



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110412640 B

(45) 授权公告日 2020.11.13

(21) 申请号 201910715301.5

审查员 吴少波

(22) 申请日 2019.08.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110412640 A

(43) 申请公布日 2019.11.05

(73) 专利权人 广东省稀有金属研究所

地址 510000 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72) 发明人 刘志强 张魁芳 曹洪杨

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 覃蛟

(51) Int.Cl.

G01T 1/02 (2006.01)

G01T 1/167 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

检测氯化镧中放射性分离程度的方法及其
应用

(57) 摘要

本发明涉及稀土加工技术领域,本发明实施例提供一种检测氯化镧中放射性分离程度的方法,包括:采用皂化P507-煤油萃取剂对含有钙离子和锶离子的氯化镧混合溶液进行萃取分离使氯化镧混合溶液脱除钙离子和锶离子,测算钙离子的脱除率以评价氯化镧混合溶液的放射性脱除程度。该方法在钙离子和锶离子脱除后即可计算钙离子的脱除率,以钙离子的脱除率反映放射性脱除程度,相较于现有技术脱除后放置140天才能准确检测放射性脱除率而言,本申请不需要长时间放置等待,大大提高了检测效率。当本发明提供的检测方法应用于稀土加工生产中时,由于放射性脱除率的检测效率大大提高,因此能够大大提高稀土生产加工的效率。

1. 一种检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,包括:

向含有钙离子和镧离子的氯化镧混合溶液中加入皂化P507-煤油萃取剂对所述氯化镧混合溶液进行萃取以分离脱除所述氯化镧混合溶液中的钙离子和镧离子,得到负载镧萃取剂;

向所述负载镧萃取剂中加入反萃取剂进行反萃取得到含有镧离子和钙离子的镧料液;

测定所述镧料液中钙离子含量,计算所述镧料液相对于所述氯化镧混合溶液钙离子的脱除率,以钙离子的脱除率评价所述氯化镧混合溶液的放射性脱除率。

2. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,还包括检测反萃取剂中钙离子的量,以 W_1 表示氯化镧混合溶液中钙离子的量,以 W_2 表示反萃取剂中钙离子的量,以 W_3 表示镧料液中钙离子的量;钙离子的脱除率等于 $(W_1+W_2-W_3)/W_1$ 。

3. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述反萃取剂为氢离子浓度为4~5mol/L的酸液。

4. 根据权利要求3所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述反萃取剂为盐酸。

5. 根据权利要求4所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述反萃取剂的用量与所述氯化镧混合溶液中镧离子之比为1~2L:1.5mol。

6. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述皂化P507-煤油萃取剂的皂化率为20~50%。

7. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述皂化P507-煤油萃取剂中P507浓度为1.2~1.8mol/L。

8. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述皂化P507-煤油萃取剂的用量与所述氯化镧混合溶液中镧离子之比为6~20L:1.5mol。

9. 根据权利要求1所述的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,其特征在于,所述萃取为多级萃取。

10. 如权利要求1~9任一项所述的方法在稀土加工生产中的应用。

检测氯化镧中放射性分离程度的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土加工技术领域,具体而言,涉及检测氯化镧中放射性分离程度的方法及其应用。

背景技术

[0002] 稀土矿物均含有一定数量的放射性物质,且不同的稀土矿物的放射性元素含量有较大的差别。过去人们对稀土放射性研究工作主要集中于独居石、氟碳铈矿及其混合矿方面,然而我国的离子型稀土矿也含有一些放射性元素。由于离子型稀土矿中含有一些放射性元素Ac227,227Ac虽是一个β放射体,但它产生一系列短寿命的α子体,属于极毒类天然放射性核素,相对危险度远甚于226Ra。227Ac在元素周期表中位于La的下面,其化学性质与La系相似,在镧产品中难以除掉,它们是氧化镧中放射性的主要来源。227Ac是235U的子体,227Ac(镅)与U的平衡含量为 $2 \times 10^{-8}\%$,氯化镧经萃取分离,U和其他的放射性核素会被除掉,由于放射性母体的去除,这时227Ac的放射性开始增长,它与五个α子体在140天左右达到放射性平衡,其放射性增长的倍数可达数百倍之多。因此,镧产品在刚生产出来时的放射性可能是很低的,但放置一段时间后会显著增加,只有在达到放射平衡后(140天左右)检测的放射性数据才能反映该产品放射性的真实水平。目前,227Ac的测定方法有放化分析法、离子交换、电沉积和α能谱等,这些方法,步骤繁多、专一性强,稀土企业还没有该类设备。由于无法及时、准确地分析生产工艺中的镧产品放射性是否达标,无法指导生产,导致生产出镧产品的放射性经常远远超过标准,因而严重影响了其使用和出口。因此,急需寻找一种快速检测氯化镧中放射性分离程度的方法。

