

铀化合物中微量钽的 萃取色层分离-ICP/AES测定

关景素 杨晓进 高炳华 刘英梅

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

以 CL-TBP 萃取色层分离-水平式 ICP/AES 测定铀化合物中微量 Ta。方法是先将铀化合物转化成硝酸铀酰,再以含 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HF 的 $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO₃ 溶液溶解微量 Ta, 然后进行分离和测定。取样 0.3 g, 测定下限为 0.5×10^{-6} ; 当 Ta 含量为 1.7×10^{-6} — 5.0×10^{-6} 时, 方法的加入回收率在 88%—106% 范围内; 相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。

关键词 钽 铀化合物 水平 ICP/AES CL-TBP 萃淋树脂色层

在核燃料生产中,对 UF₆ 和 UO₂ 产品中 Ta 的含量分别需要控制在 1×10^{-6} 和 250×10^{-6} 以下。文献中有关铀中杂质的光谱分析方法报道很多,但其中涉及杂质元素 Ta 的文章不多。美国 ASTM 标准分析方法采用铜铁试剂萃取分离铀,用光谱测定 UF₆^[1] 和 UO₂^[2] 中包括 Ta 在内的杂质元素,其取样量为 10 g, Ta 的测定下限为 0.5×10^{-6} , 相对标准偏差 RSD 为 20%—30%。但方法取样量大,分离步骤繁复,精密度也差。文献中报道的其它方法^[3-4],虽也涉及到 Ta,但缺少加入回收率数据;或数据偏低,RSD 较大。我们也曾建立过 UF₆ 中 Ta 的测定方法^[5],该法虽取样量少(0.3g),测定下限低(1×10^{-6}),RSD $< 10\%$,但分离步骤仍较繁复,为此,又研究建立本文所述的 TBP 萃取色层分离-水平式 ICP/AES 测定铀化合物(UO₂, UF₆, U₃O₈ 或 UF₄)中 Ta 的方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备和工作条件

1. 摄谱仪: 1 m 平面光栅摄谱仪,光栅刻线 1200 条/mm,中心波长 290.0 nm,单透镜 1:1 成像照明系统,狭缝宽 12 μm 。
2. 高频发生器: 他激式, 27.12 MHz (北京广播器材厂制造)。
3. 水平式 ICP 炬管及加热去溶进样装置^[6]。
4. 工作条件列于表 1。

表1 工作条件
Table 1 Operation conditions

工作参数		工作参数	
入射功率	1.6 kW	溶液提取量	1 ml·min ⁻¹
载气流量	0.61 l·min ⁻¹	曝光时间	20 s
辅助气流量	1 l·min ⁻¹	感光板	天津紫外Ⅲ型
等离子体气流量	14 l·min ⁻¹	分析线	Ta240.6 nm
雾室加热温度	180℃		

1.2 试剂

1. Ta₂O₅(光谱纯), HNO₃(优级纯), HF(MOS), 水(二次去离子水)。

2. CL-TBP 萃淋树脂, 0.218—0.137 mm, 含 TBP 60%, 湿法装入内径7 mm、高180 mm 的玻璃制色层柱中, 树脂床高140 mm, 流速0.5 ml·min⁻¹。使用前, 用3 mol·l⁻¹ HNO₃与之平衡, 使用后用水解吸柱上的铀。

3. 标准贮备溶液: 准确称取 Ta₂O₅样品, 用 HNO₃与 HF 混酸(7+1), 在高压溶样罐中将其溶解, 配成1.0 mg·ml⁻¹ Ta 标准贮备液。

4. 标准溶液: 以3 mol·l⁻¹ HNO₃稀释标准贮备液, 配制成标准溶液(表2)。

表2 标准溶液
Table 2 Standard solution

编号	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
$\rho(\text{Ta})/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	3.0	1.0	0.30	0.10	0.030

1.3 分析步骤

1.3.1 试样溶解

1) UO₂、U₃O₈试样: 称取0.3 g(以 U 计, 下同)试样于铂坩埚中, 加入1 ml 浓 HNO₃加热溶解成硝酸铀酰, 低温蒸至近干后, 加0.5 ml 3 mol·l⁻¹ HNO₃-0.2 mol·l⁻¹ HF, 微热冷却后, 待上柱分离。

