 标准曲线点分别为: 0.000、0.050、0.100、0.200 mg/L, 标准曲线方程为: $y = 2616x + 7.6$, 线性相关系数为 0.9995。

2.5 方法验证

称取约 0.25 g U_3O_8 标准物质, 少量水润湿, 加入 2 mL 浓硝酸, 300 °C 低温电板上加热近干, 加入 2 mL 3 mol/L 硝酸溶解, 冷却后取下待上柱。将样品溶液上柱, 3 mol/L 硝酸介质中, U、Th 被 TBP 树脂吸附, Mn、Cr、Ni、Mo 4 个元素直接进入接收液, 10 mL 容量瓶(A)接收定容。上述 TBP 树脂, 淋洗完 Mn、Cr、Ni、Mo 4 个元素后, 继续用 6 mol/L 盐酸淋洗树脂, 弃去 8 mL 死体积后, 25 mL 容量瓶(B)开始接收淋洗液, 此时 Th 淋洗进入接收液, 定容测定。由于 U_3O_8 标准物质中, Mn、Cr、Ni、Mo、Th 5 个元素含量都高, 因此均采用 ICP-OES 法测定。测定 2 次, 测定结果列于表 3。由表 3 结果可知: U_3O_8 标准物质中的 Mn、Cr、Ni、Mo、Th 5 个元素的测定值均在置信区间内, 说明本方法可靠。

表 3 标准物质测定结果

Table 3 Results of standard samples

U_3O_8 标准物质	Mn	Ni	Cr	Mo	Th
GBW 04242-1	4.78	19.3	14.9	1.94	18.3
GBW 04242-2	5.15	18.9	15.0	1.94	16.7
	4.94 ¹⁾	18.9 ¹⁾	14.8 ¹⁾	1.87 ¹⁾	17.5 ¹⁾
	4.58~5.30 ²⁾	17.7~20.1 ²⁾	14.2~15.4 ²⁾	1.69~2.05 ²⁾	16.1~18.9 ²⁾

注: 1) 中位值

2) 置信区间

3) 中位值、置信区间是多家单位对该标准物质定值时, 测定结果经过数据统计处理得到的

3 结论

该方法是对现行的核行业标准方法的技术改进, 克服了现行核行业标准方法的某些弊端。对

于二氧化铀芯块中微量 Mn、Cr、Ni、Mo、Th 的测定, 两次独立溶样分离, 改为一次溶样、两次分离, 满足了样品量小的情况下 5 种元素同时测定, 同时缩短了检测时间。高酸基体中微量元素测定的

误差较大,本方法将高酸基体蒸发近干后稀酸溶解测定,消除了高酸基体的测定干扰。

参考文献:

- [1] EJ/T 1102—1999 天然二氧化铀中银等二十四种杂质元素的测定:ICP-AES法[S].北京:中国核工业集团公司,1999.
- [2] 国家标准化委员会.GB/T 13372—1992 二氧化铀粉末和芯块中杂质元素的测定:ICP-AES法[S].北京:中国质检出版社,2014.
- [3] 刘虎生,关景素.ICP-AES法测定二氧化铀中16种杂质元素[J].光谱学与光谱分析,1991,11(3):28-32.
- [4] 刘虎生,李军.ICP-AES法测定陶瓷 UO_2 芯块粉末标准物质中Al、Ba、Co、Ta和V[J].核化学与放射化学,1997,19(1):52-54.
- [5] Pan Fu-xing, You Su-ling, He Qing-hua, et al. Determination of forty trace impurity elements in uranium compounds using inductively coupled plasma atomic emission spectrography with end-on viewing of the ICP and a medium-size spectrograph[J]. Analytical Note, 1986, 41(11): 1211-1216.
- [6] 侯列奇,王树安,李洁.TBP柱上分离-ICP-AES测定二氧化铀中微量杂质元素[J].理化检验-化学分册,1998,34(2):72-74.
- [7] 费浩,廖志海,乔洪波.微波消解试样-萃取色谱分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定涂铀二氧化铀微球中10种痕量元素[J].理化检验-化学分册,2012,48(10):1222-1225.
- [8] 郭冬发,武朝辉,黄秋红,等.电感耦合等离子体质谱法测定二氧化铀和八氧化三铀粉末中的杂质元素[J].铀矿地质,1999,15(3):177-180.