

LA-ICP-MS 测定单颗粒 氨基膦酸螯合树脂中的铀分布

王娅楠, 郭冬发*, 刘瑞萍, 李伯平, 李黎, 谢胜凯, 何升, 武勇, 周良慧

核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要: 以利用氨基膦酸螯合树脂从湿法磷酸(WPA)中回收铀为研究背景, 对单颗粒氨基膦酸螯合树脂中铀分布进行研究, 得到以下结论: 确定激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)最佳的激光频率为6 Hz、束斑直径为44 μm 、能量密度为6 J/cm^2 。选择吸附饱和的树脂和洗脱完全的树脂分别作为吸附和淋洗过程的外标, 对其进行均匀性测试, 吸附饱和树脂中铀含量的相对标准偏差为3.87% ($n=9$), 洗脱完全树脂中铀含量的相对标准偏差为3.52% ($n=9$), 均一性良好。利用LA-ICP-MS对氨基膦酸螯合树脂中的铀进行原位微区分析, 结果表明: 铀在树脂上的吸附过程是由外向内逐渐完成, 淋洗过程是由外向内逐渐完成, 树脂内外铀浓度逐渐均匀统一, 最终达到吸附饱和和淋洗完全。

关键词: WPA; 氨基膦酸螯合树脂; LA-ICP-MS; 铀分布

中图分类号: O657.63; TL212.5 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2023)04-0323-09

doi: 10.7538/hhx.2023.YX.2022083

Determination of Uranium Distribution in Amino Phosphonic Acid Chelating Resin by LA-ICP-MS

WANG Ya-nan, GUO Dong-fa*, LIU Rui-ping, LI Bo-ping, LI Li,
XIE Sheng-kai, HE Sheng, WU Yong, ZHOU Liang-hui

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: In this paper, based on the research background of recovering uranium from wet-process phosphoric acid(WPA) by amino phosphonate acid chelating resin, the distribution of uranium in single particle amino phosphonate chelating resin was studied. The results show that the optimal laser frequency of LA-ICP-MS is determined to be 6 Hz, the beam spot diameter is 44 μm , and the energy density is 6 J/cm^2 . The resin with saturated adsorption and the resin with complete elution were selected as the external standard of the adsorption and leaching process, and the homogeneity test was carried out. The relative standard deviation of uranium content in the resin with saturated adsorption and the resin with complete elution are 3.87% and 3.52% ($n=9$), respectively. Uniformity is good. In situ microzone analysis of uranium in amino phosphonic acid chelating resin was carried out by

LA-ICP-MS. The adsorption process of uranium on the resin is gradually completed from the outside to the inside, and the leaching process is gradually completed from the outside to the inside, and the concentration of uranium inside and outside the resin is gradually uniform and unified, and finally reaches adsorption saturation and leaching complete.

Key words: WPA; amino phosphonic acid chelating resin; LA-ICP-MS; distribution of uranium

铀是主要的核燃料,除了从砂岩型、花岗岩型、火山岩型和碳硅泥岩型铀矿床等常规资源提取铀外,还有许多非常规来源,例如从磷酸盐、碳酸盐、有色金属矿石、黑色页岩以及海水中提取铀等,其中从含铀磷块岩中提取铀是目前最具潜力的非常规铀来源之一。提取铀的方法有吸附法、电化学法、溶剂萃取法、离子交换法、膜分离法、沉淀法以及生物法等^[1-7]。其中,氨基膦酸螯合树脂选择性高,吸附容量较大,利用氨基膦酸螯合树脂通过离子交换法从湿法磷酸(WPA)中提取铀被认为是一种极具前景的工艺技术路线。仇月双等^[8]利用苯乙烯-二乙烯苯氯球与乙二胺、亚磷酸、甲醛反应合成了一种带有氨基膦酸螯合基团的大孔树脂(D814),该合成树脂能够在 pH 为 1.33~9.05 的高氯酸根浸出液中有效吸附铀,适用范围宽,铀吸附率超过 94%,树脂耐氯性能好,树脂对铀的吸附饱和容量大,选用 NaCl+Na₂CO₃ 混合淋洗剂进行洗脱,铀的淋洗率可达到 96.7%,对该合成树脂的铀吸附机制做出了初步分析。Zidan 等^[9]使用 Duolite ES-467 型氨基膦酸螯合树脂从硫酸盐溶液中吸附铀,实验表明在 pH=3、0.1 g 树脂、200 mg/L 初始 U(VI) 质量浓度、室温 25 °C 及接触时间为 90 min 的条件下,铀最大吸附容量为 75 μg/g,使用 0.5 mol/L 的 HNO₃ 溶液可将 U(VI) 完全洗脱;U(VI) 吸附遵循准一级动力学,平衡数据与朗格缪尔吸附等温线模型拟合良好;由热力学参数值表明,使用 Duolite ES-467 树脂对铀的吸附过程是吸热、随机且自发的。

为研究氨基膦酸螯合树脂提取铀过程的吸附机理,选择激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer, LA-ICP-MS)对单颗粒树脂进行铀含量分析,研究在吸附和淋洗过程中的铀分布。LA-ICP-MS 技术的优点在于,可以直接对固体样品中的微量元素进行原位微区分析^[10],避免了传统湿法消解前处理样品的繁琐步骤和过长周期,

