

甲醇-硝酸-阴离子交换树脂体系中 用高压离子交换色层法分离镅和钷

陈耀中 吴克明 谈炳美

(原子能研究所)

(关键词: 高压离子交换色层法、分离镅和钷、甲醇-硝酸-阴离子交换树脂)

引言

在以硝酸作为络合剂的水-醇混合溶液中分离超铀元素, 其效果优于纯水溶液^[1,2]。作者在前一工作^[3]中介绍了使用甲醇-硝酸-阴离子交换树脂从辐照靶中分离镅和钷的工艺流程, 本文采用高压色层技术进行镅、钷分离, 并且对此体系的动力学性能进行探讨。

在文献上未见到阴离子树脂分离元素时采用高压技术, 直到实验结束后才看到使用类似的高压技术分离稀土元素测定能耗的报道^[4]。本文选用细粒度(25—45 μ)的球形阴离子树脂, 体系压力为10—80kg/cm², 研究了硝酸浓度、线性流速及温度对分离的影响, 为使从辐照靶中提取和分离超铀元素时减少辐射对树脂及试剂的损伤、缩短分离时间和得到纯的镅、钷产品而寻找最佳的分离条件。

实验

1. 试剂及仪器

(1) **树脂及试剂** 树脂为204 $\times$ 8聚苯乙烯三甲胺型、阴离子交换球形树脂, 交联度为8%, 水筛, 粒度为25—45 μ 。甲醇、硝酸均为分析纯试剂。

(2) **放射性核素** ²⁴¹Am 和 ²⁴²Cm 均由本所提供。

(3) **高压离子交换装置** 见文献[5], 柱内径2mm, 柱高460mm。

(4) **流线监测仪装置** 见文献[6]。

2. 实验步骤及数据处理

树脂在吸附料液前先通入相应的淋洗液, 然后用微量注射器注入约50 μ l ²⁴¹Am 和 ²⁴²Cm 的90% (体积) CH₃OH-1.5N HNO₃ 料液, 立即开始淋洗, 由流线监测装置描绘淋洗曲线。根据两次实验的淋洗曲线计算体积分配系数、塔板高度、分辨率和分离系数。计算公式:

$$\text{理论塔板数} \quad N = (V_R / \sigma)^2 \quad (1)$$

$$\text{塔板高度} \quad H = \frac{L}{N} \quad (2)$$

1981年9月14日收到。

体积分配系数

$$D_V = \frac{V_R - V_i}{V_c} \quad (3)$$

分离系数

$$\beta = \frac{D_{V,Am}}{D_{V,Cm}} \quad (4)$$

分辨率

$$R = \frac{\Delta V_R}{2(\sigma_{Am} + \sigma_{Cm})} \quad (5)$$

式中 V_R 为峰位体积, σ 为高斯分布标准偏差, L 为柱长, N 为理论塔板数, V_c 为柱体积, V_i 为柱空隙体积。

结果和讨论

实验条件一般采用: 淋洗剂 85% (体积) CH_3OH -0.1N HNO_3 , 流速 15cm/min, 温度 30℃。进行条件实验时变化其中一个因素。

1. 淋洗剂中 HNO_3 浓度对 $D_{V,Am}$ 、 $D_{V,Cm}$ 、 H 及 R 的影响 固定淋洗剂中 CH_3OH 浓度为 85%, 改变 HNO_3 浓度, Am 和 Cm 的 D_V 与 HNO_3 浓度的关系见图 1, 由图 1 得到下列经验式:

$$D_{V,Am} = 66[\text{HNO}_3]^{0.8} \quad (6)$$

$$D_{V,Cm} = 27[\text{HNO}_3]^{0.8} \quad (7)$$

由方程式(6)、(7)可计算出在 85% CH_3OH 中 $D_{V,Am}$ 和 $D_{V,Cm}$ 与 HNO_3 浓度的关系。

$$\beta = \frac{D_{V,Am}}{D_{V,Cm}} = \frac{66[\text{HNO}_3]^{0.8}}{27[\text{HNO}_3]^{0.8}} = 2.44,$$

