

# 逆流色谱去除无机酸中痕量铀的研究

吴剑峰 金玉仁 周国庆 张利兴

(西北核技术研究所 西安 710024)

**摘要** 本文主要研究了以 0.25 mol/L 三辛基氧化膦 (TOPO) 的正庚烷溶液作固定相, 用高速逆流色谱 (HSCCC) 去除市售的几种硝酸和盐酸中的铀, 制备了铀含量极低的盐酸和硝酸。结果表明, 纯化后酸中铀的含量均小于 1 pg/mL, 与超纯水及采用等温蒸发和亚沸蒸馏制得超纯酸中铀的含量相当。

**关键词** 逆流色谱, 感应耦合等离子体质谱, 铀, 超纯酸

**中图分类号** O615.11

感应耦合等离子质谱 (ICP-MS) 分析痕量铀的灵敏度很高, 这主要归功于绝大部分物质在 ICP 中都能被全电离, 但全电离本身也带来了一些干扰, 如多原子离子干扰。在铀同位素的测量过程中, 只要进样介质中不含氯、硫和磷 (这容易实现), 溶液中与铀同位素质量数相同的多原子离子极少, 但铀在各类样品及试剂中普遍存在, 因而铀同位素 (主要为  $^{239}\text{Pu}$ ) 分析中, 必须考虑  $^{238}\text{U}^1\text{H}$  复合离子对  $^{239}\text{Pu}$  的干扰。 $^{238}\text{U}$  的存在会引起超痕量铀分析的拖尾现象。克服  $^{238}\text{U}$  干扰的途径主要有: ①通过实验手段, 如化学分离除去铀, 并对干扰进行校正; ②在尽可能洁净的实验室中进行化学分离制源工作; ③选用超纯试剂。

盐酸和硝酸是铀的分离和制源中最常用的试剂, 市售的高纯酸中的痕量铀, 足以干扰超痕量  $^{239}\text{Pu}$  (如  $10^{-15}\text{ g }^{239}\text{Pu}$ ) 的测量。 $^{238}\text{Pu}$  也是一个非常重要的铀同位素,  $^{238}\text{U}$  可对其形成同质异位素干扰, 只凭物理方法很难进行校正。化学分离由于试剂本身含有痕量铀, 难以制得铀含量满足要求的质谱测  $^{239}\text{Pu}$  的源。而通过改善实验环境, 采用含铀量极低的酸进行化学分离制源, 则有可能用质谱方法直接测量  $^{238}\text{Pu}$ 。

目前实验室用的超纯无机酸通常由等温扩散法和亚沸蒸馏法制得<sup>[1]</sup>。高速逆流色谱 (HSCCC) 不含固态担体, 且管路都是聚四氟乙烯等材料制成, 不存在固态担体及色谱柱材料对被分离样品的沾污问题。另一方面制备型的 CCC 允许有较大的进样量和流速, 这样 HSCCC 有可能用于高纯试剂的制备。本文主要讨论 HSCCC 制备高纯盐酸和硝酸的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

三辛基氧化膦 (TOPO), Serva 产品;  $\text{HCl}$ , 化学纯, 西安化学试剂厂;  $\text{HCl}$ , 优级纯, 西安化学试剂厂;  $\text{HCl}$ , 分析纯, 西安市长安区试剂厂;  $\text{HNO}_3$ , 分析纯, 西安市长安区试剂厂;  $\text{HNO}_3$ , 化学纯, 西安化学试剂厂;  $\text{HNO}_3$ , 优级纯, 西安市化学试剂厂;  $\text{HCl}$ , 工业级 (30%), 正庚烷, 分析纯, 天津试剂厂。超纯水 ( $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) 由 Millipore 纯水装置制备。

GS20 型高速逆流色谱仪, 北京新技术应用研究所生产。双聚焦感应耦合等离子体质谱计 (ELEMENT, Finnigan-MAT, 德国), 配有 Meihard 气动雾化器 (CETAC 公司, 美国)。

### 1.2 酸中铀含量测定

分别取 10 mL 优级纯、分析纯、化学纯的  $\text{HNO}_3$  和优级纯、分析纯、工业级的  $\text{HCl}$ , 在聚四氟乙烯烧杯中蒸至近干, 用超纯水转移至 10 mL 的塑料离心试管中, 加入 1 mL 200 ng/mL 铀 (Tm) 内标, 用超纯水定容至 10 mL; 同时取六个聚四氟乙烯烧杯, 加入 10 mL 超纯水, 蒸至近干, 用超纯水转移至 10 mL 塑料离心试管中, 并加入 1 mL 200 ng/mL Tm 内标, 用超纯水定容至 10 mL, 作为本底测量。制得的样品用 ICP-MS 测量其中铀的计数率。