同时避免了试剂基体所带来的干扰。样品在激光剥蚀系统(laser ablation, LA)中被强激光束聚焦、剥蚀,产生气溶胶,被载气(Ar 或 He)传输至电感耦合等离子体(ICP)进行电离,再经质谱检测系统(MS)进行质量过滤,最后根据接收器检测到的不同质荷比的离子强度,从而得到元素含量。在用 LA-ICP-MS 进行微量元素的定量分析时,影响分析结果可信性的主要因素有基体效应、元素分馏效应、激光剥蚀条件、定量方法等^[11-18],应该根据实际样品及研究内容选择。目前,通过 LA-ICP-MS 测定树脂中元素的相关研究较少,因此本方法具有很大的创新性。

本工作拟通过 LA-ICP-MS 测定单颗粒氨基膦酸螯合树脂中的铀分布,对氨基膦酸螯合树脂在吸附和淋洗过程中元素行为进行初步探索,对以后树脂性能和提铀工艺的优化具有重要的参考意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

LA-ICP-MS, Coherent 公司的 GeoLas 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统与 Thermo Fisher 公司的 Element XR 型高分辨 ICP-MS 的联用系统,仪器相关指标见表 1; NexION 300D 型 ICP-MS, Perkin Elmer 公司; MS204/A 型分析天平,精度为 0.000 1 g,梅特勒-托利多仪器有限公司; AutoMet 300 型研磨抛光机, BUEHLER 公司。

磷矿石(粉末)、硫酸(分析纯(AR))、二次去离子水、盐酸(AR)、硝酸(AR)、氢氟酸(AR)、高氯酸(AR),天津市风船化学试剂科技有限公司; 碳酸钠、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; LSC-500 型氨基膦酸螯合树脂,蓝晓科技有限公司产品,外观为灰色至米黄色不透明球粒, Na 型,粒径为 0.40~1.00 mm,粒度 ≥ 95%,含水量为 55%~65%,湿真密度为 1.10~1.20 g/mL,湿视密度为 0.70~0.80 g/mL,渗磨圆球率 ≥ 90%。

表1 LA-ICP-MS 的工作参数

Table 1 Operation parameters of LA-ICP-MS

激光剥蚀系统		电感耦合等离子体质谱仪	
激光器	Coherent ArF 准分子激光	ICP-MS	Element XR
波长	193 nm	射频电源(RF)功率	1 500 W
激光频率	2~20 Hz	载气流量	0.936 L/min
激光能量密度	2~20 J/cm ²	辅助气流量	1.30 L/min
激光束斑直径	5~160 μm	冷却气流量	15.91 L/min
He 流量	768 mL/min	检测器	计数模式、模拟模式、法拉第杯模式
剥蚀时间	100 s	分辨率	低(≈300)

粗磷酸产品:将磷矿石碎样,研磨至其粒度为 106 μm,取 500 g 置于聚乙烯桶中,以 30% (体积分数) 的硫酸溶液为浸出液,按照液固比 1 : 1、120 r/min 搅拌 60 min,最后通过循环水式真空泵将矿浆进行抽滤,将抽滤出来的浑浊液体用滤纸过滤 2~3 次,静置备用。

1.2 氨基膦酸螯合树脂提取铀

1.2.1 吸附铀实验 将氨基膦酸螯合树脂进行活化,取 5 mL 置于 U 型树脂柱中,向其中添加自制的粗磷酸产品进行铀吸附实验,并绘制吸附曲线。

1.2.2 淋洗铀实验 将吸附饱和的树脂,取 5 mL 置于 U 型树脂柱中,向其中添加淋洗液(10.6 g/mL Na₂CO₃)进行淋洗,并绘制淋洗曲线。

1.3 含铀氨基膦酸螯合树脂样品靶制备

首先,将专用双面胶粘在玻璃板上,在玻璃板上用油墨笔画出模具的所在区域,然后将树脂样品颗粒粘在双面胶上,并用模具固定,配制固定比例的树脂胶(V(树脂):V(固化剂)=5 : 1),充分混合后倒入模具中,将其抽真空至树脂胶中的气泡冒尽,然后将其放置于烘箱中干燥 24 h。待样品靶固定成型后取下模具,用 2 000 目的砂纸打磨样品靶,直到树脂颗粒暴露出接近半球面。最后用抛光机对样品靶表面进行抛光,用金刚石抛光膏对样品靶进行精细打磨以除去表面的划痕。为防止某些高浓度铀的树脂颗粒中的铀在清洗中被洗出而污染其他铀浓度低的树脂颗粒,所以要避免对样品靶进行过度清洗,只需要擦去表面残留的抛光膏,用酒精轻拭样品表面,等待 LA-ICP-MS 上机分析测试即可。制成的树脂靶示于图 1。

1.4 仪器条件优化

在激光剥蚀系统中,激光能量密度、束斑直径、频率等均会影响元素分析的灵敏度以及元素分馏效应。因此,分别对上述三个条件进行优化,调节仪器至最佳状态,保证元素分析有高灵敏度;同时,由于样品介质均为氨基膦酸螯合树脂,基体

