

用硅胶吸附提取及分离⁹⁵Zr 和 ⁹⁵Nb 指示剂

林燦生 朱国輝

本文叙述硅胶-硝酸体系中⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的吸附,硝酸浓度、温度、硅胶的处理、铀含量等因素对吸附的影响。提出了⁹⁵Zr、⁹⁵Nb彼此分离和从混合裂片中直接提取⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的程序。得到的⁹⁵Zr中含⁹⁵Nb<0.4%,⁹⁵Nb中含⁹⁵Zr<0.1%。对¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce等裂变产物的去污系数大于 3×10^4 。

一、引言

随着科学技术的发展,对纯⁹⁵Zr和⁹⁵Nb指示剂的需求越来越迫切。

从裂变产物中分离⁹⁵Zr-⁹⁵Nb,过去偏重于用有机离子交换^[1-2]和溶剂萃取法^[3-6]。对BPHA-Kel粉反相色层法从裂片溶液中分离⁹⁵Zr-⁹⁵Nb,进行过研究^[7],其缺点是当用硝酸溶解样品时,即使加过氧化氢或盐酸羟胺保护,也往往出现BPHA在柱上的分解,从而影响⁹⁵Zr-⁹⁵Nb的吸附。用硅胶-硝酸体系吸附除去⁹⁵Zr-⁹⁵Nb曾被试作为工艺流程中的一环^[8-10]。用硅胶吸附法从裂变产物中分离⁹⁵Zr-⁹⁵Nb,近年来颇受重视^[11,12]。文献^[12]的方法是于5N HNO₃介质中,用硅胶吸附⁹⁵Zr-⁹⁵Nb,然后用0.5MH₂C₂O₄解吸⁹⁵Zr-⁹⁵Nb,其特点是操作简便,对其它裂变产物的去污好,但没有进一步分离⁹⁵Zr和⁹⁵Nb。查列特卡(P.Цалетка)对硅胶吸附⁹⁵Zr、⁹⁵Nb进行了研究^[13-15],他用硅胶于盐酸^[16]和硝酸^[17]中分离⁹⁵Zr和⁹⁵Nb。其中效果较好的是文献^[17]所报道的,在硅胶-12MHNO₃体系中使⁹⁵Nb吸附在硅胶上,⁹⁵Zr留在溶液中,达到分离目的。分离前,⁹⁵Nb放射性在⁹⁵Zr-⁹⁵Nb总放射性中占76%;分离后的⁹⁵Zr溶液中,⁹⁵Nb放射性占总放射性的3.7%。该作者认为在这种条件下,⁹⁵Nb完全被吸附,⁹⁵Zr在硅胶上的保留可以忽略。

我们对硅胶-硝酸体系中⁹⁵Zr和⁹⁵Nb的吸附及分离进行了研究,观察到⁹⁵Nb溶液放置时间不同,在硅胶上的吸附率也不同,因而有不同量的⁹⁵Nb穿透,影响⁹⁵Zr的纯度。为此我们改变查列特卡^[13-15]的方法,先使⁹⁵Zr和可吸附的⁹⁵Nb吸附在柱上,让不被吸附的⁹⁵Nb通过而得分离,然后用15N HNO₃解吸⁹⁵Zr,再用10%H₂O₂解吸⁹⁵Nb。提出了用硅胶柱吸附,分离⁹⁵Zr、⁹⁵Nb及从混合裂片溶液中直接提取⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的程序。得到的⁹⁵Zr中含⁹⁵Nb的放射性<0.4%,⁹⁵Nb中含⁹⁵Zr的放射性<0.1%。

二、实验

1. 设 备

27厘米³Ge(Li)探测器-4096道脉冲高度分析器;GP-1型单道 γ 谱仪,井型NaI(Tl)探测器;康氏振荡器;超级恒温水浴;带加温夹套的玻璃离子交换柱; $\phi 5 \times 100$ 毫米、

