

阳离子交换树脂分离-ICP-MS 法测定 核纯级二氧化钍中的痕量硼

丛海霞^{1,2}, 罗 艳², 崔荣荣², 刘玉侠², 赵中奇², 周 伟^{2,*}, 张 岚²

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

摘要: 二氧化钍作为钍基熔盐固态堆的主要燃料, 进堆前需严格控制中子吸收截面较大元素硼的含量。本工作针对核纯级二氧化钍中的痕量硼, 以阳离子交换树脂 Dowex 50W×8 为分离纯化材料, 以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)为测量手段, 建立了一种快速有效的分析方法。当二氧化钍称样量为 0.3 g 时, 硼的检出限为 0.016 μg/g, 测得某核纯级二氧化钍样品中的硼含量为 (0.111±0.007) μg/g, 精密度 6.2% (n=6), 加标 0.667 μg/g 硼的回收率为 91.4% (n=6)。该方法可有效将二氧化钍中的钍基体去除, 从而实现痕量硼的准确测量。

关键词: 二氧化钍; 硼; ICP-MS; 阳离子交换树脂

中图分类号: O658.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)04-0273-05

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016041

Determination of Boron at Trace Level in Nuclear Grade Thoria by ICP-MS After Separated by Cation Exchange Resin

CONG Hai-xia^{1,2}, LUO Yan², CUI Rong-rong², LIU Yu-xia²,
ZHAO Zhong-qi², ZHOU Wei^{2,*}, ZHANG Lan²

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

Abstract: In thoria, the main fuel of solid thorium molten salt reactor, the content of boron must be strictly controlled since it has high neutron absorption cross section. In this paper, a rapid method of trace boron measurement in nuclear grade thoria was developed by ICP-MS after the separation of thorium by cation exchange resin. When the mass of thoria is 0.3 g, the detection limit of the methodology is found to be 0.016 μg/g, boron in a nuclear grade thoria is found to be (0.111±0.007) μg/g, while the precision and recovery of the methodology are found to be 6.2% (n=6) and 91.4% (n=6). With this method, the trace boron can be determined accurately after separating thorium in thoria effectively.

Key words: thoria; boron; ICP-MS; cation exchange resin

收稿日期: 2016-04-21; 修订日期: 2016-07-23

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02030000)

作者简介: 丛海霞(1984—), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 无机化学专业, E-mail: conghaixia@sinap.ac.cn

* 通信联系人: 周 伟(1970—), 男, 上海人, 研究员, 无机化学专业, E-mail: zhouwei@sinap.ac.cn

钍基熔盐堆是第四代反应堆核能系统的六种候选堆型之一,其经济性高,安全性好,废物产生量小,并能防止核扩散^[1]。二氧化钍是钍基熔盐堆主要燃料的原料,必须达到核纯级,这是因为其中存在的杂质核素对中子的俘获易造成中子损耗^[2]。其中硼的热中子俘获截面很高,是核燃料和核产品中控制的主要元素之一^[3]。硼在核燃料中的含量极低,在分析前处理过程中极易挥发损失、环境本底高易污染,是核燃料中杂质元素分析难度较大的项目之一。

钍化合物中硼的测定目前报道较少,印度巴巴原子能研究中心^[4]采用 $\varphi=10\%$ 的2-乙基己烷-1,3-二醇将钍萃取分离后,用姜黄素络合硼分光光度计测定,检出限为 $0.15\ \mu\text{g/g}$ 。本工作采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定二氧化钍中的硼,若不分离钍直接测定硼,由于硼质量数较小,含量又极低($10^{-7}\ \text{g/g}$),而将受基体元素钍的空间电荷效应的显著影响。因此,本工作拟采用Dowex 50W \times 8阳离子交换树脂分离钍,再以ICP-MS测定硼。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Optima 8000型电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)、NexION 300D型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国PerkinElmer公司;离子交换柱,内径为9 mm,高度为80 mm,带活塞的聚丙烯柱;AL104型分析天平,精度0.1 mg,梅特

