

同位素稀释质谱法测定高放废液中的铀

刘永福 傅淑纯 朱道宏

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

用双同位素稀释质谱法测定高放废液中的微量铀, 采用 TBP/KCl-F 反相分配色层法分离铀, 双稀释剂分别为浓缩²³⁵U 及²³⁸U, 铀同位素丰度比的质谱测定相对标准误差优于0.1%, 化学处理及质谱测定全流程铀的空白值为 3×10^{-6} g, 方法检测限对于铀为 1×10^{-6} g, 高放废液中微量铀测定结果不确定度为±2%。

关键词 高放废液, 铀, 同位素稀释质谱法。

一、方法原理

在后处理高放废液的固化处理中, 由于处理工艺要求, 需对高放废液进行组分分析。为此研究采用双同位素稀释质谱法测定高放废液中的微量铀。

同位素稀释质谱分析是一种准确度好、灵敏度高的微量测定方法^[1,2]。在核燃料循环中, 由于被测元素经历了许多物理的、化学的及一系列核作用过程, 在应用这种分析方法时, 通常需要测定被测元素的同位素丰度。为了提高测定的灵敏度及准确度, 避免测定被测元素的同位素丰度, 本工作采用了双同位素稀释质谱法测定高放废液中的微量铀, 方法原理如下。

假定被测元素有质量数 M_a 和 M_b 的两个同位素, 两者的同位素丰度比为 R_x 。两种稀释剂分别对质量数 M_a 和 M_b 的同位素是浓缩的, 且其同位素丰度比分别为 R'_y 和 R''_y 。取两份样品, 第一份样品中待测元素量为 x , 加一种稀释剂, 其量为 y' ; 第二份样品中待测元素量为 kx , 加入另一种稀释剂, 其量为 y'' , 若两份样品等量, 则 $k=1$, 有关系:

$$\frac{x}{y'} = \frac{(R'_y - R'_m)(M_a R_x + M_b)}{(R'_m - R_x)(M_a R'_y + M_b)} \quad (1)$$

$$\frac{x}{y''} = \frac{(R''_y - R''_m)(M_a R_x + M_b)}{(R''_m - R_x)(M_a R''_y + M_b)} \quad (2)$$

式中 R'_m 和 R''_m 分别为两份样品加入稀释剂后, 在混合物中被测元素同位素丰度比。从式(1)和(2)得:

$$x = \frac{y'(R'_y - R'_m)(M_a R''_m + M_b)}{(R'_m - R''_m)(M_a R'_y + M_b)} - \frac{y''(R''_y - R''_m)(M_a R'_m + M_b)}{(R'_m - R''_m)(M_a R''_y + M_b)} \quad (3)$$

从上式可看出, 测定 R'_m 和 R''_m , 根据两种稀释剂的 R'_y 和 R''_y 及加入量 y' 和 y'' , 利用式(3)即可获得被测元素的待测量 x 。若被测元素有两个以上的同位素待测量, 依同理可求出相应的待测量。

本工作测定工作流程如图1所示。

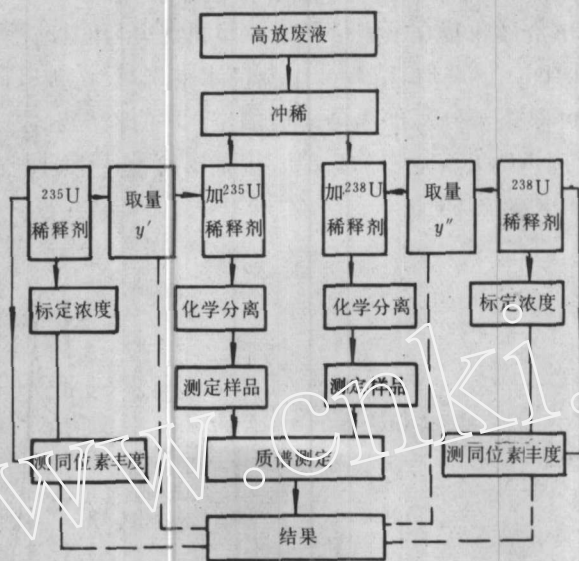


图1 测定工作流程

Fig. 1 Procedure chart

二、样品化学处理

稀释剂一种是浓缩的 ^{235}U ，利用核纯的 U_3O_8 用称重法配制而成；另一种稀释剂是由电磁分离器生产的浓缩 ^{238}U ，用同位素稀释质谱法标定其浓度。两种稀释剂的同位素丰度比及其浓度情况列于表1。