一致,因此元素的分馏效应基本可以忽略不计。

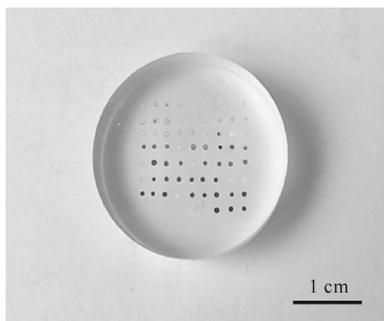


图1 用于 LA-ICP-MS 分析的树脂样品靶

Fig.1 Sample target for analysis by LA-ICP-MS

1.4.1 激光频率 固定激光束斑直径(44 μm)和能量密度(6 J/cm²),将吸附饱和后已知浓度的树脂颗粒作为标准样品,分别实验了激光频率为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 Hz 的条件下,样品中铀分析灵敏度变化。

1.4.2 激光束斑直径 固定激光频率(8 Hz)和能量密度(6 J/cm²),将吸附饱和后已知浓度的树脂颗粒作为标准样品,分别实验了激光束斑直径为 5、10、16、24、32、44、60、90、120、160 μm 的条件对铀分析灵敏度的影响。

1.4.3 激光能量密度 固定激光频率(8 Hz)和束斑直径(44 μm),将吸附饱和后已知浓度的树脂颗粒作为样品,分别实验了激光能量密度为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14 J/cm² 的条件对铀分析灵敏度的影响。

1.5 LA-ICP-MS 测定单颗粒氨基膦酸螯合树脂中的铀分布

根据条件实验,选择出本实验最佳的仪器参数进行测试。将样品靶上筛选出来的树脂颗粒从边缘到中心再到边缘,按照相同的间隔距离依次剥蚀九个点(位置 1—9),通过 LA-ICP-MS 对该部位的铀含量进行原位微区分析。

2 结果与讨论

2.1 氨基膦酸螯合树脂提取铀

2.1.1 氨基膦酸螯合树脂吸附铀 利用氨基膦酸螯合树脂进行动态吸附实验,以浸出液的床体积倍数为横坐标,浸出液中的铀质量浓度($\rho(U)$)为纵坐标,做吸附曲线示于图 2。由图 2 可知:当添加粗磷酸产品后,第一次测定的浸出液中的铀质量浓度便低于粗磷酸产品中的铀质量浓度(31.8 mg/L),说明氨基膦酸螯合树脂一旦接触到自制的粗磷酸产品便开始吸附铀,而后树脂慢慢开始被吸附渗透,大约在尾端收集液的床体积倍数达到 20 BV 时,浸出液的铀浓度保持恒定,与原粗磷酸产品中的铀浓度相当,说明氨基膦酸螯合树脂不再吸附铀,树脂对铀的吸附达到饱和。

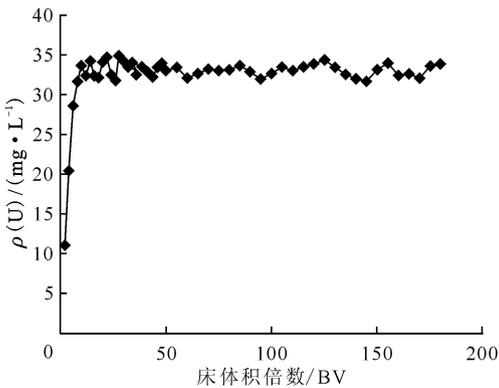


图 2 氨基膦酸螯合树脂对铀的吸附曲线
Fig. 2 Adsorption curve of amino phosphonic acid chelating resin for uranium

2.1.2 氨基膦酸螯合树脂淋洗铀 用 10.6 g/mL 的 Na_2CO_3 淋洗液对吸附饱和的树脂进行淋洗,以浸出液的床体积倍数为横坐标,以浸出液中的铀质量浓度为纵坐标,淋洗曲线示于图 3。由图 3 可知,在尾端收集液的床体积倍数小于 22 BV 时,浸出液中铀浓度在不断增高,说明铀在不断被淋洗液洗出,床体积倍数为 22~38 BV 时,尾端收集液中的铀质量浓度达到最大值,且维持在一个恒定水平(约 7.6 mg/L),而后便不断下降,直至床体积倍数达到 60 BV 左右时,铀浓度在一个极低的水平且维持恒定不再下降,说明树脂中的铀已经被淋洗完全,淋洗效果较好。

2.2 LA-ICP-MS 仪器条件优化

仪器条件优化结果分别为激光频率、束斑直径、能量密度对元素分析灵敏度的影响。

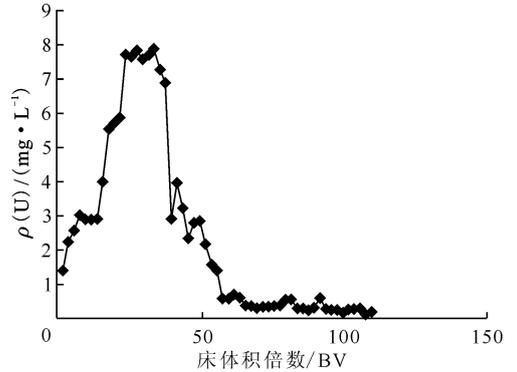


图 3 10.6 g/mL Na_2CO_3 对铀的淋洗曲线
Fig. 3 Elution curve of uranium with 10.6 g/mL Na_2CO_3

