

萃取色层分离/ ICP-AES 法测定 钷铀氧化物中的杂质

刘文誉, 曾绍伦

(宜宾核燃料元件厂 理化检测研究所, 四川 宜宾 644000)

摘要:研究了钷铀氧化物中 29 种杂质元素的测定。采用 CL-TBP 从硝酸溶液中萃取色层分离基体铀, 所得含杂质及钷的淋出液以电感耦合等离子体原子发射光谱仪采用多组分图谱拟合法(MSF)测定。研究了 MSF 模型的建立与考查, 不同杂质浓度下的回收率等。结果表明, 方法对钷铀样品中 29 种杂质元素, 即 Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Zn, Ta, W, Th, Bi, Pb, Sn, V, In, Ag, B, Cd, Sm, Eu, Dy 的测定准确可靠。对于其它杂质含量相当的铀/钷化合物, 通过适当的处理和转化, 也可采用本方法测定。

关键词:杂质; 铀; 钷; 萃取色层; ICP-AES; 多组分图谱拟合

中图分类号: O657.31; O658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2004)05-0424-05

Determination of Impurities in (Gd, U)O₂ by Column Extraction Chromatography and ICP-AES Multi-component Spectral Fitting

LIU Wei-yu, ZENG Shao-lun

(Physics and Chemistry Lab, Yibin Nuclear Fuel Element Plant, Yibin 644000, China)

Abstract: Studies on the determination of trace impurities in (Gd,U)O₂ were described. The bulk of the matrix U was separated by column extraction chromatography from its nitric acid solution using CL-TBP. The collected aqueous fraction containing the impurities and gadolinium was fed to an ICP-AES for determination using a new interference correction technique——multi-component spectral fitting(MSF). The studies also includes the setting up and validity testing of the MSF model, the recovery of impurities at various concentrations, etc. Based on the above studies, the methods were standardized for the determination of 29 elements, viz. Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Zn, Ta, W, Th, Bi, Pb, Sn, V, In, Ag, B, Cd, Sm, Eu and Dy in (Gd,U)O₂ samples. Similar levels of these elements in other uranium and/or gadolinium compounds can also be determined if they are treated and converted to the same aqueous fraction.

Key words: impurity; uranium; gadolinium; column extraction chromatography; ICP-AES; multi-component spectral fitting

收稿日期: 2003-04-10; 修回日期: 2003-11-20

作者简介: 刘文誉(1975—), 男, 四川成都人, 工程师, 分析化学专业

二氧化铈芯块中加入可燃毒物如氧化钷等可使燃料元件性能得到显著改善。含钷铈样品中杂质元素的测定^[1]多采用 ICP-MS 法^[2],不分离铈和钷。此法费用较高。两步分离铈和钷联合 ICP-AES 法的测定过程烦琐、耗时长、分析的元素少。基体铈产生的光谱干扰比钷严重,但分离铈比分离钷更容易,且选择性更好^[3~7],若分离铈后再采用适当的干扰校正方法进行测定,消除钷的干扰,则能将问题大为简化。本工作采用多组分谱图拟合(MSF)干扰校正法^[8]对钷基体中 29 种杂质的含量进行测定,验证钷基体对测定的影响,以及采用数学过滤处理技术的 MSF 模型的有效性。

1 实验部分

1.1 主要试剂材料

酸为优级纯,水为去离子水。溶剂萃取级的 CL-TBP 树脂(含 60% TBP, 0.193 ~ 0.149 mm)以及单元素标准溶液由北京化工冶金研究院提供。实验所用的烧杯、容量瓶和萃取柱为石英制,萃取柱内径 8 mm,高 140 mm。

1.2 主要仪器

分析天平,AE163,感量 ±0.000 1 g,福州天平仪器厂产品,用于称量样品;等离子体光谱仪,Optima 4300DV,美国 PE 公司产品。

1.3 多组分图谱拟合(MSF)法

MSF 是一个基于图 1 所示的纯组分(待测元素、干扰元素和空白)光谱的多元线性最小二乘法模型。MSF 利用谱线轮廓(强度和形状)来校正干扰,故它与干扰元素的浓度无关。

