

文章编号:0253-9950(2011)04-0230-06

# 放射性氙分离纯化技术

王茜, 彭述明, 郝樊华, 卞直上, 王红侠, 李伟

中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

**摘要:**采用制备色谱技术并结合吸附材料性能的差异的方法, 对不同温度下 4A MS 柱、5A MS 柱、碳黑小球(601)柱、活性炭柱的性能进行了测定, 根据测定结果确定了氙分离纯化流程的设计参数及实验参数。在设计氙分离纯化流程的基础上, 通过模拟实验测得该流程获得氙样品的产额好于 90%, 获得氙样品的纯度好于 98%, 样品能满足放射性测量的要求。

**关键词:**氙; 分离; 纯化

**中图分类号:** TL751 **文献标志码:** A

## Separation and Purification of Radioactivity Xe

WANG Qian, PENG Shu-ming, HAO Fan-hua, BIAN Zhi-shang, WANG Hong-xia, LI Wei

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** The performances of 4A molecular sieves column, 5A molecular sieves column, carbon black pellets column, and activated carbon column in separation of xenon and the concurrent gaseous impurities were investigated at different temperature. Based on the measurement results, a preparative chromatographic procedure for separation and purification of Xe from air samples was established, and the technical parameters were ascertained. The procedure was tested with simulated trace Xe-containing samples. The results show that the purity of thus isolated Xe is higher than 98%, and its overall recovery is better than 90%, indicating samples prepared by this procedure can meet the requirement of the radioactive Xe measurement.

**Key words:** xenon; separation; purification

稀有气体的放射性氙同位素  $^{131}\text{Xe}^m$ 、 $^{135}\text{Xe}$ 、 $^{133}\text{Xe}^m$  和  $^{133}\text{Xe}$  均为气态裂变产物。全面禁止核试验条约 (Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty, CTBT) 提出: 通过监测全球大气中放射性氙同位素的活度变化可以发现核爆炸事件<sup>[1-3]</sup>。对大气中氙-133 ( $^{133}\text{Xe}$ ) 的吸附富集, 然后进行其活度变化的分析, 是监测全球核爆炸事件的重要

手段<sup>[4-7]</sup>。由于大气中放射性氙同位素的含量很低, 高效富集大气中的氙是提高监测核爆炸事件灵敏度的前提条件。

从空气中分离纯化氙的方法主要包括低温蒸馏法、选择性半透膜法、溶剂吸收法<sup>[8]</sup>及吸附法等, 其中以吸附法最为有效。本工作采用制备色谱技术并结合吸附材料性能的差异, 通过实验研

究确定放射性氙(Xe)分离纯化流程的最佳设计参数和实验参数。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

4A分子筛( $\phi 1\text{ mm}\sim\phi 1.6\text{ mm}$ )、5A分子筛(球型 $\phi 0.8\text{ mm}\sim\phi 1\text{ mm}$ ),中国科学院大连化学物理研究所生产;601碳黑小球,粒径 $0.250\sim$

$0.42\text{ mm}$ ,上海无机化工研究所生产;活性炭,粒径 $0.59\sim 0.84\text{ mm}$ 。

PE9000 色谱仪,美国 Perkin Elmer 公司生产,用于分析氙的产额及纯度。

### 1.2 实验原理

放射性氙的分离纯化流程需要经过吸附、分离、纯化、收集4个过程,分离纯化流程的原理图示于图1。

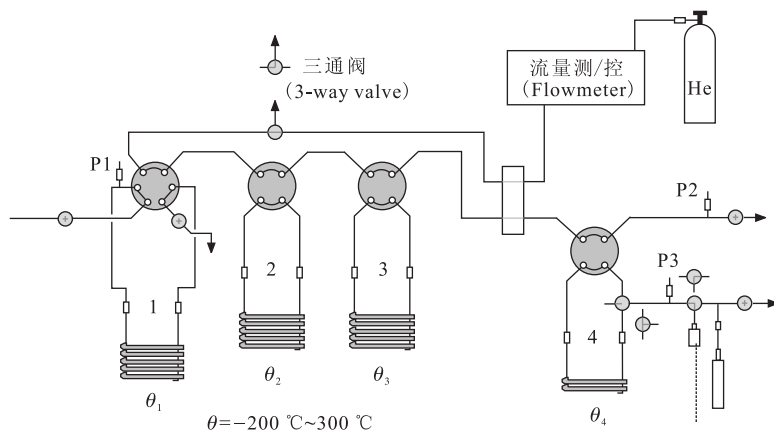


图1 分离纯化流程原理图

Fig.1 Skeleton rawing of separation and purification process

1——活性炭柱(Activated carbon column), 2——5A分子筛分离柱(5A molecular sieve column),  
3——4A分子筛纯化柱(4A molecular sieve column), 4——601碳黑小球收集柱(601 collective column)

