

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定 LiF-UF<sub>4</sub> 和 LiF-ThF<sub>4</sub> 熔盐中主量金属元素的含量

韩 玲<sup>1,2</sup> 唐圆圆<sup>1</sup> 葛 敏<sup>1</sup> 钱 渊<sup>1</sup> 刘洪涛<sup>1</sup>

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 氟锂铀(LiF-UF<sub>4</sub>)和氟锂钍(LiF-ThF<sub>4</sub>)可用作钍基熔盐反应堆的添加盐,在熔盐生产过程中需检测主量金属元素锂、铀和钍的含量。本工作采用硝酸和过氧化氢对氟锂铀样品进行前处理,采用硝酸铝溶解氟锂钍试样,以电感耦合等离子体发射光谱法为测量手段,为降低信号漂移的影响,以锰作为内标元素,建立了两种快速分析手段。当称样量为 0.2 g 时,该方法的精度均小于 2%。氟锂铀加标回收实验中, Li 回收率在 99.6%~102.4%, U 回收率在 99.6%~101.8%。氟锂钍加标实验中, Li 回收率在 99.6%~102.3%, Th 回收率在 99.6%~102.4%。这些分析方法操作流程简单,耗时较短,测定结果准确,精密度高,适合大批量样品的快速分析。

**关键词** LiF-UF<sub>4</sub>, LiF-ThF<sub>4</sub>, ICP-AES, 锂, 铀, 钍

中图分类号 TL817

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030603

## Determination of primary metal elements in LiF-UF<sub>4</sub> and LiF-ThF<sub>4</sub> molten salts via inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

HAN Ling<sup>1,2</sup> TANG Yuanyuan<sup>1</sup> GE Min<sup>1</sup> QIAN Yuan<sup>1</sup> LIU Hongtao<sup>1</sup>

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** [Background] LiF-UF<sub>4</sub> and LiF-ThF<sub>4</sub> are used as addition salts in thorium-based molten salt nuclear reactors. Monitoring the product quality during the preparation of molten salts necessitates the analysis of the contents of the main metal elements in LiF-UF<sub>4</sub> and LiF-ThF<sub>4</sub>, namely, lithium, uranium, and thorium. [Purpose] This study aims to establish effective, rapid analysis methods for determination of primary metal elements in LiF-UF<sub>4</sub> and LiF-ThF<sub>4</sub> molten salts. [Methods] Firstly, the LiF-UF<sub>4</sub> samples were treated with nitric acid and hydrogen peroxide whilst the LiF-ThF<sub>4</sub> samples were dissolved in aluminum nitrate. Then, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used as rapid analysis methods for measuring these two molten salts, and manganese was employed as the internal standard element to reduce the effect of signal drift. [Results] In the analytical method of LiF-UF<sub>4</sub>, the recoveries of Li and U are detected to be 99.6%~102.4% and 99.6%~101.8%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of Li and U are 0.2%~0.7%, and 1.1%~2.0%, respectively. In the analytical method of

国家自然科学基金(No.22004128)、国家自然科学基金面上项目(No.22273118)资助

第一作者: 韩玲, 女, 1986 年出生, 2012 年毕业于上海大学, 现为博士研究生, 从事核燃料、无机材料中元素分析方法研究

通信作者: 唐圆圆, E-mail: tangyuanyuan@sinap.ac.cn

收稿日期: 2023-09-01, 修回日期: 2024-01-03

Supported by National Natural Young Science Foundation of China (No. 22004128) and The General Program of National Natural Science Foundation of China (No.22273118)

First author: HAN Ling, female, born in 1986, graduated from Shanghai University in 2012, doctoral student, focusing on research on analytical methods for elements in nuclear

Corresponding author: TANG Yuanyuan, E-mail: tangyuanyuan@sinap.ac.cn

Received date: 2023-09-01, revised date: 2024-01-03

LiF-ThF<sub>4</sub>, the recoveries of Li and Th are detected to be 99.6%~102.3% and 99.6%~102.4%, respectively. The relative standard deviations of Li and Th are 1.9%~2.0%, and 0.3%~0.4%, respectively. **[Conclusions]** The proposed methods are simple, time-efficient, accurate, and suitable for rapid analyses of large numbers of samples.

