P204 树脂和阳离子交换树脂分离 Sc 与裂变产物

马 越,王武尚,方 随,张自禄,姜文刚

西北核技术研究所,陕西西安 710024

摘要:P204 对 Sc 有很好的分离选择性和分离能力,但由于反萃困难限制了其在 Sc 纯化中的应用。本工作研究了从裂变产物中分离纯化 Sc 的方法,建立流程如下:首先利用 P204 树脂对 Sc 的强萃取能力,将 Sc 与大量裂变产物分离,再通过灰化方法破坏树脂官能团,解决了吸附在 P204 树脂上的 Sc 难以解吸的问题,最后通过阳离子交换树脂实现 Sc 与残留 Zr 和 Mo 的分离,从而实现了 Sc 与裂变产物的分离。该方法对样品体积和酸度要求低,流程步骤操作简单。通过对模拟样品进行分析,Sc 的回收率大于 65%,对主要裂变产物的去污因子大于 10³,适用于 Sc 与裂变产物的分离。

关键词:Sc;裂变产物;P204;灰化;分离 中图分类号:O615.11;TL271 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2020)01-0037-07 doi:10.7538/hhx.2019.YX.2018088

Separation of Sc From Fission Products by P204 Resin and Cation Exchange Resin

MA Yue, WANG Wu-shang, FANG Sui, ZHANG Zi-lu, JIANG Wen-gang

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: Although P204 provided good selectivity and possibility for Sc separation, complicated stripping was the main difficulty for the application in Sc purification. In the present work, a method for separation of Sc from fission products(FPs) was studied. Firstly, Sc is separated from major fission products by P204 resin because of high extraction rate of Sc. Secondly, P204 resin is destroyed by heating and then Sc could easily be stripped from P204 resin ash by nitric acid. Finally, Sc is separated from Mo and Zr by the cation exchange resin. The procedure is established with a recovery yield of Sc more than 65% and the decontamination factor of Sc over major FPs higher than 10³. The method is simple, stable and suitable for the sample in different acid concentrations and can be used for the separation of Sc from FPs.

Key words: Sc; fission product; P204; ash; separation

铀材料中的杂质元素含量可能揭示材料的来 源、生产工艺或生产水平等信息,具有重要的核取 证学意义。在铀材料生产领域最常用的杂质元素 定量分析技术是基于美国开发的标准方法^[1],该

收稿日期:2018-09-30;修订日期:2018-12-13

作者简介:马 越(1983-),男,甘肃兰州人,硕士,助理研究员,从事放射化学工作,E-mail: mayue@nint.ac.cn

方法的主要缺点是会有大量的铀基体引入到质谱 仪器中从而会造成严重的铀污染,目前常用的方 法^[2-5]是铀材料样品溶解除铀基体后通过质谱或 光谱进行测量,该方法对化学分离流程的本底和 回收率要求很高,并不是对所有元素都适合。放 射化学中子活化法(RNAA)在辐照前不做任何化 学处理,可以有效避免样品制备和样品溶解过程 中可能带来的损失和污染^[6]。

Sc 作为一种重要的稀土元素,存在于铀矿 中[7-10],是铀材料中重要的杂质元素。前期工作 通过磷酸三丁酯(TBP)除铀流程对某"黄饼"材料 进行质谱分析时发现硝酸引入的 Sc 较高(约 10 ng),与0.1 g某"黄饼"中 Sc 的含量相当。因 此, 拟采用 RNAA 法分析"黄饼"中的 Sc 杂质以 消除流程中 Sc 的引入。以辐照时间 1 h、热中子 注量率 $10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot s)$ 为辐照条件进行计算,1 ng ⁴⁵Sc生成的⁴⁶Sc在 1 120 keV 特征峰处的计数率 约为 $0.1/s(本实验使用阱式 HPGe \gamma 探测器, 在$ 该位置处的探测效率为 6.5%),可准确测量。但 辐照"黄饼"会产生大量的裂变产物,若直接进行 γ测量则仪器死时间过大,造成仪器"堵死",因此 在测量 Sc 之前必须对裂变产物予以去除。同时 由于"黄饼"辐照后剂量很高(1g"黄饼"在上述辐 照条件下在 40 cm 处冷却 7 d 后的剂量率约为 40 μGy/h),对操作人员危害大,因此在操作过程 中需尽量降低操作时间。

