

# 深海锰结核中铀、钍分离 与测定新方法的研究

罗尚德 施文远 陈 真 黄奕普

(厦门大学海洋系)

## 摘 要

本文研究了铀和钍在 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 体系中的阴离子交换分离,提出了仅用一根离子交换柱就能从深海锰结核这种复杂体系中有效地分离出微量的放射化学纯的铀和钍的新方法。结果表明 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 体系阴离子交换分离铀和钍具有较高的选择性,而且体系的酸度下降或硝酸铵浓度提高均有利于铀或钍在树脂相的吸附。该分离方法可定量回收锰结核样品中的铀和钍,且流程简短、操作方便,特别适用于成批的海洋环境样品的分析。

关于环境样品中铀、钍分离与测定方法前人已作了许多研究,其中主要有溶剂萃取法,共沉淀法、离子交换法、萃淋树脂法等<sup>[1-3]</sup>。这些方法对某些样品有独特之处,但未必能普遍适用,特别是对于组成复杂、含铁量高的海洋样品,如深海锰结核、海洋沉积物等更是如此。而且普遍存在的缺点是分离效果较差且化学回收率较低。

在为测试国内铀系标准样而建立的离子交换分离铀、钍流程<sup>[3]</sup>的基础上,我们又考虑了一种只用一根离子交换柱,同时吸附铀和钍,而分步洗提的方法。据报道<sup>[1]</sup>在7mol/l的硝酸体系中,铀和钍在阴离子交换树脂相中分配系数达最大,其值分别为20和300。我们用国产强碱性阴离子交换树脂进行了试验,发现在该体系中,钍能被树脂定量吸附,而铀充其量只能部分被吸附。但在稀硝酸介质中,加入硝酸铵,则能使铀和钍同时吸附在树脂相中,而那些在纯硝酸体系中不被吸附的元素,如 $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Al(III)}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cr(III)}$ 、稀土、碱土、碱金属、磷酸盐等,在 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ 体系中亦不被吸附<sup>[1,2]</sup>,从而使铀、钍吸附的选择性显著提高,被吸附的钍和铀依次用8mol/l盐酸和0.1mol/l硝酸分别洗脱。这就是该法分离、纯化铀和钍的简单原理。

## 一、方 法

### (一) 主要仪器及化学试剂

$^{232}\text{U}\text{-}^{228}\text{Th}$ 平衡溶液,放射性比度为 $13.90 \pm 0.16$  dpm/g; 分析纯硝酸、盐酸、硝酸

铵、硝酸钍和硝酸铀酰。717型强碱性阴离子交换树脂(上海树脂厂生产,磨成65—160目)。离子交换柱:内径 $\phi$ 1.0cm,树脂床高12cm。加热铜管(内装40W电热丝)。由真空探测室、活性面积为 $\phi$ 30nm的金硅面垒型探测器、电荷灵敏前置放大器、主放大器,及1024道脉冲幅度分析器组成的 $\alpha$ 能谱仪,均系北京核仪器厂产品。谱仪放大倍数为5.9keV/道,分辨率为49.0 keV(相对于 $^{239}\text{Pu}$ 的5.1554MeV能峰而言)。

## (二) 锰结核样品的处理

根据文献<sup>[5]</sup>描述的方法选择合适的手术刀,从一定面积的锰结核表面上小心地刮取锰结核粉末。各层均为连续而均匀的薄层,其厚度视其 $^{230}\text{Th}$ 放射性比度而定。实际测定中由锰结核的平均密度(取 $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ )<sup>[5]</sup>、取样面积和刮取的粉末重量算出每一层的厚度,在这样的深度估算中误差约为 $\pm 20\%$ <sup>[5]</sup>。

将刮取的粉末样品20—300mg称重,并在 $110^\circ\text{C}$ 下烘至恒重,然后用 $7\text{mol}/\text{l HNO}_3$ — $8\text{mol}/\text{l HCl}$ 混合液(体积比为2:1)在电炉上温热消化1小时。离心,不溶残留物烘干后称重,并计算各层的残留物含量,而上清液中加入 $^{232}\text{U}$ — $^{228}\text{Th}$ 平衡溶液作产额示踪剂,温热蒸干,用5ml  $0.1\text{mol}/\text{l}$ 的硝酸溶解之,再加入固体硝酸铵至饱和,然后进行离子交换分离。

