

CN9500721

CNIC-00862

RIPCE-0002

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

NP 型整合树脂珠在质谱法铀同位素
分析中的应用

ISOTOPIC MEASUREMENT OF URANIUM USING NP-TYPE
CHELATE RESIN BEADS

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



吴兰碧：核工业理化工程研究院高级工程师，
1964年毕业于西北工业大学雷达专业。

Wu Lanbi; Senior engineer of Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry. Graduated from Northwest Industry University in 1964, majoring in radar.

NP 型螯合树脂珠在质谱法铀同位素 分析中的应用

吴兰碧 陈文波 王世俊

(核工业理化工程研究院,天津)

摘 要

研究了 NP 型螯合树脂珠作为质谱样品载体,对铀同位素进行热电离质谱分析的方法。结果表明,采用 NP 型螯合树脂珠,对铀的吸附效率可提高到 50% 以上,比使用强碱性阴离子交换树脂高一个数量级,而两类树脂珠对铀的电离效率基本相同,从而可将样品用量降低一个数量级。使用该方法对含铀量 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ g 的树脂珠进行了铀同位素分析,对标准样品 UTB-500,外精度达到 $\pm 0.2\%$,对天然铀样品,外精度达到 $\pm 0.5\%$ 。NP 型螯合树脂珠在树脂珠法铀同位素分析中的使用是一个创新成果,该方法在原子法激光铀同位素分离贫化试验中得到了应用。

ISOTOPIC MEASUREMENT OF URANIUM USING NP-TYPE CHELATE RESIN BEADS

(In Chinese)

Wu Lanbi Chen Wenpo Wang Shijun

(RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL AND CHEMICAL ENGINEERING OF
NUCLEAR INDUSTRY, TIANJIN)

ABSTRACT

NP-type chelate resin beads is used as a carrier of samples in the isotopic measurements of uranium by mass spectrometry. The results show that its absorption efficiency for uranium can be greater than 50%. It is one order magnitude higher than that strong basic anion resin, however, the ionization efficiencies of both are almost the same. Therefore, the amount of uranium required for isotopic analysis can be reduced one order of magnitude. This method has been used for isotopic analysis of uranium in NP-type chelate resin beads contained $10^{-8} \sim 10^{-7}$ g uranium. For standard sample UTB-500, the external precisions of measurements are within $\pm 0.2\%$, for natural uranium samples are within $\pm 0.5\%$. The application of NP-type chelate resin beads in the isotopic measurement of uranium is a new creative achievement. It has been used in the depletion test of uranium-atomic vapor laser isotope separation.

前言

在核燃料后处理工艺、核安全保障和环境保护等工作中,由于样品本身的特点,要求进行高灵敏度同位素质谱分析,而树脂珠法热电离质谱分析技术正是适应这一要求而产生的。

1970年, Freeman 等人在一份树脂应用的研究报告中首次提出了应用这种技术的可能性^[1]。美国橡树岭国家实验室率先对这种技术进行了研究^[2-4],证实了其可行性。此后,国际原子能机构[IAEA]、MAT 公司、VG 公司等也先后对该技术进行了应用研究^[5-9]。美国 NBS 曾将此工作作为发展标准计划的一部分进行,已组织过两次国际上的比对^[10,11]。80年代,我国的一些质谱实验室也对此项技术给予了注意并进行了实验研究^[12-14],取得了一定进展。

与常规的双带方法相比,树脂珠技术的主要优点是:提高了热表面电离质谱法的电离效率,减少了样品用量,使样品的分离与分析一体化,避免了复杂的化学处理过程;降低了放射性样品对仪器的污染;便于样品的传递和运输。到目前为止,国内外质谱实验室均选用强碱性阴离子交换树脂珠作为样品载体,它们对铀的吸附效率低,仅有百分之几,我们研究树脂珠技术的目的就是要建立并应用此种技术对铀同位素进行分析,并希望寻找一种既适合质谱分析,又能提高对铀的吸附效率的树脂珠,以提高样品利用率,降低对样品的需求量。

经过研究和实验,建立了一种新型的 NP 型整合树脂珠热电离质谱铀同位素分析方法,并对激光铀同位素分离的实验样品进行了分析,取得了满意的结果。

1 实验

首先进行树脂珠对铀样品的吸附实验,比较不同树脂珠对铀元素的吸附性能,然后在质谱计上对已载样品的树脂珠进行离子产额的测定,从而为树脂珠的选择提供实验依据,最后进行铀同位素的测量。