表1 稀释剂的同位素丰度比及浓度

Table 1 Isotope abundance ratio and concentration in the spikes

稀 释 剂	同位素丰度比			铀的浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	
浓缩 ^{235}U	0.132 ± 0.002	10.699 ± 0.008	0.0191 ± 0.0001	103.8 ± 0.5
浓缩 ^{238}U		0.000049 ± 0.000003		106.4 ± 0.5

所用硝酸为优级纯，TBP及其他化学试剂均为分析纯。

采用TBP/Kel-F粉反相分配色层法从高放废液中分离铀^[3]。色层柱为玻璃柱，直径0.1 cm，高10 cm，装入色层粉后，色层柱高4 cm。为了选择合适的化学分离条件，进行了条件实验，配制了一种模拟样品，加入了U、Al、Cr、Fe、K、Mn、Mo、Na、Ni、Ti、V和Eu等元素，选用示踪原

子 ^{152}Eu 为1、2、和3价常见金属离子的代表,以 ^{233}U 为铀的代表,观察在选定分离条件下它们的化学行为。取一定量的 ^{152}Eu 和 ^{233}U 示踪原子加0.5 ml的模拟样品,搅匀缓慢加热至近干,用0.2 ml 5.5 mol/l HNO_3 溶解干渣后上柱。TBP/Kel-F色层柱用3 ml 5.5 mol/l HNO_3 平衡过。用5.5 mol/l HNO_3 淋洗,淋洗液收集在 γ 测量管中(每5滴收集一份)进行 γ 放射性测量。结果示于图2。经2 ml 5.5 mol/l HNO_3 淋洗后,用4 ml 重蒸馏水淋洗,反洗被吸附的铀,反洗液收集在不锈钢小盘中(每0.25 ml收集一分),加热蒸干后测定 ^{233}U 的 α 放射性。结果示于图3。实验结果表明,1.5 ml 5.5 mol/l HNO_3 淋洗能去除1、2和3价金属离子, ^{152}Eu 回收率接近100%,且淋洗峰很窄。3 ml水能反洗出98%以上的铀。

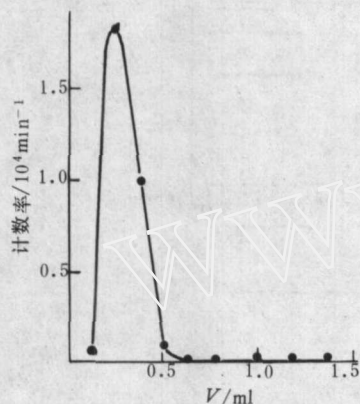


图2 ^{152}Eu 在TBP/Kel-F色层柱上的流洗曲线
Fig. 2 Elution curve of ^{152}Eu for TBP/Kel-F chromatographic column

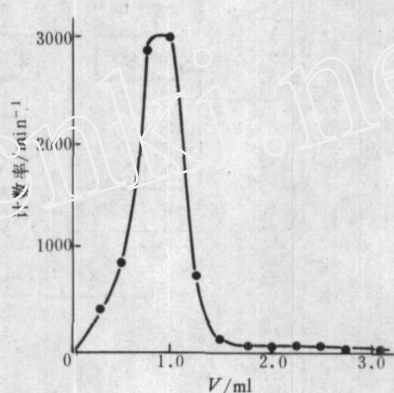


图3 ^{233}U 在TBP-Kel-F色层柱上的反洗曲线
Fig. 3 Desorption curve of ^{233}U for TBP-Kel-F chromatographic column

取0.2 ml模拟样品,0.371 ml ^{235}U 稀释剂和0.5 ml 5.5 mol/l HNO_3 置于聚四氟乙烯烧杯中,混匀加热蒸发至近干。用0.5 ml 5.5 mol/l HNO_3 溶解干渣后上柱分离,收集3 ml铀反洗液,做了4次质谱平行测定。测定值与模拟样品铀含量符合。

对高放废液,通常冲稀500—1000倍后,取样0.2—1 ml,经分离后制备成硝酸铀酰状态样品,待质谱测定。

三、质谱测定

质谱测定使用的仪器是MAT-260型质谱计。为了校准仪器,使用美国、法国及英国的几种铀同位素标准物质,对仪器进行了校准测量。校准测量情况列于表2。

质谱测定使用的离子源蒸发带与电离带是平行双带结构。带的材料为Re,厚0.04 mm,宽0.8 mm。涂复样品前,带置于真空系统中,蒸发带与电离带分别通以3A及5A电流,历时10 min进行预处理净化除气。涂样量 $\sim 1 \mu\text{g}$ 铀。已涂样品的蒸发带和电离带组装完好后,送入离子源内,测定前对带再行加热处理。测定时离子源高压为10 kV,蒸发带及电离带分别缓慢通以加热电流至 $\sim 1.5\text{A}$ 及6A即可获得稳定可测量的离子流。出流后20 min进行测量,采用法拉第筒接收器,利用 U^+ 获取数据,可用磁场扫描绘取质谱图,用计算机测取 ^{235}U 与 ^{238}U 同位素丰度比数

