

光谱分析法测定废液中 ^{235}U

张光炎 杨权臣 黄炎民

(兰州151信箱)

关键词 光谱分析, ^{235}U , 直接滴电极, 无标准试样法。

一、前言

光谱法测定 U_3O_8 中的 ^{235}U 浓度, 已作过报道^[1]。本文介绍含铀废液、废水中 ^{235}U 的光谱分析法。此法用于“回收工艺”, 可防止同位素混料, 提高经济效益。

实验中, 用柱萃取色层法除去共存组份, 并快速分离出纯铀试样。浓缩后直接滴在浅杯型电极中, 盖上铜粉, 以电弧光源激发, 得到的谱线具有适中的强度。电弧光源发射光谱法便可以用来测定废液样品中 ^{235}U 的浓度。美国能源部的研究报告^[2]曾提出用 ICP 原子化激发源分析溶液样品, 认为可用来完成核燃料循环和核安全中的铀同位素分析任务。

二、实验部分

1. 仪器、材料、试剂

ИСП-51 型玻璃三棱镜摄谱仪, $\text{V}\Phi$ -85 暗箱物镜 ($F=1300\text{ mm}$), 在 420.0 nm 区域的色散率约为 0.2 nm/mm ; ДГ-2 电弧发生器; 聚乙烯管色层柱, 聚三氟氯乙烯粉为支持体; 光谱纯石墨电极; 分析纯铜粉; 磷酸三丁酯。

2. 铀同位素标准溶液的配制

采用天然铀稀释高浓缩铀的混合配制方法。计算后, 配制系列铀同位素标准溶液, 其 ^{235}U 浓度*分别为 1.0% , 5.1% , 7.0% , 50.0% 和 90.7% 。此外, 又制备了经质谱计分析过的铀同位素标准二个, 其 ^{235}U 浓度分别为 3.1% 和 20.7% , 这二个标准可随时用于校正标准曲线。

3. 废液中铀的化学分离

因废液、废水中含有多种形态铀化合物和钠盐、铵盐, 介质组份复杂, 不能直接滴电极, 为此采用 Kel-F-TBP-HNO_3 柱萃取色层技术^[3]。其分离条件: 将试样酸化, 赶氟, 转成硝酸铀酰, 转入色层柱中, 用 5.5 mol/l HNO_3 淋洗杂质, 流速为 2 ml/min , 柱上吸附的铀用去离子水反洗, 收集含铀流出液 4 ml , 快速浓缩至 1 小滴, 留作滴电极。

* 文中 ^{235}U 浓度均指原子百分浓度。

4. ^{235}U 的光谱测定

把分离纯化后的 1 滴铀试样，滴在平顶石墨电极或铜电极上，蒸发烘干，进行电弧激发，没有摄取到光谱。因电极头上的铀干渣发生了飞溅。又把试样滴在深杯型石墨电极中，烘干后覆盖一层石墨粉或铜粉，以同样条件激发，摄取谱线强度小，测量误差大。进一步试验，是在我们试制的一种浅杯型石墨电极(图 1)上进行的，条件同上，实验中观察到的现象是：激发开始时弧光是绿色，但很快转变为灼热白炽亮光，而且弧光持续稳定，这表明在强电流作用下，石墨杯中铀盐已被铜粉还原，直接转化为氧化铀或金属铀珠，才激发成强弧光并且稳定。事实上，被摄取到的光谱谱线强度也适中。其摄谱条件为：电流强度 10 A，曝光时间 90 s，光谱相板为国产天津红特硬或红块型，分析线对为 ^{235}U 424.4124 nm/ ^{238}U 424.059 nm 和 ^{235}U 424.4124 nm/ ^{238}U 424.437 nm。

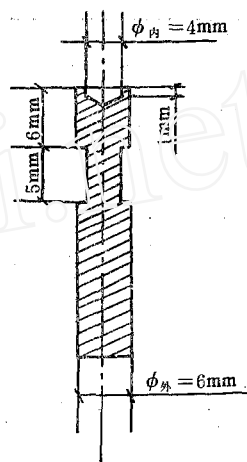


图 1 浅杯型石墨电极
Fig 1 Shallow-cup graphitic electrode

5. 无标准试样法的探讨

所谓无标准试样法，即无需绘制标准曲线或不用标准样品进行相对比较，而是一种绝对测量的方法。若测得试样中 ^{235}U 和 ^{238}U 两条同位素谱线的黑度(ΔS)，处于乳剂曲线正常曝光区域，则可按下列公式计算 ^{235}U 浓度：

$$C_5 = \frac{\Delta S(^{235}\text{U})}{\Delta S(^{235}\text{U}) + \Delta S(^{238}\text{U}) + \Delta S(^{236}\text{U}) + \Delta S(^{234}\text{U})} \times 100\% \quad (1)$$