### 1.3 柱性能参数测定

分离纯化流程中,各柱的参数设定对样品处理过程的效率影响很大。因此,首先要对各个柱子的参数进行测定。

通过实验确定了分离柱、纯化柱以及收集柱的设计参数及实验参数。测定不同温度下空气(Air)、氪(Kr)、氙(Xe)等气体组分在4A分子筛(4A MS)、5A分子筛(5A MS)、601碳黑小球以及活性炭上的保留体积(保留体积=峰尾体积一起峰体积)及色谱图,根据保留体积和气体组分出峰的情况来确定各种吸附剂的实验温度以及气体组分通过各吸附剂的顺序。

### 1.4 实验步骤

根据柱性能参数的测定结果,设计了分离纯化的操作流程,在操作流程的基础上,确定了具体的实验步骤:

- (1) 取定量的纯氙(Xe)和约100 mL空气,用氮气( $\text{N}_2$ )载带流入约0.5 L瓶中,制成模拟样品;
- (2) 将模拟样品定量吸附到活性炭柱(1)中;

(3) 将活性炭柱中的样品加热解析后,依次经过5A MS柱(2)进行分离、4A MS柱(3)进行纯化,最后将样品收集在601柱(4)中;

(4) 将601柱中样品加热解析到小钢瓶中,在气相色谱仪上测定回收样品中氙(Xe)总量;

(5) 用气相色谱仪分析回收样品中氙(Xe)的浓度和纯度;

(6) 计算整个实验过程中氙(Xe)的收率。

## 2 结果和讨论

### 2.1 柱性能测定

(1) 纯化柱的参数测定

放射性氙气体经过采样浓集后会残留一定量的水分和二氧化碳,残留的水分和二氧化碳会影响氙的放射性测量,因此样品中残留的水分和二氧化碳需要进一步的去除。

在不同的柱温条件下测定空气(Air)、氪(Kr)、氙(Xe)在4A MS柱上的保留体积并获得不同条件下的色谱图,结果示于表1和图2。

表 1 气体组分在 4A MS 柱上的保留体积

Table 1 Retention volume of gaseous components on 4A MS column

mL

$\theta/^\circ\text{C}$	空气(Air)			Kr			Xe		
	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾
	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)
56	13	18	29	-	-	-	15	21	30
18.5	17	23	47	-	-	-	17	24	60
0	18	24	48	-	-	-	19	26	57
-27	18	23	37	17	24	38	19	35	74
-54	19	27	65	23	30	66	22	67	289

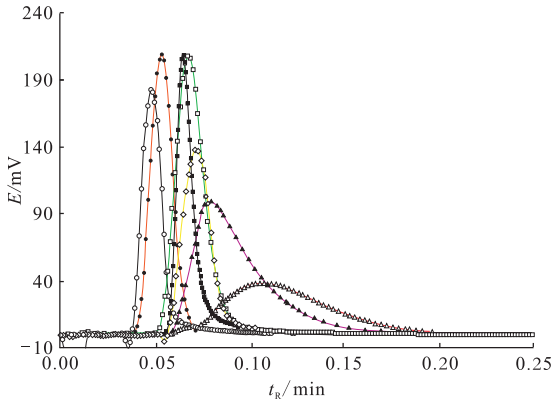


图 2 不同柱温条件下 Kr、Xe、空气在 4A MS 柱上的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of Kr, Xe, and air on 4A MS column at different temperature

●—Xe, 0 °C; ▲—Xe, -27 °C; △—Xe, -54 °C;  
 □—Kr, -27 °C; ○—空气(Air), 0 °C;  
 ■—空气(Air), -27 °C; ◇—空气(Air), -54 °C

从表 1 和图 2 可以看出,当柱温在 0 °C 以上时,4A MS 对各组分(空气、Kr、Xe)基本不吸附或为极弱的吸附,即各组分基本上是无保留的通过 4A MS。当温度下降时,Xe 的保留体积略有增加,说明 4A MS 只对 Xe 表现为弱吸附。因此,用 4A MS 柱作纯化柱,在去除水分和二氧化碳等杂质气体的同时,基本不影响 Xe 的回收率。

