

# 铀冶金炉渣的破坏性分析及 对 NDA 分析仪器 SGS 和 AWCC 的校验

张怀礼 吴继宗 石有卿 赵永刚  
袁 慧 刘焕良 郑维明 程晓梅 刘峻岭

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

为了校验非破坏性分析(NDA)仪器——分段 $\gamma$ 扫描吸收装置(SGS)和有源中子井型符合计数装置(AWCC)的准确性,采用流动注射(FIA)、高效液相色谱(HPLC)和X光荧光(XRF)3种破坏性分析方法(DA)分析了铀冶金炉渣中铀的含量。结果表明:3种方法的分析数据符合良好,得到了铀冶金炉渣中铀含量的准确量值。核对了非破坏性分析仪器SGS和AWCC分析铀冶金炉渣的结果。

关键词 铀 破坏性分析 非破坏性分析 校验

中图分类号 TL 271.6

随着我国核保障工作的开展,核材料管制与核查工作已刻不容缓。要做好这方面的工作就必须深入开展核材料的破坏性分析(DA)和非破坏性分析(NDA)技术的研究与开发。非破坏性分析具有快速、直接及不破坏样品等优点,而破坏性分析具有精密、准确、可靠等特性。非破坏性分析仪器往往需要破坏性分析的刻度、校准和核对。

为校验、核对分段 $\gamma$ 扫描吸收装置(SGS)和有源中子井型符合计数装置(AWCC)分析U冶金炉渣的准确性,本工作用流动注射(FIA),高效液相色谱(HPLC)和X光荧光(XRF)3种方法对U冶金炉渣进行破坏性分析比对,判断SGS和AWCC分析的准确程度及可靠性。

## 1 主要仪器设备和试剂

1) 流动注射U、Pu、Np 分析仪; 2) 高效液相色谱仪 635A; 3) X-荧光光谱仪理学-3070; 4) 聚四氟乙烯烧杯; 5) 恒温水浴; 6) 石墨电热板; 7) 标准: 采用 GBW 04201 ( $^{238}\text{U}$  0.8,  $\rho(\text{U}) = 1.014 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液作为本工作初始标准溶液; 8) 所用其他试剂均为分析纯; 9) 实验用水为去离子水。

张怀礼: 男, 57 岁, 分析化学专业, 副研究员

收稿日期: 1997-07-23 收到修改稿日期: 1997-08-15

## 2 实验

### 2.1 样品处理

#### 1) 水解

将U 冶金“炉渣”置于放在冷水浴中的 2 L 聚四氟乙烯烧杯中,用少许去离子水缓慢地滴在“炉渣”上,“炉渣”逐渐变松软,有气泡产生,同时放热,并渐渐变为白色膏状物。切忌加水过快,以防反应剧烈,膨出杯外。边加水边搅拌,直至全部成为膏状物无硬块为止,水稍许过量。

#### 2) 酸浸溶解

将盛有白色膏状“炉渣”水解物的聚四氟乙烯烧杯置于石墨电热板上。加入约 700 mL 浓硝酸,加热至 100 ℃左右,持续 6 h。期间,用聚四氟乙烯棒充分搅动。重复操作 3 次,每次都应将浸出液移入 1 L 容量瓶中,并将洗涤容器和剩余残渣所收集的溶液并入各自的容量瓶中,定容、摇匀。共得浸出溶解液 3 L。

#### 3) 酸浸溶解余渣的处理

将酸浸溶解余残渣置于烧杯中,移入烘箱,在 120 ℃下烘干 6 h。冷却后称重,再在室内放置 40 h,再称重,“余渣”净重为 469.06 g。

将“余渣”置于研钵中反复研磨,用 0.177 mm (80 目)筛多次反复过筛,以达均匀的目的。

### 2.2 分析方法

#### 1) FIA 法<sup>[1]</sup>

(1) 实验条件: 波长,  $\lambda = 665 \text{ nm}$ ;

载液, 7.2 mol/L 经脲素处理的  $\text{HNO}_3$ , 流速为 1.5 mL /m in;

显色液, 0.05 % 的偶氮胂 III 水溶液, 流速为 0.5 mL /m in;

