

# 离子交换法分离铀中的微量钍

薛士瑾 胡怀忠

(原子能研究所, 北京)

关键词 离子交换, 铀, 钍。

矿石中常有铀钍伴生的情况, 因此在精炼的天然铀产品中常含有微量钍。这样制成的生产堆燃料元件辐照时, 铀-232 俘获中子而转变为镤-233, 这会使经后处理得到的铀钍产品中  $\gamma$  放射性过高。为此, 应对前处理中得到的精炼铀产品中的钍含量加以检验和控制。此外, Thorex 流程中的铀-233 液流和最终铀产品中也必定含有微量钍, 须进行检测。因此, 建立一个简便可靠的方法来分析大量铀中的微量钍, 就具有实际的意义。本文采用简便的离子交换法分离出大量铀中的微量钍, 然后以比色法进行测定。

在适当浓度的盐酸体系中, 铀可被阴离子交换树脂强烈吸附而与吸附性很弱的钍分离。但由于树脂吸附容量有限, 该法仅适用于大量钍中微量铀的定量分离。而在其它无机酸体系, 包括常用的硝酸体系中, 阴离子交换树脂对铀钍的分离因数还未大得足以实现两者的简单的分离。

在研究混合溶剂体系中的离子交换行为<sup>[1]</sup>时发现: 提高交换离子选择性的最好方法之一一是加入与水互溶的有机溶剂来影响外部相中络合物的形成。在硝酸-甲醇体系中, 随着甲醇百分含量的增大, 钍(IV)在阴离子交换树脂上的吸附性大大提高<sup>[2]</sup>, 而铀的吸附仍很弱。本文选用 80% 甲醇-1N 硝酸体系中的阴离子交换法进行铀钍分离。

为了分析天然铀元件中的钍含量和直接分析铀-233 中的钍含量, 本工作的目标是分离分析较纯的铀中不少于千分之一的钍。为满足比色测定精度的要求, 实验中以含 20 毫克铀、20 微克钍的试样作为分离对象。

## 实 验 部 分

### 1. 分配系数测定

采用上海有机所合成树脂, 代号 257×8, 为大孔聚苯乙烯型阴离子交换树脂。粒度 80—100 目, 原为  $\text{Cl}^-$  型, 使用前转化为  $\text{NO}_3^-$  型。平衡实验中称取每份树脂 0.200 g, 与 2.00 ml 溶液平衡 (U 浓度为 100.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; Th 浓度为 200.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )。溶液中酸度维持在 1N  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  含量可变; 振荡 24 小时后测分配系数  $K_d$ :

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{\text{溶液体积(ml)}}{\text{*干树脂重(g)}}$$

式中  $C_0$ ——平衡前溶液中离子浓度  $C$ ——平衡后溶液中离子浓度

### 2. 柱分离实验

树脂: 同上; 柱尺寸:  $\phi 3.8 \times 85$  (mm), 柱体积  $V_c = 1.0$  ml; 流速: 装柱时调节底部

\* 扣除称样中的水分而得干重。

玻璃毛层紧密度, 控制流速为 $\sim 1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ ; 淋洗液:  $40 V_0$  80%  $\text{CH}_3\text{OH}$ -1 N  $\text{HNO}_3$ ; 洗脱液:  $8 V_0$  0.1 N  $\text{HNO}_3$ 。

### 3. U、Th 分析<sup>[3]</sup>

(1) Th 比色 在 10 ml 容量瓶中调节酸度为 0.2 N  $\text{HNO}_3$ , 加入 1 ml 0.3% 钍试剂水溶液, 用 2 cm 比色杯测定 540 nm 处的消光值。

(2) U 比色 在 10 ml 容量瓶中加入 4 ml 经尿素处理的浓  $\text{HNO}_3$ , 待冷却后加入 0.1% 钍试剂 III 水溶液 0.3 ml, 用 1 cm 比色杯测定波长 650 nm 处的消光值。

