

氧化镧中²²⁷Ac 的去除

陈德胜^{1,2}, 王洁茹¹, 曹石巍¹, 黄清钢¹, 王 洋¹, 秦 芝^{1,*}

1. 中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100000

摘要: 采用 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(P₅₀₇)作为萃取剂, 磺化煤油为稀释剂, 研究了盐酸体系中 La³⁺ 和 Ac³⁺ 的萃取分离性能。研究了酸度、萃取剂皂化度、La³⁺ 浓度和盐析剂浓度等条件对萃取分离性能的影响。当萃取剂皂化度为 30%、母液酸度 pH=2.45、La³⁺ 质量浓度约 32 g/L、盐析剂浓度 c(KNO₃)=3 mol/L 时, 该萃取体系对镧钪具有较好的分离效果, 分离因子 SF_{La/Ac} 可达 67.6。采用优化的实验条件, 经过扩大实验证明, 氧化镧产品中的放射性得到有效去除, 氧化镧中²²⁷Ac 去除率约 89.97%, 得到了纯化氧化镧产品。

关键词: 氧化镧; 放射性; HPGe-γ 谱仪; 示踪剂; 萃取分离; alpha 能谱仪

中图分类号: TQ133.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)04-0218-08

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017083

Removal of ²²⁷Ac From Lanthanum Oxide

CHEN De-sheng^{1,2}, WANG Jie-ru¹, CAO Shi-wei¹, HUANG Qing-gang¹,
WANG Yang¹, QIN Zhi^{1,*}

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000, China

Abstract: The extraction performance of La³⁺ and Ac³⁺ in hydrochloric acid medium was studied by using 2-ethylhexyl phosphate mono-2-ethylhexyl ester (P₅₀₇) as extractant and sulfonated kerosene as diluent. The effects of acidity, saponification of extractant, La³⁺ concentration and concentration of salting-out agent on extraction were studied. When experimental conditions are as follows: the saponification degree of P₅₀₇: 30%, the acidity of the feed solution: pH=2.45, the La³⁺ mass concentration: 32 g/L, and KNO₃ concentration of the salting-out agent: 3 mol/L, the extraction and separation properties of La³⁺ and Ac³⁺ are better. The separation factor (SF_{La/Ac}) between La³⁺ and Ac³⁺ can reach 67.6. The results of a pilot experiment with the optimized experimental conditions show that the radioactivity in lanthanum oxide is effectively removed. The removal ratio of ²²⁷Ac in lanthanum oxide is approximately 89.97%, and the purified product of lanthanum oxide is obtained.

收稿日期: 2017-12-13; **修订日期:** 2018-01-18

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA03010402); 国家自然科学基金重大研究计划资助项目 (91326203)

作者简介: 陈德胜 (1990—), 男, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 核能与核技术工程专业, E-mail: chendesheng@impcas.ac.cn

*** 通信联系人:** 秦 芝 (1966—), 男, 甘肃会宁人, 研究员, 从事核化学与放射化学研究, E-mail: qinzihi@impcas.ac.cn

网络出版时间: 2018-05-31; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.0927.002.html>

Key words: lanthanum oxide; radioactivity; HPGe- γ spectrometer; isotopic tracer; extraction; alpha spectrometer

号称现代工业“维生素”的稀土广泛应用于航天、冶金、核能等各大行业^[1-3]。随着稀土材料研发的深入,氧化镧作为精密的光学材料、X射线发光材料及超导材料时,不仅要求化学纯度较高,而且对放射性水平的要求也逐步提高,如稀土中 α 和 β 总放射性小于1 Bq/g^[4]。因此,氧化镧产品中放射性物质的去除是稀土产品生产中重要的任务和关键技术。

我国稀土矿主要有氟碳铈矿、独居石和离子型吸附矿,各种类型的稀土矿都不同程度的伴生有U和Th及其长寿命衰变子体Pa、Ac和Ra等放射性元素^[5-8]。研究表明,²²⁷Ac的存在就是导致氧化镧及含镧材料中放射性过高的主要原因^[4,9-10]。表1列出了La和Ac的基本性质^[11]。如表1所示,La和Ac两元素在元素周期表中属同族,壳层电子排布相似,原子半径和离子半径相差较小,导致其化学性质非常相似,分离难度大。

表1 La和Ac的基本性质^[11]
Table 1 Basic properties of La and Ac^[11]

元素	电子层结构	原子半径	离子半径(III)
La	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	183.0 pm	103.2 pm
Ac	[Rn]5f ⁰ 6d ¹ 7s ²	187.8 pm	111.0 pm