2.2.1 激光频率对铀元素分析灵敏度的影响 激光频率对铀元素分析灵敏度(信号强度,以计数率表示)的影响示于图 4。由图 4 可知:铀元素在所选频率范围内的灵敏度变化与激光频率(f)基本成正比,当 $f < 10$ Hz 时,元素的分析灵敏度与激光频率大致呈一次线性正相关;当激光频率在 10~14 Hz 时,元素分析灵敏度出现一个小的平台期,即使增大激光频率,元素分析灵敏度也变化不大;当 $f > 14$ Hz 时,元素分析灵敏度与频率继续呈正相关增长;当 $f > 16$ Hz 时,元素分析灵敏度再度出现平台期,甚至有下降的趋势,考虑到仪器本身的频率设置及对仪器的稳定性维护,频率最大设置为 20 Hz。此外,铀元素的信号强度很强,即使在频率为 2 Hz 的条件下,也可达到几十万的计数率。从灵敏度上看,几十万的计数率足以满足稳定性测试的要求,考虑到有机基质对采样锥和截取锥以及仪器稳定性的影响,同时为获得较大的信号强度,因此,最终确定激光频率为 6 Hz。

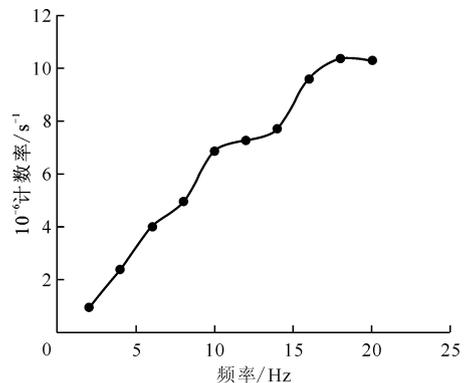


图 4 激光频率对信号强度的影响
Fig. 4 Effect of laser frequency on signal intensity

2.2.2 激光束斑直径对铀元素分析灵敏度的影响 束斑直径对信号强度的影响示于图 5。由图 5 可知:增大激光束斑的直径,有利于提高铀元素的分析灵敏度,束斑直径越大,铀元素的信号强度越大,这是由于增大激光束斑直径使得激光束与样品的作用面积增大,更多包含样品信息的离子被激发出来,所以检测器接收到的信号强度增大。当束斑直径为 $5 \mu\text{m}$ 时,铀已经有大约十万的计数率,当束斑直径达到 $32 \mu\text{m}$ 时,铀的信号强度随着束斑直径的增大出现了大幅增长的现象,当束斑直径在 $44 \sim 160 \mu\text{m}$ 时,元素灵敏度基本呈一次线性增长。考虑到有机基质对锥口以及仪器稳定性的影响,同时考虑到样品的大小,最终选择的束斑直径为 $44 \mu\text{m}$ 。

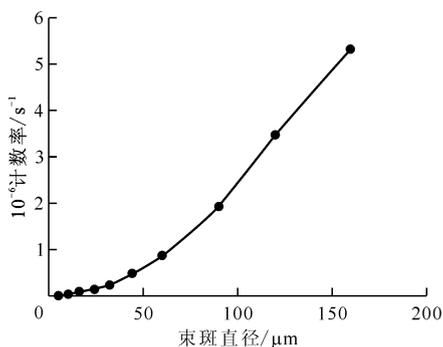


图 5 束斑直径对信号强度的影响

Fig. 5 Effect of laser beam spot diameter on signal intensity

2.2.3 激光能量密度对铀元素分析灵敏度的影响 激光能量密度对信号强度的影响示于图 6。由图 6 可知:铀元素的信号强度与能量密度大致呈正比,当能量密度为 $2 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时,铀的信号强度已经达到二百万的计数率;当能量密度增加至

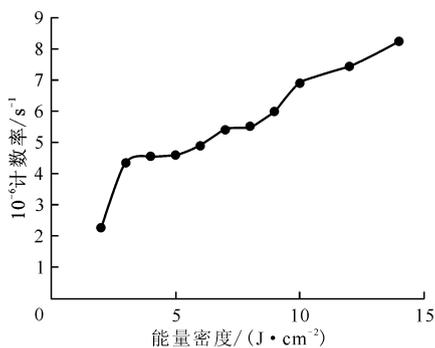


图 6 激光能量密度对信号强度的影响

Fig. 6 Effect of laser energy density on signal intensity

$3 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时,信号强度迅速增至四百万计数率,在这段低能量密度范围时,信号强度的增长幅度较大,原因可能是样品易发生碎裂而非气化,随着能量密度的增大,剥蚀产生的气溶胶颗粒增多^[19]。此后,当能量密度在 $3 \sim 14 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时,信号强度增长速率下降,但依然在增长。当能量密度为 $14 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时,铀元素的灵敏度已经达到了接近八百万的计数率,对 LA-ICP-MS 而言已经是非常高的信号强度,但能量密度并非越大越好,还应该考虑到样品的实际厚度,避免因能量太大而击穿样品,影响测试数据的真实性。在满足较高灵敏度前提下,综合其他影响因素,最终选择最佳的能量密度为 $6 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

