

CNIC-01879

IAE-0218

分光光度法测定高放 废液中的铀

张丽华 刘焕良 宋 游 吴继宗 钱红娟

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

摘 要

样品用 2.0 mol/L HNO₃ 调节酸度,通过 CL-TBP 萃淋树脂分离柱(长为 70 mm;外径 10 mm;流速 1.5~2.0 mL/min),用 15 mL 1.0 mol/L HNO₃ 淋洗杂质,再用 15 mL 蒸馏水洗脱树脂上吸附的 U [VI],分离纯化后的样品用分光光度法测定铀的含量。采用 0.05% 偶氮胂 III 为显色剂,0.4 mol/L 氯乙酸-0.4 mol/L 氯乙酸钠为缓冲剂,在 $\lambda = 652$ nm 处测量吸光度。模拟样品的相对标准偏差为 1.5%,回收率为 97%~101%。高放废液样品的 RSD 为 3%,重加回收率为 102%。

关键词: 分光光度法 铀 高放废液

Determination of Uranium in High-level Liquid Waste by Spectrophotometry (*In Chinese*)

ZHANG Lihua LIU Huanliang SONG You
(China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413)

ABSTRACT

A determination method of Uranium in highlevel liquid waste is described. The samples of HLLW are treated with nitric acid and passed through the extraction-chromatography column (length: 70 mm, outer diameter: 10 mm, speed: 1.5~2.0 mL/min). The interference elements are washed fully with 1.0 mol/L HNO₃ solution, then Uranium absorbed on the resins is eluted with distilled water. The Uranium is collected and determined by spectrophotometry. In the case, arsenazo III is used as developer, chloroacetic acid and its sodium salt are used as buffer agent. The relative standard deviation for synthetic sample is 1.5% and the recovery of uranium is 97%~101%. The recovery for the samples from HLLW is 102% and RSD is 3%.

Key words: Spectrophotometry, Uranium, High level liquid waste

引言

在后处理高放废液的固化处理中,由于处理工艺的要求,需对高放废液进行组分分析,为此采用分光光度法测定高放废液中的铀。高放废液中含有后处理过程大约 99% 以上的裂变元素,成分复杂,比活度很强,共存元素较多,使铀的光度分析更加困难、复杂。为了降低待测样品的放射性以及排除大量共存离子的干扰,样品测量前必须进行化学分离。考虑到分离方法的周期、安全可靠性等综合因素,本工作采用萃取色层法将高放废液中的铀从大量裂变产物中分离出来。

目前,分光光度法测定微量铀的主体系有 $U(VI)$ -ASA III (偶氮胂 III)、 $U(VI)$ -CPA III (偶氮氯磷 III) 和 $U(VI)$ -Br-PADAP-F 等显色体系(见表 1)。偶氮氯磷 III 与铀(VI)的反应虽比偶氮胂 III 灵敏,但干扰颇多,特别是常见离子钙也严重正干扰。若在水相中显色测定,即使分外谨慎地操作,也难以避免空白偏高。Br-PADAP 光度测铀,方法的选择性和灵敏度都较好,但是 Br-PADAP 为非水溶性物,显色反应须在醇、酮等介质中进行,这对强放射性实验非常不利,因而本工作采用偶氮胂 III 显色体系。

表 1 某些测铀显色体系及其光度法特性^[1]

显色体系	光度测铀条件	$\lambda_{\text{最大}}/\text{nm}$	ϵ
$UO_2(II)$ -ASA III	pH1.5~3	665	5.3×10^4
$UO_2(II)$ -CPA III	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$	670	7.8×10^4
UO_2 -Br-PADAP-F	pH7.5~8.0	572	7.4×10^4

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UV-4 紫外可见分光光度计,英国 UNICAM 公司产品;

pH S-3C 酸度计,上海精密科学仪器有限公司产品。

标准铀溶液:用 U_3O_8 (GBW04201) 配制;

