

阳离子交换分离 ICP/MS 测定 U_3O_8 中的微量稀土元素

苏玉兰, 刘峻岭, 赵立飞, 贾锦蕾, 李金英

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 用硝酸溶解 U_3O_8 , 通过阳离子交换柱, 实现稀土元素与铀的分离。铀中的稀土元素回收率为 98% ~ 106%。方法的检测限为 0.1 ng/g ($3\sigma, n=6$), 并讨论了分离条件、仪器参数的最优化选择及残留铀量对稀土元素测量的影响。

关键词: 质谱学; 稀土元素测量; ICP/MS; U_3O_8

中图分类号: O 657.63; O 614.33; O 614.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)02--

铀作为重要的核燃料, 其纯度是一个非常重要的指标, 自然界中铀与稀土元素的关系比较密切, 有些稀土矿与铀矿共生。由于部分稀土元素的中子截面较大, 影响中子的充分利用, 因此铀产品中的稀土元素须严格控制。文献中有关铀中微量稀土元素的测定多采用经化学分离后进行光谱测定^[1]。由于铀的谱线和稀土的谱线都很复杂, 谱线干扰严重, 给分离和测量都带来很多困难。随着等离子体质谱技术的发展, 为微量稀土的测定提供了灵敏且干扰少的分析手段, MARGO D P 采用溶剂萃取技术分离, 使用 ICP/MS 技术测定铀样品中部分稀土元素的含量^[2]。ZHU W Z^[3]报道了使用 ICP/MS 新技术分析稀土元素的新进展。

本工作拟采用阳离子交换分离的方法, 希望通过简化分离的步骤, 加快分离速度, 提高回收率, 达到建立 ICP/MS 测定铀样品中残留微量稀土元素的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及设备

VG Plasma Quad II Plus ICP/MS 质谱仪, Fassel 型炬管, Gilson 多道蠕动泵。仪器的工作

参数及优化指标列于表 1。

玻璃分离柱: 内径 5 mm, 长 9 cm, 上部装有一杯形玻璃贮液槽, 下部用聚四氟乙烯丝填充; 离子交换树脂: 001 × 7 强酸型阳离子交换树脂, 80~ 100 目, 湿法装柱, 树脂床高 7 cm。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrumental working condition

仪器参数 (Parameter)	选择的指标 (Optimum value)
射频功率 (RF Power)	1 350 W
冷却气流量 (Cooling gas)	14 L/min
载气流量 (Carrier gas)	0.886 L/min
反射功率 (Reflect Power)	< 5 W
辅助气流量 (Auxiliary gas)	0.6 L/min
进样量 (Sample amount)	0.8 mL/min

1.2 主要试剂

选用的国家级标准试剂稀土元素列于表 2, 由标准试剂配制成 5、10、100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准系列; 1 mol/L H_2SO_4 ; 4 mol/L HCl ; 1.2 mol/L HCl ; 以 100 $\mu\text{g/L}$ In 作内标。

收稿日期: 2002-11-18

作者简介: 苏玉兰(1963~), 女(汉族), 北京人, 实验师

E-mail: cmss@iris.ciae.ac.cn



表 2 国家级标准试剂
Table 2 Standard reagent

元素(Element)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Sm	1 000
Eu	1 000
Gd	1 000
Dy	1 000

1.3 实验步骤

准确称取约 1 g U_3O_8 样品, 置于烧杯中, 以少量水湿润, 加入 2 mL 亚沸浓硝酸, 于电炉上加热溶解。待样品溶解完全后, 蒸发近干, 再用 10 mL 去离子水溶解。将处理好的样品上柱分离, 用 15 mL 1 mol/L H_2SO_4 淋洗铀, 流速为 0.8 mL/min, 然后用 H_2O 将柱子洗至中性, 再用 10 mL 4 mol/L HCl 解吸稀土。将淋洗液蒸发近干, 转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 100 ng/g Rh 内标, 稀释至预定刻度, 待测。用 ICP/MS 在选定的工作条件下进行测定, 计算机输出样品中待测元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 上柱和条件的选择

试验表明, 当酸度低于 0.2 mol/L 时, 铀浓度为 100 g/L 的硝酸铀酰溶液通过分离柱时, 稀土吸附在柱上, 而大量铀直接穿透, 从而达到稀土与铀的分离。本试验的上柱条件采用此范围。

