

波长色散 X 射线荧光光谱法测定进口 八氧化三铀中的铀

柳金良^{1,2}, 张鑫^{1,2}, 刘朝^{1,2}, 宋茂生^{1,2}, 鄢飞燕^{1,2}, 朱曙光³,
王龙⁴, 刘悦⁴, 杨立远⁵

- 核工业二三〇研究所, 湖南长沙 410007;
- 湖南省伴生放射性矿产资源评价与综合利用工程技术研究中心, 湖南长沙 410007;
- 湖北三〇三库, 湖北武汉 430000;
- 中核铀业有限公司, 北京 100013;
- 中国原子能工业有限公司, 北京 100032)

摘要:为满足天然铀贸易复检对准确性和时效性的要求,对采用波长散射 X 射线荧光光谱法测定进口八氧化三铀中的铀工作条件进行了优化研究,对消解方式、消解器皿、消解时间和温度、麦拉膜、测定用样品质量等样品前处理条件进行了优化选择,确定了 X 光管电压电流、分光晶体、波峰和背景角度(2θ)、测定时间等仪器测定条件,并对方法的精密度、准确度、可靠性等进行了评估。结果表明:该法工作曲线的线性相关系数为 0.999 6,相对标准偏差(RSD)在 0.029%~0.056%之间;测定结果与标准物质推荐值之间相对偏差 $\leq 0.027%$;与滴定法相比,该法绝对偏差在 0.003%~0.093%之间,结果准确可靠,工作效率是滴定法的 5 倍。该法可满足进口八氧化三铀样品快速批量分析的要求。

关键词:波长色散 X 射线荧光光谱法;八氧化三铀;测定;铀;消解

中图分类号:O657.34;TL271 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0206-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.016

目前,进口八氧化三铀贸易结算以《铀矿石浓缩物的标准规格》(ASTM C967—2020)^[1]中规定的检测项目和含量限值签订贸易合同,检测项目包括铀含量和水分等 26 个参数。双方以铀金属量进行结算,约定金属铀量的差异 0.2% 以内(含)以中方复验数据为准,0.2%~0.3%(含)取平均数,0.3% 以上可启动第三方仲裁机制;标准样品的测定值与标准值差限值为 0.1%。铀含量检测结果作为贸易结算的主要依据,其准确性和时效性至关重要。

铀含量测定的方法有氧化还原滴定法^[2-3]、库伦滴定法^[4-5]、戴维斯-格雷滴定法^[6-7]、同位素稀释质谱法等^[8]。这些方法准确度较高,但存在化

学前处理操作流程较长、程序繁琐、人为因素影响大等缺点,很难满足八氧化三铀样品快速批量分析的要求。

近年来,X 射线荧光光谱法在核工业分析测试领域发展迅速,该法因具有分析速度快、易于操作、可同时测定多种元素等优点,已逐渐成为一种重要的分析手段^[9-14]。在借鉴国外《X 射线荧光光谱法测定铀产品的方法》(ASTM C1254)^[15]基础上,率先在国内开展了铀内标法在溶液法制样、X 射线荧光光谱法测定天然铀产品中铀的可行性研究^[16-17],并建立了企业标准^[18-19]。试验对用波长色散 X 射线荧光法测定天然铀产品中的铀的条件进行优化研究,以期建立行业标准提供依据。

收稿日期:2023-04-10

基金项目:中国核工业地质局项目(2019-17-04)。

第一作者简介:柳金良(1986—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为分析化学及仪器分析。

通信作者简介:张鑫(1981—),男,硕士,正高级工程师,主要研究方向为分析化学、辐射环境监测及实验室管理。

E-mail:281858209@qq.com。

1 试验部分

1.1 仪器设备

Axios^{MAX}型波长色散 X 射线荧光光谱仪(最大功率 4.0 kW,最大激发电压 60 kV,最大电流 160 mA, SSTmAX 超尖锐端窗铑靶 X 光管, SuperQ5.1A 软件,氦气光路系统,分析范围 B~U),荷兰 PANalytical 公司;分析天平,精度 0.01 mg,德国 Sartorius 公司。

1.2 原料、试剂及材料

样品:进口八氧化三铀样品。

标准物质:八氧化三铀中铀和杂质元素成分分析标准物质 GBW04205、GBW04201、定值样 1[#]和硝酸、磷酸、氢氟酸,均为分析纯;碳酸锶(SrCO₃),纯度优于 99.99%;氦气,纯度优于 99.99%;水为二次去离子水。