萃淋树脂:TBP 含量 60%,牌号为 CL-TBP,粒度 90~120 目;

缓冲液(pH 2.5): 0.4 mol/L 氯乙酸- 0.4 mol/L 氯乙酸钠;

显色剂:0.05% 偶氮胂 III 模拟样品,化学组分列于表 2。

表 2 高放废液模拟样品化学组分

元素	含量/(g/L)	元素	含量/(g/L)
UO_2^{2+}	20	SO_4^{2-}	4.9
Fe	3.3	NO_2^-	2.3
Al	2.3	NO_3^-	101.7
Na^+	6.2	$[H^+]$	0.85 mol/L
Cr	1.2	Mo	0.3
Ni	2.7		

1.2 分析程序

1.2.1 样品分离

将原始样品稀释若干倍,取一定量稀释后的样品于小烧杯中,用 2.0 mol/L HNO₃ 将溶液酸度调至 1.0 mol/L。将样品全部转移至分离柱上,用 15 mL 1.0 mol/L HNO₃ 淋洗柱子,再用 15 mL 蒸馏水洗脱树脂上吸附的铀,洗脱液收集于 25 mL 容量瓶中,用 1.0 mol/L HNO₃ 水稀释至刻度。

1.2.2 样品测量

准确移取 1 mL 分离纯化后的样品溶液于 10 mL 容量瓶中,加入 1 mL 0.05% 偶氮胂Ⅲ,用缓冲溶液定容,在波长 $\lambda=652$ nm 处测定其吸光度。根据工作曲线回归方程,推算出高放废液中铀的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品分离条件的选择

2.1.1 萃淋树脂的选择

本工作所分析的样品均属强放射性样品,应尽可能地缩短样品的分析周期,所以选用的萃淋树脂不仅吸附要好,而且更容易洗脱。文献[2]曾对几种中性磷类萃淋树脂进行了铀的吸附和洗脱性能的比较。结果表明:CL-TBP 树脂的洗脱曲线峰窄而尖,柱上吸附的铀容易洗脱,用蒸馏水或 0.2% NaF 溶液即可完全洗脱。CL-P₃₅₀ 吸附的铀较 CL-TBP 难洗脱,用 0.2% NaF 溶液洗脱率为 95%,用 0.4% NaF 溶液可 100% 洗脱。CL-TRPO 吸附的铀最难洗脱,用 3% NaF 溶液洗脱率为 92%,用 2% DYTDA 及 3% NaF 混合络合剂能 100% 洗脱。为了实现铀的快速分离,CL-TBP 萃淋树脂更适用于本实验。

2.1.2 吸附酸度的选择

铀在 CL-TBP 萃淋树脂上的分配比受酸度影响较大,当硝酸浓度为 5~6 mol/L 范围内,分配比可达到最大。但是如果样品中存在大量的硝酸盐,即使硝酸浓度低于 1 mol/L,亦能实现铀的定量分离。样品中大量存在的 Al(NO₃)₃,Ca(NO₃)₂,NaNO₃ 等,不但能提高分配比,而且也能提高分离的选择性。这主要是因为 NO₃⁻ 离子的加入不仅有利于生成萃合物 UO₂(NO₃)₂·2TBP,而且又可避免高硝酸浓度下 HNO₃ 的竞争,既减少 HNO₃·TBP 的生成,使自由 TBP 浓度增加。同时,高浓度阳离子(尤其是高价阳离子,如 Fe³⁺ 和 Al³⁺)的水合作用,又减低了水相中水分子的有效浓度,促进了水合 UO₂²⁺ 离子的脱水和亲脂性的溶剂化物的生成。另外,高放废液样品的淋洗液要用于 ICP-AES 对 Fe,Al,Ni 等元素含量的测定,若测量溶液硝酸浓度过大,会抑制仪器信号,影响分析的准确度,测量溶液的酸度只有控制在 0.5%~10% 硝酸范围内,各种待测元素的测定值才能很稳定。鉴于以上两种因素,对于含有大量硝酸盐的高放废液样品,实验中选用 1.0 mol/L HNO₃ 为吸附酸度和淋洗液。

