

# TEVA 树脂分离 - ICP - MS 测量钍基体中微量铀

史万龙<sup>1,2</sup>, 马付银<sup>1,2</sup>, 李 峥<sup>2,3,4,\*</sup>, 张 岚<sup>2,3,4</sup>

1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所 放射化学与工程技术部, 上海 201800;  
3. 中国科学院 钍基熔盐堆核能系统卓越创新中心, 上海 201800; 4. 中国科学院 核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800

**摘要:** 针对<sup>233</sup>U 提取工艺 1AW 钍基体中微量铀( $m(\text{Th})/m(\text{U})=10^5$ )的分析, 以 TEVA 树脂萃取色谱为主要分离纯化手段, 以 ICP-MS 为测量手段, 建立了一个简便快速的分析方法。上柱时模拟料液的体积为 1 mL, 酸度为 2.5 mol/L, 铀的洗脱液为 12 mL 硝酸(2 mol/L), 方法对 1AW 模拟样品中铀的回收率为 97.1%~100.0%,  $s_r=1.1\%$ ( $n=5$ )。该方法能够有效地将钍基体去除, 从而实现微量铀的准确测量。

**关键词:** 铀; 钍; TEVA 树脂; ICP-MS

中图分类号: O658.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2015)02-0089-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.02.0089

## Determination of Trace Uranium in Thorium by TEVA Extraction Chromatography Separation-ICP-MS

SHI Wan-long<sup>1,2</sup>, MA Fu-yin<sup>1,2</sup>, LI Zheng<sup>2,3,4,\*</sup>, ZHANG Lan<sup>2,3,4</sup>

1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
2. Division of Radiochemistry and Engineering, Shanghai Institute of Applied Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Chinese Academy of Sciences Center for Excellence  
in TMSR Energy System, Shanghai 201800, China; 4. Key Laboratory of Nuclear Radiation and  
Nuclear Energy Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract:** In this study, a chemical procedure for the routine determination of trace uranium in thorium has been developed. The simulated samples are leached with 2.5 mol/L nitric acid and separated using TEVA resin prior to ICP-MS measurements. The chemical recoveries of uranium in the method are 97.1%-100.0% (5 times), with 1 mL of stimulated samples and 12 mL of elution solutions (2 mol/L HNO<sub>3</sub>). The presence of thorium stripped together with uranium doesn't interfere with the determination. This method not only circumvents "cumbersome" sample matrix change, but also employs only one and pretty simple eluant (diluent nitric acid), hence those simplifications greatly facilitate the separation efficiency than before. After appropriate diluting with water, the effluents can be directly injected into the mass spectrometer and determined with calibration curve.

收稿日期: 2014-08-27; 修订日期: 2014-10-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(11305244); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02030000)

作者简介: 史万龙(1988—), 男, 陕西子长人, 硕士研究生, 无机化学专业

\* 通信联系人: 李 峥(1982—), 男, 湖南衡阳人, 博士, 副研究员, 从事乏燃料后处理研究工作, E-mail: lizheng04@sinap.ac.cn

**Key words:** uranium; thorium; TEVA resin; ICP-MS

随着中国社会与经济的快速发展,能源需求也在快速增加。中国化石能源占整个总能源消费的 90% 以上,伴随而来就是 CO<sub>2</sub> 的大量排放,能源结构优质化水平的提升已迫在眉睫,其中,核能等新能源是一个重要发展方向。与现在的常规核燃料铀相比,钍的蕴藏量更大,而且其在燃烧过程中可产生较少的次锕系元素,且能够有效防止核扩散,因此钍在核能中的应用逐渐引起了各国的重视。

自然界的钍只有一种同位素<sup>232</sup>Th,可通过中子俘获和 β 衰变转换为易裂变(fissile)的<sup>233</sup>U 才能进行裂变<sup>[1]</sup>,因此建立基于可靠技术的批量<sup>233</sup>U 分离提取工艺对于钍/铀燃料循环的实现具有十分重要的意义。为产生足够量的<sup>233</sup>U,通常是在其它堆中进行<sup>232</sup>Th 的辐照,然后再通过萃取分离技术进行<sup>233</sup>U 的分离回收。

