

原成[78]-004
内 部

科学技术成果报告

国产阴离子交换树脂性能比较

秦忠宪 张绍绮

孙中汉 张琴芬

中国科学院原子能研究所

一九七八年一月

国产阴离子交换树脂性能比较

摘要

本文测定了国产阴离子交换树脂(257、251、255、73546、763、2606、351、390、320、702、703)对硝酸介质中的Np(IV)、Th(IV)、U(VI)、Pu(III)、Eu(IV)、 ^{95}Zr - ^{85}Nb 和 ^{106}Ru 的分配系数，测定了这些树脂在受到 5×10^7 或 2.8×10^8 拉特的剂量下的辐射稳定性，对若干树脂(257、251、255、73546、763、351)的交换速度用流洗法做了比较，对树脂上吸附Np(IV)的解吸速度以 0.25N HNO_3 为解吸剂做了比较，并推荐257×10树脂用于纯化 ^{237}Np 的工厂流程中。

一、前言

核燃料后处理工艺中用离子交换法最终纯化镎或钚的溶液，该溶液通常是一种尚含有铀、钍和锆、铌、钌等裂片的硝酸溶液，因此希望树脂在这种溶液中的选择性、辐射稳定性和交换速度足够高。阴离子交换树脂较阳离子交换树脂有更大的选择性；阴离子交换树脂中强碱性的较弱碱性的选择性更好，交换速度更快，所以国内外最终纯化镎或钚几乎都使用强碱性的^[1-3]。大孔树脂较胶型树脂具有更大的扩散性^[4,5]。近来又发现聚苯乙烯叔胺弱碱性大孔树脂(Ambelite Ex-270)对镎钍分离较好，并在工厂中回收镎作了验证^[6]。这些情况说明对树脂的性能进行测试和比较从而选取适当的树脂是很重要的。

国内后处理工艺中对于最终纯化镎用过国产2606树脂，虽然这种树脂辐射稳定性高和交换速度较快^[7]，但对钍的去除性能差，需要接着用阳离子交换处理。本文的主要目的是要在国内树脂试制有了很大发展的今天^[8]，对十多种大孔(302树脂例外)树脂(规格见表1)的有关性能进行测试和比较，选取较好的树脂供镎的最终纯化做条件实验。考虑到对提取纯化钚的需要，也做了某些树脂对四价钚吸附能力的研究。

二、选择性

这儿要求树脂的选择性高，就是要求树脂对硝酸溶液中的镎或钚的亲合力尽可能大，对其他元素的亲合力尽可能小。而树脂对元素亲合力的相对大小可用分配系数 K_d 来表征^[9]，因此测定不同浓度硝酸介质中不同元素对不同树脂的 K_d 值，根据镎或钚的 K_d 大小，以及镎或钚的 K_d 值与其他元素 K_d 值比值(静态分离因数， $K_{s,p}$)的大小，

表 1 树脂规格

树脂牌号	类型	交联度, %	粒度, 目	交换容量, 毫克当量/克(干)	水份, %	生产单位
257	聚苯乙烯, 季铵, 强碱 I	10	20—25	4.2		北京五所
251	"	8	14—30	4.2	"	
255	聚苯乙烯, 季铵, 强碱 I	10	14—30	4.2	"	
73546	"	8	14—30		"	
763	"	9	10—50	3.3	50—60 上海树脂厂	
2606	2-乙稀吡啶, 季铵, 强碱 I	6	40—50	3.7—4.7	56—63 北京化学所	
351	聚苯乙烯, 季铵, 弱碱	10, 8	13—30	4.5		北京五所
390	"	6	50—70			南开大学
302	甲基乙烯, 吡啶, 叔胺, 强碱	12	20—50	5—5.5		北京五所
702	丙烯酰胺, 弱碱	10	10—50	7	57—67 上海树脂厂	
703	"	10	10—50	6.5	58—64 "	

就可以比较树脂的选择性。

1. K_d 测定

(1) 树脂预处理 树脂用 1—8 N HNO_3 流洗，转为 No_3^- 型，用无离子水洗至中性后风干并研磨，筛出粒度为 0.2—0.25 毫米（60—70 目）的部份，作为测定 K_d 之用。

(2) 原始溶液与试剂

^{237}Np 原始溶液：由含有 15% 比放的 ^{239}Pu 约 3 N HNO_3 溶液经 TTA 萃取纯化制得，经多道脉冲高度分析未发现 ^{239}Pu 和 ^{241}Am 等 α 放射性杂质，放射性强度为 4.90×10^4 计数/分/毫升。

^{232}Th 原始溶液：由分析纯硝酸钍制备，浓度为 10.3 毫克 $\text{Th}/\text{毫升}$ ， ^{232}Th 标准溶液是称一定量核纯 ThO_2 于 5 N HNO_3 中加微量氟离子热至 95°C 溶解而成。