2.1.3 在 1.0 mol/L 硝酸溶液中,铀的吸附性能以及吸附饱和容量

采用 X 荧光法测定淋洗液中铀的含量。实验结果表明:淋洗液中铀的含量低于其检测下限(0.2 μ g/mL),也就是说 400 μ g 铀通过色层柱,淋洗液中铀的含量低于 5 μ g(低于 2%)。说明铀在 1.0 mol/L 硝酸溶液中能够完全吸附于 CL-TBP 萃淋树脂上。

通过静态法测量铀的吸附饱和容量:取一定量的铀标准溶液和硝酸,配成 1 mol/L HNO₃介质的铀标准溶液,总体积为 50 mL,加入一定量的 CL-TBP(90~120 目),搅拌,静置 2 h。取部分溶液进行吸光度的测定,计算树脂的吸附饱和容量。CL-TBP 在 1.0 mol/L HNO₃溶液中,每克干树脂对铀的吸附饱和容量为 6.8 mg。本实验采用 2.0 g 干树脂装柱,以保证足够的吸附容量。

2.1.4 UO₂²⁺ 的淋洗曲线和回收率

取 1.0 mL 模拟样品加入色层柱,用 15 mL 1.0 mol/L HNO₃淋洗柱子,再依次用 2 mL 蒸馏水洗脱柱上吸附的铀,用分光光度法测定铀含量,绘制铀的洗脱曲线。(见图 1)

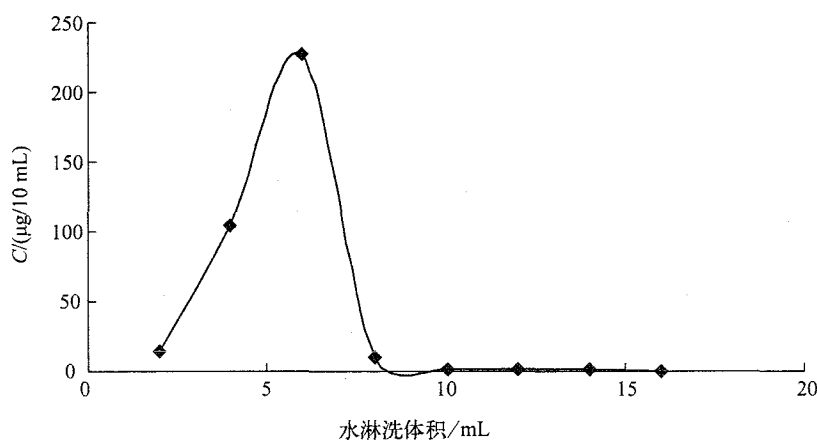


图 1 铀淋洗曲线

对于 UO₂²⁺ 的洗脱,实验采用蒸馏水作为洗脱液。400 μg 铀,8 ml 蒸馏水可实现完全洗脱,回收率达 97%~101%。为了确保回收率,实验中选用 15 mL 蒸馏水洗脱铀。

2.1.5 共存离子的影响

1 AW 高放废液中,除铀元素外,还存在着大量的 Fe, Al, Ni, Cr, Mo 以及稀土等裂片元素。对 1 AW 中含量较大的元素和有可能吸附的离子,进行吸附和淋洗实验。结果列于表 3。

表 3 共存离子的吸附和淋洗

元素	上柱量/mg	淋洗液中的含量/mg	回收率/%	是否吸附
Fe	0.5	0.515	103	—
Al	0.2	0.194	97	—
Ni	0.2	0.199	99	—
Cr	0.1	0.098	98	—
Mo	0.05	0.049	99.7	—
Nb ¹⁾	0.5	0.53	106	—
Ru ¹⁾	1.0	0.99	99.2	—

