

# 三正辛胺萃取色层法分离铀、 钍和放射性核素

\*赵光陆 秦启宗

(复旦大学)

本文测定了三正辛胺(TNOA)-聚氯乙烯色层粉在盐酸体系中对铀的吸附分配,观察到固定相中萃取剂浓度以及水相中盐酸和盐析剂(LiCl)浓度对吸附分配的影响,都与TNOA-HCl体系液液萃取机理相符合。色层粉对铀的吸附量随水相铀浓度的增加而增大,能满意地符合弗赖德利胥(Freundlich)吸附公式。

此外,应用三正辛胺萃取色层法,以7.5M盐酸溶液为流动相,成功地从常量钍中分离了微量铀。方法简单,回收率高。该法还用于铀、钍和长寿命裂变产物的分离,以及一些放射性核素相互之间的分离,都获得了比较满意的结果。

以三正辛胺(TNOA)为固定相的萃取色层法分离铀、钍、钷和放射性核素的研究已有不少工作<sup>[1-4]</sup>。温采尔(U. Wenzel)等曾以TBP为固定相的萃取色层法从被辐照过的钍中分离铀、钷和裂变元素<sup>[5]</sup>,但所得的产物并未将上述的锕系元素各个分开,而且还存在少量<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb的沾污。本文主要是研究以TNOA为固定相的萃取色层法,从常量钍中分离微量铀。这不仅为常量钍中分析微量铀提供了方便的分离手段,而且还可能用于被辐照过的钍中分离少量的<sup>233</sup>U。同时,该法用于一些常见的放射性核素之间的分离也获得了较好的结果。

近几年来,有不少工作对萃取色层法与液液萃取之间的关系进行了较为深入的探讨<sup>[6-8]</sup>。我们在前文<sup>[9]</sup>的基础上,通过测定在盐酸体系中TNOA-聚氯乙烯色层粉吸附铀的各种影响因素,进一步研究了萃取色层与萃取分配之间的关系。

## 实 验 部 分

1. 试剂和分析方法 聚氯乙烯粉,上海天原化工厂出品,筛取100—120目部分使用;三正辛胺,瑞士Fluka厂出品,经减压蒸馏收集4毫米汞柱时198°—202°C馏分备用;煤油经硫酸和氢氧化钠溶液充分洗涤,再蒸馏取180°—220°C馏分备用。

铀、钍,分析纯,硝酸盐转化为氯化物后使用;各种放射性核素由中国科学院原子能研究所提供。铀、钍的比色分析方法和放射性核素的测定方法见前文<sup>[9]</sup>。

2. 吸附分配系数和吸附容量的测定 称取1克聚氯乙烯粉,加入0.3毫升1.0 M TNOA/

1979年5月18日收到。

\* 现在中国医学科学院工作。

煤油溶液，搅拌均匀制成色层粉。静法测定铀在色层粉上的吸附分配系数 ( $K_d$ ) 的方法同前文<sup>[9]</sup>，按  $K_d$  的定义为：

$$K_d = \frac{\text{每克色层粉吸附的铀量 (毫克/克)}}{\text{平衡后溶液中的铀浓度 (毫克/毫升)}}$$

测定 TNOA 色层粉吸附容量的方法也同前文<sup>[9]</sup>。

此外，尚考察了  $\gamma$ -射线辐照对 TNOA 色层粉吸附铀量的影响。在密封的玻璃管内装有 1 克色层粉和 10 毫升含 7.5 M HCl 的铀溶液，以剂量率约为 5000 伦/分的  $^{60}\text{Co}$  源进行辐照。按照射时间的不同，测得不同剂量的辐照对色层粉吸附铀量的影响。

3. 萃取色层分离放射性核素 将柱上萃取色层分离用的玻璃色层柱预先经二氯二甲基硅烷处理硅烷化，然后用常规方法装柱，进行淋洗色层分离。

纸上萃取色层分离是以 0.2 M TNOA/苯溶液处理新华造纸厂出品的色层用滤纸（切成  $15 \times 250$  毫米纸条），层析方法见前文<sup>[10]</sup>。纸条上放射性的测量是用一台自制的纸上放射性自动测量记录仪，或将纸条逐段剪开后，分别测量其  $\beta$  放射性。