Sc 的纯化方法有沉淀法、色层法、萃取法等。 Bengi 等^[11]通过沉淀的方法对 Sc 进行了粗分离, 但该方法需要准确调节 pH 值,对人员操作要求 较高。有机磷类萃取剂,特别是 P204 萃取剂,由 于其对 Sc 的高选择性,是纯化 Sc 时常用的萃取 剂^[8]。王喜全^[12]通过 P204 萃取实现了 Sc 与铁、 钛、镧等元素的分离,但有机试剂使用量与料液量 一致,且需要多步洗杂,操作较为繁琐。萃淋树脂 在保留萃取法高选择性的同时具有色层法操作简 单的优势,有利于在放射性操作时减少人员操作 时间。马越等^[13]通过 P204 树脂实现了轻稀土与 主要裂变产物的分离,但由于 P204 对 Sc 萃取能 力太强^[8],常用的碱性反萃液在洗脱 P204 树脂 上的 Sc 时会产生沉淀,限制了 P204 萃取树脂在 纯化 Sc 方面的应用。

本工作拟利用 P204 树脂对 Sc 的高选择性, 实现 Sc 与裂变产物的粗分离,通过简单操作大幅 度降低待分析样品的放射性含量,再通过灰化法 解决 Sc 在 P204 树脂上难以解吸的问题,便于 Sc 的进一步纯化和测量。该方法适用于强放射性样 品中 Sc 的分析测量。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Dowex 50W×8 阳离子交换树脂,粒径 0.037~ 0.074 mm,美国 ACROS 公司,用超纯水浸泡,备 用;P204 树脂,粒径 0.074~0.125 mm,北京瑞乐 康分离科技有限公司,用超纯水浸泡,备用;超纯 水,18.2 MΩ/cm,美国 millipore 公司 milli-Q 超 纯水系统制备;各元素标准储备溶液(1 000 mg/L), 国家标准物质,国家有色金属与电子材料测试分 析中心;HNO₃,优级纯,质量分数 70%,北京化学 试剂研究所;离子交换柱,2 mL PE 柱(ϕ 7 mm× 65 mm),法国 Triskem International 公司。

混合标准溶液:取Ba、Ce、La、Mo、Nd、Re、 Sc、Te、Zr标准储备溶液各0.9 mL,混合均匀,各 元素质量浓度为100 mg/L,体系为1 mol/L HNO₃ (痕量 HF)。

²³⁵U靶溶液:取 0.2 mg ²³⁵U靶(²³⁵U丰度为
92%),在中子通量 10¹³/(cm² • s)的反应堆中辐照 10 min,冷却 7 d 后用 6 mol/L HNO₃ 溶解。

⁴⁶ Sc溶液:取1 mL Sc 标准溶液于聚乙烯管 中,烘干,封口,在中子通量 10¹³/(cm² • s)的反应 堆中辐照 10 min,冷却 7 d 后用 6 mol/L HNO₃ 溶解。

放射性模拟样品:将一定量的²³⁵U靶溶液与⁴⁶Sc溶液混合获得。

Agilent 8800 ICP-QQQ 三重四极杆质谱计 (ICP-MS),美国安捷伦公司;OPTIMA3000 电感 耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国 PE 公司;GWL-250 阱式 HPGe γ 谱仪,美国 ORTEC 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验 准确称取6份0.5g P204 干树脂分别置于10mL塑料离心管中,分别加入5mL0.15、0.40、1.00、2.00、3.00、6.00mol/L HNO。溶液浸泡过夜,加入0.1mL混合标准溶液, 室温下振荡30min,过滤除去树脂,用0.3mol/L 硝酸稀释10倍,用ICP-MS测量混合前后溶液中 待测金属离子的浓度。待测金属离子的吸附平衡 常数 K_d由式(1)计算:

$$K_{\rm d} = \frac{(\rho_{\rm o} - \rho_{\rm e})V}{\rho_{\rm e}m} \tag{1}$$

式中:ρ₀ 和ρ_e分别为水溶液中金属离子的初始质量浓度和平衡质量浓度,mg/L;V为水溶液的体积,mL;m为树脂的质量,g。

1.2.2 P204 树脂的热失重及树脂灰化 取约 10 mg P204 干树脂进行热失重实验分析,其中载 气为 N₂,流速为 30 mL/min,升温速率 10 K/ min。取 0.1 g Sc 标准溶液,上预处理好的2 mL P204 树脂柱,用 10 mL 1 mol/L HNO₃ 淋洗。淋 洗完毕后将树脂全部转入 50 mL 石英烧杯中,可 控温电热板 80 ℃烘干。根据热失重分析结果选 择合适的温度恒温灰化树脂 2 h(其中 450 ℃以下 的灰化采用可控温电热板,450 ℃以上的灰化采 用马弗炉),灰化后内容物加入 20 mL 6 mol/L HNO₃ 150 ℃浸取一定时间,自然冷却至室温后 过滤,将滤液蒸干,用 5 g 0.3 mol/L HNO₃ 溶 解,称量制源,通过 ICP-OES 测量溶液中 Sc 的浓 度,按式(2)计算 Sc 的回收率 Y。

$$Y = \frac{w \cdot m_1 \cdot \rho_{\text{std}}}{w_{\text{std}} \cdot m_{\text{std}} \cdot \rho_1}$$
(2)

式中:w、 m_1 、 ρ_1 分别为测量源中 Sc 的质量分数 (10⁻⁶)、溶液总质量(g)、0.3 mol/L HNO₃ 密度 (g/mL); w_{std} 、 m_{std} 、 ρ_{std} 分别为 Sc 标准溶液中 Sc 的质量分数(10⁻⁶)、上柱液质量(g)、1 mol/L HNO₃ 密度(g/mL)。

1.2.3 阳离子交换树脂柱分离实验 取所需标 准溶液各 0.1 g,混匀后上预处理好的 2 mL Dowex 50W×8 阳离子交换树脂柱,依次用 1 mol/L HNO₃、6 mol/L HNO₃梯度淋洗,每管 收集淋洗液10 mL,分别蒸干,准确称量5 g 0.3 mol/L HNO₃溶解,通过 ICP-OES 测量溶液 中各元素浓度,绘制淋洗曲线。

1.2.4 Se 与裂变产物的分离流程 取一定量的 放射性模拟样品按建立的分离流程进行分离,每 一步溶液均取 3 mL 于 γ 管内,通过阱式 HPGe γ 探测器进行测量,对比上柱液及收集液中的放射 性,计算 Sc 的流程回收率及对放射性的去污因子。

2 结果与讨论

2.1 HNO3 浓度对目标元素在 P204 树脂上的吸 附影响

重点研究了不同 HNO₃ 浓度下主要裂变产物元素与 Sc 在 P204 树脂上的吸附平衡常数,结

果示于图 1。由图 1 可见,在 HNO₃ 浓度为 1~ 6 mol/L时,主要裂变产物 Ba、Ce、La、Nd、Re、Te 均不吸附,易实现与 Sc 的分离(本实验条件下 Ba、Te、Re 的吸附平衡常数 K_d 均小于0.1 mL/g, 故图 1中未显示);同时,Sc、Mo、Zr 在很宽的酸度范 围内均强吸附,上柱液酸度对 Sc 的吸附影响不大 且很难通过 HNO₃ 淋洗的方式进行分离和解吸。



of metal ions for P204 resin

2.2 P204 树脂的热失重

通过对 P204 热失重结果(图 2)分析可见,在 0~700 ℃范围内,P204 树脂的热分解存在 3 个 失重台阶。第一阶失重在 250 ℃附近,单步失重 量约为 40%,吸热,分析原因为:吸附在载体表面 的 P204 萃取剂吸热分解或挥发(标称的 P204 萃 取剂在树脂上质量占比约为 50%);第二阶失重 在 340~380 ℃,单步失重量约为 20%,明显放热 峰,分析原因为:挥发性化合物和低分子量聚合物



