

文章编号 : 0253-9950(2004)04-0249-04

阴离子交换法在分离纯化⁹⁹Mb 中的应用

傅红宇,王 刚,向学琴,李保龙,马会民

中国原子能科学研究院 同位素研究所,北京 102413

摘要:不同温度下,测定了⁹⁹Mb 在 NH₄OH,NaOH,HNO₃ 体系中的分配系数,研究了温度、NH₄OH 浓度对⁹⁹Mb 分配系数的影响;测定了⁹⁹Mb 在硝酸和 NaOH/NaNO₃ 体系中的解吸率。实验结果表明,⁹⁹Mb 在 NH₄OH 体系中吸附和用去离子水洗脱时,没有穿透交换柱;用 200 mL 3 mol/L HNO₃ 解吸时,解吸率可以达到 90.6%;用 200 mL 0.5 mol/L-0.5 mol/L 的 NaOH/NaNO₃ 混合溶液解吸时,解吸效率可以达到 99.8% 以上。

关键词:阴离子交换法;⁹⁹Mb;分配系数;解吸率

中图分类号: O164.612 **文献标识码:** A

目前,应用高通量研究堆生产⁹⁹Mb 的方法主要有碱溶铀铝合金靶件、酸溶铀铝合金或二氧化铀靶件^[1,2]。在用碱溶铀铝合金靶件方法生产⁹⁹Mb 的流程中,中国、南非和阿根廷等国家均使用强碱性阴离子交换树脂分离和纯化⁹⁹Mb。在用阴离子交换法分离纯化的过程中,⁹⁹Mb 的化学形态比较复杂^[3],一般而言,当溶液 pH > 6 时,铼主要以 MbO₄²⁻ 形式存在;当 pH = 6 时,出现了 Mb₇O₂₄⁶⁻ 离子,随着 pH 值的降低,Mb₇O₂₄⁶⁻ 的含量增加;pH 值在 1.5~4.5 范围时,溶液中又生成了铼的聚合物 Mb₈O₂₆⁴⁻。若将溶液继续酸化,聚铼酸的含量增加,当溶液的 pH 值进一步降低时,聚铼酸将解聚,生成带正电荷的铼聚合物和铼氧离子。根据铼在溶液中的化学性质,在实际生产过程中,常用 pH > 6 的弱碱性或低浓度的强碱性体系作吸附介质,用碱性解吸液或硝酸解吸。使用碱性解吸液解吸,可将⁹⁹Mb 以 MbO₄²⁻ 的化学形式解吸下来;使用酸性解吸液解吸,可将⁹⁹Mb 以 (MbO₃H₃O)⁺ 形式解吸下来。本工作测定不同体系中,⁹⁹Mb 在强碱性阴离子交换树脂上的分配系数并研究其在强碱性阴离子交换柱上的吸附和解吸行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

717 型阴离子交换树脂,粒径为 0.106 mm,丹东化工三厂生产;⁹⁹Mb-Na₂MbO₄ 指示剂,南非进口;钼酸根载体,质量浓度为 10 mg/mL,自制;其它试剂均为分析纯。

NaI 阱型探头和 FH463A 型自动定标器,北京核仪器厂生产;离子交换柱,规格为 φ 15 mm × 200 mm。

1.2 实验方法

1.2.1 ⁹⁹Mb 的静态吸附 将预处理过的 OH⁻ 型 717 树脂在 40 °C 下烘干至恒重,准确称量 0.50 g 于 10 mL 的青霉素瓶中,加入 5.0 mL 含有⁹⁹Mb 指示剂,浓度不同的 NH₄OH,NaOH 和 HNO₃ 溶液,密封振荡 30 min,过滤,取原始溶液和滤液各 1.0 mL,测量其放射性计数率。根据以下公式计算⁹⁹Mb 在阴离子交换树脂上的分配系数。

$$K_d = \frac{N_0 - N_t}{N_t} \cdot \frac{V}{m}$$

式中:K_d 为⁹⁹Mb 在强碱性阴离子交换树脂上的分配系数,mL/g;N₀ 为每毫升示踪溶液的放射性计数率,s⁻¹;N_t 为每毫升滤液的放射性计数率,s⁻¹;V 为示踪溶液体积,mL;m 为阴离子交换树脂的质量,g。

1.2.2 ⁹⁹Mb 的吸附和解吸 将 500 mL 含 10 mg 钼载体和⁹⁹Mb 指示剂的 1 mol/L NH₄OH 溶液,以

收稿日期:2003-09-23; 修订日期:2004-01-05

作者简介:傅红宇(1968—),女,山西临汾人,助理研究员,放射化学专业。

一定流速(约 10 mL/min)通过强碱性阴离子交换柱,用 500 mL 去离子水淋洗后,用一定体积的 HNO₃ 或 NaOH/NaNO₃ 混合溶液解吸。收集各步的流出液和解吸液,测量其放射性计数率,绘制出⁹⁹Mb 的解吸曲线,并根据以下公式计算出⁹⁹Mb 的解吸率。