## 结 果 和 讨 论

### 1. TNOA 色层粉对铀的吸附

(1) 固定相 TNOA 浓度的影响 TNOA-HCl 体系萃取铀的反应可以写成：



在水相的盐酸浓度及温度恒定时，由上式可得萃取分配系数：

$$D = \frac{[\text{U}]_{\text{有}}}{[\text{U}]_{\text{水}}} = \frac{K[\text{TNOA} \cdot \text{HCl}]^n}{[\text{Cl}^-]^n} = k[\text{TNOA} \cdot \text{HCl}]^n$$

在铀浓度很低，进入有机相的量很小时，可以近似地认为：

$$[\text{TNOA} \cdot \text{HCl}] = [\text{TNOA}]_0 - n[\text{U}]_{\text{有}} \approx [\text{TNOA}]_0$$

则  $D = k[\text{TNOA}]_0^n$ ,

或  $\lg D = \lg k + n \lg [\text{TNOA}]_0$ 。

其中  $k$  为常数， $D$  为萃取分配系数， $[\text{TNOA}]_0$  为有机相中胺的原始浓度， $n$  为与每个铀原子结合的胺分子数。

若静法测得 TNOA 色层粉对铀的分配系数  $K_d$  正比于萃取分配系数  $D$  值，则以  $\lg K_d \sim \lg [\text{TNOA}]_0$  作图，可得直线，其斜率为  $n$  值。在 10 和 20°C 时，以  $\lg K_d \sim \lg [\text{TNOA}]_0$  作图，得一良好的直线关系，见图 1。其中水相铀浓度为 0.284 毫克/毫升，HCl 浓度为 1.0 M。两条直线的斜率  $n$  都等于 1，可以认为在固定相形成的萃取络合物其组成是  $(\text{TNOA} \cdot \text{H})\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ，这与液液萃取中所得的结果一致。

当水相的铀浓度提高到 1.13 毫克/毫升，盐酸浓度为 7.5 M 时，铀的萃取分配系数增大，固定相中铀含量也增加，使  $[\text{TNOA}]_0$  不等于  $[\text{TNOA} \cdot \text{HCl}]_0$ 。若以  $\lg K_d \sim \lg [\text{TNOA}]_0$  作图，所得曲线的线性并不太好，而且斜率远大于 1。这时可能形成了两种可萃取络合物，而且吸附过程比较复杂。

(2) 水相盐酸浓度和盐析剂 (LiCl) 浓度的影响 在不同浓度的盐酸溶液中，由于铀与氯离子可以生成多种络合物，使盐酸浓度对色层粉  $K_d$  的影响较为复杂，见图 2。可以看出

TNOA 色层粉吸附铀是在酸度为7~8M时最多。

在盐酸浓度一定时，盐析剂 LiCl 浓度对  $K_d$  的影响，见图3。由图可见， $K_d$  是随水相中 LiCl 浓度增加而增大的。这些结果表明，水相盐酸浓度和 LiCl 浓度的影响都与液液萃取分配的情况相似<sup>[11]</sup>。

(3) 水相铀浓度的影响 盐酸体系中铀浓度对 TNOA 色层粉吸附分配系数  $K_d$  的影响十分明显，随着水相铀浓度增大， $K_d$  迅速下降，见图4。与液液萃取的情况相似，这主要是由于铀浓度增加，使有机相中自