## (三) 铀、钍的化学分离程序

铀、钍化学分离与测定的全流程如图1所示。样品经处理后,转移到预先用30ml  $8\text{mol}/\text{l NH}_4\text{NO}_3$ — $0.1\text{mol}/\text{l HNO}_3$ 混合溶液处理过的 $\text{NO}_3^-$ 型阴离子交换柱上,并用该混合溶液淋洗至用 $\text{NH}_4\text{CNS}$ 溶液检验不出 $\text{Fe}^{3+}$ 离子为止。再用70ml  $8\text{mol}/\text{l HCl}$ 洗提钍,最后用50ml  $0.1\text{mol}/\text{l HNO}_3$ 洗提铀,流速均为 $0.5\text{ml}/\text{min}$ 。

将含铀和钍的流出液分别蒸干,含钍组分用1ml  $0.1\text{mol}/\text{l HNO}_3$ (pH:1—1.5)溶解,并转移到带磨口塞的离心管中;含铀组分用1ml  $0.001\text{mol}/\text{l HNO}_3$ (pH:3—3.5)溶解,并转移到另一带磨口塞的离心管中。然后各用 $0.25\text{mol}/\text{l TTA}$ /苯溶液1.5ml分两次萃取之,每次萃取需振摇5分钟,离心分相,吸出有机相,直接滴加到由铜管传热的不锈钢片上制

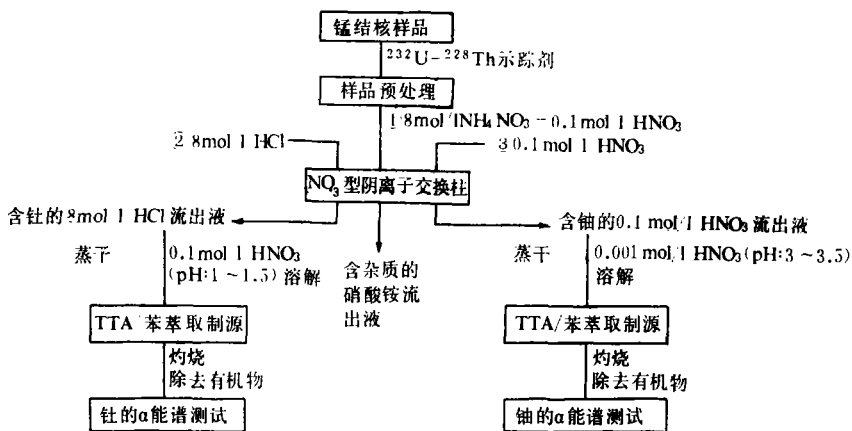


图1 铀、钍的化学分离程序

成 $\alpha$ 薄源,灼烧除去有机物,然后分别进行铀、钍的 $\alpha$ 能谱测量。

#### (四) 铀、钍同位素的 $\alpha$ 能谱测量<sup>(3)</sup>

采用 $\alpha$ 能谱仪进行铀、钍各 $\alpha$ 放射体的放射性强度的测定。

在测量过程中,探测器的本底是可变的,故每次测量样品前后各测一次本底,从平均值作为该次测量的本底值。由于 $^{224}\text{Ra}$   $\alpha$ 谱的低能峰落在 $^{228}\text{Th}$   $\alpha$ 谱的高能峰内,故必须从 $^{228}\text{Th}$ 总计数中扣除这部分 $^{224}\text{Ra}$ 的贡献, $^{224}\text{Ra}$ 对 $^{228}\text{Th}$ 计数的校正系数取5.5%<sup>(8)</sup>。此外, $^{223}\text{Ra}$ 落在 $^{224}\text{Ra}$ 峰位内的计数也应扣除。

锰结核中还含有 $^{228}\text{Th}$ ,示踪剂的 $^{228}\text{Th}$ 计数应考虑扣除这部分 $^{228}\text{Th}$ 计数。实验发现在不加 $^{232}\text{U}$ - $^{228}\text{Th}$ 示踪剂的情况下,锰结核中 $^{228}\text{Th}$ 与 $^{232}\text{Th}$ 计数几乎相等,所以可以近似地把 $^{232}\text{Th}$ 计数作为锰结核样品本身的 $^{228}\text{Th}$ 计数而直接扣除,得示踪剂中的 $^{228}\text{Th}$ 计数。

