

UF₆中稀土元素的中子活化分析

杜安道 潘素京 施玉全

本文叙述了UF₆中14个稀土元素(REE)的中子活化分析。

将UF₆水解液转化为HNO₃介质,采用TBP色层,PMBP萃取,高压阳离子交换色谱以及D₂EHPA色层进行化学分离。方法的灵敏度在 3×10^{-10} — 2×10^{-12} g之间,回收率在90%以上。相对标准偏差在±20%以内。

关键词 UF₆, La-Sm, Eu, Gd, Tb, Ho-Lu, 稀土元素, 中子活化分析。

前 言

REE,特别是Gd,它们的中子吸收截面很大,是重要的中子毒物。因此REE含量直接关系到UF₆的质量。由于REE中子活化截面较高,可以采用中子活化分析对UF₆中REE进行定量测定。U基体经热中子辐照后会产生大量裂变产物,其中包括REE;为此样品在送堆辐照前,必须事先除去U。¹⁵⁸Gd(nγ)¹⁵⁹Gd反应后,¹⁵⁹Gd的363.5 keVγ峰比¹⁰⁴La,¹⁵³Sm和^{152m}Eu弱得多。为准确测定Gd,必须将它从REE中分离出来才有可能。

I.P.Alimarin等^[1,2]曾用离子交换法除去U,测定了金属U中的微量REE。彭春林等^[3]曾系统研究了PMBP萃取REE。姜延林等^[4]采用TBP色层柱除去U,测定了U中26个杂质元素。REE的相互分离过去常采用D₂EHPA色层法^[5]和阳离子交换法^[6]。近年来多采用高压色谱分离技术^[7-11],使REE的分离更完全,更快速。

参考上述工作拟定了我们的分析流程。该流程示于图1。

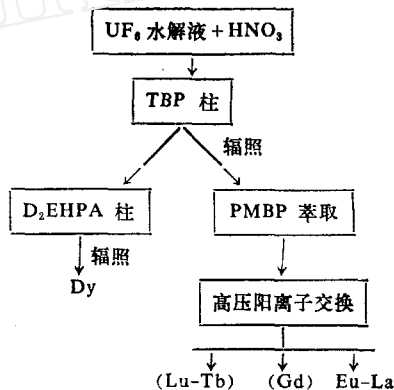


图1 UF₆中REE分析全流程示意图

一、试剂、设备和仪器

REE标准均采用光谱纯氧化物,重蒸HNO₃,重蒸水。其它试剂均为分析纯。

80%TBP-Kel-F色层柱:取12.3克80-100目Kel-F粉和9.84 ml TBP配制成色层粉,分别装成φ3×60 mm,φ4×120 mm,φ7×140 mm三种规格的色层柱。

10% D₂EHPA色层柱:由4克Kel-F粉和0.4 ml D₂EHPA配成色层粉。装成φ3×60 mm色层柱。

阳离子交换柱:φ3×490 mm,φ4×110 mm的内壁光滑不锈钢柱,内装粒度为2-

21 μm 的聚苯乙烯磺酸阳离子交换树脂。

高压分离系统示于图 2。

SCORPIO-3000 多道分析器, 计算机系统, 大同轴Ge(Li)探测器(美国CANBERRA公司生产), 灵敏体积为 150 cm^3 。对 ^{60}Co 1332 keV的分辨率为 2.0 keV。探测效率 30%。峰康比为 48:1。

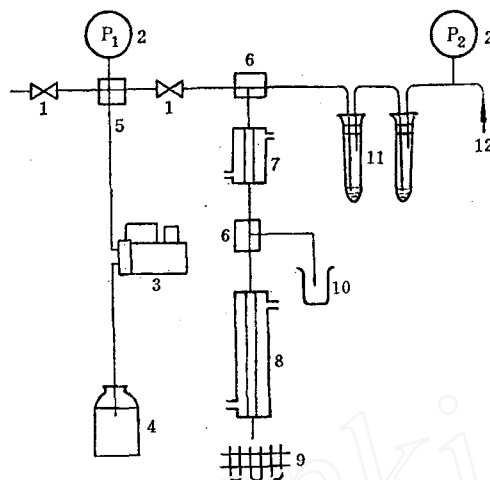


图 2 高压系统流程图示意图

1. 四通阀; 2. 压力表; 3. 高压输液泵; 4. 储液瓶; 5. 四通阀; 6. 三通阀; 7. 带恒温水套吸附柱; 8. 带恒温水套分离柱; 9. 试管; 10. 烧杯; 11. 进样试管; 12. 压缩空气。