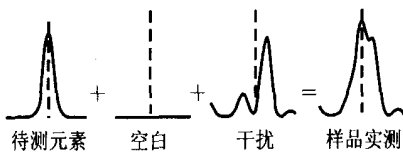


图 1 MSF 原理图

Fig. 1 Principle of MSF

MSF 模型可用下面的矩阵符号来表示:

$$Y = X + E$$

式中: Y 为待测样品光谱的向量 ($n \times 1$); X 为 MSF 模型组分光谱的矩阵 ($n \times p$),计算结果时,将模型中的组分光谱作为向量加入到矩阵

X 中; 为回归系数的向量 ($p \times 1$),使用最小二乘法计算,以计算各组分对待测样品光谱的相对贡献,即直接与浓度关联; E 为模型计算浓度时残差的向量 ($n \times 1$); n 为光谱的组成点数, p 为组分数。

使用 MSF 无须进行背景校正,背景已作为矩阵 X 的组成部分,即在回归计算时已进行了背景校正。校正曲线以线性回归方式计算。多组分图谱拟合不适用于干扰峰与分析峰完全重叠的情形。对于其他形式的谱线干扰,多组分图谱拟合技术则极为适用,可改善检出限和精密密度。即使不存在干扰,使用多组分图谱拟合技术也可改善检出限和精密密度。

1.4 杂质元素测定条件的选择

萃取除铈后收集的淋出液,用 ICP-AES (MSF) 法分析测定。测定结果均扣除了试剂空白。Optima 4300DV 仪器参数条件如下:等离子体功率,1 300 W;等离子体气流量,15 L/min;辅助气流量,0.2 L/min;雾化气流量,0.8 L/min;进样速度,1.5 mL/min;最大积分时间,5 s。所选波长列于表 1。

表 1 列出了钷干扰较弱或无干扰,且有足够灵敏度的分析线。也可选择其它谱线,但必

表 1 元素及其特征波长

Table 1 Elements and their characteristic wavelengths

元素	/ nm	元素	/ nm
Al	396.153	Ba	233.527
Cr	267.716	Cu	324.752
Mg	285.213	Mn	257.610
Ni	232.003	Ti	337.279
W	207.912	Th	401.913
Sn	235.485	V	309.310
Co	228.616	Na	589.592
Li	610.362	Ta	226.230
B	249.772	Cd	226.502
Eu	381.967	Dy	394.468
Ca	317.933	In	303.936
Fe	259.939	Pb	220.353
Mo	202.031	Ag	243.778
Zn	213.857	Sm	388.529
Bi	223.061		

须符合 MSF 谱图拟合原则,即选取干扰峰与分析峰不完全重叠的分析线。

1.5 实验方法

1) 标准溶液配制

配制的杂质元素混合标准溶液列于表 2,其中,标准溶液 N0~N3 不含钆,N3-Gd 含杂质

和 4%钆。另外有 8%纯钆溶液 N-Gd。

2) MSF 模型建立

用方法编辑器(method editor)建立方法。分别采集空白(N0)、待测元素标准(N2)和干扰元素钆溶液(N-Gd)的光谱图,然后,在检查图谱窗口(examine spectra)中将这

表 2 标准溶液成分

Table 2 Component of standard solutions

元素	不同标准溶液的成分含量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)				
	N0	N1	N2	N3	N3-Gd
Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Zn, Ta, W, Th	0	0.1	1	10	10
Bi, Pb, Sn, V, In, Ag, B, Cd, Sm, Eu, Dy	0	0.01	0.1	1	1
Gd	-	-	-	-	0.04

注:介质为 3 mol/L HNO_3

指定为空白 b(blank)、待测元素 a(analyte)和干扰 i(interferent),建立 MSF 的谱图轮廓模型,保存为 .msf 文件并修改方法,将方法和对应的 .msf 文件连结起来。

