

文章编号: 1007-4627(2009)04-0327-05

铀矿坑水样中铀电沉积层的表征*

李小飞^{1,2}, 秦 芝¹, 张丽娜¹, 白 静^{1,2}, 林茂盛^{1,2}, 雷富安¹,
丁华杰¹, 吴晓蕾¹, 郭俊盛¹

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 描述了硫酸铵溶液中铀矿坑水样品中铀的电沉积层特性。电沉积液为 10 ml 0.8 M 的硫酸铵溶液, 电流密度 0.6 A/cm², pH 值为 2.5, 电镀 1 h。电沉积经化学分离后的水样品和电沉积的纯硝酸铀酰样品进行了比较, 并对二者分别做了红外(IR)光谱、扫描电镜(SEM)、元素分析以及 α 能谱测量。IR 谱上铀酰离子的反对称伸缩振动峰在 887 cm⁻¹ 附近, 使电沉积在不锈钢片上的铀主要以铀酰离子水合物的形式存在, 有一部分 NH₄⁺ 以 NH₃ 的形式替代水合物中的水, 使电沉积层中铀的化合物形式为 UO₂(OH)₂ · xNH₃ · yH₂O 或者 UO₂(OH)_{2-x} · (ONH₄)_x · yH₂O, 铀酰离子通过链的形式形成聚合结构。SEM 照片显示电沉积层均匀, 没堆积成团现象出现。 α 谱表明电沉积层中铀的同位素主要是 ²³⁸U 和 ²³⁴U, 相应的 α 能量峰 4198 和 4773 keV 很显著, 没其它峰的干扰。

关键词: 硫酸铵; 电沉积; 铀; 红外; 扫描电镜

中图分类号: X125 **文献标识码:** A

1 引言

α 能谱法是一种定量测定环境样品中具有 α 衰变核素的有效方法, 它的灵敏度较高, 设备简单并且费用较低, 但是高分辨率的 α 谱仪要求均匀、牢固的薄 α 源。通常用来制备环境样品 α 源的方法有蒸发法、共沉淀法和电沉积法等^[1]。其中, 通过化学分离电沉积来制源, 可以达到很高的化学分离效率和回收效率, 在环境样品的放射性、地质年龄以及同位素比值的测定中有广泛应用。电沉积体系有有机体系, 也有水溶液体系, 国内外学者开展了广泛的研究^[1-4]。但是对环境样品电沉积制备 α 源的表面成份、化学组成、元素分析等却很少见到报道^[1]。对电沉积层的表面形状和主要成份进行分析, 可以为进一步改善电沉积制备薄 α 样品源提供非常有用的信息。

本实验在最佳的电沉积条件下电沉积经过化学分离后的水样品^[4, 5], 并与电沉积的纯硝酸铀酰样品进行对比, 利用红外(IR)、扫描电镜(SEM)和元

素分析等方法对硫酸铵溶液中铀沉积层的表面形状和化学组成进行了分析。化学分离后电沉积的水样品和直接电沉积的硝酸铀酰相比, IR 谱上铀酰离子的反对称伸缩振动峰分别出现在 888 和 887 cm⁻¹, SEM 照片表明两个样品表面平整均匀, 形态上基本一致。电沉积层中的铀主要以水合氢氧化物的聚合结构存在, 并对它们的形成机制进行了初步探讨。

2 电沉积铀的材料和方法

2.1 样品预处理和化学分离

采集铀矿坑水样品, 加浓硝酸酸化, 静置备用, 取上层清液 250 ml, 于红外灯下烘干, 用 8 M 的盐酸溶解残渣至 80 ml, 然后将该溶液通过 Dowex 阴离子交换树脂(Cl⁻型, 柱子高 10 cm, 直径 1 cm), 先用 160 ml 8 M 盐酸淋洗钍, 弃去。再用 160 ml 0.5 M 盐酸淋洗铀, 接取淋洗液^[6], 在红外灯下烘