1.1 仪器和试剂

铀同位素分析工作在 MAT261 热电离质谱计上进行,离子源中使用了 V 型灯丝组件,微量铀的分析采用 LMA-1 型激光微量物质分析仪。

工作中使用的试剂主要有 NP 型整合树脂 D411,强碱性阴离子交换树脂 717 和 201×7,天然 U_3O_8 ,铀同位素标准样品 UTB-500,去离子水,其他试剂均为优级纯。

1.2 树脂珠对铀的吸附实验

为了适合质谱分析的需要,对树脂粒度有一定的要求,树脂粒度越小,效果越好,但操作难度增大,而且吸附的样品量也相对减少,我们认为粒度选为 40~60 目较合适。NP 型整合树脂 D411,经预处理转为 H 型。强碱性阴离子交换树脂 717 和 201×7,经预处理平衡于 8 mol/L 的硝酸溶液中。

分别对不同种类的树脂珠在各自对铀的最佳吸附条件下进行吸附实验,即 D411-U(M) 在 pH4~7 硝酸体系的条件下^[15],717 和 201×7-U(M) 在 8 mol/L 硝酸体系的条件下,进行吸附实验。

将处理好的 40~60 目的 D411,717 和 201×7 树脂珠分成若干份,每份 10 粒,分别置于具塞沉淀管中,向各沉淀管准确加入 0.10 ml 所需酸度和铀浓度的溶液,塞紧瓶口,平衡 48 h 后取出树脂珠测定铀含量。

将三粒含铀树脂珠置于瓷坩埚中,放入马弗炉,在 800°C 高温下恒温 2 h,再用浓硝酸溶

解,配成 pH3~9 之间,铀浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 左右的溶液,用 L2'A-1 型激光微量物质分析仪,按标准加入法进行铀量分析,然后计算出每粒树脂珠吸附的铀量。

实验中假定沉淀管中的铀溶液被树脂珠全部平均吸附,每粒树脂珠吸附的铀量为给定铀量,实测的每粒树脂珠的吸铀量与给定铀量的比值即为树脂珠对铀的吸附效率。

1.3 树脂珠铀离子产额的测定

选用 V 型载体,将带在真空中 (10^{-4} Pa)、 2000°C 下加热除气半小时,然后进行样品装载,首先用微量进样器在带中央涂少许发射剂,然后用自制的玻璃针取一粒含铀的树脂珠放在发射剂上,树脂珠含铀量为 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ g}$,如图 1 所示,再用少量发射剂覆盖树脂珠的表面,在空气中缓慢加热,使其蒸干并使树脂珠牢固粘结在带中央。

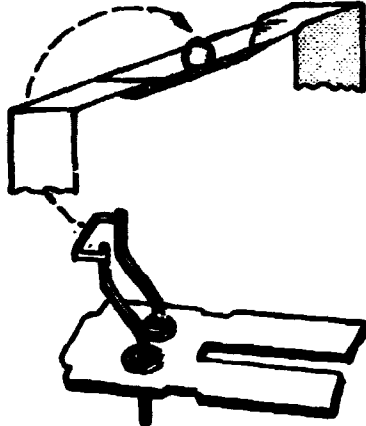


图 1 载有树脂珠的 V 型带

样品装入离子源后,将样品置于预热位置,当真空达到 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时,缓慢增加带的电流,对样品进行预热,当预热电流加到 1 A 附近时,树脂珠开始分解,真空急剧下降,此时要特别注意预热电流增加的速度,电流升至 1.8 A 附近时,树脂珠已完全分解,继续加热至 3 A,预热时间约 30 min。

将预热过的样品转到测量位置,以 $0.2 \text{ A}/\text{min}$ 的速度缓慢升温,当电流升到 3.6 A 以上时,可用电子倍增器观察到微弱的铀离子信号,此时需小心缓慢地提高加热电流,离子流在法拉第筒收集情况下达 10 mV 左右时,最好等待几分钟,这时离子流可能迅速增加,然后逐渐趋于稳定,用记录仪记录离子流信号,最后计算出离子产额。离子产额定义为加载样品中所含原子数与接收器所检测到的样品离子数的比值,它表征质谱计的分析灵敏度。

1.4 利用树脂珠技术进行铀同位素的测量

用高钒酸和葡萄糖混合溶液作发射剂, NP 型聚合树脂珠作样品载体,每粒树脂珠含铀量为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ g}$,树脂珠的装载和预热按离子产额测定中的方法进行,经过预热的样品冷却半小时后,转到测量位置,样品的加热过程按离子产额测定中的方法进行,待离子流达到测量水平并趋于稳定之后,开始测量,用计算机进行控制并进行数据收集和数据处理。

