

离子交换浓集- α 谱仪测定水中 U, Th 和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$

胡久生 李学成 肖向东

(中南地质勘探局301大队, 湖南, 衡阳)

研究了水中 10^{-8}ppm 级铀、钍在硫酸盐型 D 235 和氢型 D 033 大孔离子交换树脂上定量浓集的条件。被树脂吸附的铀和钍经洗脱后, 分别用恒电流电镀, 制备无自吸收 U, Th α 源, 进行 α 谱仪测量。方法用于测定水中 10^{-8}ppm 级 U 和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 时, 精密度在 $\pm 10\%$ 以内, Th 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 精密度在 $\pm 7\%$ 以内。

关键词 U, Th, 同位素比值, 离子交换, 电镀制源。

准确测定水中 U, Th 及其同位素比值, 对铀矿地质研究、核废物的处置和环境监测等均有重要意义。

目前国内铀矿地质系统多采用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作载体沉淀水中铀、钍, 继而用 TBP 或 P_{350} 将浓集的铀钍分离。据文献[1]报道, 国产 D 235 和 D 033 树脂对铀、钍有较高的分配系数, 并已成功地从 1~51 水样中定量浓集微克级铀和钍。

本工作用硫酸盐型 D 235 和氢型 D 033 树脂, 在低酸度下, 分别从 1~51 水样中定量吸附微克量铀和钍, 经洗脱后, 用恒电流电镀, 制备铀、钍 α 源, 在国产 FH 465 1024 道 α -谱仪上测量。从测得的地表水、矿区地下水、铀矿普查水的分析结果表明, D 235 和 D 033 对铀、钍的吸附率分别为 95.3% 和 94.5%, 对两核素电镀率均为 98%, 铀、钍全程回收率分别达 93.4% 和 92.6%。

一、实验部分

1. 仪器设备和试剂

(1) 仪器和设备 四路 α -谱仪成套装置(北京核仪器厂); 四路恒流源(自制); 四缸恒温水浴, 聚四氟乙烯电镀槽; $\phi 1$ 铂丝阳极; 不锈钢片: $\phi 25$, 用金相砂纸磨光, 放入 1:1 HNO_3 中浸泡 10 min, 水冲洗后备用; 离子交换柱尺寸为 $\phi 7.8 \times 100$, 树脂为 D 235 型(浙江余杭争光化工厂产), 40~60 目。水洗至无悬浮物, 用工业乙醇浸泡过夜, 水洗至无醇。用两倍于树脂体积的 1 mol/l H_2SO_4 浸渍树脂 2 h, 转成硫酸盐型, 水洗树脂至洗液 $\text{pH} \approx 2$, 备用。D 033 树脂, 预处理过程同 D 235, 然后用 4 mol/l HCl 转型。用后的交换柱, 用 10 倍于树脂体积的 4 mol/l HCl 转型, 再水洗至流出液达 $\text{pH} > 3$ 。

(2) 试剂 铀、钍标准液: 含量分别为 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ U 和 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Th; 铼电镀液: 将 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30 g NH_4Cl 和 40 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加 800 ml 水溶解, 后用 1 mol/l HCl 和

1 mol/l $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至 $\text{pH} \approx 6$, 加水稀释至 1 l 而成; 钇电镀液: 将 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30 g NH_4Cl 和 40 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加 800 ml 水溶解, 后用 1 mol/l HCl 和 1 mol/l $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至 $\text{pH} \approx 4$, 加水稀释至 1 l 而成。

2. 操作程序

(1) 离子交换浓集铀(VI)和钍 分述如下:

(i) 铀的浓集 取水样 1~5 l, 加 1:1 H_2SO_4 , 使水样 H_2SO_4 浓度为 0.005 mol/l。加 1 ml 30% H_2O_2 , 搅拌, 使可能以其它形式存在的铀均转化为可被树脂吸附的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{2-}$, 以 $1.5 \sim 2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过硫酸盐型 D 235 树脂层。用 25 ml 6 mol/l HCl 分 5 次进柱, 使树脂转成氯型并洗脱钍、钛、稀土、钪、锆、钒等。流出液收入烧杯中, 供浓集钍用。用 20 ml 水洗脱铀, 收入 50 ml 烧杯中, 蒸干。

(ii) 钍的浓集 于上述流出液中加入浓盐酸使酸度为 0.1 mol/l, 转化成可被氢型树脂吸附的 Th^{4+} 形式, 滴加 1% KMnO_4 至水样呈紫色, 煮沸 5 min, 搅拌并加 30% H_2O_2 至紫色褪去, 再煮沸 3 min, 冷却, 令水样以 $1.5 \sim 2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通过氢型 D 033 树脂。用 30 ml 4 mol/l HCl 分 6 次进柱淋洗, 以除去钛、铜、锆、稀土、钪、钒等, 用 10 ml 20% NH_4Cl 分 3 次进柱使树脂转成铵型, 用 20 ml 水洗去铵盐, 最后用 25 ml 8% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.2% 氨水分 5 次洗脱钍于 50 ml 烧杯中, 蒸干。

(2) 恒电流电镀制源 分述如下:

(i) 铀源的制备 干盛有含铀洗脱溶液的烧杯中, 加 10 ml 铀电镀液, 加热浸取, 转入电镀槽中。阳极为铂丝, 阴极为 $\phi 25$ 不锈钢片, 极距 8~10 mm。在 60°C 恒温水浴中电镀 40 min, 电流强度 1.5 A。断电前, 加 4 滴 1:1 氨水。取下镀片, 水洗烘干。

(ii) 钍源的制备 于盛有含钍洗脱溶液的烧杯中, 加 10 ml 钍电镀液, 加热浸取, 转入电镀槽中, 与制备铀源相同的条件制备钍源。

(3) α 能谱测量 分述如下:

(i) 换算系数 K 的确定 准确分取天然铀 0, 10, 25, 50, 75, 100 μg 和天然钍 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μg 。按上述程序进行离子交换浓集, 电镀制源, 测量 α 计数率, 绘制铀钍工作曲线, 如图 1 所示。镀层厚度控制在 0.1 mg/cm^2 内, 镀片质量以所测得的

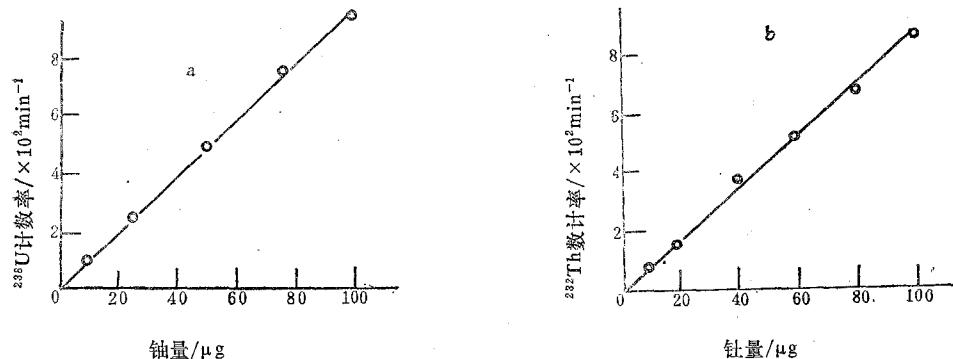


图 1 铀钍工作曲线
Fig. 1 Calibration curves for uranium and thorium
a—铀; b—钍。

α 谱线清晰、无堆积、不同核素分辨清楚为准，如图 2 所示。由于标准物质与待测样品同位素的平衡情况不同，各个不同的样品的平衡情况也不一样，故不宜用全区总计数求系数。本工作 ^{238}U 或 ^{232}Th 的取值范围为 30~50 道，用累积计数及累积含量求系数，计算公式如下：