说明在此酸度范围内 β 与 HNO_3 浓度无关。图 2 表明 H 与 HNO_3 浓度的关系。从图中看出 H 随 HNO_3 浓度而改变, HNO_3 浓度增大, 导致 H 变小。图 3 表明分辨率 R 与 HNO_3 浓度的关系。 HNO_3 浓度由 0.1N 增加到 0.35N 时, R 明显地随 HNO_3 浓度的增加而增大, HNO_3 浓度为 0.35—0.5N 时, R 无明显变化; 当 $R=1$, Am 、 Cm 交叉沾污大约是 2%, $R=1.25$, 约是 0.8%, 为使交叉沾污小于 0.1%, 必须选择 $R \geq 1.5$ 。图 3 指出工艺提取 Am 、 Cm 时, 选 85% CH_3OH -0.35N HNO_3 可在较短时间内获得较好的效果, 所得 Cm 的产品纯度 > 99.9%。

2. 流速 v 对 H 及 R 的影响 图 4 为 H 与 v 的关系。 $\log H$ 正比于 v , 呈直线变化。对同一淋洗剂来说, Am 的直线平行于 Cm 的直线。直线的斜率随淋洗剂的 HNO_3 浓度而变化, 随着 HNO_3 浓度增大, 斜率降低。图 5 表明 R 与 v 的关系, 随着 v 的增大 R 降低, 当 $v < 30\text{cm/min}$ 时能看到淋洗剂的 HNO_3 浓度及 v 对 R 的综合影响。

3. 温度对 H 、 R 及 β 的影响 图 6、7、8 表明温度对 CH_3OH - HNO_3 -阴离子交换树脂体系分离 Am 、 Cm 有一定的影响, Am 、 Cm 对树脂相的亲和力随温度而变化, 温度升高, NO_3^- 对 Am 、 Cm 络合能力下降, 导致 D_V 及 β 下降; 同时, 离子交换反应是个扩散过程, 温度的变化对交换动力学有一定的影响; 因而温度直接影响到 R 的变化。在本实验范围内

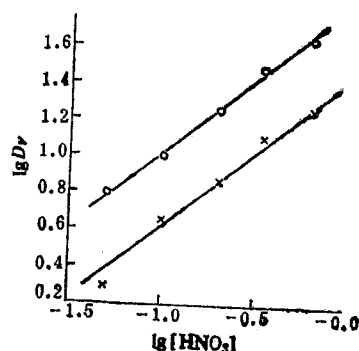


图1 淋洗剂的 HNO_3 浓度与 $D_{V,Am}$ 、 $D_{V,Cm}$ 关系图
○— Am ; ×— Cm 。

H 对 R 的影响超过 β 对 R 的影响。我们认为在此体系中选择 30°C 比较合适。

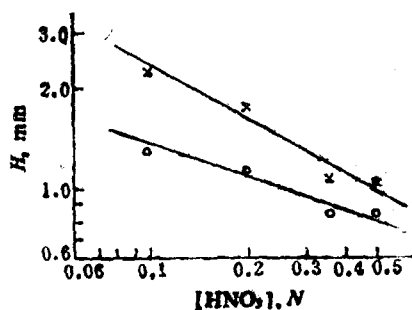


图2 H 与 HNO_3 浓度关系图

○— A_m ; ×— C_m 。

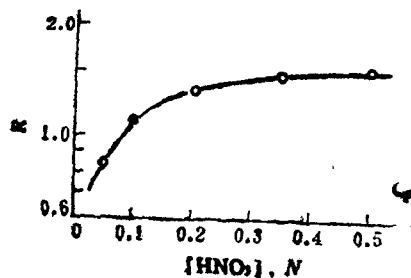


图3 R 与 HNO_3 浓度关系图

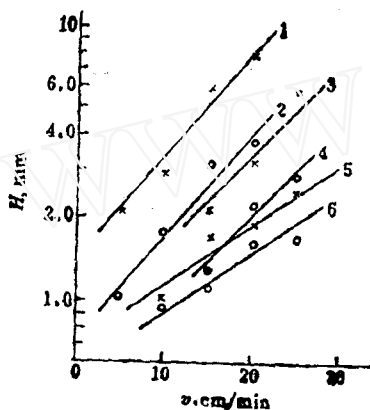


图4 H 与 v 关系图

○— C_m ; ×— A_m ; 1, 2淋洗剂85% CH_3OH -0.05 N HNO_3 ; 3, 4淋洗剂85% CH_3OH -0.1 N HNO_3 ; 5, 6淋洗剂85% CH_3OH -0.2 N HNO_3 。