^{239}Pu 原始溶液：经 TTA 萃取纯化过的 4 N HNO_3 - Pu (IV) 溶液，强度为 4.0×10^6 计数/分/毫升。

^{238}U 原始溶液：用 UO_2 块（天然铀）在 7 N HNO_3 中热至沸腾维持 4 小时，溶解后，调成 4 N HNO_3 的溶液，浓度为 68 毫克 $\text{U}/\text{毫升}$ 。

$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 原始溶液：将近 0.5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 介质的 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 指示剂用 KMnO_4 加热破坏，过量的 KMnO_4 用 H_2O_2 破坏转化为 HNO_3 介质，制成 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 的 1 N HNO_3 溶液，强度为 1.0×10^7 计数/分/毫升。

^{106}Ru 原始溶液：强度为 1.0×10^7 计数/分/毫升。的 1 N HNO_3 溶液

氨基磺酸亚铁试剂：称取一定量的还原铁粉和按当量计算过量 10%，固体氨基磺酸，置于 0.1 N HNO_3 中，溶解后过滤，制成 1 M $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ 的澄清液。

肼试剂：将分析纯的水合肼用等体积的 1 N HNO_3 配成 5.5 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 溶液。

(3) 仪器与分析

72 型分光光度计：上海分析仪器厂出品，用于铀试剂比色分析铀和钍试剂比色分析钍。毫克量的钍则用 EDTA 滴定法测定。

α 强度测量仪：配 ZnS 闪烁晶体探头，408 型自动定标器。用于 ^{237}Np 和 ^{239}Pu 的相对测量。

γ 强度测量仪：配 NaI 闪烁井型晶体探头的单道谱仪，408 型自动定标器。用于 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 和 ^{106}Ru 的相对测量。

(4) K_d 的测试条件与计算

Np (IV)、 Th (IV)、 U (VI)、 Pu (III)、 Pu (IV)、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 和 ^{106}Ru 的 K_d 测试条件依次列在表 2—8 中。其中所述“温度”是指在取样测量时的室温，“树脂（干）重”是由风干树脂的重量与含固率的乘积计算得来的。为了测定树脂含固率，称取（准确至 0.2 毫克）测试 K_d 的树脂的同时，称取一份风干树脂于 90°C 烘箱中烘至恒重，作为干重量，干重与风干重之比，即为含固率。所用风干树脂粒度除表中注明者外均为 0.2—0.25 毫米（60—70 目）。

测试 K_d 的方法：称取一定量的风干树脂于容器中，加入含一定量元素的硝酸溶

液，待一定时间后，分析溶液中该元素浓度，按下式计算 K_d 值：

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{W \times S},$$

式中， C_0 和 C 为平衡前后溶液中所测元素的浓度（或放射性比度）， V 为溶液体积，毫升； W 为风干树脂重，克； S 为含固率。

2. 结果与讨论

Np(IV) 、 Th(IV) 、 U(VI) 、 Pu(III) 、 Pu(IV) 、 ^{96}Zr - ^{95}Nb 和 ^{108}Ru 的 K_d 测定值依次列在表 2—8 中。

表 2 NP(IV) 分配系数

条件：温度26°C，树脂(干)重0.0815—0.0970克，浓度80微克/毫升($0.05\text{M}\text{N}_2\text{H}_4$ - $0.025\text{M}\text{Fe}^{2+}$)，溶液体积4毫升；接触48小时。

K_d 树脂牌号 ↓ HNO_3, N	4	5	6	7	8	9
257×10	1.04×10^3	1.32×10^3	2.40×10^3	2.65×10^3	3.40×10^3	3.10×10^3
2606	264	388	1.37×10^3	2.13×10^3	2.67×10^3	2.42×10^3
251×8	514	1.22×10^3	1.22×10^3	2.98×10^3	3.93×10^3	2.84×10^3
255×10	340	654	945	1.80×10^3	2.15×10^3	2.14×10^3
73546×8	330	820	1.35×10^3	1.80×10^3	2.25×10^3	1.85×10^3
763×9	287	588	904	1.43×10^3	1.77×10^3	1.52×10^3
351×8	393	705	1.07×10^3	1.14×10^3	1.25×10^3	1.45×10^3
351×10	328	585	1.24×10^3	1.05×10^3	1.80×10^3	1.65×10^3
302×12	110	189	389	607	1.07×10^3	1.01×10^3
390×6	26.2	24.7	47.3	68.2	81.4	90.5
702×10	27	32	21	54	70	67
703×10	40	71	94	145	210	300

表3 Th(IV)分配系数

条件：温度26°C，树脂（干）重0.0887—0.1123克；浓度2.1毫克Th/毫升；溶液体积4毫升；接触48小时。

$\frac{HNO_3}{K_d} \cdot N$	4	5	6	7	8	9
树脂牌号						
257×10	12	46	102	192	230	244
2606	14	25	126	192	302	234
251×8	30	53	106	168	220	228
255×10	26	40	66	95	118	118
73546×8	14	29	56	70	100	94
763×9	13	28	53	82	100	106
351×8	27	39	48	50	66	63
351×10	11	22	46	69	78	80
302×12	15	20	26	28	35	44
390×6	14	18	17	16	19	18
702×10	0.6	0.63	0.78	1.0	2.6	3.1
703×10	23	25	27	26	32	30

