

核纯铀和铀化合物中微量和超微量元素杂质分析的新技术

董灵英 孟宪厚 康惟道 关景素 编著



原子能出版社

核纯铀和铀化合物中微量和 超微量元素分析的新技术

董灵英 孟宪厚
康惟道 关景素 编著

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

核纯铀和铀化合物中微量和超微量元素分析的新技术/董灵英等编著. —北京:原子能出版社, 1996. 11

ISBN 7-5022-1446-1

I. 核… II. 董… III. ①铀-微量元素-元素分析-新技术②铀化合物-微量元素-元素分析-新技术 IV. 0614. 62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 21410 号

内 容 简 介

本书比较系统地论述了近 10 年来核纯铀和铀化合物中微量和超微量元素的分离和分析的新技术、新方法。主要内容包括:核纯铀和铀化合物的标准规格、标准物质和标准测试方法,萃淋树脂-萃取色谱分离法,时间分辨激光-荧光光度法,电感耦合高频等离子体-原子发射光谱法,原子吸收光谱法,质谱同位素稀释法以及铀同位素质谱分析法。各章均论述了方法的基本原理,较详细地介绍了仪器设备及其改进的新技术,并推荐了可行的分析方法。

本书可供从事分析化学、环境监测、岩矿测试、新材料超纯分析工作的科研人员以及大专院校有关专业师生参考。

⑥ 原子能出版社, 1996

原子能出版社出版 发行

责任编辑: 张恩海

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

原子能出版社印刷厂印刷 新华书店经销

开本: 850×1168mm 1/32 印张 12 字数 307 千字

1996 年 11 月北京第一版 1996 年 11 月北京第一次印刷

印数: 1—500

定价: 20.00 元

Abstract

New technology on micro and ultramicro analysis of impurity elements in nuclear pure uranium and uranium compounds, such as laser-induced time-resolved fluorescence spectrometric method, induced-couple high frequency plasma emission spectrographic method, atomic absorption spectrometric method and isotope dilution mass spectrometric method etc are detailed. The basic principles, instrument construction and analytical procedures of these methods are introduced.

前　　言

铀是重要的核燃料,为使核裂变反应持续进行,对核燃料杂质元素的含量有严格的要求。世界各国在生产核燃料的同时,均建立了各种核产品的规格要求和几十种杂质元素的分析方法。美国试验与材料学会(ASTM)自70年代中期到80年代陆续建立了铀矿石浓缩物、二氧化铀、六氟化铀和金属铀等产品的规格标准、取样方法及标准测试方法。我国早在60年代出版了《铀化学浓缩物中铀及其杂质元素的化学分析方法汇编》及《二氧化铀中杂质分析方法》等资料。原子能出版社1982年出版的《铀的分析化学》中也概要地总结了铀产品的杂质元素分析方法。

近10年来,由于科学技术的飞跃发展,微量和超微量分析的分离和手段也不断更新,并向高灵敏度和多元素同时测定的方向发展。本书主要论述了这些新发展的分离和分析方法应用于铀的杂质分析技术如时间分辨激光荧光光度法,由于采用了激光光源和时间分辨技术提高了荧光分析的灵敏度,并消除了短寿命荧光分子和散色光的干扰,提高了选择性已应用于铀中几种稀土元素及硼的测定。电感耦合高频等离子体发射光谱分析具有灵敏度高,分析动态范围宽,化学和电离干扰小及可同时测定从痕量到常量的多种元素等优点,已得到迅速的发展,它在我国核燃料及材料分析中也得到了较为普遍的应用。80年代是原子吸收光谱法蓬勃发展的时期,火焰原子吸收光谱法在原已成熟的基础上扩展应用领域,开拓了原子捕集技术、流动注射技术;石墨炉原子吸收光谱法采用了各种原子化管、石墨平台和钽平台及基体改进剂等。这些新技术使原子吸收光谱法扩大了在铀产品中杂质元素分析的应用,现在,原子吸收光谱法与分光光度法、电感耦合高频等离子体-原子发射光谱法,已成为铀和铀化合物中杂质元素分析的主要测试手段。质谱同位素稀释法是把质谱技术和同位素稀释技术相结合