### (2) 分离柱参数测定

在不同柱温下测定空气、Kr、Xe 在 5A MS 柱上的保留体积并获得不同条件下的色谱图,结果示于表 2 和图 3、4。

从表 2、图 3、图 4 可以看出,不同柱温条件下,空气、Kr、Xe 的保留体积差别很大。温度越低,Xe 的保留体积越大,因此,低温有利于 Xe 与其他气体的分离。

表 2 气体组分在 5A MS 柱上的保留体积

Table 2 Retention volume of gaseous components on 5A MS column

mL

$\theta/^\circ\text{C}$	$\text{O}_2$			Kr			$\text{N}_2$			Xe		
	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾
	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)
51	45	62	88	-	-	-	91	127	189	416	703	1 184
17	73	104	145	170	269	430	229	316	434	1 070	1 844	3 022
0	88	131	192	247	401	688	342	506	747	1 925	3 158	5 061
-49	360	545	775	-	-	-	4 413	6 013	8 664	-	-	-
-54	-	-	-	1 978	3 084	4 512	-	-	-	-	-	-

### (3) 601 收集柱

测定不同温度下,各气体组分(空气、Kr、Xe)

在 601 柱上的保留体积(表 3),并获得不同温度下空气和 Kr、Xe 的色谱图(图 5)。

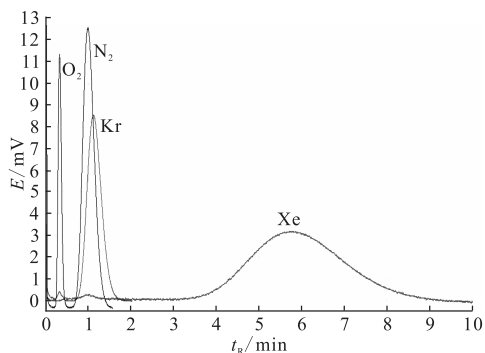


图 3 17 °C 时 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Kr、Xe 在 5A MS 柱上的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Kr, Xe on 5A MS column at 17 °C

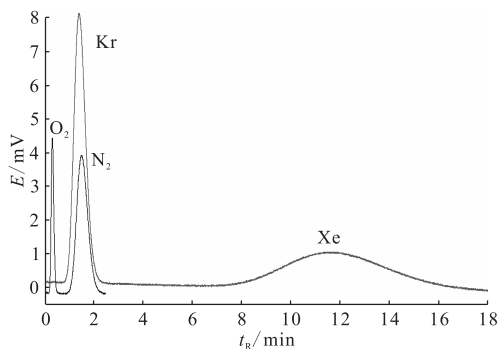


图 4 0 °C 时 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Kr、Xe 在 5A MS 柱上的色谱图

Fig. 4 Chromatogram of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Kr, Xe on 5A MS column at 0 °C

表 3 气体组分在 601 柱上的保留体积

Table 3 Retention volume of gaseous components on 601 column

θ/°C	空气(Air)			Kr			Xe			mL
	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	
	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	
89	-	-	-	29	35	66	188	233	445	
60	20	24	32	40	48	99	378	460	786	
30	24	31	40	67	87	153	1 061	1 260	2 402	
13.3	28	37	59	102	137	261	2 155	2 530	4 635	
0	39	52	82	173	237	431	4 718	5 530	8 249	

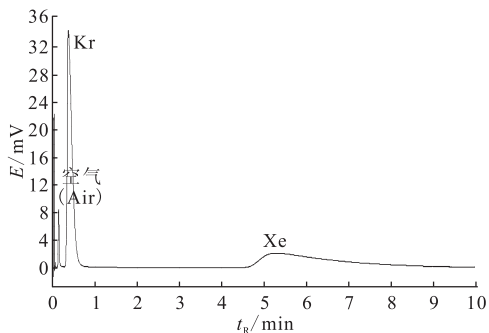


图 5 60 °C 时空气、Kr、Xe 在 601 柱上的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of air, Kr, Xe on 601 column at 60 °C

图 5 仅给出 60 °C 时各组分在 601 柱上的色谱图,其它柱温条件下色谱出峰顺序及形状相同,只是出峰时间有所差异。室温条件下, Xe 出峰的保留时间较长,能满足收集的需求。因此,选用室温条件下用 601 柱收集 Xe。

(4) 活性炭柱

将活性炭浸入液氮冷阱中吸附含有空气、Kr、Xe 的样品气,吸附饱和后,去掉液氮冷阱自然升温至 0 °C,然后加热至 300 °C。同时测定各组分气体的保留体积并获得色谱图,结果示于表 4 和图 6。