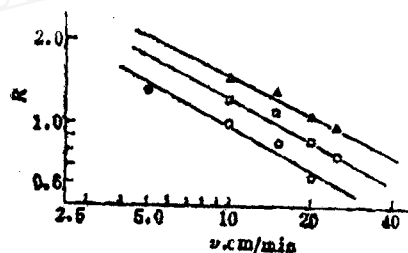


图5 R 与 v 关系图

$\triangle$ 85% CH_3OH -0.2 N HNO_3 ; $\square$ 85% CH_3OH -0.1 N HNO_3 ; $\circ$ 85% CH_3OH -0.05 N HNO_3 。

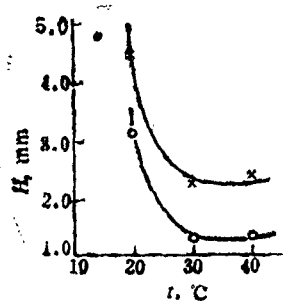


图6 H 与温度关系图

○— A_m ; ×— C_m 。

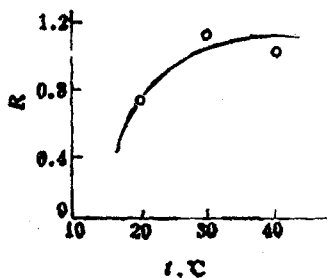


图7 R 与温度关系图

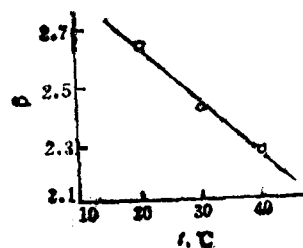
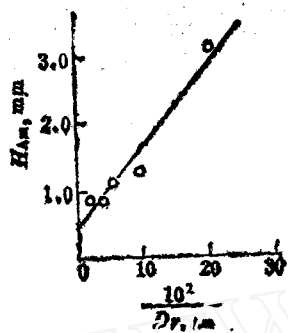
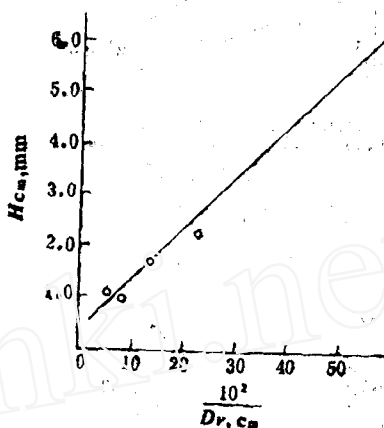


图8 β 与温度关系图

4. H 与 D_v 的关系 图9、10表明 H 对 $\frac{1}{D_v}$ 作图近似为一直线。 H 的理论表达式^[7]为

$$H = 1.64r_0 + \frac{D_v}{(D_v + i)^2} \cdot \frac{0.142r_0^2v}{D_s} + \frac{(D_v)^2 0.266r_0v}{(D_v + i)^2(1-i)D_L(1+70r_0v)} + \frac{D_L i \sqrt{2}}{2} \quad (8)$$

图9 H_{Am} 与 $\frac{1}{D_v}$ 关系图图10 H_{Cm} 与 $\frac{1}{D_v}$ 关系图

H 为旋涡扩散、粒扩散、膜扩散及纵向扩散的加合。在式(8)中 H 与 $\frac{1}{D_v}$ 近似成正比的只有

第二项, 即 $\frac{D_v}{(D_v + i)^2} \cdot \frac{0.142r_0^2v}{D_s}$, 已知 $D_v \gg i$ (树脂床的自由柱体积), r_0 (树脂颗粒半径)