### 1.3 等温扩散法制备高纯盐酸

在洗净的直径为 300 mm 的干燥器内, 加入 3000 mL 的优级纯盐酸, 瓷隔板上放置一个洗净的

聚四氟乙烯烧杯, 烧杯内加入 150 mL 超纯水, 如图 1 所示。盖好干燥器的盖子, 在室温下放置一周。

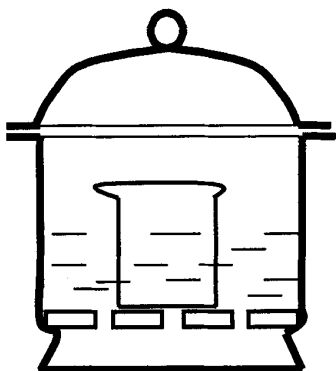


图 1 等温蒸发制备高纯酸装置图

Fig. 1 Preparation of high-purity acid by isothermal evaporation

## 1.4 HSCCC 纯化酸

### 1.4.1 固定相保留率测定

实验开始时泵入 30 mL 有机相作为固定相, 开启调速器, 设定转速, 待鼓体转动稳定后, 以一定流率泵入水相, 采用头至尾的液流方向, 待两相达到平衡后, 关闭调速器, 用超纯水推出管中的有机相, 其体积即为保留体积  $V_s$ , 柱体积  $V_c$  为 30.5 mL, 改变转速和流率, 分别测定在不同的转速和流率下的固定相保留率 ( $S_f$ )。

### 1.4.2 用 HSCCC 纯化酸

以 0.25 mol/L TOPO 的有机相溶剂溶液作为固定相, 设定转速和流动相流率, 分别用各纯度的 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ 、9 mol/L  $\text{HCl}$  作为流动相, 待两相达到平衡后, 开始收集酸流出液, 每隔 10 mL 收集一次, 取 10 mL 收集的酸流份在聚四氟乙烯烧杯中蒸至近干, 再用超纯水转移至 10 mL 的塑料离心试管中, 加入 1 mL 200 ng/mL 的 Tm 内标溶液, 用超纯水定容至 10 mL, 用 ICP-MS 测量其中铀的含量。

### 1.4.3 柱容量测定

配制 100 mL 0.01 mol/L TOPO 的有机相溶液, 用 300 mL 的 8 mol/L 优级纯  $\text{HNO}_3$  与之平衡过夜; 另外配制 25 mL 1000  $\mu\text{g/mL}$  铀的 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液作为样品液。首先在管中泵入 30 mL 有机相作为固定相, 设定转速为 1200 r/min, 待鼓体转动稳定后, 以流率为 1.0 mL/min 进样, 进样完毕后, 继续进平衡水相, 待两相达到平衡后, 开始收集流份, 每隔 1 mL 收集一次, 收集的流出液经超纯水稀释后, 用 ICP-MS 测量其中的铀含量。

## 2 铀的定量方法

由于纯化后酸中铀的计数率很低, 铀的定量方法采用修正的外标法: 配制含 1 ng/mL U 和 20 ng/mL Tm 的溶液一份, 用 ICP-MS 测量其中  $^{238}\text{U}$  与  $^{169}\text{Tm}$  的计数率, 计算铀和铟在 ICP-MS 中的计数率响应比  $R_1$ , 计算公式见式(1)。同时测量配制该溶液用的超纯水中这两个核素的计数率, 得计数率比  $R_2$ , 见式(2)。待测样品中加内标 Tm 至 20 ng/mL, 用 ICP-MS 测量其中  $^{238}\text{U}$  和  $^{169}\text{Tm}$  的计数, 并同时测定配制样品液用的超纯水中  $^{169}\text{Tm}$  的计数率, 根据式(3)计算样品液中铀的浓度。

$$R_1 = \frac{\frac{N_{\text{U(s)}}}{N_{\text{Tm(s)}}}}{\frac{1}{20}} \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{N_{\text{U(b)}}}{N_{\text{Tm(b)}}} \quad (2)$$

$$C_{\text{U}} = \frac{N_{\text{U}} - R_2 \times N_{\text{Tm}}}{N_{\text{Tm}} \times R_1 \times V} \times 20 \quad (3)$$

式中,  $N_{\text{U(s)}}$  为 1 ng/mL 铀溶液的  $^{238}\text{U}$  计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $N_{\text{Tm(s)}}$  为 20 ng/mL 铟溶液中  $^{169}\text{Tm}$  的计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $N_{\text{U(b)}}$  为超纯水本底中  $^{238}\text{U}$  计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $N_{\text{Tm(b)}}$  为超纯水本底中  $^{169}\text{Tm}$  的计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $N_{\text{U}}$  为酸溶液中  $^{238}\text{U}$  计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $N_{\text{Tm}}$  为酸溶液中  $^{169}\text{Tm}$  的计数率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $C_{\text{U}}$  为酸溶液中铀的浓度 (ng/mL);  $V$  为样品液体积 (mL)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 两相体系的选择