二、REE 的化学分离

1. Dy 的分离程序

(1) 样品转化 取 0.3 ml 300 mgU/ml 的 UF_6 水解液, 加入 1 ml 浓 HNO_3 , 加热至干。再加酸蒸干, 重复两次。待转化为硝酸铀酰后, 加 0.3 ml 5.5 N HNO_3 溶解残渣。

(2) TBP 色层分离 将上述残渣溶液加至 $\phi 4 \times 120$ mm TBP-Kel-F 色层柱中。大量 U 吸附于柱上, 呈亮黄色 U 带。然后用 5.5 N HNO_3 淋洗杂质, 收集 2—4 ml 淋洗液于 30 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 加热至干, 加入约 0.3 ml 5.5 N HNO_3 溶解残渣。将此溶液加至 $\phi 3 \times 60$ mm TBP-Kel-F 色层柱中, 用 2 ml 5.5 N HNO_3 淋洗杂质。收集淋洗液于聚四氟乙烯坩埚中, 加热浓缩至近干, 加 0.01 N HNO_3 溶解残渣。

(3) D_2EHPA 色层分离 将上述溶液加到 D_2EHPA -Kel-F 色层柱中, 用 3 ml 0.01 N HNO_3 淋洗 Mn, Na 和 As 等杂质, 然后用 5 ml 8 N HNO_3 洗脱 REE。

2. 长寿命 REE 的分离程序

(1) 样品转化及 TBP 色层分离 取 1 ml 300 mg U/ml 的 UF_6 水解液, 按前述步骤转化为 1 ml 5.5 N HNO_3 溶液, 并使该溶液先后通过 $\phi 7 \times 140$ mm TBP-Kel-F 色层柱 (收集第 3.5—10.5 ml 淋洗液) 和 $\phi 3 \times 60$ mm TBP-Kel-F 色层柱以除去 U 基体。将淋洗

液蒸干。

(2) **PMBP萃取** 用 1 ml 10% HCl 溶解淋洗液残渣, 并转入 10 ml 萃取管中。依次加入 0.3 ml 10% 盐酸羟胺, 0.4 ml 10% 磺基水杨酸, 1 ml 60% 硫氰化铵, 1 滴 0.1% 二甲基黄指示剂, 溶液变红。先后用 50% 氨水, 10% HCl 和 10% 氨水中和使溶液刚变黄。加 1 ml pH 5.2 缓冲液, 5 ml 0.5% PMBP-苯溶液, 振荡 5 min, 静置分相, 依次用 1 ml pH 5.2 缓冲液, 1 ml 离子交换水洗涤有机相。然后用 6 ml 0.05 N HNO₃ 分两次加入萃取管。每次振荡 5 分钟, 合并两次反萃液。用数 ml 苯洗去萃取液中残存的 PMBP。

(3) **高压色谱分离REE** 将反萃液浓缩至 1 ml 左右, 用压缩空气将反萃液加入高压系统的吸附柱中, 然后用 pH 3.58, 0.5 M α 羟基异丁酸洗脱 REE。压力 15 kg/cm², 流速 0.4 ml/min。按各核素淋洗峰位置把 Lu—Tb, Gd, Eu-La 分三组测量。

3. 辐 照

为测定 Dy, 将除去 U 和其它杂质的 REE 溶液吸收于几层滤纸片上, 烤干, 送反应堆中水平孔道(中子通量 10¹²n·cm⁻²·sec⁻¹)辐照 1 小时。冷半小时即可测量。

为测定长寿命 REE, 将除去 U 的样品封入石英瓶中, 送反应堆中心孔道(中子通量 10¹³n·cm⁻²·sec⁻¹)辐照 20 小时。冷 20 小时后进行化学分离。