的方法,它灵敏、准确、选择性好,不需严格的定量分离,被公认为痕量元素分析和标准参考物质定值分析的主要方法之一,此分析技术近十年来也有较快的发展。本书仅论述与铀产品杂质元素分析有关的技术,如热表面电离质谱同位素稀释分析(IDMS)、二次离子质谱同位素稀释分析(SIMS-ID)和等离子体质谱同位素稀释分析(ICP-MS-ID)三种分析方法,其它进展仅作简要论述。铀同位素的分析是整个核工业体系中,从地质探矿、采矿、冶金、铀同位素分离、反应堆元件加工到核燃料后处理工艺及反应堆燃耗,以及各种产品的质量检测、基础研究和应用研究等必需的重要分析项目,目前主要仍采用质谱分析法。本书在第七章论述了铀同位素质谱分析法,并介绍了若干新进展。本书各章还介绍了上述新方法的基本原理、仪器设备的结构及主要改进的新技术,并推荐了可行的分析操作方法和附有近10年来有参考价值的国内外文献。萃淋树脂-萃取色谱法是近十几年来应用于分析微量杂质的新技术,此新技术在铀化合物杂质元素分析中的应用,本书第三章作了论述。本书不仅可供从事铀产品分析的科技人员参考,而且对从事其它产品中微量元素和超微量元素分析工作的人员也有参考价值。

本书共分七章,第一、二、三章由董灵英编写,第四章由关景素编写,第五章由康惟道编写,第六、七章由孟宪厚编写。

由于水平所限,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

1992年

目 录

前言

第一章 核纯铀和铀化合物的标准规格、标准物质和标准

测试方法	(1)
一、核纯铀产品的标准规格	(2)
二、核纯铀产品的标准物质	(6)
(一)核产品标准物质的国内外状况	(6)
(二)我国 U ₃ O ₈ 标准物质的研制与特点	(8)
三、核纯铀和铀化合物的标准测试方法	(13)
参考文献	(18)

第二章 萃淋树脂-萃取色谱分离法在核纯铀和铀化合物

杂质元素分析中的应用	(19)
一、萃淋树脂的研制与性质	(20)
(一)萃淋树脂的发展	(20)
(二)萃淋树脂的制备	(22)
1. 浸演法	(22)
2. 悬浮聚合法	(22)
(三)萃淋树脂的性质	(23)
1. 几种萃淋树脂的最佳吸附介质酸度	(23)
2. 几种萃淋树脂的物理性能	(24)
3. 使用寿命比较	(24)
4. 萃淋树脂的活性物质的水溶性及水解	(24)
二、萃淋树脂-萃取色谱分离法的基本原理	(25)
(一)基本原理	(25)
(二)色谱柱参数	(28)
三、萃淋树脂-萃取色谱分离法在铀与杂质元素分离中的应用	(30)

(一)CL-TBP 萃淋树脂应用于大量杂质元素与微量铀的分离	(30)
(二)CL-5208 萃淋树脂应用于铀和铀化合物中大量铀与微量杂质元素的分离	(34)
(三)CL-5209 萃淋树脂在铀与杂质元素分离中的应用	(36)
参考文献	(41)
第三章 时间分辨激光-荧光光度法测定核纯铀和铀化合物中的钐、铕、铽、镝和硼	(43)
一、基本原理及特点	(44)
(一)实验装置	(44)
(二)荧光平均寿命的测量	(45)
(三)配合物的发光机理	(48)
(四)方法的主要特点	(51)
二、实验设备与仪器	(54)
(一)自行组装的实验装置	(54)
(二)改装 UA-3 型铀分析仪	(55)
(三)LMA-1 型激光微量物质分析仪	(55)
三、应用实例	(56)
(一)时间分辨激光-荧光光度法测定 U_3O_8 中的痕量钐、铕、铽和镝	(56)
(二)时间分辨激光-荧光光度法测定 U_3O_8 中的痕量硼	(61)
参考文献	(65)
第四章 电感耦合高频等离子体-原子发射光谱法分析核纯铀和铀化合物中的杂质元素	(67)
一、引言	(67)
二、基本原理	(69)
三、ICP 光源	(71)
(一)ICP 的形成	(71)