关于氧化镧产品生产过程中去除铀和钍的研究有很多^[12-14],但大多数氧化镧中放射性去除的方法是靠提高其化学纯度来实现^[15-16],以去除²²⁷Ac为目的来降低氧化镧中放射性的研究报道相对较少。Kosynkin等^[17]研究了硝酸体系中使用磷酸三丁酯(TBP)和硫代乙酰胺(TAA)协同萃取分离La和Ac,分离因子(SF)达到2.7;文献[18-22]研究了在硝酸体系中使用氨水皂化的二(2-乙基己基)磷酸酯(P₂₀₄)和2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(P₅₀₇)萃取分离镧,给出了镧分配比(D(La))和镅分配比(D(Ac))及其分离因子的数学模型,并进行了扩大实验,取得了阶段性成果。

本工作以现有盐酸体系中P₅₀₇萃取分离稀土元素的生产工艺为基础,通过改进工艺达到去除氧化镧中放射性核素的目的。采用氧化镧为原料,放射性核素²²⁸Ac作示踪剂,研究盐酸体系中镧和镅的萃取分离性能,为生产低放射性氧化镧提供参考工艺。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

P₅₀₇和稀土产品,甘肃稀土新材料股份有限公司提供;磺化煤油,将普通煤油用浓H₂SO₄洗涤3遍,用 $\omega=5\%$ Na₂CO₃溶液洗涤中和残余酸,最后用去离子水洗至中性;2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA,纯度98%),上海麦克林生化科技有限公司;二(2-乙基己基)磷酸酯(P₂₀₄),厦门稀土材料研究所提供;²²⁸Ac示踪剂,据文献[23]制备;其余试剂均为分析纯。

GEM-30200 HPGe- γ 探测器,探测效率约为25%,使用¹³⁷Cs(662 keV)、⁶⁰Co(1 173.2 keV, 1 332.5 keV)进行能量刻度,能量分辨率(FWHM)为1.70 keV(1 332.5 keV),DSPEC-502TM数字化 γ 谱仪,EG&Ortec公司;EDP 9002电沉积仪,法国SDEC公司;八路alpha能谱仪,450 mm²钝化离子注入型硅探测器(PIPS),探测效率不小于25%,使用²⁴¹Am、²³⁹Pu和²⁴⁴Cm混合源进行能量刻度,能量分辨率(FWHM)为41.2 keV(5 485.56 keV),Ortec公司;1 700℃管式炉-GSL-1700X-S,合肥科晶材料技术有限公司;5100电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),安捷伦科技有限公司;THZ-300C型恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司;TGL-200MC离心机,长沙平凡仪器仪表有限公司;DHT型磁力搅拌控温电热帽,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司;PHS-3C pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 样品的放射性检测

本实验使用GEM-30200 HPGe- γ 谱仪对不同的稀土样品进行测量,测量方法参照国标GB 11713—89规定的方法^[24-25],效率曲线使用中国科学院近代物理研究所¹⁵²Eu标准放射源进行刻度,核素比活度计算公式如式(1)所示:

$$a = (S/t - S_0/t) / (\eta Im) \tag{1}$$

式中:S为样品全能峰净面积,计数;S₀为本底谱全能峰净面积,计数;t为测量时间,s; η 为全能峰效率;m为样品质量,kg;I为全能峰分支比。

1.3 萃取分离实验

1.3.1 示踪剂的制备 根据放射性测量分析结果可知,导致放射性居高不下的主要原因是氧化

镧中存在 ^{227}Ac 。 ^{227}Ac 属于铀钍天然衰变系,半衰期为 21.77 a,衰变方式为 98.6% 的 β 衰变和 1.38% 的 α 衰变,伴生的 γ 射线能量(37.9 keV)和分支比($I_\gamma=0.049\%$)均较低,难以直接测量; ^{228}Ac 属于钍天然衰变系,半衰期 6.15 h,100% 的 β 衰变,伴生的 γ 射线能量(911.2 keV)和分支比($I_\gamma=25.8\%$)较适中,可以直接用 HPGe- γ 探测器测量, ^{228}Ac 的母体是 ^{228}Ra ,两者半衰期相差较大,两天即可达成准放射性衰变平衡,因此选用 ^{228}Ac 作示踪剂。无载体示踪剂 ^{228}Ac 的提取步骤示于图 1。如图 1 所示,整个提取流程主要分为三部分:第一步利用硫酸铅-钡共沉淀法,从老硝酸钍中沉淀出 ^{228}Ra ,经纯化后制备成 $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$;第二步待 ^{228}Ra - ^{228}Ac 达成准放射性衰变平衡后,使用二乙基三胺五乙酸(DTPA)将其溶解;第三步使用二(2-乙基己基)磷酸酯从溶解的澄清液中萃取 ^{228}Ac ,再使用盐酸反萃,最后反萃液加热浓缩即可得到无载体 ^{228}Ac 。无载体示踪剂 ^{228}Ac 经 HPGe- γ 谱仪检测,其 γ 能谱示于图 2。如图 2 所示,谱中无其它杂峰,5 min 计数最高可达 3 500 (911.2 keV),能够满足后续实验要求。

