

阴离子交换法分离锝的研究

吴继宗

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

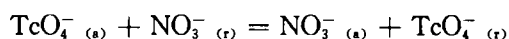
测定了在不同硝酸根浓度和酸度下, 锝在树脂相和水相间的分配比, 求出了硝酸根和高锝酸根在阴离子交换树脂上的交换平衡常数以及高锝酸的离解平衡常数; 得到了一个可根据样品中硝酸根浓度、酸度计算锝在两相间分配比的公式。还测定了树脂床的性能, 如湿树脂密度、空隙体积、总交换容量等, 给出了在含大量硝酸根溶液用阴离子交换树脂分离锝时, 保留体积与样品溶液中硝酸根浓度、酸度以及树脂床体积之间的关系, 由此可确定分离样品溶液的最大体积。

关键词 阴离子交换法 锝 废液

在用等离子体-质谱(ICP-MS)法分析含盐量较大的样品时, 会引入较大误差, 甚至使喷嘴堵塞或使火炬熄灭, 因此一定要对样品进行预处理。阴离子交换法和吡啶萃取法^[1]适于分离含大量硝酸根样品中的锝。但吡啶溶解度较大, 特别是在大量硝酸盐存在时, 分相较困难。阴离子交换法是一种富集和分离锝的有效和简单方法, 但当溶液中含有大量硝酸根时, 必须严格选择操作条件, 以防止锝的损失。本工作旨在通过研究高锝酸根在阴离子交换树脂上的吸附行为, 找出最佳分离操作条件, 并对该方法在工业规模上处理含锝废液的可能性给以评估。

1 实验原理

如果阴离子交换树脂为硝酸根型, 溶液中也含有一定量的硝酸盐, 高锝酸根在阴离子树脂上交换平衡可用下式表示:



$$K = \frac{c_{\text{TcO}_4^- (\text{r})} c_{\text{NO}_3^- (\text{s})}}{c_{\text{TcO}_4^- (\text{s})} c_{\text{NO}_3^- (\text{r})}} \quad (1)$$

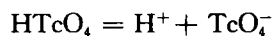
式中, K 为高锝酸根与硝酸根在树脂上的交换平衡常数, $c_{\text{TcO}_4^- (\text{r})}$ 、 $c_{\text{TcO}_4^- (\text{s})}$ 分别为 TcO_4^- 在树脂相和水相中的放射性浓度, Bq/ml; $c_{\text{NO}_3^- (\text{r})}$ 、 $c_{\text{NO}_3^- (\text{s})}$ 分别为 NO_3^- 在树脂相和水相中的浓度, mol/l。在

收稿日期: 1994-03-04 收到修改稿日期: 1994-09-16

实验过程中, 铈的量与树脂的总交换容量(Q_v^*)相比非常小(差4个数量级以上), 因此硝酸根在树脂相的浓度基本上等于单位体积湿实树脂的交换容量 Q_v^* (单位为 mmol/ml), 即 $Q_v^* \approx c_{\text{NO}_3^-}(\text{r})$ 。则,

$$\frac{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{r})}{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{a})} = \frac{KQ_v^*}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a})}$$

另外, 高铈酸在溶液中存在如下平衡:



$$K_a = \frac{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{a}) \cdot c_{\text{H}^+}(\text{a})}{c_{\text{HTcO}_4}(\text{a})} \quad (3)$$

式中, K_a 为高铈酸的离解平衡常数。由于实验中只能测出铈在水相的总量或总浓度, 所以, 把以上关系代入分配比表达式:

$$D = \frac{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{r}) V_s}{(c_{\text{TcO}_4^-}(\text{a}) + c_{\text{HTcO}_4}(\text{a})) V_a} \quad (4)$$

式中, D 为铈的分配比, V_s 为湿树脂实体积, V_a 为水相体积, 整理式(2)、(3)、(4), 得到:

$$D = \frac{KQ_v^* V_s}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) (c_{\text{H}^+}(\text{a}) / K_a + 1) V_a} \quad (5)$$