(二) ICP 的环状结构与样品的注入	(72)
(三) ICP 的温度分布	(73)
(四) ICP 的发光特性	(73)
(五) ICP 的薄层发射源性质	(74)
(六) ICP 的非热平衡特性及亚稳态氩原子在激发过程中 的作用	(74)
(七) 元素粒子在 ICP 灶中的滞留时间	(75)
(八) ICP-AES 的分析性能	(75)
四、ICP-AES 的仪器装置	(76)
(一) 高频发生器	(76)
(二) 灶管和工作气体	(78)
(三) 水平式 ICP 装置与竖直式 ICP 装置性能的比较	(80)
(四) 进样系统	(85)
1. 溶液气溶胶进样系统	(86)
(1) 玻璃同心气动雾化器	(86)
(2) 直角型气动雾化器	(87)
(3) 超声雾化器	(87)
(4) 雾化效率	(89)
(5) 去溶进样系统	(89)
(6) 不去溶进样系统	(89)
2. 分开气化进样系统	(90)
(1) 化学发生气化法	(91)
(2) 电热气化进样系统	(92)
3. 固体粉末直接进样系统	(94)
(五) ICP 光谱仪器	(94)
五、试样溶解和化学分离	(100)
(一) 试样溶解	(100)
(二) 化学分离	(103)
1. 溶剂萃取法	(103)

2. 萃取色谱分离法	(105)
3. 离子交换分离法	(106)
4. 其它分离方法	(107)
六、ICP-AES 光谱测定方法	(107)
(一) ICP-AES 测定铀和铀化合物中的杂质元素	(108)
1. 化学分离后的测定	(108)
2. 直接测定	(114)
(二) ICP-AES 与其它光源的光谱分析方法的比较	(117)
七、ICP-AES 的干扰效应与消除	(133)
(一)光谱的干扰	(133)
(二)雾化和去溶干扰	(133)
(三)化学干扰	(134)
(四)电离干扰	(134)
(五)干扰的消除	(134)
八、方法的检出限、精密度、准确度及标准物质	(135)
(一)检出限的定义和测量方法	(135)
(二)准确度和精密度	(137)
(三)标准物质	(138)
参考文献	(138)
第五章 原子吸收光谱法测定核纯铀和铀化合物中的杂质元素	(145)
一、概论	(145)
二、基本原理	(145)
(一)原子结构和原子能级	(146)
(二)原子能级的波尔兹曼分布	(147)
(三)定量分析	(148)
(四)谱线变宽	(149)
三、仪器与设备	(150)
(一)原子吸收光谱仪的实验系统	(150)

(二)原子化器	(150)
1. 火焰原子化与燃气	(150)
2. 电热原子化器	(153)
四、干扰与消除方法	(154)
(一)光谱干扰与消除	(155)
(二)化学干扰与消除	(155)
(三)物理干扰与校正	(157)
五、各种新技术的发展	(158)
(一)火焰原子吸收光谱法	(159)
1. 试剂的增感技术	(159)
2. 原子捕集技术	(159)
3. 流动注射(FI)技术	(162)
(1)FI采样法	(163)
(2)FI稀释法	(164)
(3)FI合并带法	(165)
(4)FI校正技术	(165)
(5)FI预浓集技术	(166)
(二)氢化物形成和冷蒸气原子吸收光谱法	(170)
(三)石墨炉原子吸收光谱法	(172)
1. 石墨管原子化器的结构形式和组分	(173)
(1)难熔金属碳化物石墨管	(173)
(2)热解涂层石墨管	(173)
(3)全热解石墨管	(174)
2. L'vov 石墨平台与钽平台	(175)
(1)L'vov 石墨平台	(175)
(2)L'vov 钽平台	(177)
3. 基体改进效应或待测元素改进效应	(179)
六、原子吸收光谱法测定铀和铀化合物中的杂质元素	(182)
(一)直接测定法	(183)