和 v 为固定值, D_s (粒扩散系数) 只随温度而变, 因此我们认为本体系在此实验条件下粒扩散对 H 的贡献可能是主要的。色层过程中, 如果离子在树脂相内的扩散系数小, 加上扩散过程又长, 则离子在树脂相内的扩散占有的时间就长, 造成粒扩散对 H 的贡献就大。本体系中 M^{3+} 与 NO_3^- 形成较大的络合离子而被吸附或解吸, 若能采用全多孔型或薄壳型阴离子交换树脂可以更有效地提高色层效率。

5. 推荐条件 柱子尺寸为 $\phi 2 \times 460\text{mm}$, 淋洗剂 85% (体积) $\text{CH}_3\text{OH}-0.35\text{N HNO}_3$, 温度 30°C , 流速 15cm/min 。在此条件下 2 小时之内 R 可达 1.5, Cm 峰纯度达 99.9%。淋洗曲线见图11。

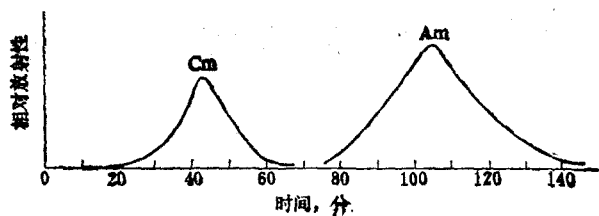


图11 Am 和 Cm 的淋洗曲线

结 论

1. 高压离子交换技术适用于甲醇-硝酸-阴离子交换树脂体系分离 Am、Cm。采用 204×8 球形微粒 ($25-45\mu$) 树脂, 在 $\phi 2 \times 460\text{mm}$ 的不锈钢柱中, 以 $10-80\text{kg/cm}^2$ 的压力、 $5-25\text{cm/min}$ 的流速, 于 $1-3$ 小时内达到定量分离和分析 Am、Cm 的目的, 产品纯度高, 分离时间短, 实验重复性好, 操作简单, 便于遥控和流线监测。

2. H 对 $1/D_v$ 作图近似于一条直线, 说明可能粒扩散是对 H 的主要贡献。

实验所用的细粒度阴离子树脂由袁斯鸣等合成, 流线监测由朱荣保、王时举协助进行, 工作中曾得到林漳基指导, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] П. И. Гусева и др., *Радиохимия* **13**, 778 (1971).
- [2] L. I. Guseva et al., *Proceedings of the Moscow Symposium of the Chemistry of TUE*, Pergamon Press Ltd. 1976.
- [3] 陈耀中等, *核化学与放射化学*, **3**, 117 (1981).
- [4] N. R. Larsen, *Radioanalytical Chemistry*, **52**, 85 (1979).
- [5] 陈敏伯等, *科技*, **1**, 105 (1980).
- [6] 朱荣保等, *科技*, **4**, 315 (1977).
- [7] Rajmund Dybczynski, *Chromatog.*, **50**, 487 (1970).

SEPARATION OF CURIUM FROM AMERICIUM BY HIGH PRESSURE ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY FOR THE SYSTEM $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HNO}_3$ -ANION-EXCHANGE RESIN

CHEN YAOZHONG WU KEMING TAN BINGMEI

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

ABSTRACT

In this work a method for the separation of Cm from Am is described. The high pressure ion exchange chromatography is used for the system of $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HNO}_3$ -anion-exchange resin. The effects of the concentration of HNO_3 , the linear flow rate of the eluant and the temperature on the values of bed distribution coefficient, plate height, resolution and separation factor have been investigated. It is proposed that most likely the increase of plate height values is mainly due to the particulate diffusion process in this system. The high pressure chromatography technique is found to be extremely effective for the system of $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HNO}_3$ -anion-exchange resin.

(Key words: High pressure ion exchange chromatography, Separation of curium from americium, System $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HNO}_3$ -anion-exchange resin)