2) UF₆、UF₄试样: 称取0.3 g 试样于铂坩埚中, 先转化成硝酸铀酰, 经上述相同处理后待上柱分离。

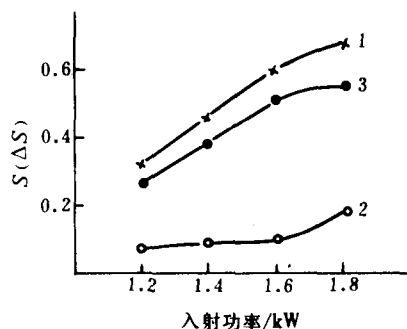
1.3.2 试样的分离和测定

试样上柱后, 以3 mol·l⁻¹ HNO₃淋洗, 弃去前2.5 ml(连同上柱液), 收集4 ml 淋洗液, 直接(或在低温下蒸至近干, 用1.5 ml 3 mol·l⁻¹ HNO₃-0.06 mol·l⁻¹ HF 溶液溶解)按表1所列工作条件与标准溶液一起同时进行光谱测定。

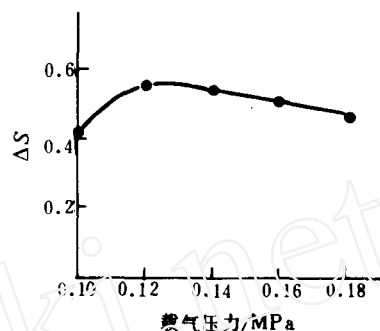
2 结果与讨论

2.1 ICP 入射功率的选择

用标准溶液 N₂ 试验观察了 Ta 谱线黑度与背景黑度及两者之差 ΔS 与入射功率之间的变

图1 入射功率对 $S(\Delta S)$ 的影响Fig. 1 Effect of incident power on $S(\Delta S)$

1—Ta 谱线黑度(S); 2—背景黑度(S); 3—谱线
与背景黑度之差(ΔS)。

图2 载气压力对 ΔS 的影响Fig. 2 Effect of argon pressure of nebulizer on ΔS

化关系。结果(图1)表明,随入射功率增加谱线黑度明显增强,而背景黑度在入射功率大于1.6 kW后才开始增加,因此本工作的入射功率选用1.6 kW。

2.2 载气流量的选择

图2示出谱线黑度差 ΔS 随载气流量(以载气压力表示)的变化关系。所选用载气压力为0.12 MPa(流量为 $0.61 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.3 雾室加热温度的选择

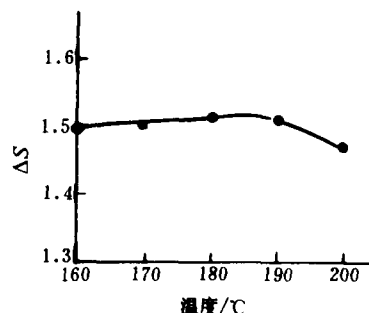
用标准溶液 N_2 , 试验观察了 Ta 谱线黑度差 ΔS 随雾室加热温度的变化关系。结果(图3)表明,在160—190 °C 范围内, ΔS 变化不大。为此选用雾室加热温度为180 °C。

2.4 上柱液中 HF 浓度的选择

由于 Ta_2O_5 难溶于 HNO_3 , 故在铀化合物转化成硝酸铀酰并蒸至近干后, 在上柱前加入一定量的 HF, 使 Ta 完全溶解。根据文献[7]报导, 在100% TBP- HNO_3 体系中, HNO_3 浓度在2—6 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内, Ta 与 U(VI) 的分配系数相差约 10^6 倍, 二者可完全分离。考虑到 HF 的引入会对 Ta 萃取分配有影响, 故在上柱液中加入不同浓度(0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) HF, 分别绘制淋洗曲线, 观察 U 和 Ta 的淋洗情况, 以确定各种条件下 Ta 的淋洗体积, 然后分别在不同 HF 浓度下做 Ta 的加入回收试验。结果表明, 随着 HF 浓度增大, Ta 的淋洗峰稍往后移, 但在试验范围内, Ta 均在3—7 ml 内流出。而在上柱液中引入 HF, 使 Ta 的回收率明显提高。HF 浓度在0.1—1.0 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内 Ta 可完全回收(图4)。为了摄谱时 HF 浓度尽量低, 工作选用3 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 -0.2 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HF 作为上柱液。

