

离子交换排代法测定同位素富集系数

郑祖英 凌达仁 徐惠群 杨坤山 王娅妮

(兰州大学现代物理系)

本文根据逆流萃取模型推导出用排代法测定富集系数的计算式。并以锂同位素为对象,用对照实验证明排代法是测定同位素富集系数的一种方法。在国产高交联度树脂上研究了温度和排代剂浓度对富集系数的影响。实验表明:富集系数随温度升高和排代剂浓度增加而降低。求得高交联度树脂-醋酸锂体系的同位素交换热为 -5.03 卡/摩。

关键词 同位素分离, 同位素富集系数, 锂同位素, 阳离子交换, 排代色谱。

前 言

同位素的富集系数是研究同位素分离的基本参数之一。用离子交换法分离同位素时,通常采用三种测定同位素富集系数的实验方法:静态法、淋洗法和穿透法。用这三种方法时,都需要设计专门的实验。此外,富集系数随实验条件的不同而改变。用离子交换色谱法富集同位素时,以排代色谱最有实用价值^[1]。如果能在排代实验过程中同时测定富集系数,则既能确切地反映该实验条件下的富集系数的量值,又能节省时间和试剂,特别是减少大量的质谱样品分析。

到目前为止,只有个别作者^[2,3]从事过这方面的工作,但在理论和实验上都缺乏明确的论证。在国内刊物上尚未见到有关工作的报道。本文将根据逆流萃取模型推导出用排代法测定富集系数的计算式。以锂同位素为对象,用对照实验比较排代法和穿透法测定富集系数的实验结果,并用国产高交联度树脂研究温度和排代剂浓度对富集系数的影响。

理 论 依 据

对双组份同位素分离体系,假定在具有一定坪长的谱带内,坪区树脂相和溶液相之间互相平衡。在该区内,可以近似地认为液相组成和料液的组成相同,则树脂相和液相间的同位素分配是:

$$\alpha_A^B = \frac{\bar{x}_0}{1 - \bar{x}_0} \bigg/ \frac{x_0}{1 - x_0} \quad (1)$$

式中 α_A^B 为一对同位素的分离系数; x_0 为坪区液相中亲树脂组份B的当量分数; $\bar{x}_0$ 是和坪区液相平衡的树脂相内亲树脂组份B的当量分数。

1982年8月12日收到。

将色谱柱设想为一个逆流柱, 如果选择谱带自身作为参比, B 同位素对于谱带坪区内一参考面的运动有如下的关系: 单位时间内由树脂相经参考面向上转移的 B 同位素的量为:

$$\bar{x}_0 \cdot \bar{X} \cdot \bar{V} \cdot q,$$

由溶液相经参考面向下转移的 B 同位素的量为:

$$x_0 \cdot C(\bar{V}/\alpha_0 - \bar{V})q \cdot \alpha$$

各符号的意义: $\bar{X}$ 为树脂的吸附容量 (meq/ml); $\bar{V}$ 为谱带移动速度 (cm/min); q 为柱截面 (cm²); C 为溶液中锂元素的浓度 (meq/ml); $\bar{V}$ 为排代剂的空柱线性流速 (cm/min); α_0 为柱空隙系数。显然, 单位时间内 B 同位素向谱带后沿转移的量是:

$$\bar{x}_0 \cdot \bar{X} \cdot \bar{V} \cdot q - x_0 \cdot C(\bar{V}/\alpha_0 - \bar{V})q \alpha_0$$

谱带移动距离 l 后在后面部分的积聚量则是:

$$[\bar{x}_0 \cdot \bar{X} \cdot \bar{V} \cdot q - x_0 \cdot C(\bar{V}/\alpha_0 - \bar{V})q \alpha_0]l/\bar{V}$$

因为 $\bar{X}/C = K_d$ 和 $\bar{V} = \bar{V}/(K_d + \alpha_0)$, K_d 是柱分配比, 因此得到:

$$\bar{x}_0 \cdot \bar{X} \cdot q \cdot l - x_0 \cdot \bar{X} \cdot q \cdot l = (\bar{x}_0 - x_0)Q \quad (2)$$

