

微球型硅胶吸附硝酸钍溶液中 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的研究

李卜森 薛社绘 钱军 江善根 施锡昌

(中国科学院上海原子核研究所)

选用国产微球型硅胶作为净化硝酸钍溶液中 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的吸附剂。观察了吸附柱参数、溶液酸度、 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 放射性比度与状态、存在少量有机相等因素对吸附性能的影响。确证了溶液流经吸附剂的接触时间对吸附效率的重要作用，并对硅胶柱的再生使用作出了初步估价。

引 言

硅胶具有硅醇活性基团，可作为弱酸型离子交换剂使用^[1]。在核燃料后处理的 Purex 流程中，用硅胶吸附 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 以纯化铀产品溶液，是目前普遍应用的一种尾端处理方法^[2]。在 $^{233}\text{Th}-^{233}\text{U}$ 循环的 Thorex 流程中，产品提取后的硝酸钍溶液中仍残存一定量的 ^{233}Pa 和裂片元素，也必须作进一步净化处理。我们对五种吸附剂(微球型硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、高硅氧玻璃和活性炭)进行粗略筛选比较，最终采用交换吸附性能和机械性能都比较好的微球型硅胶作为该流程尾端处理的吸附剂，对它的吸附特性和解吸条件进行了必要的试验和研究。

实 验

1. 试 剂

微球型硅胶 上海硅胶厂产品。比表面 $350\text{米}^2/\text{克}$ ，平均孔径 21Å ，粒度取 $20\sim 50$ 目。用 4N 盐酸浸泡除去铁离子，然后用蒸馏水洗至中性，烘干备用。

硝酸钍 上海跃龙化工厂产品。

^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 指示剂 取自辐照过的钍提取 ^{233}Pa 时载有 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的二氧化锰沉淀物，用少量硝酸-亚硝酸钠溶液溶解而得。

2. 模拟料液

一般情况下配制使用的料液组成如下：

硝酸钍浓度为 $50\sim 55\text{克钍}/\text{升}$ ，溶液酸度 0.5M 硝酸，指示剂的放射性比度各为 $^{233}\text{Pa}\sim 2\times 10^6\text{计数}/\text{分}\cdot\text{毫升}$ ， $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}\sim 2\times 10^5\text{计数}/\text{分}\cdot\text{毫升}$ 。在硝酸钍溶液中加入 0.5% (体积比) 浓的放射性指示剂，然后放置过夜使用。

3. 实验装置与操作

基本实验所用的玻璃吸附柱高 20 厘米,直径 1 厘米。吸附柱以及其它接触放射性溶液的玻璃器皿均经硅烷化处理,以避免器壁对放射性指示剂的吸附产生实验误差。

硅胶先用 0.5 M 硝酸浸润,微热,除去气泡后带液装柱。操作时用气压法将料液送入高位容器,逐滴流入吸附柱上端,柱流速用吸附柱下端活塞控制。

一般情况下料液流速控制在 1.0 厘米/分,每一实验上柱料液量为 100 个柱体积,每隔 10 个柱体积取样一次,测量其放射性比度。

吸附效率用净化系数表示,

$$\text{净化系数} = \frac{\text{进柱前料液放射性比度}}{\text{流出液放射性比度}}$$

文中各表所列净化系数值皆为总流出液的平均值。

4. 分析方法

常量钍分析采用 EDTA 络合滴定法。料液酸度测定采用草酸铈络合掩蔽电位滴定法。 ^{233}Pa 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 等放射性测量采用 NaI (TI) 晶体 γ 能谱定量分析方法。

结果与讨论

1. 吸附柱参数对吸附效率的影响

(1) 料液流速影响 在同一柱高和柱径的条件下进行了流速试验。结果表明: ^{233}Pa 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的净化系数均随着流速的增加而下降,数据列于表 1。

表 1 不同流速的吸附效率比较

实验次序	柱高, 厘米	流速, 厘米/分	接触时间, 分	^{233}Pa 净化系数	^{95}Zr - ^{95}Nb 净化系数
1	20	2.0	16	50	19
2	20	1.3	15	62	20
3	20	1.0	20	132	25
4	20	0.8	25	140	26