表4 U(VI)分配系数

条件：温度25°C，树脂（干）重0.0812—0.1138克；浓度3.4毫克U/毫升；溶液体积4毫升；接触48小时。

$\frac{HNO_3}{K_d} \cdot N$	4	5	6	7	8	9
树脂牌号						
257×10	5.8	8.9	11.5	12.0	12.0	10.5
2606	3.6	7.3	9.1	11.0	10.7	11.7
251×8	5.4	10.0	10.0	10.0	11.0	9.1
255×10	4.0	8.2	8.4	8.7	9.5	8.7
73546×8	4.8	6.1	6.1	8.8	9.4	12.5
763×9	4.3	6.1	7.9	11.5	9.5	9.2
351×8	2.8	6.1	6.2	6.4	7.3	5.6
351×10	4.6	8.6	9.4	10.4	9.8	9.1
302×12	2.2	4.9	5.9	5.8	7.5	5.6
390×6	1.3	2.6	3.3	3.1	4.0	2.5
702×10	2.1	2.4	2.6	3.3	4.8	5.9
703×10	1.5	4.2	5.6	4.8	5.8	4.6

表5 Pu(Ⅲ) 分配系数

条件：温度17°C 树脂(干)重0.0363—0.0642克，浓度0.6微克/Pu(Ⅲ)/毫升($0.025\text{M N}_2\text{H}_4 - 0.025\text{M Fe}^{2+}$)，溶液体积2毫升，振荡1小时。

K_d	HNO ₃ , N	4	5	6	7	8	9
树脂牌号							
257×10		2.4	3.9	3.6	10.3	28.6	86.5
2606		2.3	11.1	0.4	10.0	14.5	41.0
251×8		8.7	10.3	5.9	5.6	19.4	41.0
255×10		0	1.4	5.4	5.1	10.8	25.2
73546×8		8.2	8.2	9.1	9.4	18.1	33.5
763×9		9.2	8.8	5.4	17.7	11.3	35.4
351×8		10.6	11.4	3.7	5.0	4.9	8.3
351×10		3.7	5.1	3.6	6.4	13.6	24.9
302×12		19.8	9.1	6.4	4.0	5.0	5.0
390×6		9.6	4.8	1.1	5.9	3.1	3.3
702×10		11.1	14.5	10.7	6.7	3.7	5.1
703×10		13.7	3.3	5.2	5.3	1.6	4.3

表6 Pu(Ⅳ) 分配系数

条件：温度21°C，树脂(干)重0.0380—0.0686克，浓度0.5微克Pu(Ⅳ)/毫升，溶液体积2毫升，振荡4小时。

K_d	HNO ₃ , N	4	5	6	7	8	9
树脂牌号							
257×10		1.75×10^3	2.78×10^3	4.48×10^3	3.50×10^3	4.88×10^3	3.65×10^3
2606		795	1.99×10^3	3.54×10^3	6.35×10^3	9.70×10^3	5.45×10^3
251×8		107	1.46×10^3	2.84×10^3	5.47×10^3	5.30×10^3	3.39×10^3
255×10*		38.2	600	923	835	2.81×10^3	3.30×10^3
73546×8		77	39.5	1.39×10^3	3.31×10^3	3.36×10^3	2.63×10^3
763×9		31.6	998	2.41×10^3	3.44×10^3	5.30×10^3	3.49×10^3
351×10		32.4	711	1.32×10^3	1.87×10^3	1.86×10^3	1.98×10^3

*树脂粒度为0.25—0.315毫米(47—60目)

表7 ^{95}Zr - ^{95}Nb 分配系数

条件：温度 21°C；树脂（干）重 0.0398—0.0665 克； ^{95}Zr - ^{95}Nb 强度 4.0×10^5 计数/分/毫升；溶液体积 2 毫升，接触 48 小时。

$\text{HNO}_3 \cdot N$	4	5	6	7	8	9
K_d						
树脂牌号						
257 × 10*	6.3	5.5	3.4	3.1	2.4	5.6
2606	8.8	9.4	9.8	10.1	13.2	10.5
251 × 8	6.2	3.8	5.0	4.6	4.5	3.5
255 × 10	5.7	4.5	5.2	4.4	0.15	6.1
73546 × 8	3.3	3.5	2.9	2.4	3.0	2.3
763 × 9	7.1	6.3	5.4	—	3.3	9.6
351 × 8	5.2	4.8	2.5	6.9	6.2	2.5
351 × 10	3.4	3.9	11.6	11.0	11.2	11.8
302 × 12	5.1	3.1	5.6	5.5	6.8	2.4
390 × 6	13.2	5.2	6.8	5.6	4.5	21.6
702 × 10	11.9	10.9	9.8	8.9	—	6.2
703 × 10**	16.7	15.1	11.1	9.9	9.5	6.3