## 结果和讨论

### 1. 分配系数

为简化操作, 选定在常温下进行分离。考虑温度对分配系数的影响, 选择能代表冬夏两季室温的温度—— $25^\circ\text{C}$ 和 $12^\circ\text{C}$ 。测定了在两种温度下 U、Th 在  $257 \times 8$  树脂和 17%  $\text{HNO}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  (浓度可变) 之间的分配系数, 以此作为两者分离的基础。

从测得的分配系数可知, 用 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$ -1 N  $\text{HNO}_3$  作为介质进行 U、Th 分离是合适的。在此条件下, 温度对分配系数相当高的 Th 吸附性影响不大, 而对吸附性弱的 U 影响较大。降低温度, U 的分配系数明显增大。 $25^\circ\text{C}$  时 U-Th 分离因子为 380,  $12^\circ\text{C}$  时为 250。由于在较低温度下不利于络合离子的扩散, 这更增加了 U-Th 分离的困难。本文着重研究  $12^\circ\text{C}$  时 U-Th 的分离。 $25^\circ\text{C}$  时 U 的分配系数约为  $12^\circ\text{C}$  时的一半, 可以预计, 为定量淋洗吸附在柱上的 U, 所用淋洗剂体积约可减半。

表 1 U 的分配系数 ( $C_0=100.0 \mu\text{gU/ml}$ )

$\text{CH}_3\text{OH}, \%$	0	20	40	60	80	90
$K_d (12^\circ\text{C})$	0.5	0.5	1.7	2.2	8.1	24.7
$K_d (25^\circ\text{C})$					4.6	8.4

表 2 Th 的分配系数 ( $C_0=100.0 \mu\text{gTh/ml}$ )

$\text{CH}_3\text{OH}, \%$	0	10	40	60	80	90
$K_d (12^\circ\text{C})$	0	5.5	27.8	315	2050	>6200
$K_d (25^\circ\text{C})$				72	1760	>3200

### 2. U 量对比色测定 Th 的影响

用移液管移取不同量的 U, 按 Th 的比色方法进行测定。测得之“Th”量即为 U 对测定 Th 的“贡献”即干扰。

由表 3 可知, 用比色法测定  $20 \mu\text{g}$  Th 样品时, 若 U 量不大于  $40 \mu\text{g}$  ( $\text{U}:\text{Th} \leq 2$ ), 对

Th的测定无影响。本实验采用U/Th=1000/1, 即20 μg Th样品中U量为20 mg。此时可先在柱上进行U-Th分离, 待分离后的Th中U量不超过20 μg时再行比色。

表3 U对比色测定Th的干扰(12°C)

加入U量, μg	10	20	40	60	80	100	400	600
测得“Th”量, μg 对测定20 μg Th 所引入的误差, %	0	0	0.03	1.3	2.6	3.8	6.9	11.8
	0	0	+1.5	+6.5	+13.0	+19.0	+34.5	+59.0

将1 ml含20 mg U的1N HNO<sub>3</sub>-80%CH<sub>3</sub>OH样品溶液通过交换柱。分别以20 V<sub>0</sub>、30 V<sub>0</sub>、40 V<sub>0</sub> 1N HNO<sub>3</sub>-80%甲醇溶液洗柱除U, 再用0.1N HNO<sub>3</sub>洗下柱上残存的U, 便是分析Th样品时造成干扰的U量。表4列出了12°C时的结果。

25°C下淋洗结果表明, 经20 V<sub>0</sub>淋洗, 留在柱上随后入Th解吸液中的U量不足10 μg。柱实验中, 12°C下用40 V<sub>0</sub> 1N HNO<sub>3</sub>-80% CH<sub>3</sub>OH淋洗, 25°C时用20 V<sub>0</sub>淋洗。

表4 淋洗液体积对U-Th分离的影响  
(12°C)

淋洗液体积, V <sub>0</sub>	20	30	40
残存U量, μg	540	63	15

表5 12°C时Th收率

加入Th量, μg	测得Th量, μg	收率, %
20.0	18.9	94.5
20.0	19.7	98.5
20.0	20.1	100.5
20.0	20.4	102.0