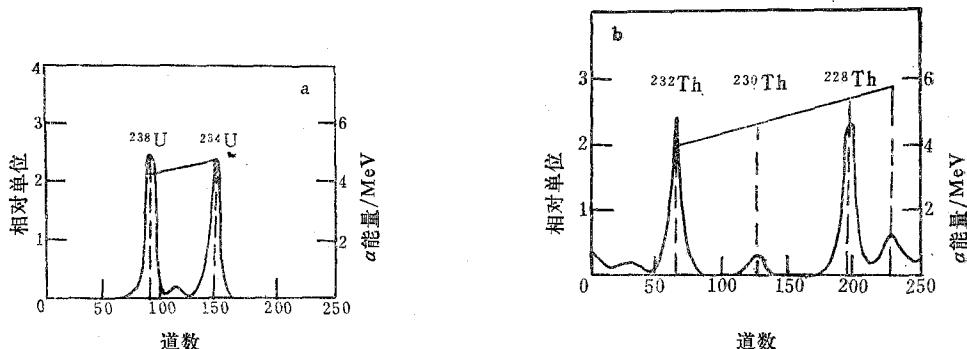


图 2 铀、钍源的 α 谱
Fig. 2 α -ray spectra of uranium and thorium
a—铀；b—钍。

$$K = \frac{\sum Q_i}{\sum N_i/t} \quad (\mu\text{g}/\text{s}^{-1})$$

式中 N_i —某一源片的特征峰计数； Q_i —某一源片的实际含量； t —测量时间。

用上式可分别求得铀和钍的换算系数 K_{U} 和 K_{Th} 。如果求得全程效率 (η)，则可直接用理论值⁽³⁾ $K_{\text{理}}$ 求换算系数 K ， $K = \frac{K_{\text{理}}}{\eta} \quad (\mu\text{g}/\text{s}^{-1})$

(ii) 测量和计算 测量时间视样品含量及要求精密度而定；通常铀的测量时间大于 2.8 h，钍大于 11.1 h。含量计算公式为：

$$\begin{aligned} Q_{\text{U}} &= K_{\text{U}} \cdot N / V \cdot t \quad (\mu\text{g}/\text{l}) \\ Q_{\text{Th}} &= K_{\text{Th}} \cdot N / V \cdot t \quad (\mu\text{g}/\text{l}) \end{aligned}$$

式中 V 为水样体积 (1)。

二、实验结果和讨论

1. 分配系数和铀钍的回收率

由文献[1]提供了离子交换在低酸度下浓集数升水中微克量铀钍的可行性。在稀盐酸介质中，氢型 D 033 树脂吸附 Th^{4+} 的选择性降低。在一般水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 为常量金属离子，但它们的分配系数低，在 0.1 mol/l HCl 中， Th^{4+} 的分配系数为 Ca^{2+} 的分配系数的 31 倍^[2]，故不会影响 Th^{4+} 的定量吸附。锆、稀土、钛、铜被吸附，除锆外，在洗脱钍之前用 4 mol/l HCl 均可将这些离子除去。 UO_2^{2+} 可被吸附，但本实验系铀、钍连续吸附，流入氢型树脂柱的水样中已不存在铀。消除铀对钍的干扰，较氢氧化铁共沉淀法更为优越。水样分析统计结果表明，铀、钍平均回收率各为 95.3% 和 94.5%。

2. 铀钍电镀条件的确定

(1) pH 值的影响 图 3 表明, 制备铀 α 源时电镀液的适宜 pH 值为 4~8, 本工作选用电镀液 pH 为 6。制备钍源时电镀液的适宜 pH 值为 3~5, 选用电镀液的 pH 为 4。

