



三聚氰胺磷钼钒酸盐的制备 和离子交换性能的研究

翁皓珉 尤欣

(北京师范大学放射化学研究室, 北京, 100875)

关键词 无机离子交换剂, 杂多酸盐, ^{137}Cs , 放射性废液。

一、前言

杂多酸盐是一种无机离子交换剂。文献[1—2]报道了三聚氰胺磷钼钒酸盐的制备和离子性能的研究。它对 ^{137}Cs 有很高的离子交换容量,是颗粒状的结晶,适合柱分离操作,但淋洗效果和耐辐照性能较差。本文研究了三聚氰胺磷钼钒酸盐(MPMV)的制备方法与对 ^{137}Cs 的离子交换性能,并和三聚氰胺磷钼钒酸(MMP)的离子交换性能作了对比,得到相应的实验结果。

二、实验部分

为了制备 MPMV,首先按文献[3,4]的方法制备了磷钼钒酸,经电子探针和 ICAP 测定其分子组成为 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 29 - 30$,为深红色的结晶。

参照三聚氰胺磷钼钒酸盐的制备方法^[1],将三聚氰胺溶于1.0mol/l HNO_3 中,加热溶解。另取磷钼钒酸溶于1.0mol/l HNO_3 中,加热至溶。将两种溶液均匀混合后,置于60℃恒温水槽内结晶,48h后,得到桔红色 MPMV 的均匀晶体,颗粒度为40—100目,过滤后,MPMV 晶体在室温下空气中自然晾干,待用。用 FT-IR 红外光谱、电子探针、ICAP、差热分析和 X 射线衍射等测定了 MPMV 的结晶常数和化学组成。MPMV 为单斜晶系的结晶体,结晶常数 $a = 2.17\text{nm}$, $b = 0.42\text{nm}$, $c = 1.53\text{nm}$, MPMV 的分子组成为 $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3]_3\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

用静态法测定 MPMV 对 Cs 的分配系数 K_d 值和离子交换容量 Q ,实验方法和计算方法与文献[2]相同。称取0.1g MPMV 交换剂(40—100目)分别同20ml 0.005 mol/l 硝酸铯的0.1和1.0 mol/l 硝酸、水和0.1 mol/l 硝酸铵(含有示踪剂 ^{134}Cs)相平衡,在20℃恒温箱中振荡不同时间,在不同时间中取1ml 上层清液和原始料液,在配有 NaI 型探头的 FH-408型自动定标器中,测量 γ 放射性活度。

1991年9月2日收到,1992年3月25日收到修改稿。

动态实验的方法也与文献[2]相同,即将2g MPMV(40—100目)装入直径为0.7cm的玻璃交换柱中,床高3.5cm,以0.5—1.0柱体积/h流速将模拟料液通过交换剂床,测定 ^{134}Cs 的穿透曲线。用1.0mol/l HNO_3 +5.0mol/l NH_4NO_3 作为淋洗液,以0.5柱体积/h的流速淋洗交换柱。

三、结果与讨论

1. 达到离子交换平衡所需时间的测定

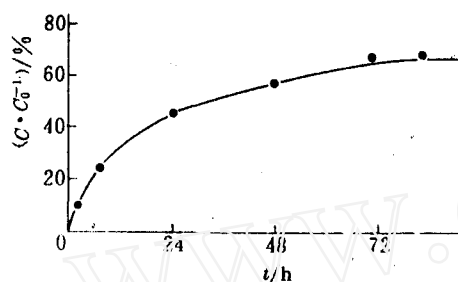


图1 $(C/C_0)-t$ 的关系曲线

在0.1mol/l HNO_3 溶液中,用静态法测定0.005 mol/l CsCl (含 ^{134}Cs 示踪剂)和0.1g MPMV的离子交换程度(C/C_0)与时间 t 关系的曲线,测定结果用 (C/C_0) 对 t 作图示于图1。其中 C 和 C_0 分别表示为平衡某一时刻和起始时刻溶液中 ^{134}Cs 的放射性活度。

