

# FIA-铀、镎、钚测定仪的研制

吴继宗 郭魁生 刘焕良

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

该工作研制了一台 FIA-铀、镎、钚测定仪。该仪器综合了流动注射与色谱分析的优点;为适应放射性样品分析,仪器分为工作箱和控制箱两部分,两箱间距离为 1.5m;仪器抗干扰能力强,样品中允许大量杂质存在;信号的基线平稳,峰形尖锐;定量测定下限为 1ng/l,相对标准偏差优于 5%;适用于 1AF, 1AP 等许多控制点对 U、Np、Pu 的分析。

**关键词** 后处理控制分析 流动注射分析 U Np Pu

利用流动注射分析及离子色谱原理已先后探索出分别测定后处理料液中 U、Np 和 Pu 含量的方法<sup>[1-3]</sup>。这些方法具有操作步骤简单、快速,抗干扰能力强、灵敏度及精密度较高等优点,适合于后处理厂的工艺控制分析。市售的流动注射分析仪及色谱仪均不能满足这些方法的要求。流动注射分析仪的主要缺点是耐压性能太差,约 0.2MPa。色谱仪的主要缺点是耐腐蚀性差,流路中个别部件不能接触 7.2mol/l HNO<sub>3</sub>。另外,市售的仪器都没有考虑放射性沾污的防护问题。为此研制这台既满足这些分析方法又易于防护的新仪器,以为后处理工艺控制分析 U、Np、Pu 提供手段。

## 1 仪器的基本原理

一般光度分析,包含以下步骤:1)待测物与干扰元素的分离;2)与显色剂、掩蔽剂等混合;3)光度测定。本仪器用管道将这几步顺序连接起来,用记录仪记录光度测定信号,再给前端加一个进样系统,使样品以“样品塞”的形式塞入恒速流动的液流中,在严格控制分散的条件下,“样品塞”顺次通过分离柱、混合器及流通比色池。使采样、分离、显色、掩蔽、测定以及信号获取一步完成。

在没有样品时,达到流通比色池的液流只含有显色剂与掩蔽剂,相当于普通分光光度法中的参比液,此时将光度计上的消光值调为零,在记录仪上则为基线位置。当处理后的“样品塞”到达流通比色池时,其液流相当于普通光度法中的待测溶液,光度计就有吸光响应。当“样品塞”流过后,光度计吸光值又回到零。由于在流路中样品塞有一定程度的分散,因此在记录仪上得到一个信号峰,该峰的高度与样品中待测物的浓度成正比。

U 的测定采用无柱的流动注射分析法,以 DCTA 为掩蔽剂,消除 Pu、Zr 及其他三价元素

收稿日期:1994-11-15

的干扰,进行直接测定。

测 Np 和 Pu 时,利用这两种元素的四价离子在 7.2mol/l HNO<sub>3</sub> 中都能强烈地吸附于阴离子柱上的特性,将待测元素调至四价,与其它元素分离,然后以合适的洗脱剂洗脱待测元素,进行测定。