**Key words** LiF-UF<sub>4</sub>, LiF-ThF<sub>4</sub>, ICP-AES, Lithium, Uranium, Thorium

熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)是第四代核能系统中6种候选堆型之一<sup>[1]</sup>,我国在2011年启动了中国科学院战略性先导科技专项“未来先进核裂变能-钍基熔盐核能系统”(Thorium-based Molten Salt Reactor, TMSR)<sup>[2]</sup>,TMSR采用二元氟化物熔盐LiF-UF<sub>4</sub>(以下简写FLiU)和LiF-ThF<sub>4</sub>(以下简写FLiTh)作为添加盐,与基盐BeF<sub>2</sub>-LiF-ZrF<sub>4</sub>混熔制成燃料盐。在添加盐生产过程中,为了保证熔盐质量,需要对添加盐中主量金属元素的含量进行分析。

目前,对于氟化物熔盐中主量元素的分析方法未见报道,相关研究主要涉及氧化物或者矿石等。对于主量成分的分析,传统化学分析手段主要采用滴定法。GB 11841—1989<sup>[3]</sup>规定铀的测定采用硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法,样品溶解之后,用硫酸亚铁将铀(VI)还原到铀(IV),用重铬酸钾滴定铀(IV)至铀(VI),以电位法确定滴定的终点。GB/T 17863—2008<sup>[4]</sup>采用EDTA(乙二胺四乙酸)滴定法测定大量的钍,在pH 1.65~1.70的酸性溶液中,EDTA与钍形成络合物,用指示剂显示滴定终点。GB/T 11064.1—2013<sup>[5]</sup>中规定酸碱滴定法测试碳酸锂的含量,以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定试料,以消耗的盐酸的量计算碳酸锂的含量。由于样品体系不同,以上方法均不适用于FLiU和FLiTh中的主量金属元素分析。虽然滴定法准确度高,但需要试剂种类多,操作流程复杂,耗时较长,每种方法只能检测一种特定元素。为适应社会的快速发展需求,可多元素同时测定且快速的检测方法是分析化学发展的必然趋势。电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)是近年来发展最快的无机材料分析技术之一,ICP分析所需样品量少、可多元素同时分析、分析速度快。ICP-AES目前主要用于微量及痕量元素的测定<sup>[6-8]</sup>,随着仪器科学的发展和进步,有研究采用ICP-AES对材料中主量成分进行分析。Winchester等<sup>[9]</sup>采用HP-ICP-AES测定标准物质氧化铍(编号为:SRM 1877)中铍的质量分数,通过标准溶液与样品基质成分的高度匹配,最大限度减少了认证值的偏差和不确定性。Salit等<sup>[10]</sup>采用ICP-AES测定LiAlO<sub>2</sub>中锂和铝的质量分数,通过加入内标元素和开发漂移校正程序,降低信号漂移的影响,获得了不确定度较低的结果。仇婷婷

等<sup>[11]</sup>采用ICP-AES研究了4种稀土氟化物在硝酸中的溶解度,通过ICP-AES的快速分析,为含有难溶稀土氟化物的熔盐固体样品前处理流程提供参考价值。本工作拟采用ICP-AES结合内标法,同时测定FLiU中锂和铀含量、FLiTh中锂和钍含量的方法研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

锂标准溶液(10 mg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),铀标准溶液(1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),钍标准溶液(10 mg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),钍标准溶液(1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),铝标准溶液(1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),锰标准溶液(1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,美国SPEX公司),氟化锂(上海中锂实业有限公司,纯度大于99.99%),四氟化铀(核工业北京化工冶金研究院,纯度大于99.99%),四氟化钍(中国科学院长春应用化学研究所,纯度大于99.99%),九水合硝酸铝(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),碳酸锂标准物质(SRM 924a,美国NIST),八氧化三铀标准物质(GBW 04205,核工业北京化工冶金研究院),FLiU、FLiTh参照专利<sup>[12]</sup>自制。实验所用硝酸、氢氟酸、过氧化氢(30%)均为优级纯(国药集团化学试剂有限公司),实验用水符合GB/T 6682中二级水之规定。