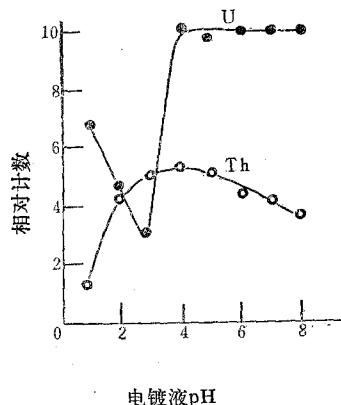


图 3 pH 值对电镀的影响

Fig. 3 Influence of pH value on electroplating

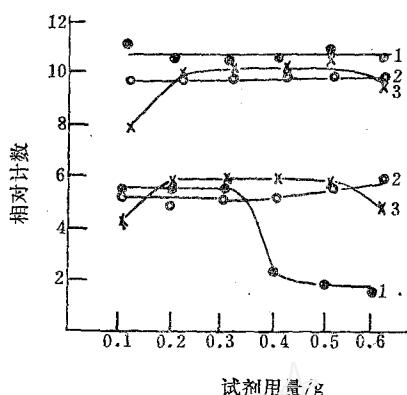


图 4 电镀液浓度的影响

Fig. 4 Influence of concentration of electrolytes on electrodeposition

1— $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 2— NH_4Cl ; 3— $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(2) 电镀液浓度的选择 如图 4 所示, 在 10 ml 电镀液中, 含 0.1~0.3 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0.1~0.6 g NH_4Cl , 0.2~0.5 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 可定量回收铀和钍。

(3) 电镀时间、电流强度、水浴温度的确定 图 5 表明, 电镀时间 30~80 min, 电流强度 1.25~2.0 A, 水浴温度 50~70°C, 为 U, Th 定量电镀条件。

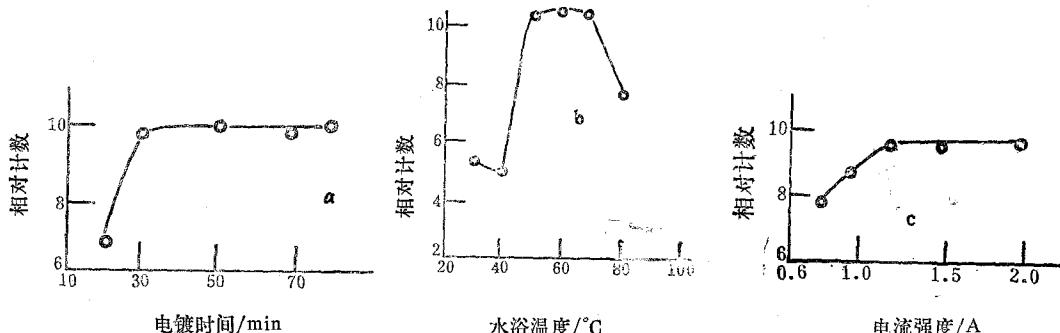


图 5 电镀条件的确定

Fig. 5 Influence of time, temperature and current strength on electrodeposition

按上述所选条件电镀制源, 测定电镀后的溶液中残余铀、钍量, 计算出铀、钍电镀回收率 98%。

3. 仪器工作条件的选择

利用 ^{241}Am - ^{239}Pu 工作源观测了偏压、放大器增益和范围改变对比值 (r)、峰位道址

(CH) 和特征峰计数和的影响, 确定仪器最佳工作条件, 通常线放增益选择在 8, 偏放增益放在 2 (图 6, 7)。利用线放细调和偏放阈值的改变来安排不同核素的特征峰道址, 以达到分离不同核素和包容需观测的核素的目的。