分离条件的选择也是通过条件试验, 选择稀土元素与铀的最佳分离条件。在 1 g U_3O_8 样品中加入稀土元素 Sm、Eu、Gd、Dy 各 2 μg , 按实验过程处理, 以流速为 0.5 mL/min 淋洗, 每管接入 1 mL 淋洗液, 稀释至 10 mL 用于测定。

试验中取两份试验样品, 其中一份转换为 HCl 体系, 而另一份仍为 HNO_3 体系, 蒸至近于干燥, 加水 10 mL, 经过上柱分离, 所得淋洗曲线分别示于图 1 和图 2。

由图 1、图 2 可知, 上柱液是否应该转换为 HCl 体系并不重要。为保证待测元素没有损失, 淋洗液收集至第 10 毫升。

2.2 残留铀量的影响

(1) 淋洗液中残留的铀量

淋洗液中残留铀量的测量结果示于图 3。由图中数据可知, 经半定量测量残留铀量小于 10

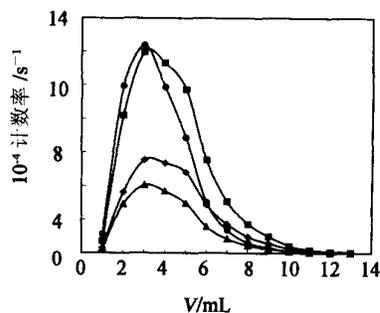


图 1 HNO_3 上柱液淋洗曲线

Fig 1 Eluting curves with HNO_3
—Sm; —Eu; —Gd; —Dy

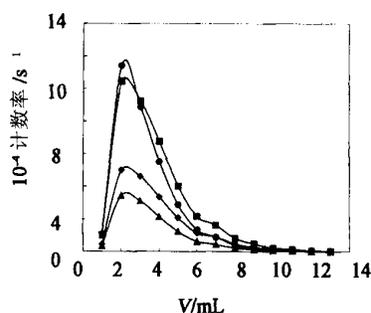


图 2 HCl 上柱液淋洗曲线

Fig 2 Eluting curves with HCl
—Sm; —Eu; —Gd; —Dy

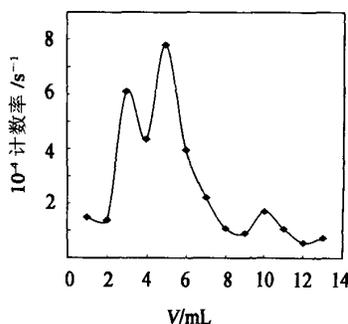


图 3 HNO_3 体系残留铀量

Fig 3 Residual uranium amount in HNO_3 system

mg/L。

(2) 残留铀量对稀土测量的影响

残留铀量对稀土测量的影响列于表 3。从表 3 看出: 10 mg/L 以下的 U 对稀土测量影响不大, 加入内标可以校正。

表 3 残留铀量对稀土测量的影响

Table 3 Effect of residual uranium amount on rare earth element

稀土元素(Element)	$m(U)/\mu g$		
	1	2	10
Sm	49.2	52.7	51.0
Eu	49.2	52.3	50.8
Gd	49.1	51.9	50.5
Dy	48.4	51.0	49.2

2.3 稀土元素同位素质谱的相互干扰和测定同位素的选择

稀土元素是多同位素元素, 为避免同位素质谱线的相互干扰, 必须选择相互干扰小同位素作为被测同位素。稀土元素同位素的相互干扰情况列于表 4, 被测同位素及其丰度列于表 5。

表 4 稀土元素同位素的相互干扰

Table 4 Isotope interferences in rare earth elements

稀土同位素 (Isotope)	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
144	23.8	3.1				
147		15.0				
148	5.76	11.3				
149		13.8				
150	5.64	7.4				
151			47.8			
152		26.7		0.20		
153			52.2			
154		22.7		2.18		
155				14.8		
156				20.47	0.06	
157				15.65		
158				24.84	0.10	
160				21.86	2.34	
161					18.9	
162					25.5	0.14
163					24.9	
164					28.2	

表 5 被测同位素质量及丰度

Table 5 Isotopes mass and abundances for various rare earth elements

稀土元素(Element)	m/z	$\eta/\%$
Sm	147	15.0
Gd	160	21.9
Eu	153	52.2
Dy	163	24.9

2.4 基体影响和内标的选择

在 ICP-MS 法中, 通常由于基体的存在会使待测元素的信号减弱, 基体的浓度越高, 信号减弱的越严重。内标法是克服基体影响的有效方法, 故本实验选择了 Rh^{103} 作为内标以校正基体影响。被测元素的重加回收率列于表 6。从表中可以看出, 方法的重加回收率在 98.3% ~ 106%。