麦拉膜(Mylar),厚度为 6 μm,一种高分子聚酯薄膜;塑料液体样杯,溶液盛于杯内,由内外塑料环夹套麦拉膜而成,内径 37 mm;装载钢杯,内

径 40 mm,不锈钢材质,可被液体传感器感应,用于装载样杯。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取样品 1.00 g(精确到 0.10 mg)、105 °C 下烘干 4 h 的碳酸锶 0.600 g(精确到 0.1 mg)于 250 mL 锥形瓶中,用少量水冲洗瓶壁,加入 15 mL 磷酸和 2 mL 硝酸;将锥形瓶置于温控电炉上,待加热消解至清亮取下,稍冷后放入磁转子,冲洗杯壁加入水至 100 mL 刻度处,加入 10 mL 硝酸;再将锥形瓶置于温控电炉上,加热 10 min 后取下,冲洗杯壁加水至 200 mL 刻度处,用磁力搅拌器搅拌 1 min,在电子秤上用一次性塑料吸管吸取溶液 20 g,置于液体样品杯中,待测。

1.3.2 样品测定

在氦气氛围中用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定样品元素分析线强度,测定条件见表 1。

表 1 仪器测定条件

分析线	晶体	狭缝宽度/ μm	探测器	滤光片 厚度/μm	U/kV	I/mA	2θ/(°)		脉冲高度		t/s			
							峰值	背景 1	背景 2	LL	UL	峰值	背景 1	背景 2
U Lα	LiF220	150	HiperScint	Al 200	60	60	37.266 0	-2.472 8	1.410 4	15	79	50	10	10
Sr Kα	LiF220	150	HiperScint	Al 200	60	60	35.796 4	-1.009 8	2.864 8	15	79	50	10	10

2 试验结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 消解方式

样品消解完全是保证数据准确测定的前提,选择合理的消解试剂和消解方式至关重要。选取 3 种不同消解方式对八氧化三铀样品进行消解试验,结果见表 2。

表 2 不同消解方式的消解结果

消解方式	ω _{测定} (U)/%	消解状态
硝酸	83.23	溶液中出现红棕色沉淀物,不能完全溶解
硝酸-氢氟酸	83.75	加氢氟酸后出现青绿色沉淀,冒干后硝酸提取可溶解
硝酸-磷酸	83.74	溶液中无红棕色沉淀物,溶液清亮,溶液加热不易溅射

由表 2 看出:硝酸体系针对难溶样品不能完全溶解,溶液中出现红棕色沉淀物,结合文献[8]推断,此沉淀物为硝酸不溶铀,致使测定结果显著偏低;硝酸-氢氟酸体系虽能溶解,但加热时间过长,且因需要冒干氢氟酸,使玻璃器皿腐蚀,增加消解难度;硝酸-磷酸消解彻底,同时磷酸可以增加溶液黏度,消解样品时不易产生溅射,使样品消解较完全,溶液清亮,表明硝酸-磷酸体系可作为消解试剂的最佳选择。

2.1.2 消解器皿

分析高含量铀时选择消解器皿主要考虑加热消解过程中溶液不易溅射损失、不发生转移损失。实验室常见承载样品的器皿有烧杯、锥形瓶、坩埚等。经典的滴定法,如 EJ277—1986^[2]、GB/T 11848.1—2008^[3]中均采用烧杯溶样,试验稍做改进,采用瓶身更高的带刻度锥形瓶溶样。由于采用内标法^[16-17],可抵消定容体积不一致因素带来

的误差,同时为尽量减少溶液的转移损失和减少操作人员对铀的接触和泄漏风险,不采用容量瓶转移定容,直接利用溶样过程中带刻度的锥形瓶稀释。消解和溶液转移过程中溶液损失的误差,可达 1% 以上。对于天然铀贸易中规定差异小于 0.2% 的要求,溶液损失 1 滴(0.05 mL)都会成为误差的主要来源,因此样品消解过程中完整保留溶液至关重要。试验中,称样、溶样、定容以同一锥形瓶为载体,简化了操作流程,操作人员可控性强,适合批量化检测。