3) 样品处理

(1) 萃取柱准备 在萃取柱的下端填充一团聚乙烯丝,以防树脂被冲走;加入适量已在水中浸泡至少 24 h 的 CL-TBP 树脂,沉积高度为 12 cm;在萃取柱的上端填充一团聚乙烯丝,以封堵树脂;用约 15 mL 3 mol/L HNO_3 洗涤萃取柱,调节萃取柱酸度为 3 mol/L HNO_3 。萃取分离后,需用约 40 mL 水洗脱柱上的铀和钆,以再生萃取柱备用。

(2) 样品溶解 精确称取约 0.1 g 含钆二氧化铀或化合物样品于石英烧杯中,依次加入 2 mL 浓硝酸和几滴甘露醇,置于电炉上低温溶解;样品全部溶解后,加入几滴氢氟酸,低温蒸至近干;调酸度到 3 mol/L HNO_3 ,定容至 2 mL (试剂空白的制备与之相同,仅不加样品)。

(3) 萃取色层分离 将制备的铀溶液转入已预平衡过的 CL-TBP 萃取柱中;分 5 次加入 3 mol/L HNO_3 ,每次用 2 mL 淋洗;弃前 2 mL 淋出液,收集其后 10 mL 淋出液,供 ICP-AES (MSF) 测定之用。

2 结果与讨论

2.1 MSF 模型的有效性考查

通过测定标准溶液 N3-Gd 来考查 MSF 模型的有效性,以证实 MSF 模型对结果的校正是适当的。考查结果示于图 2、表 3。

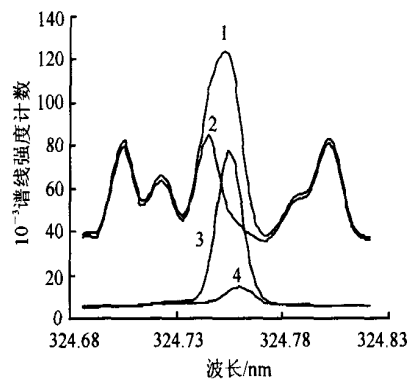


图 2 MSF 干扰校正光谱图

Fig. 2 MSF interference correction

- 1 ——含 Gd 样品实测谱; 2 ——Gd 溶液谱;
3 ——剥离 Gd 干扰后的 Cu(324.752 nm) 谱;
4 ——试剂空白谱

由图 2 中曲线 3 (剥离 Gd 干扰后的 Cu (324.752 nm) 谱图) 可见, Gd 干扰消除得很干净,证明 MSF 模型能很好校正 Gd 的光谱干扰。

从表 3 可看出, MSF 技术能有效地剥离钆的光谱干扰,说明该法准确可靠。

表 3 MSF 模型有效性考查结果
Table 3 Validity test of the MSF model

元素	回收率 ¹⁾ / %	元素	回收率 ¹⁾ / %	元素	回收率 ¹⁾ / %	元素	回收率 ¹⁾ / %
Al	102	Mo	103	Li	99.4	Th	101
Ba	105	Na	105	Mg	105	Bi	105
Ca	103	Ni	100	Mn	106	Pb	113
Co	103	Ti	102	Sn	101	V	101
Cr	102	Zn	107	In	103	Ag	105
Cu	101	Ta	101	B	98.9	Cd	105
Fe	104	W	104	Sm	102	Eu	102
Dy	100						

注:1) 模型考查的回收率

表 4 回收率及相对标准偏差(n = 6)
Table 4 Recovery and relative standard deviation s_r (n = 6)