在工艺研究中,为了对铀的回收率进行评估,需分析 1A 槽水相萃残液 1AW 中的微量铀。而在文献[2]的工艺中,1AW 中钍的质量浓度约为 25 g/L,铀的质量浓度小于 0.001 g/L,酸度约为 2.5 mol/L。直接进行分析时,溶解性固体总量(一般须小于 0.2%)过大,对微量的铀测量造成严重干扰;基体匹配质谱法分析时,则会污染质谱系统,不易除尽残留钍。因此,需选择有效的样品预处理方法对 1AW 中的钍/铀进行分离,降低试样中的钍量。

本文中如无特殊说明,溶液中钍均为正四价,铀均为正六价,化学式分别为 Th<sup>4+</sup>、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。

周京霞等<sup>[3]</sup>、Bhattacharyya 等<sup>[4]</sup>分别用 CL-TBP 萃淋树脂和 Dowex 50 阳离子交换树脂实现了钍和铀的有效分离。但 CL-TBP 萃淋树脂分离钍铀时,需先将钍淋洗下来,然后洗脱铀;Dowex 50 阳离子交换树脂分离钍铀时,需将料液酸度调至 0.5 mol/L 以下,以上分析的料液中钍铀质量比均在 100 以下,本研究体系 1AW 中的钍铀质量比为 10<sup>5</sup>,酸度为 2.5 mol/L,而且上述方法的步骤较多,并不适合快速分析本工作中的料液。美国阿贡国家实验室的 Horwitz 等<sup>[5]</sup>合成了一种新颖的阴离子交换树脂——TEVA(tetra-valent actinides)树脂,其对四价锕系元素(Th(IV)、Np(IV)、Pu(IV))有着优良的吸附性能,而对铀吸附性能较弱,可用于分离钍基体中的铀。

关于硝酸介质中金属离子在 TEVA 树脂上的吸附分配系数(K<sub>d</sub>)的测定,及应用 TEVA 树脂分离大量基体中的微量金属元素等方面的工作尚少见报道。本工作拟对铀和钍在不同酸度的硝酸介质中,在 TEVA 树脂上的吸附分配系数(静态)和洗脱曲线(动态)进行测定;在此基础上提出用 TEVA 树脂分离大量钍,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定 1AW 中微量铀的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Optima 8000 型等离子体电感耦合原子发射光谱仪、NexION 300 D 型等离子体电感耦合质谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;Millex-GP 过滤器,0.22 μm,美国 Merck Millipore 公司;AL104 电子天平,精度 0.1 mg, Mettler Toledo 公司。

实验中使用的水均为 Thermo Scientific 纯水系统的 18.2 MΩ·cm 的纯水;TEVA 树脂,100~150 μm,法国 Triskem 公司;硝酸(ω=65.0%~69.0%)、氢氟酸(ω≥40.0%),优级纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸钍(Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O),质量分数 99.5% 金属基点,Aladdin 公司;铀标准溶液(1 mg/L),基体为 2% HNO<sub>3</sub>,美国 SPEX 公司。

铀溶液:准确量取 25 mL 铀标准溶液,用硝酸溶液(3.3 mol/L)稀释至 100 mL,摇匀。此溶液中铀的质量浓度为 0.25 mg/L,酸度为 2.5 mol/L HNO<sub>3</sub>。

钍溶液:称取 5.949 0 g 硝酸钍,用硝酸溶液(2.5 mol/L)溶解,然后用硝酸溶液(2.5 mol/L)稀释至 100 mL,摇匀。此溶液中钍的浓度以 EDTA 配合滴定法标定,钍的实测值为 24.5 g/L,酸度为 2.5 mol/L HNO<sub>3</sub>。