通过控制实验条件并利用式(5)可求出 KQ_v^* 和 K_a 值。反过来, 当测得 KQ_v^* 和 K_a 值后, 便可根据样品条件 ($c_{\text{NO}_3^-}$ 及 c_{H^+}), 用式(5)计算出铈的分配比 (D)。式(5)中, $Q_v^* V_s$ 等于树脂床总的交换容量, 因此 $Q_v^* V_s = Q_m^* m_r$ 。式中, Q_m^* 为单位质量树脂的交换容量 (mmol/g), m_r 为干树脂质量。所以, 式(5)可化为:

$$D = \frac{KQ_m^* m_r}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) (c_{\text{H}^+}(\text{a}) / K_a + 1) V_a} \quad (6)$$

当用柱分离时, 如果样品中含有大量硝酸根, 则样品本身就是一种淋洗剂, 吸附与淋洗过程将同时进行。根据离子色谱原理^[2]可知, 当淋洗体积等于某组份保留体积时, 柱出口处该组份的浓度最大, 即此时柱子已被穿透。所以, 处理样品的量一定要小于铈的保留体积。

$$V_R = V_i + \frac{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{r}) V_s}{c_{\text{Tc}}(\text{a})} \quad (7)$$

式中, V_R 为铈的保留体积, V_i 为树脂床空隙体积, $c_{\text{Tc}}(\text{a})$ 为铈在水相中放射性浓度, Bq/ml, $c_{\text{Tc}}(\text{a}) = c_{\text{TcO}_4^-}(\text{a}) + c_{\text{HTcO}_4}(\text{a})$ 。因此, 由式(5)得出:

$$\frac{c_{\text{TcO}_4^-}(\text{r})}{c_{\text{Tc}}(\text{a})} = \frac{KQ_v^*}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) \cdot (c_{\text{H}^+}(\text{a}) / K_a + 1)} \quad (8)$$

综上所述, 无论是分批操作还是柱操作, KQ_v^* 值和 K_a 值对选择操作条件都是非常重要的。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

2.1.1 试剂 AG1×4型阴离子交换树脂, 38—74 μm , 法国产品; ^{99}Tc 标准液: 取 ^{99}Tc 标准贮备液 $3 \times 10^3 \text{Bq/ml}$, 用去离子水稀释; 广泛闪烁液, 德国产品; 其它试剂均为分析纯。

2.1.2 仪器 1219型 RACKBETA 液体闪烁计数器, 美国产品。

2.2 实验方法

2.2.1 树脂处理 用 2mol/l HNO_3 洗涤树脂, 弃去漂浮物, 洗涤液用 AgNO_3 检验, 直至无 AgCl 沉淀出现为止。然后用去离子水反复洗涤树脂 4—5 次, 以除去溶液中的硝酸。将盛树脂的容器置于沙浴上缓慢干燥到树脂由淡黄色变成乳白色。

2.2.2 树脂密度的测定 将 $0.5—2.0 \text{g}$ NO_3^- 型树脂定量移入预先塞好玻璃棉的 5ml 移液管中, 再用 0.1mol/l HNO_3 洗柱, 然后测量树脂床的体积, 算出湿树脂实体积便可求出湿树脂密度。

2.2.3 树脂床空隙体积的测定 用 0.10mol/l HNO_3 洗涤柱子 3 遍。当柱子液流停止流动后, 用去离子水洗柱, 收集流出液。用标准碱滴定, 根据滴定结果, 计算树脂床空隙体积 V_i 。

2.2.4 树脂总交换容量的测定 先用 0.1mol/l HNO_3 洗柱, 测定柱体积。用 9mol/l HCl 洗柱, 使树脂转化为 Cl^- 型。用去离子水洗柱, 直到流出液中无 Cl^- 为止 (AgNO_3 检验), 再用 7mol/l HNO_3 洗柱, 收集流出液, 用银滴定法测 Cl^- 的量, 计算该柱树脂的总交换容量。

