

分光光度法测定高放废液处理工艺中的 U

郭一飞,梁俊福,焦荣洲,刘秀琴

(清华大学核能技术设计研究院,北京 102201)

摘要:用偶氮胂 分光光度法测定了 TRPO 流程处理高放废液热实验中水相和有机相的 U 含量。在 $\text{pH}=1.5$ 的酒石酸存在下,水相样品可以直接显色测定,有机相样品用偶氮胂 溶液反萃其中的 U 并同时显色测定。本方法与 U 的激光荧光法、同位素稀释质谱法、ICP-AES 法进行了比较,分析结果符合良好。U 的检测限为 0.02 mg/L ,精密密度为 3% ,重加回收率在 $97\% \sim 105\%$ 之间。

关键词:高放废液;U;分光光度法;偶氮胂

中图分类号:TL271.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6931(2000)03-0252-07

国内对核燃料后处理高放废液中的 U 测定已有激光荧光法^[1,2]、同位素稀释质谱法^[3]、同位素源 X 射线荧光法^[4]和 ICP-AES 法^[5]。但尚未见到简易的分光光度法用于测定生产堆高放废液及其处理工艺中 U 的报道。

本工作用偶氮胂 分光光度法^[6]测定生产堆高放废液及其处理工艺试验中的 U,并与几种方法进行分析结果的比较。研究消除 RE 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 干扰 U 测定的方法,观察有机相稀释剂及反萃剂对 U 测定的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

1) 三烷基氧膦 (TRPO):工业纯,济南磷肥厂产品。

2) 30% TRPO-加氢煤油(OK):分别用 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5\%$ 溶液和 1 mol/L HNO_3 溶液等体积洗涤 = 30% TRPO-OK 3 次,然后用去离子水洗涤至中性,保存备用。使用前用 1 mol/L HNO_3 溶液等体积平衡 1 h,测得 TRPO 相 $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

3) 盐酸羟胺-尿素混合液:分别称取 10 g 盐酸羟胺和 10 g 尿素于 100 mL 烧杯中,加入去离子水使之溶解,将溶液移入 100 mL 容量瓶中定容,混匀。

4) 偶氮胂 溶液:称取 1.000 g 偶氮胂 于 100 mL 烧杯中,用 $\text{pH}=2$ 的 HNO_3 酸化水使之溶解,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸羟胺-尿素混合液,并用 $\text{pH}=2$ 的 HNO_3 酸化水稀释定容,混匀。

收稿日期:1998-07-15;修回日期:1998-09-25

作者简介:郭一飞(1936—),男,上海人,高级工程师,分析化学专业

5) U 标准溶液:经重量法标定 (U) = 3.000 g/L,用 pH = 2 的 HNO_3 酸化水稀释为 (U) = 30.0 mg/L。

6) 模拟高放废液的组成详见文献[7]。

7) 制备含 U 的 TRPO 负载溶液有机相 1(Oa):Oa 为含 (U) 95 g/L 和 $c(HNO_3)$ 0.06 mol/L 的 = 30 % TRPO-OK。

8) 制备含 U 和 RE 的 TRPO 负载溶液有机相 2(Ob):移取 37 mL $c(HNO_3)$ = 1 mol/L 的模拟高放废液(其中 (RE) = 3.9 g/L),加入 63 mL 1 mol/L HNO_3 ,混匀,这相当于工艺试验将模拟高放废液稀释了 2.7 倍。再加入 95 mL 预平衡过的 30 % TRPO-OK 溶液,萃取振荡 30 min,静置 20 h,待分层清亮后,弃去水相,往有机相中加入 5.0 mL Oa 溶液,混匀。有机相 2(Ob)为 (U) 4.75 g/L、(RE) 1.44 g/L 和 $c(HNO_3)$ 0.5 mol/L 的 = 30 % TRPO-OK。

9) 稀释配制含纯 U 的 TRPO 负载溶液有机相 3(Oc):用 Oa 稀释配制 Oc 为 (U) = 2.95 g/L 和 $c(HNO_3)$ 0.5 mol/L 的 = 30 % TRPO-OK。

1.2 主要仪器

分光光度计:721 型,配 1 cm 比色皿,上海第三分析仪器厂产品;离心机:80-1 型,最大转速 4 000 r/min,上海手术机械厂产品。

1.3 实验方法

1) 样品中 U 的测定

移取一定量的水相样品(含 U 低于 60 μ g,且不含 RE)于 10 mL 容量瓶中,相继加入 1 mL 盐酸羟胺-尿素混合液、5 mL 1 mol/L 酒石酸溶液(pH = 1.5)和 1 mL 偶氮胂 溶液,用去离子水稀释定容,混匀。在分光光度计上用 1 cm 比色皿于波长 652 nm 处,以水为参比溶液测量 U 的吸光度,扣除试剂空白后,在标准曲线上查出 U 的 μ g 数,根据样品量,计算出样品中 U 的浓度。

