

· 研究简报 ·

海洋样品中铀、钍的阴离子交换分离与测定

罗尚德 陈真 施文远 黄奕普

(海洋学系)

关于铀、钍的分离与测定方法国内外已有不少报道^[1-7]，但分离流程一般都比较冗繁，且回收率低，对海洋样品尤其如此。本文在已建立的离子交换分离铀、钍流程^[8]的基础上，采用单柱法进行海洋样品中铀、钍的分离并用 α 能谱法测定铀、钍的同位素含量。化学分离与测定的全流程如图1。

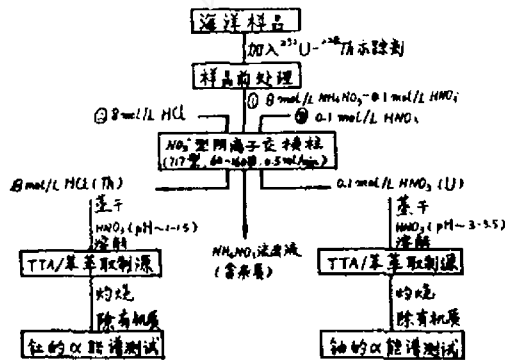


图1 铀、钍的化学分离程序
Fig.1 A chemical procedure for the separation of U and Th

取3—5g，加入 40ml 6M HCl，5ml 浓 HNO₃ 和 5ml H₂O₂ 的混合液，置热浸 2 h；样品③取 10g，以 6 M HCl 缓慢溶样；样品②取 20—300mg (取样量视其放射性比度而定)，以 7M HNO₃—8M HCl (体积比 2 : 1) 混合液热浸 1 h。

(3) 鲜牡蛎样品，清洗壳外附着物，剥离肉与壳，在 110℃ 下分别烘至恒重，研碎，各取 10g，软组织先炭化，再与壳一道于 450℃ 下灼烧 24h，冷却，用浓 HNO₃ 和 H₂O₂ 热消化 10h。

样品的浸取液，加入 ²³²U—²²⁸Th 平衡溶液和 50—100mg Fe³⁺ 溶液，以 Fe(OH)₃ 沉淀载带液中铀和钍。沉淀物均用 HNO₃ 溶解并调至 pH~1，加入固体 NH₄NO₃ 饱和之，即成样品溶液。

量。化学分离与测定的全流程如图 1。

一、样品的前处理

(1) 海水样品，取 10L 水样并用 0.45μm 滤膜过滤，加盐酸调至 pH~1，依次加入 100mg Fe³⁺ 和 ²³²U—²²⁸Th 平衡溶液，放置 24h、搅拌，加入浓氨水至 pH~8，产生 Fe(OH)₃ 沉淀载带海水中铀和钍。

(2) 海洋沉积物 ① 深海锰结核 ② 珊瑚骨骼③ 等固体样品，在 110℃ 下烘干至恒重，研碎，在 400℃ 下灼烧① 4h，③ 10h，② 不必灼烧除去有机物。样品①

取 3—5g，加入 40ml 6M HCl，5ml 浓 HNO₃ 和 5ml H₂O₂ 的混合液，置热浸 2 h；样品③取 10g，以 6 M HCl 缓慢溶样；样品②取 20—300mg (取样量视其放射性比度而定)，以 7M HNO₃—8M HCl (体积比 2 : 1) 混合液热浸 1 h。

(3) 鲜牡蛎样品，清洗壳外附着物，剥离肉与壳，在 110℃ 下分别烘至恒重，研碎，各取 10g，软组织先炭化，再与壳一道于 450℃ 下灼烧 24h，冷却，用浓 HNO₃ 和 H₂O₂ 热消化 10h。

样品的浸取液，加入 ²³²U—²²⁸Th 平衡溶液和 50—100mg Fe³⁺ 溶液，以 Fe(OH)₃ 沉淀载带液中铀和钍。沉淀物均用 HNO₃ 溶解并调至 pH~1，加入固体 NH₄NO₃ 饱和之，即成样品溶液。

二、过离子交换柱及后处理

阴离子交换柱(10×1.0cm, 717型强碱性阴离子交换树脂, 65-160目)用30ml 8M NH₄NO₃-0.1M HNO₃混合液处理, 转换成NO₃⁻型。样品液转移柱上, 用该混合液淋洗至流出液中无Fe³⁺。(见注记)洗除終了, 用70ml 8M HCl洗提钍, 再50ml 0.1M HNO₃洗提铀。流速均为0.5ml/min。

将含铀或钍的流出液分别蒸干。含钍组份用1ml 0.1M HNO₃(pH 1-1.5)溶解, 含铀组份用1ml 1mM HNO₃(pH 3-3.5)溶解, 分别转移到带磨口塞的离心管中, 各用0.25M TTA/苯溶液1.5ml分两次萃取, 每次振摇5min, 离心分相, 吸出有机相并直接滴加到热的不锈钢片上制成α薄源。将源灼烧除去有机物, 用α能谱仪分别测定铀和钍的同位素。谱仪放大倍数为每道5.9keV, 能量分辨率为49keV(对于²³⁹Pu的5.1554MeV能峰而言), 真空度为6×10⁻² Torr。

按文献^[8]报道的方法计算样品中铀、钍的同位素含量, 其中²²⁷Th放射性按照Nozaki报道的方法^[9]确定, 结果如表1。

表1 几种海洋样品的铀、钍含量及放射性比值
Table 1 U and Th contents, activity ratios in some oceanic samples