中性有机磷萃取剂在较宽的酸度范围内对铜系元素有较高的萃取分配比<sup>[2,3]</sup>, 氨基甲酰甲基氧化膦 (CMPO) 类萃取剂可以在很高的酸度范围内对铜系元素进行萃取, 并且在高酸条件下对铀有较高的分配比。Akiba<sup>[4]</sup>的研究结果表明, 辛基 (苯基) -N, N-二异丁基-氨基甲酰甲基氧化膦 ( $\text{O}\phi\text{CMPO}$ ) 在 (0.5—6 mol/L) 的酸度范围内都能有效地萃取三价铜系离子, 在  $\text{O}\phi\text{CMPO}$ -TBP-四氯乙烯/ $\text{HCl}$  体系中,  $\text{O}\phi\text{CMPO}$  对钍的萃取分配比也达到了  $10^3$ , 对铀的萃取分配比高达  $10^4$ 。但 CMPO 类萃取剂价格昂贵, 获取困难。

TOPO 在高酸条件下对高价铜系元素也有较强的萃取能力<sup>[5]</sup>, 有市售产品。研究结果表明<sup>[6]</sup>, 在

HCl/ TOPO (0.1mol/L) – 环己烷体系中, HCl 浓度对铀的分配比 ( $D_U$ ) 在一定的酸度范围内随 HCl 浓度的增加而增大, 酸浓度达 7 mol/L 后,  $D_U$  又随 HCl 浓度的增加而降低。当 HCl 的浓度为 9 mol/L 时, 铀的分配比达到了  $10^2$  以上; 在  $HNO_3$ /TOPO (0.1 mol/L) – 环己烷中, 分配比随酸度的变化情况与从 HCl 中萃取铀的情况相似, 只是硝酸介质中的分配比更大。硝酸浓度为 8 mol/L 时, 铀的分配比达到  $10^3$ 。

分别以氯仿、氯仿 – 甲醇、正庚烷作为固定相, 以 8 mol/L  $HNO_3$  和 9 mol/L HCl 作为流动相时, 测定不同转速和流率下几种体系固定相的保留率。结果如图 2 至图 7 所示。结果表明, 在一定的流率和转速范围内, 几种体系固定相的保留率均随转速的增加和流率的降低而升高。其中以氯仿作为固定相的两种体系的  $S_f$  偏低, 转速为 1200 r/min, 流率为 0.6 mL/min 时, 最大  $S_f$  达到 21 %。但加入一定量的 MeOH 后, 固定相的保留率有了较明显的改善。从保留率上看, 可以满足纯化酸实验的要求, 但实验中发现由于甲醇的加入, TOPO 在水相中的溶解度加大, 很可能影响纯化效果。正庚烷 –  $H_2O$  体系是 CCC 所常用的两相体系。研究结果表明<sup>[7]</sup>, 正庚烷和水的互溶性很小。以正庚烷作固定相, 分别以 8 mol/L  $HNO_3$ 、9 mol/L HCl 作为流动相, 在不同的 CCC 操作下,  $S_f$  的变化情况如图 6 和图 7 所示。结果表明, 转速为 1200 r/min, 流率 1.0 mL/min 下, 其  $S_f$  均在 70 % 以上。两种酸体系的  $S_f$  随转速变化的趋势有所不同, 在较低转速下, 两种体系  $S_f$  都有所降低, 但正庚烷-9 mol/L HCl 体系的  $S_f$  下降得更小些, 低于 400 r/min 时, 基本不保留固定相。从图 6 和图 7 可见, 两种体系的  $S_f$  随流动相流率的增加而降低, 低流率有利于保留固定相, 但需要更长的分离时间, 而且随着分离时间的增加, 会引起仪器

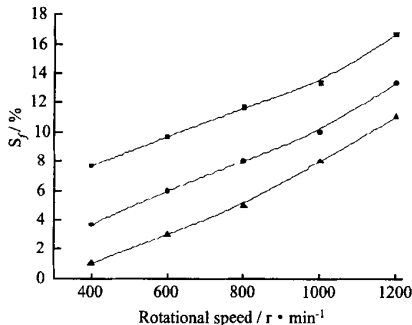


图 2  $CHCl_3$ -8mol/L  $HNO_3$  体系固定相保留率情况  
Fig. 2 The retention ratio of stationary phase of  $CHCl_3$ -8 mol/L  $HNO_3$   
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