(2) 柱高与流速相应变化时的吸附效率比较 如果流速不变,在一定范围内净化效果应随着柱高的增加而改善。本实验采用柱高与流速同时成比例地变化的方式,试以观察吸附效率的异同,其结果列于表 2。

由表 2 可见,两者同时成比例变化时, ^{233}Pa 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的净化系数均保持在同一水平,没有明显变动。

(3) 吸附柱直径变化的影响 为观察柱径变化对吸附效率的影响,作了实验室规模的比较试验,其结果列于表 3。由表 3 可以看到,在柱高和流速不变的情况下,柱径从 1 厘米扩大到 3 厘米, ^{233}Pa 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的净化系数变化不大,仍保持在同一水平上。

表 1 至表 3 列出的接触时间,是单位料液通过整个吸附柱的时间,也就是吸附柱高度

表 2 柱高与流速相应变化时吸附效率比较

实验次序	柱高, 厘米	流速, 厘米/分	接触时间, 分	^{233}Pa 净化系数	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 净化系数
1	10	0.5	20	110	20
2	20	1.0	20	100	25
3	40	2.0	20	108	24

表 3 不同柱径的吸附效率比较

实验次序	柱径, 厘米	柱高, 厘米	流速, 厘米/分	接触时间, 分	^{233}Pa 净化系数	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 净化系数
1	1	20	1.0	20	132	25
2	2	20	1.0	20	127	27
3	3	20	1.0	20	120	24

与料液流速的比值, 或表达为柱体积对于单位时间流入柱内的料液体积的倍数。流柱过程中, 净化对象或放射性指示剂在溶液和吸附剂表面之间的扩散和分配都有一定的空间和时间过程, 接触时间在一定程度上反映了这一吸附过程的基本要求, 同时在数值上也指明了在吸附剂体积(相当于柱体积)与单位时间内进入吸附柱的料液体积之间所需保持的必要比例, 因而是一项很重要的参数。由表中数据可知, 随着接触时间的增加, 吸附效率逐渐上升; 而在按比例同时改变柱高和流速、即保持接触时间不变的情况下, ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的净化系数也就不见变动, 故而吸附柱的工艺设计在考虑料液处理量、确定柱的几何尺寸和料液流速时, 必须满足必要的接触时间, 才能保证吸附柱具有较好的净化效率。

本实验中, 接触时间达 25 分钟时吸附效率已趋最大值。为缩短实验周期, 各单元实验的接触时间一般均采用 20 分钟, 此后的热验证也按此要求设计。

2. 料液诸因素对吸附效率的影响

(1) 酸度变化的影响 为了观察料液酸度变化对吸附效率的影响, 在有限的范围内做过酸度变动试验, 结果列于表 4。

表 4 料液酸度变化时的净化效果*

实验次序	料液酸度, M	流柱料液量, 柱体积	^{233}Pa 净化系数	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 净化系数
1	0.3	46	44	14
	0.5	50	44	15
	1.0	46	44	16
2	0.5	5	38	19
	2.0	5	39	18

* ^{233}Pa 比度为 1×10^6 计数/分·毫升。

实验结果说明在 0.3~2.0 M (硝酸) 酸度范围内, 酸度变动对吸附效果没有显著影响。酸度影响只有在较宽的酸度变化范围内才能反映出来^[3]。

(2) 指示剂状态和放射性比度的影响 如将柱后流出液重新作为料液上柱, 吸附情况与新鲜料液很不一致, 实验结果列于表 5。

表 5 新旧料液吸附情况比较

料液情况	²³³ Pa 净化系数	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb 净化系数	操作条件
新配制料液	13	5.6	柱高10厘米, 流速0.5 厘米/分; 比度相近 (²³³ Pa~4×10 ⁴ 计数/分·毫 升, ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb~7×10 ³ 计 数/分·毫升)
流出液再使用	1.2	1.5	

两组数据相比, ²³³Pa 和 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 的净化系数差别都很大, 旧料液中残存的指示剂已基本上不再被硅胶吸附。一般认为, 镧在水溶液中具有特殊的、不同价态的水解产物^[4]。这一实验也证实确有某些不易被吸附的镧离子存在。由于此因素使吸附效率的继续提高受到限制。

²³³Pa 和 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 放射性比度对吸附效率的影响, 实验结果列于表 6。