U, Th	1	2	3
U (μM)	(1.05 ± 0.02) × 10 ⁻²	4.33 ± 0.25	1.65 ± 0.19
Th (μM)	(1.72 ± 0.56) × 10 ⁻⁶	44.0 ± 2.5	22.0 ± 1.3
²³⁴ U/ ²³⁸ U	1.15 ± 0.03	1.09 ± 0.09	1.10 ± 0.18
²³⁰ Th/ ²³⁴ U	0.0060 ± 0.0018	1.64 ± 0.17	177.6 ± 20.0
²³⁰ Th/ ²³² Th	1.40 ± 0.63	0.55 ± 0.06	45.8 ± 2.6
²²⁷ Th/ ²³² Th	0.52 ± 0.31	0.026 ± 0.010	0.70 ± 0.06

U, Th	4	5	6	7
U (μM)	34.9 ± 5.5	11.3 ± 0.4	0.46 ± 0.08	0.85 ± 0.10
Th (μM)	381.5 ± 39.2	1.78 ± 0.15	0.80 ± 0.15	2.07 ± 0.17
²³⁴ U/ ²³⁸ U	1.16 ± 0.21	1.10 ± 0.03	1.22 ± 0.27	1.10 ± 0.18
²³⁰ Th/ ²³⁴ U	123.9 ± 15.7	0.030 ± 0.002	1.17 ± 0.22	1.12 ± 0.12
²³⁰ Th/ ²³² Th	44.5 ± 4.5	0.69 ± 0.09	2.60 ± 0.57	1.60 ± 0.18
²²⁷ Th/ ²³² Th	1.80 ± 0.22	0.032 ± 0.015	0.16 ± 0.08	0.056 ± 0.020

- 海水(Seawater), 2. 近岸沉积物(offshore sediment), 6. 牡蛎壳(shell of oyster)
- 牡蛎肉(soft tissue of oyster), 均取自厦门湾(collected from Xiamen Bay);
- 珊瑚(coral), 取自南中国海(collected from the south China Sea);
- 深海沉积物(deep-sea sediment), 4. 深海锰结核(deep-sea manganese nodule), 取自中太平洋北部(collected from the northern Mid-Pacific Ocean).

注记

(1) 淋洗液中, HNO_3 对 NH_4NO_3 浓度比影响铀、钍的分离。该项比为0.1/8(M/M)时, 铀、钍始漏点各 >300 ml; HNO_3 对 NH_4NO_3 浓度比为1/8、0.5/8、0.2/8时, 铀的始漏点相应为140、190 >300 ml, 而钍的始漏点均大于300 ml; HNO_3 对 NH_4NO_3 浓度比为0.1/6时, 铀、钍始漏点各为80、130 ml。由上所述, 本流程采用的 HNO_3 对 NH_4NO_3 浓度比, 能保证铀、钍同时定量吸附在树脂相而与杂质有效分离。

(2) 样品中如含 Fe^{3+} , 将严重干扰铀钍的分离。本方法的另一优点就在于能有效地排除 Fe^{3+} 的干扰。

(3) 经过回收率检验, 除牡蛎样因磷酸根含量较高, 钍回收低(76.0%)以外, 其余均达90%以上。且有、无载带步骤的海水样品化学回收率铀各为98.0%和97.5%, 钍各为95.7%和96.0%, 二者非常一致, 说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体载带海水中的铀钍是完全的。由此可见, 该流程不仅简便, 而且回收率高, 适用性广。

为了检验 α 能谱法测定铀、钍的准确度, 我们用 α 能谱法和分光光度法测定了沿岸海水的铀含量, 前者测定为 $(1.05 \pm 0.02) \times 10^{-2} \mu\text{M}$, 后者测定为 $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2} \mu\text{M}$, 二者在实验误差范围内, 并颇为一致。

参 考 文 献

- [1] Korkisch J, *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions* Pergamon Press (1969)
- [2] Goldberg E D Koide M, *Geochim. Cosmochim Acta* 26(1962) 417—450
- [3] 储亮侨, 离子交换色谱在岩矿分析中的应用 地质出版社 (1983)
- [4] Korkisch J, Steffan I, *Anal. Chim. Acta* 90(1971) 151
- [5] Rieman I W, Walton H F, *Ion Exchange in Analytical Chemistry* Oxford-New York Pergamon Press (1970)
- [6] Thomson J, *Anal. Chim. Acta* 142(1982) 259—268
- [7] 岑运骅等, 核化学与放射化学 6(1984) 46
- [8] 施文远 罗尚德 黄奕普, 厦门大学学报(自然科学版) 24(1985) 474—481
- [9] Nozaki Y, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* 39(1983) 129—135

Anion-exchange Separation and Determination of Uranium and Thorium in Oceanic Samples

Luo Shangde Chen Zhen Shi Wenyuan Huang Yipu
(Department of Oceanography)

Abstract

A simplified method has been developed to separate and estimate the activities of uranium and thorium isotopes in oceanic samples. Uranium and thorium can be simultaneously separated from the sample through an anion exchange column in $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ medium and separately estimated by means of alpha spectrometry. Seven samples including sea water, sediments, manganese nodule, coral and fresh oyster, were collected and practised with this method. It was demonstrated that the procedure is simple, efficient, and convenient for analysis of trace amounts of uranium and thorium.