* 收稿日期: 2009-02-13; 修改日期: 2009-02-24

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575122, 10705035)

作者简介: 李小飞(1979-), 男(汉族), 河南洛阳人, 硕士研究生, 从事粒子物理与原子核物理研究;

E-mail: lixiaofei@impcas.ac.cn

干, 供电沉积用。

2.2 铀溶液的配制及试剂

称取一定量的硝酸铀酰, 先烘干, 再用去离子水溶解后配成 3.5 mg/ml 的铀溶液。根据实验要求取合适体积铀溶液进行电沉积。强碱性阴离子交换树脂 Dowex1×8-200(百灵威(北京)化学技术有限公司)。实验中所用试剂均为分析纯。

2.3 电沉积装置及仪器

电沉积槽(自制)见图 1, 由不锈钢底座、真空橡皮衬垫(厚 5 mm, 中间有一直径 10 mm 的圆孔)和有机玻璃槽体构成密封, 铂金丝(直径 1 mm)做阳极, 表面抛光的不锈钢片(直径 10 mm, 厚度 0.5 mm)做阴极; 分光光度计, 上海精密仪器有限公司; ORTEC α 谱仪(包括 NIM 机框, 多道分析和模数转换器 919, 主放大器 572, 偏压电源 710), α 探头为纯化离子注入平面硅(PIPS)探测器, 灵敏面积 314 mm²。WYJ-305 可调式直流稳压稳流电源, 额定最大输出电压 50 V, 最大输出电流 5 A; JJ-2 增力电动搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂); pH211 台式酸度计(意大利哈纳 HNANA 公司)。

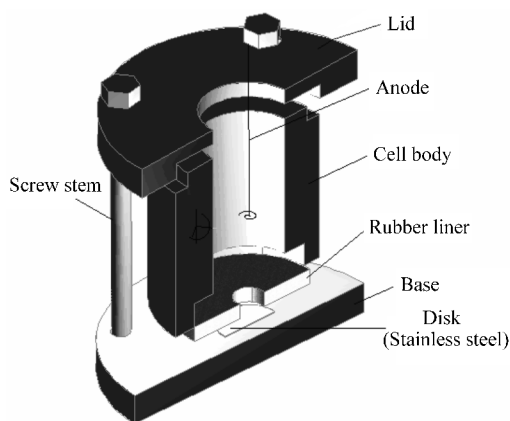


图 1 电沉积槽

2.4 电沉积过程

为了能够对比电沉积效果, 分别用 2.1 节中化学分离后得到的水样品和纯的硝酸铀酰溶液进行电沉积来获得样品。硝酸铀酰溶液用量为 47 μ l, 其中含铀 100 μ g。取电沉积后的残液和电沉积前的对比, 测其吸光值, 用分光光度法测定电沉积效率^[7]。电沉积前, 用丙酮或者无水乙醇擦拭抛光的不锈钢底片电沉积表面, 以除去表面油腻, 提高表面活性。电沉积时阴阳极距离 5 mm, 电压 10 V, 电流密度

0.6 A/cm², 室温下电沉积。电沉积 1 h 后, 在电沉积液里面加 1 ml 浓氨水, 再电镀 1 min, 中和残液中的酸, 以防止电沉积的铀回溶, 之后拆开电沉积槽, 用浓氨水冲洗表面, 在红外灯下烘干。对以上电沉积样品进行 IR 分析^[8]、SEM 分析和元素分析, 并对其进行 α 粒子测量。

3 结果与分析

3.1 电沉积样品的 IR 分析

IR 谱采用衰减全反射法获得, 仪器为 Nicolet NEXUS 670FT-IR(美国 Nicolet 公司), 其空间分辨 4 cm⁻¹。图 2 给出了电沉积样品的 IR 光谱图。