1AW 模拟料液:称取 5.949 0 g 硝酸钍,用硝酸溶液(3.3 mol/L)溶解,倒入 100 mL 容量瓶,然后准确加入 25 mL 铀标准溶液,用硝酸溶液(3.3 mol/L)稀释至刻度,摇匀。此溶液中钍的浓度以 EDTA 配合滴定法标定,钍的实测值为 24.5 g/L,铀的质量浓度为 0.25 mg/L,酸度为 2.5 mol/L HNO<sub>3</sub>。

1.2 测定钍和铀在 TEVA 树脂上的吸附分配系数  
为了观察钍(IV)和铀(VI)在硝酸介质中在

TEVA 树脂上的吸附行为,需测定金属离子在不同酸度(0.1、0.5、1.0、2.0、……、8.0 mol/L)下的吸附分配系数  $K_d$  值。参考文献[6]的方法,在 50 mL 锥形瓶中各加入 TEVA 树脂 0.05 g,然后加入 15 mL 不同酸度的钍、铀溶液(均为 100 mg/L),锥形瓶置于恒温振荡器,温度为 25 °C,旋转振荡速率为 120 r/min,振荡时间为 4 h。用过滤器滤去树脂,用 ICP-AES 测量溶液中的钍和铀的浓度。计算其在不同酸度下的吸附分配系数  $K_d$  值(mL/g):

$$K_d = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times 15}{\rho_e \times 0.05}$$

式中: $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别为未振荡时和振荡 4 h 平衡后液相中的金属离子质量浓度,mg/L;15 为液相体积,mL;0.05 为树脂质量,g。

### 1.3 TEVA 树脂色谱柱的规格和预处理

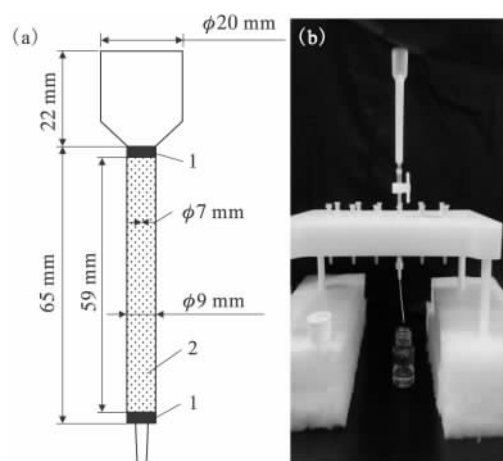
称取 1 g TEVA 树脂于 100 mL 四氟乙烯烧杯中,加入 30 mL 硝酸溶液(2.5 mol/L)浸泡 2 h,倒入空色谱柱(柱底预装有筛板),在树脂层上方放置筛板,防止树脂被冲动(图 1)。实验开始前,使用 10 mL 硝酸溶液(2.5 mol/L)过柱,使之预平衡。TEVA 树脂色谱柱的自然流速约为 1 mL/min。

## 2 结果和讨论

### 2.1 钍和铀在硝酸介质中的吸附分配系数

当硝酸浓度不同时,钍(IV)和铀(VI)在 TEVA 树脂上的  $K_d$  值列入表 1。由表 1 可见:在 0.1~4.0 mol/L 硝酸介质中,钍的  $K_d$  值随着酸度增大

而升高;在 5.0~8.0 mol/L 硝酸介质中,钍的  $K_d$  值随着酸度增大而降低。这可能是因为,在 0.1~4.0 mol/L 硝酸浓度范围内,随着酸度增大,  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  浓度升高,树脂对  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  的吸附增加;5.0~8.0 mol/L 硝酸浓度范围内,随着酸度增大,  $c(\text{NO}_3^-)$  增加,  $\text{NO}_3^-$  与  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  在树脂上吸附产生竞争。而在 0.1~8.0 mol/L 硝酸介质中,铀的  $K_d$  值均不大于 13,说明在硝酸介质中,铀在树脂上基本不吸附。这可能是因为  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-$  难以形成配阴离子,所以不被树脂吸附。



1——筛板(Sieve plate),

2——TEVA 树脂(TEVA resin)

