

TOPO 萃取 α 计数法快速测定铀矿钻探样品中的铀含量

黄秋红, 刘立坤, 郭冬发, 汤三星

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

目前常用的铀测量方法有激光荧光法、ICP-MS 法、分光光度法、 γ 谱法、滴定法等, 前三种方法一般是测定低含量样品, 后两种方法测定高含量样品较为准确, 但是由于铀镭不平衡会影响 γ 谱法对铀测定的准确性, 本方法将铀的核性质与化学性质结合起来, 用化学手段将钻探样品中的铀分离纯化, 然后用 α 测量仪直接测量铀的 α 射线, 就可以对各种基体中的铀进行准确测定。铀的测定范围较宽, 可以测量从 10 $\mu\text{g/g}$ ~1.5%左右的样品。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸、氢氟酸、双氧水、三辛基氧膦 (TOPO)、环己烷、氟化钠、抗坏血酸、八氧化三铀 (光谱纯)、实验用水为超纯水, 其它试剂均为分析纯。

自动消化装置、溶样罐、电子天平 (感量为 0.001)、不锈钢样品盘 ($\phi 50\text{ mm}$)、微量移液器 (0.1~5 mL)、铀 α 电镀源、 ^{239}Pu 标准源、PC-1 型 α 测量仪。

1.2 标准溶液的配制

(1) 铀标准储备液的配制 称取 0.2948 g 基准八氧化三铀置于 100 mL 烧杯中, 用硝酸加热溶解, 蒸至近干, 加硝酸 13 mL 溶解, 冷却后转入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 含 1mg 铀。

(2) 铀标准溶液的配制 取上述标准储备液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加浓硝酸 5 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 含 100 μg 铀。

1.3 实验条件

溶样方法采用密闭酸溶法, 溶样温度 180 $^{\circ}\text{C}$; 铀的分离纯化采用 3.6%TOPO 做萃取剂, 在 0.5~2mol/L 硝酸介质中分离纯化铀; 采用 PC-1 型 α 测量仪, 探测器直径 50mm, 本底 0.5cpm, ^{239}Pu 标准源的探测效率 99%。

1.4 样品制备

称取 0.5~1g 粉末样品于聚全氟乙丙烯溶样罐中, 加少许水润湿, 加 4mL 浓硝酸、0.5mL 氢氟酸、0.5mL 双氧水, 拧紧盖子, 置于自动消化装置上, 待温度升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 后保温半个小时, 取下溶样罐, 冷却后, 在罐子中加水 23mL, 2%的氟化钠 5mL, 4%的抗坏血酸 2mL (现用现配), 摇匀后, 加入 4mL3.6%的 TOPO, 用力震荡 2 分钟, 放置 30~60 分钟, 取上层有机相 2mL 滴于样品盘中, 用红外灯烘干, 用 PC-1 型 α 测量仪测量。

1.5 工作曲线的绘制

取铀标准溶液 0、10、50、100、200、800、1200、1600、3200、5600 μg 铀的标准溶液, 加入一定量浓硝酸, 加水至 23 mL, 其余步骤按样品制备进行, 硝酸浓度为 2 mol/L。制作标准样品源, 将标准样品源放在野外 α 测量仪上测量, 以计数率和铀浓度做坐标, 绘制铀工作曲线, 作出装置系数 K, 单位为 $\mu\text{g/cpm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶样条件的选择

采用 10、30、60、120 分钟的熔矿时间对标准 GBW04130、GBW04128 以及我院刚研制完成的标准 H-4、H-2、H-7 进行铀的溶出试验,结果表明,密闭酸溶 30 分钟以上都能将样品中的铀完全溶出。

取不同的标准物质,分别称取 0.5 g、1.0 g、1.5 g 和 2.0 g,密闭酸溶 30 分钟后,过滤,稀释到一定体积,用激光荧光法测定其中的铀含量,结果表明:称样量小于等于 1.5 g 时,样品中的铀均能完全溶出。为了增大样品的探测效率,称样量一般取 1 g。

2.2 萃取条件选择

采用 TBP 和 TOPO 为萃取剂,在硝酸介质中对 1 000 μg 的铀进行萃取,结果表明,TOPO 的萃取能力比 TBP 强,所以选择 TOPO 为萃取剂。

采用不同的硝酸浓度为介质,用 3.6%TOPO5mL 萃取铀,结果表明在 0.1~2.0 mol/L 硝酸介质中,铀的萃取率均可达到 97%以上。

萃取时不同的震荡方式对达到平衡影响较大,在摇床中水平向同一方向震荡,平衡时间较长需 20 分钟以上,但是以同一速度倾斜震荡,只需 1~2 分钟。

2.3 测量条件选择

增加样品的表面积,可增加探测效率,所以采用大面积样品盘制样。萃取后可移取 1~2 mL 有机相制样,但取样 2 mL 制得的样品计数率是 1mL 计数率的 1.5 倍,故对含量较低的样品采用 2 mL 有机相制样。仪器使用前,调节高压和阈值,使仪器处于本底较低、效率较高的状态。

2.4 检出限、定量下限

全流程空白为 0.42 cpm,测量时间为 3 小时,方法的检出限为 3.76 $\mu\text{g/g}$ 铀 (4.66σ),定量下限为 8.1 $\mu\text{g/g}$ (10σ),以铀含量和净计数率做曲线(溶液中铀含量从 10 μg 到 5 600 μg),标准曲线的相关系数大于 0.999。

2.5 样品测试

不同标准物质,用本方法进行全流程试验,结果见表 1、表 2。

表 1 标准物质的 TOPO 萃取 α 计数法测定结果

标准名称	测量值/ $(\mu\text{g/g})$	相对误差/%
EJ181-80	7349	4.54
GBW04128	1206	1.36
H-2	143	-6.58
H-14	519.8	-0.04

表 2 精密度试验

样品名称	测量结果/ $(\mu\text{g/g})$								平均值/ $(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差/%
T-2	105	117	111	100	108	98.7	99.6	104	105	5.94
B-1		840	865	853	824	802	812		833	2.90

3 结 论

本文采用 TOPO 萃取 α 计数法快速测定铀矿钻探样品中的铀含量,操作简便,仪器设备携带方便,既可用于实验室内测量,也可用于野外现场铀的快速准确测定,既可对铀矿钻探样品进行测量,也可对矿冶水中的铀快速测定。

参 考 文 献

- 吉艳琴,李金英,罗上庚.2004. TOPO 萃取分离—ICP-MS 法测定土壤中痕量铀的同位素丰度比[J]. 核化学与放射化学, 2004-02.
- 中华人民共和国核工业部. 1985. EJ 267.4—84 低品位铀矿石中铀的测定 三正辛基氧膦萃取 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚分光光度法[S]. 北京.
- Sandro Degetto, Mario Faggin, Anna Morrscio, and Baracco. 1983. Analytical extraction of uranium from sea water[J]. BuLL. Chem. Jpn., 56: 904-908.