从图1可以看出,由于MPMV结晶颗粒比较大,离子交换主要是在晶体内部进行,所以交换速度慢,需要72h才能达到交换平衡。

2. 不同条件下Cs在MPMV上的 K_d 值与 Q 值

用静态法测定 K_d 值与 Q 值的结果列入表1。

表1 不同条件下Cs在MPMV上的 K_d 值与 Q 值

测定项目	0.005 mol/l CsNO_3 (含 ^{134}Cs 示踪剂)			
	0.1 mol/l NH_4NO_3	H_2O	0.1 mol/l HNO_3	1.0 mol/l HNO_3
$K_d/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	8.3×10^2	1.87×10^3	2.04×10^3	8.15×10^2
$Q/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.81	0.90	0.91	0.80

在0.1mol/l NH_4NO_3 和0.005mol/l CsNO_3 的体系中,与在相同实验条件下所制备的AMP相比较,AMP的 $K_d = 2.6 \times 10^2 \text{ml/g}$, $Q = 0.56 \text{mmol/g}$,以及文献值 $K_d = 2.8 \times 10^2 \text{ml/g}^{[1]}$ 表明MPMV对Cs的交换性能比AMP好。

3. 不同阳离子在MPMV上的 K_d 值和 Q 值

配制浓度均为0.005mol/l的不同阳离子的溶液,在0.1mol/l HNO_3 中,用静态法测定不同阳离子的 K_d 和 Q 值,各种离子的平衡浓度和起始浓度均用9000型等离子发射光谱仪(ICAP)测定,实验结果列入表2。

表2 不同阳离子在MPMV上的 K_d 和 Q 值

项目	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
$C_0/10^{-6}$	114	194.9	259	319	736	1×10^3	561	326	135
$C/10^{-6}$	114	194.9	123	232	183	4	470	267	125
$K_d/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0	0	219	75	6×10^2	5.4×10^4	39	44	17
$Q/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0	0	0.52	0.27	0.75	1.0	0.16	0.18	0.08

从表2的实验结果可以确定,MPMV对不同阳离子的亲和性顺序为: $\text{Na}^+、\text{K}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ 。

4. MPMV 和 MMP 辐射性能的对比试验

将 MPMV 和 MMP 晶体样品放入 ^{60}Co γ 辐照源中照射,总 γ 辐照剂量为 10^6Gy ,然后将照射样品和未照射样品在相同实验条件下测定 K_d 值,摇荡 6h 后作相对比较实验,结果列入表 3。

表 3 Cs 在辐照前后 MPMV 和 MMP 上 K_d 值比较

测量项目	辐照前	辐照后	保留值/%
MPMV 的 $K_d/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	353	293	83
MMP 的 $K_d/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	480	67	14

表 3 的数据说明,在相同的实验条件下,MPMV 比 MMP 的耐辐照性能好,可能由于三聚氰胺是环状结构,MPMV 是由三个分子的三聚氰胺和一个分子的磷钼钒酸所组成的稳定性较好的分子,并且有良好的结晶结构,所以 MPMV 有较好的耐辐照性能。

5. MPMV 对模拟 1AW 料液的动态试验

用模拟 1AW 料液,以 0.5—1.0 柱体积/h 的流速,通过装有 2g MPMV 的交换剂床,模拟料液组成列入表 4。

表 4 模拟 1AW 料液的组成(含 ^{134}Cs 示踪剂)

元素	浓度/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	元素	浓度/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Na^+	2.5	Ce^{3+}	3.75
Cs^+	0.75	Fe^{3+}	2.0
Rb^+	0.075	Zr^{4+}	2.0
Sr^{2+}	0.5	UO_2^{2+}	0.25
Ba^{2+}	0.25	HNO_3	1.0mol/l