*树脂粒度 0.8—1.0 毫米 (18—22 目)。

**树脂粒度 0.4—1.0 毫米 (18—40 目)。

表8 ^{106}Ru 分配系数

条件：温度 21°C；树脂（干）重 0.0342—0.0687 克； ^{106}Ru 强度 4.0×10^5 计数/分/毫升；溶液体积 2 毫升，接触 48 小时。

$\text{HNO}_3 \cdot N$	4	5	6	7	8	9
K_d						
树脂牌号						
257 × 10	21.1	16.3	13.6	11.1	5.6	3.8
2606	14.6	11.2	9.0	8.0	4.6	3.9
215 × 8	20.2	16.0	15.1	10.7	9.8	4.4
255 × 10	16.1	17.0	11.6	7.4	6.8	6.1
73546 × 8	15.9	13.7	10.3	7.6	6.5	6.6
763 × 9	15.1	13.7	9.7	14.3	7.3	6.2
351 × 8	13.9	9.6	7.7	5.7	3.6	7.7
351 × 10	15.7	11.7	8.0	6.4	4.2	2.3
302 × 12	13.0	8.2	5.8	6.0	4.9	—
390 × 6	5.9	8.3	5.1	5.7	4.1	2.1
702 × 10	3.4	3.6	2.8	2.4	2.5	3.9
703 × 10	6.3	8.0	4.4	5.1	4.4	3.3

测试结果表明，树脂对 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、U(IV)的吸附性都很弱， K_d 值一般在10左右。不同树脂对Np(IV)的吸附力有很大差别。其中 257×10 和 251×8 最强(K_d 最大值在3,000以上)， 302×12 、 703×10 、 390×6 和 702×10 最弱(K_d 最大值在1,000以下)； 2606 、 255×10 、 73546×8 次之(K_d 最大值在2000以上)； 763×9 和 351×8 、 351×10 又次之(K_d 最大值在1000以上)。树脂对Pu(IV)的吸附力比对Np(IV)的吸附力更强些。树脂对Th(IV)的吸附力比Np(IV)和Pu(IV)弱得多(K_d 值大约低一个数量级)，但比U(IV)强得多(K_d 值大约高一个数量级)，这就大大降低了树脂的选择性。由于Th(IV)的 K_d 值与硝酸浓度的关系，不与Np(IV)和Pu(IV)的 K_d 值与硝酸浓度的关系呈对应比例的关系，使树脂选择性的比较带来了困难，然而可以将树脂对Np(IV)的 K_d 值在1000以上的数值与对应的Th(IV) K_d 值之比($K_{s.p.}$ 值)列出(见表9)，以比较其选择性。由表9可见，树脂 257×10 的选择性最好， 73546×8 和 351×10 次之， 2606 最差。

表9 树脂选择性的比较

树 脂 牌 号		257×10	73546×8	351×10	251×8	255×10	763×9	2606
1000	K_d Th(IV)	12	38	36	52	60	54	92
	$K_{s.p.}$	83	26	28	19	17	19	11
	HNO ₃ , N	4.0	5.5	5.6	4.8	5.7	6.1	5.7
1500	K_d Th(IV)	46	60	60	78	84	84	150
	$K_{s.p.}$	33	25	25	19	18	18	10
	HNO ₃ , N	4.9	6.3	6.6	5.4	6.6	7.2	6.3
1800	K_d Th(IV)	68	76	78	92	96		200
	$K_{s.p.}$	26	24	23	20	19		9
	HNO ₃ , N	5.4	6.8	8.0	5.7	7.0		6.7
2200	K_d Th(IV)	105	100		110	110		260
	$K_{s.p.}$	21	22		20	20		8.5
	HNO ₃ , N	5.9	8.0		6.0	7.7		7.1
2500	K_d Th(IV)	130			125	120		280
	$K_{s.p.}$	19			20	21		9
	HNO ₃ , N	6.3			6.3	9		7.5
3400	K_d Th(IV)	230			178			
	$K_{s.p.}$	15			19			
	HNO ₃ , N	8.0			7.1			

三、辐 射 稳 定 性

树脂的辐照由中国科学院生物物理所完成。辐照前，将已转为 NO_3^- 型的风干树脂（有的磨碎）过筛，取一定粒度范围的树脂约 2 克放入直径为 20 毫米的硬质玻璃瓶中，加入 7 N HNO_3 约 10 毫升，用聚乙烯盖子盖好。辐照时放在约 3000 克镭当量的 ^{60}Co 源周围，于室温常压空气中照射。剂量率由硫酸亚铁测定为 4.449×10^5 拉特/小时，照射时间为 112 小时 23 分和 623 小时 37 分，树脂受剂量为 5×10^7 或 2.8×10^8 拉特。照射过的树脂依次用无离子水、酒精和无水乙醇洗至中性后凉干备用。