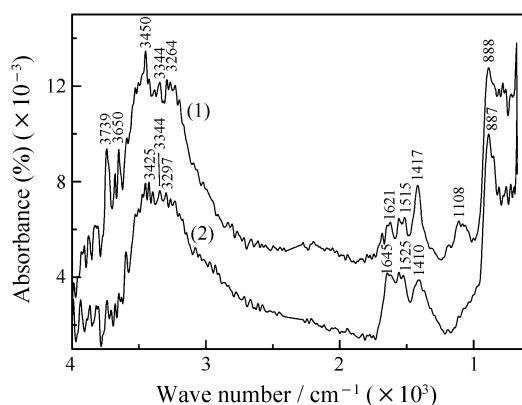


图 2 电沉积样品的 IR 光谱

(1) 化学分离后的水样品, (2) 硝酸铀酰。

IR 光谱中, 两个样品分别在 888 和 887 cm⁻¹ 出现的峰为铀酰离子反对称伸缩振动峰 $\nu_a(\text{UO}_2^{2+})$ 。另外, NH_4^+ 的弯曲振动在 1430—1390 cm⁻¹ 之间, 可以断定两个样品中 1410 和 1417 cm⁻¹ 处的峰为 $\beta(\text{NH}_4^+)$ ^[9]。1515 和 1525 cm⁻¹ 为单体非氢键结合水的弯曲振动, 在 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中会出现这样的谱带^[1]。1621 和 1645 cm⁻¹ 是水合氢氧化物中水的 $\beta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 伸缩振动^[10]。 NH_4^+ 的伸缩振动峰在区域 3300—3030 cm⁻¹, 考虑到 1430—1390 cm⁻¹ 已有 NH_4^+ 特征峰, 因此 3297 和 3264 cm⁻¹ 应是 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 和 $\nu(\text{NH}_4^+)$ 的混合峰^[1]。3344, 3425 和 3450 cm⁻¹ 为羟基的伸缩振动峰 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 。化学分离后水样品 IR 谱中 3739 和 3650 cm⁻¹ 较强, 为羟基的伸缩振动峰 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 。硫酸根在 1210—1040 cm⁻¹ 会出现宽峰, 因此 1108 cm⁻¹ 为硫酸根离子的伸缩振动。以上分析可知, 电沉积层中有 NH_4^+ ,

OH 和 UO_2 等基团，还有水合物中的水存在。

3.2 电沉积层的表面特征和元素分析

为了观察电沉积层的表面形态，对电沉积样品进行了 SEM 分析，同时对电沉积层也进行了元素分析；SEM 分辨率 3.5 nm，EDS 分辨率 131.7 eV (JSM-5600LV 低真空扫描电子显微镜 (JEOL 公司，日本))。结果如图 3 和图 4 所示。

SEM 照片放大倍数均为 500 倍，从图 3 可以看出，在同样的电沉积条件下，化学分离后的水样品和直接电沉积的硝酸铀酰在形态上基本一致，没有堆积成团现象出现，说明电沉积表面均匀，从而保证放射性活度测量的准确。