[0003] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0004] 本发明提供一种检测氯化镧中放射性分离程度的方法,旨在改善现有的氯化镧溶液中放射性脱除程度的检测周期过长的的问题。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 第一方面,本发明实施例提供一种检测氯化镧中放射性分离程度的方法,包括:

[0007] 采用皂化P507-煤油萃取剂对含有钙离子和镅离子的氯化镧混合溶液进行萃取分离,测算钙离子的脱除率以评价氯化镧混合溶液的放射性脱除程度。

[0008] 在可选的实施方式中,包括:

[0009] 向含有钙离子和镅离子的氯化镧混合溶液中加入皂化P507-煤油萃取剂对氯化镧混合溶液进行萃取以分离脱除氯化镧混合溶液中的钙离子和镅离子,得到负载镧萃取剂。

[0010] 向负载镧萃取剂中加入反萃取剂进行反萃取得到含有镧离子和钙离子的镧料液。

[0011] 测定镧料液中钙离子含量,计算镧料液相对于氯化镧混合溶液钙离子的脱除率评价氯化镧混合溶液的放射性脱除率。

[0012] 在可选的实施方式中,还包括检测反萃取剂中钙离子的量,以 W_1 表示氯化镧混合

溶液中钙离子的量,以 W_2 表示反萃取剂中钙离子的量,以 W_3 表示镧料液中钙离子的量;钙离子的脱除率等于 $(W_1+W_2-W_3)/W_1$ 。

[0013] 在可选的实施方式中,皂化P507-煤油萃取剂的皂化率为20~50%;皂化P507-煤油萃取剂中P507浓度为1.2~1.8mol/L。

[0014] 在可选的实施方式中,皂化P507-煤油萃取剂的用量与氯化镧混合溶液中镧离子之比为6~20L:1.5mol。

[0015] 在可选的实施方式中,反萃取剂为氢离子浓度为4~5mol/L的酸液。

[0016] 在可选的实施方式中,反萃取剂为盐酸。

[0017] 在可选的实施方式中,反萃取剂的用量与氯化镧混合溶液中镧离子之比为1~2L:1.5mol。

[0018] 在可选的实施方式中,萃取为多级萃取。

[0019] 第二方面,本发明实施例提供如前述实施方式任一项的方法在稀土加工成产中的应用。

[0020] 本发明具有以下有益效果:

[0021] 本发明利用在P507萃取分离氯化镧体系中,P507对 ^{227}Ac 和 Ca^{2+} 萃取性能相似的特点,采用 Ca^{2+} 的分离脱除效果来评价 ^{227}Ac 的脱除效果。该方式可以使得放射性脱除程度在脱除操作完后立即计算得到。相较于现有的将溶液放置140天后再进行测量,大大缩短了氯化镧溶液放射性脱除程度的检测时间,可快速判断经放射性脱除处理的氯化镧溶液中放射性含量是否达标。其该方法无须昂贵设备,实验以及分析过程简单方便,实用性强。

[0022] 本发明设计得到的检测氯化镧中放射性分离程度的方法应用于稀土加工生产过程中时,由于大大缩短了放射性脱除程度检测时间,由此能够提高稀土加工生产的效率。

具体实施方式

[0023] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0024] 以下对本发明进行具体说明。

[0025] 本发明实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,包括:采用皂化P507-煤油萃取剂对含有钙离子和镧离子的氯化镧混合溶液进行萃取分离使氯化镧混合溶液脱除钙离子和镧离子,测算钙离子的脱除率以评价氯化镧混合溶液的放射性脱除程度。