2) 样品预处理

(1) 样品的稀释

TRPO 处理高放废液流程工艺热实验中的样品均属强放射性样品,分析测定 U 时必须将样品稀释。对水相样品:含酸的水相样品用去离子水稀释 100 倍(pH = 2); $w(Na_2CO_3)$ = 5 % 的反萃液样品用 pH = 2 的 HNO_3 酸化水稀释 100 倍;这两种水相样品均分别取 0.2 ~ 1.0 mL 分析。对有机相样品:用二甲苯稀释 100 倍,取 0.2 ~ 1.0 mL 分析。

(2) 样品中 U 与 RE 的分离

文献[6]报道,用偶氮胂 在 pH = 1 ~ 3 范围内显色测定 U 时,Th、Zr、V、Cr 及 RE 也显色干扰测定。生产堆高放废液 Th、V 与 Zr 的含量甚微,Cr 不被 TRPO 萃取,唯有 RE 与 U 的含量接近,严重干扰测定。文献[8]报道,在 0.5 与 5.5 mol/L HNO_3 介质中,U 与 RE 的 TRPO 萃取分配比有显著差异。本实验在 1 mol/L HNO_3 介质中,以等体积 30 % TRPO-OK 将 U 与 RE 共萃入有机相,用等体积 5.5 mol/L HNO_3 洗涤去除有机相中 RE,达到将样品中 U 与 RE 定量分离。再以等体积 0.05 mol/L HNO_3 洗涤去除有机相中的大部分 HNO_3 。

2 结果与讨论

2.1 测量条件的选择

1) 波长选定

偶氮胍 与 U 的配合物在波长 648 ~ 654 nm 范围内具有最大吸收峰。实验选择 652 nm 为 U 的测量波长。

2) 显色剂用量

$m(U) = 0.60 \mu\text{g}$ 、在加入 0.5 ~ 1.5 mL 1.0 g/L 偶氮胍 溶液时显色,此时 U 的吸光度 A 最大。故选择显色剂加入量为 1.0 mL。

3) pH 对 U 吸光度的影响

选定其它条件,pH = 1 ~ 3 时的吸光度 A 最大,且保持恒定。故实验选择加入 5 mL 1 mol/L 酒石酸缓冲溶液,控制显色溶液 pH = 1.5。

4) 标准曲线绘制

取 $m(U) = 0.0, 6.0, 15.0, 30.0, 45.0$ 及 $60.0 \mu\text{g}$ 于 10 mL 容量瓶中,按“1.3”中“1) 样品中 U 的测定”步骤,测量溶液吸光度 A,绘制 U 含量标准曲线。在 $(U) = 0.0 \sim 6.0 \text{ mg/L}$ 范围内,A ~ (U) 关系符合比耳定律。摩尔吸光系数 $\epsilon = 5 \times 10^4$,与文献[6]报道的 $\epsilon = 5.3 \times 10^4$ 吻合。

5) 配合物的稳定性

样品中含有的 NO_3^- 对显色剂具有氧化作用,它使显色后的配合物不稳定。在显色溶液中加入 1 mL 100 g/L 盐酸羟胺-尿素混合溶液,通过尿素与 NO_3^- 的络合作用,并由盐酸羟胺创造还原性气氛,将 NO_3^- 对测定的影响消除,使显色配合物稳定。在 10 ~ 30 下,显色后立即测量与放置 115 d 测量,溶液的吸光度 A 几乎没有变化。

6) 配合物组成

经实验测定证实,配合物组成为偶氮胍 $\cdot \text{UO}_2^{2+}$,这一结果与文献[6]报道一致。

2.2 方法的检测限(MDL)

以空白值的 3 倍标准偏差计算方法的检测限(MDL)。以 6 次不同时间测量的空白值吸光度计算出其平均吸光度 $\bar{A} = 0.080$,相当于 $(U) = 0.38 \text{ mg/L}$;吸光度标准偏差 $s = 0.0015$,相当于 $(U) = 0.007 \text{ mg/L}$;以空白值 $3s$ 计算 MDL 得 $(U) = 3 \times 0.007 \text{ mg/L} = 0.02 \text{ mg/L}$ 。