(2) 测定酸浸溶解液时不考虑  $\text{Ca}$ 、 $\text{F}$  的影响, 测定残渣时, 需进行  $\text{Ca}$  基体校正。

(3) 由已知铀浓度测得  $A_p$  值绘制的工作曲线推导出下式:

$$\rho(\text{U}) = 24.19A_p - 0.061$$

#### 2) HPLC 法<sup>[2]</sup>

(1) 采用硅烷键合柱, 利用离子对原理, 分离出样液中的铀。柱后用紫外分光检测器检测铀酰离子与季铵的配合物, 实现对铀的测定。

(2) 条件: 检测波长,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; 柱压, 90 kg/m in; 流速, 1 mL /m in; 进样量, 20  $\mu\text{L}$ ; 稀释倍数, 50。

(3) 以已知浓度铀溶液绘制工作曲线, 测得样液的铀浓度。

#### 3) XRF 法<sup>[3]</sup>

(1) 仪器: 3070E X 射线荧光分析仪

(2) 分别配制含 U、Th 的标准溶液系列 (Th 为内标, 平行 4 份), 取 50  $\mu\text{L}$  滴于  $\phi 15 \text{ mm}$  三层滤纸中心制源。绘制工作曲线。

(3) 取适量样液, 加 Th 内标, 制源, 测量后依据工作曲线计算出 U 含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酸浸溶解液的分析

从 3 个盛有每次酸浸溶解液的 1 L 容量瓶中各自准确移取 10.00 mL 溶液置于同一个

50 mL 聚乙烯塑料瓶中, 摇匀, 得 30.0 mL 待测溶液。分别用 FIA、HPLC 和 XRF 法测铀, 其结果列于表 1。对 3 种方法所得结果的一致性用  $t$  检验法检验<sup>[4]</sup>。

表 1 3 种方法测得酸浸溶液中的 U 浓度

Table 1 Concentration of U in acidolysis solution determined with three kinds of methods

方法	测得值/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\bar{x}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$s/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
FIA	1.14, 1.15, 1.17, 1.19, 1.19, 1.21	1.18	0.03
HPLC	1.12, 1.14, 1.15, 1.15, 1.18, 1.21	1.16	0.03
XRF	1.187, 1.191, 1.195, 1.277	1.213	0.043

(1) FIA 方法与 HPLC 方法所得结果的一致性检验:

$$t = \frac{\bar{x}_F - \bar{x}_H}{\sqrt{\frac{s_F^2}{n_F} + \frac{s_H^2}{n_H}}} = \frac{1.18 - 1.16}{\sqrt{\frac{0.027^2}{6} + \frac{0.034^2}{6}}} = 1.11$$

$$y = \frac{\left(\frac{s_F^2}{n_F} + \frac{s_H^2}{n_H}\right)^2}{\left(\frac{s_F^2}{n_F}\right)^2 + \left(\frac{s_H^2}{n_H}\right)^2} - 2 = \frac{\left(\frac{0.027^2}{6} + \frac{0.034^2}{6}\right)^2}{\left(\frac{0.027^2}{6}\right)^2 + \left(\frac{0.034^2}{6}\right)^2} - 2 = 11$$

$$t_{0.05}^{11} = 2.20$$

$$t < t_{0.05}^{11} \text{ (即 } 1.11 < 2.20 \text{)}$$

故可判断 FIA 方法与 HPLC 方法所得结果之间具有一致性。

(2) FIA 方法和 XRF 方法所得结果的一致性检验:

$$t = \frac{\bar{x}_X - \bar{x}_F}{\sqrt{\frac{s_X^2}{n_X} + \frac{s_F^2}{n_F}}} = \frac{1.21 - 1.18}{\sqrt{\frac{0.043^2}{4} + \frac{0.027^2}{6}}} = 1.24$$

$$y = \frac{\left(\frac{s_X^2}{n_X} + \frac{s_F^2}{n_F}\right)^2}{\left(\frac{s_X^2}{n_X}\right)^2 + \left(\frac{s_F^2}{n_F}\right)^2} - 2 = \frac{\left(\frac{0.043^2}{4} + \frac{0.027^2}{6}\right)^2}{\left(\frac{0.043^2}{4}\right)^2 + \left(\frac{0.027^2}{6}\right)^2} - 2 = 6$$

$$t_{0.05}^6 = 2.45$$

$$t < t_{0.05}^6 \text{ (即 } 1.24 < 2.45 \text{)}$$

故可判断 XRF 方法与 FIA 方法所得结果具有一致性。

(3) XRF 方法与 HPLC 方法所得结果的一致性检验:

$$t = \frac{\bar{x}_X - \bar{x}_H}{\sqrt{\frac{s_X^2}{n_X} + \frac{s_H^2}{n_H}}} = \frac{1.21 - 1.16}{\sqrt{\frac{0.043^2}{4} + \frac{0.034^2}{6}}} = 1.95$$

$$Y = \frac{\left( \frac{\sum SX^2}{nX} + \frac{\sum SH^2}{nH} \right)^2}{\left( \frac{\sum SX^2}{nX} \right)^2 + \left( \frac{\sum SH^2}{nH} \right)^2} - 2 = \frac{\left( \frac{0.043^2}{4} + \frac{0.034^2}{6} \right)^2}{\left( \frac{0.043^2}{4} \right)^2 + \left( \frac{0.034^2}{6} \right)^2} - 2 = 7$$

$t_{0.05}^7 = 2.37, t < t_{0.05}^7$  (即  $1.95 < 2.37$ )

故可判断 XRF 方法和 HPLC 方法所得结果具有一致性。

3 种方法所得 U 的浓度, 其结果具有一致性。可以接受。计算出酸浸溶液中的总氧量列于表 2。

3 种方法的平均值为 3.55 g。

根据:

$$s^2 = \frac{(SH - SF)^2 + (SH - SX)^2 + (SF - SX)^2}{(n - 1) \cdot n}$$

$$= \frac{(0.096 - 0.080)^2 + (0.096 - 0.129)^2 + (0.080 - 0.129)^2}{(3 - 1) \times 3}$$

$$= 6.24 \times 10^{-4}$$

得:

$$s = 2.50 \times 10^{-2} = 0.025$$

又  $t_{0.05}^1 = 4.30 (n = 3)$

故  $\Delta = \pm t_{0.05}^{(3-1)} \cdot s = \pm (4.30 \times 0.025) = \pm 0.11$

因此, 该 U 冶金炉渣, 酸浸溶解液中 U 含量应为  $(3.55 \pm 0.11)$  g。

### 3.2 酸浸溶解余渣的分析

1) 经研磨均匀后的酸浸溶解余渣, 随机取 6 份, 每份为 200 mg, 与 200 mg 微晶纤维素混匀, 研细, 压制成  $\phi 5$  mm 样品片, 在 3070EX-射线荧光分析仪上测计数率, 以初步判断均匀程度和 U 含量。结果列于表 3。

从表 3 看出: 酸浸溶解余渣中 U 的含量已很小。因为  $32 \mu\text{g U}$  的计数率约为  $300.0 \text{ s}^{-1}$ , 这表明 200 mg 余渣中只有  $31 \mu\text{g}$  的 U。469 g 余渣中约含有 72 mg U。另外从表 3 中还可以初步判断, 469 g 余渣经处理后基本上是均匀的。

2) 为进一步确定余渣中 U 的含量, 随机取 3 份样品, 每份 0.5 g, 强化溶解, 定容为 10.0 mL 7 mol/L 的硝酸溶液。采用 FIA 方法分析, 并经 Ca 基体校正后, 确定 469 g 余渣中 U 含量为  $(0.0900 \pm 0.0023)$  g。

表 2 3 种 DA 方法测得酸浸溶液中含 U 总量

Table 2 U content in acidolysis solution determined with three kinds of DA methods

方法	含 U 总量/g	s/g
FIA	3.53	0.08
HPLC	3.48	0.09
XRF	3.64	0.13

表 3 酸浸溶解余渣中 U 含量和均匀性初检

Table 3 Initial examination of the U content and homogeneity in acidolysis residue

取样量/mg	计数率/ $\text{s}^{-1}$	取样量为 200.0 mg
		时的计数率/ $\text{s}^{-1}$
204.1	286.5	280.7
201.9	307.9	305.0
203.8	303.0	297.4
202.7	294.6	297.0
201.3	303.3	301.3
205.6	279.3	272.7

### 3.3 U 冶金炉渣中U 总含量

从上述可见U 冶金炉渣中U 总含量 $m_{\text{tot}}$ (g)应为:

$$\begin{aligned} m_{\text{tot}} &= m_{\text{酸浸溶解液}} + m_{\text{酸浸余渣}} \\ &= (3.55 \pm 0.11) + (0.0900 \pm 0.0023) \\ &= 3.64 \pm 0.11 \end{aligned}$$