(二) 测定前铀与待测元素的分离方法	(186)
1. 蒸馏分离法	(186)
2. 离子交换分离法	(186)
3. 溶剂萃取分离法	(187)
4. 萃取色谱分离法	(193)
5. 萃淋树脂萃取色谱法	(195)
七、推荐的标准方法	(200)
(一) 铀矿石浓缩物中钾和钠的测定	(200)
(二) 铀矿石浓缩物中铁、钙、镁、钼、钛、钒的测定	(202)
(三) 原子吸收光谱法测定 UF ₆ 中的金属杂质	(204)
(四) 原子吸收光谱法测定 UF ₆ 中的钉	(208)
参考文献	(210)
第六章 质谱同位素稀释法测定核纯铀和铀化合物中的痕量杂质元素	(218)
一、热表面电离质谱同位素稀释分析	(218)
(一) IDMS 分析的原理和特点	(219)
1. 方法的原理	(219)
2. 方法的灵敏度	(221)
3. 方法的选择性	(222)
4. 方法的准确度	(222)
5. 方法的应用	(223)
6. 方法的误差	(224)
(二) IDMS 分析技术的若干新进展	(227)
1. 质谱负离子表面电离技术	(228)
2. 物理、化学电离技术	(234)
3. 多元素同时测定技术	(236)
4. IDMS 分析中的干扰及消除方法	(237)
5. 试剂纯化水平的提高	(252)
6. 适于 IDMS 分析的新质谱计	(255)

(三)热电离 IDMS 测定铀和铀化合物中的痕量杂质	
元素.....	(259)
1. IDMS 分析中化学处理的特点	(259)
2. IDMS 法测定铀化合物中的痕量硼	(261)
3. IDMS 法测定 U_3O_8 中的痕量钍	(265)
4. IDMS 法测定铀化合物中的痕量铅	(270)
5. IDMS 法测定铀化合物中的痕量钐、铕、钆和镝	(275)
6. 质谱半定量法测定 UF_6 中的烃、氯代烃及部分卤代烃	(291)
二、火花源质谱及火花源质谱同位素稀释分析	(295)
(一)SSMS 方法的基本原理和特点	(295)
(二)SSMS 的定量手段	(296)
1. 标准样品法	(296)
2. 内标法	(296)
3. 增值法	(296)
4. 同位素稀释法	(297)
(三)SSMS 技术的若干新进展	(298)
1. 同位素稀释技术的应用	(298)
2. 化学火花源质谱法(CSSMS)的应用	(298)
3. 电测和微处理机的应用	(299)
(四)SSMS 及 SSMS-ID 法测定铀化合物中的痕量杂质	
元素.....	(299)
1. SSMS 法测定 UO_2 中 16 种杂质元素	(299)
2. SSMS 法测定 UF_6 中的钐、铕、钆和镝	(303)
3. SSMS-ID 法测定 U_3O_8 中的钐、铕、钆和镝	(305)
三、ICP-MS 和 ICP-MS-ID 分析	(307)
(一)ICP-MS 的原理	(308)
(二)ICP-MS 的特点	(309)
(三)ICP-MS 的应用	(311)
1. 电子工业	(311)

2. 地质科学	(313)
3. 环境分析	(313)
4. 核工业	(314)
(四)激光熔样等离子体质谱(LA-ICP-MS)测定铀化 合物中17种杂质元素	(315)
参考文献.....	(317)
第七章 铀的同位素质谱分析法.....	(326)
一、质谱分析的原理	(327)
(一)离子源.....	(327)
(二)质量分析器.....	(327)
(三)离子检测器.....	(331)
二、电子轰击法分析铀同位素	(332)
(一)双标准样品法分析铀同位素.....	(332)
1. 仪器设备	(332)
2. 分析规程	(333)
(二)单标准样品法分析铀同位素.....	(336)
1. 仪器设备	(336)
2. 分析规程	(337)
3. 计算	(339)
三、热表面电离法分析铀同位素	(340)
(一)热表面电离法的特点.....	(341)
(二)单灯丝热表面电离离子源.....	(342)
(三)多灯丝热表面电离离子源.....	(342)
(四)多灯丝热表面电离法分析 ²³³ U的丰度.....	(343)
四、热表面电离法分析铀同位素的若干技术进展	(346)
(一)多离子检测技术.....	(346)
(二)高丰度灵敏度分析.....	(349)
(三)激光熔样等离子体质谱分析铀同位素.....	(352)
(四)铀同位素标准物质的研制.....	(352)