$\phi 4 \times 100$ 毫米; 10 毫升玻璃萃取管。

2. 试 剂

(1) 硅胶 市售硅胶经研磨、筛选, 取 60—100 目和 100—150 目两种粒度, 再经下列不同方法处理:

a. 用蒸馏水淘洗后使用;

b. 用浓 HCl 浸泡三次, 每次一昼夜, 用蒸馏水淘洗至中性, 在烘箱内 60—90°C 范围内烘干 10 小时, 立即使用;

c. 将经过 b 处理的硅胶放置 (不密封) 一至二个月后使用。

(2) ^{95}Zr - ^{95}Nb 指示剂 用硅胶柱从混合裂片废液中提取 0.5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 介质的 ^{95}Zr - ^{95}Nb , 加浓硝酸及少许高氯酸, 混合, 蒸干至冒白烟; 重复一次, 以破坏草酸; 再用浓硝酸蒸干一次, 然后保存在 5 N HNO_3 中备用。

(3) ^{95}Zr 指示剂 用硅胶柱从 ^{95}Zr - ^{95}Nb 中分离得 ^{95}Zr -15 N HNO_3 , 经 Ge(Li) 探测器鉴定, 含 $^{95}\text{Nb} < 0.5\%$, 立即使用。

(4) ^{95}Nb 指示剂 用硅胶柱从 ^{95}Zr - ^{95}Nb 中分离得 ^{95}Nb , 经 Ge(Li) 探测器鉴定, 含 $^{95}\text{Zr} < 0.1\%$ 。其中 4 N HNO_3 介质可直接使用; 用 H_2O_2 解吸的 ^{95}Nb , 经浓 HNO_3 蒸干两次破坏 H_2O_2 后, 保存于 4—5 N HNO_3 中备用。

(5) 锆载体 5 N HNO_3 介质中的硝酸锆酰, 浓度是 8.83 毫克锆/毫升。

(6) 硝酸铀酰溶液 235 毫克铀/毫升, 用比色法和电位滴定法标定铀浓度。

(7) 其它试剂均为分析纯。

2. 操 作 步 骤

(1) 单级实验 于萃取管内配制所需介质溶液, 加入指示剂, 摇匀, 取出一定体积以测量料液放射性。将经分析天平称准的烘干硅胶加入到萃取管内, 塞好, 于康氏振荡器上振荡一定时间后, 离心, 取一定体积的清液测残留放射性, 与相应料液放射性对比, 进行吸附率的计算。萃取管内涂二氯二甲基硅烷, 以减少管壁对于 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的吸附。

(2) 柱上实验 把处理好的硅胶泡入蒸馏水中装柱, 柱内硅胶床的上下端均用玻璃棉固定。装好后, 用相应料液介质溶液洗涤硅胶床; 然后将调好的料液 (0.5—1 毫升) 加至柱上, 进行吸附、洗涤、解吸等操作, 接收流出液, 测 γ 放射性。高于室温的实验, 用超级恒温水浴循环水控制温度。

(3) 放射性测量 用 Ge(Li) 探测器测量 ^{95}Zr - ^{95}Nb 混合物和混合裂片中的 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs 和 ^{144}Ce 的放射性。用 GP-1 型单道 γ 谱仪测纯 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的放射性和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的总放射性。

三、结果和讨论

1. 硅胶的不同处理对吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的影响

已报道的工作^[11, 13, 16]对硅胶的处理和保存均很讲究。我们用前述 a、b、c 三种不同方法处理的硅胶进行吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb , 实验结果列于表 1。从表 1 中看出差别不大, 故以后的实

表 1 硅胶的不同处理对吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的影响
料液: $4\text{NHNO}_3 + ^{95}\text{Zr}$ - ^{95}Nb , 2.2 毫升; 硅胶: 60—100 目, 250 毫克; 振摇时间: 30 分钟; 温度: 23°C 。

硅胶的处理方法	^{95}Zr - ^{95}Nb 的吸附率, %
a	85.7
b	82.4
c	83.5

验均用 c 法处理。

2. 铀量对硅胶吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的影响

试验了铀量对硅胶吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的影响, 从表 2 看出, 在实验范围内, 铀不影响 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的吸附。

表 2 铀量对硅胶吸附 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的影响
料液: $4\text{NHNO}_3 + ^{95}\text{Zr}$ - ^{95}Nb , 2 毫升; 硅胶: 60—100 目, 250 毫克; 振摇时间: 30 分钟; 温度: 24°C 。