2.1.3 消解时间和温度

消解温度主要考虑溶样过程中反应不能过于剧烈,防止剧烈沸腾和爆沸,宜用较低温度溶样,本方法选择 250 °C 低温溶样。试验中发现,采用磷酸-硝酸体系在温度为 250 °C 时,约 15 min 可将样品消解至溶液清亮。考虑到适当延长消解时间溶解更彻底,试验确定消解时间为 20 min,同时确定硝酸提取时间为 10 min。

2.1.4 麦拉膜

麦拉膜是一种高分子聚酯薄膜,可用于承载样品。薄的麦拉膜透光性好,X 射线通过穿过麦拉膜探测样品信号,因此一般应尽可能地选择薄的麦拉膜。但麦拉膜对酸的耐腐蚀性不强,而本方法属于酸溶液法,因此,选取 2 种不同规格的实验室麦拉膜进行腐蚀性试验,结果见表 3。

表 3 麦拉膜耐腐蚀性试验结果

麦拉膜规格/ μm	待测溶液穿透时间/h
3.6	8
6.0	20

由表 3 看出:3.6 μm 的麦拉膜耐腐蚀性较差,易发生溶液穿透。由于溶液中 U 和 Sr 浓度足够高,综合考虑仪器光管安全性,试验选用厚度 6 μm 的麦拉膜。但在实际样品杯制作过程中,存在麦拉膜人为破裂的情况,因此在测定样品前,需将样品杯溶液静置 1~2 min,观察是否漏液,如漏液须重新制作样品杯,以保证仪器安全。

2.1.5 测定用样品质量

因 X 射线在液体中容易穿透,试验中应尽可能保证试样达到无限厚度,以避免不饱和厚度下溶液体积差异带来的误差。选取一种标准物质,按照样品前处理方法制备溶液 1 份,在电子秤上

用一次性塑料吸管分别吸取溶液样品 10、15、20 g,在确定的仪器工作条件下测定 U 强度($I(\text{U})$)和 Sr 强度($I(\text{Sr})$),测定结果见表 4。

表 4 不同样品质量的 U 和 Sr 强度测定结果

测定用样品质量/g	$I(\text{U})/10^3$	$I(\text{Sr})/10^3$
10	404.410	398.309
15	419.659	413.876
20	419.002	413.254

由表 4 看出:样品质量由 10 g 增至 15 g 时,U 和 Sr 强度升高;样品质量 ≥ 15 g 时,U 和 Sr 测定强度反而降低,说明样品质量为 15 g 时,U 和 Sr 的特征射线强度已无法穿透溶液,溶液达到饱和厚度。考虑到样品杯容量较大,同时为了覆盖天然铀样品中铀含量在不同范围下的饱和厚度,选择测定用样品质量为 20 g。

2.2 仪器测定条件的确定

2.2.1 分光晶体

分光晶体是 X 射线光谱仪的重要色散元件,作用是根据布拉格衍射定律,将样品发射的特征 X 谱线按波长顺序分开。色散率是重要指标之一,其晶面间距 $2d$ 越小,色散率越高,谱线分开程度也越好。试验选用仪器配备的晶体、 $2d$ 及适用范围见表 5。

表 5 仪器配备的晶体、 $2d$ 及适用范围

晶体	$2d/\text{nm}$	适用范围	
		K 系线	L 系线
LiF220	0.285	Te~V	U~La
LiF200	0.403	Te~K	U~In
Ge(111)	0.653	Cl~P	Cd~Zr
InSb(111)	0.748	Si	Nb~Sr
PE(002)	0.874	Cl~Al	Cd~Br
PX1	5.02	Mg~O	

由表 5 看出:LiF220 和 LiF200 晶体适用于 U 的 La_1 谱线和 Sr 的 Ka_1 谱线,LiF220 晶体的 $2d$ 值小于 LiF200 晶体,LiF220 色散率较好,但 LiF200 反射强度占优。考虑到 U- La_1 和 Sr- Ka_1 为相邻谱线,溶液中 U、Sr 含量足够高,为减少 U、Sr 相互谱线干扰,提高分辨能力,选择 LiF220 作为分光晶体。