$Q = \bar{X} \cdot q \cdot l$, 即谱带移动距离 l 时相应的柱总吸附容量。按物料衡算应有:

$$(\bar{x}_0 - x_0)Q = \sum_{i=1}^m V_i C_i (x_i - x_0) \quad (3)$$

式中 V_i , C_i 和 x_i 分别是第 i 份样品的体积、元素的浓度和 B 同位素的当量分数。因为富集系数 $\varepsilon = \alpha_A^B - 1$, 将 (1) 式代入 (3) 式整理后得到:

$$\varepsilon = \alpha_A^B - 1 = \frac{\sum_{i=1}^m V_i C_i (x_i - x_0)}{x_0(1 - x_0) \cdot Q} (1 + \varepsilon x_0) \quad (4)$$

对于同位素分离, $\varepsilon \ll 1$, (4) 式可简化为:

$$\varepsilon = \alpha_A^B - 1 = \frac{\sum_{i=1}^m V_i C_i (x_i - x_0)}{x_0(1 - x_0) \cdot Q} \quad (5)$$

或者用对应的同位素丰度比 R_0 和 R_i 表示, (5) 式可以写成:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^m V_i C_i \left(\frac{R_0}{1 + R_0} - \frac{R_i}{1 + R_i} \right) (1 + R_0)^2 / QR_0 \quad (6)$$

由 (6) 式看到, 排代法测定富集系数的计算式和穿透法的相同。

实 验 部 分

(1) 试剂、仪器和装置 001×20 聚苯乙烯二乙烯苯磺酸型树脂 (DVB20%, 40—50 μ, 北京铀矿选冶研究所提供)。用标准方法处理, 水溶胀 H⁺ 式树脂容量为 2.51 meq/ml。所用试剂均为分析纯或保证试剂。

仪器: 火焰检测器, WFD-Y₂ 型原子吸收分光光度计, ZhT-1301 同位素质谱计。实验装置见图 1。

(2) 实验 将树脂悬浮、分散在饱和的硝酸锌溶液中, 制成树脂浆。用蒸馏水经高压计量泵以恒定的流速顶替置于树脂槽内的树脂浆, 使之填入带有恒温水夹套的交换柱内, 再转为

H⁺式。柱截面为0.97cm²，柱高约1m，用恒温水控制预热器和交换柱温度（柱温变化小于0.5℃）。操作压力15kg/cm²。

按一般方法进行穿透实验。用火焰检测器检出锂后，流出液按份收集。

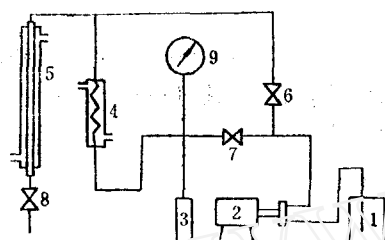


图1 实验装置图

1——溶液；2——计量泵；3——缓冲槽；
4——预热器；5——交换柱；6,7,8——
阀门；9——压力表。

按下法进行排代实验：用计量泵以恒定速度向柱中输入规定浓度的LiAc溶液（用硫酸锂重量法标定），使形成40cm带长。用水洗去柱上的HAc后，再用相应浓度的CaAc₂排代剂排代。流出液收集方法同穿透法。

(3)分析 用原子吸收分光光度计测定流出液的锂浓度，绘出元素的分布曲线。

取1ml待测液，通过H⁺式交换柱（容量为2meq），用去离子水洗去柱上残留Ac⁻，再用0.6N HNO₃ (G.R.)洗脱出全部的锂，蒸干后，在质谱计上测定同位素丰度比。得到锂同位素丰度分布曲线。

结 果 和 讨 论

(1)排代法测定富集系数的验证 采用四种浓度(0.158, 0.316, 1.00, 2.00M)的LiAc

和相应的四种浓度(0.079, 0.158, 0.500, 1.00 M)的CaAc₂排代剂分别进行了前列实验和排代实验，各轮实验的元素浓度分布和同位素丰度分布一并列于图2。按计算式计算各自的富集系数，列入表1中。由表1看到，采用两种不同方法所获得的富集系数值相同。