表 4 各组分在活性炭柱上的保留体积

Table 4 Retention volume of gaseous components on activated carbon column

θ/°C	空气(Air)			CO			Kr			Xe			CO <sub>2</sub>			mL
	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	起峰	峰顶	峰尾	
	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	(Peak start)	(Peak apex)	(Peak end)	
20	51	76	109	-	-	-	227	331	476	4 226	5 893	8 566	-	-	-	
34	47	65	92	-	-	-	177	251	369	2 701	3 757	5 344	-	-	-	
78	27	43	70	73	90	114	-	-	-	-	-	-	1 213	1 708	2 583	
31	43	58	133	-	-	-	-	-	-	2 970	3 772	6 270	761	953	1 652	

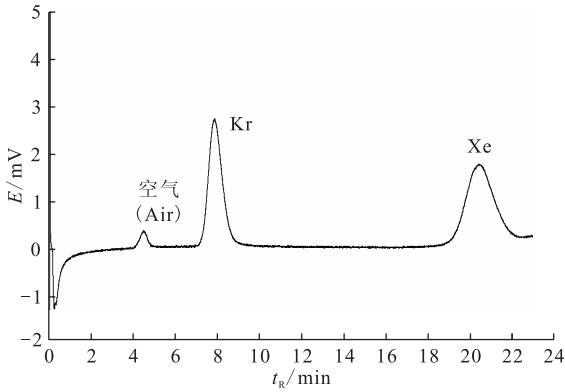


图 6 活性炭柱液氮温度下吸附、  
去掉液氮冷阱自然升温时的色谱图

Fig. 6 Chromatogram of a simulated gaseous sample previously absorbed on an activated carbon column at liquid nitrogen temperature during the column was naturally warmed-up after removal of the cold trap

由表 4 和图 6 可知,液氮温度下氙能全部吸附在活性炭柱上,去掉液氮冷阱,柱自然升温到  $0^{\circ}\text{C}$  的过程可以将空气去除,然后再加热将氙样品释放出来,采用这种方法便可达到简化实验程序的目的。

## 2.2 分离纯化流程

根据柱性能测定结果,设计的分离纯化流程的操作步骤如下:

(1) 将柱在真空箱中活化( $300^{\circ}\text{C}$ , 8 h)后,按顺序将设计好的柱子接好,再用 He 气流洗活化( $300^{\circ}\text{C}$ , 1 h);

(2) 设定质量流量计的流速  $230\text{ mL/min}$ ;接通色谱的热导电源,设定桥流档( $108.4\text{ mA}$ );

(3) 将 Xe 样品流洗进入活性炭柱;

(4) 5A MS 柱、4A MS 柱以及 601 柱分别进入色谱流路中,观察色谱峰图,完成 Xe 的收集;

(5) 加热 5A MS 柱至  $450^{\circ}\text{C}$ ,可获得 Rn 色谱图,全流程色谱图示于图 7;

(6) 601 柱经减压后,将 Xe 加热至  $300^{\circ}\text{C}$  解吸到存档瓶中保存;

(7) Xe 的总量可用色谱定量计算获得;

(8) 分析存档瓶中的 Xe,提供产品的纯度。

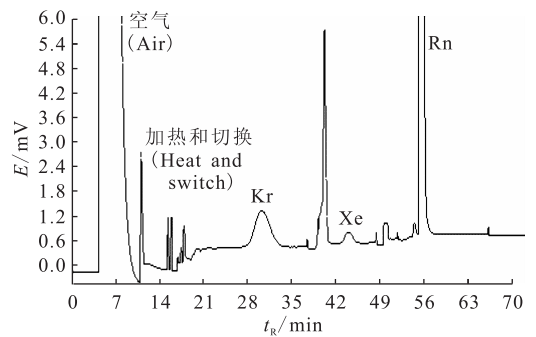


图 7 制备色谱全流程色谱图

Fig. 7 Preparative chromatogram of a simulated gaseous sample after passing through the whole process

## 2.3 实验测定结果

按照 1.4 和 2.2 节步骤进行实验,实验测定结果列于表 5。

表 5 模拟样品分离纯化流程测定结果

Table 5 The measured results of simulated samples through the separation and purification process