2.2.2 X 光管电压电流

一般地,对于测定元素工作电压为临界激发电压的 2~4 倍^[20]。U 的特征谱线 La1 波长为 0.091 1 nm,临界激发电压为 21.764 kV,工作电压范围为 43.528~87.056 kV;Sr 的特征谱线 Kα1 波长为 0.087 5 nm,临界激发电压为 16.101 kV,工作电压范围为 32.202~64.404 kV。试验考察了 XRF 光管在不同工作电压和电流条件下,铀的荧光强度变化情况,结果如图 1 所示。

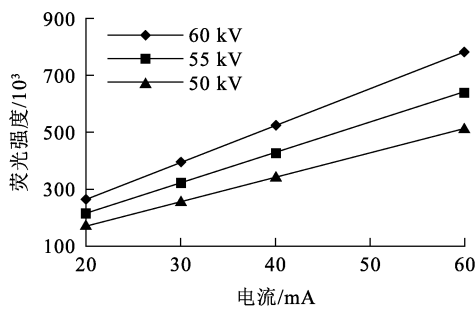


图 1 铀在不同电流、电压下的荧光强度变化曲线

由图 1 看出:在 XRF 光管工作电压相同条件下,随电流增大,荧光强度增大;在 XRF 光管工作电流相同条件下,随电压增加,荧光强度也增大。为减少荧光计数率的误差,提高分析精度,应尽量提高 U 和 Sr 的荧光强度。实验室 Axios^{MAX} 型波长色散 X 射线荧光光谱仪的最大激发电压为 60 kV,最大功率为 4.0 kW,结合 U 和 Sr 的激发电压范围,并参考相关 XRF 测定铀文献^[11-13],确定 U 和 Sr 工作电压均为 60 kV,工作电流均为 60 mA。

2.2.3 波峰和背景角度(2θ)

依据相关参考文献^[21],LiF220 晶体 2d = 0.285 nm,U 和 Sr 特征谱线在 LiF220 晶体分光情况下的峰值理论 2θ 见表 6。

表 6 U 和 Sr 的峰值理论 2θ

分光晶体	晶体 2d/nm	元素	谱线	2θ/(°)
LiF220	0.285	U	La1	37.302 1
		Sr	Kα1	35.802 0

由于环境、仪器等存在差别,使得理论角度和实际角度存在一定偏差,依据上述前处理方法,量取含 U 和 Sr 溶液进行通道扫描试验,以在波峰最高处为实际峰值角度,确认 2θ 分别为 35.796 4° (Sr-Kα1),36.266 0°(U-La1)。

选取背景可改善元素的检出限和准确度^[22],一般应选择无谱线干扰、波峰两侧平滑处作为背景;但考虑到 U-La1 和 Sr-Kα1 为相邻谱线,因此,选择各自不相邻谱峰一边的平滑处为背景,U 和 Sr 共用这 2 个背景,依据通道扫描试验结果,经仔细辨别谱线干扰,确认背景角度 2θ 分别为 34.793 2°和 38.676 4°。

2.2.4 测定时间

测定时间对计数统计误差和检出限有影响^[22],适当延长测定时间可提高测定结果精密度。按上述前处理方法制备铀溶液,并分别移取 4 份 20 mL 溶液置于 4 个样品杯中,按照谱峰时间 10、30、50、70 s 测定铀强度,重复测定 6 次,测定时间对测定结果精密度的影响结果见表 7。

表 7 测定时间对测定结果精密度的影响

测定时间/s	I(U)/10 ³				I(Sr)/10 ³		相对标准差(RSD)/%	
10	417.14	417.00	417.28	417.02	417.12	417.57	417.19	0.050
30	417.32	417.24	416.97	417.18	416.98	417.17	417.14	0.034
50	416.65	416.79	416.90	416.81	416.70	416.52	416.73	0.032
70	415.88	415.89	415.33	415.37	414.78	414.26	415.25	0.153

由表 7 看出:测定时间在 ≤50 s 区间内,随测定时间延长,相对标准偏差(RSD)呈下降趋势,说明测定结果精密度越来越高;但测定时间延长至 70 s 时,RSD 大幅升高,说明此时测定精密度变低,这主要是测定时间较长,使得光管照射发热,

溶液底部会逐渐产生气泡所致。综合考虑,确定测定时间为 50 s。

2.3 工作曲线

称取标准样品 0.93、0.95、0.97、0.99、1.01、1.03 g(精确到 0.1 mg),同时称取碳酸镭 0.600 g

(精确到 0.1 mg)。按照 1.3.1 步骤制成溶液,依次用 X 射线荧光光谱仪测定铀强度。以铀/锶强度比为横坐标、铀质量为纵坐标,绘制工作曲线,结果如图 2 所示。可以看出:方法工作曲线方程为 $y=69.527 0x-4.802 4$,经计算得出,线性相关系数 $R^2=0.999 6$,说明铀/锶强度比对铀质量呈良好的一次线性关系。