图 1 TEVA 树脂色谱柱示意图(a)和照片(b)

Fig. 1 TEVA resin chromatographic column figure(a) and photo(b)

表 1 钍(IV)和铀(VI)在不同浓度的硝酸介质中在 TEVA 树脂上的吸附分配系数

Table 1 Distribution coefficients of Th(IV) and U(VI) on the TEVA resin at different concentrations of nitric acid

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	
	Th(IV)	U(VI)	Th(IV)	U(VI)	Th(IV)	U(VI)
0.1	102.3	106.0	101.5	106.9	2	-
0.5	91.3	106.2	82.4	107.8	32	-
1.0	91.3	106.5	69.1	105.8	96	2
2.0	94.3	105.4	50.7	104.2	258	4
3.0	90.2	106.0	40.1	104.3	375	5
4.0	88.7	107.6	36.7	105.5	425	6
5.0	90.3	110.0	37.3	106.0	426	11
6.0	93.7	106.6	41.2	102.7	382	11
7.0	94.9	108.4	45.2	103.8	330	13
8.0	94.2	107.4	53.6	104.0	227	10

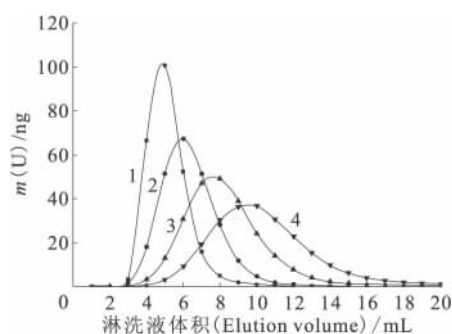
### 2.2 TEVA 萃取色层分离条件的选择

从以上结果初步考虑用 1.0、2.0、3.0、4.0 mol/L 硝酸作为洗脱剂,分别绘制洗脱曲线,

考察铀和钍在树脂上的洗脱行为。这是因为在 1.0~4.0 mol/L 硝酸介质(5.0~8.0 mol/L 的  $K_d$  值含在此范围内)中,钍的  $K_d$  值较高,而在

$c(\text{NO}_3^-) \leq 4.0 \text{ mol/L}$  时,  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-$  的配合形式主要以  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+$  形式存在,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  形态存在很少<sup>[7]</sup>。取 1 mL 铀溶液(含 250 ng U)通过 TEVA 树脂色谱柱, 分别用 1.0、2.0、3.0、4.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱, 每次 1 mL, 收集洗脱液, 测量其中的铀量, 绘制洗脱曲线示于图 2。由图 2 可见, 用 3.0、4.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱时, 峰形较为扁平, 而且有一定的拖尾出现, 洗脱至 20 mL 时, 铀依然未洗净 ( $> 3\sigma_{\text{bl}}$ ), 所以不选 3.0、4.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  作洗脱剂。1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱时, 峰形较窄, 但在此酸度下, 会有较大量的钍洗脱下来(见表 2)。用 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱时, 峰形较窄, 随着铀一起洗脱下来的钍较少(见表 2)。实际测量工作中, 钍对质谱检测器污染严重, 一旦有大量钍吸附在检测器上, 需要长时间的酸洗才可除尽, 所以试样中的基体钍越少越好。考虑到 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  和

2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱至铀浓度小于  $3\sigma_{\text{bl}}$  的体积接近, 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  比 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱下来的钍少, 所以选 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  作为洗脱剂。



$c(\text{HNO}_3)$ , mol/L: 1—1.0, 2—2.0, 3—3.0, 4—4.0

图 2 TEVA 树脂上铀的洗脱曲线

Fig. 2 Elution curves of U on the TEVA resin chromatographic extraction column

表 2 Th(IV)和 U(VI)在 TEVA 色谱柱上的洗脱行为

Table 2 Elution behavior of Th(IV) and U(VI) on the TEVA column

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	淋洗体积 (Elution volume)			
	$Y \geq 95\%$	$Y \geq 97.5\%$	$\rho(\text{U}) < 3\sigma_{\text{bl}}^{(1)}$	$\rho(\text{Th})$
1.0	7 mL	8 mL	10 mL	23.4 mg/L(10 mL) <sup>2)</sup>
2.0	9 mL	10 mL	12 mL	0.268 mg/L(12 mL) <sup>3)</sup>
3.0	13 mL	16 mL	>20 mL	- <sup>4)</sup>
4.0	17 mL	>20 mL	>20 mL	- <sup>4)</sup>