本文采用含有20 μg·g<sup>-1</sup> Mn-2%(V/V) HNO<sub>3</sub>作为空白溶液、标准溶液、样品溶液的稀释剂。

### 1.2 仪器

Spectro Arcos型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,德国阿美特克商贸有限公司,主要工作参数见表1。

### 1.3 样品的制备

由于没有商业化的FLiU和FLiTh产品,为实验研究需要,本文参照两种物质的相图<sup>[13-14]</sup>制备了不同比例的样品,具体配比见表2。

### 1.4 样品的处理

FLiU试样的处理。准确称量(0.200 0±0.000 5) FLiU-2#样品于100 mL聚四氟乙烯消解罐中,加入

表1 ICP-AES主要工作参数  
Table 1 Operating parameters of ICP-AES

仪器参数 Parameters	设定值 Settings	仪器参数 Parameters	设定值 Settings
RF功率 RF power	1 350 W	等离子气 Plasma gas	13.0 mL·min <sup>-1</sup>
观测方式 Observation mode	轴向 Axis	雾化气 Nebulizer gas	0.8 mL·min <sup>-1</sup>
重复测定次数 Replicates	3	辅助气 Auxiliary gas	0.8 mL·min <sup>-1</sup>

10 mL 20% (V/V) HNO<sub>3</sub>, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 密封后置于 120 °C 石墨消解仪 (HotBlock 100, 美国

Environmental Express 公司)上, 加热至样品完全溶解, 重量法用水定容至 50 g。准确称取 1 g 试液用稀释剂定容至 100 g, 摇匀, 得到待测溶液 A1。

FLiTh 试样的处理。准确称量 (0.200 0±0.000 5) FLiTh-2# 样品于 50 mL 聚丙烯消解管中, 加入 2.0 g 硝酸铝, 10 mL 10% (V/V) HNO<sub>3</sub>, 密封后 90 °C 加热至样品溶解完全, 重量法用水定容至 50 g。准确称取 1 g 试液用稀释剂定容至 100 g, 摇匀, 得到待测溶液 A2。

八氧化三铀标准样品除了加入硝酸-过氧化氢外, 还需滴加氟化氢进行消解。

表2 不同配比制备的样品  
Table 2 Samples with different mass ratios

样品编号 Sample number	FLiU 元素质量比 Element mass ratio of FLiU / %		样品编号 Sample number	FLiTh 元素质量比 Element mass ratio of FLiTh / %	
	Li	U		Li	Th
FLiU-1#	3.87	64.89	FLiTh-1#	4.43	62.93
FLiU-2#	4.73	62.50	FLiTh-2#	5.44	60.11
FLiU-3#	5.84	59.35	FLiTh-3#	6.80	56.31

## 1.5 混合标准溶液的配制

锂标准储备溶液的配制: 准确移取 1.00 mL 锂标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 2% (V/V) HNO<sub>3</sub> 定容到刻度, 摇匀, 此溶液锂的浓度为 100 μg·mL<sup>-1</sup>。

锂、铀混合标准溶液的配制: 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 的锂标准储备溶液于 5 个 100 mL PET 瓶中, 分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 1 000 μg·mL<sup>-1</sup> 的铀标准溶液, 用稀释剂重量法定容到 100 g, 摇匀。此系列混合标准溶液中锂和铀的浓度分别为: 0 μg·g<sup>-1</sup>、1.00 μg·g<sup>-1</sup>、2.00 μg·g<sup>-1</sup>、3.00 μg·g<sup>-1</sup>、4.00 μg·g<sup>-1</sup> 和 0 μg·g<sup>-1</sup>、10.00 μg·g<sup>-1</sup>、20.00 μg·g<sup>-1</sup>、30.00 μg·g<sup>-1</sup>、40.00 μg·g<sup>-1</sup>。在仪器最优条件下绘制标准曲线, 得到元素线性相关系数分别为: Li 0.999 9、U 0.999 9。