2.3 模拟高放废液对 U 测定的干扰及其消除方法

在 $m(U) = 6.0 \mu\text{g}$ 溶液中加入 0.1 ~ 0.3 mL 稀释 100 倍的模拟高放废液,废液中 $(\text{RE}) = 39 \text{ mg/L}$,观察模拟高放废液对 U 测定干扰以及消除干扰的方法。实验结果表明:RE 对 U 的测定有严重干扰。为此,采用样品预处理方法,使 U 与 RE 分离,并加入 5 mL 1 mol/L 酒石酸作掩蔽剂,可将 RE 对 U 测定的干扰消除。

2.4 Na_2CO_3 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃液对 U 测定的影响及其消除方法

工艺试验中用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液反萃 TRPO 相中的 Np、Pu 和用 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5\%$ Na_2CO_3 溶液反萃 TRPO 相中的 U。据文献[8,9]报道, UO_2^{2+} 与配位体的络合常数大体有以下顺序: $\text{TBP} < \text{偶氮胍} < \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{TRPO} < \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。本实验观察了显色溶液中 Na_2CO_3 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 对 U 显色测定的影响及其消除方法。结果表明: Na_2CO_3 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 干扰 U 的测

定。加入5 mL浓 HNO_3 ,在电炉上加热蒸干,重复此操作1次,用 $\text{pH}=2$ 的 HNO_3 酸化水溶解固渣。如此处理之后, Na_2CO_3 在酸性溶液中被分解,10 mL 显色溶液中含有 2 mL $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)=5\%$ Na_2CO_3 溶液,已对 U 的测定干扰不大;经 2 次浓 HNO_3 蒸煮, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 已被分解去除,它对 U 的测定的严重干扰已被消除。

2.5 偶氮胂 溶液反萃有机相中 U 的条件选择

1) 反萃次数

取 1 mL 用二甲苯稀释 100 倍的 Oc 样品于 20 mL 萃取管中,依次加入 1 mL 二甲苯、1 mL 100 g/L 盐酸羟胺-尿素混合溶液、5 mL 1 mol/L 酒石酸溶液和 1 mL 1.0 g/L 偶氮胂 溶液,反萃 5 min,待溶液分相后,将显色的水相移入 10 mL 容量瓶中,用少许去离子水洗涤有机相,洗涤液合并入显色溶液中,用去离子水定容,混匀。移取部分显色溶液于离心管中,离心 5 ~ 10 min,以下按“1.3”中“1) 样品中 U 的测定”步骤操作。偶氮胂 溶液 1 次反萃测得 Oc (U) = 2.94 g/L,反萃率近乎 100 %。

2) 反萃时间

取 1 mL 稀释 100 倍的 Oc 样品,用偶氮胂 溶液反萃不同时间。结果表明:偶氮胂 溶液从稀释 100 倍的 TRPO 相中反萃 U 较为迅速,反萃平衡时间 2 min,其反萃率近乎 100 %。反萃平衡时间在 2 ~ 40 min 内的反萃率结果一致。本实验选择反萃平衡时间 5 min。

3) 稀释剂比较

用不同稀释剂将 Oc 有机相样品稀释 100 倍,分取部分稀释后的有机相样品,用偶氮胂 溶液反萃 U,结果列于表 1。结果表明:用二甲苯、甲苯、苯、煤油、30 % TBP-OK、四氯化碳、三氯甲烷及 $=0.1\%$ DBP-OK 作为 TRPO 相的稀释剂,均不影响偶氮胂 溶液反萃 U 的反萃率。实验中观测到: $=30\%$ TRPO-OK 有机相中的 U 几乎不被偶氮胂 反萃。用上述稀释剂降低了有机相中 TRPO 的量后,U 才被偶氮胂 反萃。有机相中含 U 量较低,可用二甲苯稀释 10 倍,U 也能被偶氮胂 定量反萃。若有机相中含铀量很低,可用 Na_2CO_3 反萃 U,浓缩后再行测定。

表 1 不同稀释剂稀释 TRPO 相对偶氮胂 反萃 U 的影响

Table 1 Effect of the diluent for TRPO on stripping U with arsenzo

稀释剂	测得 (U)/g L ⁻¹	U 回收率/ %	稀释剂	测得 (U)/g L ⁻¹	U 回收率/ %
二甲苯	2.99	101	30 % TBP-OK	3.10	105
甲苯	2.92	99	四氯化碳	2.99	101
苯	3.06	104	三氯甲烷	3.12	105
煤油	2.94	100	0.1 % DBP-OK	2.94	100