铀量, 毫克	^{95}Zr - ^{95}Nb 吸附率, %
0	76.7
47	78.7
118	79.6
235	79.2

3. 硅胶吸附 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 与硝酸浓度的关系

在 0.2 — 15NHNO_3 范围内进行了硅胶吸附 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的实验。所用指示剂有纯 ^{95}Zr 、

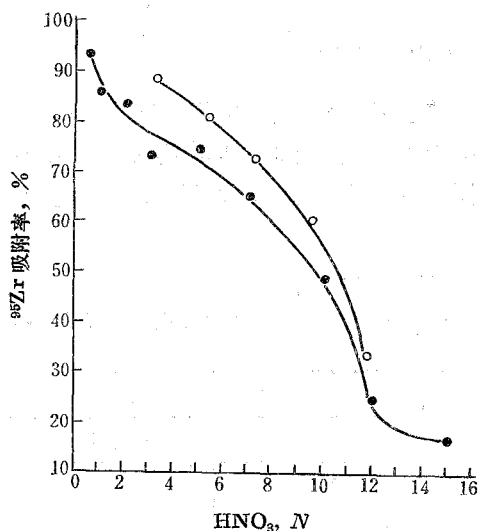


图 1 硅胶吸附 ^{95}Zr 与硝酸浓度的关系
实验条件: 料液 4 毫升, 硅胶 200 毫克 (60—100 目), 振摇 1 小时; ●——纯 ^{95}Zr 在 15°C 下吸附; ○—— ^{95}Zr - ^{95}Nb 混合指示剂在 28°C 下吸附。

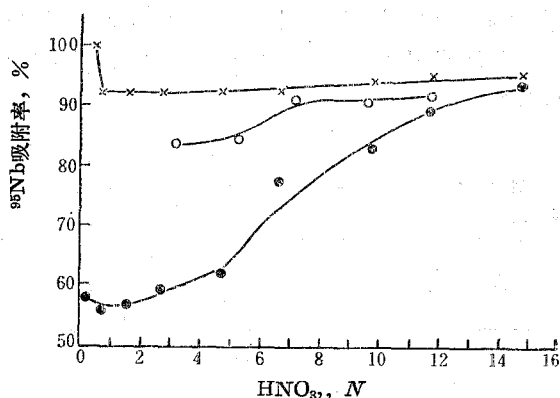


图 2 硅胶吸附 ^{95}Nb 与硝酸浓度的关系
实验条件: 料液 4 毫升, 硅胶 200 毫克 (60—100 目), 振摇时间 1 小时; ●——纯 ^{95}Nb (是在 4NHNO_3 介质中从 100—150 目的硅胶柱上穿透的那部分 ^{95}Nb ; 经调酸后直接使用) 在 15°C 下吸附; ×——纯 ^{95}Nb (用 $10\%\text{H}_2\text{O}_2$ 从硅胶柱上解吸所得, 经破坏 H_2O_2 、调酸后立即使用) 在 15°C 下吸附; ○—— ^{95}Zr - ^{95}Nb 在 28°C 下吸附。

纯⁹⁵Nb及⁹⁵Zr-⁹⁵Nb;用Ge(Li)探测器测定⁹⁵Zr、⁹⁵Nb各自的放射性。⁹⁵Zr的吸附见图1,⁹⁵Nb的吸附见图2。

由图2可见,用10% H_2O_2 从硅胶柱上解吸、经浓 HNO_3 蒸干破坏 H_2O_2 后立即使用的⁹⁵Nb,于不同酸度中在硅胶上的吸附率与文献[15]的结果相似。

根据当硝酸浓度高时,⁹⁵Zr、⁹⁵Nb在硅胶上的吸附率相差很大这一特性,可用来进行⁹⁵Zr与⁹⁵Nb的分离。

4. 锆载体量对硅胶吸附⁹⁵Zr的影响

为了了解硅胶的吸附容量,我们进行了锆载体量对⁹⁵Zr吸附影响的实验。为使同位素交换完全,将 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5NH_4NO_3$ 和⁹⁵Zr指示剂混合,调成4 $NHNO_3$,放置半天,然后进行实验,结果见表3。从表中看出,随锆载体量的增加,硅胶对⁹⁵Zr的吸附率明显下降,而硅胶粒度小者,⁹⁵Zr的吸附率高些。