2.2.5 平衡水相中锝放射性总浓度的测量 根据实验要求配制含不同浓度 NO_3^- 及 H^+ 的溶液, 其中 ^{99}Tc 的放射性浓度 c_{Tc}^0 约为 3Bq/ml 。向 15ml 萃取管中准确称取 $0.100—1.200 \text{g}$ 干树脂并加入一定体积的含锝溶液, 盖紧盖子, 每隔 10min 振荡 1 次, 每次振荡 1min , 共振荡 5—6 次即可达到平衡。取 1ml 平衡后的溶液到液闪测量瓶中, 再加入 15ml 广泛闪烁液, 测量 ^{99}Tc 的计数率并计算锝的放射性总浓度 c_{Tc}^{a} 。在 NH_4NO_3 浓度较小 ($< 4 \text{mol/l}$) 时, 简单的离心分离甚至静置, 两相便可分开。当 NH_4NO_3 浓度较大时, 树脂悬浮于溶液中。为此, 可用一个一次性微量移液管的头, 内装一些玻璃毛, 然后套在移液管前端, 抽取溶液后, 去掉前端, 将一定量溶液移入液闪测量瓶中。每个样品测 3 次, 每次 15min , 取平均值。必要时, 可增加测量次数。

3 结果与讨论

3.1 溶液 pH 和 NO_3^- 浓度对锝分配比的影响

高锝酸是一个较强酸, 若 $c_{\text{H}^+} \ll K_a$ 时, 式(6)就可表达为

$$D = \frac{KQ_m^a m_r}{c_{\text{NO}_3^-} V_a} \quad (9)$$

表1和表2列出了在不同酸度和 NO_3^- 浓度下锝的分配比。从表1看出, pH 在 2—10 范围内, D 趋于一恒定值, 证明式(9)成立。然而, 表2的结果表明, 增加溶液中 HNO_3 浓度时, D 值随 c_{HNO_3} 的增加而减少。因此, 应将溶液的酸度控制在 pH 2—10 范围内。

表1 溶液 pH 对锔分配比的影响

pH	10	9	3	2
$c_{Tc}^{0}/Bq \cdot ml^{-1}$	0.604	0.586	0.579	0.550
D	4.50	4.88	4.76	5.07

注: $c_{NH_4NO_3} = 2mol/l$, 初始水相中 $c_{Tc}^0 = 3.337Bq/ml$, $V_a = 9.81ml$, $V_r = 0.19ml$ 。

表2 硝酸浓度对锔分配比的影响

$c_{HNO_3}/mol \cdot l^{-1}$	0.34	0.69	1.03	1.29
$c_{Tc}^{0}/Bq \cdot ml^{-1}$	0.341	0.705	1.05	1.43
D	8.79	3.73	2.17	1.33

注: $c_{Tc}^0 = 3.337Bq/ml$, $V_a = 5.81ml$, $V_r = 0.19ml$ 。

3.2 干树脂质量对锔的分配比的影响

锔的分配比与所用干树脂质量的关系列入表3。将表3中数据用最小二乘法进行线性回归后得: $D = 2.073m_r + 0.080$, 相关系数 $r = 0.997$ 。

根据方程(9)可算出: $KQ_m^* \approx 166mmol/g$ 。

表3 锔分配比随树脂量的变化

m_r/g	0.1005	0.2056	0.3061	0.4010	0.5000	0.5952
$c_{Tc}^{0}/Bq \cdot ml^{-1}$	2.571	2.135	1.878	1.645	1.533	1.402
D	2.260	0.511	0.718	0.961	1.080	1.301

注: $c_{NH_4NO_3} = 10mol/l$, $c_{Tc}^0 = 3.126Bq/ml$, $pH = 5$, $V_a = 8.0ml$ 。

3.3 高锔酸离解平衡常数 K_a 的测定

改变方程(6)可得到下式:

$$1/D = \frac{c_{NO_3(a)}^- c_{H(a)}^+ V_a}{KQ_m^* m_r K_a} + \frac{c_{NO_3(a)}^- V_a}{KQ_m^* m_r} \quad (10)$$

因 KQ_m^* 为常数, 由式(10)看出, 若控制 m_r 、 V_a 及硝酸根的浓度, 改变酸度, 则 $1/D$ 与 $c_{H(a)}^+$ 呈线性关系。然而, 实验发现在 $c_{H(a)}^+$ 较小时 ($0.1-0.3mol/l$), 锔的分配比的倒数 $1/D$ 虽然随酸度 $c_{H(a)}^+$ 升高而增大, 但差别不大。而当 $c_{H(a)}^+$ 大于 $3mol/l$ 时, $1/D$ 与 $c_{H(a)}^+$ 又不存在线性关系。因此, 酸度范围应选择 $0.6-3mol/l$ HNO_3 。 $1/D$ 随酸度的变化列入表4。根据表4结果得到: $1/D = 0.305c_{H(a)}^+ + 0.445$, $r = 0.997$ 。由此求出: $K_a = 2.98mol/l$ 。