2.6 U 的分析结果比对

1) 不同反萃剂对 TRPO 相中的 U 的反萃结果的比对

用二甲苯将 Ob 有机相稀释 100 倍,分取稀释后的 Ob 有机相样品,用 4 种反萃剂反萃 U 两次,结果列于表 2。结果表明:偶氮胂 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等 4 种反萃剂均能从 TRPO 相定量反萃 U。

表2 4种反萃剂反萃 TRPO相中 U的分析结果的比对

Table 2 Comparison between analysis results of U using different back-extractant

分析方法	反萃剂	测得 Ob 样品中 U 含量/ g L^{-1}
分光光度法 ¹⁾	1.0 g/L 偶氮胂	4.74
	$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5\%$ Na_2CO_3 溶液	4.80
激光荧光法	$w[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 5\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液	4.73
	$0.23 \text{ mol L}^{-1} (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ $0.8 \text{ mol L}^{-1} \text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$	4.80

注:1) 采用样品预处理方法将 Ob 样品中 RE 与 U 分离

2) 高放废液中 U 的分析结果比对

由中国原子能科学研究所和清华大学核能技术设计研究院用 4 种分析方法对高放废液进行了 U 的比对分析(表 3)。结果表明:分光光度法、激光荧光法、同位素稀释质谱法和 ICP-AES 法的测定结果相互符合良好。

表3 高放废液中 U 的分析结果的比对

Table 3 Comparison between analysis results of U in high-level liquid waste using different determination methods

样品编号	清华大学核能技术设计研究院		中国原子能科学研究所		
	分光光度法 ¹⁾	激光荧光法	同位素稀释质谱法	激光荧光法	ICP-AES 法
2	5.54	5.55	5.52	5.40	5.30

注:1) 采用样品预处理的方法将高放废液中 RE 与 U 分离

2.7 方法精密度与重加回收率

用高放废液及其处理工艺中含 U 的实际样品进行方法精密度测定。在模拟高放废液及人工制备的负载有机相中加入已知 U 量进行回收实验。实验结果分别列于表 4 和 5。由表 4 和 5 的结果看出,方法的精密度为 3%,重加回收率在 97%~105%之间。

表4 方法精密度(n=6)

Table 4 Precision of determination methods(n=6)

样品编号	$\bar{x}(\text{U})/\text{g L}^{-1}$	$s/\text{g L}^{-1}$	$s_r/\%$
2	5.54	0.180	3
U-2	2.88	0.021	1
A47	5.31	0.065	1

表5 重加回收率(n=6)

Table 5 Recovery of added standard samples(n=6)

试样	取样量/mL	加入 $m(\text{U})/\mu\text{g}$	测得 $\bar{m}(\text{U})/\mu\text{g}$	$s/\mu\text{g}$	回收率 ¹⁾ /%
模拟料液,水相,稀释 100 倍	0.10	6.0	6.1	0.20	102 ±3
		30.0	29.7	0.62	99 ±2
		60.0	60.4	0.81	101 ±1
模拟料液,有机相,稀释 100 倍	0.20	30.0	30.5	0.32	102 ±1

注:1) 回收率 = $[\bar{m}(\text{U}) / (m(\text{U}) \pm s / \bar{m}(\text{U}))] \times 100\%$; $\bar{m}(\text{U})$ 为已扣除样品中含 U 量后的平均值; $m(\text{U})$ 为重加 U 的质量浓度

3 结论

1) 应用偶氮胂 分光光度法测定生产堆高放废液及其处理工艺中的 U 含量,方法简单,容易操作。在 U 含量 0.0 ~ 6.0 mg/L 范围内符合比耳定律,摩尔吸光系数为 5×10^4 ;用连续变化法求得配合物组成为偶氮胂 $\cdot \text{UO}_2^{2+}$,该配合物十分稳定,在室温下立即测量与放置长达 115 d 测量的吸光度没有变化;方法检测极限为 0.02 mg/L,精密度为 3%,重加回收率在 97% ~ 105% 之间。

2) 样品中含 RE 使 U 的测定结果偏高,含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 使 U 的测定结果偏低。在 1 mol/L HNO_3 介质中将 RE 及 U 定量萃入 TRPO 相,用 5.5 mol/L HNO_3 洗涤去除 TRPO 相中的 RE,RE 与 U 分离后,不再影响 U 的测定;在浓 HNO_3 存在下,将含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的样品溶液蒸干 2 次,可消除 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 对 U 测定的干扰。