对于某些质量不太好的源,能峰的前沿拖尾较严重,对此,我们采用如下校正: $^{232}\text{U}$ 对 $^{234}\text{U}$ 计数的贡献为0.7%, $^{228}\text{Th}$ 对 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$ 对 $^{232}\text{Th}$ 以及 $^{224}\text{Ra}$ 对 $^{228}\text{Th}$ 计数的贡献均为0.6%,其它峰的影响予以忽略。

对于深海锰结核及沉积物,有人曾假定其中的 $^{231}\text{Pa}$ 与其子体 $^{227}\text{Ac}$ 和 $^{227}\text{Th}$ 处于放射性平衡,故测定 $^{227}\text{Th}$ 放射性可代表 $^{231}\text{Pa}$ 放射性<sup>(5)</sup>。按照Nozaki报道的方法<sup>(4)</sup>,由实测的 $^{215}\text{Po}$ 计数换算出离子交换时刻的 $^{227}\text{Th}$ 计数。

最后通过 $^{233}\text{U}$ - $^{228}\text{Th}$ 示踪剂进行回收率校正,分别得出铀、钍各 $\alpha$ 放射体的放射性强度。

## 二、结果和讨论

### (一) 硝酸铵的加入与分离方法的高度选择性

本文着重研究了硝酸及硝酸铵的浓度分别对铀和钍在树脂相吸附的影响,结果如表1-3所示,即在含有500 $\mu\text{g}$ 铀或钍的溶液中保持一定的硝酸浓度,改变硝酸铵浓度;或者保持一定的硝酸铵浓度,改变硝酸浓度,确定在不同条件下,铀或钍开始从交换柱上漏出的流出液体积(定为始漏点),流速均为0.5ml/min。

表1 硝酸铵浓度对树脂吸附铀或钍的影响\*

| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度<br>(mol/l) | 始 漏 点 (ml) |      |
|--|------------|------|
|  | 铀          | 钍    |
| 8                                      | >300       | >300 |
| 6                                      | 80         | 130  |
| 4                                      | <20        | <15  |

\* 介质均为0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$ 。

表2 硝酸浓度对树脂吸附铀的影响\*

| HNO <sub>3</sub> 浓度 (mol/l) | 1.0 | 0.5 | 0.2  | 0.1  |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|
| 始漏点 (ml)                    | 140 | 190 | >300 | >300 |

\* NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 浓度均保持为8mol/l

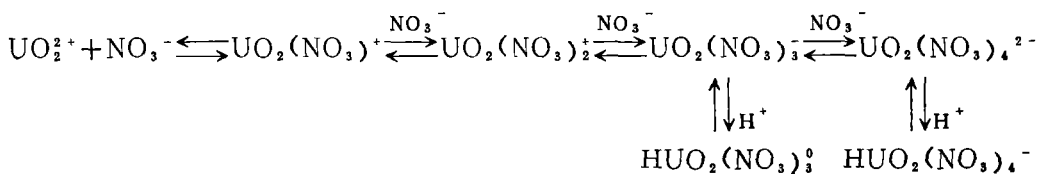
表3 硝酸浓度对树脂吸附钍的影响

| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 浓度 (mol/l) | 6   | 6   | 6    | 8    | 8    |
|--|-----|-----|------|------|------|
| HNO <sub>3</sub> 浓度 (mol/l)                | 0.5 | 0.1 | 2.0  | 1.0  | 0.1  |
| 始漏点 (ml)                                   | 100 | 130 | >300 | >300 | >300 |

表1的结果表明随着硝酸铵浓度增加，铀和钍在树脂相的吸附均加强。在0.1mol/l HNO<sub>3</sub> 介质中，当硝酸铵浓度为8mol/l时，流出液体积超过300ml，仍未发现有铀或钍漏出；当硝酸铵浓度小于6mol/l时，铀和钍的吸附均明显下降，当硝酸铵浓度降为4mol/l时，铀或钍几乎不能被树脂吸附。此外，还可以看出，在相同介质中，钍在树脂相的吸附比铀强。