勒-托利多仪器有限公司。

除特殊注明外,所用硝酸、氢氟酸、盐酸等均为优级纯试剂,苏州晶瑞化学有限公司;硼、铯、钍标准溶液, $1\ 000\ \text{mg/L}$,均为质谱纯,美国百灵威公司;硫酸、甘露醇为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司;实验所用溶液均用 $0.5\ \text{mol/L}$ 硝酸配制;实验中使用的均为Millipore纯水系统的 $18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水,带除硼树脂柱;Dowex 50W \times 8阳离子交换树脂,粒径 $150\sim 297\ \mu\text{m}$,美国Fluka AG公司。

ICP-AES和ICP-MS主要工作参数列于表1和表2。

1.2 实验方法

1.2.1 离子交换柱的制备 将Dowex 50W \times 8阳离子交换树脂用水浸泡 $12\sim 24\ \text{h}$,湿法装柱(内径9 mm),下部有PP筛板,树脂床高80 mm,体积大约为5 mL。先用20 mL $1\ \text{mol/L}$ NaOH溶液洗,用水洗至中性,再用40 mL $1\ \text{mol/L}$ HCl溶液洗,最后用水洗至中性备用。分离前用至少20 mL $0.5\ \text{mol/L}$ 硝酸预平衡,分离后用 $2\ \text{mol/L}$ 硫酸解吸钍。

1.2.2 试样溶解 准确称量($0.300\ 0\pm 0.000\ 5$) g 二氧化钍样品于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1 mL $5\ \text{g/L}$ 甘露醇, $4\sim 5\ \text{mL}$ 浓硝酸,置于 $150\ ^\circ\text{C}$ 加热板上,加热至沸腾,加入 $4\sim 5$ 滴 $w=0.5\%$ HF溶液,至样品完全溶解,加热至近干,加入2 mL去离子水进一步赶酸,继续加热至近干,再加入2 mL去离子水,得试样溶液 A_1 ,待上柱分离。

表1 ICP-AES主要工作参数

Table 1 Operation parameters of ICP-AES

工作参数	设定值	工作参数	设定值
观测方式	轴向	等离子气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	15
RF功率/W	1 300	辅助气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.2
溶液提升量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.5	雾化气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.55
钍谱线/nm	401.913		

表2 ICP-MS主要工作参数

Table 2 Operation parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF功率/W	1 600	扫描方式	跳峰
脉冲电压/V	900	扫描次数	20
雾化气流速/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.04	重复次数	3
检测器	双检测器	积分时间/ms	1 000
工作模式	STD模式	硼质量数	11

1.2.3 钍与硼的分离 将试样溶液 A_1 移入平衡好的离子交换柱顶端,以 0.5~1.0 mL/min 流速过柱,用 0.5 mol/L 硝酸溶液分三次洗涤聚四氟乙烯烧杯及离子交换柱,并继续用 0.5 mol/L 硝酸溶液淋洗离子交换柱,弃去前 2 mL 淋出液,收集其后的 10 mL 淋出液于 15 mL 带刻度 PP 离心管中,得试样溶液 A_2 ,ICP-MS 检测硼浓度,ICP-AES 检测残留钍浓度。

1.2.4 空白溶液 在不加二氧化钍试样的情况下,重复 1.2.2 和 1.2.3 节步骤,得空白溶液 A_0 。

1.2.5 钍的洗脱 离子交换柱经使用后,用至少 70 mL 2 mol/L 硫酸洗脱钍,再用去离子水洗至中性。

2 结果与讨论

2.1 钍在 Dowex 50W×8 树脂上不同酸度下的静态吸附分配系数

为考察硝酸介质中钍在 Dowex 50W×8 树脂上的吸附行为,需测定钍在不同酸度(0.1、0.3、0.5、0.9、1.2、1.5、1.8、2.1、2.4、2.7、3.0 mol/L)下的吸附分配系数 K_d 值。在 15 mL PET 瓶中各加入 Dowex 干树脂 0.1 g,然后加入 10 mL 不同酸度的钍溶液(均为 20 mg/L),静置过夜(约 17 h),温度为 20 °C。用过滤器滤去树脂,用 ICP-AES 测量溶液中钍的浓度。计算其在不同酸度的 K_d 值:

$$K_d = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_e} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: K_d 为吸附分配系数, mL/g; ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附前、后液相中的金属离子质量浓度, mg/L; V 为液相体积, mL; m 为树脂质量, g。