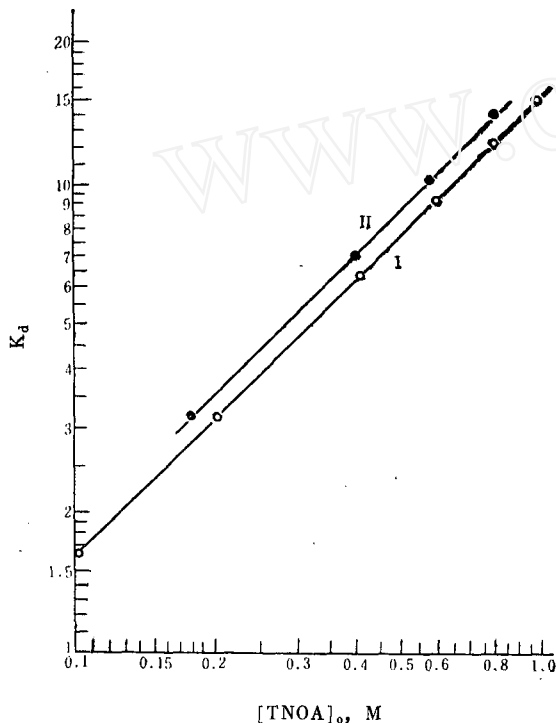


图1 TNOA/煤油浓度与分配系数  $K_d$  的关系  
I — 10°C; II — 20°C.

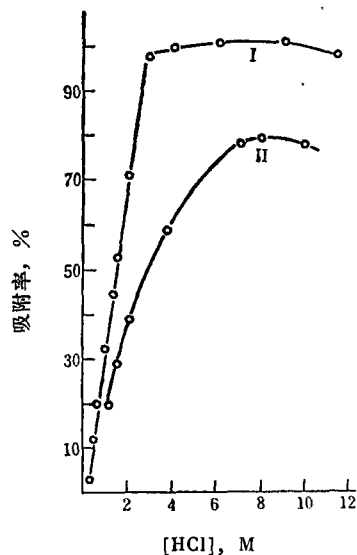


图2 水相盐酸浓度与吸附百分率的关系  
I — 铀溶液初始浓度, 303微克/毫升; II — 铀溶液初始浓度, 1050微克/毫升。

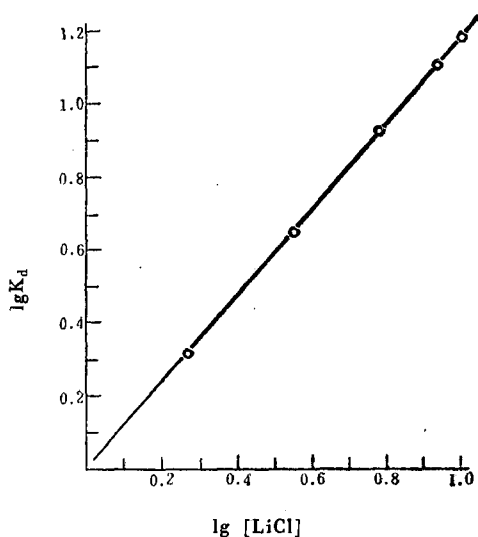


图3 在0.1MHCl水相中 LiCl 浓度与分配系数  $K_d$  的关系

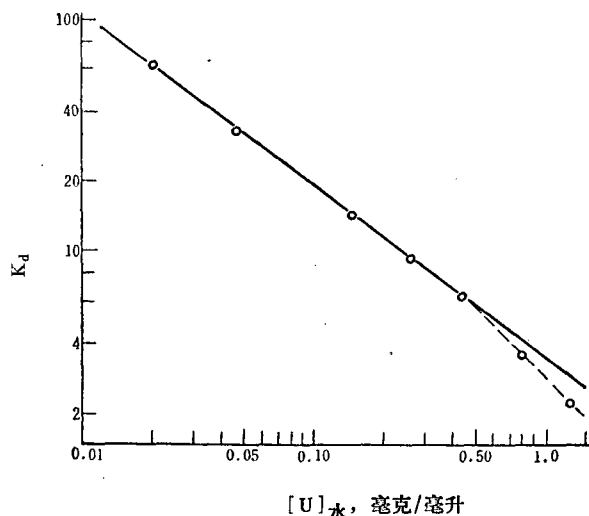


图4 平衡时水相铀浓度与分配系数  $K_d$  的关系  
[HCl]=3.0M; 15°C.