1. 交 换 容 量 的 测 定

(1) 装置与方法

(i) 装置如图 1 所示。U 形塑料管中装测试树脂样品，内径 5 毫米，树脂层高约 5 厘米，树脂保持在此管的液体中不致干燥，有气泡时可挤压此管而排出。将 30 个 U 形管上部一水平塑料管（内径约 30 毫米）联结；此管上部有一放气口，下部有一放液口。此管与高位槽（5 升瓶，装流洗液）相联。这样一次可以测定 30 个样品。

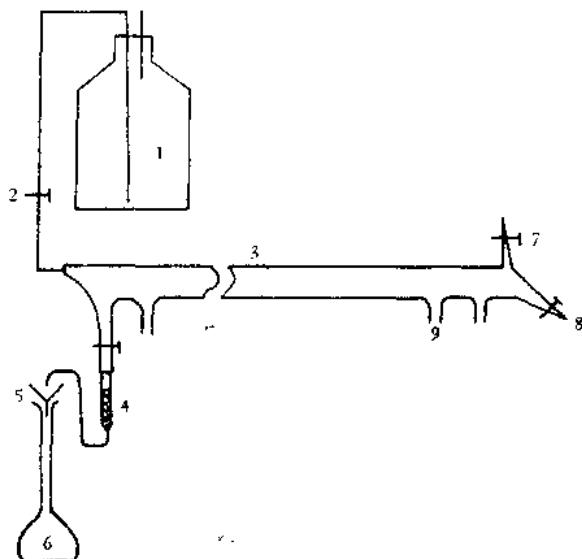


图 1 树脂容量测定装置示意图

1—装流洗液的高位槽(5升瓶);
2—螺旋夹; 3—水平塑料管(φ30毫米); 4—U形管, 内径5毫米, 装树脂; 5—漏斗; 6—容量瓶; 7—放气口; 8—放液口; 9—与U形管联结的水平管支管(本实验为30个)。

(ii) 测定容量的方法^[8]: 准确称取树脂两份，每份约 0.6—0.7 克。一份于烘箱中 90°C 下烘至恒重，计算含固率。另一份装入 U 形管。先用约 1 N NaOH 流洗，至流出液用二苯胺液检验无 NO_3^- (对氯型脂则用 AgNO_3 溶液检验无 Cl^-) 为止。再用无离子水洗至中性（用酚检验不变红）。然后用约 1 M NaCl 溶液流洗，至流出液用酚酞检验不

变红为止，此全部流出液用 0.100N HCl 滴定。由下式计算树脂的强碱交换容量：

$$\frac{HCl \text{ 浓度} (N) \times \text{消耗的HCl毫升数}}{\text{风干树脂重(克)} \times \text{含固率}}。$$

接着，将管道内 NaCl 溶液从放液口放出，至 U 形管标线处为止。将所有 U 形管上的夹子旋紧，用约 1M NaCl-0.1N HCl（标准）洗涤除 U 形管外的管道，并由放液口放掉洗涤液。然后打开 U 形管上的夹子，用约 1M NaCl-0.1N HCl（标准）流洗，用 100 毫升容量瓶收集流出液至刻度。取 20 毫升流出液用 0.1N NaOH（标准）滴定。按下式计算树脂的弱碱交换容量：

$$N_{HCl} - N_{NaOH} \times \frac{100}{20} \\ W \times S$$

式中， N_{HCl} 为实际收集的含约 1M NaCl 的标准 HCl 毫克当量数； N_{NaOH} 为消耗标准 NaOH 毫克当量数； W 为风干树脂重，克； S 为含固率。

(2) 结果：测定结果列在表 10。

(i) 树脂辐照后总交换容量降低，降低的程度依下列顺序加剧： $302 \times 12 < 257 \times 10 < 251 \times 8 < 255 \times 10 < 763 \times 9 (73546 \times 8) < 351 \times 10 < 702 \times 10 < 703 \times 10 (390 \times 6)$

(ii) 辐照后，强碱性树脂的弱碱容量增加，强碱容量下降，其下降程度依下列顺序加剧： $257 \times 10 < 251 \times 8 < 255 \times 10 < 763 \times 9 (73546 \times 8)$ 。

(iii) 辐照后，弱碱性树脂的弱碱容量下降，其下降程度依下列顺序加剧： $302 \times 12 < 351 \times 10 < 702 \times 10 < 703 \times 10 (390 \times 6)$ 。