按误差传递公式分析(6)式中各参数的测量误差对 ϵ 值的影响。可以看到，因为锂元素的浓度是多次测量的结果，流出液的流速波动小于1%，同位素丰度测量误差小于1%， R_0 按坪区的平均丰度计算，因此， ϵ 值的误差主要

由 $\left(\frac{R_0}{1+R_0} - \frac{R_i}{1+R_i}\right)$ 的误差来决定，估算为

10%。

垣花秀武^[4]在他的色谱理论研究中认为在坪保持型的排代色谱操作中，排代色谱过程可以看成是穿透和逆穿透展开过程的结合。本实验结果证明了这种假定是正确的。

随着谱带排代距离的增大，谱带的坪区逐渐缩短，最后消失。此时，谱带内物料转移过程不再服从上述的简单物理模型，而要复杂得多，因此，也就不再适合用排代法来测求富集系数。实验证明，此时按(6)式算得的数值将随排代距离的不同而不同。

(2)排代剂浓度和温度的影响 图3列出了排代剂浓度对富集系数的影响。随着排代剂浓

表1 不同方法测得的富集系数比较

方 法	浓 度, M		$\bar{V}$ cm/min	ϵ
	LiAc	CaAc ₂		
穿 透	0.158		5.3	0.0034
排 代		0.079	5.3	0.0032
穿 透	0.316		5.2	0.0032
排 代		0.158	5.6	0.0032
穿 透	1.00		5.2	0.0029
排 代		0.500	5.2	0.0027
穿 透	2.00		5.2	0.0023
排 代		1.00	5.2	0.0025

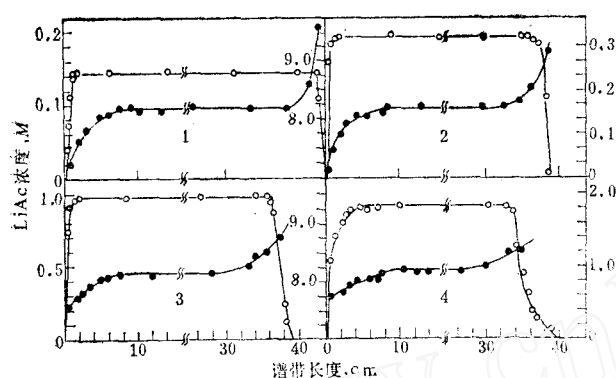


图2a 排代曲线和同位素丰度分布曲线

○——锂元素的浓度~谱带长度; ●——锂同位素的丰度比~谱带长度, CaAc_2 浓度: 1——0.079M; 2——0.158M; 3——0.500M; 4——1.00M。曲线1—4的纵坐标(中)为 $^6\text{Li}/^7\text{Li} \times 10^2$ 。

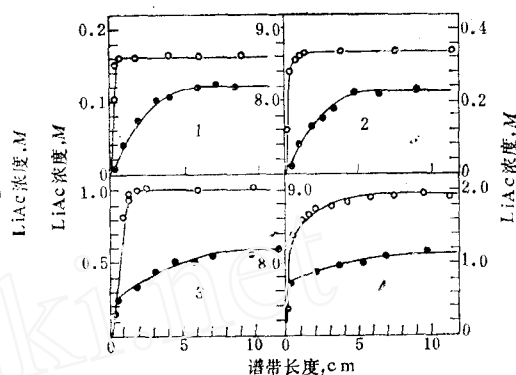


图2b 穿透曲线和同位素丰度分布曲线

○——锂元素的浓度~谱带长度; ●——锂同位素的丰度比~谱带长度, LiAc 浓度: 1——0.158M; 2——0.316M; 3——1.00M; 4——2.00M。曲线1—4的纵坐标(中)为 $^6\text{Li}/^7\text{Li} \times 10^2$ 。

度的增加, 富集系数 ϵ 降低, 但是在实验的浓度范围内, 曲线的斜率较小。Lee^[5,6] 曾研究过淋洗剂浓度对分离系数的影响, 与本实验结果相同。但由于本实验中使用了更高交联度的树脂, ϵ 值比 Lee 的测定值大, 这和 Glueckauf^[7] 提出的关于锂同位素效应的机制的解释是一致的。