$$Y = \frac{N_t}{N_0} \times 100\%$$

式中: Y 为解吸率,%; N_0 为上柱溶液的放射性总计数率, s^{-1} ; N_t 为解吸液的放射性总计数率, s^{-1} 。

2 结果和讨论

2.1 ⁹⁹Mb 在 NH₄OH 和 NaOH 体系中的分配系数

不同温度下,测定了⁹⁹Mb 在 NH₄OH 和 NaOH 体系中的静态分配系数,结果列入表 1。由表 1 看出,在相同的温度下,随着碱浓度的增加,⁹⁹Mb 在强碱性阴离子交换树脂上的分配系数逐渐减小。碱浓度相同时,⁹⁹Mb 的分配系数随着温度的升高而升高。温度和浓度都相同时,⁹⁹Mb 在 NaOH 体系中的分配系数比 NH₄OH 中的小,这是由于 NaOH 是强碱,NH₄OH 是弱碱,溶质浓度相同时,NaOH 溶液中 OH⁻ 的浓度较高,随着 OH⁻ 的浓度增加,⁹⁹Mb 的分配系数逐渐减小。但在稀溶液中(如浓度为 0.01 mol/L)结果有差异,其原因还待进一步研究。

表 1 在 NH₄OH 和 NaOH 体系中,温度对⁹⁹Mb 分配系数的影响
Table 1 Effect of the temperature on distribution coefficient of⁹⁹Mb in ammonia and NaOH solution

$t/$	$c/(\text{mol L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL g}^{-1})$	
		NH ₄ OH	NaOH
2	0.01	2 989	3 489
	0.1	506	214
	1	187	22
14	0.01	8 322	8 414
	0.1	574	296
	1	267	35
20	0.01	11 516	70 270
	0.1	1 150	376
	1	421	42
30	0.01	43 986	118 458
	0.1	1 384	457
	1	528	84

2.2 ⁹⁹Mb 在硝酸体系中的分配系数

实验在 19, 25 时,测定了⁹⁹Mb 在 HNO₃ 体系中的分配系数,结果示于图 1。由图 1 看出,温度对⁹⁹Mb 在 HNO₃ 体系中分配系数的影响较小;⁹⁹Mb 在 717 树脂上的分配系数随着 HNO₃ 浓度的增加而降低。所以可以使用浓度大于 1 mol/L 的硝酸解吸 717 树脂上的⁹⁹Mb。

2.3 ⁹⁹Mb 的吸附和洗涤

在一定温度下,将 500 mL 含有⁹⁹Mb 指示剂和

10 mg 钼载体的 1 mol/L NH₄OH 溶液,以一定流速(约 10 mL/min)通过强碱性阴离子交换柱,用 500 mL 去离子水洗涤除杂质。收集流出液,并测量其放射性计数率,结果表明,在 2 ~ 30 温度范围内,⁹⁹Mb 均未穿透交换柱。

2.4 ⁹⁹Mb 的解吸

2.4.1 HNO₃ 溶液对⁹⁹Mb 的解吸 根据图 1 结果,实验选择 3 mol/L HNO₃ 解吸⁹⁹Mb。不同温度条件下,测得的解吸率列入表 2,解吸曲线示于图

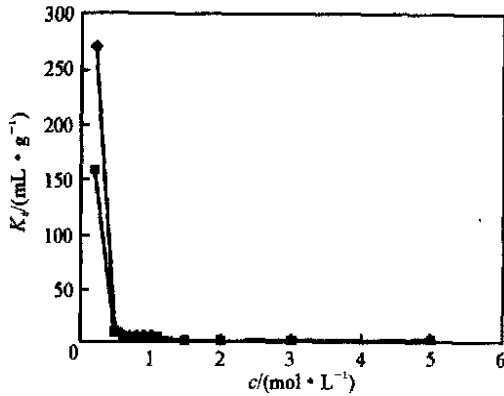


图 1 硝酸浓度对⁹⁹Mb 分配系数的影响

Fig. 1 Effect of HNO₃ concentration on distribution coefficient of ⁹⁹Mb
—25 , —19

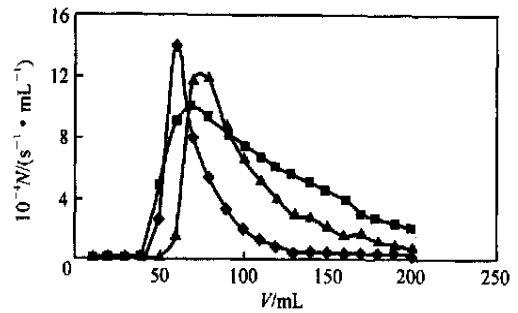


图 2 不同温度下⁹⁹Mb 在 3 mol/L HNO₃ 溶液中的解吸曲线

Fig. 2 Desorption curves of ⁹⁹Mb in 3 mol/L HNO₃ solution at different temperature
—25 , —23 , —19