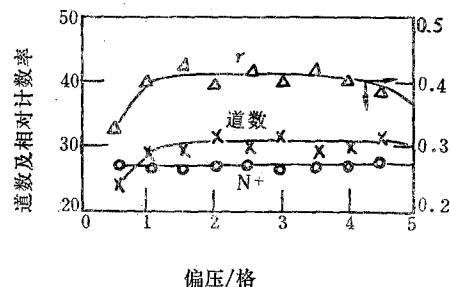


图 6 偏压与 r 、道址、 N^+ 关系
Fig. 6 The relation of bias voltage to r , CH and N^+

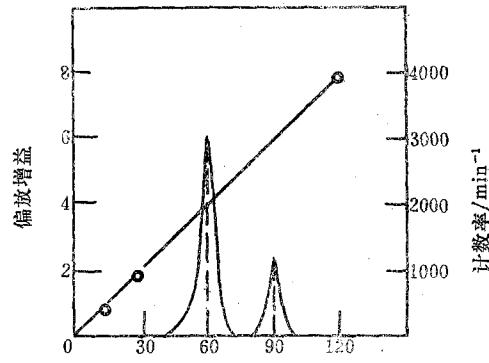


图 7 两峰道址差与偏放增益关系
Fig. 7 The relation of difference for two peak count address to bias amplifier gain

4. 仪器工作性能的检验

谱仪能量线性良好, 峰位道址的实测值与理论值的吻合(表 1)。四个探头的能量分辨率(E_F)均小于 1.0% (对 $^{241}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ 源)。各路计数差异小于 1% (表 2)。在 ^{238}U , ^{232}Th 特

表 1 分区测量时几种核素的道址

Table 1 The count-address of several kinds of nuclides in area measurement

核 素	^{232}Th	^{238}U	^{235}U	^{230}Th	^{234}U	^{210}Po	^{228}Th	^{224}Ra
能 量	3.998	4.185	4.391	4.668	4.750	5.305	5.401	5.674
*峰 位	71	90	109	135	142	194	203	227
**道 址	71	88	108	134	141	193	202	228

*—实测特征峰道址; 道能量—10.7keV/CH;

**—推算特征峰道址。

表 2 探头能量分辨率及底数

Table 2 The energy resolution power and background count of the detector-head

路 别	金硅面直径	能量分辨率 $*E_F/\%$	计数率* $/\text{min}^{-1}$	底 数(10000 s)			备 注
				0—250道	0—110道	0—180道	
I	$\phi 20$	0.75	6160	4	0	1	^{238}U 和 ^{232}Th 的特征峰在 50—100 CH 间
II	$\phi 20$	0.75	6219	3	0	1	
III	$\phi 20$	0.89	6153	6	0	1	
IV	$\phi 20$	0.72	6128	7	0	1	*Am/Pu 源

征区内，各路底数一般小于 0.003 min^{-1} 。计数率道址及比值的长期稳定性列于表 3。真空探头一次抽气 10 min 可连续工作 8 h 以上，谱仪未见明显漂移。仪器的探测效率主要取决于金硅面与源的直径以及两者之间的距离。本装置用 ^{241}Am 标准源测得的 2π 探测效率为 65%，用 $^{241}\text{Am}-^{239}\text{Pu}$ 源测得的 2π 探测效率为 65.5%。用 U_3O_8 制备 α 源测得 ^{238}U 的计数率与理论值比，得全程效率为 60.3%；用 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 制备 α 源测得 ^{232}Th 的计数率与理论值比全程效率为 60.9%。由此求得 ^{238}U 的全程回收率的平均值为 93.1%， ^{232}Th 的全程回收率的平均值为 93.7%。

表 3 计数率、道址及比值长期稳定性
Table 3 Long time stability of count-rate, count-address and specific ratio

项 目	观测次数 (n)	计 数 率 $/\text{min}^{-1}$	道 址	比 值 (r)
平 均 值	11	8071	179	0.41
相对标准差		± 0.95%	± 0.83%	± 2.6%