综上所述,选择激光器的频率、束斑直径、激光能量密度分别为 6 Hz 、 $44 \mu\text{m}$ 、 $6 \text{ J}/\text{cm}^2$,该条件下,Geolas 193 nm 准分子激光器和 Element XR 型 ICP-MS 联用的仪器灵敏度较高,并且对仪器的稳定性影响较小。

2.3 外标的选择

为方便描述,将树脂样品进行编号,编号与树脂样品的对应关系列入表 2。

表 2 树脂编号与树脂样品对应表
Table 2 Correspondence between resin numbers and resin samples

编号	吸附时尾端收集液床体积倍数/BV	编号	淋洗时尾端收集液床体积倍数/BV
1-1	1	2-5	5
1-5	5	2-10	10
1-10	10	2-20	20
1-20	20	2-30	30
1-40	40	2-40	40
1-100	100	2-100	100

根据吸附曲线和淋洗曲线可知,当吸附和淋洗尾端收集液床体积倍数均为 100 BV 时,两种树脂已经达到吸附饱和与淋洗完全,测定 1-100 树脂和 2-100 树脂中铀分布的均匀性,数据列入表 3。由表 3 可知:铀计数率相对标准偏差均低于 4% ($n=9$),具有较好的均一性,可以作为外标来检测单颗粒树脂中的铀分布。

2.4 单颗粒氨基膦酸螯合树脂中的铀分布

对球切面的树脂样品由外到内进行激光剥蚀,对其中的铀含量进行原位分析,绘制其含量分布图,对吸附和淋洗过程中目标元素铀的行为进行研究。

(1) 吸附过程中铀在树脂中的分布

树脂样品的剥蚀痕迹示于图 7。由图 7 可

知:在树脂样品表面观察到清晰的激光剥蚀痕迹,剥蚀处边缘清晰,呈现规则的圆形,说明剥蚀过程良好,只对目标处进行了准确剥蚀,并未对非目标处的有机样品造成烧蚀损失。

对树脂样品从边缘到中心再到边缘进行铀含量分析,铀在树脂样品中的分布情况示于图 8。由图 8 可知,对于编号 1-1、1-5、1-10、1-20 树脂样品的球切面而言,由边缘到中心再到边缘,铀的含量整体上是 由高到低再到高。其中,边缘最高,中心最低,大致 呈现中心对称的凹形,其中 1-5 和 1-20 树脂的边缘 铀含量略不对称,有一侧出现了铀含量较高的现象,原 因可能是在制作样品靶的过程中,树脂边缘被其他 铀含量高的树脂颗粒污染了。对于编号 1-40 的树脂 样品而言,两端边缘的采样点铀含量较高,接近于吸

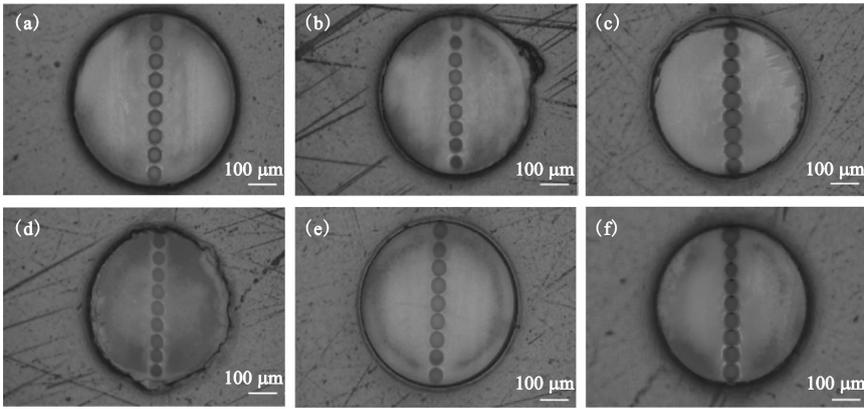
表 3 树脂 1-100 和树脂 2-100 均匀性分析结果

Table 3 Uniformity analysis results for resin 1-100 and 2-100

序号	计数率/s ⁻¹	
	1-100	2-100
1	3 375 687	9 673
2	3 190 766	9 112
3	3 120 727	9 860
4	3 132 150	9 836
5	3 144 448	9 816
6	3 221 568	9 671
7	3 329 603	9 555
8	3 417 435	9 258
9	3 431 256	8 960
	3 262 627 ¹⁾	9 527 ¹⁾
	3.87% ²⁾	3.52% ²⁾