2.4 方法的精密度

选取 6 个不同批次的进口八氧化三铀样品,每个批次样品分别称取 6 份,按 1.3.1 步骤和优化的前处理和仪器测定条件考察方法的精密度,结果见表 8。可以看出:铀测定结果的 RSD

在 0.029%~0.056% 之间,说明方法的精密度较高。

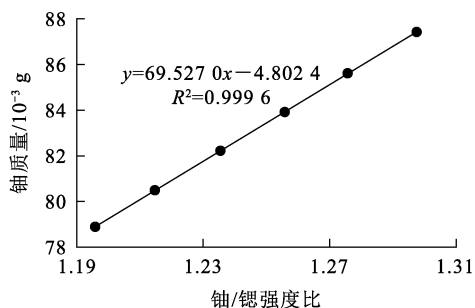


图 2 铀、锶强度比与铀质量的线性关系

表 8 方法的精密度试验结果

编号	$w(U)$ 测定/%						平均 $w(U)$ 测定/%	相对偏差(RD)/%	RSD/%
HS-1	83.654	83.622	83.630	83.635	83.683	83.677	83.650	0.025	0.030
HS-2	83.847	83.834	83.889	83.823	83.845	83.812	83.842	0.027	0.032
HS-3	84.097	84.025	84.061	84.018	84.056	83.997	84.042	0.036	0.043
HS-4	82.575	82.522	82.488	82.491	82.512	82.521	82.518	0.031	0.038
HS-5	84.756	84.781	84.729	84.651	84.778	84.745	84.740	0.048	0.056
HS-6	84.197	84.154	84.142	84.165	84.136	84.132	84.154	0.024	0.029

2.5 方法的准确度

称取 4 个标准物质(含 2 个定值样)按未知样品进行测定,本方法准确度试验结果见表 9。可以看出:本方法测定结果与标准物质推荐值之间

相对偏差 $\leq 0.027\%$,满足贸易质控中规定标准样品的测定值与标准值偏差低于 0.1% 的要求,说明该方法准确度较高。

表 9 方法的准确度试验结果

标准物质编号	$w(U)$ 测定/%						平均 $w(U)$ 测定/%	$w(U)$ 推荐/%	相对偏差(RD)/%
GBW04205	84.723	84.752	84.723	84.696	84.685	84.698	84.713	84.711	0.002
GBW04201	84.703	84.683	84.781	84.778	84.724	84.745	84.736	84.754	0.021
定值样 1#	84.624	84.632	84.699	84.673	84.616	84.635	84.647	84.670	0.027
定值样 2#	84.652	84.675	84.607	84.699	84.597	84.566	84.633	84.650	0.020

2.6 方法的可靠性

为验证方法的可靠性,抽取 20 个进口八氧化三铀样品,分别采用本方法和电位滴定法^[3]进行测定试验,并计算 2 种方法的绝对偏差,结果见表 10。可以看出,2 种方法的测定结果基本一致,绝对偏差在 0.003%~0.093% 之间,表明采用 X 射线荧光法测定铀的方法准确可靠,满足贸易中不同方法差值应小于 0.2% 的要求。

2.7 不同测定方法对比分析

根据测定的 1 554 个样品,分别采用 X 射线荧光光谱法和电位滴定法进行对比测定试验,结果见表 11。可以看出:与电位滴定法相比,X 射线荧光光谱法可减少试剂消耗和人为操作误差,提高分析精密度和自动化水平,分析时间可从 175 min 缩短至 35 min,工作效率提高 5 倍。