续表

元素	上柱量/mg	淋洗液中的含量/mg	回收率/%	是否吸附
Ba	0.5	0.52	103.2	—
Mo ¹⁾	0.5	0.51	102.2	—
Re	0.5	0.51	101.8	—
Sr ¹⁾	0.5	0.50	100.0	—
Se ¹⁾	0.5	0.56	112	—
Rb ¹⁾	0.5	0.47	95	—

1) 采用能量色散 X 射线荧光光谱法测定。

结果表明: Fe, Al, Ni, Cr, Mo, Re, Sr, Se, Ru, Nb, Mo, Rb 等离子在 CL-TBP 萃淋树脂上均无吸附, 且用 15 mL 1.0 mol/L HNO₃ 都可淋洗干净。

2.2 样品测量条件的选择

2.2.1 显色酸度的选择

溶液酸度对络合物的吸光度有较大的影响, 它直接关系着金属离子和显色剂的存在形式及有色络合物的组成和稳定性, 绘制吸光度对 pH 的变化曲线, 图 2 所示。从图 2 可见, 在 pH 为 2.0~2.8 范围内时, 络合物的吸光度基本稳定, 在 pH 为 3~5 时, 吸光度呈现下降趋势。实验中, 选用 pH 2.5 作为显色酸度。

2.2.2 缓冲体系的选择

pH 2.5 时铀的灵敏度最高, 因此要选择缓冲溶液, 将样品调到最佳酸度, 同时, 还要考虑到有利于对其他离子的掩蔽。文献[3]将三种缓冲体系进行了比较: 0.4 mol/L 氯乙酸-0.4 mol/L 氯乙酸钠, pH 2.5; 0.1 mol/L 氯乙酸-0.1 mol/L 氯乙酸钠, pH 2.5; 0.4 mol/L 酒石酸-0.025 mol/L 酒石酸钠, pH 2.5。实验证明, 0.4 mol/L 氯乙酸-0.4 mol/L 氯乙酸钠缓冲液效果最好。

2.2.3 显色剂的用量

取 25 μg 铀加入 10 mL 容量瓶中, 分别加入 0.2~0.8 mL 0.05% 的偶氮胂 III, 测量其吸光度, 如图 3 所示。

从曲线得知, 当试剂加入量大于 0.6 mL 后, 吸光度值趋于恒定。因此, 为了保证反应完全, 又要减小试剂空白, 0.05% 偶氮胂 III 加入量为 1.0 mL。

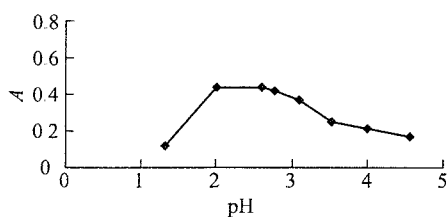


图 2 显色酸度对络合物的影响

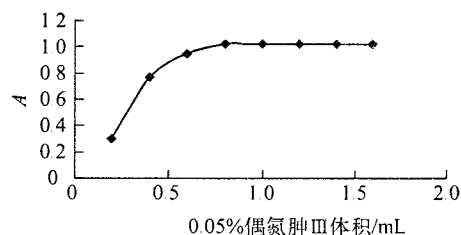


图 3 显色剂用量对吸光度的影响

2.2.4 吸收谱图

试剂空白与络合物的吸收谱图示于图4。可见试剂和络合物的最大吸收峰分别位于540 nm和652 nm处。由于试剂本身在波长652 nm处吸收较小,实验选用652 nm作为测定波长。

2.2.5 标准工作曲线和检测下限

取6个10 mL容量瓶分别加入1.0 g/L铀标准溶液0 μ L,15 μ L,30 μ L,45 μ L,60 μ L,75 μ L。加入1.0 mL 0.05%的偶氮胂Ⅲ,用缓冲液定容,于波长652 nm处测量吸光度(见图5)。测量样品的检测下限为0.05 μ g/mL。