注:1) 平均值

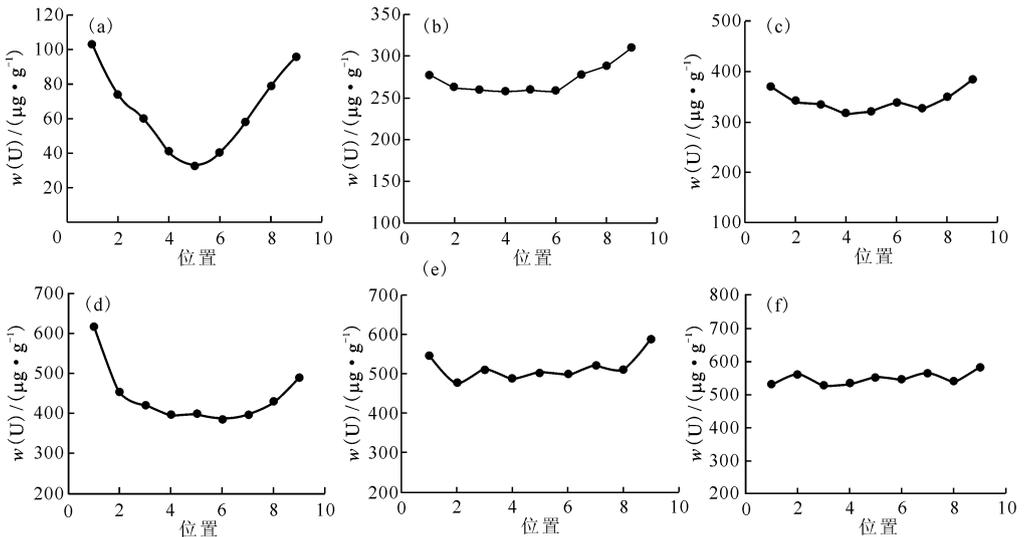
2) 相对标准偏差



样品编号:(a)——1-1,(b)——1-5,(c)——1-10,(d)——1-20,(e)——1-40,(f)——1-100

图 7 吸附过程中树脂样品的剥蚀痕迹

Fig. 7 Erosion traces of resin samples during adsorption process



样品编号:(a)——1-1,(b)——1-5,(c)——1-10,(d)——1-20,(e)——1-40,(f)——1-100

图 8 吸附过程中树脂中的铀分布

Fig. 8 Uranium distribution in resin during adsorption process

附饱和时树脂中的铀含量,其余铀质量分数($w(U)$)均大致集中在 $520 \mu\text{g/g}$ 。对于 1-100 的树脂样品而言,铀质量分数全部稳定在 $550 \mu\text{g/g}$ 附近,也达到了所有树脂样品中铀的最高含量。

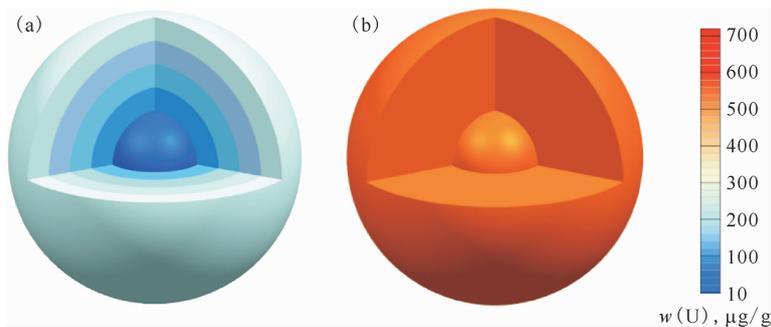
对应图 2 的树脂吸附渗透曲线来看,1-1、1-5、1-10、1-20 等树脂处于吸附渗透过程,吸附时浸出液中的铀含量在不断上升,而树脂中的铀含量也是在由内向外增大,说明铀在树脂上的行为也是从外向内逐渐完成吸附过程,同时树脂中的铀含量也在整体上升过程中,说明铀还在树脂上不断吸附;1-40 树脂处于刚完成吸附渗透的阶段,树脂除边缘铀含量较高外,内部铀含量大体一致,铀含量也接近吸附饱和时的铀含量;1-100 树脂处于吸附饱和阶段,吸附时的浸出液中铀含量不再升高,树脂中的内外铀含量也几近相同,达到了吸附饱和时树脂中的平均铀含量。图 9 为吸附

过程中铀在树脂中的空间分布示意图。

(2) 淋洗过程中铀在树脂中的分布

将烧蚀过的淋洗过程中的树脂样品放在显微镜下观察,结果示于图 10。由图 10 可知:在树脂样品表面同样可以观察到边缘清晰的圆形激光剥蚀痕迹,说明剥蚀过程良好,只对目标处进行了准确剥蚀,并未对非目标处的有机样品造成烧蚀损失。

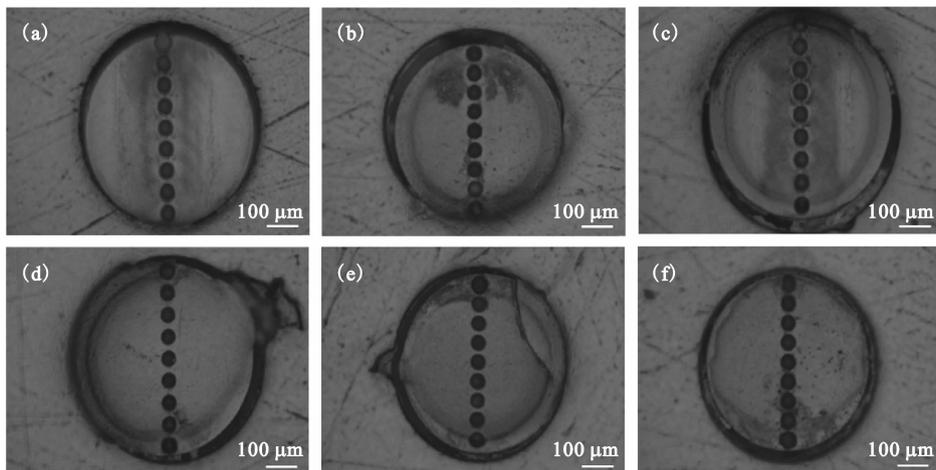
对树脂样品从边缘到中心再到边缘进行铀含量分析,铀在树脂样品中的分布情况示于图 11。由图 11 可知:对于编号 2-5、2-10、2-20、2-30、2-40 树脂样品的球切面而言,由边缘到中心再到边缘,铀含量整体上是由低到高再到低,其中,中心最高,边缘最低,大致呈现中心对称的凸形,其中 2-20、2-30、2-40 的两侧边缘的第一个点处的铀含量略高,出现了等于甚至高于第二个点处铀含量的现象,原因是在制作样品靶的过程中,由于要对