图 1 为钍在 Dowex 50W×8 树脂上不同酸度下的静态吸附分配系数。由图 1 可看出,在 0.1~1.2 mol/L 硝酸条件下,Dowex 50W×8 树脂对钍的吸附分配系数较大,当酸浓度大于 1.2 mol/L 时,吸附分配系数急剧下降。实验时采用的硝酸酸度为 0.5 mol/L。

2.2 钍在 Dowex 50W×8 树脂柱上的动态吸附容量考察

称量 6.703 g 硝酸钍样品,溶解于 0.5 mol/L 硝酸中,稀释 1 万倍后用 ICP-AES 检测,测得溶液中钍的质量浓度为 28.5 g/L。考察了 Dowex 50W×8 树脂对钍的动态吸附容量。实验前先用 0.5 mol/L 硝酸平衡树脂柱,调整流速约为 0.5~

1.0 mL/min,待 0.5 mol/L 硝酸流到柱顶端时,开始慢慢加入 28.5 g/L 的钍溶液,总共加入 40 mL,每 2 mL 接收一个样品,稀释适当倍数后用 ICP-AES 检测其中的钍含量,结果示于图 2。由图 2 可看出,接收液到 18 mL 之前,未有钍淋洗出,到第 20 mL 时开始有极少量钍淋洗出,因此离子交换柱动态吸附容量为 $20 \times 28.5 = 570$ mg,此为 5 mL 湿树脂的吸附容量,换算到每 mL 湿树脂对钍的动态吸附容量为 114 mg。实验时称取二氧化钍质量 0.3 g。

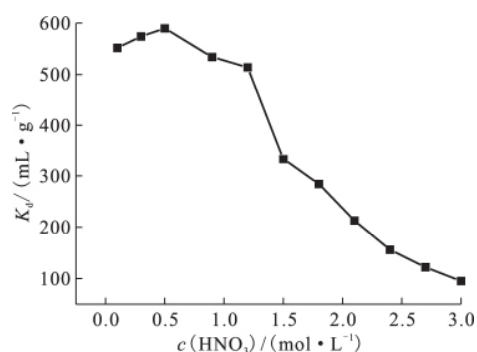


图 1 钍在 Dowex 50W×8 树脂上不同酸度下的静态吸附分配系数

Fig. 1 Distribution coefficients of thorium on the Dowex 50W×8 resin at different concentration of nitric acid

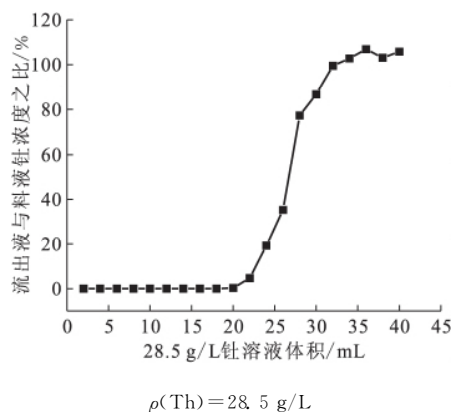


图 2 流出液中钍含量随上柱量的关系

Fig. 2 Relationship between the thorium content in effluent and the column volume

2.3 不同上柱体积硼的淋洗曲线考察

分别取 2 mL 和 5 mL 质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的硼标准溶液上柱,用 0.5 mol/L 硝酸溶液淋洗,每 2 mL 接收一个样品,结果示于图 3。由图 3 可看出,5 mL 硼标准溶液上样需 14 mL 硝酸溶液