表3 锆载体量对硅胶吸附⁹⁵Zr的影响

料液:4 $NHNO_3$,3毫升;硅胶:200毫克;振荡时间:40分钟;温度:15°C。

锆载体量,毫克	⁹⁵ Zr 吸附率, %	
	60—100 目	100—150 目
0	73.6	74.6
0.883	56.0	66.1
2.21	55.1	63.1
4.42	45.8	51.5
8.83	38.0	44.9
17.7	19.5	28.8

5. 温度对硅胶吸附⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的影响

为了便于控制温度,吸附实验在硅胶柱上进行,取流洗曲线峰位样品,用Ge(Li)探测器测定⁹⁵Zr、⁹⁵Nb放射性,计算⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的穿透和回收率。用0.5 $MH_2C_2O_4$ 解吸回收⁹⁵Zr-⁹⁵Nb^[11,12]。从表4看出,⁹⁵Nb在硅胶上的吸附,受温度影响很显著,而⁹⁵Zr受影响小些。

表4 温度对硅胶吸附⁹⁵Zr、⁹⁵Nb的影响

料液:4 $NHNO_3$ +⁹⁵Zr-⁹⁵Nb;解吸液:0.5 $MH_2C_2O_4$;硅胶:60—100目;柱子: $\phi 4 \times 100$ 毫米;流速:0.3毫升/分。

温度, °C	回收率, %		穿透放射性份额, %	
	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb
11	92.2	38.7	7.76	61.3
30	97.5	75.8	2.52	24.2
50	99.5	97.9	0.47	2.12
80	99.3	99.7	0.67	0.3

6. ⁹⁵Zr与⁹⁵Nb的分离

文献[11]是在12 $NHNO_3$ 中分离⁹⁵Zr、⁹⁵Nb。从我们实验中硝酸浓度对⁹⁵Zr、⁹⁵Nb吸

附的影响看来,在浓硝酸中进行 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的分离更为有利。于是在 15N HNO_3 中进行了 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的分离,结果发现,用60—100目和100—150目两种粒度的硅胶均有约占总放射性的8%的 ^{95}Nb 穿透(见图3、4)。用60—100目硅胶分离,流出放射性峰的第一份(15N HNO_3)是 ^{95}Nb ,而 ^{95}Zr 的峰值不明显(图3)。用100—150目硅胶分离,流出放射性(15N HNO_3 介质)出现两个峰,第一个峰是 ^{95}Nb ,第二个峰是 ^{95}Zr (图4)。由此可见,硅胶粒度小的分离效果好些。共同点是 ^{95}Zr 的峰很宽,这与文献[17]的结果一样。为了避免 ^{95}Nb 穿透而沾污 ^{95}Zr ,曾试图增加柱子高度($\phi 4 \times 220$ 毫米)和减小流速(到0.1毫升/分)。但未能达到目的,仍然有大于8%的 ^{95}Nb 穿透。这可能是在室温下,硝酸溶液中有部分 ^{95}Nb 以不被硅胶吸附的状态存在。因而采用另一种分离手段,即选择适当的硝酸浓度,先将 ^{95}Zr 和可吸附状态的 ^{95}Nb 一起吸附于柱上,让不吸附的那部分 ^{95}Nb 通过,然后再用浓硝酸从柱上分离 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb ,结果见图5。选择 4N HNO_3 介质是因为室温下这样的酸度中 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的吸附率相近。选择 H_2O_2 为解吸剂的理由是它容易破坏而转为其它介质。实验了5%、10%、15%三种浓度的 H_2O_2 解吸 ^{95}Nb ,其中,5%的解吸峰较宽,10%和15%的效果均很好,故选用10% H_2O_2 为解吸剂。