表6 25°C时Th收率

加入Th量, μg	测得Th量, μg	收率, %
20.0	19.9	99.5
20.0	19.1	95.5
20.0	21.4	107.0
20.0	18.3	90.2
20.0	21.2	106.0
20.0	19.5	97.5
20.0	20.0	100.0
20.0	20.6	103.0
20.0	19.6	98.0

### 3. Th的淋洗和收率

12°C时, 用40 V<sub>0</sub> 1N HNO<sub>3</sub>-80% CH<sub>3</sub>OH能满意地除去柱上的U。接着用8 V<sub>0</sub> 0.1N HNO<sub>3</sub>洗下柱上的Th并进行比色测定, 所得Th收率是满意的。这说明在吸附过程和U的淋洗过程中Th的损失极微。曾以第二份8 V<sub>0</sub> 0.1N HNO<sub>3</sub>洗柱, 该流出液中也未检出Th。说明8 V<sub>0</sub>的0.1N HNO<sub>3</sub>已能将Th完全洗下。

### 4. 合成样品中Th的测定

配制每毫升含20.0 μg Th、20 mg U的1N HNO<sub>3</sub>-80% CH<sub>3</sub>OH溶液。取1.0 ml, 在12°C下按前面确定的条件进行吸附、洗涤及洗脱。14次平行试验测得的洗脱流出液中的Th量为: 19.4、19.6、18.8、19.0、19.9、19.9、18.5、18.3、19.4、18.8、18.6、19.2、19.0、

及 19.7 (mg)。平均收率为  $(95.5 \pm 2.6) \%$ 。

### 5. 低浓样品的测定

如样品中 Th 浓度更低, 而 U-Th 比仍为 1000:1, 则可加大吸附进料量, 使柱上 Th 的累积量不小于 20  $\mu\text{g}$ 。用每 ml 含 Th 2  $\mu\text{g}$ , U 2 mg 的 1 N  $\text{HNO}_3$ -80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  合成料液, 每次进料 10 ml, 然后再按前述步骤进行淋洗分离, 所得结果列于表 7。

表 7 低浓样品测定结果 (12°C)

Th 总进料量, $\mu\text{g}$	测得 Th 量, $\mu\text{g}$	平均收率, %
20	21.0	$99.9 \pm 4$
	20.5	
	20.3	
	19.1	
	19.2	
	20.9	
	18.9	

表 8 未知样品测定结果 (12°C)

测得 Th 量, $\mu\text{g}$		平均值
21.3	23.8	$21.9 \pm 1.0$
21.3	21.3	
23.1	22.4	
23.1	21.4	
21.8	20.8	
21.2	23.1	
20.8		
20.8		

### 6. 未知样品中 Th 的测定结果

对 1 ml 含 U 20 mg 的样品中 Th 量 (未知) 按前述步骤进行 13 次平行测试, 结果见表 8。其精度符合本工作要求。

### 7. 结 论

1. 本方法适用于溶液中 U:Th 不大于 1000 时, 两者的分离和分析。
2. 本法可作为分析天然 U 元件中微量 Th ( $\sim 30$  ppm) 的予分离手段。
3. 样品中 Th 量为 20  $\mu\text{g}$ , U 量为 20 mg 时, 经本法分离后的柱流出液中所含的 U 量不影响 Th 的比色测定。分析 Th 的准确度和精密度都在比色测定所允许的范围之内。

### 8. 推荐的分析程序

(1) 柱准备 内径约 4 mm 的玻璃柱下端装填少量玻璃毛。向柱内装入  $\sim 1$  ml 80—100 目的 257 $\times$ 8 树脂 ( $\text{NO}_3^-$  型), 再通以 2—3 ml 1 N  $\text{HNO}_3$ -80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液。

(2) 调料及吸附 将样品溶液调为 1 N  $\text{HNO}_3$ -80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  体系即可进料。

