

离子交换法提取大量钍中微量铀

陈姆妹, 李 峥, 何淑华, 张 岚*

中国科学院 上海应用物理研究所, 中国科学院 核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800

摘要: 采用浓盐酸溶解 ThO_2 和 U_3O_8 , 以 Dowex1 \times 8 阴离子交换树脂和 Dowex50 \times 8 阳离子交换树脂作离子交换剂, 研究了从大量钍及微量裂变产物 (FPs) 中提取微量铀的方法。考察了裂变产物元素 Cs、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、La、Ce、Eu 的去污效果。结果表明, 用离子交换法可以实现从百克每升 Th 及 FPs 中分离出微量 U。最优工艺条件是料液调至 8 mol/L HCl 介质, 大量 Th 和微量的 FPs 在 8 mol/L HCl-0.2 mol/L NH_4F 洗涤条件下直接通过阴离子交换柱, 而 U 吸附于树脂上, 再用 0.05 mol/L HNO_3 淋洗 U。低 HNO_3 淋洗 U 后, 直接过阳离子柱吸附微量 Th, 再用 2 mol/L HNO_3 淋洗得到纯 U。结果表明, U 收率大于 98%, 产品中 Th 及 FPs 的含量均小于 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 离子交换; 钍; 铀; 裂变元素

中图分类号: TL241.15 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2016)03-0159-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.03.0159

Recovery of Trace Uranium From Large Quantities of Thorium

CHEN Mu-mei, LI Zheng, HE Shu-hua, ZHANG Lan*

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: This work describes the ion exchange separation of trace amounts of uranium from large quantities of thorium and fission product elements. The fission elements were investigated including Cs, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, La, Ce and Eu. The separation method employed Dowex1 \times 8 as anion exchanger and Dowex50 \times 8 as cation exchanger. U was strongly adsorbed on the Dowex1 \times 8 resin from a medium of 8 mol/L HCl. Then washed the column by 8 mol/L HCl-0.2 mol/L NH_4F mixture. The large quantities of Th as well as other elements concerned passed into the effluent and were thus separated. U was eluted using 0.05 mol/L HNO_3 . The U product contaminated with even equal concentration of Th can be satisfactorily purified by feeding directly to the cation exchange column and stripping using 2 mol/L HNO_3 to achieve the final purification of U from Th.

Key words: ion exchange; thorium; uranium; fission element

收稿日期: 2015-01-27; 修订日期: 2015-08-14

基金项目: 中国科学院战略性科技先导专项——钍基熔盐堆核能系统(XDA02030000)

作者简介: 陈姆妹(1983—), 女, 福建三明人, 助理研究员, 无机化学专业

* 通信联系人: 张 岚(1974—), 男, 安徽淮南人, 研究员, 从事放射化学研究, E-mail: zhanglan@sinap.ac.cn

钍铀燃料循环的研究在核能事业发展中具有战略性意义。在钍铀燃料循环中,可转换材料 ^{232}Th 俘获一个中子后,经两次 β 衰变得到可裂变材料 ^{233}U , ^{233}U 再经过一系列核裂变反应产生能量,同时产生的中子使新鲜的 ^{232}Th 再次转化为 ^{233}U ,由此进行循环。因此,钍铀转化规律的研究在钍铀燃料循环中占有重要的地位,需通过理论计算及实际辐照实验同时进行。在 ^{232}Th 靶辐照实验中,就涉及到辐照产生的铀与钍及裂变产物之间的分离。其方法在国内外都有较多研究,其中沉淀法步骤较为繁琐,分离效果较差^[1]。溶剂萃取法比较适用于连续处理,且为保证萃取设备的运行,对最低单次处理量有所要求,不适于进行小批量样品的处理^[2-3]。离子交换法由于具有设备结构简单、操作方便、纯化效率高等优点,在小批量样品分离中有着广泛的应用。包伯荣等^[4-5]利用 Zerolit FF 氯型树脂在盐酸体系中对辐照钍中的铀进行了分离提取,但是在文献中并未给出所处理样品的组成及处理结果。钍铀乏燃料经溶剂萃取得到的铀产品中还含有一定量的钍及裂变产物,也可以利用离子交换技术对铀进行进一步纯化,美国橡树岭国家实验室^[2-3,6-7]及印度巴巴原子研究中心^[8-11]对此开展了大量研究,但是其所用的 Dowex50 阳离子交换树脂对于钍也有很强的吸附能力,为保证树脂的处理能力,只适用于处理钍铀比较低的样品。在钍铀样品的分析中,离子交换技术更是样品前处理的有效手段^[12-15],但适用的样品处理量小,而且样品中钍铀比也较低。