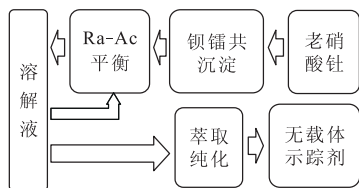


图 1 示踪剂制备流程图

Fig. 1 Flowsheet of radiotracer preparation

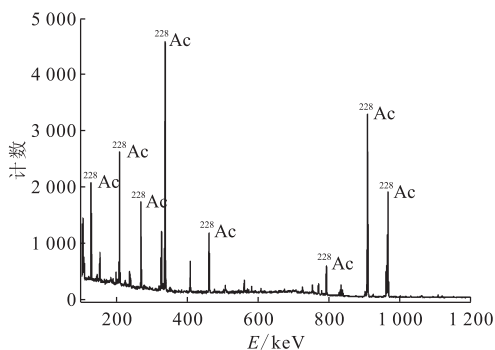


图 2 无载体示踪剂 ^{228}Ac 的 γ 谱图

Fig. 2 Gamma ray spectrum of carrier-free radiotracer ^{228}Ac

1.3.2 萃取分离实验方法 利用高浓度的盐酸将氧化镧溶解后,采用蒸干浓缩再溶解的方式将

溶液降低至合适的酸度,然后配制成各种实验所需的 La^{3+} 浓度溶液进行实验。由于本实验旨在为氧化镧生产工艺改进提供参考,故实验均在较高 La^{3+} 浓度条件下进行。将 5 mL 含有不同 La^{3+} 浓度、不同 pH、不同盐析剂的溶液与不同皂化度的 P_{507} -煤油(50%)按体积比 1:1 混合,然后加入无载体示踪剂 ^{228}Ac 溶液 0.3 mL,于振荡器振荡 15 min,离心 3 min,然后快速分离两相,使用 HPGe- γ 谱仪分别测量两相中 ^{228}Ac 的含量,计算出 $D(\text{Ac})$ 。

$$D(\text{Ac}) = N_o/N_a$$

式中: N_o 、 N_a 分别为有机相和水相中 ^{228}Ac 的计数。再使用 ICP-OES 测定萃取前和萃取平衡时的水相中 La^{3+} 的浓度(c_0 和 c_{eq}),用差减法计算 $D(\text{La})$ 及萃取率($E_x, \%$)。

$$D(\text{La}) = (c_0 - c_{\text{eq}})/c_{\text{eq}}$$

$$E_x = (c_0 - c_{\text{eq}})/c_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 样品放射性组成分析

表 2 给出了利用 HPGe- γ 谱仪检测分析得出的两种稀土原矿和稀土产品中部分核素的放射性比活度(Bq/kg),分析表 2 数据发现:在原矿中三大天然衰变系的放射性核素均存在,但氯化镧和氧化镧产品中只有 ^{227}Th 、 ^{223}Ra 和 ^{211}Pb 等铀钍系放射性核素,并呈现富集的趋势, ^{227}Th 、 ^{223}Ra 和 ^{211}Pb 半衰期较短,样品中能长期存在,则必然存在其长寿命母体。

由于铈的化学性质和镧非常相似,在镧的萃取分离过程中随镧一起富集。利用衰变指数定律计算得出,新生产的氧化镧产品中若含有 ^{227}Ac ,放置 140 d 后, ^{227}Ac 的子体将全部与之达成放射性衰变平衡,总的放射性活度会上升至原来的十几倍^[26],总放射性的衰变半衰期等同于 ^{227}Ac 的半衰期,长达 21.77 a。

虽然该企业氧化镧生产工艺中使用硫酸钡镭共沉淀法降低了氧化镧中的放射性,但这种方法只是去除了 ^{227}Ac 的子体 ^{223}Ra ,无法去除 ^{227}Ac ,虽然放射性在短时间内有所降低,但 140 d 以后仍会“回升”至很高的水平。

因此,样品中 ^{227}Ac 的去除是降低放射性的关键。

2.2 萃取平衡时间和温度

皂化的 P_{507} 萃取镧的过程就是阳离子交换反应,即 H^+ 或 Na^+ 与 La^{3+} 发生交换反应,其特点是

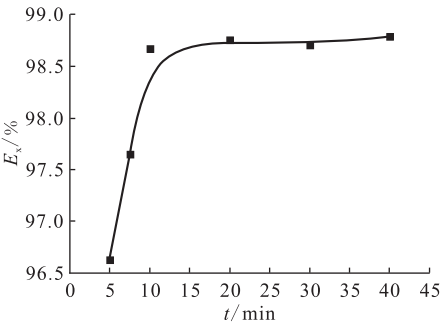
表 2 稀土样品中部分核素的放射性比活度
Table 2 Specific activity of part nuclides in rare earth sample