2 结果和讨论

(1)树脂珠在各自最佳吸附条件下对铀的吸附结果示于表 1。结果表明:在给定铀量相同 ($2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-8} \text{ g}$) 的条件下,平衡 48 h, D411 树脂珠对铀的吸附效率均在 50% 以上,

而强碱性阴离子交换树脂 717 和 201×7 对铀的吸附效率和国内外报道的结果一致,只有百分之几。由此可见, NP 型螯合树脂 D411 在对铀的吸附效率方面比强碱性阴离子交换树脂 717 和 201×7 高一个数量级。

表 1 两类树脂对铀的吸附

总铀量 (mg)	指定铀量 (mg/每位树脂珠)	实际铀量			吸附效率		
		(mg/每位树脂珠)			UX(树脂珠上)		
		D411	717	201×7	D411	717	201×7
20	2	1.9	0		65	0	
50	5	3.0	0.2		60	4.0	
100	10	5.1	0.2		61	2.0	
200	20	12.1	0.5		61	2.5	
500	50	27.0	1.0		54	2.0	
800	80	41.0	3.0		51	3.7	
1000	100	60.0	3.0		60	3.8	
1500	150	90.0	4.8	5.4	66	2.2	2.6
2000	200	133	5.2	5.4	67	2.6	2.7

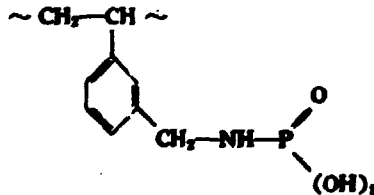
注:树脂珠的平均时间均为 40 h。

铀溶液酸浓度(HNO_3), D411, pH4~7, 717 和 201×7: 0 mol/L。

两类树脂对铀吸附效率的不同源于它们的结构形式。一般的离子交换树脂对不同离子之间的选择性差别并不很大,选择性主要决定于树脂所带功能基的性能。

717 和 201×7 属苯乙烯型强碱性阴离子树脂,经预处理转为 NO_3^- 型,在溶液中功能基能离解出阴离子(NO_3^-)与铀溶液(8 mol/L HNO_3)里的铀络合阴离子进行交换。在 717 和 201×7 树脂上, U(W) 在硝酸介质中的分配系数随酸浓度的增大而增大, U(W) 与 NO_3^- 能形成不很稳定的络阴离子,当酸浓度增加时,随着 NO_3^- 的增加,形成的络阴离子也增加,由此使分配系数变大。但溶液的酸浓度不允许太高,上限约为 8 mol/L HNO_3 ,否则会引起树脂的破坏,故对铀的吸附效率较低。

D411 树脂的结构式为:



它是 NP 型螯合树脂,既有生成离子键,又有形成配价键的能力,对铀具有特殊选择能力。在 pH4~7 的铀溶液中,铀酰离子被 D411 树脂强烈地吸附,生成的螯合物稳定常数很大,这是由于树脂上相邻的配位基螯合有大的自由能,而且树脂相的介电常数也比水溶液小得多^[16,17]。因而 NP 型螯合树脂在对铀的吸附方面要比强碱性阴离子树脂优越得多。

(2)表 2 给出了在不同发射剂情况下,对已载样品的树脂珠 D411 和 717 的离子产额进行测定的结果,同时对双带离子源的离子产额也进行了测定,实验结果表明, NP 型螯合树脂