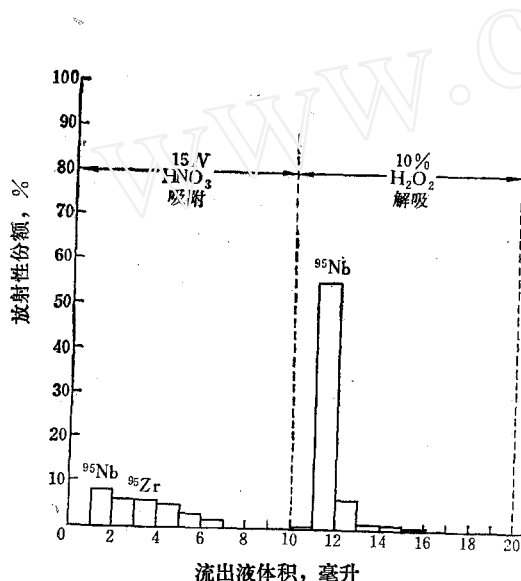


图3 用60—100目硅胶- 15N HNO_3 体系分离 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb

实验条件:料液 $15\text{N HNO}_3 + ^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, 1毫升;
柱子 $\phi 5 \times 90$ 毫米;解吸液 $10\%\text{H}_2\text{O}_2$;流速 0.25毫升/分;温度 18°C 。

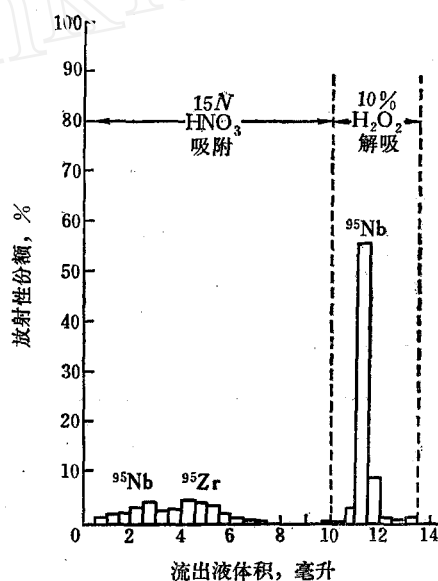


图4 用100—150目硅胶- 15N HNO_3 体系分离 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb

实验条件:料液 $15\text{N HNO}_3 + ^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, 1毫升;
柱子 $\phi 5 \times 90$ 毫米;解吸液 $10\%\text{H}_2\text{O}_2$;流速 0.25毫升/分;温度 18°C 。

从图5可见, ^{95}Zr 与 ^{95}Nb 分离得很好,而且 ^{95}Zr 峰狭窄,集中在1毫升溶液中。图中流洗曲线各峰的 $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Zr}$ 值见表5。

文献[15]指出 ^{95}Nb 的吸附与溶液的“历史”有关,因而重现性较差。我们的实验中也出现吸附反常的现象,比如 ^{95}Nb 的吸附率,单级的比柱上高,硅胶粒度大的比小的高。而 ^{95}Zr 的吸附则有较好的规律性,柱上比单级高,粒度小的硅胶比粒度大的吸附率高。由于这些原因,采用先分离不被吸附状态的 ^{95}Nb ,再分离吸附了的 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 是合适的。

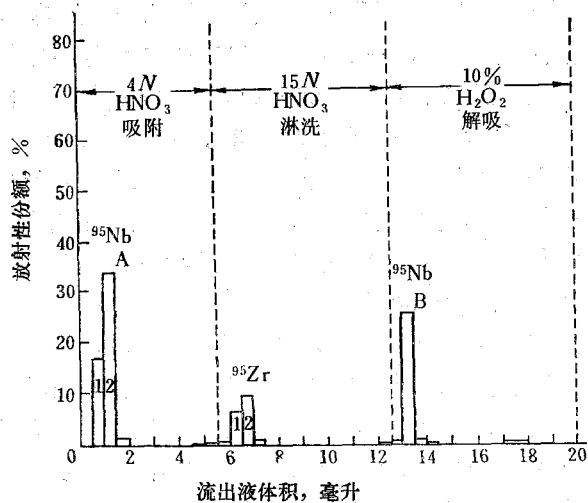


图5 用硅胶-HNO₃体系分离⁹⁵Zr和⁹⁵Nb
 实验条件: 料液 4NHNO₃+⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, 1毫升; 柱子 φ5×100毫米;
 解吸液 (1) 15NHNO₃, (2) 10%H₂O₂; 流速 0.10毫升/分;
 温度 15°C。