样品	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Bi	²¹² Pb	²²⁴ Ra	²¹² Bi	²²⁷ Th	²²³ Ra	²¹¹ Pb	¹³⁸ La	¹⁷⁶ Lu
赣州矿	16.4±1.4	8.6±1.0	153.5±1.2	207.7±8.5	135.2±4.7	254.9±2.8	250.9±2.9	263.6±8.0	19.3±0.3	33.3±0.4
广州矿	19.2±1.3	12.8±1.1	181.0±1.3	268.5±8.6	182.3±5.5	296.5±3.3	253.7±3.0	296.8±8.4	20.1±0.7	39.0±0.5
氯化镧	1.9±1.2	未检出	未检出	未检出	未检出	167.3±3.0	176.3±2.8	119.9±8.1	66.5±0.4	未检出
氧化镧	2.7±2.0	3.0±1.8	未检出	未检出	未检出	419.8±3.5	362.7±2.7	373.4±8.3	137.0±0.5	未检出
重稀土	6.1±1.8	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	9.3±0.4

反应速率快,所需平衡时间短。图 3 为平衡时间对萃取率(E_x)的影响关系。由图 3 可知,振荡萃取 5 min,萃取率即达到 96% 以上,10 min 就可达到萃取平衡。以下实验平衡时间均采用 15 min。图 4 为温度对 La^{3+} 萃取分配比的影响。根据 Vant't Hoff 方程:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R}$$

式中: R 为气体常数, T 为温度, ΔH 为焓变。计算得 $\Delta H = -21.44 \text{ kJ/mol}$ 。结果表明,萃取反应属于放热反应,温度升高对反应不利^[3]。



有机相:皂化度 25%的P₅₀₇-煤油,
水相:0.15 mol/L LaCl₃, $T=293 \text{ K}$, $\text{pH}=2.02$

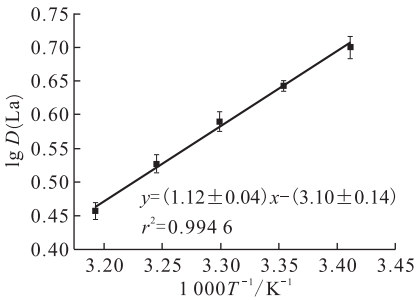
图 3 平衡时间对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of equilibration time on extraction ratio

2.3 pH 对萃取分离的影响

实验研究了不同 pH 值对萃取分离效果的影响,结果示于图 5。如图 5 所示,pH 在 0~4.5 的范围内, $D(\text{La})$ 始终大于 $D(\text{Ac})$,当 $\text{pH}=2.45$ 时分离因子 $\text{SF}_{\text{La/Ac}}$ 值达到最大,随着 pH 的继续增大, D 值和 $\text{SF}_{\text{La/Ac}}$ 值逐步下降。

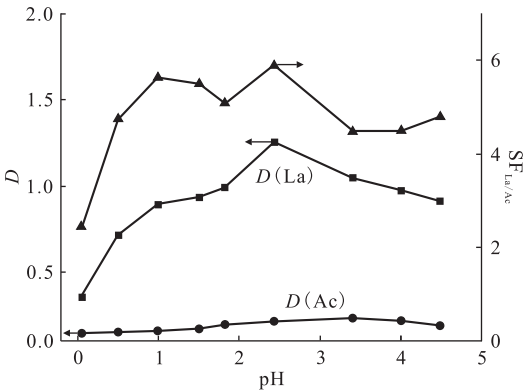
P₅₀₇ 是酸性萃取剂,在非极性溶剂(煤油、环



有机相:皂化度 25%的P₅₀₇-煤油,
水相:0.15 mol/L LaCl₃, $\text{pH}=2.02$

图 4 温度对 La^{3+} 萃取分配比的影响

Fig. 4 Effect of temperature on $D(\text{La})$

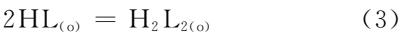
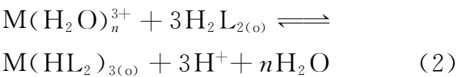


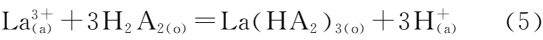
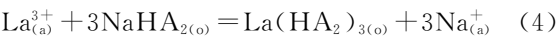
有机相:皂化度 30%的 P507-煤油,
水相:0.35~0.38 mol/L LaCl₃, $T=293 \text{ K}$

图 5 酸度对 $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 的影响

Fig. 5 Effect of acidity on $D(\text{La})$ and $D(\text{Ac})$

己烷、苯等)中以二聚体的形式存在(式(3))^[27]。稀土萃取机理复杂,尤其在金属离子浓度较高时,在皂化体系中,界面处的交换反应方程如式(4)和(5)所示:





P_{507} 与 La^{3+} 和 Ac^{3+} 反应方程式如式(2)和式(5),随着反应向右进行, H^{+} 浓度增加,使体系的pH会不断降低。而pH越高 $D(\text{La})$ 、 $D(\text{Ac})$ 及 $\text{SF}_{\text{La}/\text{Ac}}$ 会降低,同时金属离子越容易水解。因此,在分离过程中要控制好pH值,保证镧和铈的分离。