结 果 和 讨 论

(1) **REE的测定结果** 我们测定了三种不同来源的 UF₆。结果列于表 1。从表 1 可见这 14 个 REE 含量在 0.2—123 ppb 之间。各个元素测定的相对标准偏差(σ)在 20% 以内。在分析中所使用的 REE 标准经标准参考物 Allend 陨石核对过。按上述的化学分离程序测定 REE, 收率在 90% 以上。

表 1 UF₆中REE含量

元 素	样 品 G		样 品 C	样 品 P
	含 量, ppb	σ, %	含 量, ppb	含 量, ppb
La	59	±11	56	32
Ce	123	±20	110	67
Pr	10*	±10		4.4
Nd	41*	±6		29
Sm	9.0	±15	8.3	3.6
Eu	2.1	±8	2.0	1.2
Gd	9.2	±4	6.2	3.2
Tb	0.84	±13	0.61	0.58
Dy	9.4	±12	5.9	
Ho	1.4	±11	1.1	0.5
Er	3.1*	±5		2.0
Tm	0.23*	±5		0.2
Yb	2.7	±20	2.7	2.0
Lu	0.63	±20	0.56	0.4

* 为在 PMBP 萃取后, 用 10% D₂EHPA 色层柱^[5]将 REE 分为三组: (La—Sm), (Eu, Gd, Tb), (Ho—Lu) 所获取的数据。

在所分析的 REE 核素中, ^{165}Dy 的半衰期(2.36 小时)最短。短时间的辐照和冷却后, 仅 ^{165}Dy 95 keV γ 峰最强, 可得到测定结果。

长时间辐照样品经高压分离后, 其淋洗曲线示于图 3。实验表明, 高压分离使 Gd 的探测极限从 $5 \times 10^{-9}\text{g}$ 提高到 $3 \times 10^{-10}\text{g}$ 。所有 REE 分析灵敏度在 $3 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-12}\text{g}$ 之间。

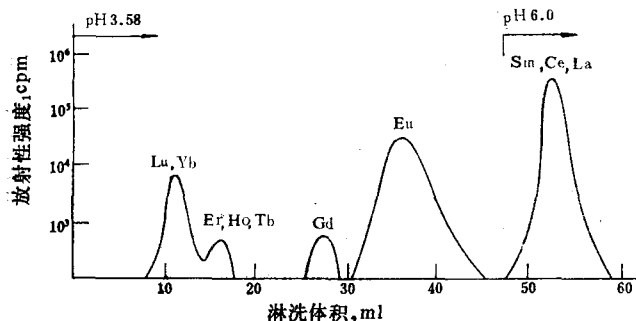


图 3 UF_6 中的杂质经辐照后 REE 部分高压色谱分离图

(2) 残存 U 的影响 $1 \mu\text{gU}$ 与样品在同样条件下辐照 20 小时。经测量可产生相当于 $7.75 \times 10^{-9}\text{g}$ 的 La(按 ^{140}La 计算)及 $1.6 \times 10^{-7}\text{g}$ Ce(按 ^{141}Ce 计算)。而 UF_6 样品经两次 TBP 色层分离后, 残存 U 量小于 10^{-9}g , 这对 UF_6 中 La 和 Ce 的贡献可忽略不计。同时也使更多其它元素的测定有了可能。在以前的一些工作中^[1,2], 残存 U 量一般

在微克级。大量裂变产物的 γ 峰将影响 La, Ce 等元素的测定。

(3) UF_6 中 REE 含量的分布规律 若将地壳^[11] 和 UF_6 中 REE 含量对 La--Lu 的顺序画在图 4 中, 发现在三种不同来源的 UF_6 样品中, 其 REE 相对含量均和地壳中的情况相似。