在 Th 靶的辐照过程中,如果累积中子注量较低,钍铀转化率也会较低,此时会导致辐照产物具有较高的钍铀比,即钍含量高、铀含量低,针对此类样品的离子交换分离,除需考虑钍铀在树脂上吸附性能的差异外,还需考虑钍在树脂上的吸附容量,宜选用钍吸附性能差、而铀吸附性能好的体系从高含量钍中进行铀的分离。本工作拟使用 Dowex1 阴离子交换树脂,在盐酸体系中进行大量钍中铀的分离提取,在此体系中,钍由于难以形成阴离子配合物,具有较低的 K_d 值,而铀的 K_d 值较高^[16-17],利于实现大量钍中铀的分离,同时也考察了 F^- 对于裂变产物分离的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

Dowex1 \times 8,74~149 μm ,阴离子交换树脂,

Sigma 公司;TEVA,阴离子交换树脂,博纳艾杰尔科技公司;Dowex50 \times 8,74~149 μm ,阳离子交换树脂,国药集团化学试剂有限公司; ThO_2 ,纯度 99.999%,中国科学院长春应用化学研究所; U_3O_8 ,由中国科学院上海应用物理研究所制备^[18];Sr、Cs、Ce、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Eu、La 等元素的氯化物,国药集团化学试剂有限公司;其它试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

聚丙烯(PP)柱管, $\phi 7\text{ mm}\times 55\text{ mm}$,博纳艾杰尔科技有限公司;BQ50-1J-A 蠕动泵,兰格恒流泵有限公司;DF-101S 恒温搅拌油浴锅,天津予华仪器有限公司;Nexion 300D 型等离子体质谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;Optima8000 型等离子体原子发射光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钍铀氧化物溶解 按钍质量浓度 200 g/L 称取定量的 ThO_2 及添加的固体试剂(NaF 或 NH_4F)置于圆底烧瓶中,再加入一定容积的浓 HCl (12 mol/L),置于油浴锅中,设定温度为 110~115 $^\circ\text{C}$,磁力搅拌回流加热溶解。 U_3O_8 的溶解工艺与 ThO_2 一致,只是可以不添加 F^- 试剂。

1.2.2 裂片元素储备液配制 各裂片元素氯化物按 1 g/L 称取,用 10% HCl (体积比)进行溶解。再取溶解液用水稀释 10 倍作为储备液,各元素质量浓度约为 0.1 g/L。

1.2.3 树脂预处理 Dowex1 \times 8 和 TEVA 阴离子树脂直接用水淘洗 3~5 次,再用 8 mol/L HCl 平衡;Dowex50 \times 8 阳离子树脂先用去离子水淘洗至澄清,再用过量体积的酸碱溶液(1 mol/L HCl /1 mol/L NaOH)交替处理 3 次,最后一步用酸饱和后用水洗至中性,再用 0.05 mol/L HNO_3 进行平衡。

1.2.4 离子交换分离实验 2 mL 的 PP 柱管,连接流速调节阀和导流针,然后在其中装填相应树脂,在 Dowex1 \times 8 和 TEVA 树脂柱中首先通入 8 mol/L HCl 预平衡,再通入待处理的 8 mol/L HCl 的钍铀混合溶液,然后通入一定体积的 8 mol/L HCl 或 8 mol/L HCl 与 0.2 mol/L NH_4F 的混合溶液洗涤树脂上吸附的少量钍及裂变产物,最后通入 0.05 mol/L HNO_3 淋洗树脂上吸附的铀。在 Dowex50 \times 8 树脂柱上首先通入 0.05 mol/L HNO_3 进行预平衡,再通入 Dowex1 \times 8 或 TEVA 树脂柱中淋洗下来的铀溶液,然后通入一定体积的 0.05 mol/L HNO_3 洗涤树脂上吸附的少量