珠 D411 和强碱性阴离子树脂珠 717 在各种发射剂的情况下,对铀的离子产额基本相同。在各种发射剂中,高纯酸+葡萄糖和高纯酸氢+葡萄糖对电离效率的提高最大。

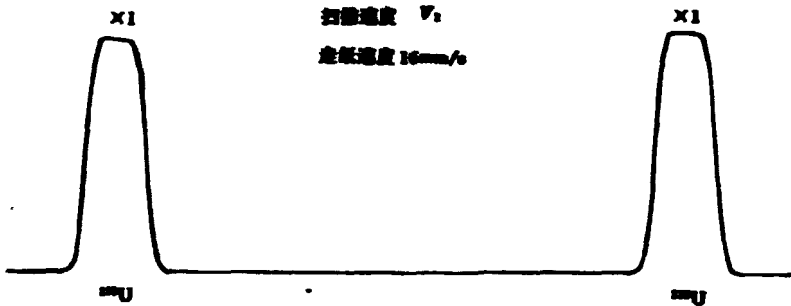


图 2 标准 U7B-500 峰形

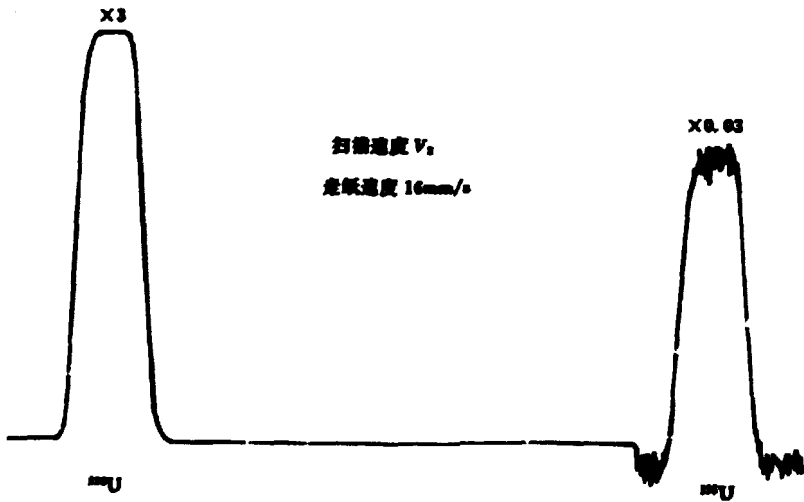


图 3 天然铀峰形

表 2 D411 和 717 树脂珠的离子产额

发射剂	离子产额(铀原子/铀离子)	
	D411	717
高纯酸	1050	
纯酸+葡萄糖	500	620
纯酸+葡萄糖	510	545
高纯酸氢+葡萄糖	200	
高纯酸+葡萄糖	200	270
高纯酸+葡萄糖	5030	

高铽酸+葡萄糖等发射剂的引入,除能将树脂球在载体上粘结实固以外,还能增加铽原子与 R_{n-C} 结构的接触面,起到进一步提高电离效率的作用。

(3)表 3~7 给出了铽同位素标准样品的测量结果,其中表 7 用电子倍增器测量,其余皆用法拉第筒收集离子进行测量,对铽同位素标准样品 UTB-500,外精度达到 $\pm 0.2\%$,对天然铽样品,外精度达到 $\pm 0.5\%$ 。

表 3 标准样品 UTB-500 测量结果

Block	Elapsed Time: 00/00/02			
Peak #	Mass	Intensity [V]	HV-DAC	(Plot Scan)
1	232.5	0.00000	627	
2	235.0	.13773	630	
3	238.0	.13450	629	

Elapsed Time: 00/10/36

CYL Start Time: 00/00/02

CYL End Time: 00/10/36

Background [Counts] 197.4021
-Slope [mV/h] 0.0000

Ratio: (With Background and Bilinear Drift Correction)

235/238

- 1 1.022823
- 2 1.022367
- 3 1.022832
- 4 1.022930
- 5 1.022885
- 6 1.022206
- 7 1.021790
- 8 1.022561
- 9 1.022750
- 10 1.022784
- M 1.022575
- SD 0.000350

Mean Time for Block: 1 00/05/19

Ratio	Mean	Std. Dev	Rel. Dev [%]	Outliers
235/238	1.022601	.000247	.0241	1

表 4 天然铀测量结果

Block 1 Elapsed Time: 00/11/02

Peak #	Mean	Intensity[V]	NV-DAC	(Plot Size)
1	232.5	0.00000	007	
2	235.0	-00717	007	
3	238.0	-00707	007	

Elapsed Time: 00/11/27

COL Start Time: 00/00/02

COL End Time: 00/11/27

Background [Counts] 197.7300
 -Slope [mV/h] 0.0000

Ratio: (With Background and Bilinear Drift Correction)

- 235/238
- 1 .007240
- 2 .007256
- 3 .007267
- 4 .007278
- 5 .007272
- 6 .007246
- 7 .007272
- 8 .007272
- 9 .007275
- 10 .007256
- M 0.007260
- SD 0.000018

Mean Time for Block: 1 00/05/45

Ratio	Mean	Std. Dev	Rel. Dev[%]	Outlier
235/238	.007265	.000012	.1660	1

表 5 UTR-600 样品测量结果

样品	R_{235} 测量值
1	1.022794
2	1.022806
3	1.022805
4	1.021514
5	1.020456
6	1.021147
R_{235}	1.021936 ± 0.000040
σ/R_{235}	± 0.00%
样品量, 6 mg	何唐球, D411