才能淋洗完全,而 2 mL 硼标准溶液上样,仅需 10 mL 硝酸即可淋洗完全,硼回收率为 101.8%。由此说明,减少上样体积后可显著减少淋洗液体积,但上样体积太少导致溶液粘度较大,不利于离子交换柱的分离效率。因此选择样品上样量为 2 mL,用 0.5 mol/L 硝酸淋洗,弃去前 2 mL 淋出液,用 PP 离心管收集其后的 10 mL 淋出液。

2.4 样品前处理时硼挥发损失考察

由于 Dowex 50W×8 树脂在低酸度条件下对钷的吸附能力较强,因此上样时酸度不能太大,样品在赶酸时尽量赶尽,才能更好的控制酸度。据文献[5]报道,直接赶酸,硼损失较大,加入甘露醇可络合硼,减少硼的损失。为考察赶酸过程加或不加甘露醇对样品回收率的影响,对 200 ng 硼 150 °C 加热赶酸后定容至 10 mL,若硼未有损失,则理论硼质量浓度为 20 μg/L。表 3 列出了样品前处理过程中硼的损失情况。由表 3 可见,赶酸时不加甘露醇的样品,硼的回收率

为 15.5%~60.2%,硼损失严重。加了甘露醇的样品,硼回收率为 95.2%~100.4%,硼损失较小。故溶解赶酸时需要添加甘露醇以防止硼的挥发损失。

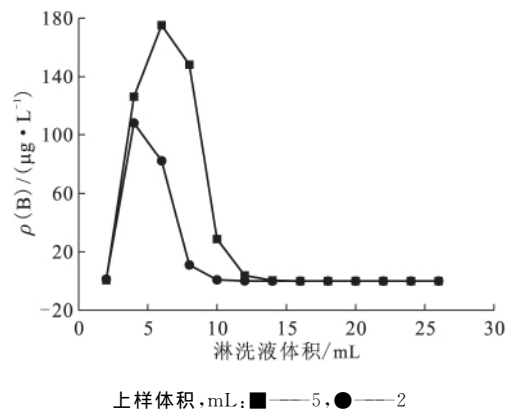


图 3 硼在 Dowex 50W×8 树脂柱上的淋洗曲线
Fig. 3 Elution curves of boron on the Dowex 50W×8 resin column

表 3 样品前处理硼损失情况

Table 3 Loss of boron on sample preparation

$\rho_{\text{add}}(\text{B})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	未加甘露醇		加 5 mg 甘露醇	
	$\rho(\text{B})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	$\rho(\text{B})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
0	0.365, 0.586	/	1.134, 1.115	/
20	5.148, 8.053	23.4, 37.9	20.183, 21.081	95.3, 99.8
	3.567, 11.956	15.5, 57.4	20.649, 20.167	97.6, 95.2
	12.52, 3.624	60.2, 15.7	20.678, 21.205	97.8, 100.4

2.5 样品赶酸方法的选择

样品溶解后,蒸发至近干,硝酸仍然会有少量残留,加入 2 mL 0.5 mol/L 的硝酸溶液上柱,残留酸度过大导致离子交换树脂出现上部树脂分层,经检测,溶液酸度为 2.3 mol/L,钷分配系数较小,导致钷直接流穿树脂柱,流出液中有大量钷存在无法测量硼的浓度。为将硝酸赶得更彻底,样品蒸发至干后,加入 2 mL 去离子水继续赶酸,减少硝酸的残留,再加入 2 mL 去离子水上柱分离钷,经检测,上柱溶液酸度为 1.06 mol/L, Dowex 50W×8 树脂对钷有较大的分配系数,用此方法赶酸得到硼的回收率为 97.0%。

2.6 钷的基体效应对硼测量的影响

钷基体在 ICP-MS 测量时,几乎对硼不产生质谱干扰,但是钷基体有可能会产生非质谱干扰,即基体抑制效应。用 Dowex 50W×8 树脂

分离钷和硼时,钷的去污因子虽然高达 10^5 ,但是经过树脂分离后,钷的浓度仍是硼浓度的 10~100 倍,实验中硼的质量浓度约为 10 μg/L,钷的质量浓度分别为 20、50、100、500、1 000、2 000、5 000、10 000 μg/L 时,钷对硼测量的影响列入表 4。由表 4 可知,测量的相对标准偏差在 5% ($n=3$) 以内。由此可知,少量钷基体的存在对硼测量几乎没有影响。