样品编号:(a)——1-1,(b)——1-100

图 9 吸附过程树脂中铀的空间分布示意图

Fig. 9 Spatial distribution of U in resin during adsorption process



样品编号:(a)——2-5,(b)——2-10,(c)——2-20,(d)——2-30,(e)——2-40,(f)——2-100

图 10 淋洗过程树脂样品的剥蚀痕迹

Fig. 10 Erosion traces of resin samples during elution process

样品靶进行打磨、抛光,树脂边缘可能被其他铀含量高的树脂颗粒(主要是吸附过程的树脂)污染,而且因为在淋洗过程中树脂中的铀含量较低,这种边缘被污染的情况更加明显。对于2-100的树脂样品而言,U质量分数全部稳定在 $27\text{ }\mu\text{g/g}$ 附近,也达到了所有树脂样品中铀质量分数的最低值。

对应图3的树脂吸附渗透曲线来看,2-5、2-10、2-20、2-30等树脂处于淋洗渗透过程,树脂中的铀含量也是在由外向内增高,说明铀在树脂

上的行为也是从外向内逐渐完成淋洗过程,同时树脂中的铀含量也在整体下降过程中,说明U还在树脂上不断被淋洗出来;2-40树脂已经处于即将完成淋洗渗透的阶段,树脂除内部铀含量较高外,外部铀含量大体一致,铀含量也接近吸附饱和时的铀含量;2-100树脂处于淋洗完全阶段,淋洗时的浸出液中铀含量不再降低,树脂中的内外铀含量也几乎一致,达到了淋洗完全时树脂中的平均铀含量。图12为淋洗过程铀在树脂中的空间分布示意图。