5. 共存离子的影响

观察了 20 种共存离子对制源测定的影响，结果列于表 4。由表 4 可见，所列出的大部分共存离子均不影响铀、钍源 α 谱的测定。但铀和钍互成正干扰， Fe^{3+} 对铀、钍均成负干扰， Ce^{3+} 和 Ti^{4+} 对钍的测定呈负干扰。这是因为这些金属离子在 U, Th 源上电解后，阻挡了 U, Th 的 α 放射性，同时共存元素的存在，源面光洁度变差而造成自吸收，也导致计数降低。但上述共存离子和干扰核素镭（加入量为 $200 \mu\text{g eU}$ ）按所拟定的操作程序经 D235 和 D033 分离后，均与铀钍完全分离，故仍可获得满意的结果。

表 4 共存离子的影响($\text{U}100\mu\text{g}, ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0.71; \text{Th}300\mu\text{g}, ^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}=0.23$)

Table 4 Influence of coexistent ion

共 存 离 子		测 得 铀/ μg		测 得 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		共 存 离 子		测 得 钍/ μg		测 得 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	
名 称	加 入 量 $/\mu\text{g}$	未 经 分 离	分 离	未 经 分 离	分 离	名 称	加 入 量 $/\mu\text{g}$	未 经 分 离	分 离	未 经 分 离	分 离
Al^{3+}	100	101.7		0.65		Al^{3+}	100	308.7		0.21	
Ce^{3+}	100	96.2		0.68		Ce^{3+}	100	260.4	292.4	0.22	0.23
Cu^{2+}	100	103.2		0.69		Cu^{2+}	100	298.5		0.24	
Fe^{3+}	10000	49.2	92.0	0.47	0.67	Fe^{3+}	10000	143.1	293.4		0.21
Mo^{6+}	100	94.3		0.69		Mo^{6+}	100	317.7		0.24	
Pb^{2+}	100	99.8		0.66		Pb^{2+}	100	312.3		0.20	
Th^{4+}	100		97.4		0.67	Ti^{4+}	100	230.4	288	0.23	0.23
Ti^{4+}	100	101.7		0.68		U^{6+}	100	489.3	309.3		0.29
V^{5+}	100	100.3		0.69		V^{4+}	100	387.0	303.9		0.24
Zr^{4+}	100	100.3		0.68		Zr^{4+}	100	289.8		0.21	

6. 方法精密度和对照分析

按本分析程序测得方法精密度列于表 5 和对照结果列于表 6。

本装置本底计数率 $N_b < 0.003 \text{ min}^{-1}$ ，探测效率 $\eta = 0.6$ ，若测量时间为 10^5 s ，以本底

表 5 方法精密度
Table 5 Accuracy of the method

组别项目	1		2		1				2			
	U/ $\times 10^{-3}$ ppm	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	U/ $\times 10^{-3}$ ppm	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Th/ $\times 10^{-3}$ ppm	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ $\times 10^{-3}$ ppm, eU	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$		Th/ $\times 10^{-3}$ ppm	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ $\times 10^{-3}$ ppm, eU	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	
	计数比	含量比	计数比	含量比	计数比	含量比	计数比	含量比	计数比	含量比	计数比	含量比
<i>n</i> 次 测得 结果	3.9	0.95	48.4	1.03	6.2	17.9	8.4	2.89	62.6	206.0	9.5	3.29
	4.0	1.19	45.2	0.95	6.2	18.0	8.3	2.90	64.4	195.9	8.8	3.04
	4.2	1.08	49.8	1.00	5.9	17.1	8.4	2.90	64.6	207.6	9.3	3.21
	3.7	1.03	43.5	1.01	6.5	18.1	8.0	2.78	63.9	197.1	8.9	3.08
	4.6	0.96	46.6	0.91	5.9	19.4	9.4	3.29	65.4	198.4	8.8	3.05
	3.9	0.91	47.7	0.94	5.3	16.4	9.0	3.09	64.4	195.1	8.7	3.03
平均值	4.03	1.02	4.69	0.97	6.0	17.8	8.58	2.98	64.2	200.0	9.0	3.12
标准偏差	0.33	0.10	2.27	0.047	0.41	1.01	0.52	0.184	0.86	5.40	0.32	0.108
精密度 /%	8.18	9.80	4.85	4.82	6.83	5.67	6.01	6.17	1.34	2.70	3.56	3.46