表4 1/D 随酸度的变化

$c_{\text{HNO}_3}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.6	1.2	1.8	2.4	3.0
$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	2.4	1.8	1.2	0.6	0
$c_{\text{Te}}^0/\text{Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$	1.872	1.998	2.103	2.118	2.118
1/D	1.686	2.030	2.392	2.451	2.451

注: $c_{\text{NO}_3^-} = 3.0\text{mol/l}$, $V_s = 9.0\text{ml}$, $m_r = 0.30\text{g}$, $c_{\text{Te}}^0 = 2.855\text{Bq/ml}$ 。

3.4 有关树脂参数的测定

在以上实验中,我们均用称量法来确定干树脂的质量,这样求出的参数只能说明一定质量的干树脂与一定体积的溶液达到平衡时,铈在两相间的分配情况。而在实际分离操作过程中,特别是在柱操作中,树脂床体积更受重视,因此有必要测定树脂的密度、总交换容量以及树脂床空隙体积,以便换算以上参数的单位。

3.4.1 树脂床空隙体积 V_i 的测定 柱空隙体积 V_p 的测定结果列入表5。将表5中数据线性回归后得: $V_p = 0.489V_r + 0.259$, $r = 0.999$ 。回归方程中,截距为柱子下端的死体积 V_b ,即 $V_b = 0.259\text{ml}$ 。因为 $V_p = V_i + V_b$,所以 $V_i = 0.489V_r$, $V_s = V_r - V_i = 0.511V_r$ 。这说明,在每一毫升树脂床中,有0.489ml空隙体积,0.511ml湿树脂实体积。

表5 柱空隙体积随树脂床体积的变化

V_r/ml	3.56	4.96	5.68	7.96
V_p/ml	2.00	2.68	3.04	4.15

3.4.2 树脂密度的测定 当干树脂质量 m_r 为0.704、1.802g时,形成的树脂床体积 V_r 为1.60、4.10ml,两者之比 V_r/m_r 为2.273、2.275ml/g,平均值为2.27ml/g。这说明,每克干树脂可形成2.27ml的树脂床,1.11ml空隙体积和1.16ml实树脂体积。因此,湿树脂的密度为 $1/1.16 = 0.862(\text{g/ml})$, $KQ_s^* = 166 \times 0.862 = 143(\text{mol/l})$ 。

3.4.3 树脂总交换容量的测定 树脂总交换容量的测定结果列入表6。由表6可知,湿树脂的总交换容量为2.39mol/l,那么高铈酸根与硝酸根在AG1×4型树脂上的交换平衡常数 $K = 143 \div 2.39 = 59.8$ 。

表6 树脂总交换容量测定结果

V_r/ml	V_s/ml	吸附 Cl^- 量/mmol	$Q_s^*/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
5.68	2.90	6.93	2.39
4.96	2.53	6.23	2.46
3.60	1.84	4.28	2.33
平均值及其标准偏差			2.39 ± 0.07

3.5 分离操作条件的确定

3.5.1 样品预处理 为了获得较大的处理量,将样品用约1mol/l NaOH 溶液调至 pH2—10,在样品含盐量较大时(>3.5mol/l),为避免树脂上浮或在柱子中产生沟流,应该用蒸馏水稀释样品;无论是分批操作还是柱操作,稀释样品均不影响对样品的处理量。

3.5.2 分批操作 一般对体积较大,含盐量小的含镉样品采用分批操作法分离镉。

$$D = \frac{166m_r}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) (c_{\text{H}^+}(\text{a})/2.98 + 1)V_a} \quad (11)$$

根据样品酸度、硝酸根浓度、样品体积以及要求的回收率,通过式(11)可确定需要的干树脂质量 m_r 。分离方法是:将树脂与样品混合均匀,待达到交换平衡后,进行过滤;然后将树脂装入一柱子中,再用6mol/l HNO₃淋洗吸附的镉。