表 6 天然铀样品测量结果

样 品	R_{235} 测量值
1	0.007250
2	0.007245
3	0.007261
4	0.007271
5	0.007253
6	0.007232
R_{235}	0.007254 ± 0.000012
σ/R_{235}	$\pm 0.17\%$
样品量: 136 mg	树脂珠: D411

表 7 天然铀样品测量结果

样 品	R_{235} 测量值
1	0.007250
2	0.007257
3	0.007237
4	0.007262
R_{235}	0.007254 ± 0.000010
σ/R_{235}	$\pm 0.14\%$
样品量: 1 mg	树脂珠: D411

3 结 论

(1) 采用 NP 型整合树脂珠进行热电离质谱铀同位素分析, 对铀的吸附效率在 50% 以上, 比使用强碱性阴离子交换树脂法高一个数量级, 而在质谱分析时, 这两类树脂珠对铀的电离效率基本相同, 因此, NP 型整合树脂珠的使用可以将样品的需求量降低一个数量级。

(2) 在所试各种发射剂中, 用高锝酸或高锝酸氨和葡萄糖混合溶液作发射剂, 对树脂珠粘附牢固, 对电离效率的提高最大。

(3) NP 型整合树脂珠在树脂珠法铀同位素分析中的使用是一个创新。用本方法进行铀同位素分析, 对铀同位素标准样品 UTB-500, 外精度达到 $\pm 0.2\%$; 对天然铀样品, 外精度达到 $\pm 0.5\%$ 。

(4) 本方法在原子法激光铀同位素分离贫化实验中得到了应用。

南开大学张政朴副研究员提供了 NP 型整合树脂, 本院赵霞芳、刘良燕副研究员帮助分析了铀含量, 在此一并表示感谢。

参考文献

- [1] Freeman D H., et al. *Anal. Chem.*, 1976, 48, 203
- [2] Walker R L., et al. *Anal. Lett.* 1974, 7(9-8), 563-574
- [3] Walker R L., et al. *USDOE Report OROU/TM-2305*, July 1976
- [4] Johnson N S., et al. *ORNL/TM-7834*, May 1981
- [5] Smith D W., et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1980, 35, 301
- [6] Potts D., *Fluorine Mix Application Report No. 46*, 5/81
- [7] Gombosi J., *Fluorine Mix Application Report No. 57*, 1/85
- [8] Gombosi J., *Fluorine Mix Application Report No. 60*, 6/84
- [9] Gombosi J., *Fluorine Mix Research Memorandum*, 1983, 8
- [10] Pines J D., et al. *The Mass Spectrometric Analysis of Uranium and Plutonium Loaded Anion Exchange Resin Bead, An Inter-laboratory Round Robin(IIRC)*
- [11] Balth L., et al. *Nucl. Tech. ISSN 000-5450, NUTYB*, 1985, 75(1), 73-81
- [12] 覃秉伟. *质谱学杂志*, 1983, 4(2), 51
- [13] 李惠林. *同位素*, 1980, 2(1), 20-23
- [14] 陈茂林等. *质谱学报*, 1980, 10(1), 1-6
- [15] 熊光平等. *离子交换与吸附*, 1980, 5(6), 444-447
- [16] 熊庭宜. *离子交换剂应用技术*, 1984, 365
- [17] 董良英. *物的分析化学*. 北京, 原子能出版社, 1982, 72

(京)新登字 077 号

图书在版编目(CIP)数据

NP 型螯合树脂珠在质谱法铀同位素分析中的应用—
ISOTOPIC MEASUREMENT OF URANIUM USING NP-TYPE
CHELATE RESIN BEADS/吴兰碧等著. —北京: 原子能出版
社, 1994. 8

ISBN 7-5022-1198-5

I. N… II. 吴… III. ①螯合型离子交换树脂-质谱法-铀
同位素-分离法同位素②铀同位素-热电离-同位素分离法
N. TL271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 06049 号



原子能社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国原子能工业公司翻译部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 13 千字

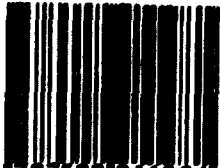
1994 年 8 月北京第一版·1994 年 8 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1198-5



9 787502 211981 >

China Nuclear Information Centre