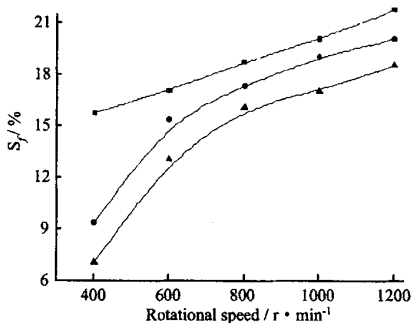


图 3  $CHCl_3$ -9 mol/L HCl 体系固定相保留率情况  
Fig. 3 The retention ratio of stationary phase of  $CHCl_3$ -9 mol/L HCl  
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

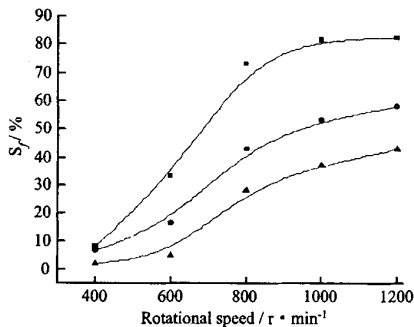


图 4  $CHCl_3$ -MeOH-8 mol/L  $HNO_3$  体系固定相保留率情况  
Fig. 4 The retention ratio of stationary phase of  $CHCl_3$ -MeOH-8 mol/L  $HNO_3$   
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

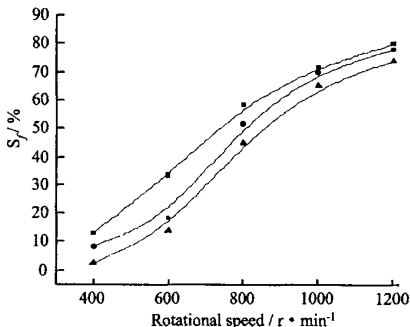


图 5  $CHCl_3$ -MeOH-9 mol/L HCl 体系固定相保留率情况  
Fig. 5 The retention ratio of stationary phase of  $CHCl_3$ -MeOH-9 mol/L HCl  
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

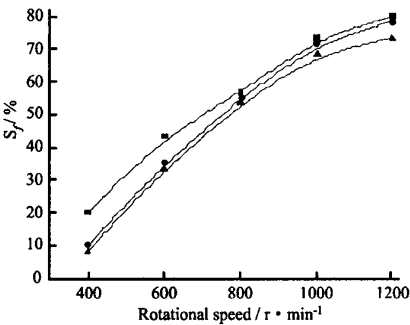


图 6 正庚烷- 8 mol/L HNO<sub>3</sub> 体系固定相保留率情况

Fig. 6 The retention ratio of stationary phase of Heptane-8 mol/L HNO<sub>3</sub>  
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

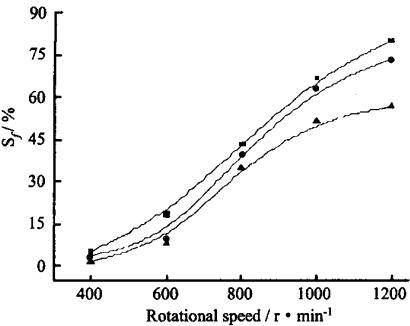


图 7 正庚烷- 9 mol/L HCl 体系固定相保留率情况

Fig. 7 The retention ratio of stationary phase of Heptane-9 mol/L HCl  
Flow rate: —■—0.6 mL/min —●—1.0 mL/min —▲—1.2 mL/min

发热和鼓体振动加剧，从而会导致固定相的进一步流失。因此实验中采用的流率一般为 1.0 mL/min。实验中发现，当固定相中加入 TOPO 后，保留

率会有所降低，例如当转速为 1200 r/min，流率为 1.0 mL/min，不加 TOPO，分别以 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 作流动相时，固定相的保留率分别为 78%和 73%；加入 TOPO 后，固定相的保留率分别为 73%和 68%，其原因是正庚烷中加入 TOPO 后，有机相粘度增加，两相比重差减小，从而引起固定相保留率的降低。

3.2 纯化前后酸中的铀含量

3.2.1 纯化前酸中的铀含量

用 ICP-MS 测得几种不同纯度初始硝酸、盐酸铀的计数率，根据式（1、2、3）分别计算出初始硝酸中铀的含量，结果如表 1 和表 2 所示。

由表 2 可见，几种不同纯度的硝酸和盐酸中铀的含量存在较大的差异，比较不同厂家生产的酸中的铀含量可知，试剂纯度高的酸中铀含量不一定比低纯度酸中铀含量低。

3.2.2 纯化后酸中的铀含量

研究了不同纯度的 HNO<sub>3</sub>（8 mol/L）、HCl（9 mol/L）溶液中铀的去除情况。几种市售的不同纯度 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 经 CCC 纯化后以及超纯水、自制高纯盐酸和经亚沸蒸馏制得的高纯盐酸中用 ICP-MS 测得的铀的计数率以及根据式(1、2、3)计算得到的铀含量分别见表 3 和表 4。