[0026] 具体步骤如下:

[0027] S1、检测氯化镧混合溶液中钙离子的浓度 C_1 ,参与分离的氯化镧混合溶液的体积 V_1 ,计算得到氯化镧混合溶液中钙的量为 W_1 。取用量与所述氯化镧混合溶液中镧离子之比为6~20L:1.5mol的皂化P507-煤油萃取剂备用,取用量与所述氯化镧混合溶液中镧离子之比为1~2L:1.5mol的反萃取剂备用。以上用量范围的萃取剂能够保证钙离子和放射性具有好的脱除效果。以上范围的反萃取剂能够保证脱除过程减少镧离子损失。

[0028] 优选地,为提高萃取效果皂化P507-煤油萃取剂皂化率为20~50%,P507浓度为1.2~1.8mol/L。反萃取剂为氢离子浓度为4~5mol/L的酸液。优选地,反萃取剂为浓度4~

5mol/L的盐酸。

[0029] S2、向含有钙离子和镭离子的氯化镭混合溶液中加入皂化P507-煤油萃取剂对氯化镭混合溶液进行萃取以分离脱除氯化镭混合溶液中的钙离子和镭离子,得到负载镭萃取剂。

[0030] 向含有钙离子和镭离子的氯化镭混合溶液中加入皂化率为20~50%的皂化P507-煤油萃取剂对氯化镭混合溶液进行萃取。优选地,为了提高萃取分离效率,进而提高检测分离程度的准确性,萃取方式为多级萃取。萃取是将钙离子和镭离子与镭离子分离,得到负载镭萃取剂。

[0031] S3、向负载镭萃取剂中加入反萃取剂进行反萃取得到含有镭离子和钙离子的镭料液。

[0032] 向负载镭萃取剂中加入浓度为4~5mol/L的盐酸对负载镭萃取剂进行反萃取。向负载镭萃取剂中加入盐酸,负载镭萃取剂中的镭离子以及没有被萃取分离的钙离子以及镭离子进入盐酸中,使得混合液分层,分离两层溶液,保留含有镭离子的溶液层得到镭料液。

[0033] 通常加入的反萃取剂中可能会有钙离子杂质,为了避免钙离子杂质影响检测结果,提高检测结果的准确度,检测反萃取剂中钙离子的浓度 C_2 ,参与分离的反萃取剂的体积 V_2 ,计算得到反萃取剂中钙离子的含量 W_2 ,并记录,以作为后续计算钙离子脱除率时要用到的影响因素。

[0034] S3、测定所述镭料液中钙离子的浓度 C_3 、体积 V_3 ,计算镭料液中钙离子的含量 W_3 ;最后计算所述镭料液相对于所述氯化镭混合溶液钙离子的脱除率评价所述氯化镭混合溶液的放射性脱除率。

[0035] 发明人通过研究,在P507萃取体系中,钙离子和镭离子的萃取效果,将两者的脱除效果进行对比,发现P507对 ^{227}Ac 和 Ca^{2+} 萃取几乎完全相似,因此,可以通过检测萃取前后钙离子的脱除率来反映镭离子的脱除率。而氯化镭溶液中,镭离子是放射性的主要来源,因此,通过检测氯化镭溶液中钙离子的脱除率来评价放射性脱除程度。

[0036] 因此,得到镭料液后检测镭料液中钙离子含量 W_3 。通过 W_1 、 W_2 以及 W_3 计算得到钙离子脱除率。钙离子脱除率为 $(W_1+W_2-W_3)/W_1$ 。钙离子的脱除率与镭离子的脱除率相近,因此可以用于评价放射性脱除程度。

[0037] 由于本发明通过检测氯化镭溶液中钙离子的脱除率来反映氯化镭溶液中放射性脱除程度。该方式可以使得放射性脱除程度在脱除操作完后立即计算得到。相较于现有的将溶液放置140天后再进行测量,大大缩短了氯化镭溶液放射性脱除程度的检测时间,可快速判断经放射性脱除处理的氯化镭溶液中放射性含量是否达标。其该方法简单方便,实用性强。