利用元素分析方法，图 4 给出了两个样品所含

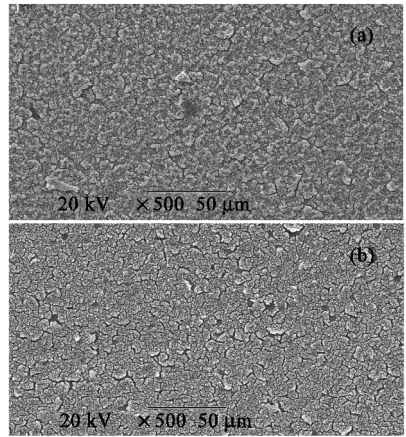


图 3 电沉积样品的 SEM 照片
(a) 化学分离后的水样品，(b) 硝酸铀酰。

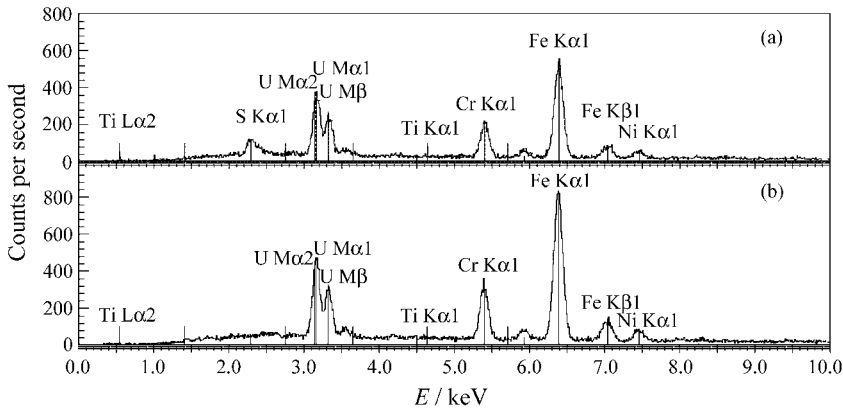


图 4 电沉积样品的元素分析
(a) 化学分离后的水样品，(b) 硝酸铀酰。

的元素，其中 Fe, Cr 和 Ni 为不锈钢衬底的成份，电沉积层中铀元素的峰非常显著。通过对这两个样品元素分析结果的相比，可以看出分离后的水样品电沉积层含有少量的硫元素，结合 IR 分析，可知有少量的硫酸根离子存在。除此差别之外，两图中所含元素都基本一致，说明化学分离和电沉积制源实验流程能有效地除去环境水样品中的钍等元素。另外，由于受实验仪器本身的限制，O 和 H 元素不能测出。

3.3 样品的 α 谱

样品还做了 α 粒子测量，如图 5 所示。能量刻度用射钋源 (^{212}Po α 粒子能量 8.78 MeV, ^{212}Bi α 粒子能量 6.05 MeV)。化学分离后的电沉积样品测量 78035 s，纯的硝酸铀酰电沉积样品测量 15502 s。测量在低真空小室中进行，源距探头表面 7 mm，

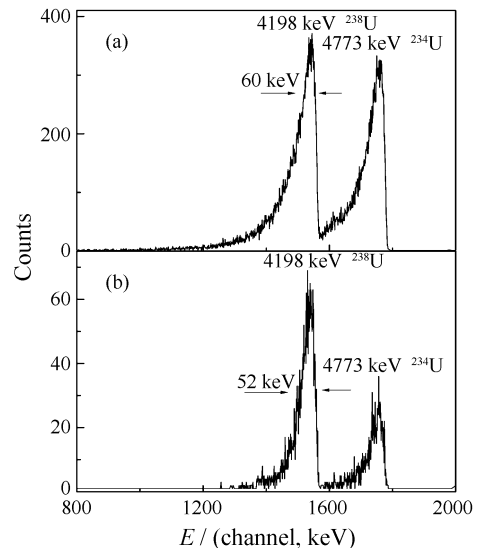


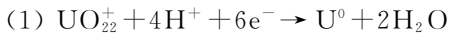
图 5 电沉积样品的 α 谱
(a) 化学分离后的水样品，(b) 硝酸铀酰。

PIPS 探头灵敏面积 314 mm²，测量时加正偏压 25 V。从图 5 中可以看出，铀的同位素²³⁸U 和²³⁴U 的 α 能量特征峰 4198 和 4773 keV 非常显著^[11]，没有其它能量峰的干扰。两个样品 α 粒子能谱中²³⁸U 4198 keV 能量峰的半高全宽(FWHM)分别为 60 和 52 keV。由于半衰期和能量分辨的原因，²³⁴U 的 α 峰没能分辨出来。