钍,最后通入 0.2 mol/L C₂H₄O₂ 与 2 mol/L C₂H₇NO₂ 的混合溶液或 2 mol/L HNO₃ 淋洗树脂上吸附的铀。

1.2.5 分析方法 金属元素的定量分析采用光谱分析和质谱分析,其中大量钍的浓度测定采用滴定分析。

2 结果与讨论

2.1 HCl 溶解 ThO₂ 与 U₃O₈

用浓 HCl 溶解 ThO₂,溶解条件及溶解液的 Th 和 H⁺ 浓度以及状态列于表 1。由表 1 可知,溶解过程在 0.5 h 内完成,溶解液 Th 质量浓度为 150~200 g/L。与理论计算的 Th 质量浓度(194 g/L)相比,均在误差范围内。

表 1 ThO₂ 在浓 HCl 中的溶解

Table 1 Results of the dissolution tests of ThO₂ in concentrated hydrochloric acid

样品	条件	溶解液状态	$\rho(\text{Th})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	A	无色澄清	186.5	7.82
2	B	无色澄清	180.6	8.03

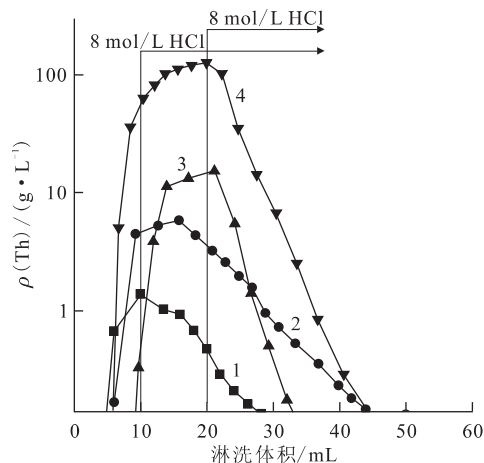
注:A,22.82 g ThO₂+0.25 g NaF+100 mL HCl,115 °C 搅拌 15 min;B,11.22 g ThO₂+0.10 g NH₄F+50 mL HCl,110 °C 搅拌 10 min

用浓 HCl 溶解 U₃O₈,设定温度 115 °C,0.06 g U 溶解于 30 mL 浓 HCl 中,加热搅拌,30 min 左右得澄清黄绿色溶液。测得溶液 U 质量浓度为 1.736 g/L。

2.2 离子交换分离

2.2.1 Th 的分离回收 为验证大量钍在 Dowex1×8 阴离子树脂上是否能被洗涤下来而与铀分离,首先考察了单独 Th 溶液在 Dowex1×8 阴离子树脂上的淋洗曲线,其中料液酸介质为 8 mol/L HCl,料液 Th 质量浓度分别为 1.93、9.65、17.05、170.50 g/L,进料体积分别为 10、10、20、20 mL,Th 的淋洗曲线示于图 1。由图 1 得,Th 的回收率分别为 106.6%、100.5%、103.3%、97.3%。可见 8 mol/L HCl 的进料条件下,Th 基本上不会形成络阴离子,从而会在进料及 8 mol/L HCl 洗涤阶段流出,可以实现百克每升量级 Th 的去除。

2.2.2 U 的吸附与淋洗回收 在确定大量钍基本上能在 Dowex1×8 阴离子树脂柱上被洗涤下



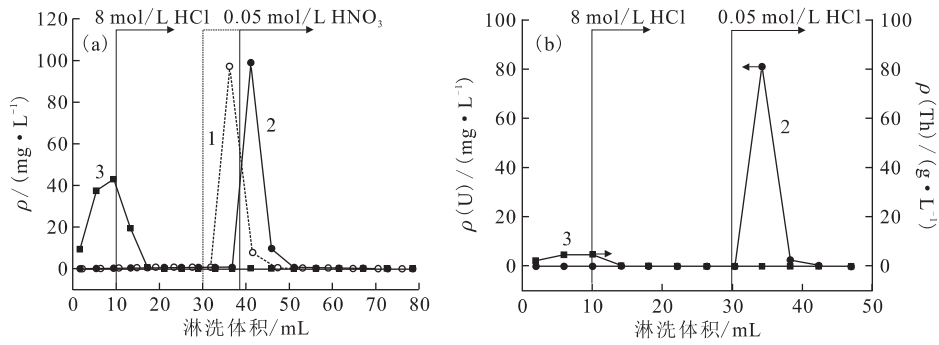
$\rho_0(\text{Th}), \text{g/L}: 1 \text{---} 1.93, 2 \text{---} 9.65, 3 \text{---} 17.05, 4 \text{---} 170.50$