由于仪器具有分离单元,所以不管是测 U、Pu 还是测 Np,均用偶氮胂(Ⅲ)作为显色剂,光度计波长均选在 665nm 处。

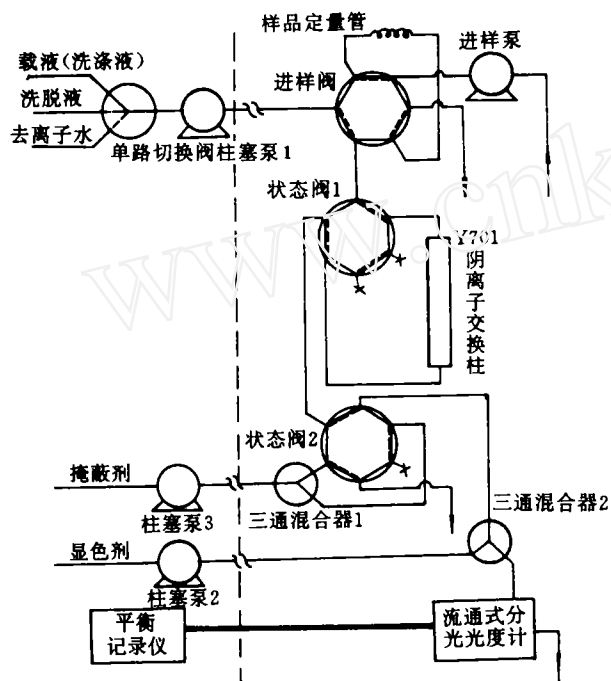


图1 仪器示意图

Fig.1 Schematic diagram of instrumentation

依据分析方法的要求,设计的仪器原理流程如图1所示。

## 2 仪器结构及特点

整个仪器由4个单元构成:(1)控制箱;(2)工作箱;(3)流通式分光光度计;(4)记录仪。工作箱与光度计置于通风柜或手套箱中;控制箱与记录仪置于通风柜或手套箱附近的桌面上,如图2所示。

本仪器的主体由工作箱与控制箱构成。记录仪是一般平衡记录仪,要求其输入阻抗大于或等于1MΩ。流通式光度计由722型分光光度计稍作改装而成。

### 2.1 控制箱

控制箱包容了以下所有不需要接触放射性溶液的部件(图1中虚线左边的部件):

(1)单路切换阀——实现载液与洗脱液之间的切换;(2)3个柱塞泵——输送载液、洗脱

液、显色剂以及掩蔽剂;(3)压力表——监测管路压强;(4)控制部分——集中所有控制箱和工作箱中电器部件的开关,包括工作箱中进样阀,状态阀的状态切换与显示以及温控单元的控制与显示;(5)放气阀、集气管等。

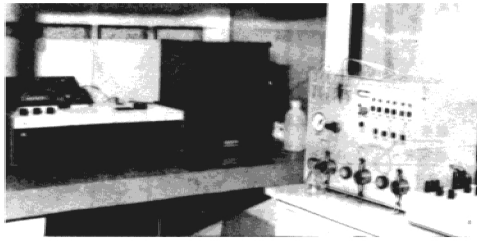


图2 FIA-铀、镎、钚测定仪

Fig. 2 Instrumentation of FIA for determining U, Np and Pu

## 2.2 工作箱

工作箱包含了如下所有必须接触放射性溶液的部件:

(1)进样泵——由于进样时,样品管处于开路状态,无需高压,1台蠕动泵即可满足要求,该泵极易更换;(2)进样阀——用于采样和进样;(3)2个状态阀——第一个用于有柱与无柱状态的切换,第二个用于有掩蔽剂与无掩蔽剂之间的切换;(4)2个三通混合器——使显色剂与掩蔽剂与主流路混合;(5)分离柱——长14cm,内径 $\phi$ 4.6,填充为Y701阴离子交换树脂( $\phi$ 50-70 $\mu$ m),柱压为0.7MPa;(6)加热部件——保持注射箱恒温。

## 2.3 控制箱与工作箱之间的连接

液路用3根长1.5m,内径为 $\phi$ 0.5,壁厚0.5mm的聚四氟乙烯管连接;电路用24路电缆连接,电缆包皮耐酸硅橡胶。

## 2.4 仪器的结构特点

(1)放射性部分与非放部分分开,缩小了放射性污染区,便于抽风去污及放射性屏蔽。

(2)流动注射进样,避免用注射器进样。极大减少了放射性污染,进样操作自动化。

(3)离子交换柱采用低压柱(0.7MPa),避免了管道破裂及漏液现象发生。本仪器的柱压高于一般带柱的流动注射分析系统,又大大低于离子色谱的柱压。实验发现当柱压与流动注射柱压相当时(0.2MPa),易造成待测组分的流失,峰扩散明显,且分离效果不好。柱压高时,分离效果好,但又增加了漏液现象发生的可能性。本仪器所用的离子交换树脂及分离介质,在0.7MPa柱压下,就可达到满意的分离效果。本仪器所用的所有部件及接头,在3MPa时,才会因天气变化等因素影响偶尔出现漏液现象,在1MPa时则极少出现这种现象。因此本仪器的安全系数较高。另外,这个柱压使我们实现了对进样阀及状态转换阀的电动控制。

(4)在实际工作中,工作箱将置于通风柜中,必须考虑酸雾的腐蚀问题,仪器选用聚氯乙烯作为工作箱壳体,并对缝隙进行了密封处理,箱门也带有密封垫,避免了酸雾对零部件的腐蚀。