由的胺盐 (TNOA·HCl) 浓度下降所致。

前文<sup>[9]</sup>曾测得 HDEHP 色层粉吸附铀的分配系数与水相中平衡铀浓度之间关系, 能很好地符合弗赖德利胥等温吸附经验公式。从图 4 也表明, 对于 TNOA 色层粉吸附铀,  $\lg K_d$  与  $\lg [U]_{\text{水}}$  之间的关系也符合此式, 即

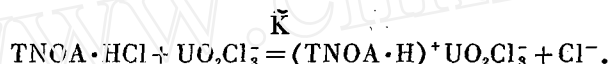
$$\lg K_d = 0.59 - 0.71 \lg [U]_{\text{水}},$$

或

$$a_U = 0.59 [U]_{\text{水}}^{0.29}.$$

其中  $a_U = [U]_{\text{有}}$ 。这说明 TNOA 色层粉对铀的吸附具有阴离子交换的性质<sup>[11]</sup>。

此外, TNOA-聚氯乙烯粉吸附铀的反应为:



该反应的表现平衡常数  $\bar{K}$  为:

$$\bar{K} = \frac{[U]_{\text{有}}[Cl^-]_{\text{水}}}{[TNOA]_{\text{有}}[U]_{\text{水}}} = K_d \frac{[Cl^-]_{\text{水}}}{[TNOA]_{\text{有}}}.$$

假设有有机相中自由胺盐浓度  $[TNOA]_{\text{有}} = Q_s - [U]_{\text{有}} = Q_s - K_d [U]_{\text{水}}$  (其中  $Q_s$  为一定酸度下铀的饱和吸附容量), 则上式可改写为:

$$1/K_d = \frac{[U]_{\text{水}}}{Q_s} + \frac{[Cl^-]_{\text{水}}}{\bar{K} \cdot Q_s}.$$

这表示以  $1/K_d \sim [U]_{\text{水}}$  作图, 应得直线关系, 从斜率可求  $Q_s$ , 由截距可得  $\bar{K}$ 。

(4)  $\gamma$  辐照剂量的影响 在 TNOA 萃取体系中, 石原健彦等<sup>[12]</sup>用  $10^4$ — $10^7$  伦的  $\gamma$  射线辐照, 发现铀的分配系数随辐照剂量的增加而略有降低。但对弱碱性的胺基离子交换树脂, 如 Amberlite-45,  $\gamma$  射线辐照引起交换容量减少达 53% 是十分明显的<sup>[13]</sup>。我们用  $10^4$ — $10^8$  伦的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照 TNOA-聚氯乙烯色层粉, 辐照时相应的水相盐酸浓度为 7.5M, 铀浓度为 0.78 毫克/毫升, 实验表明铀的吸附容量随辐照剂量增加而略有降低, 最大的损失为 10% 左右, 见表 1。

表 1  $\gamma$  辐射剂量对 TNOA 色层粉吸附铀的影响

固定相中 TNOA 浓度: 1.0M; 水相铀浓度: 0.78 毫克/毫升; 水相盐酸浓度: 7.5M。

辐 射 剂 量, 伦	0	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$
色层粉吸附容量, 毫克/克	24.0	23.4	22.9	21.7	21.7	21.6
辐照后吸附容量减少, %	0	2.5	4.6	9.6	9.6	10

虽然  $\gamma$  辐射对色层粉吸附铀的容量影响不很大, 但从支持体聚氯乙烯粉的颜色来看, 经  $\gamma$  射线  $10^7$  伦辐照后已经变为棕色, 经  $10^8$  伦辐照后呈黑色。