2.5 色层分离时, 淋洗液酸度的选择

试验观察了以2, 3, 5 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 淋洗时, U 和 Ta 的分离及 Ta 的回收情况。结果表明, 3 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 或5 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 时, U 和 Ta 的分离及 Ta 的回收都达到要求。考虑到采用3 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

图3 雾室加热温度对 ΔS 的影响Fig. 3 Effect of temperature of heating chamber on ΔS

HNO₃为淋洗液时,分离后的溶液酸度低,可直接摄谱不必稀释,对降低测定下限有利。

2.6 Ta的淋洗曲线

加3 μg Ta于纯U₃O₈中,按上述分析步骤溶样。上柱后,用3 mol·l⁻¹HNO₃淋洗,收集淋出液绘制Ta的淋洗曲线(图5)可知,Ta在2 ml后开始流出,6 ml可全部流完。因此连同上柱液弃去前2.5 ml,收集4 ml Ta的淋出液。

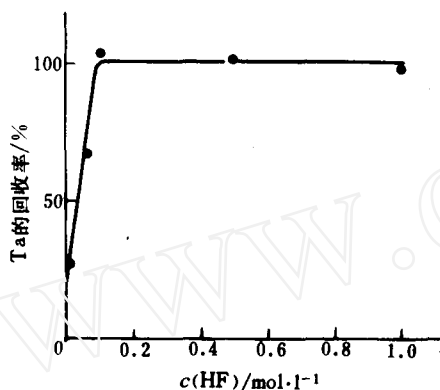


图4 Ta的回收率与上柱液中HF浓度的关系

Fig. 4 Dependence of recovery of Ta on concentration of HF in sample solution

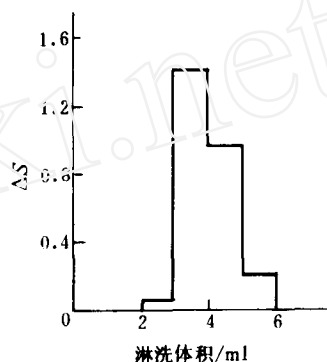


图5 Ta的淋洗曲线

Fig. 5 Elution curve of Ta

2.7 HF浓度对光谱测定的影响

固定HNO₃浓度为3 mol·l⁻¹,加入不同量的HF溶液,观察HF浓度对光谱测定的影响。结果表明,HF浓度在0—0.2 mol·l⁻¹范围内对Ta的光谱测定影响不大。样品经分离后,HF浓度小于0.2 mol·l⁻¹不影响Ta的光谱测定。

2.8 铀对光谱测定的影响

色层分离时,U分离不完全或分离后解吸不完全,会使微量U引入分离后的样品溶液中而干扰测定。为此,观察了不同U量对光谱测定的影响。结果(表3)表明,U在2 μg·ml⁻¹以下时对Ta的光谱测定无影响,而试验结果表明,分离后的样品溶液中U量一般在1 μg·ml⁻¹左右,对光谱测定不会产生影响。

表3 U对Ta光谱测定的影响

Table 3 Effect of U on spectregraphic determination of Ta

$\rho(U)/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	0	0.5	1.0	2.0	5.0
ΔS	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13

注: $\rho(\text{Ta}) = 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。

2.9 标准曲线与工作曲线的比较

取不同量的Ta,分别加入0.3g U₃O₈,为模拟实际样品,将加入Ta的样品在高温下蒸干后再按分析步骤进行溶样和分离测定。与标准溶液一起摄谱后,按黑度差换值函数 $\psi^{[8]}-\log\rho$ 绘制

标准曲线和工作曲线。结果(图6)表明,两条曲线基本重合。为此,可以直接用标准溶液分析经萃取色层分离后的样品溶液。

2.10 加入回收试验

采用所制定的分析步骤,用两种方式(分离后直接和经蒸发浓缩后摄谱)对 U_3O_8 样品作 Ta 的加入回收试验。结果(表4)表明, Ta 含量为 1.7×10^{-6} — 5.0×10^{-6} 时,方法的回收率在 88%—106% 范围内,相对标准偏差 $RSD \leq 10\%$ 。

2.11 样品分析

采用所制定的分析步骤分别对 U_3O_8 、 UO_2 和 UF_6 产品中 Ta 的含量进行了分析。Ta 的含量均小于 1×10^{-6} , 符合产品质量要求。对 UF_6 水解液中 Ta 含量的分析结果与火花源质谱法的结果相符。两种方法的分析值均小于 1×10^{-6} 。