3) 二甲苯、甲苯、苯、煤油(OK)、30% TBP-OK、四氯化碳、三氯甲烷及 0.1% DBP-OK 作为 TRPO 相的稀释剂,均不影响偶氮胂 溶液反萃 U 的反萃率。

4) 偶氮胂、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等 4 种反萃剂均能从 TRPO 相中定量反萃 U;分光光度法和激光荧光法测定高放废液及处理工艺中样品含 U 量的结果符合较好;分光光度法、激光荧光法、同位素稀释质谱法和 ICP-AES 法测定高放废液中 U 含量的结果符合良好;比对表明,采用分光光度法测定高放废液及其处理工艺中各种物料的 U 含量的结果准确可靠。

兰州核燃料厂夏钢建参加了部分实验,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 郭一飞,梁俊福,焦荣洲. 激光荧光法测定高放废液处理工艺中的 U[J]. 原子能科学技术,1997,31(4): 321 ~ 327.
- [2] 徐永源,邱孙泰. U 荧光增强剂 YZ-1 和 YZ-11 及其在激光荧光法测定痕量 U 中的应用[J]. 核化学与放射化学,1983,5(1):38 ~ 44.
- [3] 刘永福,傅淑纯,朱道宏,等. 同位素稀释质谱法测定高放废液中的 U[J]. 原子能科学技术,1992,26(5):36 ~ 40.
- [4] 李纪民,孙秀峰. 同位素源 X 射线荧光法对高放废液中 U 的分析[J]. 原子能科学技术,1992,26(5):41 ~ 43.
- [5] 秦凤洲,李金英. 用密闭式 ICP-AES 法测定高放废液中的金属元素[J]. 原子能科学技术,1992,26(5): 44 ~ 47.
- [6] 陈国珍,黄贤智,刘文远,等. 紫外-可见光分光光度法(下册)[M]. 北京:原子能出版社,1987. 492.
- [7] 梁俊福,刘秀琴,郭一飞. 萃取液闪法测定高放废液及其处理工艺中的 ^{90}Sr [J]. 清华大学学报(自然科学版),1996,36(11):86 ~ 92.
- [8] 焦荣洲,王守忠,樊诗国,等. 用三烷基($\text{C}_6 \sim \text{C}_8$)氧膦(TRPO)从高放废液中萃取铀系元素的研究[J]. 核化学与放射化学,1985,7(2):65 ~ 71.
- [9] 莫斯克文. . . 铀系元素的配位化学[M]. 北京:原子能出版社,1984. 60 ~ 208.

Spectrophotometric Determination of Uranium in High-level Liquid Waste and Its Separation Process With Arsenazo

GUO Yi-fei , LIANG Jun-fu , JIAO Rong-zhou , LIU Xi-qin

(Institute of Nuclear Energy Technology , Tsinghua University , Beijing 102201 , China)

Abstract : The spectrophotometric determination of uranium in high-level liquid waste and its separation process with arsenazo are studied. In the presence of tartaric acid ($\text{pH} = 1.5$), stripping and determination of uranium are completed. When the presence of rare earth elements and the concentration of uranium is lower than 0.6 mg/L in aqueous solution, uranium must be separated from the solution and then is determined. The detection limit of uranium is 0.02 mg/L , the precision of the method is 3% , the recovery of added standard sample is $97\% \sim 105\%$, respectively.

Key words : high-level liquid waste ; uranium ; spectrophotometry ; arsenazo

激光器与应用进展

Advances in Lasers and Applications

编者 :D. M. Finlayson 等。1999 年苏格兰大学出版。

本书是第 52 届苏格兰大学夏季物理研讨会文集。该会于 1998 年 9 月 5、6 日在安德鲁斯召开。会上重点介绍了固体激光器、光参量振荡器以及超短脉冲激光器的科学原理与应用。

书中各章都由世界上公认的专家撰写,开头几章由 D. C. Hanna 和 M. H. Dunn 等介绍二级管激光器、光参量振荡器、超短脉冲发生器、波导激光器和新的可见固体激光器的基础科学;由 W. F. Kruple 介绍新的激光材料和非线性材料;由 L. E. Myers 评论极化非线性材料科学及其应用。结尾几章讨论了以上各光源在医学(R. M. Verdaasdonk)、遥感(P. F. Moulton)、射程(J. R. M. Barr)、材料加工(P. Looasen)、引力波探测(S. Rowan 和 J. Hough)以及超短脉冲等方面的应用(W. Sibbett 和 W. Knox)。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》