根据不同纯度的硝酸和盐酸纯化前后铀的含量，将表 4 中酸浓度换算到初始酸的浓度后，根据式（4）计算铀的去除率，结果见表 5。

$$\eta = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100\% \tag{4}$$

式中， $\eta$ 为酸中铀的去除率（%）； $C_o$ 为初始酸中铀的含量（ng/mL）； $C$ 为换算到初始酸浓度的纯化后酸中铀的含量（ng/mL）。

表 1 初始硝酸（15.2 mol/L）和初始盐酸（12.4 mol/L）中铀的计数率

Table 1 Count rates of uranium in nitric acid (15.2 mol/L) and hydrochloric acid (12.4 mol/L)

| No. | HNO <sub>3</sub> (GR) | HNO <sub>3</sub> (AR) | HNO <sub>3</sub> (CR) | HCl(GR)              | HCl(AR)              | HCl(CR)              | HCl(IR)              |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 1.11×10 <sup>3</sup>  | 1.54×10 <sup>4</sup>  | 8.66×10 <sup>2</sup>  | 9.67×10 <sup>2</sup> | 1.65×10 <sup>4</sup> | 9.92×10 <sup>2</sup> | 4.46×10 <sup>4</sup> |
| 2   | 1.21×10 <sup>3</sup>  | 1.82×10 <sup>4</sup>  | 9.76×10 <sup>2</sup>  | 9.74×10 <sup>2</sup> | 1.74×10 <sup>4</sup> | 1.13×10 <sup>3</sup> | 4.45×10 <sup>4</sup> |
| 3   | 1.24×10 <sup>3</sup>  | 1.72×10 <sup>4</sup>  | 1.07×10 <sup>3</sup>  | 8.10×10 <sup>2</sup> | 1.37×10 <sup>4</sup> | 6.97×10 <sup>2</sup> | 4.29×10 <sup>4</sup> |
| 4   | 1.12×10 <sup>3</sup>  | 1.86×10 <sup>4</sup>  | 9.36×10 <sup>2</sup>  | 9.67×10 <sup>2</sup> | 2.14×10 <sup>4</sup> | 7.37×10 <sup>2</sup> | 3.85×10 <sup>4</sup> |
| 5   | 1.17×10 <sup>3</sup>  | 1.78×10 <sup>4</sup>  | 6.63×10 <sup>2</sup>  | 7.39×10 <sup>2</sup> | 2.65×10 <sup>4</sup> | 7.52×10 <sup>2</sup> | 4.27×10 <sup>4</sup> |
| 6   | 1.11×10 <sup>3</sup>  | 1.74×10 <sup>4</sup>  | 8.66×10 <sup>2</sup>  | 5.67×10 <sup>2</sup> | 1.65×10 <sup>4</sup> | 9.92×10 <sup>2</sup> | 4.46×10 <sup>4</sup> |
| AVG | 1.16×10 <sup>3</sup>  | 1.74×10 <sup>4</sup>  | 8.96×10 <sup>2</sup>  | 8.37×10 <sup>2</sup> | 1.87×10 <sup>4</sup> | 8.83×10 <sup>2</sup> | 4.30×10 <sup>4</sup> |
| RSD | 4.82%                 | 6.43%                 | 15.33%                | 19.68%               | 24.49%               | 20.11%               | 5.48%                |

表 2 初始硝酸 ( 15.2 mol/L ) 和初始盐酸 ( 12.4 mol/L ) 中铀的含量

Table 2 Concentrations of uranium in nitric acid (15.2 mol/L) and hydrochloric acid (12.4 mol/L)

| 类别 Reagent            | 厂家 Manufacturer                          | 铀含量 U concentration/ ng·mL <sup>-1</sup> |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| HNO <sub>3</sub> (GR) | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.30×10 <sup>-3</sup>                    |
| HNO <sub>3</sub> (AR) | 西安长安试剂厂 Chang'an Reagent Factory (Xi'an) | 4.02×10 <sup>-2</sup>                    |
| HNO <sub>3</sub> (CR) | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 2.31×10 <sup>-3</sup>                    |
| HCl(GR)               | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.52×10 <sup>-3</sup>                    |
| HCl(AR)               | 西安长安试剂厂 Chang'an Reagent Factory (Xi'an) | 5.71×10 <sup>-2</sup>                    |
| HCl(CR)               | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.52×10 <sup>-3</sup>                    |
| HCl(IR)               | 西安化工厂 Xi'an Chemical Plant               | 1.02×10 <sup>-1</sup>                    |