## 2. 萃取色层法分离铀、钍和放射性核素

(1) 从常量钍中分离微量铀 以 TNOA 为固定相的萃取色层法分离各种放射性核素曾获得很好的效果<sup>[8]</sup>。但用该法从常量钍中分离微量铀至今未见报道。为了模拟增殖反应堆中钍被中子辐照后的铀-钍比, 本文配制的铀钍混合料液中的铀-钍原子数比在 0.0025 至 0.00075 范围内, 这个比值较被照射过钍中所含的铀-钍比<sup>[14]</sup>更低。

在盐酸体系中用胺类萃取剂分离铀和钍, 主要是利用它们与氯离子生成络合阴离子能力

的不同。从上述图 2 的结果表明，当盐酸浓度为 7.5 M 左右，TNOA-PVC 色层粉对铀的吸附率很高；而在此条件下，按前人报道钍是不能被此色层粉所吸附的<sup>[22]</sup>。经过预试实验，本文确定从常量钍中分离微量铀的条件如下：

以固定相浓度为 1.0 M TNOA/煤油的聚氯乙烯色层粉 1 克装柱，柱床预先用 7.5 M HCl 溶液平衡，再将 14.5 毫升铀-钍比为 0.0028 克:1.131 克的料液上柱，然后用 7.5 M HCl 淋洗，直至柱内钍全部被洗出，剩下的铀用少量蒸馏水淋洗。分离所得的结果见图 5。由此可见，两者可以获得良好的分离，铀的回收率达 99.5%。此法可从常量钍中回收微量铀。

(2) 钍、铀和裂片元素混合物的分离 在被辐照过钍中回收铀和净化钍，要考虑钍、铀

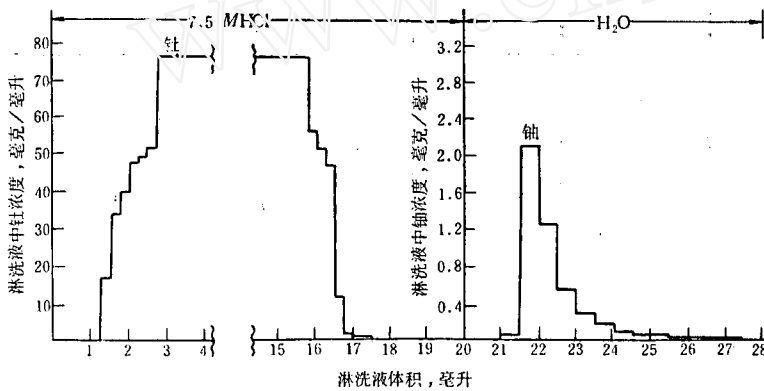


图 5 TNOA 萃取色层从大量钍中分离微量铀

与长寿命裂片元素混合物之间的分离。为此，在上述盐酸体系中分离铀和钍的基础上，还需寻找合适的淋洗条件，使铀和钍都能滞留在色层柱上，而其他裂变元素能尽早淋洗下来，然后再按上述条件进行铀钍之间的分离。由于在盐酸体系中，钍

和希土裂片元素之间的性质相似，很难分离，因而考虑在这一步改用硝酸溶液作淋洗剂。为了寻找合适的柱上色层分离条件，先用纸上色层进行试验是很方便的。我们经很多筛选试验，认为选用 6.5 M HNO<sub>3</sub> 作为涂有 TNOA 色层纸上的展开剂是合适的。在该条件下，Th 的 R<sub>f</sub> = 0.1；U 的 R<sub>f</sub> = 0.35；其他长寿命裂片元素 (<sup>134</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y, <sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb, <sup>144</sup>Ce-<sup>144</sup>Pr, <sup>106</sup>Ru-<sup>106</sup>Rh 和 <sup>147</sup>Pm) 的 R<sub>f</sub> 都大于 0.9，表明它们都不被固定相所滞留。于是，可将该分离条件用于柱上色层分离。我们曾先分别对各个裂片元素与钍或铀进行分离试验，最后确定出对铀、钍和裂片元素总的分离程序，其步骤如下：