据。在用计算机测取数据时,应调整质谱峰具有良好的峰形及峰顶平度。

表2 铀同位素标准物质同位素丰度比及仪器的校正因子

Table 2 The isotope abundance ratio of uranium isotope standard materials and correction factor of the instrument

标准物质	标准值 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$)	测量值 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$)	校正因子 (测量值/标准值)
美国 NBS-U005	0.004919	0.004934	1.003
法国006	0.007255	0.007279	1.003
法国012	0.02044	0.02051	1.003
法国018	0.10012	0.10034	1.003
英国185-3	0.25096	0.2515	1.003
美国 NBS-U500	0.999692	1.0025	1.003

为了复验铀同位素丰度比质谱测定精密性,曾对一个贫化铀样品进行了平行测定,其结果列于表3。 ^{235}U 与 ^{238}U 同位素丰度比质谱测定精密性优于0.1%。

表3 一个贫化铀样品同位素丰度比质谱测定结果

Table 3 Results of depleted uranium isotope abundance ratio by mass spectrometry

实验测量序号	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
1	4.8×10^{-5}	6.618×10^{-3}	1.16×10^{-4}
2	4.8×10^{-5}	6.623×10^{-3}	1.19×10^{-4}
3	5.2×10^{-5}	6.619×10^{-3}	1.23×10^{-4}
4	5.1×10^{-5}	6.628×10^{-3}	1.23×10^{-4}
5	5.0×10^{-5}	6.627×10^{-3}	1.20×10^{-4}
6	5.2×10^{-5}	6.626×10^{-3}	1.11×10^{-4}
平均值	$5.0 \times 10^{-5} (1 \pm 3.6\%)$	$6.624 \times 10^{-3} (1 \pm 0.07\%)$	$1.19 \times 10^{-4} (1 \pm 3.9\%)$

四、测定结果与讨论

化学分离与质谱测定全流程铀的空白值,多次测定结果平均值为 $3 \times 10^{-9}\text{g} (1 \pm 9\%)$,方法检测限为 $1 \times 10^{-9}\text{g}$ 。

对几个高放废液样品中的微量铀进行了测定。结果列于表4。同位素稀释质谱法测定误差取决于质谱测定及化学处理过程中引入的误差,前者与同位素丰度测定及稀释剂加入量误差有关。本工作同位素丰度比测定误差较小,考虑到化学处理可能引入的误差,用本方法对几个高放废液样品中的微量铀测定结果不确定度为 $\pm 2\%$ 。

表4 高放废液中铀测定结果

Table 4 Uranium content determined in HLLW

样品序号	铀含量/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$		
	本方法	激光荧光法	X 光荧光法
1	27.0	26.4	26.1
2	27.2	27.6	27.7
3	19.9	21.7	19.7
4	5.41	5.40	
5	5.52	5.40	
6	0.38	0.44	

其他实验室采用激光荧光法和 X 光荧光法,对这些样品亦做了测定.为了便于比较,其他方法测定结果亦一并列于表4.3种方法的测定结果基本一致。

参 考 文 献

- [1] Webster, R. K., *Advances in Mass Spectrometry*, 1, Pergamon Press, 1958, 102.
 [2] Beyrich, W., Golly, W., Spannagel, G., *Nuclear Technology*, 75(1), 73(1986).
 [3] Ishimori, T., Watanabe, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 33(10), 1113(1960).

(编辑部收到日期:1992年1月27日)

DETERMINATION OF URANIUM IN HIGH-LEVEL LIQUID WASTE(HLLW) BY ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY

LIU YONGFU FU SHUCHUN ZHU DAOHONG

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

ABSTRACT

The determination of uranium in HLLW by double isotope dilution mass spectrometry is described. Uranium is separated from HLLW by TBP/Kel-F reversed-phase partition chromatography. The spikes are enriched in ^{235}U and ^{238}U , respectively. The relative standard error is better than 0.1% for the determination of uranium isotope abundance ratio by mass spectrometry. The blank value of whole procedure is $3 \times 10^{-9}\text{g}$ and the detectable limit of the method is $1 \times 10^{-9}\text{g}$ for uranium. The uncertainty of the determination is 2% for uranium content in HLLW.

Key words HLLW, Uranium, Isotope dilution mass spectrometry.