

CNIC-01032  
SINRE-0057

CN9601302

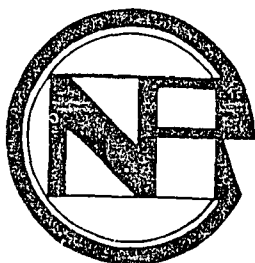
# 中国核科技报告

中国核情报中心 原子能出版社

CHINA NUCLEAR INFORMATION CENTRE REPORT  
ATOMIC ENERGY PRESS

TBP 色层分离-超声波雾化-ICP/AES 法  
测定二氧化铀中二十一个微量杂质元素

DETERMINATION OF 21 TRACE IMPURITIES  
IN  $UO_2$  WITH TRIBUTYL PHOSPHATE  
CHROMATOGRAPHIC SEPARATION-USN-INDUCTIVELY  
COUPLED/ATOMIC EMISSION SPECTROMETRIC  
(*In Chinese*)



中国核情报中心  
原子能出版社

China Nuclear Information Centre  
Atomic Energy Press



侯列奇:中国核动力研究设计院工程师,1979年毕业于清华大学工程物理系。

Hou Lieqi; Engineer of Nuclear Power Institute of China. Graduated from Department of Engineering Physics, Tsinghua University in 1979.

CNIC-01032

SINRE-0057

# TBP 色层分离-超声波雾化-ICP/AES 法 测定二氧化铀中二十一个微量杂质元素

侯列奇 王树安 李 洁

(中国核动力研究设计院, 成都)

## 摘 要

选用 TBP<sup>[1~3]</sup> (磷酸三丁酯) 柱上分离技术分离铀与待测元素, 超声波雾化进样, ICP-AES 法对二氧化铀中二十一个微量杂质元素测定的工作参数、酸度干扰、共存元素干扰、载气流量的选择、去溶温度等进行了试验研究。当取样量为 250 mg 时, Al, Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Y 和 Zn 的测定范围是  $0.2 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 回收率为 94%~110%, RSD ( $n=8$ ) 为 0.8%~6.2%。

**DETERMINATION OF 21 TRACE IMPURITIES  
IN UO<sub>2</sub> WITH TRIBUTYL PHOSPHATE  
CHROMATOGRAPHIC SEPARATION-USN-INDUCTIVELY  
COUPLED/ATOMIC EMISSION SPECTROMETRIC  
(*In Chinese*)**

Hou Lieqi Wang Shuan Li Jie  
(INSTITUTE OF NUCLEAR POWER OF CHINA, CHENGDU)

**ABSTRACT**

A method of tributyl phosphate chromatographic separation-USN-inductively coupled/atomic emission spectrometric was selected. And the parameters, interference of acid concentrations, interference of coexisting elements, selecting of flow for carrier gas, solution temperatura were studied. When the sampling amount is 250 mg, the determination range for Al, Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Y and Zn are 0.2~100 ng · g<sup>-1</sup>, recovery are 94%~110%. The RSD (*n* = 8) are 0.8%~6.2%.

迄今为止,几乎所有应用 ICP-AES 法测定二氧化铀中杂质元素的方法,大多使用玻璃同心气动雾化器,有的去溶,有的不去溶。与干渣法相比,精密度得到了相当大的改善。这对核燃料生产中的常规质控分析是满足的。但是,当考虑反应堆安全,计算核燃料总硼当量时,气动雾化的检出限就显得力不从心了。

为此,我们选用 TBP<sup>[1-3]</sup>(磷酸三丁酯)柱上分离技术分离铀与待测元素,超声波雾化,ICP-AES 法,对二氧化铀中二十一个杂质元素测定的工作参数、酸度干扰、共存元素的干扰、载气流量的选择、去溶温度进行了较系统的试验研究。在选定的条件下,一些元素的最低检出浓度可达 0.005 ng · ml<sup>-1</sup>。大部分元素可达 0.01 ng · ml<sup>-1</sup>,它完全满足了燃料元件芯块总硼当量技术指标计算要求。用标准物质八氧化三铀对照分析,结果相符。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与工作条件

仪器: ARL-3580B, ICP 单道加多道真空型; 光谱范围: 170 nm~800 nm; 正向功率: 650 W; 反射功率 < 15 W; 振荡频率: 27.12 MHz; 冷却气流速: 7.5 L · min<sup>-1</sup>; 等离子气流速: 0.8 L · min<sup>-1</sup>; 载气流速: 0.5 L · min<sup>-1</sup>; 观测高度: 15 mm, 炬管: 石英玻璃微型炬管; 蠕动泵进样速率: 1.3 mL · min<sup>-1</sup>; 积分时间: 多道: 10 s; 单道: 5 s; 超声波雾化器: 功率 20 W; 振荡频率: 1.7 MHz; 去溶温度: 140℃; 微波炉: E70E 型; 频率 2450 MHz; 选用功率 500 W; 其它条件列于表 1。