图 1 Dowex1×8-8 mol/L HCl 中 Th 的淋洗曲线

Fig. 1 Elution of Th from Dowex1×8 resin with 8 mol/L HCl

来的情况下,同样考察了 U 在 8 mol/L HCl-Dowex1×8 树脂体系中的吸附和淋洗情况。料液 U 质量浓度约为 50 mg/L, 8 mol/L HCl 介质,共存 Th 的浓度分别约为 U 的 0、1、100 倍。过柱后用 0.05 mol/L HNO₃ 或 HCl 淋洗,U 的分离淋洗曲线示于图 2。由图 2 可知,在 Dowex1×8 阴离子树脂柱上,经过进料、8 mol/L HCl 洗涤钍、0.05 mol/L HNO₃ 或 HCl 淋洗铀后可较好地实现 Th、U 的分离,且 0.05 mol/L HNO₃ 和 HCl 均能实现 U 的回收,但用低浓度 HNO₃ 的淋洗峰较尖锐,两者 U 的回收率分别为 98.6% 和 96.9%。料液中 Th、U 含量相当时经分离后 U 产品中 $w(\text{Th}) < 0.8\%$;料液中 Th 浓度约为 U 的 100 倍时,经分离后 U 产品中 $w(\text{Th}) = 4.5\%$ 。为提高最终的铀产品纯度,还需进一步纯化。

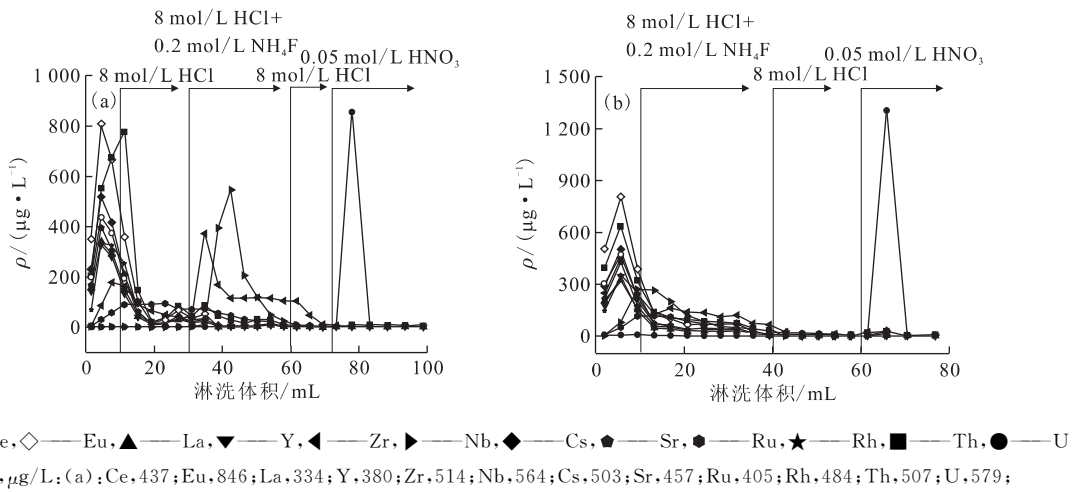
2.2.3 FPs 的过柱淋洗 在实际辐照样品中,除考虑钍的分离外,还需考虑裂变产物的分离情况,在此还考察了裂片产物元素的过柱淋洗情况,结果示于图 3。由图 3(a)可知:8 mol/L HCl 对 Zr 和 Ru 的淋洗拖尾较长,而 Nb 需添加 F⁻ 才能淋洗下来;所考察其它裂片元素在 8 mol/L HCl 条件下均不吸附;另外 F⁻ 对 U 在树脂上的吸附没有影响,文献[19]报道 8 mol/L HCl 条件下添加 1 mol/L F⁻ 对 U 的分配比没有影响。图 3(b)显示,料液过柱后,直接用添加了 F⁻ 的 8 mol/L HCl 淋洗可以把 Nb 的峰提前,同时说明 F⁻ 对 U 的吸附和其它元素的淋洗均不影响,因此可以有