锂、钍混合标准溶液的配制: 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 锂标准储备溶液于 5 个 100 mL PET 瓶中, 分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 钍标准溶液, 用稀释剂重量法定容到 100 g, 摇匀。此系列混合标准溶液中锂和钍的浓度分别为: 0 μg·g<sup>-1</sup>、1.00 μg·g<sup>-1</sup>、2.00 μg·g<sup>-1</sup>、3.00 μg·g<sup>-1</sup>、4.00 μg·g<sup>-1</sup> 和 0 μg·g<sup>-1</sup>、10.00 μg·g<sup>-1</sup>、20.00 μg·g<sup>-1</sup>、30.00 μg·g<sup>-1</sup>、40.00 μg·g<sup>-1</sup>。在仪器最优条件下绘制标准曲线, 得到元素线性相关系数分别为: Li 0.999 9、Th 0.999 9。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同消解方法比较

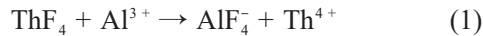
FLiU 消解方法比较: 称取 FLiU-2# 试样, 采用 4 种方法消解, 实验现象见表 3。方法 1: 加入浓 HNO<sub>3</sub>, 加热后, 底部仍有部分不溶物, 延长加热时间, 24 h 后仍未溶解完全。方法 2: 采用浓 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 试样消解完全, 但是酸度太高影响后续 ICP 进样的雾化效率, 而赶酸过程会增加分析时间, 因此, 进一步试验了降低酸度对溶解效果的影响。方法 3: 采用 20% HNO<sub>3</sub>、120 °C 微波消解 (MARS 7, 美国培安有限公司) 1 h, 试样消解完全。方法 4: 改用常压的石墨消解仪, 120 °C 加热 3~4 h, 试样溶解完全, 溶液澄清。由此可知, 采用稀硝酸和双氧水可使样品完全溶解。方法 3 需要微波消解仪, 时间短; 方法 4 在常压下进行, 溶样时间稍长, 在实际操作中可根据实验条件进行选择, 本文后续采用方法 4 进行实验。

FLiTh 消解方法比较: 四氟化钍化学性质稳定, 钍与氟离子的稳定常数为 22.31<sup>[15]</sup>, 所以 ThF<sub>4</sub> 难溶于常见的酸。经过文献调研, Al<sup>3+</sup> 和 F<sup>-</sup> 可以形成相当稳定的络合阴离子 AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup><sup>[16]</sup>, 本工作采用硝酸铝作为溶解试剂, 破坏 Th<sup>4+</sup> 和 F<sup>-</sup> 之间的化学键。考虑到氟化锂微溶于水, 可溶于酸, 综合氟化锂和氟化钍的化学性质, 进行了不同消解体系的研究, 结果见表 4。可以看出, 硝酸铝用量低于 1.5 g 时, 难以将