元素	N1		N2		N3	
	回收率/ %	s_r / %	回收率/ %	s_r / %	回收率/ %	s_r / %
Al	105	3.5	98.2	1.5	104	4.2
Ba	111	4.7	104	1.0	91.9	0.7
Ca	101	7.0	96.0	1.4	92.6	1.7
Co	101	1.4	97.1	1.1	90.2	0.9
Cr	94.0	15.5	84.9	1.3	82.1	1.0
Cu	105	2.6	96.5	1.3	97.5	0.4
Fe	89.6	4.0	92.0	4.7	94.1	1.7
Li	88.2	2.6	88.4	1.1	101	0.2
Mg	93.1	15	95.7	1.3	99.6	0.5
Mn	111	2.6	107	0.9	93.3	0.5
Mo	100	3.1	103	1.1	92.4	1.0
Na	101	2.0	99.3	0.6	99.5	2.6
Ni	91.7	5.3	90.3	1.6	94.8	0.6
Ti	105	1.6	101	1.1	94.4	0.2
Zn	105	5.9	100	1.0	94.7	0.9
Ta	91.1	7.8	90.4	1.5	—	—
W	93.5	1.4	92.9	1.0	85.4	4.3
Th	81.4	1.4	91.8	4.6	93.1	0.3
Bi	104	4.0	101	1.3	96.9	1.5
Pb	—	—	87.8	3.2	103	5.3
Sn	91.2	6.9	90.8	4.7	91.1	1.3
V	103	3.7	96.6	1.5	102	4.6
In	98	7.6	90.4	1.7	93.4	0.7
Ag	101	4.5	98.8	1.2	91.3	1.0
B	91.6	7.3	90.1	1.1	105	0.9
Cd	107	7.5	99.2	1.0	91.9	1.0
Sm	91.6	8.8	92.6	3.8	92.7	0.2
Eu	108	5.3	103	1.1	110	3.0
Dy	93.6	2.3	92.9	1.5	104	5.5

建立模型时,所用空白、标准和干扰溶液应有足够的纯度,尤其是干扰溶液,否则,模型谱图库中的干扰谱图中混入了待测元素的谱线轮廓,MSF将不能正确校正干扰。本实验用的试剂材料纯度一般,提高试剂材料的纯度将使表3中所列待测元素的模型考查的回收率大为改善。

2.2 回收率及相对标准偏差

实验测得的3 mol/L HNO₃ 介质中29种杂质元素的回收率列于表4。从表4可见,元素回收率处于81%~111%范围内,相对标准偏差优于16%。

3 结论

使用CL-TBP树脂分离基体铀与钷和杂质,以ICP-AES多组分图谱拟合法测定所收集的淋出液中的微量杂质元素具有如下优点:CL-TBP萃取反应选择性好,速度快,分离所需的时间少。计算机控制的ICP-AES不仅能获得高重现性结果,还极大地提高了样品分析速度。实验证实,MSF模型能很好地校正钷的光谱干扰。本方法已有效应用于铀钷材料中微量杂质的日常分析检测中。

参考文献:

- [1] ASTM C922-94, Standard Specification for Sintered Gadolinium Oxide-Uranium Dioxide Pellets [S].
- [2] ASTM C1287-95, Standard Testing Method for Determination of Impurities in Uranium Dioxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [S].
- [3] 张长新,张新. 稀土冶金原理与工艺[M]. 北京:冶金工业出版社,1997. 67~202.
- [4] 侯列奇. TBP柱上分离-ICP-AES法测定UO₂中微量杂质元素[J]. 理化检验(化学分册),1998, 2:72~75.
- [5] 侯列奇,王数安,李洁. 磷酸三丁酯色层分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定U₃Si₂中22个微量杂质元素[J]. 分析化学,1995,23(8): 919~921.
- [6] 关景素,高炳华,王维华,等. 萃取色层分离-水平式ICP/AES法测定U₃O₈中Hf、Zr、Sc、Th、Ag[J]. 原子能科学技术,1991,25(6):1~7.
- [7] 关景素,石有卿,高炳华,等. 萃取色层分离-水平式ICP/AES法测定U₃O₈中25种杂质元素[J]. 原子能科学技术,1991,25(6):8~14.
- [8] Perkin E. OPTIMA 3000 ICP Application Studies[Z]. USA:Perkin Elmer, 1997.

启 事

自2004年起,《原子能科学技术》加入台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)。读者可以通过网址:www.ceps.com.tw检索本刊于2004年起的各期全文。凡向本刊投稿者,如无特殊说明,均视其文稿刊登后可供思博网(CEPS)收录、转载并上网发行。本刊所付稿酬,包括上述报酬。

《原子能科学技术》编辑部