在本仪器条件下，由于 ^{234}U 424.4075 nm 和 ^{236}U 424.4276 nm 二条同位素谱线没有分辨出来，故(1)式可简化为：

$$C_5 = \frac{\Delta S(^{235}\text{U})}{\Delta S(^{235}\text{U}) + \Delta S(^{238}\text{U})} \times 100\% \quad (2)$$

显然对高浓缩铀样品， ^{234}U ， ^{236}U 存在量不可忽略时将引进偏差，可采用质谱分析给出的常规值加以扣除校正。

式中 C_5 表示 ^{235}U 原子百分浓度， $\Delta S(^{235}\text{U})$ 表示测得 ^{235}U 424.4124 nm 谱线黑度， $\Delta S(^{238}\text{U})$ 表示测得 ^{238}U 424.437 nm 谱线黑度。

该项试验是探讨无标准试样法分析 ^{235}U 浓度的可行性，并确定在本仪器实验条件下， ^{235}U 浓度为多大范围的试样，可以进行绝对测量计算。为此，用 ^{235}U 浓度为 1.0%，3.1%，5.1% 和 90.7% 的四个标准进行光谱激发，发现 ^{235}U 和 ^{238}U 谱线黑度值有的太强，有的太弱。用上述公式计算结果，与标准已知值偏离大，表明上述浓度点，不适合绝对测量法计算。

又用 ^{235}U 浓度为 7.5% 和 50.0% 二个标准进行试验，观察了曝光时间与谱线黑度比值

的关系,数据列在表1中。

表1 曝光时间与谱线黑度比*

Table 1 Exposure time and spectrum line density ratio

²³⁵ U 同位素浓度/%	曝 光 时 间 / s				
	30	60	90	120	150
7.5	0.078	0.083	0.073	0.075	0.077
50.0	0.503	0.506	0.498	0.500	0.502

* 黑度比 = $\frac{\Delta S(^{235}\text{U})}{\Delta S(^{235}\text{U}) + \Delta S(^{238}\text{U})}$, 系三次测量平均值。

表2 无标准试样法的测量精密度

Table 2 Measure precision of non-standard sample method

编 号	²³⁵ U 同位素浓度/%	测量平均值*/%	标准偏差/%	测量精密度/%
1	7.0	6.8	0.44	±4.9
2	20.7	19.5	0.89	±3.4
3	50.0	50.1	1.8	±0.3

* 九次测量平均值,按95%置信度计算精密度。

由表1数据看出,即使曝光时间不同,但由绝对测量公式算得黑度比值大致接近,而且各与标准已知值基本吻合,这表明在本实验条件下,²³⁵U浓度为7.5%~50.0%范围的试样,可以用无标准试样法鉴定其²³⁵U浓度。

为了考察无标准试样法测量重复性和可靠性,选择三个不同浓度标准样品,进行精密度试验,数据列于表2。

由表2数据看出,无标准试样法有良好的精密度。²³⁵U浓度为50.0%的标准样品,测量精密度更佳,研究其原因是,²³⁵U和²³⁸U两条同位素谱线具有高度匀称性,所以由激发光源和相板引起的误差是最小的。

6. 标准曲线法

对低浓或高浓试样,仍需用标准曲线法测定²³⁵U浓度。为此,取1.0%,3.1%,5.1%,7.0%,50.0%和90.7%各标准样品,按选定实验条件和操作步骤,以 $\Delta\psi - \lg(c\%)$ ($\Delta\psi$ 为黑度差换值函数),绘制标准曲线(图2)。

由图2观察到²³⁵U 424.4124 nm/U 424.059 nm的分析线对,其标准曲线具有较好直线性。

为了考察用标准曲线法测量²³⁵U的重现性和可靠性,选五个不同浓度标准样品,进行精密度试验,数据列于表3。

由表3数据看出,光谱分析铀同位素具有中等精度(与高精度质谱分析法相比较而言)。文献[4]报道了用相板记录,工作曲线法测量²³⁵U浓度为20.26%的试样,得到测量精密度为±5.9%。