(iv) 从树脂类型来看，甲基乙烯吡啶型比聚苯乙烯型和丙烯酰胺型的辐射稳定性要好；在聚苯乙烯型中，强碱 I 型的辐射稳定性比强碱 II 型的要好。

2. 比容的测定

准确称取风干树脂约 1 克（辐照过的树脂为约 0.5 克）于 10 毫升刻度管中，加无离子水 10 毫升放置 24 小时并搅拌 2—3 次，离心 10 分钟，读出树脂层体积。然后用 7N HNO₃ 置换水，离心 10 分钟后也读数。按下式计算比容：

$$\frac{\text{液体中树脂体积(毫升)}}{\text{风干树脂重(克)} \times \text{含固率}}$$

树脂辐照前后比容的变化列在表 10 中，由表可见：

(1) 树脂在水中和硝酸 (7N) 中的比容几乎相等。

(2) 辐照后， 351×10 和 390×6 树脂的比容有所下降，其它树脂的比容则有所增加。

(3) 树脂随剂量增加比容的变化增大。

3. 含水量的测定

(1) 方法 树脂用无离子水洗涤并经过充分膨胀后，转入滤管中（约占管体积的三分之二）。将滤管放入离心管中，在一定转速下离心 20 分钟。取出称量管重和树脂

表10 树脂辐照前后性能变化

树 脂 牌 号	强碱容量, 毫克当量/克干树脂		总容量, 毫克当量/克干树脂		强碱容量/下降, %		弱碱容量/下降, %		水中 $[7\text{NH}_3\text{O}_4]$ 中水比容, 毫克/克(干)		比容变化, %		含水变化, %	
	粒度, 目	毫克当量/克干树脂	克干树脂	克干树脂	克干树脂	%	克干树脂	%	4.16	4.12	+29	+26	60.2	+7.7
18—22 ¹⁾	2.6	1.1	3.7	0	1.3									
18—22 ¹⁾	2.6	0.9	3.5	5	1.3									
18—22 ²⁾	1.4	1.7	3.1	16	53				4.39	4.43	+36	+36	60.5	+8.3
18—22 ²⁾	1.4	1.6	3.0	19	53									
18—22 ³⁾	3.1	0.6	3.7											
18—22 ³⁾	3.0	0.6	3.6											
47—60 ⁴⁾									2.86	2.72				49.2
15—22 ²⁾	2.9	0.3	3.2	9	1.5				3.42	3.15	+20*	+16*	43.7	-11**
15—22 ²⁾	1.5	0.8	2.3	34	56				4.92	3.81	+50*	+40*	55.3	+12**
15—22 ³⁾	3.4	0.1	3.5											
15×22 ¹⁾	2.5	0.8	3.3	11	19				2.92	2.92				
15×22 ¹⁾	2.5	0.8	3.3	11	19									
15×22 ²⁾	1.1	1.6	2.7	27	65				3.26	3.42	+19	+27	45.6	+3.4
15×22 ²⁾	1.1	1.8	2.9	22	65									
15×22 ³⁾	3.1	0.6	3.7						2.74	2.69				43.6
12—18 ¹⁾	1.6	1.1	2.7	25	45				2.82	2.86	+22	+22	42.4	+18
12—18 ¹⁾	1.6	1.1	2.7	25	45									
73546×8	47—60 ⁵⁾	1.3	1.3	2.6	28				3.13	3.18				38.7
12—18 ²⁾	0.1	1.5	1.6	56	97									36.3
12—18 ³⁾	2.9	0.7	3.6						2.32	2.34				35.8

表续

树 脂 牌 号	粒 度, 目	强碱容量, 毫克当量/克干树脂			弱碱容量, 毫克当量/克干树脂			总容量, 毫克当量/克干树脂			下降, %			强碱容量, 毫克当量/下降, %			弱碱容量, 毫克当量/下降, %			含水比容, 立方厘米/克(干)			含水量, %								
		763×9	18—22 ¹⁾	1.6	1.3	2.9	2.2	30	50	94	763×9	18—22 ²⁾	0.2	1.6	1.8	50	94	763×9	18—22 ³⁾	3.2	0.4	3.6	2.41	2.82	2.43	2.46	2.46	39.2	32.8	38.0	—0.5
351×10	18—35 ²⁾	0.1	0.1	1.8	1.9	64	59	1.91	2.09	—22	351×10	18—35 ²⁾	0.1	1.9	2.0	62	57	351×10	18—35 ³⁾	0.9	0.9	4.4	2.34	2.36	2.43	2.46	2.46	39.2	32.8	38.0	—0.5
302×12	47—60 ⁵⁾	0.1	0.1	4.8	4.9	0	0	0	2.03	2.03	350×12	47—60 ⁶⁾	0.1	4.2	4.3	12	12	350×12	35—47 ³⁾	0.1	4.8	4.9	2.14	2.24	2.33	2.46	2.46	39.2	32.8	38.0	—0.5
390×6	47—60 ⁵⁾	0.1	1.9	2.0	4.7	44	44	1.64	1.59	—16	390×6	27—60 ³⁾	0.4	3.4	3.8	4.7	4.7	390×6	47—60 ⁴⁾	0.1	1.9	2.0	1.95	2.08	2.03	2.07	2.07	39.2	32.8	38.0	—0.5
702×10	22—40 ¹⁾	0.8	3.6	4.4	28	35	35	2.92	2.88	+23	702×10	22—40 ³⁾	0.6	5.5	6.1	2.37	2.31	702×10	22—40 ¹⁾	0.2	3.1	3.3	44	2.64	2.84	2.84	2.84	39.2	32.8	38.0	—0.5
703×10	22—40 ³⁾	0.1	5.5	5.6	41	44	44	2.64	2.84	+2*	703×10	47—60 ⁴⁾	0.1	5.5	5.6	41	44	703×10	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	39.2	32.8	38.0	—0.5	