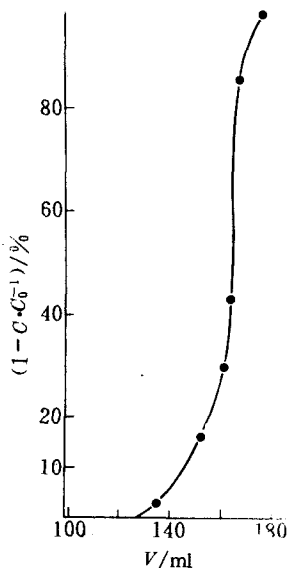


图 2 MPMV 对模拟料液中 Cs 的穿透曲线

MPMV 对模拟料液中 Cs 的穿透曲线示于图 2。Cs 在 1% 穿透时的交换容量为 0.33mmol/g,饱和交换容量为 0.43mmol/g。比文献报道的 AMP 与石棉混合柱的交换容量 0.30mmol/g 和 0.42mmol/g 高^[5]。比微晶 MMP 的交换容量 0.38mmol/g 和 1.20mmol/g 低^[2]。但 MMP 的耐辐照性能差,MPMV 比 AMP 对 Cs 有更好的离子交换性能,耐辐照性能也较好,是一种性能较好的分离 ^{137}Cs 的无机交换材料。用 1.0mol/l HNO_3 + 5.0mol/l NH_4NO_3 作为淋洗剂,在流速为 1.0 柱体积/h,共 60 柱体积,淋洗率仅为 46%,淋洗效果与 AMP、MMP 的一样,都不高。

四、结 论

通过仪器测试,证实 MPMV 为单斜晶系的结晶构型,由三分子三聚氰胺和一分子 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 结合组成的大颗粒结晶,其分子式为 $3[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{NH}_2\cdot\text{H}]\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。离子交换试验证明,MPMV 对 Cs 有很高的选择性,它是能从模

拟的IAW料液中分离Cs的杂多酸盐无机离子交换剂。

参 考 文 献

- [1] Mehta B T, et al. *Radiochim Acta*, 1976, 23:104.
 [2] 韩俊, 翁皓珉, 等. 北京师范大学学报, 1983, 1, :55.
 [3] Кокорун А. В. *Общая Химия*, 1954, 24:966.
 [4] 常木, 英附. JP (附)60-209259, 1985.
 [5] Murthy T S, et al. R. A. R. C. -893, 1985.

STUDY OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MELAMINE-PHOSPHOMOLYBDIC VANADATE AS INORGANIC ION EXCHANGER

WENG HAOMIN YOU XIN

(The Radio & Radiation Chemistry Division, Beijing Normal University, 100875)

ABSTRACT

This article described the synthesis methods and ion exchange behaviour of crystalline melamine-phosphomolybdic vanadate (MPMV). Extensive studies of this material have been carried out by X-ray, TG-DTA, IR and chemical analysis. Based on these analyses, the molecular composition and the parameter of unit cell of MPMV were determined. Some ion exchange characteristics of the MPMV can be explained by these results. This material shows cation exchange behaviour with high ion exchange capacity of 0.42 mmol/g for Cs from simulated solution.

key words Inorganic ion exchanger, Heteropoly acid salt, ^{137}Cs , Radioactive waste solution.

四通4S高级科技编排系统简介

四通4S(Super Science Setting System)高级科技书刊编排系统,是专门为科技类书刊文献的编排而设计的,排版功能实用性很强,采用即打即排的操作界面,直观形象,从根本上解决了科技书刊排版的难题。

4S系统具有文字、图片、数学、化学、乐谱、表格、杂志、造字等直观排版功能,可在24针打印机、不同精度激光印字机及激光照排机上输出与版式一致的样张,目前可提供包括宋、楷、黑、仿宋、魏碑、隶书、中圆、细圆、标宋等丰富的汉字字体。

四通4S先后荣获第37届尤里卡世界发明博览会金奖、北京首届国际博览会金奖、广州第二届国际专利技术新产品展金奖、美国纽约第14届国际发明展金奖、北京市发明展金奖、科技进步一等奖等20多项大奖,获中国发明专利和美国发明专利授权。

四通4S系统自1987年7月问世以来,受到广大用户的欢迎,取得了令人满意的使用效果。为了使4S系统更加完善,北京四通集团公司于1990年6月在珠海创办了开发生产基地,先后推出了4S-KNM、4S-9218等性能价格比极优的科研排版机,及国内一流的向量汉卡及激光照排机。该公司拥有一支经验丰富的技术开发队伍,遍布全国各地的销售、服务网点,可为广大用户提供优质服务。