1. 使用同位素标准物质的意义	(353)
2. 同位素标准物质的研制和定值	(354)
3. 国外铀同位素标准物质的研制情况	(356)
4. 国内铀同位素标准物质的研制情况	(357)
(五) ^{233}U 单内标同位素稀释法准确测定 ^{235}U 与 ^{238}U 的丰度比	(362)
参考文献	(365)

第一章 核纯铀和铀化合物的标准规格、标准物质和标准测试方法

核燃料铀是从天然含铀矿石中提取出来的，一般经酸法（或碱法）浸出、湿法冶金、精制、同位素分离，最后制成核燃料元件或军用核产品，其间要经过一系列的生产过程。因为铀矿石中伴生着各种元素，要将这种含多种杂质元素的铀提纯制成核燃料，必须经过多种铀化合物的转化、提纯，并对各种铀化合物均按一定的标准规格要求进行分析检验，以确保核燃料的质量。

要使核反应堆正常运转并保证其输出功率，最核心的问题是最大限度地降低中子的损耗。如存在于核燃料和反应堆结构材料中的一些杂质核素对中子的俘获造成中子损耗。因此，对反应堆使用的核燃料和结构材料有着特殊的纯度要求，要求达到的核纯度，即吸收中子的杂质核素含量必须限制在一定水平以下。对于制造军用目的的铀产品的主要要求也是控制那些吸收中子的杂质核素的含量，其控制量取决于它们的中子俘获截面的大小。表 1-1 列出了一些杂质核素或元素以及反应堆材料的中子俘获截面^[1]。

表 1-1 一些杂质核素（或元素）和反应堆材料的中子俘获截面

核素或元素	$\sigma_{c.b}$ （靶恩）	核素或元素	$\sigma_{c.b}$ （靶恩）
^6Li	940	Cl	33
Li（天然）	70	Ti	5.8
^{10}B	3837	Fe	2.6
B（天然）	764	Cr	3.1
^{113}Cd	19910	Mo	2.7
Cd（天然）	2446	Nb	1.2

续表

核素或元素	$\sigma_{c.b}$ (靶恩)	核素或元素	$\sigma_{c.b}$ (靶恩)
^{177}Hf	365	Cu	3.8
Hf(天然)	106	Zn	1.1
^{149}Sm	41000	N	1.9
^{153}Eu	390	Ca	0.42
^{155}Eu	4040	Na	0.53
^{155}Gd	61000	Al	0.24
^{157}Gd	25400	Be	0.01
^{135}Xe	2.7×10^6	石墨	0.004
Mn	13.2	Mg	0.069
Co	38	O	0.0003
Ni	46	F	0.01
W	19	S	0.53
Ta	21	P	0.18
		Si	0.17

从表 1-1 可以看到 ^6Li , ^{10}B , ^{113}Cd , ^{177}Hf 以及 Sm, Gd 等稀土元素的核素, 它们俘获中子能力很强, 这些元素即使在核燃料或反应堆材料中的存在量很微小, 也会严重影响中子平衡和反应堆的正常运转。因此, 必须严格控制, 核纯度要求它们的含量必须小于 $10^{-6}\%$ ~ $10^{-5}\%$ 。对于一些吸收中子能力中等的元素如 Fe, Na, Ca 和 Al 等, 一般允许含量不大于 $10^{-4}\%$ ~ $10^{-3}\%$ 。这些杂质核素(或元素)的存在不仅仅使反应堆中子损耗, 还在于它们俘获中子后产生了新核素, 即产生感生放射性, 常伴随有 β 或 γ 辐射, 使反应堆放射性活度增强, 这就要求增加反应堆的防护层厚度, 同时也给核燃料的再生和回收带来麻烦。

一、核纯铀产品的标准规格

杂质元素在核纯铀产品及反应堆材料中的最大允许浓度是根