表 1 分析条件

元素	分析线波长/nm	光谱级	背景校正*	DL/ng · ml <sup>-1</sup>	标准下限浓度/ng · ml <sup>-1</sup>
Al	308.21	1	B	2.1	10
Ag	241.31	3	B	1.2	5
Ba	493.41	1	B	1.0	5
Ca	317.93	2	B	8	40
Cd	228.80	3	B	1.0	5
Co	228.62	3	B	0.9	5
Cr	425.43	1	B	3.1	20
Cu	324.75	2	B	1.1	5
Fe	259.94	2	B	1.2	5
In	230.61	2	B	4.2	20
Li	670.78	1	L	0.6	5
Mg	279.55	2	B	2.1	10
Mn	257.61	2	B	0.7	5
Mo	203.84	3	B	1.9	10
Ni	231.60	3	B	2.3	10
Pb	283.31	2	B	5.1	20
Sn	242.95	2	B	5.4	20
Ti	323.45	2	B	0.8	5
V	289.33	2	L	2.0	10
Y	371.03	2	B	0.8	5
Zn	213.86	3	B	1.2	5

\* B 两侧, L 左侧。

## 1.2 主要试剂与标准溶液的配制

试验用优级纯硝酸二次蒸馏，优级纯盐酸热扩散提纯，二次蒸馏去离子水。各元素用光谱纯或 99.99% 的试剂配制成  $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  硝酸介质 ( $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的贮备液。然后，分别配成  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸介质主标准和标准系列溶液。

## 1.3 样品处理

称取 250 mg 试样于聚四氟乙烯溶样杯中，加硝酸 5 ml，放入溶样罐，拧紧上盖放入微波炉，选用 500 W 功率档进行溶解。半小时后，取出冷至室温，打开上盖取出溶样杯蒸至约 1 ml，冷却后分离铀与待测杂质元素。

## 1.4 铀的化学分离

### 1.4.1 色层分离柱的制备

称取粒度为 0.125~0.200 mm 的聚偏氟乙烯粉 2 g 于烧杯中，加乙醚 10 ml 和 TBP (磷酸三丁酯) 2.4 ml，混合搅拌使乙醚挥发。用水浸泡一天后，湿法装柱 (内径 4 mm，高 100 mm)，用酸淋洗至空白合格为止 (约 30 ml)，备用。

### 1.4.2 各待测杂质元素的淋洗试验

取一定量的主标准溶液于烧杯中，蒸至约 2 ml，转移至预先用  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸平衡过的色层柱中，用同种淋洗液淋洗 (流速约  $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )，每 1 ml 收集 1 份，共 10 份，上机测量，结果表明，各待测杂质元素主要集中在 4~6 ml 淋洗液中。因此，实际样品分离铀与待测元素时，弃去前 2 ml，收集 6 ml 即可。用水定容至 10 ml，使其酸度与标准溶液相匹配。

### 1.4.3 铀的解脱

用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸溶液 25 ml 淋洗即可。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析线的选择

根据样品中含量相对高和可能存在相互干扰的元素，用中间号的标准系列溶液和  $40 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$  的单元素溶液进行多道和单道扫描。观察光谱干扰情况。以不受或少受光谱干扰为原则来选择分析线。试验结果表明，表 1 所确定的分析线在铁、镍、铬的浓度小于  $40 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$  时，无显著谱线干扰。不同程度的背景干扰通过背景的扣除来校正。在选定的分析条件下，残留于样品中的铀小于微克量级，试验证明也不存在显著的干扰。

各元素标准校正曲线的斜率和截距见表 2。

### 2.2 载气流量的选择

载气流量一方面影响雾化条件和单位时间内输入炬焰中的样品量，另一方面影响分析物在 ICP 通道内的停留时间和对分析物的稀释作用。本法在功率为 650 W、观测高度为 15 mm 的条件下，对载气流量进行选择。结果表明，最初信背比随流量增加逐渐增大。当达到  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时，多数元素出现最大值，进一步增大流量，信背比变小。

### 2.3 酸度干扰试验

结果表明，各待测元素谱线净强度值随硝酸浓度增大而逐渐减弱。在大于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度时，减弱明显。因此，溶液的使用酸度应尽量保持一致。