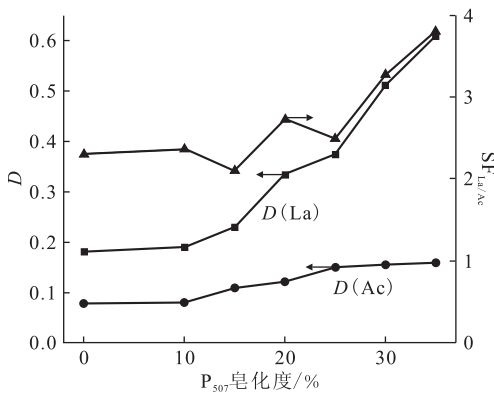
2.4 皂化度对萃取分离的影响

皂化 P_{507} 就是用 Na^{+} 、 NH^{+}_4 等阳离子替代 P_{507} 羟基上的氢离子,达到皂化的目的,反应方程式如式(6)所示:



溶液中 P_{507} 钠盐则以离子缔合形式存在,具有较高的电导率。实验表明,碱浓度越高越容易实现皂化,皂化后的萃取剂形成油包水或者水包油的微乳状溶液,离子在相界面处发生快速离子交换,生成稳定的螯合物溶于有机相中,以此来提高萃取率^[28]。

不同皂化度的萃取剂对镧和铈萃取分离的影响示于图6。如图6所示,随着皂化度的升高, $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 值均不同程度增加, $D(\text{La})$ 随着皂化度增大持续增大, $D(\text{Ac})$ 随着皂化度增大而增大,当皂化度大于25%, $D(\text{Ac})$ 值缓慢增大,由此可见随着皂化度的升高 $\text{SF}_{\text{La}/\text{Ac}}$ 逐步增大。在实验过程中还发现,随着皂化度的升高,萃取过程中乳化现象严重,反应速率变慢,两相流动性降低,分相困难,因此皂化度不易过高,否则,造成萃



有机相:不同皂化度的 P_{507} -煤油,

水相:0.429 mol/L LaCl_3 , pH=2.02, $T=293\text{ K}$

图6 P_{507} 皂化度对 $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 的影响

Fig. 6 Effect of saponification degree

of P_{507} on $D(\text{La})$ and $D(\text{Ac})$

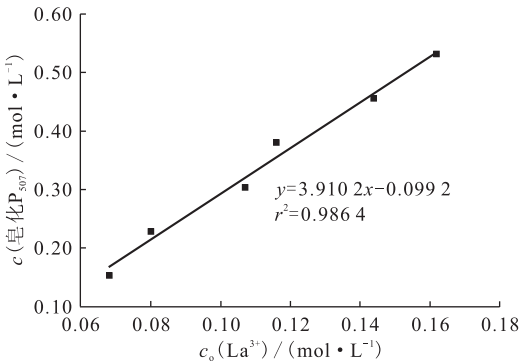
取过程操作困难。综合分析,选择30%左右的皂化度最为有利。

表3中给出了用差减法计算得到萃取至有机相中的 La^{3+} 的浓度和皂化 P_{507} 的浓度(P_{507} 皂化部分的浓度)及相应的 K (皂化 P_{507} 与 La^{3+} 的浓度比值)值,以萃入有机相中 La^{3+} 浓度为横坐标,皂化 P_{507} 的浓度为纵坐标作直线拟合,结果示于图7。由图7可以看出, K 随皂化 P_{507} 浓度的增大而增大,且拟合直线斜率约为3.91,表明:当 K 值小于3时,只有部分 Na^{+} 与 La^{3+} 发生离子交换反应(式(4)),当 K 值大于3时,还存在 H^{+} 与 La^{3+} 发生的交换反应(式(5))。

表3 皂化 P_{507} 和 La^{3+} 数据表

Table 3 Sapong P_{507} and extraction La^{3+} data sheet

$c_o(\text{La}^{3+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{皂化P}_{507}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$K(\text{皂化P}_{507} / \text{La}^{3+})$
0.068	0.152	2.24
0.080	0.228	2.85
0.107	0.304	2.84
0.116	0.380	3.28
0.144	0.456	3.17
0.162	0.532	3.28



$c_o(\text{La}^{3+})=0.429\text{ mol/L}$, pH=2.02, $T=293\text{ K}$

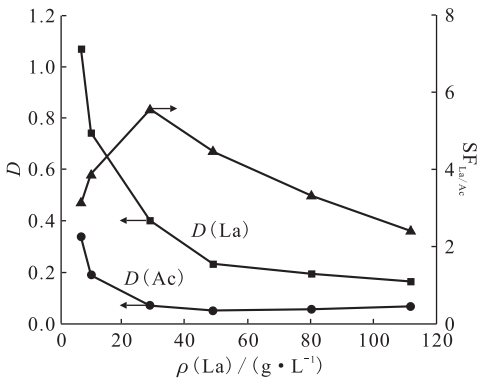
图7 皂化 P_{507} 的浓度和 La^{3+} 拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of sapong P_{507} and La^{3+}

