

文章编号 : 0253-9950(2005)01-0031-04

毛细管法测定⁹⁹Tc 在压实皂土中的 吸附分配系数和表观扩散系数

章毛连^{1,2}, 王祥科², 陈 磊³

1. 安徽技术师范学院, 安徽 凤阳 233100;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031;
3. 山东理工大学, 山东 淄博 255045

摘要: 利用毛细管法研究了温度和皂土密度对⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的吸附分配系数和表观扩散系数的影响, 实验结果符合 Fick's 定律。研究表明, ⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的吸附分配系数和表观扩散系数随温度升高而增加, 随皂土密度的增加而减小。温度和皂土的密度(皂土柱的空隙率)对放射性核素的吸附和迁移起着重要作用。

关键词: 毛细管法; 皂土; ⁹⁹TcO₄⁻; 扩散; 吸附

中图分类号: O614.712; O645.14 **文献标识码:** A

随着核能的和平利用和核电的发展, 放射性废物的处理和处置是当今必须解决的关键问题。大量长寿命放射性核素在环境介质中的化学物理行为是评估放射性核素对环境污染的主要参数。皂土对大多数放射性核素具有很强的吸附能力, 并且压实皂土对水有非常强的阻挡能力, 因此皂土被认为是放射性废物处置库周围良好的填充材料。放射性核素在皂土中的吸附分配系数和表观扩散系数是评估放射性核素在核废物处置场周围用作填充材料的主要依据^[1]。然而, 大量的研究表明, 放射性核素在粉末状疏松皂土中, 分配系数远远大于其在压实皂土中的分配系数, Cs⁺ 和 Eu() 在压实皂土中的吸附分配系数约为粉末皂土的 1/2 ~ 1/3^[2,3]; 扩散系数受温度、放射性核素的浓度、皂土的密度等影响很大, 在压实皂土中得到的吸附和扩散系数比在疏松皂土中得到的参数可更准确地评估皂土的吸附性能^[2,3]。

文献[4,5]报道了皂土的密度对放射性核素在皂土中的扩散影响, 文献[3]研究了溶液的 pH 值和放射性核素溶液的浓度对放射性核素在压实皂土中扩散的影响。本文利用毛细管法研究在 0.1 mol/kg NaClO₄ (pH = 6) 溶液中, 温度和压实皂土密度对⁹⁹Tc 在压实皂土中的吸附分配系数

和表观扩散系数的影响。

1 实验方法

所有的实验试剂均为分析纯。实验用皂土 MX-80 由法国 SUBATECH 实验室提供, 皂土的主要组分为蒙脱土, 矿物组分为石英、长石、方解石(例如 CaCO₃, (Ca, Fe)CO₃)、菱铁矿、黄铁矿等。

皂土没有经过纯化或其它方法处理。实验在不同温度下进行。用 0.1 mol/kg NaClO₄ 溶液维持离子强度。毛细管由它的长度 ($L_0 = 2 \sim 3$ cm), 质量 (m_0) 和体积 (V_0) 表征。毛细管的体积由它的内径 (0.119 5 cm) 和长度 (L_0) 计算得到。由毛细管中的压实皂土柱的长度和毛细管内径确认压实皂土的体积, 并根据皂土填充前后的质量 (m_0) 和 (m_1) 计算皂土的质量, 由此计算压实皂土的密度。当毛细管中填充皂土后, 放置在 100 mL 0.1 mol/kg 的 NaClO₄ 溶液中 3 周, 使毛细管中的皂土与 NaClO₄ 溶液达到平衡。预实验表明, 3 周时间可以完全使皂土与 NaClO₄ 溶液达到平衡, 毛细管中的皂土进入到 NaClO₄ 溶液中的量可以忽略不计。称量毛细管中的皂土与溶液达到平衡后的质量 (m_2), 根据 m_2 和 m_1 之差, 可以计