(5)分析系统可自由选择。仪器中包含了2个系统,1个是纯流动注射系统,另1个是带柱的流动注射系统。2套系统之间的转换简单易行,只需按动控制箱面板上2个控制键即可。

(6)仪器操作半自动化。仪器在分析过程中,只需将样品稍经处理,即稀释、调价和调酸,其余过程只须顺序按动控制箱面板上的控制键,分析过程即全部完成。整个过程快速、简单,大大降低了操作人员所受剂量。

### 3 操作性能及技术指标

(1)基线平稳。基线的脉动是流动注射分析及色谱分析中不希望出现的现象,但也是常出现的问题,市售的仪器通过加缓冲器等途经消除这一现象。本仪器采用了1种简单方法消除了这一现象,基线平而直,如图3所示。

(2)峰形尖锐,横向扩散小。在用本仪器测  $Np$  和  $Pu$  时,要进行载液和洗脱液之间的切换。而切换阀在控制箱内,从切换阀到柱子约有2m距离。扩散现象即2种溶液间的混合现象很可能出现,在本仪器中,这种现象不明显, $Pu$  和  $Np$  的峰形尖锐,特别是起峰处,几乎成 $90^\circ$ 角(图3)。

(3)基线漂移。基线的漂移是流通式分光光度计与记录仪零点漂移的综合结果。2h漂移2mm,因为这种漂移可随时校正,所以它不影响测量结果。

(4)重现性。对同一样品溶液测定结果的重现性是进样重现性、柱子重现性及光度计重现性的综合结果。本仪器进样阀的进样量的相对标准偏差为0.6%,远远优于总重现性。无柱时测量的相对标准偏差为3%,有柱时的相对标准偏差为4%。这种重现性可满足工艺控制分析要求,也优于普通分光光度法。

(5)检出下限。在测定  $Pu$  和  $Np$  时,载液与洗脱液之间组成差别较大,在无待测物时,当将载液换为洗脱液时,会在记录仪上出现一个介质峰,该峰的特征与样品峰完全不同;但当有一定量待测物存在时,介质峰就会消失,记录仪将给出一个正常峰,因此介质峰消失所需的最小的待测物含量就是该方法的检出下限,为 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 。由于介质峰不与正常峰迭加,所以 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 也是线性范围的下限。测  $U$  时尽管没有介质转换问题,但样品与载液的盐份含量仍有差异,介质峰仍存在。其特征和性能与上述介质峰相同。

(6)分析技术指标及适用范围。本仪器及方法是专为后处理工艺控制分析而设计和研究的,其分析指标如表1所示。

测  $U$  的适用点有:1AF、1AP、1BU 及  $U$  线各控制点;测  $Np$  适用于  $Np$  含量大于 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 的所有工艺点,有1AF、1AW,对动力堆燃料后处理厂包括1BU及1BP;测  $Pu$  适用于1AF、1AP、1BP 及  $Pu$  线  $Pu$  含量超过 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 的各工艺控制点。该仪器也是工艺研究人员的理想分析工具。

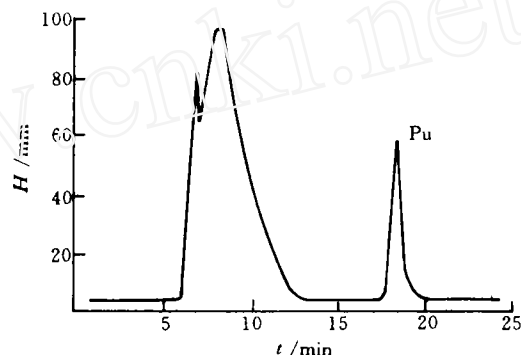


图3  $Pu$  样品分析记录图

Fig.3 Recorded signal of analysing plutonium sample

表1 分析指标

Table 1 Performances of analysis

元素	进样量/ml	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	线性相关系数	RSD/%	测定时间/min
U	1	1-5	0.999	3	0.7
Np	1	1-25	0.998	4	25
Pu	1	1-25	0.999	4	25