2.5 La^{3+} 浓度对萃取分离的影响

本实验研究了 La^{3+} 浓度对萃取过程的影响, $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 变化示于图8。如图8所示,随着 La^{3+} 浓度增大, $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 均逐步降低, $\text{SF}_{\text{La}/\text{Ac}}$ 逐步增大;当 $\rho(\text{La}^{3+}) > 32\text{ g/L}$ 时, $D(\text{Ac})$ 趋于不变, $D(\text{La})$ 降低趋势减缓, $\text{SF}_{\text{La}/\text{Ac}}$ 开始逐步

降低。因此,La³⁺浓度过高不利于镧铜分离。在工艺参数优化过程中要综合考虑料液中镧的浓度,既要保证萃取体系对镧的萃取,同时还要考虑对铜的去除。



有机相:皂化度 30%的P₅₀₇-煤油,
水相:不同浓度的 LaCl₃,pH=2.02,T=293 K
图 8 La³⁺浓度对 D(La)和 D(Ac)的影响

Fig. 8 Effect of La³⁺ concentration on D(La) and D(Ac)

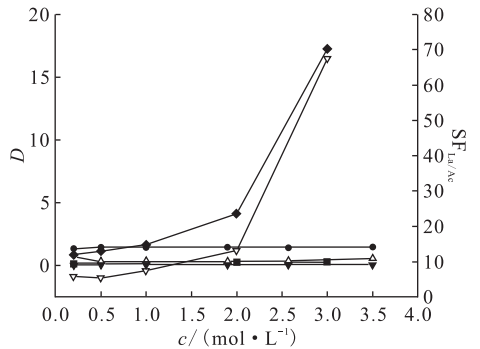
2.6 盐析剂对萃取分离的影响

盐析剂中的阳离子(K⁺、Na⁺、Li⁺和 NH₄⁺等)在溶液中的作用机理一般都相同,能有效地减小稀土离子的水合作用,一般不参与萃取反应,对稀土离子的萃取影响较小;阴离子有同离子效应或者参与配位,能提高P₅₀₇萃取La³⁺的能力^[29-30]。本研究选用 KNO₃和 NaCl作为盐析剂来考察它们对镧铜萃取分离的影响,结果示于图 9。如图 9 所示,当以 NaCl 为盐析剂时,随着 NaCl 浓度的增加,D(La)和 D(Ac)无明显变化,SF_{La/Ac}从 11.43 降至 10.00,变化不大;当以 KNO₃为盐析剂时,随着 KNO₃浓度的增加,D(La)显著增大,D(Ac)基本不变,当 KNO₃浓度达到 3 mol/L,SF_{La/Ac}达到 67.6。但是当盐析剂浓度较高时,体系中浓度过高,流动性显著降低,容易析出晶体。因此,盐析剂浓度的选择需要结合具体的生产情况决定。

2.7 氧化镧中去除铜的萃取工艺参数的选取

根据上述实验,得出如下优化的镧铜分离条件:

- (1) 随着 pH 的增大 SF_{La/Ac}先增大后减小,pH=2.45 时分离效果最佳;
- (2) 萃取剂皂化度越高对萃取分离越有利,鉴于皂化度过高引起流动性降低和分相困难,选择最佳皂化度为 30%左右为宜;



有机相:皂化度 30%的P₅₀₇-煤油,水相:0.429 mol/L LaCl₃,
不同浓度盐析剂,pH=2.02,T=293 K
◆—D(La)-KNO₃,■—D(Ac)-KNO₃,
▼—D(Ac)-NaCl,●—D(La)-NaCl,
▽—SF_{La/Ac}-KNO₃,△—SF_{La/Ac}-NaCl

图 9 盐析剂浓度对 D(La)和 D(Ac)的影响
Fig. 9 Effect of salting out agent on D(La) and D(Ac)

(3) 随着La³⁺浓度增大,SF_{La/Ac}先增大后减小,La³⁺质量浓度为 32 g/L 左右时最高;

(4) 选择 KNO₃作为盐析剂时,盐析剂浓度越高,萃取 SF_{La/Ac}越高,鉴于盐析剂浓度过高引起流动性降低和废物量增加选择盐析剂浓度 2~3 mol/L。