收稿日期: 2004-07-16; 修订日期: 2004-09-13

作者简介: 章毛连 (1962-), 男, 安徽贵池人, 副教授, 从事核技术及应用研究。

算出压实皂土的空隙率。将此预处理好的皂土放到 $\text{pH} = 6.0$, 20 mL 含 0.1 mol/kg NaClO_4 及 $5.0 \mu\text{mol/L}$ $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液中, 4 d 后将毛细管从溶液中取出, 推出毛细管中的皂土, 用刀片切成 $(2.0 \pm 0.1) \text{ mm}$ 厚的薄片, 并溶于 2 mL 1 mol/L HNO_3 溶液中, 用液体闪烁计数器 (TRFCARB 3100TR, CANBERRA) 测量每个薄片中的 ^{99}Tc 的计数, 得到穿透剖面图。

利用不同的压力可以得到不同密度的压实皂土。在扩散实验中, 毛细管中的压实皂土密度只能在 $(0.8 \sim 1.5) \text{ g/cm}^3$ 范围内, 本文制备的压实皂土的密度分别为 (0.88 ± 0.02) , (1.00 ± 0.02) 和 $(1.23 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$ 。压实皂土的密度均在 20°C 下测量, 然后将填充皂土的毛细管放入不同温度的恒温箱中进行扩散实验, 温度对于压实皂土密度的影响可忽略不计。

2 扩散机理与计算方法

放射性核素在多孔介质中的扩散取决于在水相中的分子扩散、固相的吸附、固相的压缩比以及固相中的弯曲度。在本实验中测得的扩散系数为表观扩散系数 D_a (m^2/s)。一维扩散可以由 Fick's 第二定律描述^[21]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中, c 为放射性核素在溶液中的浓度, mol/L ; t 为扩散时间, s ; x 为毛细管中皂土距扩散表面的距离, m 。在分配系数恒定、扩散表面处溶液浓度恒定及半无限边界条件下, 即在本实验条件下, 式 (1) 的分析解为^[6]:

$$\frac{c}{c_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (2)$$

式中, c 为经过扩散时间 t 后在距离扩散表面 x 处放射性核素的量, mol ; c_0 是在扩散表面 (即皂土与溶液直接接触的表层) 放射性核素的量, mol ; c_0 可以用式 (2) 对实验数据拟合得到 (erfc 是误差补余函数):

$$\text{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-x^2) dx \quad (3)$$

在毛细管中, 放射性核素的浓度有 3 种: (1) 液相中的; (2) 固相上的; (3) 在给定体积毛细管中的。式 (2) 中, c/c_0 是液相中的浓度比, 而实测的是给定体积中的, 故只有当固相上的浓度与液相中的浓度成正比时, 实测的给定体积中的 c/c_0 才能代

表液相中的。而实验测得的是在恒定连续源 (c_0) 下, 放射性核素在液相中扩散穿过皂土的半无限边界条件下, 由实测的毛细管中给定体积中的 c/c_0 代表液相中的 c/c_0 而求得的与皂土压缩比、皂土中弯曲度有关的放射性核素在液相中的表观扩散系数。

3 结果和讨论

3.1 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的扩散

在皂土密度 (ρ) 为 $(1.00 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$, 溶液的离子强度 (I) 为 0.1 mol/kg NaClO_4 ($\text{pH} = 6$) 溶液中, $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在 20°C 下, 在压实皂土中的穿透曲线示于图 1。由图 1 可以按式 (2) 求出 D_a 。不同温度, 不同皂土密度条件下, $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的扩散曲线示于图 2。从图 1, 2 可以看出, 实验点与按式 (2) 计算的曲线符合很好, 说明 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 没有在皂土表面形成沉淀。不同实验条件下得到的结果列入表 1。

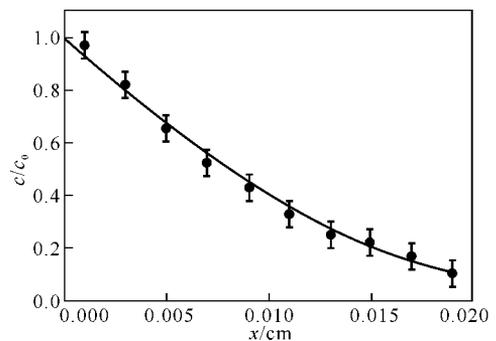


图 1 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的穿透曲线

Fig. 1 Penetration curve of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in compacted bentonite $\rho = (1.00 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$, $\text{pH} = 6.0$, $I(\text{NaClO}_4) = 0.1 \text{ mol/kg}$, $t = 20$