在经硅烷化处理的玻璃柱内，装入 2 克固定相为 1.0 M TNOA/煤油的聚氯乙烯色层粉，该色层柱先经 6.5 M HNO<sub>3</sub> 溶液预平衡，然后加入铀、钍和混合裂片元素的人工合成料液。当以

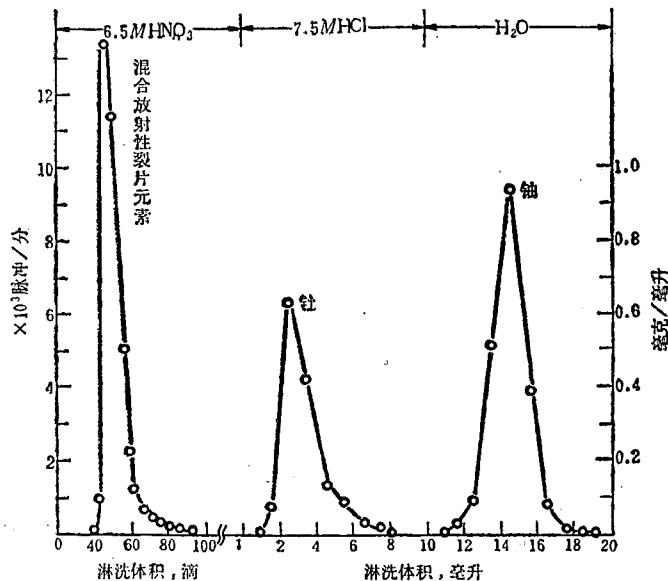


图 6 1.0 M TNOA/煤油-聚氯乙烯色层粉分离混合放射性核素-钍-铀

6.5 M HNO<sub>3</sub> 为淋洗剂时, 混合裂片的各种元素几乎都在第一个柱体积内流出, 接着用7.5M HCl 淋洗钍也达到满意的分离效果, 最后用蒸馏水淋洗铀, 从而获得完全分离(见图6)。

(3) 一些放射性核素之间的分离 为了选择适当的分离一些放射性核素的条件, 先用 TNOA 纸上萃取色层法, 测定了以不同浓度的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液为展开剂时 <sup>90</sup>Sr、<sup>90</sup>Y、<sup>147</sup>Pm、<sup>144</sup>Ce、<sup>234</sup>Th (UX<sub>1</sub>)和 <sup>238</sup>U 的 R<sub>f</sub> 值, 列于表2。

表2 一些放射性核素在涂有 TNOA 色层纸上的 R<sub>f</sub> 值

展开剂	R <sub>f</sub> 值					
	<sup>90</sup> Sr	<sup>90</sup> Y	<sup>147</sup> Pm	<sup>144</sup> Ce	<sup>234</sup> Th	<sup>238</sup> U
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 1.25M	0.85	0.40	0.40	0.27	0.00	0.13
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 2.5M	0.87	0.33	0.27	0.07	0.00	0.10
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 5.0M	0.93	0.20	0.20	0.00	0.00	0.07
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10.0M	0.87	0.20	0.07	0.00	0.00	0.00

由表2所列的 R<sub>f</sub> 值, 并参考上述分离铀、钍、裂片元素的分离条件, 可以拟定出下述各种放射性核素的柱上色

层分离操作程序。首先, 用 5.0 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 淋洗 <sup>90</sup>Sr, 再用 1.25MNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 淋洗 <sup>90</sup>Y, 在此条件下, <sup>90</sup>Y 和 <sup>147</sup>Pm 是难以相互分离的, <sup>144</sup>Ce 的分离可用 6.5MHNO<sub>3</sub> 作为淋洗液, <sup>234</sup>Th 可用 7.5 M HCl 淋洗, 最后用水淋洗 <sup>238</sup>U。采用固定相浓度为 1.0M TNOA/煤油的聚氯乙烯色层粉分离 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y-<sup>144</sup>Ce-<sup>234</sup>Th-<sup>238</sup>U 的结果, 见图