表 3 纯化后各种酸中铀的计数率

Table 3 Count rates of uranium in acids purified by HSCCC

| No. | HNO <sub>3</sub><br>(GR) | HNO <sub>3</sub><br>(AR) | HNO <sub>3</sub><br>(CR) | HCl<br>(GR)          | HCl<br>(AR)          | HCl<br>(CR)          | HCl<br>(IR)          | HCl*<br>(Zl)         |
|-----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 5.93×10 <sup>1</sup>     | 8.33                     | 2.50×10 <sup>1</sup>     | 3.19×10 <sup>2</sup> | 3.15×10 <sup>2</sup> | 5.14×10 <sup>2</sup> | 1.07×10 <sup>2</sup> | 2.99×10 <sup>2</sup> |
| 2   | 2.69×10 <sup>1</sup>     | 6.25×10 <sup>1</sup>     | 4.17×10 <sup>1</sup>     | 2.74×10 <sup>2</sup> | 3.07×10 <sup>2</sup> | 3.96×10 <sup>2</sup> | 4.03×10 <sup>1</sup> | 2.45×10 <sup>2</sup> |
| 3   | 2.94×10 <sup>1</sup>     | 5.42×10 <sup>1</sup>     | 4.17×10 <sup>1</sup>     | 4.58×10 <sup>2</sup> | 2.88×10 <sup>2</sup> | 3.58×10 <sup>2</sup> | 2.04×10 <sup>2</sup> | 2.19×10 <sup>2</sup> |
| 4   | 1.20×10 <sup>2</sup>     | 5.00×10 <sup>1</sup>     | 5.42×10 <sup>1</sup>     | 3.94×10 <sup>2</sup> | 1.19×10 <sup>2</sup> | 3.42×10 <sup>2</sup> | 6.25×10 <sup>1</sup> | 2.24×10 <sup>2</sup> |
| 5   | 7.59×10 <sup>1</sup>     | 7.08×10 <sup>1</sup>     | 5.00×10 <sup>1</sup>     | 2.50×10 <sup>2</sup> | 1.99×10 <sup>2</sup> | 3.81×10 <sup>2</sup> | 1.57×10 <sup>2</sup> | 2.70×10 <sup>2</sup> |
| 6   | 4.63×10 <sup>1</sup>     | 5.97×10 <sup>1</sup>     | 2.64×10 <sup>1</sup>     | 2.26×10 <sup>2</sup> | 1.83×10 <sup>2</sup> | 3.56×10 <sup>2</sup> | 7.50×10 <sup>1</sup> | 1.91×10 <sup>2</sup> |
| AVG | 5.95×10 <sup>1</sup>     | 5.09×10 <sup>1</sup>     | 3.98×10 <sup>1</sup>     | 3.20×10 <sup>2</sup> | 2.35×10 <sup>2</sup> | 3.91×10 <sup>2</sup> | 1.08×10 <sup>2</sup> | 2.41×10 <sup>2</sup> |
| RSD | 5.83%                    | 4.33%                    | 3.01%                    | 2.81%                | 3.39%                | 1.61%                | 5.79%                | 1.60%                |

注：HCl\*(Zl)——等温蒸发法制得的高纯 HCl; High-purity HCl prepared by the isothermal vaporation.

表 4 纯化后硝酸 ( 8mol/L ) 和盐酸 ( 9mol/L ) 以及超纯水中铀的含量

Table 4 The concentration of uranium in the acid purified by HSCCC and high-purity water

| 类别 Reagent                             | 厂家 Manufacturer                          | 铀含量 U concentration/ ng·mL <sup>-1</sup> |
|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| HNO <sub>3</sub> (GR)                  | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.40×10 <sup>-4</sup>                    |
| HNO <sub>3</sub> (AR)                  | 西安长安试剂厂 Chang'an Reagent Factory (Xi'an) | 1.36×10 <sup>-4</sup>                    |
| HNO <sub>3</sub> (CR)                  | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.78×10 <sup>-4</sup>                    |
| HCl(GR)                                | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.38×10 <sup>-4</sup>                    |
| HCl(AR)                                | 西安长安试剂厂 Chang'an Reagent Factory (Xi'an) | 7.48×10 <sup>-4</sup>                    |
| HCl(CR)                                | 西安试剂厂 Xi'an Reagent Factory              | 1.52×10 <sup>-4</sup>                    |
| HCl(IR)                                | 西安化工厂 Xi'an Chemical Plant               | 3.87×10 <sup>-4</sup>                    |
| 超纯水 High-purity water                  | Millipore                                | 2.33×10 <sup>-4</sup>                    |
| 自制高纯盐酸 High-purity HCl made in our lab | -                                        | 3.49×10 <sup>-4</sup>                    |