3.2 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的表观扩散系数与温度及皂土密度的关系

不同温度和不同压实皂土密度对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的表观扩散系数的影响示于图 3。从图 3 和表 1 可以看出, 表观扩散系数随温度升高而升高, 随皂土的密度增加而略有减小。本实验结果与文献 [1] 和 [7] 中的 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的表观扩散系数非常接近, 对比 Eu^{3+} , Sr^{2+} , Cs^+ , SeO_4^{2-} , Ni^{2+} , Cl^- , HTO 在皂土中的扩散研究^[2-5, 8, 9], $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在皂土中的表观扩散系数远远

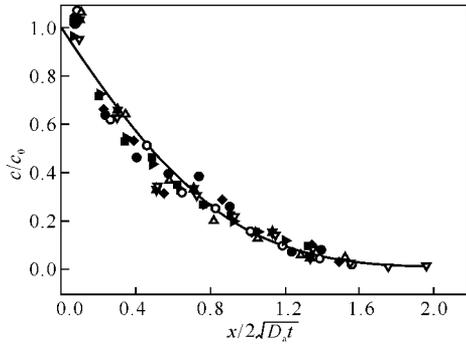


图 2 ⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的扩散曲线

Fig.2 Diffusion curve of ⁹⁹TcO₄⁻ in the compacted bentonite
 pH = 6.0, I(NaClO₄) = 0.1 mol/kg;
 = (0.88 ± 0.02) g/cm³:
 —●—10, —○—20, —△—40;
 = (1.00 ± 0.02) g/cm³:
 ▼—10, —□—20, —◇—40;
 = (1.23 ± 0.02) g/cm³:
 —■—10, —⊖—20, ▽—40

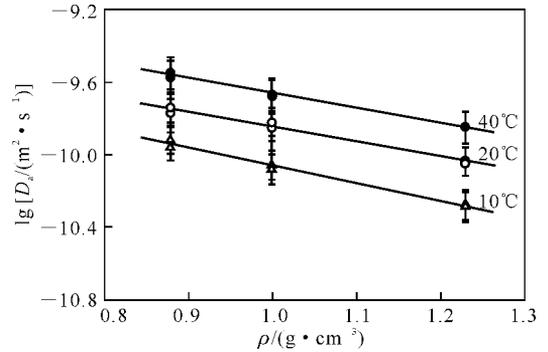


图 3 ⁹⁹TcO₄⁻ 的表观扩散系数与温度及皂土密度的关系

Fig.3 Apparent diffusion coefficients of ⁹⁹TcO₄⁻ as a function of temperature and bentonite dry density

大于 Eu³⁺, Sr²⁺, Cs⁺, SeO₄²⁻, Ni²⁺, 稍稍小于 Cl⁻ 和 HTO 的表观扩散系数。⁹⁹TcO₄⁻ 在皂土上的吸附分配系数远远小于 Eu³⁺, Sr²⁺, Cs⁺, SeO₄²⁻, Ni²⁺ 在皂土上的吸附分配系数, 与 Cl⁻ 在皂土上的吸附分配系数非常接近, 在固体上的吸附能力非常微弱^[1]。⁹⁹TcO₄⁻ 在皂土上的吸附能力决定了它在皂土中的表观扩散系数远大于 Eu³⁺, Sr²⁺, Cs⁺, SeO₄²⁻, Ni²⁺ 等离子, 而接近于水在皂土中的表观扩散系数。

3.3 ⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的吸附分配系数与温度及皂土密度的关系

不同温度和皂土密度下, ⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的吸附分配系数示于图 4。空点表示由测量得到的皂土表面(皂土第一个切片)的⁹⁹TcO₄⁻ 含量计算出的 K_{d, slice1}, 实点表示从公式(2)拟合计算得到的 c₀ 值计算出的 K_{d, cal}, 计算公式如下:

$$K_{d, cal} = \frac{c_s}{c_l} = \frac{c_0 - V_{slice} \cdot \rho \cdot c_l}{c_l} \quad (4)$$

$$K_{d, slice1} = \frac{c_s}{c_l} = \frac{c_{slice1} - V_{slice} \cdot \rho \cdot c_l}{c_l} \quad (5)$$