1——纯铀过柱, 2——铀钍混合料液过柱的铀淋洗线, 3——铀钍混合料液过柱的钍淋洗线
 (a)—— $\rho_0(\text{U})=51 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Th})=44 \text{ mg/L}$; (b)—— $\rho_0(\text{U})=50 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Th})=4.73 \text{ g/L}$

图 2 Dowex1x8 mol/L HCl 中 U 的吸附与 0.05 mol/L HNO₃ (a) 和 HCl (b) 淋洗曲线

Fig. 2 Elution profile for U stripping from Dowex1x8 resin with 0.05 mol/L HNO₃ (a) and HCl (b)



○——Ce, ◇——Eu, ▲——La, ▼——Y, ◀——Zr, ▶——Nb, ◆——Cs, ●——Sr, ●——Ru, ★——Rh, ■——Th, ●——U
 $\rho_0, \mu\text{g/L}$: (a): Ce, 437; Eu, 846; La, 334; Y, 380; Zr, 514; Nb, 564; Cs, 503; Sr, 457; Ru, 405; Rh, 484; Th, 507; U, 579;
 (b): Ce, 494; Eu, 813; La, 345; Y, 369; Zr, 450; Nb, 470; Cs, 524; Sr, 439; Ru, 328; Rh, 430; Th, 582; U, 693

图 3 Dowex1x8 mol/L HCl 中裂变产物元素的淋洗曲线

Fig. 3 Elution of fission product elements from Dowex1x8 resin with 8 mol/L HCl (and containing F⁻)

效减少淋洗量。此外,回收的 U 产品中并没有检出 FPs,因此对裂变产物的去污效果明显,按检出限计算 FPs 的去污因子列于表 2。为了明确 F⁻ 的

表 2 U 产品中 FPs 的去污因子

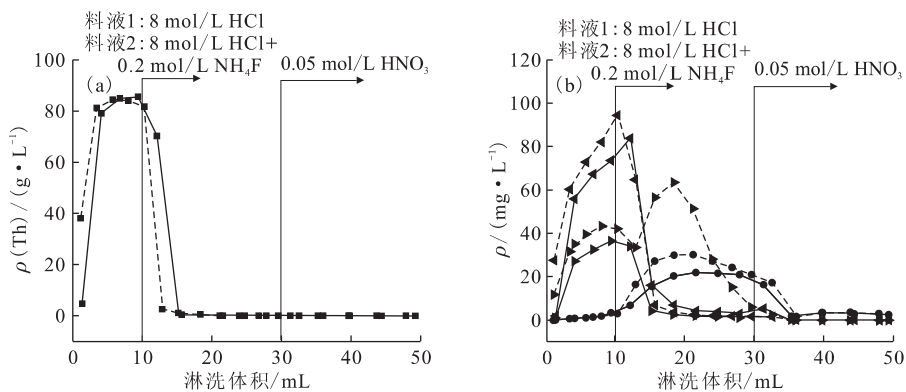
Table 2 Decontamination factor of FPs in U product

元素	去污因子	元素	去污因子
Ce	10 437	Nb	9 930
Eu	17 177	Sr	11 071
La	7 289	Cs	9 275
Y	7 796	Ru	6 930
Zr	9 508	Rh	9 085

注:淋洗条件为 30 mL 8 mol/L HCl 与 0.2 mol/L NH₄F 混合液+20 mL 8 mol/L HCl;元素的分析检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$;稀释倍数 50