残留热分解(P204 树脂载体为聚苯乙烯-二乙烯 苯,文献[14]报道其分解温度约为 330 ℃);第三 阶失重为 450~700 ℃,单步失重量约为 40%,先 放热后吸热,分析原因为:长链断裂成较短的链, 再解聚成低分子量多聚体挥发物。文献[15]报道 聚乙烯的分解分为 2 步,290~340 ℃失重 23%~ 25%,340~520 ℃失重 70%,其原因分析与本工 作一致。

根据图 2,选择分别在 280、420、700 ℃ 对树 脂进行灰化,280 ℃灰化后树脂为灰色粉末,浸取 液为淡黄色;420 ℃灰化后树脂为黑色粉末,浸取 液为黄褐色;700 ℃灰化后只有极少量白色粉末, 浸取液无色透明。

2.3 P204 灰化样品中 Sc 的浸取

对不同温度灰化后的样品通过6 mol/L HNO₃ 150 ℃加热浸取不同时间,Sc 回收率列于 表1。

表 1 不同灰化温度灰化后的树脂样品的 Sc 回收率 Table 1 Effect of ash temperature on Sc extraction recovery yield for P204 resin sample

五 / J 由 / ℃	回收率	壑/%
灰化温度/ 0	90 min	150 min
280	14.3	75.3
420	84.8	87.1
700	3.0	4.2

由表1可见,420℃灰化样品回收率最高,酸 浸时间分别为90min和150min时,回收率均在 85%以上,说明该条件下酸浸90min已达到平衡。

280 ℃灰化样品在酸浸 90 min 和 150 min 时 回收率差异很大,分析认为由于该温度下无法破 坏树脂担体的结构,因此部分 Sc 存在于树脂孔 道中,硝酸浸取过程中动力学速度较慢,需要较 长的时间才能完成树脂孔道内外 HNO₃ 的交换 和平衡。

700 ℃灰化样品回收率很低。在相同的灰化 条件下又分别进行了带盖/不带盖、树脂/无树脂 的对比实验,结果列于表 2。由表 2 可见,无树脂 时 Sc 在当前灰化条件下带盖不带盖均不损失,而 在加入树脂后会有较大量损失。同时通过对比 3 # 和 4 # 样品结果,分析认为 4 # 样品中 Sc 回收 率很低的主要原因是灰化过程中 Sc 随树脂的分 解挥发而损失。

表 2 700 ℃灰化不同样品中 Sc 的回收率

Table 2 Recovery yield of Sc in different samples which heated at 700 $^\circ\!\!C$

编号	样品	是否带盖	回收率/%
1#	0.1 mg Sc	带盖	100.4
$2 \ddagger$	0.1 mg Sc	不带盖	100.0
3 #	0.1 mg Sc+5 mL P204 树脂	带盖	69.5
4 #	0.1 mg Sc+5 mL P204 树脂	不带盖	4.5

对比表 1 数据,实验选择 420 ℃作为样品灰 化温度,并在该灰化条件下进行了不同浸取时间 Sc 回收率实验,结果示于图 3。由图 3 可见,在该 实验条件下,浸取 30 min 即可浸取出约 80%的 Sc,90 min 浸取达到平衡,平衡后 Sc 回收率稳定 在 85%左右。



图 3 不同浸取时间下 420 ℃灰化样品中 Sc 的回收率 Fig. 3 Sc recovery yield for different extracting times of sample heated at 420 ℃

2.4 阳离子交换树脂分离 Sc 和 Mo

针对 P204 树脂难以分离 Sc、Mo、Zr 的问题, 在 Dowex 50W×8 阳离子交换树脂中进行了不 同硝酸浓度下的吸附平衡常数实验,结果示于 图 4。由图 4 可见,在 HNO。介质中,在 Dowex 50W×8 离子交换树脂中 Mo 基本不吸附,Sc 与 Zr 均随着酸度的增大而吸附能力降低。综合考 虑分离效果和解吸难易程度,选择在 1 mol/L HNO。条件下进行 Zr 与 Sc 的柱分离。