表 5 几种酸中铀的去除率

Table 5 Removal ratio of the uranium in some acids

| 类别 Reagent            | 初始铀含量 Original U concentration/ ng·mL <sup>-1</sup> | 换算后纯化酸中铀含量 U concentration after purification/ng·mL <sup>-1</sup> | 去除率 Removal ratio/% |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|
| HNO <sub>3</sub> (GR) | 1.30×10 <sup>-3</sup>                               | 2.92×10 <sup>-4</sup>                                             | 78                  |
| HNO <sub>3</sub> (AR) | 4.02×10 <sup>-2</sup>                               | 2.83×10 <sup>-4</sup>                                             | 99                  |
| HNO <sub>3</sub> (CR) | 2.31×10 <sup>-3</sup>                               | 3.71×10 <sup>-4</sup>                                             | 84                  |
| HCl(GR)               | 1.52×10 <sup>-3</sup>                               | 2.04×10 <sup>-4</sup>                                             | 81                  |
| HCl(AR)               | 5.71×10 <sup>-2</sup>                               | 1.11×10 <sup>-4</sup>                                             | 97                  |
| HCl(CR)               | 1.52×10 <sup>-3</sup>                               | 5.50×10 <sup>-4</sup>                                             | 64                  |
| HCl(IR)               | 1.02×10 <sup>-1</sup>                               | 5.33×10 <sup>-4</sup>                                             | 99                  |

以上实验结果表明, 尽管不同纯度酸中铀的含量差异较大, 但通过 CCC 纯化后, 得到的酸中  $^{238}\text{U}$  的含量均小于  $1\text{ pg/mL}$ , 酸中铀的含量越高, 铀的去除效果越明显; 纯化后  $\text{HCl}$  中铀的含量与等温蒸发法制得的高纯盐酸、超纯水中铀的含量相当; 与等温蒸发法制备高纯  $\text{HCl}$  相比, 用 HSCCC 制备高纯  $\text{HCl}$  的速度快于前者, 且用 HSCCC 可以制备高纯的  $\text{HNO}_3$ , 而等温蒸发法更适用于高纯盐酸等挥发性酸的制备。纯化后  $\text{HNO}_3$  中铀的含量也与超纯水中铀的含量处于同一水平。

3.3 柱容量和最大纯化体积

通过穿透曲线可以给出柱容量。被纯化的酸中铀含量甚微, 实验中柱容量的测定用含  $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$  的铀溶液作为流动相。为减少分离时间, 固定相中 TOPO 的浓度降至  $0.01\text{ mol/L}$ 。实验中, CCC 的转速和流率分别为  $1200\text{ r/min}$  和  $1.0\text{ mL/min}$ 。实测的穿透曲线如图 8 所示。

由流出液中  $^{238}\text{U}$  浓度等于纯化后酸中的浓度时计算得实用的柱容量为  $3.62\text{ mg}$ 。由柱容量并根据式(5)计算纯度不同的酸的最大纯化体积结果见表 6。

$$V_{\max} = \frac{3.62}{C_0 \times \eta} \times 100\%$$

(5)

其中,  $V_{\max}$  为最大纯化酸体积 (L);  $C_0$  为初始酸中  $^{238}\text{U}$  的含量 ( $\text{mg/L}$ )。

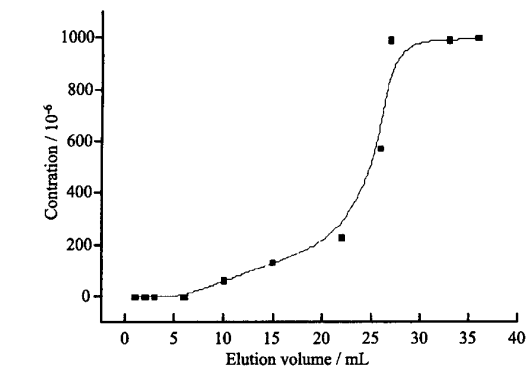


图 8 HSCCC 去除硝酸中铀的穿透曲线:  
有机相:  $0.01\text{ mol/L}$  TOPO-正庚烷;  
水相: 含  $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$  铀  $8\text{ mol/L}$  硝酸溶液, 转速:  $1200\text{ r/min}$ ,  
流率:  $1.0\text{ mL/min}$ ,  $S_f = 56.7\%$

Fig. 8 The penetration curve of U removal rate in acids by HSCCC.  
Organic phase:  $0.01\text{ mol/L}$  TOPO-Heptane, Aqueous phase:  $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$  uranium in  $8\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  solution, Rotational speed:  $1200\text{ r/min}$ , flow rate:  $1.0\text{ mL/min}$ ,  $S_f = 56.7\%$

由表 6 可以看出, 在实验的转速和流率下, 用  $0.01\text{ mol/L}$  TOPO 的正庚烷溶液作为固定相, 所用的 CCC 对几种纯度不同的酸最大可纯化体积都在  $10^4\text{ L}$  以上。