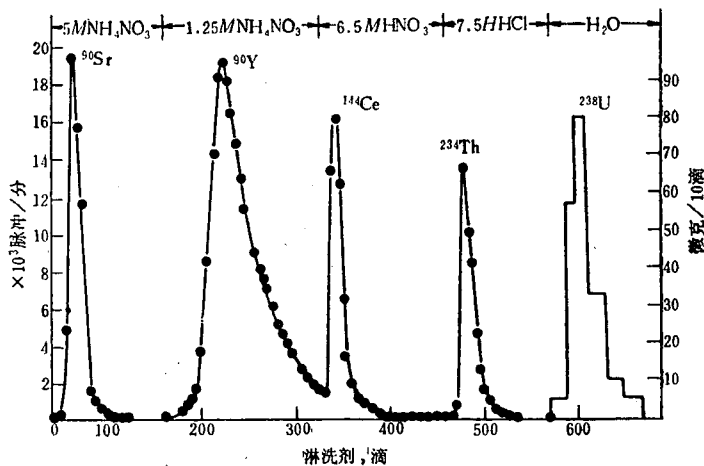


图7 2.5克1.0M TNOA/煤油-聚氯乙烯色层粉柱上分离 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y-<sup>144</sup>Ce-<sup>234</sup>Th-<sup>238</sup>U

7。显然, 按此结果也可分别实现各对核素之间(如 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y, U-UX<sub>1</sub> 等)的相互分离。

### 参 考 文 献

- [1] C. Testa, J. Chromatog., 5, 236 (1961).
- [2] E. Cerrai et al., J. Chromatog., 6, 443 (1961).
- [3] W. Knoch et al., J. Chromatog., 20, 122 (1965).
- [4] W. Smulek, Nukleonika, 11, 635 (1966).
- [5] U. Wenzel et al., IAEA-Symp. on Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, (1972).
- [6] R. Denig et al., J. Radioanal. Chem., 5, 223 (1970).
- [7] E. R. Schmid, Mikrochimica Acta, 4, 544 (1972).
- [8] T. Braun et al., Extraction Chromatography, Akademiai Kiado, Budapest, 1975, Chap. 2.

- [9] 秦启宗等, 科技, 3, 259 (1964).  
[10] 秦启宗等, 原子能, 9, 854 (1964).  
[11] В. И. Тихемиллов и др., Радиохимия, 6, 182 (1962).  
[12] 石原健彦等, 日本原子力学会志, 5, 317 (1962).  
[13] W. Rieman III, "Ion Exchange in Anal. Chem.", 1970 Chap. 2.  
[14] F. S. Martin, "Chemical Processing of Nuclear Fuels", London, 1958.

## SEPARATION OF U, Th AND RADIONUCLIDES BY TNOA EXTRACTION COLUMN CHROMATOGRAPHY

ZHAO GUANGLU CHIN CHITSUNG

(Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

The adsorption coefficients of uranyl ions between TNOA-treated polyvinyl chloride (PVC) powder and hydrochloric acid have been measured in batch experiments. It has been found that the effect of the concentration of TNOA in the stationary phase and the concentrations of HCl and LiCl on the adsorption coefficient of uranyl ions were similar to the liquid-liquid extraction in the TNOA-HCl system. The adsorption capacity of TNOA treated PVC powder increased on increasing the concentration of uranyl ions in aqueous solution and followed the Freundlich adsorption equation. The effect of  $\gamma$ -radiation on the adsorption capacity of TNOA-treated PVC powder has also been described.

The separation of U, Th and radionuclides by TNOA column extraction chromatography has been studied. Microgram uranium can be completely separated from a bulk amount of thorium by TNOA-PVC column with 7.5M HCl as the eluent. Such a column was also applied to the separation of U, Th and other long-life fission products.

---

(上接第75页, Continued from page 75)

we did the experiments using stainless steel plate as absorber (the aqueous solutions of uranyl chloride as thick targets). The results were similar. Thus, the effect of back scattering was not significant. This work provides a convenient means for determining the ranges of the fission fragments in a liquid.