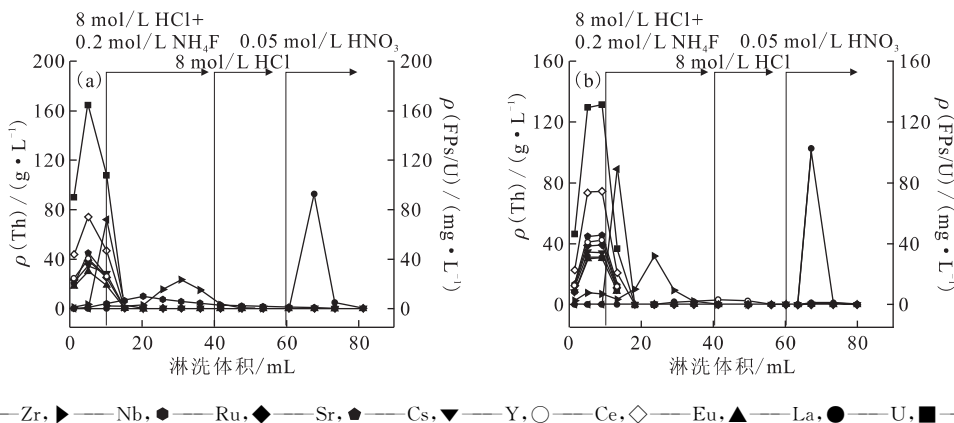
影响,针对 Th、Zr、Nb、Ru 四个元素进行了含 F⁻ 与不含 F⁻ HCl 介质淋洗的对比实验,结果示于图 4。由图 4 可知,添加 F⁻ 对 Nb 的淋洗有明显的促进作用,而对 Zr、Ru 和 Th 基本没有影响。

2.2.4 百克每升 Th 中分离微量 U 在考察钍、铀及裂变产物淋洗的基础上,对模拟辐照钍靶溶解液的淋洗情况进行了研究,其中将 Th 提至百克每升量级, U 约为 50 毫克每升量级, FPs 仍与 U 等量级,验证两种阴离子树脂 Dowex1x8 和 TEVA 色层分离提取 U 的情况,结果示于图 5。由图 5 可知,两种阴离子交换剂的分离淋洗曲线基本一致, U 回收率分别为 98.2% 和 90.0%, 产品中 FPs 均无法检出,按检出限计算,各裂变元素含量小于 0.05 $\mu\text{g/L}$, 产品 Th/U 质量浓度比分别为 8.4 和 3.3。经 Dowex1x8



料液 1—— $\rho_0(\text{Th})=85.7 \text{ g/L}$, $\rho_0(\text{Zr})=90.0 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Nb})=81.1 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Ru})=86.8 \text{ mg/L}$;
料液 2—— $\rho_0(\text{Th})=85.9 \text{ g/L}$, $\rho_0(\text{Zr})=101.9 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Nb})=84.9 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Ru})=87.9 \text{ mg/L}$; 实线是料液 1, 虚线是料液 2
■——Th, ◀——Zr, ▶——Nb, ●——Ru

图 4 Dowex1x8 mol/L HCl 中含与不含 F⁻ 对 Th(a)/Zr/Nb/Ru(b) 的淋洗曲线
Fig. 4 Elution of Th(a), Zr, Nb, and Ru(b) from Dowex1x8 resin with 8 mol/L HCl and 8 mol/L HCl containing 0.2 mol/L F⁻



◀——Zr, ▶——Nb, ●——Ru, ◆——Sr, ◆——Cs, ▼——Y, ○——Ce, ◇——Eu, ▲——La, ●——U, ■——Th
 $\rho_0(\text{Zr})=37.7 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Nb})=25.8 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Ru})=34.0 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Sr})=40.9 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Cs})=45.8 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Y})=36.4 \text{ mg/L}$,
 $\rho_0(\text{Ce})=42.7 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Eu})=74.7 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{La})=30.7 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{U})=55.0 \text{ mg/L}$, $\rho_0(\text{Th})=125.8 \text{ g/L}$

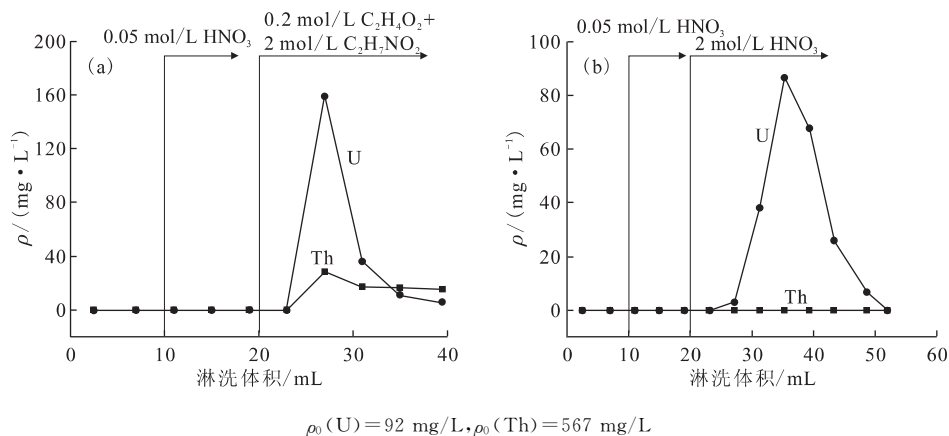
图 5 以 Dowex1x8(a) 和 TEVA(b) 作离子交换剂从百克每升 Th 及微量 FP's 中分离微量 U
Fig. 5 Separation of tracer amounts of U from large quantities of Th and tracer amounts of FP's with Dowex1x8(a) and TEVA(b) as exchanger