表 10 方法的可靠性试验结果

样品编号	$w(U)_{\text{测定}}/\%$		绝对偏差/%
	X 射线荧光光谱法	电位滴定法	
HYG-1	82.369	82.391	0.022
HYG-2	83.462	83.501	0.039
HYG-3	82.954	82.891	0.063
HYG-4	82.493	82.407	0.086
HYG-5	83.161	83.099	0.062
HYG-6	84.671	84.684	0.013
HYG-7	83.780	83.758	0.022
HYG-8	83.544	83.541	0.003
HYG-9	84.090	84.042	0.048
HYG-10	82.433	82.456	0.023
HYG-11	83.056	82.998	0.058
HYG-12	84.198	84.289	0.091
HYG-13	83.061	82.974	0.087
HYG-14	83.118	83.075	0.043
HYG-15	82.163	82.126	0.037
HYG-16	82.453	82.36	0.093
HYG-17	82.012	82.055	0.043
HYG-18	83.996	84.083	0.087
HYG-19	82.893	82.823	0.070
HYG-20	83.569	83.625	0.056

表 11 2 种方法的对比试验结果

指标	X 射线荧光光谱法(本法)	电位滴定法
精密度	<0.056%	<0.1%
化学试剂消耗量	15 mL 磷酸和 12 mL 硝酸	40 mL 磷酸、20 mL 硫酸、大量氧化还原试剂
偶然误差	人为因素影响小	人为因素影响大
受环境影响	内标法抵消温度、酸度、体积干扰,受环境影响小	须严格控制温度、酸度、化学反应终点等因素
检测人员对工作强度感受	轻松	辛苦
测量方式	直接测浓度信号	依据化学反应判定终点
单个样品分析时间	35 min	175 min

3 结论

1)通过优化试验条件建立了 X 射线荧光光谱法测定进口八氧化三铀中铀的方法。样品前处理,从称样、溶样、稀释均在同一锥形瓶中完成;采用磷酸-硝酸体系,在 250 °C 下消解 20 min,硝酸提取时间为 10 min;选择 6 μm 麦拉膜;在电子秤上用一次性塑料吸管吸取溶液 20 g 作为测量质

量。仪器测量方法选择 LiF220 晶体,2d 为 0.285 nm;工作电流 60 mA、电压 60 kV;测定时间为 50 s;背景角度 2θ 分别为 34.793 2°、38.676 4°。

2)该法的工作曲线线性相关系数为 0.999 6,测定结果的相对标准偏差低于 0.056%,精密度高,测定结果与标准物质推荐值之间相对误差≤0.027%,准确度好,与滴定法对比试验测定结果基本一致,绝对偏差在 0.003%~0.093%之间,准确可靠。

3) X射线荧光光谱法测定进口八氧化三铀中铀可减少试剂消耗,提高分析精密度和自动化水平,工作效率是滴定法的5倍,适合批量快速分析,能够满足天然铀贸易复检对准确性和时效性的要求。

参考文献:

- [1] ASTM INTERNATIONAL (ASTM). Standard specification for uranium ore concentrate: ASTM C967—2020 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- [2] 核工业部核燃料局. 高纯八氧化三铀中铀的精密测定 硫酸亚铁还原/重铬酸钾电位滴定法: EJ 277—1986 [S]. 北京: 核工业部标准化研究所, 1986.
- [3] 中国核工业集团公司. 铀矿石浓缩物分析方法: 第1部分 硫酸亚铁还原-重铬酸钾滴定法测定铀: GB/T 11848.1—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1-5.
- [4] 徐莱丽, 王春焕. 八氧化三铀中铀的精密测定: 恒电流库仑滴定法 [J]. 铀矿冶, 1990, 9(3): 51-56.
- [5] 汤磊, 傅中华, 刘雪梅, 等. 纯铀样品中铀总量的恒电流库仑分析 [J]. 核技术, 2015, 38(10): 55-62.
- [6] DAVIES W, GRAY W A. rapid and specific volumetric method for the precise determination of uranium using ferrous sulfate as reductant [J]. Talanta, 1964; 1203-1211.
- [7] ASTM INTERNATIONAL (ASTM). Standard test method for uranium by iron (II) reduction in phosphoric acid followed by chromium (VI) titration in the presence of vanadium: ASTM. C1267—2017 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [8] ASTM INTERNATIONAL (ASTM). Standard test method for determination of uranium content and isotopic composition by isotope dilution mass spectrometry: ASTM. C1380—2004 (2011) [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- [9] 安身平, 廖志海, 王树安, 等. 硝酸铀酰或氟化铀酰溶液中铀含量的测定: X射线荧光光谱溶液法 [C] // 中国核动力研究设计院. 中国核动力研究设计院科学技术年报 (2012). [出版地不详]: 中国核动力研究设计院科学技术年报编辑部, 2014. DOI: ConferenceArticle/5af18078c095d71bc8c47ed1.
- [10] 郑维明, 刘桂娇, 刘峻岭, 等. 石墨晶体衍射 X 射线荧光法测定高放废液中的铀 [J]. 中国原子能科学研究院年报, 2014. DOI: CNKI: SUN: ZYKB. 0. 2004-00-155.
- [11] 柳金良, 张鑫, 宋茂生. 熔融制样-X 射线荧光光谱法同时测定铀钼矿中主次成分 [J]. 化学分析计量, 2016, 25(5): 60-63.
- [12] 张鑫, 柳金良, 刘朝, 等. 用 X 射线荧光光谱法同时测定矿石中铀、钼、汞 [J]. 铀矿冶, 2016, 35(2): 132-137.
- [13] 赵峰, 廖志海, 乔洪波, 等. 溶液条件对 X 射线荧光光谱分析燃料化工含铀液体中铀的影响 [J]. 冶金分析, 2017, 37(9): 46-51.
- [14] HONG X, ZHOU J B, NI S J, et al. Uranium determination based on x-ray transmission spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017; 37(11): 3641-3646.
- [15] ASTM INTERNATIONAL (ASTM). Standard test method for determination of uranium in mineral acids by X-ray fluorescence: ASTM C1254—2018 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018: 1-5.
- [16] 柳金良, 宋茂生, 张鑫, 等. 铈内标法在溶液法制样-X 射线荧光光谱法测定天然铀产品 (U_3O_8) 中铀的可行性研究 [J]. 理化检验 (化学分册), 2021, 57(9): 824-829.
- [17] 柳金良, 张鑫, 宋茂生, 等. 一种铈内标-XRF 溶液法测定天然铀产品中铀元素的方法: CN110455843B [P]. 2022-04-05.
- [18] 柳金良, 张鑫, 宋茂生. 八氧化三铀产品中铀的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法: 230-181JC-001—2017 [R]. 长沙: 核工业二三〇研究所分析测试中心, 2017: 1-3.
- [19] 柳金良, 张鑫, 严煜, 等. 天然八氧化三铀中铀的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法: Q/CNNC JB 84—2022 [R]. 北京: 中国核工业集团有限公司, 2022: 1-4.
- [20] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 183.
- [21] 赵墨田. 分析化学手册. 9B. 无机质谱分析 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 7.
- [22] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 135-136.

Determination of Uranium in Imported Uranium Trioxide by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

LIU Jinliang^{1,2}, ZHANG Xin^{1,2}, LIU Chao^{1,2}, SONG Maosheng^{1,2}, YAN Feiyan^{1,2},

ZHU Shuguang³, WANG Long⁴, LIU Yue⁴, YANG Liyuan⁵

(1. *Research Institute No. 230, CNNC, Changsha 410007, China;*

2. *Hunan Engineering Technology Research Center for Evaluation and Comprehensive Utilization of Associated Radioactive Mineral Resources, Changsha 410007, China;*

3. *Hubei 303 Warehouse, Wuhan 430000, China;*

4. *China Nuclear Uranium Co., Ltd., Beijing 100013, China;*

5. *China Nuclear Energy Industry Corporation Co., Ltd., Beijing 100032, China)*

Abstract: In order to meet the accuracy and timeliness requirements of natural uranium trade reinspection, the working conditions for determining uranium in imported uranium trioxide by wavelength scattering X-ray fluorescence spectroscopy were optimized. Suitable digestion methods, digestion vessels, digestion time and temperature, mylar film, sample quality for determination, and other sample pre-treatment conditions were selected for optimization. The measuring conditions of X-ray tube voltage and current, spectroscopic crystal, wave crest and background angle(2θ), measure the time were determined. The precision, accuracy and reliability of the method were evaluated. The results show that the linear correlation coefficient of the working curve of the method is 0.999 6, and the relative standard deviation (RSD) is 0.029%~0.056%. The relative error between the measurement results and the recommended value of the reference material is $\leq 0.027\%$. Compared with the titration method, the absolute deviation of the method is 0.003%~0.093%, the results are accurate and reliable, and The efficiency is 5 times that of titration. The method can meet the requirements for rapid batch analysis of imported uranium trioxide samples.

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry; uranium trioxide; determination; uranium; digestion