表3 FLiU 四种消解方式比对  
Table 3 Comparison of four FLiU dissolution methods

方法 Method	实验条件 Experimental condition	实验现象 Experimental phenomena
1	称取0.2 g FLiU-2#, 加入 5 mL HNO <sub>3</sub> , 密封, 微波消解仪加热 A mixture of FLiU-2# (0.2 g), and HNO <sub>3</sub> (5 mL) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (MARS 7) at 120 °C	底部有大量不溶物 Large amount of insoluble material
2	称取0.2 g FLiU-2#, 加入 5 mL HNO <sub>3</sub> 、2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 密封, 微波消解仪加热 A mixture of FLiU-2# (0.2 g), HNO <sub>3</sub> (5 mL), and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (MARS 7) at 120 °C	溶解完全, 溶液澄清 Completely dissolved
3	称取0.2 g FLiU-2#, 加入 10 mL 20% HNO <sub>3</sub> 、2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 密封, 微波消解仪加热 A mixture of FLiU-2# (0.2 g), HNO <sub>3</sub> (10 mL 20%), and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (MARS 7) at 120 °C	溶解完全, 溶液澄清 Completely dissolved
4	称取0.2 g FLiU-2#, 加入 10 mL 20% HNO <sub>3</sub> 、2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 密封, 石墨消解仪加热 A mixture of FLiU-2# (0.2 g), HNO <sub>3</sub> (10 mL 20%), and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 120 °C	溶解完全, 溶液澄清 Completely dissolved

FLiTh 完全溶解; 硝酸铝含量高于 2.0 g 时, FLiTh 完全溶解, 该反应 Al<sup>3+</sup> 从 Th<sup>4+</sup> 上竞争吸附 F<sup>-</sup>, Th<sup>4+</sup> 的溶解度随 Al<sup>3+</sup> 浓度而增加。该反应可能的反应式如下:



根据以上实验结果, 选择方法 4, 既可以使 FLiTh 完全消解, 又可以使用最小的试剂量。

表4 FLiTh 四种消解方式比对  
Table 4 Comparison of four FLiTh dissolution methods

方法 Method	实验条件 Experimental condition	实验现象 Experimental phenomena
1	称取0.2 g FLiTh-2# 加入 0.5 g 硝酸铝、10 mL 10% HNO <sub>3</sub> , 90 °C 加热 A mixture of FLiTh-2# (0.2 g) and Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0.5 g), and HNO <sub>3</sub> (10 mL 10%) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 90 °C	底部有大量不溶物 Large amount of insoluble material
2	加入 1.0 g 硝酸铝、10 mL 10% HNO <sub>3</sub> , 90 °C 加热 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1.0 g), and HNO <sub>3</sub> (10 mL 10%) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 90 °C	底部有大量不溶物 Large amount of insoluble material
3	加入 1.5 g 硝酸铝、10 mL 10% HNO <sub>3</sub> , 90 °C 加热 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1.5 g), and HNO <sub>3</sub> (10 mL 10%) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 90 °C	底部有少量不溶物 Small amount of insoluble material
4	加入 2.0 g 硝酸铝、10 mL 10% HNO <sub>3</sub> , 90 °C 加热 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2.0 g), and HNO <sub>3</sub> (10 mL 10%) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 90 °C	溶解完全, 溶液澄清 Completely dissolved
5	加入 2.5 g 硝酸铝、10 mL 10% HNO <sub>3</sub> , 90 °C 加热 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2.5 g), and HNO <sub>3</sub> (10 mL 10%) in a closed Tefon beaker (50 mL) was heated (HotBlock 100) at 90 °C	溶解完全, 溶液澄清 Completely dissolved

## 2.2 谱线选择

ICP-AES 可同时测定多种元素, 对单个元素可以选择多条谱线。FLiU 待测样品中主要成分是锂和铀, 其他元素含量极低, 不存在基体干扰和谱线干扰等行为。根据灵敏度, 确定了该方法的分析谱线为: Li 670.780 nm, U 385.958 nm。

FLiTh 采用硝酸铝为消解试剂, 待测溶液引入 Al 基体, 含量约为 29 μg·mL<sup>-1</sup>, Al 含量与 Th 含量相

当, Al 对 Th 测定的影响可忽略不计。待测液中 Al 含量比 Li 含量高一个数量级, 为了考察 Al 对 Li 测试结果的影响, 配制含有 Al 和 Li 的待测溶液, 分析结果见表 5。从表 5 可知, 待测溶液中 Al 含量在 20~40 μg·mL<sup>-1</sup> 时, 2 μg·mL<sup>-1</sup> Li 的测试值与理论值的相对误差小于 1%, 表明 Al 对 Li 的测试结果没有显著影响。根据灵敏度, 确定了分析谱线: Li 670.780 nm, Th 401.913 nm。