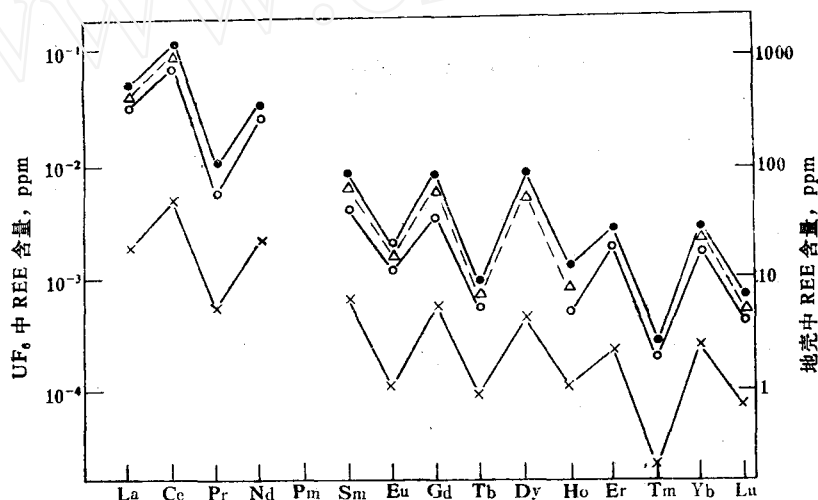


图 4 UF_6 和地壳中 REE 含量

●—样品 G; Δ —样品 C; \circ —样品 P; \times —地壳样品。

参 考 文 献

- [1] L. Koste et al., *Talanta*, 12, 977 (1965).
- [2] I. P. Alimarin et al., *J. Radioanal. Chem.*, 4, 45 (1970).
- [3] 彭春林, 分析化学, 3, 33 (1973).
- [4] 姜延林等, 原子能科学技术, 3, 221 (1975).
- [5] R. J. Sochacka et al., *J. Chromatogr.*, 16, 376 (1964).

(下接第13页)

表 1 有无 EDTA 存在时,外加离子对铀测定的影响
(每次取铀 23.8 μg)

外加离子	加入量, μg	无 EDTA		2 ml 2% EDTA	
		测得铀, μg	误差, μg	测得铀, μg	误差, μg
Ca(II)	500	27.4	+3.6		
	250	23.0	-0.8		
Al(III)	500	23.6	-0.2		
Th(IV)	25	32.4	+8.6		
	20	24.6	+0.8		
Pb(II)	25	47.2	+ 23.4	23.8	0
Cu(II)	25	69.0	+ 45.2	23.6	-0.2
Fe(III)	25	35.8	+ 12.0	24.0	+0.2
Zr(IV)	25	40.2	+ 16.4	23.0	-0.8
Zn(II)	10	110.7	+ 86.9	23.4	-0.4
Ni(II)	5	70.7	+ 46.9	24.5	+0.7
Co(II)	10	65.6	+ 41.8	23.3	-0.5
Cd(II)	5	124.3	+100.5	24.3	+0.5
Ce(III)	25	57.8	+ 34.0	22.7	-1.1
Mn(II)	10	79.3	+ 55.5	23.6	-0.2

结 束 语

铀(VI)与 PAN 在弱碱性溶液中生成不溶于水的红色络合物,当在水溶液中加入非离子型表面活性剂(OP-10),采用胶束增溶法即可进行直接测定。络合物的吸光度在 pH 8.7—10.7 范围内保持恒定,且稳定达 50 分钟,最大吸收波长在 550 nm 处。摩尔吸光系数为 1.85×10^4 ,灵敏度为 $0.0127 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。加入 EDTA 可有效地消除干扰离子的影响。

参 考 文 献

- [1] K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, **30**, 1027(1958).
 [2] R. J. Baltishberger, *Anal. Chem.*, **36**, 2369(1964).
 [3] Yasumasa Shigetomi, *Talanta*, **12**, 1079(1980).
 [4] 渡边宽人, 境幸夫, *分析化学(日)*, **23**(4), 396 (1974).
 [5] 江淑英, *分析化学*, **6**, 530(1980).

(编辑部收到日期: 1981年12月22日)

(上接第71页)

- [6] D. L. Massart et al., *Anal. Chim. Acta*, **42** (7), 14 (1968).
 [7] D. Ishii et al., *J. Radioanal. Chem.*, **46**, 41 (1978).
 [8] M. Schadel et al., *Radiochim. Acta*, **24**, 27 (1977).
 [9] N. R. Larsen et al., *J. Radioanal. Chem.*, **45**, 135 (1978).
 [10] 施玉全等, *原子能科学技术*, **2**, 203 (1982).
 [11] 《稀土》编写组, *稀土*, 冶金工业出版社, 1978.

(编辑部收到日期: 1981年9月14日)