式中, c_s 为⁹⁹TcO₄⁻ 在固相中的浓度, mol/g; c_l 为⁹⁹TcO₄⁻ 在溶液中的浓度, mol/L; c₀ 为从式(2)拟合计算出的⁹⁹TcO₄⁻ 在皂土表面的量, mol; c_{slice1} 为测量得到的 Tc 在皂土表面的量, mol; V_{slice} 是每个切片的体积, m³; ρ 是空隙率, m³/m³。从图 4 可以看出, 在 10, 20 溶液中, 两种方法计算的结果

表 1 ⁹⁹TcO₄⁻ 在压实皂土中的 D_a 和 K_d 值

Table 1 D_a and K_d values of ⁹⁹TcO₄⁻ in compacted bentonite

t/	ρ/(g·cm ⁻³)	c ₀ /mol	c _{slice1} /mol	D _a /(m ² ·s ⁻¹)	K _{d, cal} /(mL·g ⁻¹)	K _{d, slice1} /(mL·g ⁻¹)
10	0.88	7.2 × 10 ⁻¹²	7.4 × 10 ⁻¹²	1.2 × 10 ⁻¹⁰	0.98	1.00
	1.00	6.5 × 10 ⁻¹²	6.6 × 10 ⁻¹²	8.5 × 10 ⁻¹¹	0.95	0.96
	1.23	5.5 × 10 ⁻¹²	5.6 × 10 ⁻¹²	5.3 × 10 ⁻¹¹	0.93	0.94
20	0.88	7.9 × 10 ⁻¹²	8.1 × 10 ⁻¹²	1.8 × 10 ⁻¹⁰	1.07	1.10
	1.00	6.7 × 10 ⁻¹²	7.1 × 10 ⁻¹²	1.4 × 10 ⁻¹⁰	0.98	1.03
	1.23	5.8 × 10 ⁻¹²	5.9 × 10 ⁻¹²	8.9 × 10 ⁻¹¹	0.97	1.00
40	0.88	9.7 × 10 ⁻¹²	1.0 × 10 ⁻¹¹	2.7 × 10 ⁻¹⁰	1.31	1.35
	1.00	8.4 × 10 ⁻¹²	8.9 × 10 ⁻¹²	2.1 × 10 ⁻¹⁰	1.23	1.30
	1.23	6.4 × 10 ⁻¹²	6.8 × 10 ⁻¹²	1.4 × 10 ⁻¹⁰	1.07	1.14

注(Notes): pH = 6.0, I(NaClO₄) = 0.1 mol/kg, c(⁹⁹TcO₄⁻) = 5.0 μmol/L

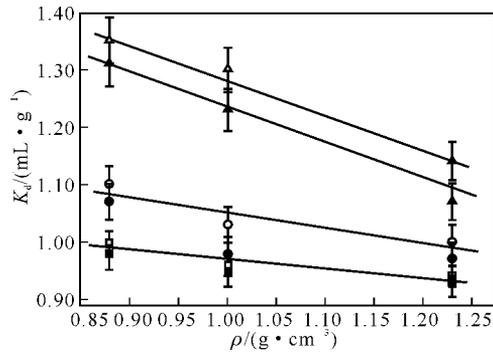


图 4 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在皂土中的吸附分配系数
与温度及皂土密度的关系

Fig. 4 Effects of temperature and bentonite density

on distribution coefficients of $^{99}\text{TcO}_4^-$

t : —10 , —20 , —30 , —40

(实验值(Experimental data));

—10 , —20 , —30 , —40

(计算值(Calculated data from Eq. (2)))

非常相近,在 40 的溶液中,两种方法计算的结果略有差别。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在皂土中的吸附分配系数随温度升高而增加,随压实密度的增加而略有减小。比较 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在不同密度皂土中的吸附分配系数,可以发现,皂土的密度对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在皂土中的吸附影响不是很大,皂土的空隙率随密度的增加而减小。

4 结 论

放射性核素 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在压实皂土中的表观扩散系数随皂土的密度增加而减小;压实皂土的密度对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 的吸附分配系数影响较小,但仍然随密度的增加而减小,随温度的升高而增加。皂土的密度(皂土的空隙率)对放射性核素的吸附和迁移起着重要作用。