阴离子交换树脂一次分离, Th 的去污因子达 300, FP's 的去污因子大于 4.7×10^3 。表明该工艺条件可以从百克每升钍中分离出微量铀, 只因料液 Th 量很大, 铀产品中仍有等量级的钍存在, 需进一步纯化。

2.2.5 U 的纯化 钍铀混合溶液经阴离子交换树脂处理后, 得到的铀产品中还含有一定量的钍, 需进一步纯化, 因硝酸-阳离子交换树脂体系中, Th 的分配比大, 而 U 的分配比随酸度升高而降低^[16,20]。且阴离子交换柱铀产品液中酸为 0.05 mol/L HNO₃, 可以不用调节酸度直接过阳离子柱进行 Th、U 吸附, 再选择淋洗出 U 以达到

纯化目的。在此采用了乙酸-乙酸铵混合溶液和 2 mol/L HNO₃ 作 U 淋洗液进行实验。料液 Th/U 质量浓度比约为 6.2, 以 0.05 mol/L HNO₃ 为介质, 结果示于图 6。由图 6 可知, 尽管 2 mol/L HNO₃ 的淋洗峰稍宽, 但 U 产品中 Th 低于检出限, 且 U 回收率达 102%, 均优于乙酸-乙酸铵混合淋洗液的 Th/U 质量浓度比(0.4)和回收率(93%)。可知利用阳离子交换柱进一步纯化时, 用 2 mol/L HNO₃ 作淋洗液, U 产品 Th 的去污因子大于 3.7×10^6 。

综上, 用离子交换色谱分离法可以从大量 Th 及微量 FP's 中提取出微量 U, 先通过阴离子交换



$\rho_0(\text{U})=92 \text{ mg/L}, \rho_0(\text{Th})=567 \text{ mg/L}$
淋洗液: (a)——0.2 mol/L $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2+2 \text{ mol/L } \text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, (b)——2 mol/L HNO_3

图 6 Dowex50×8 阳离子交换树脂纯化 U

Fig. 6 Purification for U stripping from Dowex50×8

去除大量 Th 和 FPs, 得到 U 产品含量等量的 Th, 再经阳离子交换得到纯 U 产品。工艺路线图示于图 7。通过图 7 工艺条件的过柱分离后, U 产品的总收率大于 98%。

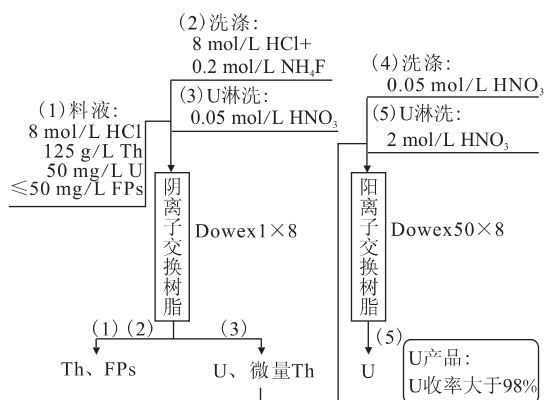


图 7 离子交换法分离大量 Th 及微量 FPs 中的微量 U 工艺路线

Fig. 7 Process route for the ion-exchange separation of tracer amounts of U from large quantities of Th and tracer amounts of FPs

3 结论

(1) HCl 溶解 ThO_2 和 U_3O_8 可在 0.5 h 内完成。溶解条件为浓 HCl、0.05 mol/L NaF、110~120 °C 搅拌。溶解液 Th 质量浓度为 150~200 g/L。