注(Notes): 1)  $3\sigma_{\text{bl}}$  为样品检测下限(定性检出) ( $3\sigma_{\text{bl}}$  is the detection limit(qualitative));

2) 取 1 mL 钍溶液通过 TEVA 树脂色谱柱, 用 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱, 共 10 mL, 测量接收液中钍的浓度;

3) 取 1 mL 钍溶液通过 TEVA 树脂色谱柱, 用 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱, 共 12 mL, 测量接收液中钍的浓度(10 mL of 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 12 mL of 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  are added to rinse the TEVA resin column after 1 mL of Th solution has been loaded on the resin, respectively);

4) 由于洗脱铀出现拖尾, 钍浓度没有测定 (Because of the tailing of U elution, the concentration of Th is not detected)

### 2.3 质谱测量中钍对铀的干扰考察

ICP-MS 测定铀时, 选择铀的质量数为  $^{238}\text{U}$  (丰度为 99.274 5%), 基体钍 ( $^{232}\text{Th}$ , 丰度为 100%) 对铀不造成光谱干扰。此外, 由于铀的质量数高, 一般不受低质量核素产生的氧化物、氮化物等多原子离子及双电荷离子的谱线干扰<sup>[8]</sup>。但是, 由于基体钍的电离能较低, 提供的等离子的电子数目很多, 进而会抑制铀的电离<sup>[9]</sup>, 所以对于较高浓度样品持续进样的检测, 仪器稳定性不佳, 离子信号强度会呈现出明显的下降趋势<sup>[10]</sup>。

为了考察质谱测量时, 试样中随铀一起洗脱下来的钍对铀的干扰, 分别配制铀量相同、钍铀质量比分别为 0、50、100、200、500 的溶液进行质谱测量, 结果列入表 3。由表 3 可见,  $m(\text{Th})/m(\text{U}) < 500$ , 钍对铀的测定影响的相对误差绝对值小于

4%, 钍对铀没有产生明显干扰。

表 3  $m(\text{Th})/m(\text{U})$  对铀的测量结果的影响

Table 3 Effect of  $m(\text{Th})/m(\text{U})$  on determination of uranium

$m(\text{Th})/m(\text{U})$	$\rho(\text{U})/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差(Relative error)/%
0	2.551	
50	2.517	-1.33
100	2.620	2.70
200	2.610	2.31
500	2.650	3.88

### 2.4 模拟样品的测量

准确量取 1 mL 1AW 模拟料液, 滴入色谱柱, 直至导流针不再流出液体, 吸附钍和铀。然后, 滴加 12 mL 硝酸溶液(2.0 mol/L)洗脱铀, 流出液承接于 20 mL 塑料瓶中, 至导流针不再流出液体时。

准确量取 1 mL 流出液,用水稀释 10 倍,用 ICP-MS 直接进样测量。

为了验证所建立分离流程的有效性,按照上述流程对模拟样品进行分离。分离效果列于表 4。从表 4 可知,铀的回收率  $Y(U)$  为 97.1%~

100.0%,  $s_r=1.1\%$  ( $n=5$ ),分离后样品的  $m(Th)/m(U)$  为 105~267,钍对铀不产生明显干扰。经计算,测试时样品中钍的质量浓度为 0.212~0.549 mg/L,溶解性固体总量远小于 0.2%,对质谱系统不造成污染。