2。由表 2 和图 2 可见,随着温度的降低,解吸效率逐渐降低,⁹⁹Mb 解吸曲线的拖尾现象越来越严重,这主要是由于钼酸根在酸性条件下的聚合反应造成的。由表 2 还可知,在 25 条件下,使用 200 mL 3 mol/L HNO₃ 解吸⁹⁹Mb 时,解吸效率可达到 90.6%,如果解吸液的体积增加到 600 mL,⁹⁹Mb 的解吸率可以提高到 98.2%。

表 2 不同温度下⁹⁹Mb 在 HNO₃ 溶液中的解吸率

Table 2 Desorption yield of ⁹⁹Mb in HNO₃ solution at different temperature

t/	V/ mL	Y/ %
6	200	67.2
17	200	82.0
23	200	86.5
25	200	90.6
25	600	98.2

2.4.2 碱性溶液对⁹⁹Mb 的解吸 由表 1 结果可知,使用纯碱溶液解吸 717 树脂上的⁹⁹Mb 比较困难。实验用 200 mL 0.5 mol/L NaOH/0.5 mol/L NaNO₃ 溶液解吸 717 树脂吸附的⁹⁹Mb,其解吸曲线示于图 3。从图 3 看出,20 时该混合碱性溶液对⁹⁹Mb 的解吸效率大于 99.8%。为了考察温度对该解吸液解吸效率的影响,在 15,20,25,30 时,测得 200 mL 碱性解吸液对⁹⁹Mb 的解吸率分别为 99.7%、99.8%、99.9%、99.9%。表明,温度对该碱性解吸液的解吸效率没有明显影响。

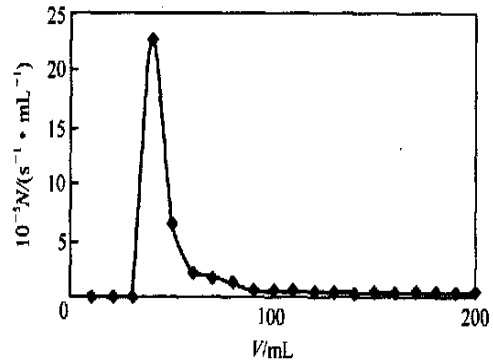


图 3 20 时⁹⁹Mb 在 0.5 mol/L NaOH/0.5 mol/L NaNO₃ 溶液中的解吸曲线

Fig. 3 Desorption curve of ⁹⁹Mb in 0.5 mol/L NaOH/0.5 mol/L NaNO₃ solution at 20

3 结 论

(1)在 2~30 温度范围内,将 500 mL 含有⁹⁹Mb 指示剂和 10 mg 钼载体的 1 mol/L NH₄OH 溶液上柱和用 500 mL 去离子水洗涤的过程中,⁹⁹Mb 均未穿透。

(2)在 25 条件下,用 200 mL 3 mol/L HNO₃ 溶液解吸时,解吸率大于 90.6%;用 200 mL 0.5 mol/L NaOH/0.5 mol/L NaNO₃ 溶液解吸时,解吸率大于 99.8%。

参考文献:

[1] Vandegrift G F, Aase S, Bretscher M M, et al. Converting Targets and Processes for Fission product Molybdenum

- 99 From High to Low-enriched Uranium[C]. IAEA-TEC-DOC-1065, Vienna, Austria, 1999. 26~74.
- [2] Salacz J. Reprocessing of Irradiated²³⁵U for the Production of⁹⁹Mo, ¹³¹I and ¹³³Xe Radioisotopes[C]. IAEA-TECDOC-515, Vienna, Austria, 1989. 149~154.
- [3] Carvalho F M S, Abrao A. Sorption and Desorption of Molybdenum in Alumina Microspheres[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 218(2), 259~262.

Application of Anion Exchange Method in the Purification of⁹⁹Mo

FU Hong-yu, WANG Gang, XIANG Xue-qin, LI Bao-long, MA Hui-min

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(58), Beijing 102413, China

Abstract: The distribution coefficient of⁹⁹Mo is determined in NH₄OH, NaOH, HNO₃ solution at different temperature. The effect of temperature and alkali concentration is studied. The amount of⁹⁹Mo eluted by NaOH and HNO₃ elution is determined. The results show that⁹⁹Mo does not breakthrough the column as the loading solution passes through the 717 column; and more than 90.6% of⁹⁹Mo can be eluted by 200 mL 3 mol/L HNO₃, and 99.8% by 0.5 mol/L NaOH/0.5 mol/L NaNO₃ elution.

Key words: anion exchange method; ⁹⁹Mo; distribution coefficient; desorption yield

(上接第 248 页, Continued from page 248)

Abstract: The synergistic extraction of U() from nitric acid solution with HMBMPPT [4-(4-methoxy)-benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione] and TBP (tributyl phosphate) in chloroform is studied including influences of pH, the concentrations of HMBMPPT and TBP on the distribution ratio. The synergistic extracted complexes are deduced as UO₂NO₃·MBMPPT·TBP and UO₂(MBMPPT)₂·TBP.

Key words: U(); HMBMPPT; TBP; solvent extraction