### 3.4 与NDA 方法的核对

对U 冶金炉渣样品,用中国原子能科学研究院核保障重点实验室研制的2台NDA 仪器:分段 $\gamma$ 扫描吸收装置(SGS)和有源井型符合计数装置(AWCC)进行了分析测试,结果分别为3.51、4.16 g,并与上述DA 分析所得结果( $(3.64 \pm 0.11)$ g)进行了比对、校验。可以看出:SGS 分析结果与上述DA 分析所得数据相近,只低3.6%;而与AWCC 分析结果比较相差甚远,高14.3%。可见NDA 分析仪器必须由DA 分析校验,否则不能判断其准确性。

### 3.5 U 冶金炉渣的溶解

U 冶金炉渣的组成主要有 $\text{CaF}_2$ 和其他Ca 的化合物,用无机酸溶解是比较困难的。但用浓硝酸,在100℃下浸溶可以将“炉渣”中的绝大部分铀浸溶出来。本实验所用的U 冶金炉渣,经分析确定总含U 量为3.64 g,其中酸浸溶解液中占3.55 g,剩余残渣中只占0.090 g,为总量的2.5%左右。

## 4 结论

U 冶金炉渣可用硝酸浸溶的方法将95%以上的U 浸溶出来。用FIA、HPLC 和XRF 三种分析方法测定了酸浸溶解液中U 的含量,所得结果具有一致性,其值为 $(3.55 \pm 0.11)$  g。用FIA 分析方法测定了浸溶余渣中的U 为 $(0.0900 \pm 0.0023)$  g。该“炉渣”中铀含量为 $(3.64 \pm 0.11)$  g。用3种破坏性分析方法所得数据校验,考核了NDA 分析仪器SGS 和AWCC 测定U 冶金炉渣的准确性和可靠性。结果表明:SGS 方法测得结果与其基本相符,而AWCC 方法所测结果相差较大。足以说明NDA 方法必须要有DA 方法校验、核对,否则不能判断其准确性。因此,非破坏分析必须以破坏性分析为基础,以破坏性分析作后盾。

## 参 考 文 献

- 1 郭魁生,吴继宗,刘焕良 流动注射分析法快速测定后处理工艺溶液中的铀 原子能科学技术,1998(在排印中).
- 2 赵永刚,程晓梅 高效液相色谱法测定小量铀 中国原子能科学研究院资料
- 3 袁 慧,金立云,张怀礼 X 射线荧光光谱分析法测定铀冶金炉渣中微量铀 原子能科学技术,1998(待发表).
- 4 全 浩 标准物质及其应用技术 北京:中国标准出版社,1990 110

## DESTRUCTIVE ANALYSIS ON URANIUM METALLURGICAL SLAG AND CALIBRATION FOR NONDESTRUCTIVE ANALYSIS INSTRUMENTS

Zhang Huaili Wu Jizong Shi Youqing Zhao Yonggang Yuan Hui  
Liu Huanliang Zheng Weiming Cheng Xiaomei Liu Junling

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-88, Beijing, 102413)

### ABSTRACT

Uranium content in uranium metallurgical slag is determined with three kinds of destructive analysis (DA) methods: flow inject analysis (FIA), high performance liquid chromatography (HPLC) and X-ray fluorescence (XRF) to examine the accuracy of nondestructive analysis (NDA) methods for segmented gamma ray scanning system (SGS) and active well coincidence counter (AWCC). The result indicates that the analytical data of three kinds of DA methods agree with each other very well. The accurate uranium content in metallurgical slag is obtained. The results measured by NDA instruments SGS and AWCC are calibrated.

**Key words** Uranium Destructive analysis (DA) Nondestructive analysis (NDA) Calibration

## 近代物理学中的谐振子

### The Harmonic Oscillator in Modern Physics

著者: Marcos Moshinsky 等。1996 年由 Harwood Academic Publishers 出版。

本书探讨谐振子在原子物理、核物理以及基本粒子物理中的应用。内容包括: 单体问题、双体问题、三体问题、四体问题、哈特里-福克近似中的  $n$  体问题、散射与反应理论中的谐振子、谐振子群论、四维谐振子与库仑问题、五维谐振子与核集体运动、六维谐振子相互作用玻色子模型、单体相对论性谐振子、双体相对论性谐振子和  $n$  体相对论性谐振子。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》