No.	模拟样品中 Xe 的量 (Xe in simulated sample)/mL	回收样品中 Xe 的量 (Xe in harvested sample)/mL	Xe 的总收率 (Distilled ratio of Xe)/%	回收样品中 Xe 的纯度 (Purification of Xe)/%
1	2.31	2.15	93.1	98.6
2	3.50	3.10	89.4	98.1
3	5.03	4.50	90.5	98.4

从表 5 可以看出,整个分离纯化流程 Xe 的流程收率约为  $90\%$ ,回收样品中 Xe 的纯度好于  $98\%$ 。

## 2.4 Rn 的干扰

Rn 的存在对氙的放射性测量有很大影响,因

此,分离纯化流程还必须保证对 Rn 的去污效果较好。Rn 的去污因子 = 总氙量(Bq)/氙中残留的氙量(Bq)。实验测得流程对氙的去污因子结果列于表 6,整个流程的去污效果能满足放射性测量的要求。

表6 Rn的去污因子  
Table 6 Decontamination factor of Rn

No.	采样量 (Sampling amount)/m <sup>3</sup>	Xe的流程产额 (Distilled ratio of Xe)/%	Xe中残留Rn (Rudimental Rn in Xe)/Bq	A(Rn)/ Bq	Rn的去污因子 (Decontamination factor of Rn)
1	6.76	96.1	0.2	95 730	$>4.8 \times 10^5$
2	11.0	90.1	$<0.1$	1 060	$>1.1 \times 10^4$
3	6.4	85.1	$<0.1$	47 290	$>4.7 \times 10^5$

## 2.5 小结

(1) 4A分子筛柱温在0℃以上时,各组分基本不吸附或为极弱的吸附。也就是说,各气体组分通过4A MS时基本是无保留地通过。当温度下降,Xe的保留体积略有增加,表现为弱吸附。因此,用4A MS做除杂柱,保证柱子温度不小于-30℃,基本不影响Xe的回收率。因此,使用的4A MS可进一步去除取样系统获得的样品中剩余的水和二氧化碳。

(2) O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Kr等在5A MS上为弱吸附,Xe为强吸附。当柱温下降时,O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>的保留体积增加不多;Xe的保留体积增加很大;因此,在收集过程降低柱温有利于获得高纯度的Xe。

(3) 当室温为25℃时,Xe从601柱上流出的体积不小于2L,刚好满足流洗体积为2L的要求,此时,收集在601柱上的Xe不会穿透601柱而造成损失。因此,在室温条件下用601柱收集Xe,可保证Xe的回收率。

## 3 结论

(1) 氙纯化分离流程的产额好于90%;氙的化学纯度好于98%;全流程需时小于1h;对氙的去污能力满足放射性测量的要求。

(2) 氙的分离纯化流程采用制备色谱技术,可同时完成氙的纯化和分离,具有优良的氙提取和杂质净化的能力,获得的氙样品纯度满足测量的要求。

## 参考文献:

- [1] 宋妙发,强亦忠.核环境学基础[M].北京:原子能出版社,1999:12.
- [2] Bowyer T W, Abel K H, Hubbard C W, et al. Field Testing of Collection and Measurement of Radioxenon for the CTBT[J]. J Radio-Analytical Nucl Chem, 1999, 240 (1): 109-122.
- [3] Wang Ya-long, Zhang Hai-tao, Wang Xu-hui, et al. Study of Static Adsorption Capacity of ACF for Xenon at 201 K[J]. Chem Res Chinese U, 2002, 18(2): 216-220.
- [4] cSaey P R J, de Geer L E. Notes on Radioxenon Measurements for CTBT Verification Purpose[J]. Appl Radiat Isot, 2005, 63: 765-773.
- [5] Bowyer T W, Schlosser C, Abel K H, et al. Detection and Analysis of Xenon Isotopes for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty International Monitoring System[J]. Environm Radioa, 2002, 59: 139-151.
- [6] Auer M, Axelsson A, Blanchard X, et al. Inter-comparison Experiments of Systems for the Measurement of Xenon Radionuclides in the Atmosphere[J]. Appl Radiat Isotop, 2004, 60: 863-877.
- [7] Wernsperger B, Schlosser C. Noble Gas Monitoring Within the International Monitoring System of the Comprehensive Nuclear Test-Ban Treaty[J]. Radiat Phys Chem, 2004, 71: 775-779.
- [8] Russ W R, Valentine J D, Rooney B D, et al. Fluid Transfer Concentration of Airborne Radioxenon to Enhance Monitoring Capabilities[J]. Nucl Instrum Methods in Research A, 1999, 422: 820-825.