### 2.4 去溶温度的选择

随着去溶温度的增大，谱线强度逐渐变大，但记忆效应增强。温度太高也容易损坏加热器。本法的去溶温度选为 140℃。

表 2 各元素校正曲线常数

元素	斜率/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{K} \mu\text{les}^{-1}$	截距/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	相关系数
Al	86.36	-1.52	0.999
Ag	18.97	0.84	0.999
Ba	8.13	-1.02	0.999
Ca	87.11	-5.23	0.998
Cd	25.04	-0.73	0.999
Co	72.75	0.43	0.999
Cr	185.62	-3.21	0.999
Cu	30.29	-0.40	0.999
Fe	14.89	-0.91	0.999
In	375.23	-1.82	0.999
Li	16.99	0.09	0.999
Mg	81.27	1.23	0.998
Mn	4.19	-0.42	0.999
Mo	58.36	-2.23	0.999
Ni	39.54	-2.25	0.999
Pb	296.58	2.62	0.999
Sn	273.27	1.51	0.999
Ti	14.56	1.85	0.999
V	62.92	2.01	0.999
Y	5.64	1.51	0.999
Zn	11.55	0.87	0.998

## 2.5 标准加入回收试验

按照选定的条件和程序，以样品加入标准作回收试验，结果（表 3）表明平均回收率为 94%~110%，RSD ( $n=8$ ) 为 0.8%~6.2%。

表 3 标准加入回收

元素	加入量/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收量/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收率/%	RSD ( $n=8$ )
Al	10	9.6	96	3.4
	40	43	107	2.6
Ag	5	5.2	104	1.8
	20	19	95	4.1
Ba	5	4.9	98	0.9
	20	19	95	1.1
Ca	40	42	105	2.3
	160	158	98	4.6
Cd	5	5.3	106	2.4
	20	21	105	3.6
Co	5	4.7	94	5.1
	20	21	105	4.3
Cr	20	19	95	6.2
	80	77	96	4.7
Cu	5	4.7	94	3.2
	20	22	110	3.3
Fe	5	4.9	98	2.6
	20	21	105	1.8

续表 3

元素	加入量/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收量/ $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收率/%	RSD ( $n=8$ )
In	20	21	105	0.9
	80	81	101	2.4
Li	5	4.7	94	3.4
	20	19	95	5.2
Mg	10	11	110	4.4
	40	42	105	6.2
Mn	5	4.8	96	0.8
	20	22	110	2.9
Mo	10	9.3	93	1.7
	40	42	105	2.1
Ni	10	9.8	98	3.4
	40	38	95	4.6
Pb	20	21	105	2.1
	80	83	104	1.8
Sn	20	19	95	3.7
	80	78	97	5.6
Ti	5	5.2	104	4.3
	20	19	95	2.8
V	10	11	110	4.2
	40	43	107	4.2
Y	5	4.9	98	2.1
	20	21	105	1.7
Zn	5	4.8	96	2.6
	20	19	95	2.8

## 2.6 方法的准确度试验

用标准物质八氧化三铈做对照分析, 结果(表4)表明, 八个元素的相对误差(RE)在 $-1.6\% \sim 2.5\%$ 之间。

表4 分析结果对照 ( $\text{ng} \cdot \text{gU}^{-1}$ )

元素	推荐值	本法测得值	RE/%
Al	18.3	18.5	1.0
Ca	91.7	92.7	1.0
Cr	5.07	5.01	-1.2
Cu	5.14	5.06	-1.6
Fe	64.1	65.7	2.5
Mn	0.90	0.62	2.2
Mo	23.6	23.4	-0.8
Ti	5.26	5.27	0.2

## 参 考 文 献

- [1] Edmund A H. Anal. Chem., 1965, 34: 533
- [2] 唐邦福, 侯列奇. 四川机械, 1982, 1: 119
- [3] 潘复兴, 尤繁珍. 光谱学与光谱分析, 1984, 4 (6): 62



(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01032 SINRE-0057; TBP 色层  
分离-超声波雾化-ICP/AES 法测定二氧化铀中二十一个  
微量杂质元素/侯列奇等著. —北京: 原子能出版社, 1996.

3

I. 中… I. 侯… III. ①核技术-研究报告-中国-连续  
性出版物②铀-分离法-微量元素-相分析 IV. ①TL-55②  
TL241

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 21440 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 9 千字

1996 年 3 月北京第一版·1996 年 3 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.