#### 4 样品分析考验

用本仪器分别测定了本院院内废液中的 U 含量及秦山核电站考验元件溶解液中的 Pu 含量,结果与其它方法所测的结果符合很好。并用本仪器测定了 Np 的 1AW 模拟样品,也取得了满意效果。表 2 列出了测定 U、Np、Pu 模拟样品的结果。

表2 U、Np、Pu 模拟样品测定结果

Table 2 Analysis of the simulated sample of U, Np and Pu

待测元素	样品各组份含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					测定值	RSD/%	标准重加回收率/%
	U	Np	Pu	Zr	RE			
U	2.0		4.1			1.92	2	94-99
Np	10	4.9	0.1	36	103	4.8	4	94-102
Pu	1000		9.34	1.3		9.5	3.8	94-101

注:测定值为 6 次测定的平均值

#### 5 结论

(1)研制的 U、Np、Pu 测定仪,具有流动注射与色谱分析仪的综合优点,适用于后处理料液的分析。

(2)仪器结构安排便于放射性样品的操作和防护。易于实现自动化。

(3)仪器抗干扰能力强,适用范围广。

(4)用本仪器建立的方法分析过程简单,快速。精密度优于大部分传统方法。

#### 参 考 文 献

- 1 郭魁生,吴继宗,吴佩丽,等.离子交换色谱流动注射分光光度法测定辐照后铀元件溶解液中含钚量.核化学与放射化学,1992,14(3).
- 2 郭魁生,吴继宗,刘焕良.FIA 测定后处理工艺溶液中的铀.中国原子能科学研究院资料,1992年.
- 3 郭魁生,李迎九,刘焕良,等.FIA 测定后处理工艺溶液中的钚.中国原子能科学研究院资料,1993年.

## DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL INSTRUMENTATION FOR DETERMINING U, Np and Pu

WU JIZONG GUO KUI SHENG LIU HUANLIANG

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

### ABSTRACT

An analytical instrumentation for determining U, Np and Pu in the solution of reprocessing factory are made. The principle of the instrumentation is based on that of flow injection analysis and ion chromatography. The instrumentation is composed of controlling box and working box, the distance between the two boxes is 1.5m. Important quantity of impurity is permitted. The determination limit is 1mg/l. The relative standard deviation is better than 5%. The instrumentation can be used in IAF, IAP and other many controlling points for determining U, Np and Pu.

**Key words** Reprocess controlling analysis Flow injection analysis U Np Pu

### 民用脉冲功率与等离子技术会议征文通知

为推动脉冲功率与等离子体技术水平的提高和更为有效地为经济建设服务,高电压新技术分会拟于1995年9、10月间召开本届技术交流会。会前将出版文集,热诚欢迎从事研究、开发和应用的各界有识之士参加交流。请将尚未在公开刊物上发表过的论文写成不超过400字的摘要于6月15日前寄到高电压新技术分会秘书处(10080,北京2703信箱,张适昌收)。对与民用目标结合密切并具有实用前景的论文将优先录用。涉及的主要相关内容如下:

- 1) **脉冲功率技术基础与系统**——实用化脉冲功率发生系统,脉冲功率技术中的放电与击穿过程,脉冲陡化和调制系统,磁脉冲压缩系统,快脉冲放电的生物、医学效应,脉冲电源系统与负载匹配,高重复频率、长寿命开关,高贮能密度低感电容器,高效、低感传输线,高效脉冲发生器,惯性储能系统;
- 2) **等离子体技术基础与系统**——实用化等离子体发生系统,等离子体稳定性和辐射效应,等离子体聚焦和加热,等离子体化学过程,射频与微波放电等离子体;
- 3) **脉冲功率与等离子体技术的应用**——电子、离子束加工和材料改性,冶炼、化学合成、超细粉末制备和喷涂,等离子体化学沉积与刻蚀,烟气脱硫、脱硝、CO<sub>2</sub>处理、除尘和尾气治理,废物处理和污水净化,物种改良和新品种培育,促生、保鲜、干燥、消毒和防蛀,脉冲中子源和光源,脉冲X射线摄影(诊断、缉私、无损检测等),强电磁脉冲辐射,测量与诊断。

中国电机工程学会高电压专业委员会高电夺新技术分专业委员 (杨大为供稿)