均方误差的三倍，按公式 $A_0 = 3\sqrt{N_b/\eta}$ 算，最低探测限为 3.7×10^{-4} Bq。定量确定限与测量时间及精密度要求有关，若测量精度以相对标准误差小于 20% 要求，则测量时间为 10^5 s 时，对 ^{238}U 而言，定量确定限为 0.1 μg ，对 ^{232}Th 而言，定量确定限为 0.3 μg 。

表 6 对照分析结果(51水)

Table 6 The results of comparison-analysis

水 样	U/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$			$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$			Th/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$			$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$		
	本法结果	某研究所 外检结果	相对误差 /%	本法结果	某研究所 外检结果	相对误差 /%	本法结果	某研究所 外检结果	绝对误差	本法结果	某研究所 外检结果	
坑道水	1.35	1.33	+3.77	1.12	1.06	+5.5	0.180	0.165	+0.015	0.37	0.29	
钻孔水	164.9	155	+6.19	1.02	0.99	+3.0	0.425	0.261	+0.164	5.31	4.60	
钻孔水	7.32	7.20	+1.65	0.80	0.78	+2.5	0.085	0.026	+0.059	0.66	1.13	
井水	5.14	5.20	-1.16	0.87	0.87	0	0.130	0.144	-0.014	0.57	0.65	
泉水	0.48	0.42	+13.33	1.14	1.07	+6.3	0.075	0.071	+0.004	0.44	0.37	
井水	11.88	11.80	+0.66	1.37	1.39	-1.4	0.045	0.030	+0.015	1.05	0.88	
泉水	10.37	10.20	+1.65	1.10	1.03	+6.6	0.100	0.074	+0.026	0.76	1.02	
地表水	6.20	5.20	+17.54	1.07	1.22	-13.1	0.074	0.065	+0.005	10.70	10.50	
井水	17.19	15.80	+8.43	1.12	1.15	-2.6	0.060	0.024	+0.036	1.60	25.40	
坑道水	35.23	34.00	+3.55	1.08	1.01	+6.7	0.095	0.045	+0.050	10.00	2.29	

本法用于水中痕量铀钍同位素分析，可获得稳定可靠的结果，能满足地质找矿、环境监测等的需要。

本工作得到中南地勘局高级工程师郭兴文和张世铎的支持，高级工程师吴铁民审阅了本文。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 吴铁民等，理化检验(化学分册)，22(6)，333(1986)。
- [2] 湖北省地质实验室，矿物岩石学分析，1972年，第927页。
- [3] 马崇智等编著，放射性同位素手册，北京，科学出版社，1979年。

(编辑部收到日期：1988年7月8日)

DETERMINATION OF URANIUM, THORIUM AND $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ IN WATER BY MEANS OF ION- EXCHANGE CONCENTRATION AND α -RAY SPECTROMETRY

HU JIUSHENG LIXUECHENG XIAO XIANGDON

(*Zhongnan geological Prospecting Bureau, Team 301, Hengyang, Hunan*)

ABSTRACT

The condition of quantitative adsorption of 10^{-3} ppm level U and Th in water by sulfate form D235 and hydrogen form DO33 macroporous ion-exchange resin is studied. The U and Th are adsorbed and then eluted with water and 8% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.2% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution respectively. Non self-adsorptive U, Th α -sources are prepared by constant current electrodeposition. The α activity of sources are determinated with α -ray spectrometer. The method is used to determine 10^{-3} ppm level U, Th and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in water with precision of $\pm 10\%$ and $\pm 7\%$ for U $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ respectively.

Key words U, Th, Isotope ratio, Ion-exchange, Electrodeposition make source.