表5 Al含量对Li测试结果的影响  
Table 5 Effect of Al content on Li test results

Al含量 Content of Al / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Li含量-理论值 Theoretical value of Li / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Li含量-测试值 Measured value of Li / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	相对误差 Relative error / %
20.00	2.000	2.013	0.6
30.00	2.000	1.995	-0.2
40.00	2.000	2.015	0.8

### 2.3 方法的精密度

准确称量 0.2 g FLiU 样品和 0.2 g FLiTh 样品，

按照§1.4前处理方法，得到结果列于表6和表7。由表可知，两种测试方法的相对标准偏差均优于2% ( $n=7$ )，方法的精密度高。

表6 FLiU精密度检测结果(以FLiU计, %)  
Table 6 Sample precision test results (using FLiU, %)

样品编号 Sample number	元素 Elemental	测定值 Measured value / % (w/w)								平均值 Average value / % (w/w)	相对标准偏差 Relative standard deviation / %
FLiU-1#	Li	3.82	3.79	3.85	3.92	3.89	3.85	3.83	3.85	1.1	
	U	64.75	64.98	65.02	65.04	64.95	64.69	64.97	64.91		0.2
FLiU-2#	Li	4.59	4.68	4.75	4.62	4.81	4.82	4.64	4.70	2.0	
	U	62.93	62.46	62.85	62.08	62.97	63.14	63.52	62.85		0.7
FLiU-3#	Li	5.93	5.91	5.78	5.82	5.89	5.97	5.96	5.89	1.2	
	U	59.52	59.46	59.58	59.12	59.37	59.42	59.67	59.45		0.3

表7 FLiTh精密度检测结果(以FLiTh计, %)  
Table 7 Sample precision test results (using FLiTh, %)

样品编号 Sample number	元素 Elemental	测定值 Measured value / % (w/w)								平均值 Average value / % (w/w)	相对标准偏差 Relative standard deviation / %
FLiTh-1#	Li	4.35	4.56	4.52	4.39	4.35	4.37	4.48	4.43	2.0	
	Th	62.98	62.76	62.56	62.96	62.48	62.37	62.65	62.68		0.4
FLiTh-2#	Li	5.58	5.62	5.42	5.51	5.54	5.32	5.41	5.49	1.9	
	Th	60.23	60.35	60.41	60.21	60.07	60.45	60.05	60.25		0.3
FLiTh-3#	Li	6.92	6.72	6.68	6.75	6.91	6.65	6.59	6.75	1.9	
	Th	56.38	56.68	56.27	56.15	56.42	56.59	56.21	56.39		0.3

### 2.4 加标回收率

由于没有FLiU和FLiTh的标准物质，通过加标回收率来验证方法的可靠性。本文采用标准物质碳酸锂和八氧化三铀模拟FLiU试样，对FLiU分析方法的准确度进行实验。准确称取碳酸锂0.1060 g、八氧化三铀0.2900 g，溶解之后用去离子水定容到100 g，得到溶液B1。取1 g B1，用稀释剂定容到100 g，得到溶液B2，该溶液中锂的浓度为 $2.000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，铀的浓度为 $24.566 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对以上过程进行10次独立实验，结果见表8。从表8可知，Li回收率在99.6%~102.4%，平均值为100.8% ( $n=10$ )，U回收率在99.6%~101.8%，平均值为101.0% ( $n=10$ )。钍相关的氟化物或者氧化物均没有标准物质，此处通过往FLiTh中加入Li和Th标准溶液，其他同

FLiTh前处理过程，进行10次独立实验，配制成Li加入量为 $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、Th加入量为 $24.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的待测溶液，结果列于表9。从表9可知，Li加标回收率在99.6%~102.3%，平均值为100.9% ( $n=10$ )，Th加标回收率在99.6%~102.4%，平均值为101.1% ( $n=10$ )。通过以上实验可知，FLiU和FLiTh的回收率良好。