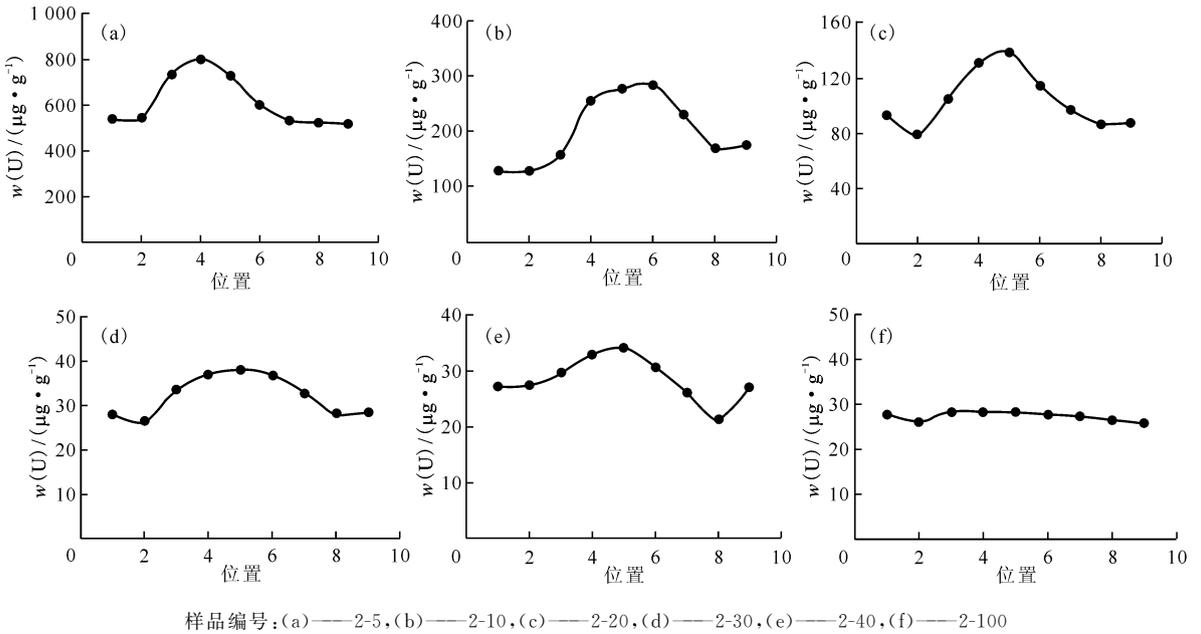


图11 淋洗过程树脂中的铀分布

Fig. 11 Uranium distribution in resin during elution process

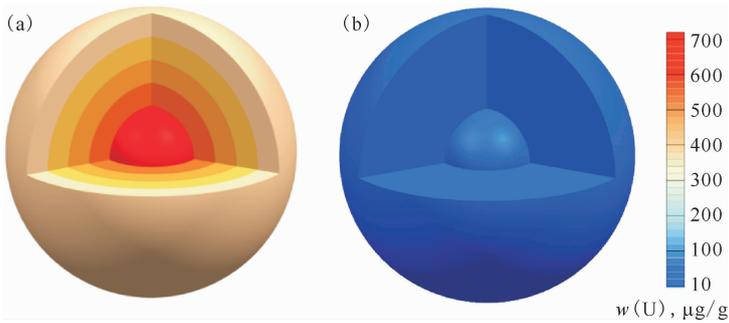


图12 淋洗过程树脂中铀的空间分布示意图

Fig. 12 Spatial distribution of U in resin during elution process

3 结论

以离子交换法从WPA中提取铀为研究背

景,LA-ICP-MS为测试手段,对铀的吸附和淋洗过程中铀在单颗粒氨基膦酸螯合树脂上的分布进行研究,得到以下结论:

(1) 以吸附饱和的树脂为实验样品,通过条件实验优化 LA-ICP-MS 的基本仪器参数,选择最佳的激光频率、束斑直径、激光能量密度分别为 6 Hz、44 μm 、6 J/cm^2 ;

(2) 根据吸附曲线和淋洗曲线,选择吸附饱和(1-100 树脂)和淋洗完全(2-100 树脂)的树脂样品分别作为吸附和淋洗过程的外标,并对其进行均匀性测试,得到 1-100 树脂的 $s_r = 3.87\%$ ($n=9$), 2-100 树脂的 $s_r = 3.52\%$ ($n=9$), 均一性良好;

(3) 利用 LA-ICP-MS 对单颗粒氨基膦酸螯合树脂的球切面由外到内再到外进行原位微区分析,说明铀在树脂上的吸附和淋洗过程均是从外向内逐渐完成,随着吸附和淋洗过程的进行,树脂内外浓度逐渐均匀统一,最终达到饱和。

以上结果对以后树脂性能和提铀工艺的优化具有参考意义。

参考文献:

[1] Zhang Q, Lu T, Wei N, et al. Synthesis of pure-phase uranium-doped YAG powder via co-precipitation method[J]. Mater Lett, 2016, 188: 396-398.

[2] Huang N, Wang P, Jiang D. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1(10): 16068.

[3] 陈立丰. 新型硅基树脂对阴离子态金属放射性核素的吸附及分离研究[D]. 上海:上海交通大学,2020.

[4] Bhalara P D, Punetha D, Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment[J]. J Environ Chem Eng, 2014, 2(3): 1621-1634.

[5] Zakrzewska-Trznadel G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste[J]. Desalination, 2013, 321: 119-130.

[6] Rana D, Matsuura T, Kassim M A, et al. Radioactive decontamination of water by membrane processes: a review[J]. Desalination, 2013, 321: 77-92.

[7] Katsoyiannis I A, Zouboulis A I. Removal of uranium from contaminated drinking water: a mini review of available treatment methods[J]. Desalin Water

Treat, 2013, 51(13-15): 2915-2925.

- [8] 仇月双,张建国,封宇,等. 含氨基膦酸螯合树脂的合成及其在铀提取中的性能研究[J]. 铀矿冶, 2013, 32(1):27-30.
- [9] Zidan I H, Cheira M F, Bakry A R, et al. Potentiality of uranium recovery from G.Gattar leach liquor using Duolite ES-467 chelating resin: kinetic, thermodynamic and isotherm features[J]. Int J Environ Anal Chem, 2020: 1-23.
- [10] Jackson S E, Longerich H P, Dunning G R, et al. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry(LA-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals[J]. The Canadian Mineralogist, 1992, 30(4): 1049-1064.
- [11] 李黎. 无助熔剂制样 LA-ICP-MS 测定硅酸盐样品中微量元素的方法研究[D]. 北京:核工业北京地质研究院,2020.
- [12] 李亚泰. LA-ICP-MS 校正标准研制及其在生物样品分析中的应用[D]. 武汉:中国地质大学,2019.
- [13] 刘勇胜,胡兆初,李明,等. LA-ICP-MS 在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3753-3769.
- [14] 郑悦. 193 nm 激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱仪联用条件优化研究[D]. 武汉:中国地质大学(北京),2012.
- [15] 汪双双,韩延兵,李艳广,等. 利用 LA-ICP-MS 在 16 μm 和 10 μm 激光束斑条件下测定独居石 U-Th-Pb 年龄[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 349-357.
- [16] 杨柳. 地质样品元素分析中 LA-ICP-MS 的应用[J]. 世界有色金属, 2017(1): 130-131.
- [17] 陈璐. 碳酸岩样品微量元素 LA-ICP-MS 微区原位准确分析方法研究[D]. 武汉:中国地质大学,2011.
- [18] 陈春飞,刘先国,胡兆初,等. LA-ICP-MS 微区原位准确分析含水硅酸盐矿物主量和微量元素[J]. 地球科学:中国地质大学学报, 2014, 39(5): 525-536.
- [19] Garcia C C, Lindner H, Niemax K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development[J]. J Anal At Spectrom, 2009, 24(1): 14-26.