表 2 和图 4 列出了用排代法测得的富集系数和温度之间的关系, 富集系数随温度的升高而明显地降低。

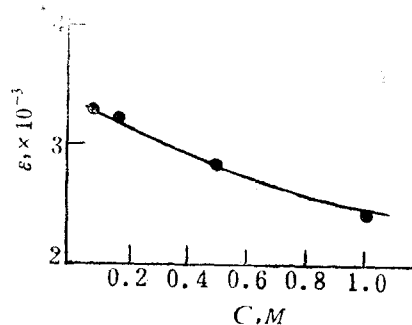


图3 排代剂浓度对富集系数的影响

表 2 温度对富集系数的影响

温 度 T	浓 度 M	富集系数 ϵ	分离系数 α	$\log \alpha$	$\frac{1}{T} \times 10^3$
278	0.079	0.0034	1.0034	0.00147	3.597
298	0.079	0.0032	1.0032	0.00139	3.356
313	0.079	0.0024	1.0024	0.00104	3.195
343	0.079	0.0020	1.0020	0.000868	2.915

通常, 同位素的交换反应的平衡常数 K_e 随温度的增加而降低, 而 $K_e = \alpha = 1 + \epsilon$, 平衡常数和温度之间的关系是:

$$\left[\frac{\partial \ln K_e}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

在温度变化范围不大的情况下, ΔH 可以近似地认为与温度无关。此外, 反应热与压力的关系不大, 所以上式积分得到:

$$\log K_e = -\frac{\Delta H}{2.303RT}$$

由 $\log K_e \sim 1/T$ 曲线上求得同位素交换热 $\Delta H = -5.03 \text{ cal/mol}$ 。

综上所述, 可以得到如下的结论:

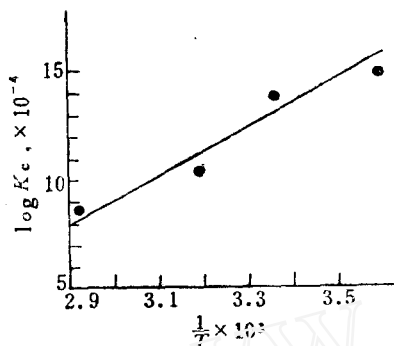
(1) 由逆流萃取模型得到了排代法测定富集系数的计算式, 形式上和穿透法的相同。

(2) 坪保持型排代色谱法是测定富集系数的一种方法。

(3) 富集系数随温度的升高和排代剂浓度的增加而降低, 这种趋势和文献 [5,6] 报道的相同; 求得高交联度树脂-LiAc 体系的同位素交换热为 -5.03 cal/mol 。

作者对铀矿选冶研究所陆显尧同志在提供微粒树脂方面的积极协助表示感谢。

图4 $\log K_e \sim 1/T$ 关系曲线



参 考 文 献

- [1] 凌达仁等, 科学通报, 27, (21), 1305 (1982).
- [2] Николаев Н. И. и др., Атомная Энергия, 12, 404 (1962).
- [3] Okamoto, M. et al., Isotopenpraxis, 16, 293 (1980).
- [4] Kakihana, H. et al., J. Nucl. Sci., Tech., 14, 572 (1977).
- [5] Lee, D. A. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1405 (1965).
- [6] Lee, D. A. J. Phys., Chem., 64, 187 (1960).
- [7] Glueckauf, E., J. Amer. Chem. Soc., 81, 5262 (1959).

DETERMINATION OF ISOTOPE ENRICHMENT FACTOR BY DISPLACEMENT ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

ZHENG ZUYING LING DAREN XU HUIQUN
YANG KUNSHAN WANG YANI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

An expression is derived for calculating isotope enrichment factor ε by displacement chromatography on ion exchanger based on the countercurrent extraction model. The comparison of experimental results with lithium isotopes shows that displacement chromatography could be used successfully for determining the enrichment factor. With highly crosslinking resin, it is shown that ε will decrease with the increase of temperature or the concentration of eluent. The heat of isotope exchange calculated for the highly crosslinking resin-lithium acetate system is -5.03 cal/mole .

Key words Isotope separation, Isotope enrichment factor, Lithium isotopes, Cationic ion exchange, Displacement chromatography.