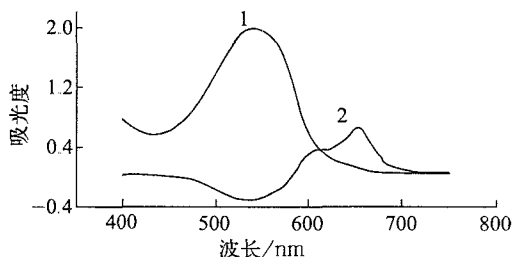


图4 试剂空白与络合物的吸收谱图

1. 试剂空白(水作参比);2. 络合物(试剂空白作参比)

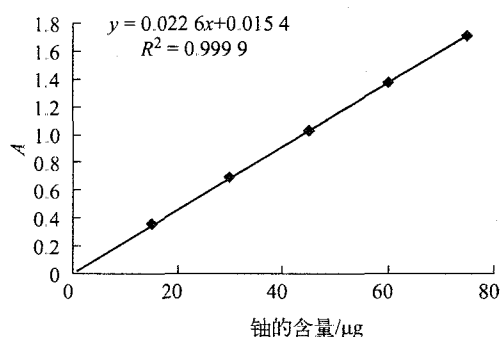


图5 标准工作曲线

2.3 样品分析结果

2.3.1 模拟样品分析

平行六次从模拟样品中分离铀,分离后的溶液用分光光度法测定铀含量,结果列于表4。

表4 模拟样品分析结果

样品编号	测得值/mg	加入量/mg	回收率/%
1	0.388	0.4	97
2	0.404	0.4	101
3	0.395	0.4	99
4	0.394	0.4	99
5	0.386	0.4	97
6	0.394	0.4	99

六次回收率的相对标准偏差RSD为1.5%。平均回收率为98.3%。

2.3.2 高放废液分析结果

按照分析程序处理高放废液样品并且对3号和4号样品进行重加回收实验,测定结果列于表5。表6为分光光度法与X荧光法、 α 能谱法的比对结果。

表 5 分光光度法测量结果¹⁾

样品编号	测得值/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/%	样品编号	测得值/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/%
1	13.32		4	10.90	
2	14.10		5	11.04	
3	13.29		6	11.08	
重加 3 [#]	33.74	102	重加 4 [#]	31.76	104

1) 铀标准溶液加入量: 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

表 6 三种分析方法的比对结果

样品 编号	分光光度法		X 荧光法		α 能谱	
	铀浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	铀浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	铀浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%
1	13.32		13.76			
2	14.10	3.3	13.84	0.6	13.84	
3	13.29		13.68		13.92	
4	10.90		11.2		11.84	
5	11.04	1.0	11.68	2.3	11.52	2.1
6	11.08		11.28		12.0	

从上述比对结果可见:该方法能较好地测定 1 AW 高放废液中的微量铀,与 X 荧光法、 α 能谱分析结果在误差范围保持一致。

3 结 论

本工作研究了铀在 1.0 mol/L HNO_3 溶液中在 CL-TBP 萃淋树脂上的吸附性能,选择了最佳洗脱条件,并对共存离子在萃淋树脂上的吸附情况进行了实验。对分光光度法测定铀的显色体系,显色酸度,以及缓冲体系进行了选择。实验中采用 0.05% 偶氮胂 III 为显色剂,显色酸度为 pH 2.5, 0.4 mol/L 氯乙酸-0.4 mol/L 氯乙酸钠为缓冲剂。在 $\lambda = 652 \text{ nm}$ 处测定铀含量。模拟样品分析结果的相对标准偏差为 1.5%,回收率为 97%~101%。高放废液样品的 RSD 为 3%。

参 考 文 献

- 1 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982. 156,163
- 2 董灵英. 萃淋树脂在分析中的应用[J]. 铀矿冶,1985,4(3):33~37
- 3 郭魁生,吴继宗,刘焕良. 流动注射分析(FIA)法快速测定后处理工艺溶液中的 U. 原子能科学技术[J],1997,31(6):513~518