表 6 最大可纯化酸体积

Table 6 The maximal volume of the purified acids

| 类别 Reagent                | 纯化体积 Purified volume/L |
|---------------------------|------------------------|
| $\text{HNO}_3(\text{GR})$ | $4.62 \times 10^6$     |
| $\text{HNO}_3(\text{AR})$ | $1.49 \times 10^5$     |
| $\text{HNO}_3(\text{CR})$ | $2.60 \times 10^6$     |
| $\text{HCl}(\text{GR})$   | $3.95 \times 10^6$     |
| $\text{HCl}(\text{AR})$   | $1.05 \times 10^5$     |
| $\text{HCl}(\text{IR})$   | $5.88 \times 10^4$     |

3.4 用于质谱制源的适用性分析

含铀量极低的超纯酸应用于测钚同位素时的样品源制备。ICP-MS 测量超痕量钚时,  $^{238}\text{UH}^+$  对  $^{239}\text{Pu}$  的干扰系数约为  $10^{-5}[8]$ 。根据该干扰系数可以评估经 CCC 纯化后的酸中铀对  $^{239}\text{Pu}$  的干扰情况。纯化后酸中  $^{238}\text{U}$  的含量为  $10^{-4}\text{ ng/mL}$  水平, 设  $1\text{ mL}$  纯化后的  $\text{HNO}_3$  可以完成一个钚测量源的制备, 则其中  $^{238}\text{UH}^+$  对  $^{239}\text{Pu}$  测量带来的干扰为  $10^{-18}\text{ g}$ , 该干扰量是极少的, 小于高灵敏度质谱仪本身的检出限, 因此使用纯化后的酸可以进一步降低方法的检出限。

4 结论

正庚烷- $\text{H}_2\text{O}$  体系具有比较高的固定相保留率, 在一定转速和流率范围内, 其固定相保留率 ( $S_f$ ) 随 HSCCC 鼓体转速的增加和流动相流率的降低而增大。

不同纯度的硝酸和盐酸经 HSCCC 纯化后, 酸中铀的含量均小于  $1\text{ pg/mL}$ , 与超纯水及等温蒸发法、亚沸蒸馏制得的超纯酸中铀的含量相当; 对铀含量相对较大的几种酸该方法的去除效果更明显。以  $0.01\text{ mol/L}$  TOPO 的正庚烷溶液作为固定相, 固定相保留率为  $56.7\%$  时, 实测的柱容量为  $3.62\text{ mg}$ , 该柱容量理论上可满足  $10^4\text{ L}$  以上硝酸和盐酸的纯化要求。纯化后的酸达到了超痕量钚同位素的分析中质谱制源对酸纯度的要求。

参考文献

1 陈洪彬. 超纯试剂的纯化和制备. 上海: 科学技术出版

- 社, 1983. 53—57
- CHENG Hongbin, The preparation and purification of high-purity reagents. Shanghai Science and Technology Press. 1983. 53—57
- 2 Jerome S M, Smith D, Woods M J. Appl Radiat Isot, 1995, **46**(11): 1145—1148
- 3 沈朝洪, 包伯荣. 核化学与放射化学, 1993, **15**(4): 243—246
- SHEN Chaohong, BAO Borong. Nucl Radio Chim, 1993, **15**(4): 243—246
- 4 Hoshi H, Tsuyoshi A, Akiba K. Radioanal Nucl Chem, 2001, **249**(3): 547—549
- 5 汪家鼎. 溶剂萃取手册, 北京: 原子能出版社, 2001. 135
- WANG Jiading. The handbook of solution extraction. Beijing: Atomic Energy Press, 2001. 135
- 6 Malcolm H I, Baird C H. The handbook of solvent extraction, New York, Wiley, 1983. 37—45
- 7 Conway W D, Kosakowski R H, Carmeci P. Supr-ambient temperature countercurrent chromatography. Presented at Pittsburgh Conference, New Orleans, 1988, Feb
- 8 金玉仁, 章连众, 韩世钧. 化学学报, 2000, **58**(10): 1291—1298
- JIN Yuren, ZHANG Lianzhong, HAN Shijun. Acta Chim Sinia, 2000, **58** (10): 1291—1298

### Investigation on uranium removal from inorganic acid by high-speed countercurrent chromatography

WU Jianfeng JIN Yuren ZHOU Guoqing ZHANG Lixing

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract** The high-purity nitric acid and hydrochloric acid were prepared by high-speed countercurrent chromatography(HSCCC), using the 0.25 mol/L tri-octyl-phosphorous oxide in heptane as the stationary phase, and the normal nitric acid and hydrochloric acid were used as mobile phase. The results show that the uranium contained in the acid purified is reduced to lower than 1 pg/mL, which is close to the content of uranium in the high-purity water and the high-purity acid prepared by isothermal evaporation and sub-boil distillation.

**Key words** HSCCC, ICP-MS, Uranium, High-purity acid

CLC O615.11