1)——经 5×10^4 拉特照射过；2)——经 2.8×10^4 拉特照射过；3)——未经照射；4)——树脂经过研磨，未经照射；5)——经 5×10^4 拉特照射过，并经研磨，未对山楂中不含有对山楂中不含。

重。然后将树脂转入小烧杯中风干并于烘箱中 90°C 下烘至恒重。由下式计算含水量 (%)：

$$\frac{\text{湿树脂重} - \text{烘干树脂重}}{\text{湿树脂重}} \times 100\%$$

(2) 结果 树脂辐射前后含水量的变化列在表 10 中。数据表明：

多数树脂辐射前后含水量变化不大，只有 390 树脂的含水量辐射后有显著降低，其次是 351 树脂。

多数强碱性树脂在辐射后含水量略有增加，而多数弱碱性树脂在辐射后含水量略有减少。

四、交 换 速 度

1. 方法的确定

这里所说的树脂交换速度系树脂相与液相中某一元素的分配达到平衡或某种程度时的快慢。比较这种交换速度的方法，除柯宁^[10]所列举的间歇平衡跟踪法、pH指示法和薄层技术之外，尚有对某一元素的流洗测试法^[9,11]。

我们采用了流洗测试法。主要考虑到树脂用于纯化镎，特别是镎中去钍的需要，采用了各树脂对钍有相等 K_d 值时那种浓度的硝酸来流洗柱中钍。由滞留于树脂上钍量百分数的对数值对流洗柱容数作图，按图线中直线部份的斜率大小比较交换速度的大小。

2. 测 试

(1) 装置与料液 玻璃柱内径 3.6 毫米，长 500 毫米，树脂层高 246 毫米。料液用分析纯的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制，用 EDTA 滴定标定浓度。树脂均为 NO_3^- 型，粒度 70—100 目。

(2) 柱操作 温度控制在 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ，进料体积 5.0 毫升，含钍 103 毫克，用不同浓度硝酸流洗 18 柱容(一柱容为 2.5 毫升)。最后残留于柱中的钍用 0.15N HNO_3 洗下。

进料和流洗的硝酸浓度是对于各树脂钍的 K_d 值为 78 时的浓度，参看表 11。

表 11 树脂交换速度测试条件

树脂牌号	进料和流洗 HNO_3 浓度, N	流洗流速, 毫升/厘米 ² .分	进料流速, 毫升/厘米 ² .分
257 × 10	5.7	8.3	9.8
251 × 8	5.6	8.1	9.1
255 × 10	6.5	8.3	11.1
763 × 9	6.9	8.2	9.8
73546 × 8	7.0	8.1	8.3
351 × 10	8.0	8.2	8.8

3. 结 果

测试结果绘图于图 2 中，图中实线部份为直线，由直线斜率大小得出各树脂交换速度依下列顺序增加：

$$351 \times 10 < 763 \times 9 < 73546 \times 8 < 251 \times 8 (255 \times 10) < 25 \times 10$$

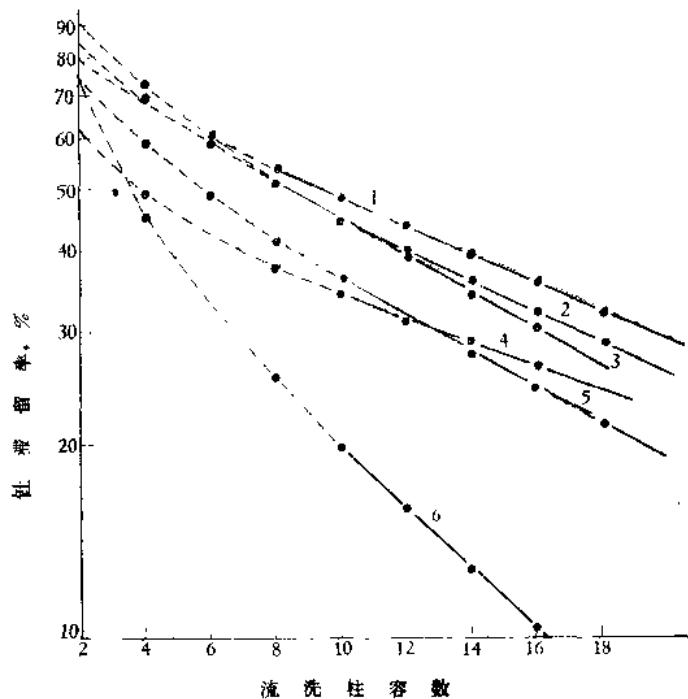


图 2 树脂交换速度比较

1—763×9, 2—73546×8, 3—255×10, 4—351×10, 5—251×8, 6—257×10。

五、镥的洗脱

1. 测 试

(1) 装置与料液 交换柱内径为 2.96 毫米, 树脂层高 73 毫米, 一柱容为 0.5 毫升。树脂粒度为 60—70 目。料液为 8.2N HNO₃ 的含 ²³⁷Np(强度为 5×10^3 计数/分/毫升) 溶液。