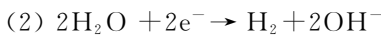
3.4 电沉积中电化学反应和电沉积层的化学组成

为了解释电沉积层的化学组成以及其形成过程，讨论了电沉积体系中发生的电化学反应。考虑到电解液的成份，电解液中可能发生的电化学反应如下：

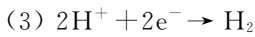
在阴极：



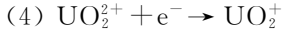
$$E^{\ominus} = -0.91$$



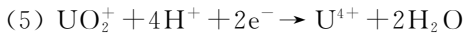
$$E^{\ominus} = -0.827$$



$$E^{\ominus} = 0$$

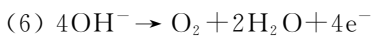


$$E^{\ominus} = 0.052$$



$$E^{\ominus} = 0.62$$

在阳极

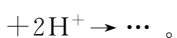
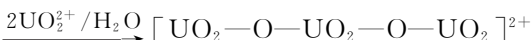
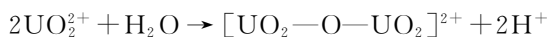


$$E^{\ominus} = 0.40\text{V}$$

其中， E^{\ominus} 为标准电极电势，单位为 V。

考虑到氧化还原反应电势，在阴极最有可能发生的反应是 UO_2^{2+} 的还原反应。另外，在硫酸铵电解液中，铀的浓度比较低，相比之下 H^{+} 大量存在，所以硫酸铵电解液中主要发生的反应是 H^{+} 的还原反应。因此，随着电沉积过程的进行，在阴极附近会变得呈碱性。

随着 pH 值的增加，溶液中 UO_2^{2+} 可能会发生水解和络合反应^[7]：



当络合达到该物质在溶液中的溶解度的时候， UO_3 的水合物从溶液中开始沉淀，电沉积可以看作是如图 6 所示的水合络合物以链的形式在不锈钢底

片上的沉淀。

考虑到链的长度，链与链之间可能会有键的交叉，这种结构会不稳定。另外，在电解溶液中，存在大量的 NH_4^{+} ，这种离子会以 NH_3 的形式部分地替代水合物中的水分子。

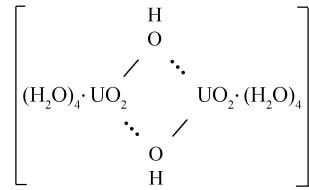


图 6 铀的水合络合物

通过以上讨论和分析，电沉积层中的聚合结构会以如下的分子式存在： $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{UO}_2(\text{OH})_{2-x} \cdot (\text{ONH}_4)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。铀在硫酸铵水溶液体系中电沉积的微观过程可分为以下 3 步：(1) 在电场作用下，正离子向阴极区移动；(2) 阴极区随着 H^{+} 的放电， OH^{-} 的浓度增高形成铀的水合氧化物；(3) 水合氧化物向阴极区移动，以水合氢氧化物的可变组分而沉积^[2]。

4 结论

铀矿坑水样品通过化学分离，在硫酸铵溶液中电沉积制备供 α 能谱测量的样品是一个非常方便的方法。电沉积可以得到表面均匀、结合牢固的薄源。对电沉积的样品通过 IR，SEM 和元素分析，对其化合物结构形式和元素组成进行了分析讨论，认为电沉积层中的铀主要以水合氢氧化物的聚合结构存在，也包括 NH_4^{+} 以 NH_3 形式替代水合物中的水分子这样的结构。对电沉积的样品测量其 α 能谱，能量特征峰非常显著，没有其它峰的干扰，可以指定铀沉积的同位素主要是²³⁸U 和²³⁴U。

参考文献 (References)：

[1] dos Santos L R, Sbampato M E, dos Santos A M. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, **261**(1): 203.
 [2] Liu Shutian. Atomic Energy Science and Technology, 1988, **22**(2): 228(in Chinese).
 (刘书田. 原子能科学技术, 1988, **22**(2): 228.)
 [3] Liu Guangshan. Radiation Protection Bulletin, 1995, **15**(6): 49(in Chinese).
 (刘广山. 辐射防护通讯, 1995, **15**(6): 49.)