2.8 纯化前后氧化镧放射性含量对比

为验证工艺,利用 2.7 节的分离条件,在大烧杯中扩大量萃取,制备了 5 g 纯化氧化镧与未纯化的氧化镧进行了对比。

²²⁷Ac 的直接测量较困难,但其子体²²⁷Th 的半衰期为 18.72 d,主要衰变的 α 粒子能量在 5.66~6.04 MeV,便于直接测量。因此,将纯化的 5 g 氧化镧静置,待²²⁷Ac 与其子体²²⁷Th、²²³Ra、²¹⁵Po 和²¹¹Bi 等达成准衰变平衡后。使用 0.25 mol/L 的 TTA-苯溶液分别萃取分离出纯化前后氧化镧中的²²⁷Th,再利于电沉积仪制成 α 源,利用 α 谱仪测量²²⁷Th 的含量和其子体的生长情况^[31-32],结果示于图 10。图 10(a)为电沉积后测得的 α 谱图,对比发现:纯化后的氧化镧中²²⁷Th 的含量大幅减少,说明氧化镧中²²⁷Ac 的含量大幅减少。图 10(b)为放置 113 h 后测得的 α 谱,对比发现:纯化后的氧化镧中²²⁷Th 及其子体含量均无明显增加;而未纯化的氧化镧中²²⁷Th 的含量下降,²²³Ra、²¹⁹Rn、²¹⁵Po 和²¹¹Bi 的含量大幅增加,说明此产品中含有²²⁷Ac,这也是氧化镧产品中放射性“回升”的原因。

²²⁷Ac 和²²⁷Th 是衰变母子体,根据长期衰变

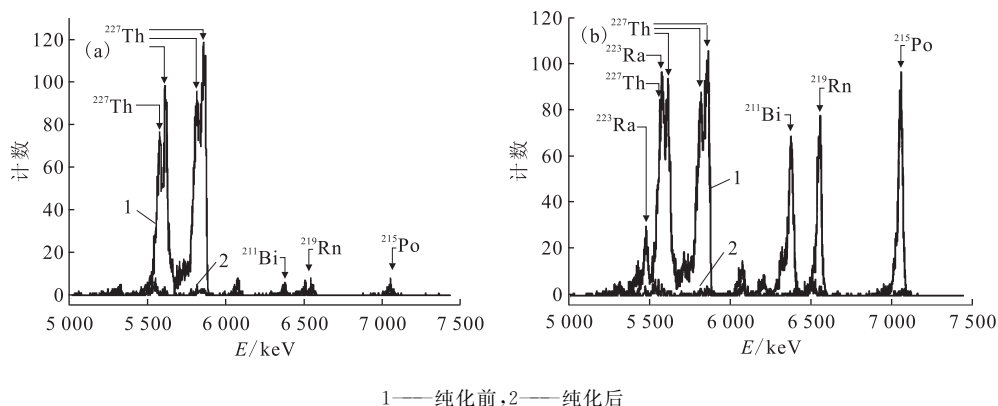


图10 纯化前后氧化镧中的放射性物质 α 谱图(a)和衰变113 h后的 α 谱图(b)
Fig. 10 Comparison of alpha radioactivity in unpurified and purified lanthanum oxide(a) and comparison of alpha radioactivity in unpurified and purified lanthanum oxide after 113 h(b)

平衡理论得知,当达到衰变平衡后两者的比活度相等。根据 α 谱仪的测量结果,7 905 s内测量的 ^{227}Th 的计数为:纯化前为7 420,纯化后为745。然后采用式(7)可以估算得到: ^{227}Ac 的放射性比活度从纯化前的1.556 Bq/g降至纯化后的0.156 Bq/g,去除率约89.97%,达到了预期目标。

$$a = \frac{N\lambda}{(e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})\eta_1\eta_2\eta_3m} \quad (7)$$

式中: N 为 t_1 至 t_2 时间段内 α 谱仪探测到的 ^{227}Th 的净计数; η_1 为探测器效率(25%); η_2 为几何因子(56.88%); η_3 为电沉积效率(85%); m 为氧化镧的质量(5 g); λ 为 ^{227}Th 的衰变寿命; t 为检测距离提取 ^{227}Th 的时间。

3 结 论

根据镧铜萃取分离研究得出以下结论:

(1) P_{507} 萃取剂在盐酸体系中对镧与铜具有较好分离性能,获得的优化工艺参数为:料液的 $\text{pH}=2.45$, La^{3+} 质量浓度约32 g/L, P_{507} 的皂化度为30%,采用 KNO_3 为盐析剂,浓度2~3 mol/L;

(2) 通过扩大实验验证,证明所采用的优化工艺参数可以满足镧在盐酸体系中对铜的去除要求,镧中 ^{227}Ac 的去除率可达89.97%,获得了满足放射性要求的镧产品。

参考文献:

[1] 于立新,汤婧.我国稀土开发与出口战略对策研究[J].国际贸易,2012(7):26-31.
[2] 徐光宪.稀土:上册[M].北京:北京冶金工业出版社,1995.
[3] 徐光宪,袁承业.稀土的溶剂萃取[M].北京:科学出

版社,2010.