## 3 结语

1) 本工作采用硝酸-双氧水处理FLiU样品，建立了样品中锂和铀的测定方法。该方法的精密度优于2% ( $n=7$ )，采用标准物质碳酸锂和八氧化三铀模拟试样，进行回收率实验，Li回收率在99.6%~102.4%，U回收率在99.6%~101.8%，该方法的精密度和准确度高，分析速度快，可满足工艺生产检测需求。

表8 FLiU准确度测试结果(n=10)  
Table 8 Content accuracy test results of lithium and uranium (n=10)

元素 Elemental	理论值 Theoretical value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测定值 Measured value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率 Recovery / %	平均回收率 Average recovery / %
Li	2.000	2.002, 2.012, 2.013, 1.996, 2.047, 2.018, 2.024, 2.031, 2.019, 1.992	100.1, 100.6, 100.7, 99.8, 102.4, 100.9, 101.2, 101.6, 101.0, 99.6	100.8
U	24.566	24.871, 24.890, 24.951, 24.476, 24.534, 24.912, 24.897, 24.965, 24.689, 24.998	101.2, 101.3, 101.6, 99.6, 99.9, 101.4, 101.3, 101.6, 100.5, 101.8	101.0

表9 FLiTh准确度测试结果(n=10)  
Table 9 Content accuracy test results of lithium and thorium (n=10)

元素 Elemental	理论值 Theoretical value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测定值 Measured value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率 Recovery / %	平均回收率 Average recovery / %
Li	2.000	2.046, 2.008, 2.017, 2.021, 1.995, 2.023, 2.008, 1.992, 2.041, 2.019	102.3, 100.4, 100.9, 101.1, 99.8, 101.2, 100.4, 99.6, 102.1, 101.0	100.9
Th	24.000	24.452, 23.897, 24.213, 24.089, 23.998, 24.568, 23.858, 24.567, 24.421, 24.531	101.9, 99.6, 100.9, 100.4, 100.0, 102.4, 99.4, 102.4, 101.8, 102.2	101.1

2) 本工作采用硝酸铝处理 FLiTh 样品, 经过多次实验, 确定  $n(\text{Al}):n(\text{F})>1.5$  时, 可将 FLiTh 试样完全溶解, 建立了 ICP-AES 对 FLiTh 中锂和钍测定的方法。该方法的精密度优于 2% ( $n=7$ ), 采用标准溶液对方法进行回收率实验, Li 回收率在 99.6%~102.3%, Th 回收率在 99.6%~102.4%, 测定结果准确可靠, 操作简单, 可用于熔盐生产过程中快速分析。

**作者贡献声明** 韩玲负责实验方案设计, 数据分析, 论文整体设计, 文章初稿; 唐圆圆负责文章修改; 葛敏负责论文审阅; 钱渊负责实验整体设计; 刘洪涛负责论文整体设计, 文章审阅, 经费支持。

参考文献

1 Serp J, Allibert M, Beneš O, *et al.* The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2014, 77: 308 - 319. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.02.014.

2 江绵恒, 徐洪杰, 戴志敏. 未来先进核裂变能-TMSR 核能系统[C]. 可持续发展20年学术研讨会. 中国: 中国科学院院刊, 2012: 366 - 374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016.

JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program-TMSR nuclear energy system[C]. *Symposium on 20 Years of Sustainable Development*. China: *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2012: 366-374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016.

3 中国核工业集团公司. 二氧化铀粉末和芯块中钍的测定 硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法: GB/T 11841—

1989[S]. 国家技术监督局, 1989.

China National Nuclear Corporation. Determination of uranium in uranium dioxide powder and pellets-Ferrous sulfate reduction-potassium dichromate oxidation titrimetric method: GB/T 11841—1989[S]. National Technical Supervision Bureau, 1989.

4 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 钍矿石中钍的测定: GB/T 17863—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of thorium in thorium ores: GB/T 17863—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.