3.5.3 柱操作 由于柱操作的回收率比分批操作高,所以该方法应用较普遍。在用该方法分离镉时,若样品中含大量硝酸铵,则柱子对镉的保留体积较小,柱子易被穿透。保留体积 V_R 可根据求得 KQ^* 和 K_a 值及式(7)和式(8)求出。

$$\frac{c_{\text{TcO}_4^-}}{c_{\text{Tc}(\text{a})}} = \frac{143}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) (c_{\text{H}^+}(\text{a})/2.8 + 1)} \quad (12)$$

将式(12)代入(7)式,再将树脂床空隙体积 $V_i = 0.489V_r$,湿树脂实体积 $V_s = 0.511V_r$ 代入得到:

$$V_R = 0.489V_r + \frac{73V_r}{c_{\text{NO}_3^-}(\text{a}) (c_{\text{H}^+}(\text{a})/2.98 + 1)} \quad (13)$$

若用2mol/l NH₄NO₃-2mol/l HNO₃淋洗液淋洗,发现镉峰扩展很小,经150ml 上述淋洗液淋洗,90%以上的镉仍集中在5ml 流出液中。因此在估算样品的处理量时,在由式(12)算出的保留体积中减去4—6ml,只要样品体积小于该值,即可保证柱子不被镉穿透。

3.5.4 镉的淋洗 最有效的淋洗剂是浓硝酸,但它使树脂颜色改变并且产生难闻的气味。根据我们的经验,建议用6mol/l HNO₃为宜,每5ml 可洗净1ml 树脂床。

3.6 在工业规模上处理废液的可能性

由式(12)计算可知,离子交换法一次只能处理相当于树脂床体积7.3倍的废液。因此该法不能用于处理含10mol/l NH₄NO₃、pH=4的工业规模含镉废液。

3.7 其它分离方法探讨

硝酸根与高镉酸根的竞争,是分离镉的主要困难。作者曾试图将镉还原到四价或五价,然后分离。试验了几种方法,只有如下方法有明显效果,即以 NH₄SCN 为配位剂,以38—74μm 的 AG1×4型树脂为吸附剂,镉的分配比非常高,不受大量硝酸根影响,但淋洗很困难,有效的淋洗液只有浓硝酸,然而它与 SCN⁻ 发生反应,生成固体硫,堵塞柱子,且有强烈的怪味。作者也曾试图用其它方法洗脱树脂上的镉,均未取得满意效果。

4 结 论

(1)用阴离子交换法处理含大量硝酸铵的含镉样品用于 ICP-MS 分析是可行的,但不能在工业规模上处理有大量硝酸铵的含镉废液。

(2) 25℃时,测得高锝酸根与硝酸根在 AG1×4型树脂上的交换平衡常数 K 为59.8;高锝酸的解离平衡常数 K_a 为2.98mol/l。

(3) 确定了分批操作和柱操作从含大量硝酸铵的含锝分析样品中分离锝的条件。法国 Cadarache 核研究中心分析实验室,已将本工作所给出的分离条件用于 ICP-MS 测定含锝样品的预处理过程,效果很好。

本工作在法国 Cadarache 核能研究中心废液及废物分析实验室完成。Daniel Révy 先生和 Pubellier Jacques 先生对该工作给予极大支持,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 郭景儒,黄浩新. 裂变产物分析. 北京:原子能出版社,1985. 238—249.
- 2 张振森,陶恭益. 离子色谱原理. 北京:北京大学出版社,1990. 19—53.

STUDY ON SEPARATION OF TECHNETIUM WITH ANION-EXCHANGE RESIN

Wu Jizong

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413)

ABSTRACT

Distribution ratio of technetium between AG1×4 anion-exchange resin and exchange aqueous solution containing different concentration of nitrate and nitric acid is determined. The equilibrium constant of pertechnetate between the two phases and the dissociation equilibrium constant of pertechnetic acid are measured. The density, interstitial volume and exchange capacity of the resin are also measured. Equations are given to determine the maximum volume of the sample containing technetium to be se-parated in batch and column operation.

Key words Anion-exchange Technetium Waste solution