表 6 放射性比度对吸附效率的影响*

实验次序	²³³ Pa		⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	
	比度, 计数/分·毫升	净化系数	比度, 计数/分·毫升	净化系数
1	4.2×10 ⁴	13	7.5×10 ³	5.6
2	1.1×10 ⁵	36	1.4×10 ⁴	13
3	1.6×10 ⁵	110	1.5×10 ⁵	20

* 吸附柱高度 10 厘米, 料液流速 0.5 厘米/分。

结果表明, 放射性比度对净化系数影响很大。高比度料液有更好的吸附效果, 而且 ²³³Pa 的净化系数对放射性比度的对数作图, 有近似线性关系, 这与文献^[2]报道是一致的。

(3) 料液中少量有机相对吸附的影响 流程尾端处理的料液往往存在萃取后残留的有机相。本实验为弄清残留有机相的影响, 将料液事先用 30% 的 TBP-煤油充分振荡平衡, 分去有机相后上柱进行去污试验, 结果列于表 7。

表 7 料液经有机相处理后的影响

实验次序	料液预处理情况	柱高, 厘米	流速, 厘米/分	料液量, 柱体积	²³³ Pa 净化系数	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb 净化系数
1	不含有机相	20	1.0	100	100	25
2	陈旧 TBP- 煤油处理	20	1.0	100	104	1.5
3	陈旧 TBP- 煤油处理	10	0.5	30	110	1.3
4	酸碱洗涤过的陈 旧 TBP-煤油处理	10	0.5	30	120	27

试验中发现 ^{233}Pa 的吸附效率不受残存有机相影响, 但 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的净化系数却大幅度下降。据估计是 TBP 试剂存放较久, 分解产生了少量 DBP 和 MBP, 它们溶于料液, 与 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 生成不易吸附的络合物。为此又用酸碱洗涤放置时间达一年的 TBP-煤油, 另作对照试验, 果然取得预期效果, 净化系数恢复到新鲜料液水平。

3. 吸附剂的再生使用

(1) 草酸解吸 交换吸附在微球型硅胶上的 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 采用草酸溶液进行解吸。在用草酸解吸之前, 先用 5 个柱体积的 0.5 M 硝酸溶液洗涤吸附柱, 以避免柱上残余硝酸钍形成草酸钍沉淀。草酸用量约 5~6 个柱体积, 采用与吸附操作时同样的接触时间。在室温 30°C 时, 0.25 M 草酸对 ^{233}Pa 的解吸效率在 80% 左右, 对 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的解吸效率在 95% 左右。后改用 0.5 M 草酸解吸, ^{233}Pa 解吸效率亦可达 95%。

(2) 吸附柱重复使用时吸附效率的变化 为考察微球硅胶的实际使用价值, 进行了硅胶吸附柱多次重复使用的试验。在同一支吸附柱上, 每流过 100 个柱体积的料液之后先用 0.5 M HNO_3 洗柱再用 5 个柱体积的 0.25 M 草酸解吸, 继而用 5 个柱体积 0.5 M 硝酸洗去草酸恢复体系。如此重复 7 次, 各次测量结果列于表 8。

表 8 吸附柱重复使用时吸附效率的变化

净化 系数 指示剂	实验次序	1	2	3	4	5	6	7
^{233}Pa		78	66	64	52	38	46	43
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$		21	19	16	22	14	16	18

结果表明, 重复使用时硅胶对 ^{233}Pa 的净化能力有逐步下降趋势, 对 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的净化能力变化不显著。 ^{233}Pa 净化系数缓慢下降可能是解吸后柱上仍保留有相当数量的 ^{233}Pa 所致, 如选择更好的解吸条件, 可期改善微球硅胶的使用价值。

另外的实验表明, 微球硅胶对钍完全不吸附, 对铈、钷等裂片元素也不吸附。未观察到钍、铀浓度对吸附 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的影响。这种微球硅胶已用于 Thorex 流程热验证的尾端处理, 并获得了与本文一致的结果。

结 语

硅胶是一种耐辐照的无机离子交换剂, 在核化学工艺上得以应用。我们选取的国产多孔微球型硅胶, 在硝酸钍溶液中对 ^{233}Pa 和 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 有很好的选择吸附能力, 又具备机械性能好、处理简便、来源充足等优点, 能适应辐照钍的水法后处理尾端净化工艺的一般要求。本工作主要是考察各种因素对微球硅胶吸附能力的影响, 对吸附过程中某些现象的机理尚待进一步探讨。至于提高解吸效率、延长使用寿命等问题, 也需进一步研究。