参考文献:

- [1] Yu J, Neretnieks I. Diffusion and Sorption Properties of Radionuclides in Compacted Bentonite [R]: TR97-12. Stockholm Sweden, P. O. Box 5 864, S-10240: Svensk Kärnbränslenäring AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 1997. 8~34.
- [2] Wang Xiang-ke, Gilles Montavon, Bernd Grambow. A New Experimental Design to Investigate the Concentration Dependent Diffusion of Eu () in Compacted Bentonite [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 257:293~297.
- [3] Wang Xiang-ke. Diffusion of ^{137}Cs in Compacted Bentonite: Effect of pH and Concentration [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 258:315~319.
- [4] Sato H, Yui M. Diffusion of Ni in Compacted Sodium Bentonite [J]. J Nucl Sci Technol, 1997, 34:334~336.
- [5] Sato H, Ashida T, Kohara Y, et al. Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite [J]. J Nucl Sci Technol, 1992, 29:873~882.
- [6] Crank J. The Mathematics of Diffusion [M]. 2nd Edition. London:Oxford University Press, 1975. 11~21.
- [7] Albinsson Y, Engkvist I. Diffusion of Am, Pu, U, Np, Cs, I and Tc in Compacted Sand-bentonite Mixture [J]. Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle, 1991, 15:221~239.
- [8] Sato H. Diffusion Behavior of Se () and Sm () in Compacted Sodium Bentonite [J]. Radiochim Acta, 1998, 82:173~178.
- [9] Wang Xiang-ke, Chen Yi-xue, Wu Yi-can. Diffusion of Eu in Compacted Bentonite—Effect of pH, Solution Concentration and Humic acid [J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60:963~969.

Determination of Distribution and Diffusion Coefficients of ^{99}Tc in Compacted Bentonite by Capillary Method

ZHANG Mao-lian^{1,2}, WANG Xiang-ke², CHEN Lei³

(下转第 42 页,Continued on page 42)

Labelling of 4-Dihydroxyborylphenylalanine(BPA) With $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ and Biodistribution of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -DMGBPA

XIAO Yan¹, TU Jing¹, TANG Ling-tian², TANG Xiu-huan¹, WANG Xiang-yun²

1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract :BPA (4-dihydroxyborylphenylalanine) has being used in clinical trials for treatment of cancer with boron neutron capture therapy (BNCT) technology for its selective accumulation in tumors. BPA is prepared according to the published synthetic procedure. A new BATO complex is synthesized with dimethylglyoxime, BPA, and $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ as the starting materials *via* a template reaction. The biodistribution of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -DMGBPA is studied. The results demonstrate that the complex is selectively accumulated in tumor and slowly cleared from it, the uptake in tumor is higher than in blood, heart, muscle and most of the other organs. The uptake ratio of tumor-to-tissue increased along with time. At 4 hour after injection, the uptake ratio of tumor to muscle reached 6.0, tumor/ blood 4.5, tumor/ heart 6.0, tumor/ lung 3.0, tumor/ liver 0.41, and tumor/ kidney 0.134. The possible molecular structure of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -DMGBPA complex is predicted by *ab initio MO* calculation.

Key words : BNCT; BPA; $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$; BATO; melanoma

(上接第 34 页,Continued from page 34)

1. Anhui Technical Teachers College, Fengyang 233100, China;

2. Institute of Plasma Physics, the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Shandong University of Technology, Zibo 255045, China

Abstract :Effects of temperature and bentonite density on the sorption distribution coefficients and apparent diffusion coefficients of ^{99}Tc in compacted bentonite are studied by using capillary method. The results fit the Fick's second law very well and are in good agreement with the literature data under similar experimental conditions. The results indicate that apparent diffusion coefficients and sorption distribution coefficients of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in compacted bentonite decrease with the increase in bentonite density and increase with the increase in temperature. Temperature and the compactness of bentonite, i. e., the porosity of compacted bentonite, contribute significantly to the migration and sorption of radionuclides in compacted bentonite.

Key words : capillary method; bentonite; $^{99}\text{TcO}_4^-$; diffusion; sorption