表2、表3的结果表明，当硝酸铵浓度一定时，硝酸浓度的提高将会削弱铀和钍在树脂相的吸附，而且对铀的影响比对钍的影响要显著。对铀来说，在硝酸铵浓度为8mol/l时，硝酸浓度分别为0.1和0.2mol/l，其始漏点均大于300ml，该酸度下铀强烈地吸附在树脂相；但当硝酸浓度增至0.5或1.0mol/l时，其吸附程度均明显下降。对钍来说，在硝酸铵浓度为8mol/l时，硝酸浓度从0.1mol/l提高到2.0mol/l，其始漏点均大于300ml，几乎看不出酸度对钍的吸附有什么影响。只有当硝酸铵浓度降至6mol/l时，才能看出钍在树脂相的吸附随硝酸浓度的提高而减弱的趋势。

根据离子交换机理，铀的吸附关键取决于UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>或UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>络阴离子的活度。在溶液中存在如下平衡：



可见，有两个影响UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>或UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>络离子活度的因素，其一是NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子活度，提高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子活度，有利于UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>或UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>络离子形成，铀在树脂相的分配也随之增加；其二是H<sup>+</sup>离子活度，H<sup>+</sup>离子活度提高，不利于UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>或UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>络离子形成，因而使铀在树脂相的分配减少。因此，提高硝酸铵浓度和降低体系的酸度均有利于铀的吸附。但酸度太低时，不利于杂质铁等的除去。实际表明选择

0.1mol/l的硝酸浓度是合适的。另一方面,饱和硝酸铵最有利于铀的吸附,但是饱和溶液的浓度与温度有关(20℃时约12mol/l),温度下降时,可能会析出晶体,不利于柱分离操作。此外,太高的硝酸铵浓度势必造成不必要的浪费,而且实验表明在0.1mol/l HNO<sub>3</sub>浓度下,8mol/l NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>浓度足以保证铀完全吸附在树脂相而与杂质有效分离。

对于钍也存在类似的机理,只是 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>络合物相对于 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>或 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>络合物要稳定些<sup>[6]</sup>,钍在树脂相的分配比铀高一些。

## (二) 锰结核样品的铀、钍的α能谱

用本方法对中太平洋北部几个站位的深海锰结核样品进行了铀、钍的化学分离,并测定了它们的α能谱,结果主要用于测定锰结核的生长速率等(另文发表)。这里主要以M<sub>6</sub>站位的锰结核表层样品的铀、钍同位素的α能谱为例,说明该方法的适用性。