参加本课题部分工作的有陈洛娜、庄圭荪、吴智力、周瑞菊等同志, 放射性测量由林森浩、华芝芬两同志承担。

(下转第 257 页)

在一次环境应用方面的分组会议上, 俄勒冈州立大学的 W. Loveland 向与会者介绍了活化分析在环境研究中的一种应用。他们利用稳定的但又能被活化的希土混合物作为一种“密码”来标记各个污染源。众所周知, 希土元素在化学性质上非常相似, 它们在环境循环过程中也是不会分开的, 因此这些“密码内元素”的比也就会一直保持不变。利用这样的方法, 在原则上讲可以同时分析多达 50 个的“密码”取样数据。在野外试验中, 他们对一批类似钢厂的排放物能够做到分门别类, 而且一旦这些厂主中有人企图违反空气质量标准的规定而滥加排放时, 他们也能向法院提供令人信服的证据。据 Loveland 说, 如果利用那些只能被活化成长寿命同位素的希土元素, 每个样品的分析时间即可缩短到 5 分钟。因此可以预言, 用希土元素“密码”的方法在成本上能够做到和荧光染料和放射性示踪剂方法相竞争。

在分析监测污染物本身方面, 戴维斯加州大学的 A. Chaili 介绍了用加速器离子束进行化学分析的技术。对于大多数的化学家来讲, 离子束分析是一项十分陌生的技术。离子束分析技术的应用也是有限的, 这是因为它不仅需要加速器, 而且这种技术不能分析化学状态, 只能作元素和同位素的成分分析。尽管如此, 在样品大小的限制成了关键因素的地方, 离子束分析技术就会大有用武之地, 能做其它方法无法完成或难以完成的工作。例如, 大气化学家就常常遇到这样的情况, 他们往往只能在 1 平方厘米的过滤器上收集到几微克的物质。而且这些物质可能主要由轻元素, 例如碳等组成, 这些轻元素的 Z 值太低, 不适于做 X 射线分析, 同时由于截面太小, 难以进行中子活化分析。用离子轰击法却能跨越这些障碍, 能够分析检测从氢到氟的各轻元素。离子束分析是用离子束轰击之后, 要么测量离子活化产生的放射性, 要么测弹性散射离子的特征能量位移而达到测定元素成分的目的。

在纯化学研究分组会议上, Root 在开场白里列出了一些放射性示踪剂动力学研究技术作出重大贡献的有关领域。这种技术在研究热原子反应、过激发分子现象、不稳定中间产物的化学反应机制以及常规的单分子和双分子反应速率过程中均可应用。单单最后一个方面就可以在如象合成、地球大气化学、化学激光泵浦以及反应动力学研究这样一些范围里看到它的应用。华盛顿大学的化学家 P. Gaspar 在会上报告了他所进行的多价原子的反冲化学及其机理的研究: 他解释说, 当 C、Si、Ge、N 或 P 这样一些原子从核反应中反冲出来时, 它们并不能马上形成化学上稳定的产物。它们在一次碰撞中至多不过能形成一个或两个键。因此, 这种核反冲法是在比较温和条件下产生活性中间物的一种有吸引力的途径。在这些小小的活性分子中, 有许多是用其它方法很难制备出来的。最近, 已用这种方法制得了 CH、SiH₂ 和 SiF 等自由基团。Gaspar 还使用反冲法研究 Si 和 Ge 同不饱和有机分子的反应机制。例如, 最近他检测了 Si 与丁二烯反应的产物, 给了解这个反应的机制提供了重要的线索, 使他能够写出这个反应的各步。

(编辑部收到日期: 1980 年 5 月 11 日)

(上接第 215 页)

参 考 文 献

- [1] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1059 (1960).
- [2] F. R. Bruce, TID-7534, p. 277, 303 (1957).
- [3] И. Спицын и др, *Доклады АН СССР*, **184**(2), 379 (1969).
- [4] Cornelius Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie GmbH, 1971, p. 121, 204, 212.

(编辑部收到日期: 1980 年 3 月 10 日)