据此设计梯度淋洗方案:首先以 1 mol/L HNO₃ 为淋洗剂淋洗 12 倍柱体积,洗脱 Mo 和 Zr,然后通过 6 倍柱体积洗脱 Sc。淋洗曲线如 图 5所示。根据式(3)计算 Sc-Mo 和 Sc-Zr 的峰 底分离度 R,结果均大于 1.5,超过基线分离指 标,因此通过该淋洗方案,可实现 Sc 与 Mo、Zr 的 完全分离。







$$R = \frac{2(V_{\rm R2} - V_{\rm R1})}{W_{\rm V2} + W_{\rm V1}} \tag{3}$$

式中: V_{R2} 、 V_{R1} 分别为 Sc 淋出峰和 Mo(或 Zr)淋 出峰的保留体积(峰顶对应的淋洗体积),mL; W_{V2} 、 W_{V1} 分别为 Sc 淋出峰和 Mo(或 Zr)淋出峰 的峰底宽,mL;

2.5 Sc 与裂变产物的分离

综上所述,建立了分离流程图示于图 6。首 先通过6 mol/L HNO₃ 淋洗 P204 树脂,洗去一、 二价离子及轻稀土;将 P204 树脂转入石英烧杯中 420 ℃加热灰化 2 h,稍冷却后加入 6 mol/L HNO₃ 于 150 ℃加热浸取 90 min,过滤,滤液蒸干,用 5 mL 1 mol/L HNO₃ 溶解。溶解液上 Dowex 50W×8 树脂柱;通过一定量的 1 mol/L HNO₃ 洗脱 Mo 和 Zr,用 6 mol/L HNO₃ 解吸 Sc。



图 6 Sc 的放化分离流程示意图 Fig. 6 Radiochemical separation scheme of Sc

按照建立的 Sc 分离纯化流程对辐照 7 d 后 的模拟样品进行分离,各步骤中⁴⁶Sc(1 120 keV) 及冷却 7 d 裂变产物(全谱计数率,已扣本底)的 淋洗曲线示于图 7。各步骤纯化前后的 γ 谱图及 γ 本底图示于图 8。

由图 7 可见,通过 P204 树脂实现 Sc 与裂变 产物的粗分离,大幅度降低了处理样品的放射性 活度,有利于降低后续 Sc 纯化工作中人员受照 剂量。

由图 8 可见, P204 树脂纯化后、Dowex 50W×8 树脂纯化前的样品中(如图 8(b))除⁴⁶Sc的特 征峰外,仍存在⁹⁹Mo、¹³¹I、⁹⁷Zr等裂变产物的特 征峰;在样品经过 P204 和 Dowex 50W×8 树 脂纯化后,γ能谱(如图 8(c))的主要特征峰分 别为⁴⁶Sc特征峰(889 keV、1 120 keV)、级联峰 (2 018 keV)和探测器本底峰(如图 8(d)),而 主要裂变产物(如图 8(a))的γ特征峰未见。 通过能谱分析计算(无特征峰处按计数率 0.1/s 计算),分离后 Sc纯化液对裂变产物的去污因子 列于表 3。由表 3 可知,除¹⁴⁷Nd外, Sc 分离流程 对主要裂变产物的去污因子均大于10³。根据



图 7 Sc 与裂变产物在 P204 树脂(a)和 Dowex 50W×8 树脂(b)上的淋洗曲线 Fig. 7 Elution curves of FP and Sc on P204 resin column(a) and Dowex 50W×8 resin(b) column



---样品经 P204、Dowex 50W×8 树脂纯化后的 γ 谱图,(d)----γ 能谱本底图

图 8 纯化前后的γ谱图及γ本底图

Fig. 8 γ spectrum of sample before and after separation and background of γ spectrum

表 3	Sc 流程中对杂质元素的去污因子
Table 3	Decontamination factors of interference
elen	nents in separation procedure of Sc

(c)

核素	特征峰/ keV	去污 因子	核素	特征峰/ keV	去污 因子
$^{97}\mathrm{Zr}$	724.18	1.5×10^{3}	132 I	364.48	4.2×10 ³
$^{140}\mathrm{Ba}$	537.37	2. 2×10^3	$^{132}\mathrm{Te}$	228.16	2.3×10 ³
$^{147}\mathrm{Nd}$	531.00	5.4 $\times 10^{2}$	¹⁴⁴ Ce	145.45	7.1×10 ³
¹⁴⁰ La	487.03	1.9×10^{3}	⁹⁹ Mo	140.51	6.0×10 ³