表 6 被测元素的重加回收率

Table 6 Reloading recovery rates for rare earth elements

稀土元素 (REE)	$\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$		$\eta/\%$ (Recovery rate)
	加入值 (Loading)	测量值 (Found)	
Sm	5.00 ± 0.05	4.92	98.3
Eu	5.00 ± 0.05	4.92	98.6
Gd	5.00 ± 0.05	5.32	106
Dy	5.00 ± 0.05	4.99	99.5

2.5 GBW 04207 标准物质的测定结果

在最优化选择的仪器工作参数和实验条件下, 对 GBW 04207 U_3O_8 中钐、铕、钆、镝成分分析标准物质进行测定, 测定结果列于表 7, 从表中数据可知用本方法的测量值与标准值吻合, 证明本方法是准确和可靠的。

表 7 GBW 04207 成分分析标准物质钐、铕、钆、镝含量的标准值及不确定度

Table 7 Standard values and uncertainties for Sm, Eu, Gd, Dy in GBW 04207

标准物质 (Standard)	标准值及 不确定度	$\rho(REE)/(\mu g \cdot g^{-1}U)$			
		Sm	Eu	Gd	Dy
GBW 04207	标准值 (Standard)	0.105	0.101	0.102	0.104
	不确定度 (Uncertainty)	±0.008	±0.004	±0.004	±0.006

表 8 GBW 04207 成分分析标准物质钐、铕、钆、镝含量的测量值与标准值比较

Table 8 Measurement and standard values for Sm, Eu, Gd, Dy in GBW 04207

元素(Element)	$\rho(REE)/(\mu g \cdot g^{-1}U)$			
	Sm	Eu	Gd	Dy
标准值(Standard)	0.105	0.101	0.102	0.104
测量值(Found)	0.103	0.099	0.101	0.103

3 结论

本工作通过对分离条件以及仪器测量条件的选择,建立了阳离子交换分离 ICP-MS 测定 U_3O_8 中微量稀土元素的分析方法。并对 GBW 04207 标准物质进行了测量,测量结果与标准值吻合,证明本方法是测量 U_3O_8 中微量稀土杂质元素的有效方法。

参考文献:

[1] 关景素,李德昭,高炳华 U_3O_8 水解液中钷、铈、钍、

铀的化学光谱测定[J] 原子能科学技术,1991,25(6): 8~ 14

[2] MARGO DP. Separation of Trace Rare Earths and Other Metals From Uranium by Liquid-liquid Extraction With Quantitation by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 1986, 184: 187~ 196

[3] ZHU W Z. Advanced Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis of Rare Earth Elements [M]. Environmental Applications, Rutherford: B Iken a, 1999, 157.

Detem ination of Trace Rare Earth Elements in U_3O_8 by ICP-MS After Cation ic Exchange Separation

SU Yu-lan, L U Jun-ling, ZHAO L i-fei, J I A Jin-lei, L I J in-ying

(*Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

Abstract The rare earth element was separated from U_3O_8 by the cationic exchange column after U_3O_8 sample was resolved in the nitric acid. The recovery rates of the rare earth elements extracted from U_3O_8 were 98% ~ 101%. The detect limit of the rare earth elements was $0.1 \mu\text{g/g}$ ($3\sigma, n=6$). The optimization of the separating factor and instrumental parameter, and the effect of the residual uranium amount on measuring rare earth element was discussed in great detail.

Key words: mass spectrometry; detem ination of rare earth element; ICP-MS; U_3O_8

专利简讯

防伪用稳定同位素标记物质与质谱识读器

【公开日】 2000.02.02 【公开号】 1243249 【主分类号】 G01N 30/02

【申请日】 1999.01.18 【申请号】 99100170.2 【分类号】 G01N 30/02

【申请人】 刘炳寰 【地址】 102413 北京市房山区新镇原新街 17 楼 301 号

【发明人】 刘炳寰; 李华章

【摘要】 一种防伪用稳定同位素标记物质和质谱识读器,主要特征是选取锂同位素为标记同位素,奠定了质谱识读器小型化的基础,以其特定的非天然同位素丰度比值为防伪密码。目的是解决产业防伪问题。质谱识读器可将防伪标志体主体置于大气中接受识读,电离后不会有明显损害。各种化学分析方法无法破解稳定同位素标记密码,它可以制作在纸张、金属、陶瓷载体上。此密码可独立使用,也可在多重防伪中,作为一道“机读”防线。