表5 图5中流洗曲线各峰的⁹⁵Nb/⁹⁵Zr值

峰类别	⁹⁵ Zr 放射性, 衰变/分	⁹⁵ Nb 放射性, 衰变/分	⁹⁵ Nb/ ⁹⁵ Zr	⁹⁵ Zr 中对 ⁹⁵ Nb 的 分离系数	⁹⁵ Nb 中对 ⁹⁵ Zr 的 分离系数
⁹⁵ Nb-A-1	100	438000	>4000	—	>691*
⁹⁵ Nb-A-2	3300—4700	839000	210	—	36*
⁹⁵ Zr-1	157000	3600—4400	0.025	>232**	—
⁹⁵ Zr-2	205000	1000	<0.005	>1150**	—
⁹⁵ Nb-B	450—550	610000	1220	—	200
料液	—	—	5.79	—	—

* ⁹⁵Nb-A-1和⁹⁵Nb-A-2混合, 对⁹⁵Zr的分离系数为56。

** ⁹⁵Zr-1和⁹⁵Zr-2混合, 对⁹⁵Nb的分离系数为420。

我们从混合裂片溶液中直接提取了纯⁹⁵Zr和纯⁹⁵Nb, 其γ能谱见图6。⁹⁵Zr产品中含⁹⁵Nb<0.4%, ⁹⁵Nb产品中含⁹⁵Zr<0.1%。

7. 去污系数

进行了对U、¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce的去污实验。用Ge(Li)探测器测定混合裂片料液中¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce的含量, 再测定⁹⁵Zr和⁹⁵Nb产品中这些核素的含量, 计算去污系数, 均大于10⁴。U的去污系数是用分光光度法测定铀量来计算的。去污系数列于表7。

表7 去污系数

元素	U	¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce
去污系数	9×10 ⁵	>3×10 ⁴	>7×10 ⁴	>3×10 ⁵

H₂C₂O₄ 5—8 毫升解吸 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb (我们用 φ 5×100 毫米的硅胶柱提取了几十毫居里的 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb)。

用本程序从混合裂片溶液中提取纯 ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 的 γ 能谱见图 6。

五、结 论

1. 进行了硅胶-HNO₃ 体系中 ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 的吸附, 在实验范围内, 随酸度的增高, ⁹⁵Zr 的吸附率下降, 而 ⁹⁵Nb 在 0.5 N HNO₃ 以上的酸度中吸附率递增。
2. 在实验范围内, 铀量对硅胶吸附 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 无影响。
3. 温度对 ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 的吸附均有影响, 在 11—80 °C 范围内, 温度升高, 吸附率增加, ⁹⁵Nb 受影响尤其显著。
4. 提出了分离 ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 和从混合裂片中提取 ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 的程序; 得到的 ⁹⁵Zr 中含 ⁹⁵Nb < 0.4%; ⁹⁵Nb 产品中含 ⁹⁵Zr < 0.1%; 对 ¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs 和 ¹⁴⁴Ce 的去污系数大于 3 × 10⁴。

本工作中, γ 能谱由朱荣保、杨留成等同志协助测定。

参 考 文 献

- [1] L. Wish, *Anal. Chem.*, **31**, 326 (1959).
- [2] F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
- [3] A. Vita, GAT-525 (1967).
- [4] T. V. Healy, *Radiochim. Acta*, **2**, No. 2, 52 (1963).
- [5] J. P. Young, *Talanta*, **1**, 263 (1958).
- [6] A. Jurriaanse et al., *Anal. Chem.*, **39**, 494 (1967).
- [7] 施玉全等, *原子能科学技术*, **2**, 156 (1977).
- [8] J. Rydberg, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1252 (1955).
- [9] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1077 (1960).
- [10] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1059 (1960).
- [11] M. El-Garhy, *J. Radioanal. Chem.*, **11**, 2, 175 (1972).
- [12] 缪增星等, 内部资料 (1975).
- [13] P. Цалетка, *Радиохимия*, **12** No.3 448 (1970).
- [14] P. Цалетка, *Радиохимия*, **12** No.4 549 (1970).
- [15] P. Цалетка, *Радиохимия*, **12** No.4 554 (1970).
- [16] R. Caletka, *J. Radioanal. Chem.*, **6**, 5 (1970).
- [17] R. Caletka, *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 541 (1974).