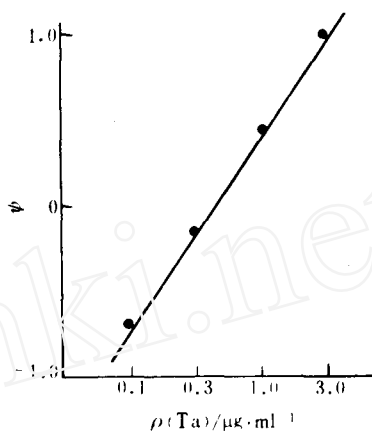


图6 标准曲线与工作曲线

Fig. 6 Calibration curve and working curve

表4 样品中 Ta 的加入回收

Table 4 Recovery of added Ta in sample

样品空白值/ 10^{-6}	加入 Ta 量/ 10^{-6}	测得 Ta 量/ 10^{-6}	回收率/%	RSD/%	备注
<0.5	1.7	1.8	106	8	浓缩至1.5 ml
<0.5	1.7	1.5	88	5	未浓缩
<0.5	5.0	4.9	98	10	未浓缩

3 结论

本文研究建立了 CL-TBP 萃取色层分离-水平式 ICP/AES 测定铀化合物中 Ta 的方法。取样 0.3 g 时,测定下限为 0.5×10^{-5} ,方法回收率为 88%—106%,相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。方法适用于 U_3O_8 、 UO_2 、 UF_6 或 UF_4 等铀化合物中微量 Ta 的测定。

参 考 文 献

- 1 Anon. Spectrographic Determination of Hafnium, Molybdenum, Niobium, Tantalum, Titanium, Tungsten, Vanadium and Zirconium After Separation From UF_6 as Cupferrides (C761-83). 1987 Annual Book of ASTM Standards, 1987, 12.01:354.
- 2 Anon. Volatile Fluoride Impurities by Spectrochemical Method Using the Rotating Disk Spark Technique (C696-80). 1987 Annual Book of ASTM Standards, 1987, 12.01:88.
- 3 Мосеева ЗИ, Пинчук ГИ, Соколов АБ, и др. Химико-Спектральное Определение Примесей в Уране с Отделением Основы Экстракцией Трибутилфосфатом. ЖАН, 1974, 29(8):1589.

- 4 潘复兴,尤素玲,何清华,等.端视 ICP-AES 测定铀化合物中的40种微量杂质元素.分析化学,1987,15(4): 322.
- 5 关景素,姬俊英,高炳华,等. TBP 萃取分离-ICP/AES 法测定 UF_6 中微量 Ta. 原子能科学技术,1985,(2): 230.
- 6 关景素,石有卿,高炳华,等. 萃取色层分离-水平式 ICP/AES 法测定 U_3O_8 中25种杂质元素. 中国核科技报告,CNIC-00241,IAE-0053. 北京:原子能出版社,1988.
- 7 孙素元,李葆安编译. 萃取色层法及其应用. 北京:原子能出版社,1982. 107.
- 8 覃善章. 发射光谱照象测光定量分析黑度差换值函数法扣除背景. 理化检验通讯,1966,(2):50.

A STUDY ON THE DETERMINATION OF TRACE TANTALUM IN URANIUM COMPOUNDS BY HORIZONTAL ICP/AES

GUAN JINGSU YANG XIAOJIN GAO BINGHUA LIU YINGMEI

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

ABSTRACT

A method for the determination of trace tantalum in uranium compounds such as UO_2 , U_3O_8 , UF_6 or UF_4 is developed. The sample is converted to $UO_2(NO_3)_2$ and evaporated to near dryness, then add 0.5 ml $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ - $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HF}$ solution to dissolve the trace tantalum. After that the tantalum is separated from uranium with TBP levetrel resin chromatography and the tantalum is determined with horizontal ICP/AES. With a sample of 0.3 g, the determination limit of tantalum is 0.5×10^{-6} , the recovery is in the range of 88%—106%, the relative standard deviation RSD is $\leq 10\%$. This method is simple and rapid.

Key words Tantalum Uranium compound Horizontal ICP/AES CL-TBP levetrel resin chromatography