(2) 用离子交换法可以实现从百克每升量级钍及裂片产物中分离出微量铀。具体工艺条件为料液调至 8 mol/L HCl 介质, 大量 Th 和微量的 FPs 在 8 mol/L HCl-0.2 mol/L NH_4F 条件下直

接通过阴离子树脂 Dowex1×8 和 TEVA, 而 U 吸附于树脂上, 再用 0.05 mol/L HNO_3 淋洗回收 U。低浓度 HNO_3 淋洗回收 U 后, 直接过阳离子柱除去微量 Th, 再用 2 mol/L HNO_3 淋洗回收得到纯 U。U 收率大于 98%; 产品中 Th 及 FPs 的含量均小于 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

参考文献:

- [1] Govindan P, Palamalai A, Vijayan K S, et al. Purification of ^{233}U from thorium and iron in the reprocessing of irradiated thorium oxide rods[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2000, 246(2): 441-444.
- [2] Rainey R H, Meservey A B, Mansfield R G. Laboratory development of the THOREX process progress report; ORNL-2591[R]. USA: ORNL, 1958.
- [3] Hylton C D, Cowan C H, Turner M A, et al. Separation of ^{233}U in the ORNL pilot plant; ORNL-1425[R]. USA: 1952.
- [4] 包伯荣, 王荫淞, 陈洛卿, 等. 阴离子交换法从高通量堆辐照二氧化钍中分离铀[J]. 原子能科学技术, 1987, 21(1): 49-50.
- [5] 包伯荣, 陈洛娜, 李燕飞, 等. 从二氧化锰载体和辐照二氧化钍中制取纯 ^{233}U [J]. 核技术, 1990, 13(12): 749-750.
- [6] Overbolt D C. An ion-exchange process for ^{233}U isolation and purification; ORNL-1364[R]. USA: ORNL, 1952.
- [7] Parrott J R, Mc Duffee W T, Nicol R G, et al. The preparation of kilogram quantities of $^{233}\text{UO}_2$ for the light water breeder reactor demonstration program; ORNL/CF-79/279[R]. USA: ORNL, 1979.
- [8] Rastogi R K, Mahajan M A, Chaudhuri N K. Sepa-

- ration of thorium from uranium product at the tail end of thorium fuel reprocessing using macroporous cation-exchange resin[J]. *Sep Sci Technol*, 1997, 32(10): 1711-1723.
- [9] 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.
- [10] Chitnis R T, Rajappan K G, Kumar S V, et al. Cation exchange separation of uranium from thorium; BARC-1003[R]. Bombay, India; 1979.
- [11] Achuthan P V, Janardanan C, Vijayakumar N, et al. Studies on the separation of thorium and uranium on variously crosslinked Dowex 50W resin; BARC/1993/E/029[R]. Bombay, India; 1993.
- [12] Krivan V, Theimer K H, Lucic M. Determination of uranium, thorium, and 20 other elements in high-purity tungsten by radiochemical neutron activation analysis[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1998, 360: 527-534.
- [13] Alhassanieh O, Abdul-Hadi A, Ghafar M, et al. Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 1999, 51: 493-498.
- [14] Yokoyama T, Makishima A, Nakamura E. Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatic resins[J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 135-141.
- [15] Rožmarić M, Ivšić A G, Grahek Ž. Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection[J]. *Talanta*, 2009, 80: 352-362.
- [16] 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.
- [17] Kraus K A, Moore G E, Nelson F. Anion-exchange studies XX: Th(IV) and U(IV) in hydrochloric acid; separation of thorium, protactinium and uranium[J]. *J Am Chem Soc /Jacs*, 1956, 78(12): 2692-2695.
- [18] 董晓雨, 郑小北, 宋昱龙, 等. 四氟化铀和四氟化钍的高温水解[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(3): 181-185.
- [19] Kraus K A, Nelson F, Moore G E. Anion-exchange studies XVII: molybdenum(VI), tungsten(VI) and uranium(VI) in HCl and HCl-HF solutions[J]. *J Am Chem Soc /Jacs*, 1955, 77(15): 3972-3977.
- [20] Horwitz E P, McAlister D R. The recovery of trace thorium from large quantities of uranium[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27(4): 474-488.