加入到模拟样品中和收集液中⁴⁶Sc在1120 keV 处的能谱计数率,计算得出Sc的全流程回收率 为68%。

3 结 论

(1)研究了 P204 树脂的灰化条件,在 420 ℃ 灰化 2 h、6 mol/L HNO₃ 加热浸取 90 min,Sc 的 回收率达 85%以上。

(2) 确定了 P204 萃淋树脂和 Dowex 50W×8

阳离子交换树脂纯化 Sc 的流程。首先利用 P204 树脂对 Sc 的强萃取能力,将 Sc 与大量裂 变产物分离,再通过灰化方法破坏树脂官能团, 解决了吸附在 P204 树脂上的 Sc 难以解吸的问题,最后通过 Dowex 50W×8 阳离子交换树脂 分离 Sc 与残留的 Zr 和 Mo,实现了 Sc 与裂变产 物的完全分离。

(3)模拟样品分析结果表明,Sc的全流程回 收率为68%,对主要裂变产物的去污因子大于 10³。由于Sc在P204树脂上的吸附平衡常数在 很宽的酸度范围内均可保持一个很高的值,该方 法对上柱液体积和酸度要求低,无需对铀样品溶 解液进行体积和酸度的测量或调节;同时利用 P204树脂粗分离Sc与裂变产物,通过简单操作 即可大幅度降低放射性活度,有利于降低操作人 员所受辐照剂量,因此该方法适用于强放射性样 品中Sc与裂变产物的放射化学分离。

参考文献:

- [1] ASTM. Standard test method for determination of impurities in nuclear grade uranium compounds by inductively coupled plasma mass spectrometry, ASTM C1287-2003[S]. US: ASTM, 2003.
- [2] Quemet A, Brennetot R, Chevalire E. Analysis of twenty five impurities in uranium matrix by ICP-MS with iron measurement optimized by using reaction collision cell, cold plasma or medium resolution[J]. Talanta, 2012, 99: 207-212.
- [3] 李金英,苏玉兰,刘峻岭.萃取色层分离 ICP/MS 测定 U₃O₈ 中痕量杂质元素[J].质谱学报,1998, 19(4):12-18.
- [4] 侯列奇,王树安,李洁.电感耦合等离子体原子发射 光谱法测定铀-钼合金中 15 种微量杂质元素[J].理

化检验-化学分册,2007,43(3):179-184.

- [5] 朱留超,王同兴,赵永刚.戊基磷酸二戊酯萃取色层 分离-电感耦合等离子体质谱法测定铀产品中9种 杂质元素[J].岩矿测试,2015,34(4):414-419.
- [6] 王祥云,刘元方.核化学与放射化学[M].北京:北京 大学出版社,2007:344.
- [7] Ramasamy D L, Puhakka V, Repo E. Selective separation of scandium from iron, aluminium, and gold rich wastewater using various amino and non-amino functionalized silica gels: a comparative study[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 170: 890-901.
- [8] Rychkov V N, Semenishchev V S, Mashkovtsev M A. Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310: 1247-1253.
- [9] Smirnov A L, Titova S M, Rychkov V N. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 312: 277-283.
- [10] 田彦文,翟玉春,翟秀静. P204 盐酸体系萃取钪的基础研究[J]. 东北大学学报,1998,19(2):162-165.
- [11] Bengi Y. Effect of aqueous media on the recovery of scandium by selective precipitation[J]. Metals, 2018, 8: 314-327.
- [12] 王喜全.用 P204 作萃取剂分离富集钪[J]. 辽宁化 工,1998,27(6):320-322.
- [13] 马越,刘志超,张丽莉.模拟核污染土壤样品中¹⁴⁷ Pm 的分离及液闪测量研究[J].核化学与放射化学, 2015,37(6):435-440.
- [14] 钱浩,彭奇均,张军伟.3种苯乙烯系离子交换树脂 功能基团的热失重分析[J].离子交换与吸附,2012, 28(5):413-422.
- [15] 胡利芬.聚苯乙烯热分解反应动力学研究[J].塑料 科技,2011,39(4):51-54.