[4] 赵淑权,李福生,陈英民,等.稀土产品放射性的分析与思考[J].中国辐射卫生,2003,12(1):53.
[5] 刘徽平,胡咏梅,钟明龙.我国稀土放射性核素研究进展[J].有色金属科学与工程,2013(4):103-106.
[6] 帅震清,朱世富,赵北君.稀土材料中放射性分布研究[J].核动力工程,2004,25(4):381-384.
[7] 肖燕飞,李开中,王莉,等.离子吸附型稀土矿稀土提取过程中天然放射性核素分布调查分析[J].中国稀土学报,2016,34(5):625-631.
[8] Kanazawa Y, Kamitani M. Rare earth minerals and resources in the world[J]. J Alloys Compds, 2006, 37(19): 1339-1343.
[9] 赵淑权,李福生,陈英民,等.稀土富集物及部分纯氧化物中 ^{227}Ac 的分析[J].中国辐射卫生,2000(2):80-81.
[10] Grench H A, Buchanan R A. Determination of natural radioactivity in rare earth materials[J]. Nucl Instrum Methods, 1973, 112(3): 415-421.
[11] 杨宏孝.无机化学[M].第三版.北京:高等教育出版社,2002:456-457.
[12] Wei H, Li Y, Zhang Z, et al. Selective extraction and separation of Ce(IV) and Th(IV) from Re(III) in sulfate medium using di(2-ethylhexyl)-N-heptyl aminomethyl phosphonate[J]. Solv Extra Ion Exch, 2017, 35(2): 117-129.
[13] Amaral J C B S, Morais C A. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(6): 498-503.
[14] Wang Y, Wu L, Yang Y, et al. Efficient separation of thorium from rare earths with a hydrogen-bonded oligoaramide extractant in highly acidic media[J]. J

- Radioanal Nucl Chem, 2015, 305(2): 543-549.
- [15] 李常清,姜亚龙,游琦峰,等. 超低放射性稀土氧化物的制备方法和制备系统:江西, CN103570054A[P]. 2014-02-12.
- [16] 刘志强,邱显扬,张魁芳,等. 一种从氧化镧溶液中除放射性的方法:广东, CN106148696A[P]. 2016-11-23.
- [17] Kosynkin V D, Moiseev S D, Vdovichev V S. Cleaning rare earth elements from actinium[J]. J Alloys Compds, 1995, 225(1): 320-323.
- [18] 朱永贻,徐景明,张伟,等. 氧化镧中放射性的去除 I:氧化镧中放射性杂质元素的测定[J]. 核化学与放射化学, 1987, 9(2): 80-86.
- [19] 王文一,徐景明,孟祖贵,等. 氧化镧中放射性的去除 II:几种常用有机磷萃取剂对镧和铈的萃取分离研究[J]. 核化学与放射化学, 1987, 9(3): 129-135.
- [20] 梁俊福,庄永能,张伟,等. 氧化镧中放射性的去除 III:离心萃取器台架试验[J]. 核化学与放射化学, 1987, 9(4): 207-213.
- [21] 梁俊福,庄永能,朱永贻,等. 氧化镧中放射性的去除 IV:P₅₀₇-HNO₃ 体系萃取法去除氧化镧中放射性的扩大试验[J]. 核化学与放射化学, 1989, 11(1): 13-20.
- [22] 梁俊福,宋崇立. P₂₀₄ 去除氧化镧中放射性的工艺研究[J]. 中国核科技报告, 1988(S2): 193-205.
- [23] 林炳兴. 无载体²²⁸Ac示踪剂的制备[J]. 分析测试学报, 1986(4): 42-44.
- [24] 中华人民共和国国家标准. GB 11713—89 用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- [25] 周程,孙恋君. 两种稀土产品中放射性核素分析研究[J]. 辐射防护, 2009(6): 413-416.
- [26] 陈勇飞,肖伟剑,蔡继杰. 稀土产品中²²⁷Ac的放射性增长研究[J]. 核电子学与探测技术, 2014(12): 1291-1296.
- [27] 马恩新,严小敏,王三益,等. 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯萃取镧系元素的化学[J]. 中国科学, 1981, 24(5): 565-573.
- [28] 王笃金,周维金,施鼎,等. 萃取有机相的微结构和性质的研究[J]. 化学学报, 1995(6): 616-619.
- [29] Acharya S, Mishra S, Misra P K. Studies on extraction and separation of La(III) with DEHPA and PC88A in petrfin[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 12-16.
- [30] Ma E X, Yan X M, Wang S Y, et al. Solvent extraction of lanthanides by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Scientia Sinica, 1981, 24(9): 1237-1247.
- [31] Lee M H, Park T H, Song B C, et al. A study of simple α source preparation using a micro-coprecipitation method[J]. Bulletin- Korean Chemical Society, 2012, 33(11): 3745.
- [32] Hao L C, Tao C V, Dong N V, et al. Determination of natural uranium, thorium and radium isotopes in water and soil samples by alpha spectroscopy[J]. Kerntechnik, 2011, 76(4): 285-291.