(2) 柱操作 柱子控制温度在 30°C, 加入 1 毫升料液吸附后, 经 3 毫升 8.2N HNO₃ 洗涤, 最后用 0.25N HNO₃ 在 1 毫升/厘米²·分流速下洗脱, 按 0.25 毫升 (0.5 柱容) 一份收集共 8 份, 测 α 计数。

2. 结 果

实验结果列在表 12。结果表明, 用 0.25N HNO₃ 洗脱各树脂上吸附的 Np (IV) 速度相差不大, 大致上按下列顺序降低:

255×10 (251×8 , 257×10 , 2606) $> 73546 \times 8$ (763×9) $> 302 \times 12$ (351×8 , 351×10)。

表12 各树脂上镎的洗脱速度比较

洗脱百分数		255×10	2606	73546×8	251×8	257×10	763×9	302×12	351×8	351×10
洗脱柱容数										
0.5	0.2	0.1	0	0.1	0.3	0.2	0	0	0	0.1
1.0	0.4	0.1	0.2	1.1	0.7	6.9	1.2	0.1	0.1	0.4
1.5	45.8	39.8	36.0	43.9	27.2	45.7	40.6	29.1	35.4	
2.0	58.6	58.0	51.7	56.2	47.2	55.8	48.3	42.8	45.8	
2.5	63.5	63.5	56.8	61.4	56.6	60.0	52.4	50.3	50.4	
3.0	66.3	65.2	60.2	65.0	62.2	62.7	55.4	54.3	53.7	
3.5	68.1	66.3	62.2	67.5	66.2	64.4	57.8	57.3	55.6	
4.0	69.4	67.1	63.2	69.0	68.6	65.7	59.8	59.9	57.3	

六、结 论

(1) 树脂的选择性：所实验的树脂在 $4 - 9\text{N HNO}_3$ 介质中对 U(VI) 、 Ru 、 Zr-Nb 和 Pu(III) 的吸附都很弱， K_d 值一般在 10 左右，对 Th(IV) 的吸附性较强，其 K_d 值较 U(VI) 的约高一个数量级，对 Np(IV) 吸附性更强，其 K_d 值较 Th(IV) 的约高一个数量级以上， Pu(IV) 的吸附性比 Np(IV) 更强一些。

对 Np(IV) 有较大吸附性的树脂，其镎、钍静态分离因数，以 257×10 、 73546×8 和 351×10 最大， 251×8 、 255×10 和 763×9 次之， 2606 最小。

(2) 树脂的辐射稳定性：所实验的树脂中，以甲基乙烯吡啶型树脂 (302×12) 最稳定，聚苯乙烯强碱 I 型树脂 (257×10 、 251×8) 次之，聚苯乙烯强碱 II (255×10 、 73546×8 、 763×9) 又次之，聚苯乙烯叔胺型 (351×10 , 390×6) 和丙烯酰胺弱碱型 (702×10 和 703×10) 最差。

(3) 交换速度依下列顺序增加： $351 \times 10 < 763 \times 9 < 73546 \times 8 < 251 \times 8$ (255×10) $< 257 \times 10$ 。

(4) 在提取纯化镎且需除钍的硝酸溶液中使用阴离子交换技术时，建议优先使用 257×10 树脂。

参 考 文 献

- [1] W. W. Schulz et al., USAEC-TID-25955, p. 45-48 (1972).
- [2] J. M. 克利夫兰著，《镎化学》翻译组译，镎化学，科学出版社，1974年，148—157页。

- [3] J. L. Ryan, HW-59193 (1959).
- [4] M. Marhol, Energy Rev., 4, No. 3, 63 (1966).
- [5] 野奇正士, 化学工学, 35, No. 12, 1310 (1971).
- [6] W. W. Schulz, Nucl. Technol., 21, 16 (1974).
- [7] 朱秀昌等, 聚2-乙烯吡啶离子交换树脂的合成及其交换性能, 1966年, 内部资料。
- [8] 北京第五研究所, 有机材料, 1974年, 内部资料。
- [9] 林漳基, 聚苯乙烯型三甲胺树脂与聚苯乙烯型吡啶型树脂的性能比较, 1963, 内部资料
- [10] R. 柯宁著, 朱秀昌等译, 离子交换树脂, 科学出版社, 1965年。
- [11] J. L. Ryan et al., Ind. Eng. Chem., 51, 60 (1959).