(3) 洗涤 以 1 N  $\text{HNO}_3$ -80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液洗柱除 U。当温度为  $\sim 12^\circ\text{C}$  时, 用 40 ml 洗涤液; 温度  $\sim 25^\circ\text{C}$  时用 20 ml。

(4) 洗脱 用 8 ml 0.1 N  $\text{HNO}_3$  洗下柱上的 Th, 将洗脱液收集在 10 ml 容量瓶中。

(5) 比色 向容量瓶中加入 1 ml 0.3% 钍试剂溶液, 加水至刻度 (此时容量瓶中酸度为 0.15-0.2 N  $\text{HNO}_3$ ), 摇匀后进行比色测定。

### 参 考 文 献

- [1] Streolw, F. W., Ion exchange and solvent extraction, vol. 5, 1963, p 122

[2] Tere, F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 345 (1961).

[3] 上海原子核研究所, 辐照钍后处理工艺流程之十一——铀、钍酸及能谱的分析方法, 1973, 内部资料。

(编辑部收到日期: 1982年5月10日)

## 含浓缩铀废水中的 $\alpha$ 放射性监测

钱道勤 宋光湘 南淑含

关键词  $^{235}\text{U}$  废水,  $\alpha$  放射性, 监测, 回收率。

随着原子能事业的发展, 对浓缩铀的需求与日俱增。在生产、使用浓缩铀的过程中, 不可避免的要产生一些废水。如果不净化处理就排放, 必然会造成对水源、土壤等的污染。

$^{235}\text{U}$  是多种辐射体, 属于高毒性元素<sup>[1]</sup>。由于  $^{235}\text{U}$   $\alpha$  放射性强度较高<sup>[2]</sup>, 故通过监测  $\alpha$  放射性控制废水的排放是比较灵敏的一种方法。

### 一、方法原理

废水中  $\alpha$  放射性含量是多少不等的。目前测量放射性含量采用两种方法: 一是含量较少时, 用蒸发灰化法处理样品, 进行相对测量; 二是含量较大时, 采用直接测量法。

自样品源中放出的  $\alpha$  粒子, 射到金硅面垒型半导体探测器上, 穿过很薄的蒸金层 (阴极), 进入灵敏层 (PN 结), 与物质的束缚电子发生非弹性碰撞, 使物质电离。在灵敏层中产生的电子-空穴对数目是正比于入射粒子在这一区域所消耗的能量<sup>[3]</sup>。这些电子-空穴对被外加电场收集, 并在外电路中产生电荷  $Q$ , 此即探测器的输出信号, 信号经电荷灵敏放大器放大后, 由定标器记录。

### 二、仪器与设备

主要仪器与设备有: FJ-332 低本底  $\alpha$  测量仪, 613-A 电子交直流稳压器, 精密天平 (万分之一), 红外线快速干燥器, 20%  $^{235}\text{U}$  标准液, 不锈钢样品盘 ( $\phi$  20 mm), 马福炉, 电炉, 瓷蒸发皿 ( $\phi$  75 mm), 聚乙烯塑料桶等。

### 三、条件试验

1. 甄别阈的选择 由于每台仪器工作状态不尽相同, 且在长期使用中也有变化, 故应及时选择合适的阈值。在此阈值下, 计数率较高且本底较低。本试验中选定阈值为 7.2 伏 (见表 1)。

2. 仪器稳定性检验 为鉴定仪器的稳定性, 可用  $\chi^2$  检验法<sup>[4]</sup>。经 10 次测量, 每次 60 分钟, 平均本底计数率  $\bar{n}_b = 0.01$  cpm,  $\chi^2 \approx 2.4$ ; 又  $d_f = 9$ , 查  $\chi^2$  表,  $\chi_{0.05,9}^2 = 16.9$ 。  $\chi^2 < \chi_{0.05,9}^2$ , 故仪器性能稳定。

3. 样品盘随机抽样的本底变化 由以上看出, 仪器的本底是很低的。欲知本底是否随样品盘的不同而变化, 故各从 100 个干净的不锈钢盘和铝制盘中随机抽取 10 个, 每个