表 4 1AW 模拟样品的测量结果  
Table 4 Analytical results of simulated samples of 1AW

No.	$m_{add}/ng$		$m_{det}/ng$		$Y(U)/\%$	$m(Th)/m(U)$	$s_r$
	Th	U	Th	U			
1	$2.45 \times 10^7$	250	$5.59 \times 10^4$	242.8	97.1	231	1.1%
2	$2.45 \times 10^7$	250	$2.55 \times 10^4$	243.1	97.2	105	
3	$2.45 \times 10^7$	250	$5.63 \times 10^4$	249.9	100.0	225	
4	$2.45 \times 10^7$	250	$4.41 \times 10^4$	247.2	98.9	178	
5	$2.45 \times 10^7$	250	$6.59 \times 10^4$	246.5	98.6	267	
	( $2.45 \times 10^7$ )	(250)	( $4.72 \times 10^4$ )	(243.6)	(97.4)	(193)	

注(Note):括号内数据为平均值(The data in parentheses are mean values)

## 2.5 树脂的重复使用

树脂上的铀洗脱之后,用水淋洗钍,至不再有钍流下来(用 0.2% 二甲酚橙水溶液检验,  $Th(IV)$  与二甲酚橙形成桃红色配合物),液封保存。按照 2.4 节所述流程,使用同一根色谱柱,在同样条件下重复 6 次分离 1AW 模拟料液中的铀,回收率依次为 97.1%、100.0%、100.6%、97.3%、96.5%、98.6%,  $s_r=1.5\%$ ,可知使用 6 次色谱柱的分离效果无明显变化。

## 3 结论

针对  $^{233}U$  提取工艺 1AW 钍基体中微量铀的分析要求,以 TEVA 树脂萃取色谱为主要分离纯化手段,以 ICP-MS 为测量手段,建立了一个简便快速的分析方法。考察钍和铀在 TEVA 树脂的吸附分配系数(静态)和洗脱曲线(动态)之后,选择 2.0 mol/L 硝酸溶液作为洗脱剂。测量 1AW 模拟料液中的铀,上柱料液体积为 1 mL,洗脱液体积为 12 mL,方法对模拟样品中铀的回收率为 97.1%~100.0%,5 次测量值的相对标准偏差  $s_r=1.1\%$ 。随铀一起洗脱下来的钍不干扰铀的测量,该方法能够有效实现  $^{233}U$  提取工艺中 1AW 钍基体中微量铀的测量。

## 参考文献:

[1] 江绵恒,徐洪杰,戴志敏. 未来先进核裂变能:TMSR 核能系统[J]. 中国科学院院刊,2012,27(3):366-374.

[2] 李峥,刘春霞,陈姆妹,等. 钍铀燃料循环水法后处理研究: $^{233}U$  提取工艺[C]//第十三届全国核化学与放射化学学术研讨会论文摘要集. 北京:中国核学会核化学与放射化学分会,2014:45-46.

[3] 周京霞,游建南. CL-TBP 萃淋树脂分离分光光度法连续测定微量铀和钍[J]. 湿法冶金,2001,20(4):204-212.

[4] Bhattacharyya A, Mohapatra P K, Pathak P N, et al. Cation-exchange separation of uranium from thorium in nitric acid medium[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(2): 323-328.

[5] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. Anal Chim Acta, 1995, 310(1): 63-78.

[6] 许玉宇,周锦帆,王国新,等. 铁铅铋镍钴在 CL-TBP 萃淋树脂柱上的分离性能及其分配系数的测定和应用[J]. 理化检验(化学分册),2007,43(12):1008-1014.

[7] 金花,徐琛,应浙聪,等. TBP-TEVA 萃取色层分离-同位素稀释质谱法测定后处理铀产品中的痕量钍[J]. 核科学与工程,2003,33(3):293-298.

[8] 吉艳琴. 环境样品中痕量铀、钍、镭和钷的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2001:22-23.

[9] 武汉大学. 分析化学:下册[M]. 第五版. 北京:高等教育出版社,2007:174.

[10] 孙传强. ICP-MS 的离子运动研究与仪器实现[D]. 天津:天津大学,2011:61.