- [4] Maya L, Gonzalez B D, Lance M J, *et al.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, **261**(3): 605.
- [5] Garburo J C, Todo A S, Taddei M H, *et al.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, **269**(2): 499.
- [6] Ivanovich M, Harmon Russell S. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Beijing: Ocean Press, 1991, 14—21, 54(in Chinese).
(伊凡诺维奇, 哈蒙. 铀放射系不平衡及其在环境研究中的应用. 北京: 海洋出版社, 1991, 14—21, 54.)
- [7] Bao Peiyan. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, **21**(5): 630(in Chinese).
(包佩燕. 光谱学与光谱分析, 2001, **21**(5): 630.)
- [8] Miller R G J, Stace B C. Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy (Second Edition). Beijing: China Machine Press, 1985, 369(in Chinese).
- (密勒, 斯特斯. 红外光谱学的实验方法(第二版). 北京: 机械工业出版社, 1985, 369.)
- [9] Lu Yongquan, Deng Zhenhua. Practical IR Analysis. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1989, 177(in Chinese).
(卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析. 北京: 电子工业出版社, 1989, 177.)
- [10] Frost Ray L, Erickson Kristy L, Jiri Cejka, *et al.* Spectrochimica Acta Part, 2005, **A61**: 2702.
- [11] Shi Zhixia, Lu Zhengyong, Li Yuanxin. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1996, **18**(3): 164(in Chinese).
(石志侠, 卢正永, 李源新. 核化学与放射化学, 1996, **18**(3): 164.)

Characteristics of Electrodeposited Uranium Films of Uranium Ore Water Samples^{*}

LI Xiao-fei^{1, 2, 1)}, QIN Zhi¹, ZHANG Li-na¹, BAI Jing^{1, 2}, LIN Mao-sheng^{1, 2},
LEI Fu-an¹, DING Hua-jie¹, WU Xiao-lei¹, GUO Jun-sheng¹

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Characteristics of electrodeposited uranium films of uranium ore water sample in ammonium sulphate was investigated in this work. The optimized electrodeposited conditions were as follows: electrolyte was ammonium sulphate of 0.8 M, and current density at the cathode was 0.6 A/cm², electrolyte pH value was 2.5, the time of plating on the electrodeposition was 1 h. In this situation, the uniform, thin and adhesive films were produced by electrodeposition method. Two samples were made, one electrodeposition of pure uranyl nitrate, and another electrodeposition of uranium ore water sample after chemical separation. Characteristics of electrodeposited uranium films of uranium ore water sample after chemical separation was studied, making comparisons with electrodeposited films of uranyl nitrate. The analysis of film characteristics was done through infrared (IR) spectrum, scanning electron microscopy (SEM), element analysis and α spectrum measurement. According to Fourier transform infrared spectra, the asymmetric stretching vibration band of uranyl group is around 887 cm⁻¹. In addition, according to IR spectrum, we know that uranium exists mainly as the form of hydrated polymeric compound in the film. Electrodeposited uranium films also included many NH₄⁺. Polymeric structures of variable composition were present in the electrodeposited samples, with the unit monomeric formula UO₂(OH)₂ · xNH₃ · yH₂O or UO₂(OH)_{2-x} · (ONH₄)_x · yH₂O. Scanning electron microscopy shows that the two samples have similar surface characteristics and no cluster is observed. The samples were also measured by spectrometer equipped with Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS) detector. From the α spectrum, we know that

* Received date: 13 Feb. 2009; Revised date: 24 Feb. 2009

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10575122, 10705035)

1) : E-mail: lixiaofei@impcas.ac.cn

isotopes of uranium in the film are ^{238}U and ^{234}U . ^{235}U is not found in the α spectrum. It also shows that the chemical separation process can isolate uranium from other interfering elements effectively, the result of chemical separation is very satisfactory and electrodeposited process is rather efficient. Source electrodeposited in ammonium sulphate through optimized conditions satisfies the need of high-resolution α spectrum.

Key words: ammonium sulphate; electrodeposition; uranium; infrared spectrum; scanning electron microscopy