5 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分: 碳酸锂量的测定 酸碱滴定法: GB/T 11064.1—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of lithium carbonate, lithium hydroxide monohydrate and lithium chloride—Part 1: Determination of lithium carbonate content—Acid-alkali titrimetric method: GB/T 11064.1—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.

6 Sengupta A, Thulasidas S K, Natarajan V. Trace level

- determination of precious metals in aqueous medium, U, Th and Zr based nuclear materials by ICP-AES and EDXRF: a comparative study[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **303**(3): 2421 - 2429. DOI: [10.1007/s10967-014-3679-8](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3679-8).
- 7 Argekar A A, Kulkarni M J, Mathur J N, *et al.* Chemical separation and ICP-AES determination of 22 metallic elements in U and Pu matrices using cyanex-923 extractant and studies on stripping of U and Pu[J]. *Talanta*, 2002, **56**(4): 591 - 601. DOI: [10.1016/s0039-9140\(01\)00629-4](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(01)00629-4).
- 8 方企嫫, 黄宗枝, 周洪弟. 超声雾化等离子体光谱法测定钍中稀土[J]. *核技术*, 1985, **8**(3): 57 - 58, 76 - 77. FANG Qiying, HUANG Zongzhi, ZHOU Hongdi. The determination of trace amounts of rare earth elements in nuclear pure thorium dioxide by ultrasonic nebulizing ICP spectrometry[J]. *Nuclear Techniques*, 1985, **8**(3): 57 - 58, 76 - 77.
- 9 Winchester M R, Turk G C, Butler T A, *et al.* Certification of beryllium mass fraction in SRM 1877 Beryllium Oxide Powder using high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometry with exact matching[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, **81**(6): 2208 - 2217. DOI: [10.1021/ac802251n](https://doi.org/10.1021/ac802251n).
- 10 Salit M L, Vocke R D, Kelly W R. An ICP-OES method with 0.2% expanded uncertainties for the characterization of LiAlO<sub>2</sub>[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, **72**(15): 3504 - 3511. DOI: [10.1021/ac0000877](https://doi.org/10.1021/ac0000877).
- 11 仇婷婷, 彭佳, 何淑华, 等. 稀土氟化物在硝酸中溶解性质的研究[J]. *核技术*, 2015, **38**(11): 110304. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.110304](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.110304).
- 12 QIU Tingting, PENG Jia, HE Shuhua, *et al.* Solubility of rare earth fluorides in nitric acid[J]. *Nuclear Techniques*, 2015, **38**(11): 110304. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.110304](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.110304).
- 13 宋昱龙, 孙斌, 左勇, 等. 一种熔盐堆液态燃料的制备装置及其制备方法[P]. 中国: CN109065196B, 2019-12-20. SONG Yulong, SUN Bin, ZUO Yong, *et al.* A preparation device for liquid fuel in molten salt reactor and its preparation method[P]. China: CN109065196B, 2019-12-20.
- 14 Barton C J, Friedman H A, Grimes W R, *et al.* Phase equilibria in the alkali fluoride-uranium tetrafluoride fused salt systems: I, the systems LiF-UF<sub>4</sub> and NaF-UF<sub>4</sub> [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1958, **41**(2): 63 - 69. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1958.tb13520.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13520.x).
- 15 Thoma R E, Insley H, Landau B S, *et al.* Phase equilibria in the fused salt systems LiF-ThF<sub>4</sub> and NaF-ThF<sub>4</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, **63**(8): 1266 - 1274. DOI: [10.1021/j150578a013](https://doi.org/10.1021/j150578a013).
- 16 Langmuir D, Herman J S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, **44**(11): 1753 - 1766. DOI: [10.1016/0016-7037\(80\)90226-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90226-4).
- 17 Nikolaev N S, Luk'yanychev Y A. The determination of the solubility product of thorium tetrafluoride[J]. *The Soviet Journal of Atomic Energy*, 1962, **12**(4): 356 - 358. DOI: [10.1007/BF01683253](https://doi.org/10.1007/BF01683253).