三、分析结果统计

为验证本方法的准确性，制备了14个不同类型的废液、废水试样，分别用标准曲线法和无标准试样法进行分析核对。同时选择其中五个试样，转化为固体 U_3O_8 ，送MAT-260型质谱计分析，结果表明光谱分析数据与质谱分析数据基本吻合(表4)，证明了本方法用于测定含铀废液、废水中的 ^{235}U 浓度是可靠的。

四、小 结

1. 本方法采用铀溶液直接滴在自制浅杯型石墨电极上，发射光谱法测定 ^{235}U 的浓度。与质谱法分析这类样品相比较，光谱法是简单、安全的，且有中等精度。

2. 用天然铀稀释高浓铀的方法，配制铀同位素溶液标准，具有极好的均匀性。配制时对移液管，容量瓶等计量器皿须一一校正。对高浓铀中 ^{234}U ， ^{236}U 含量也应

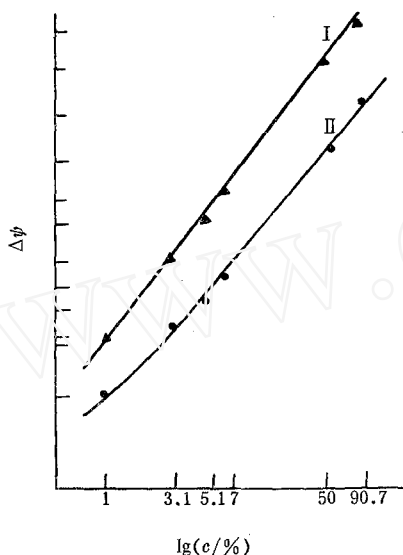


图 2 铀同位素标准曲线

Fig.2 Uranium isotope calibration curve
I— ^{235}U 424.4124 nm/U 424.059 nm; II— ^{235}U 424.4124 nm/U 424.167 nm.

作校正。

3. 用无标准试样法测定 ^{235}U 浓度是可行的，若改变曝光时间或加装滤光片，将使测定 ^{235}U 浓度的适用范围扩大。

表 3 标准曲线法测量精密度

Table 3 Measure precision of calibration curve method

编 号	^{235}U 同位素浓度/%	测量平均值*/%	标准偏差/%	测量精密度/%
1	3.1	3.3	0.19	±4.3
2	5.1	4.9	0.36	±5.5
3	7.0	7.1	0.53	±5.6
4	20.7	19.8	0.69	±2.6
5	50.0	50.5	0.58	±0.9

* 九次测量平均值，按95%置信度计算精密度。

表4 光谱分析与质谱分析的结果

Table 4 Results of spectrographic analysis and mass spectrographic analysis

编号	光谱分析 ²³⁵ U 同位素浓度/%		
	标准曲线法	无标准试样法	MAT-260质谱计法
1	1.0		1.220 ± 0.006
2	19.8	19.5	
3	7.5	7.2	7.527 ± 0.333
4	21.6	22.7	
5	25.9	26.1	27.477 ± 0.082
6	26.5	25.0	
7	6.1		
8	2.2	7.5	7.440 ± 0.030
9	7.15	6.8	
10	2.5		
11	2.2		
12	7.9	8.1	
13	90.0		
14	64.0	62.0	59.18 ± 0.18

参 考 文 献

- [1] 张光炎等. 原子能科学技术, 23(2), 64(1989).
- [2] Edelson, M. C. et al., *Anal. Chem.*, 53(14), 2345—2347(1981).
- [3] 张光炎等, 萃取色层分离光谱联合测定金属铀、四氟化铀和六氟化铀中微量杂质的研究, 本实验室资料, 1975.
- [4] 園田武則等, 分光研究, 20(2), 98(1971).

(编辑部收到日期: 1988年4月14日)

**SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF ²³⁵U IN
THE WASTE-LIQUID AND WASTE-
WATER CONTAINING URANIUM**

ZHANG GUANYAN YANG QUANCHEN
HUANG YANMIN

(P. O. Box 151, Lanzhou)

ABSTRACT

The spectrographic method is studied for determinating ²³⁵U in the waste-liquid and waste-water containing uranium. Uranium is quickly separated from a sample with extractive chromatography technique. The uranium solution is dropped into a special shallow-cup graphitic electrode, and covered by a layer of copper powder, then it is excited by the arc light. The precision of this method is ±0.9%~±5.6% for 3.1%~50.0% of ²³⁵U, respectively, under the selected experimental conditions. The samples with ²³⁵U abundance ranging from 7.0% to 50.0% can be determined using a non-standard sample method and the precision is ±0.3% to ±4.9%.

Key words Spectrographic analysis, ²³⁵U, Direct dropping electrode, Non-standard sample method.