2.7 硼检出限测定

参考 EPA 标准的检出限实验方法,采用空白对照组的 3 倍标准偏差所对应的浓度为检出限,乘以稀释因子即为方法检出限。称取 0.3 g 二氧化钷至 10 mL,即稀释了 33.3 倍。采用 1.2 节实验方法,除了不加二氧化钷样品,得到 11 份试剂空白溶液中硼的平均值为 2.079 μg/L,标准偏差为 0.156 μg/L,换算为硼的方法检出限为 0.016 μg/g (以 ThO_2 计)。

表4 钍的基体效应对硼测量的影响(n=3)
Table 4 Matrix effect of thorium on the determination of boron (n=3)

$\rho(\text{Th}) : \rho(\text{B})$	$\rho(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_r/\%$	回收率/%
2 : 1	20	9.960	1.41	99.6
5 : 1	50	9.922	2.33	99.2
10 : 1	100	10.331	1.28	103.3
50 : 1	500	9.488	3.52	94.9
100 : 1	1 000	9.817	1.84	98.2
200 : 1	2 000	9.859	0.83	98.6
500 : 1	5 000	9.932	4.45	99.3
1 000 : 1	10 000	9.505	1.14	95.1

2.8 方法精密度和加标回收率

2.8.1 方法精密度 准确称量(0.300 0±0.000 5) g 二氧化钍样品,按照1.2节实验方法,得到结果列于表5。由表5可见,二氧化钍中硼的平均质量浓度为(0.111±0.007) $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差为6.2%(n=6);钍的去污因子达 $1.37 \times 10^5 \sim 4.25 \times 10^5$ 。

2.8.2 加标回收率 由于没有二氧化钍的标准物质,通过加标回收率来验证方法的准确度和可靠性。在0.3 g 二氧化钍样品中加入0.2 μg 硼,相当于加入量为0.667 $\mu\text{g/g}$ 。方法加标回收率列于表6。由表6可知,本方法加标回收率为91.4%(n=6)。

表5 二氧化钍样品中硼的分析结果
Table 5 Results of boron in thoria

元素	$w(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$w_{\text{平均}}(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$	溶液中残留钍浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10^{-5} 钍去污因子
B	0.115,0.116,0.116, 0.114,0.101,0.103	0.111	6.2	64,113,115, 62,192,85	4.12,2.33,2.29, 4.25,1.37,3.10

表6 加标回收率
Table 6 Recovery of adding amounts

元素	$w(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			回收率/%	回收率 平均值/%
	本底值	加标量	测定值		
B	0.111	0.667	0.721,0.730,0.717,0.729,0.712,0.715	91.5,92.9,90.8,92.6,90.1,90.5	91.4

3 结论

采用阳离子交换树脂Dowex 50W×8分离钍,ICP-MS测定核纯级二氧化钍中的痕量硼,回收率可达91.4%(n=6),检出限为0.016 $\mu\text{g/g}$,用ICP-MS法测得某核纯级二氧化钍样品中的硼含量为(0.111±0.007) $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差为6.2%(n=6)。本方法测硼的灵敏度高,精密度好,检出限低,可用于二氧化钍样品中痕量硼的分析。

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]. 北京:中国科学院院刊,2012,27(3): 366-374.

[2] 姚继军. ICP-MS分析铀中痕量硼方法研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2001.

[3] 孟宪厚,黄达峰,李铁球. 同位素稀释质谱法测定水和铀化合物中痕量硼[J]. 质谱学报,1987,8(1):53-56.

[4] Ramanjaneyulu P S, Pandey K L, Saxena M K, et al. Development of methodology for the determination of boron in ThO₂ employing spectrophotometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 302: 1231-1235.

[5] Gaillardet J, Lemarchand D, Gopel C, et al. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions[J]. Geostandards Newsletter, 2001, 25(1): 67-75.