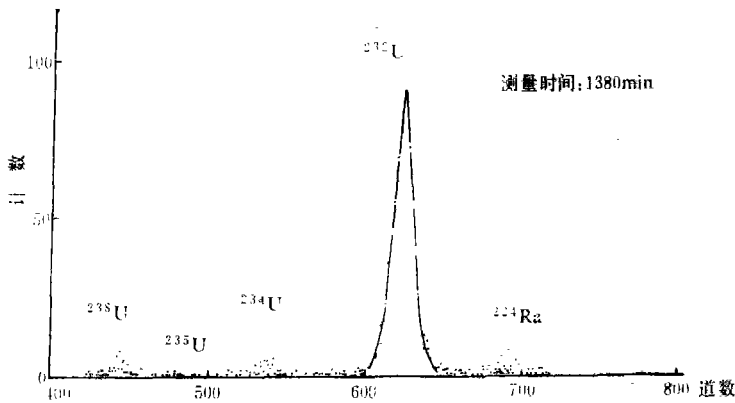


图2 M<sub>6</sub>深海锰结核表层样品的铀的α能谱

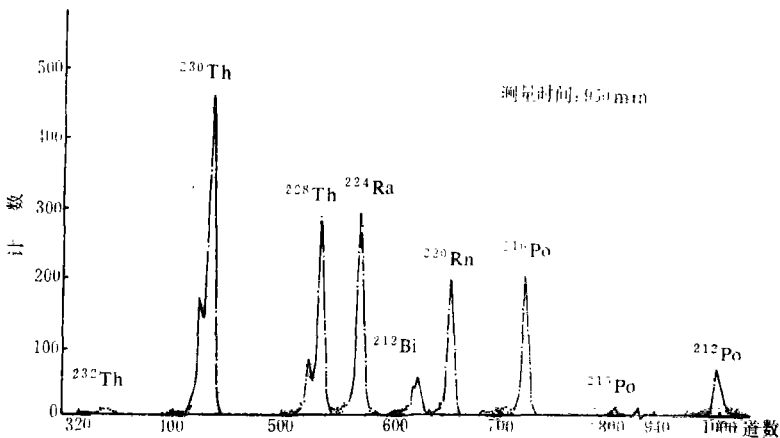


图3 M<sub>6</sub>深海锰结核表层样品的钍的α能谱

图2、图3分别给出了M<sub>0</sub>站位锰结核表层样品中铀、钍同位素的 $\alpha$ 能谱。由图2可知该样品中铀含量较低, 实测铀含量仅 $9.9 \pm 1.5$  ppm; 从谱上可看出铀的分离已达放射化学纯, 谱中的 $^{224}\text{Ra}$ 能峰是由探测器本底造成的(不同核素的探测器本底差别很大, $^{224}\text{Ra}$ 的本底最高)。而图3表明M<sub>0</sub>站位锰结核表层样品的过剩 $^{230}\text{Th}$ (以 $^{230}\text{Th}_x$ 表示)含量很高, 其 $^{230}\text{Th}_x$ 值为 $1067 \pm 29$  dpm/g, 且钍含量测定为 $99.8 \pm 10.3$  ppm, 说明锰结核富集钍。同时通过测定 $^{227}\text{Th}$ 放射性, 得出该样品的 $^{231}\text{Pa}_x$ 值(过剩 $^{231}\text{Pa}$ 含量)为 $49.8 \pm 2.9$  dpm/g, 这些数据说明该法对 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{231}\text{Pa}$ 放射年代学研究是适用的。图3表钍明的分离亦达到放射化学纯。总之, 这些谱图说明该分离方法对钍和铀均具有很高的选择性。

### (三) 高效率、高回收率是该法的显著特点

从效率和回收率看来, 该方法均优于前人提出的分离铀、钍的方法。因为流程短, 节省了时间, 尤其适用于成批样品的分析, 一个人可同时进行若干样品的离子交换分离。从制源技术来看, 也是既简便又省时的, 我们采用的TTA/苯萃取制源技术比电沉积制源技术要快好几倍, 而且装置简单, 实验条件易控制。从样品浸取, 化学分离、TTA/苯萃取制源到 $\alpha$ 能谱测量, 整个程序是比较合理的。

本实验采用标准加入法测定了深海锰结核样品从浸取到离子交换分离步骤为止的化学回收率, 其结果是铀的化学回收率为99.0%, 钍的化学回收率为100.0%, 这说明该分离方法可以定量回收锰结核(主要含铁和锰等)中微量的铀和钍。这对于低放射性水平的环境样品来说是至关重要的。而且回收率高亦是评价一种分离方法是否合理的重要指标。

## 三、结 语

该方法具有如下特点:

1. 方法的选择性高。仅用一根离子交换柱就能把深海锰结核样品这种复杂体系中的绝大多数杂质干净、利索地分离掉, 同时分离出放射化学纯的极微量的铀和钍, 这在目前还是少见的。实验表明, 在所试验的各种条件中,  $8\text{mol/l NH}_4\text{NO}_3$ - $0.1\text{mol/l HNO}_3$ 体系是化学分离的最佳条件。

2. 化学回收率高。该分离方法基本上可以定量回收锰结核样品中的铀和钍, 这对于低放射性水平的样品, 如地质、海洋等环境样品来说很有意义, 它将明显缩短测量时间, 提高数据精度。

3. 分离程序简短、操作简便。从样品浸取, 化学分离、TTA/苯萃取制源到 $\alpha$ 能谱测量, 整个程序均比较合理, 效率高, 特别适用于成批的样品分析。

## 参 考 文 献

- [1] Korkisch, J., *Modern methods for the separation of raser metal ions*, Pergamon Press, 1969.
- [2] 储亮侏编, 离子交换色谱在岩矿分析中的应用, 地质出版社, 1983.

- [ 3 ] 施文远、罗尚德、黄奕普, 碳酸盐地质样品中铀、钍的分离及年龄的测定, 厦门大学学报(自然科学版), 24 (1985), 474-481.
- [ 4 ] Nozaki, Y, Determination of thorium isotopes in seawater by moored  $MnO_2$ -fiber method, *J. Oceanogr. Soc. Jan.*, 39 (1983), 3: 129-135.
- [ 5 ] Krishnaswami, S. et al,  $^{10}Be$  and Th isotopes in manganese nodules and adjacent sediments, nodule-growth histories and nuclide behavior, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59 (1982), 217-237.
- [ 6 ] Sillen, L. G., *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Section I, Inorganic Ligands, London: The Chemical Society, 1964.