[0038] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0039] 本发明各实施例提供所使用的氯化镭溶液均为 La^{3+} 浓度为1.5mol/L, Ca^{2+} 浓度为1672mg/L。放置140天后测得总 α 浓度为40522Bq/L、总 β 浓度为11700Bq/L。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供的检测氯化镭中放射性分离程度的方法,具体为:

[0042] 将体积为1L的氯化镭混合溶液采用体积为7L的P507浓度为1.5mol/L、皂化率为45%的P507-煤油萃取剂,经过10级萃取分离放射性元素后得到负载镭萃取剂,采用体积为

1.05L的盐酸溶液作为反萃取剂对负载镧萃取剂进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为4.5mol/L,得到镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为1.4mol/L, Ca^{2+} 为903mg/L,计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为42%左右。根据钙的脱除率可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度在40%左右。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,具体为:

[0045] 将体积为1L的氯化镧混合溶液采用体积为20L的P507浓度为1.2mol/L、皂化率为20%的P507-煤油萃取剂,经过18级萃取分离放射性元素后得到负载镧萃取剂,采用体积为1.1L的盐酸溶液作为反萃取剂对负载镧萃取剂进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为4.5mol/L,得到镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为1.35mol/L, Ca^{2+} 为171mg/L。计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为90%左右。可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度达到大部分除去的程度。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,具体为:

[0048] 将体积为1L的氯化镧混合溶液采用体积为6L的P507浓度为1.8mol/L、皂化率为36%的P507-煤油萃取剂,经过27萃取分离放射性元素后得到第一溶液,采用体积为1L的盐酸溶液作为反萃取剂对第一溶液进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为4.5mol/L,得到镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为1.48mol/L, Ca^{2+} 为58mg/L。计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为97%左右。根据钙的脱除率可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度达到几乎完全除去的程度。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,具体为:

[0051] 将体积为1L的氯化镧混合溶液采用体积为8L的P507浓度为1.5mol/L、皂化率为40%的P507-煤油萃取剂,经过30级萃取分离放射性元素后得到第一溶液,采用体积为1.8L的盐酸溶液作为反萃取剂对第一溶液进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为4.0mol/L,得到镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为0.8mol/L, Ca^{2+} 为34mg/L。计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为97.4%左右。根据钙的脱除率可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度达到几乎完全除去的程度。

[0052] 实施例5

[0053] 本实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,具体为:

[0054] 将体积1L的氯化镧混合溶液采用体积为6L的P507浓度为1.5mol/L、皂化率为50%的P507-煤油萃取剂,经过35级萃取分离放射性元素后得到第一溶液,采用体积为1L的盐酸溶液作为反萃取剂对第一溶液进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为5mol/L,得到1L镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为1.47mol/L, Ca^{2+} 为42mg/L。计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为98%左右。根据钙的脱除率可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度达到98%左右程度。

[0055] 实施例6

[0056] 本实施例提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,具体为:

[0057] 将体积1L的氯化镧混合溶液采用体积为10L的P507浓度为1.5mol/L、皂化率为

36%的P507-煤油萃取剂,经过16级萃取分离放射性元素后得到第一溶液,采用体积为1.2L的盐酸溶液作为反萃取剂对第一溶液进行反萃取,盐酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为20mg/L、HCl浓度为4mol/L,得到1.2L镧料液,镧料液中 La^{3+} 浓度为1.4mol/L, Ca^{2+} 为208mg/L。计算得到初始氯化镧混合溶液到镧料液中钙的总脱除率为86%左右。根据钙的脱除率可知氯化镧混合溶液的放射性脱除程度达到86%左右程度。

[0058] 实验例

[0059] 将实施例1-4得到的镧料液放置140天,测溶液中总 α 浓度和总 β 浓度,并计算放射性脱除率,将实际放射性脱除结果与钙离子脱除率比较,并将结果记录至表1中。

[0060] 表1各实施例放射性脱除结果与钙离子脱除结果比较

[0061]	实施例	1	2	3	4
	总 α 浓度 (Bq/L)	29117	1838	1331	1207
	总 β 浓度 (Bq/L)	3205	357	406	359
	放射性脱除率 (%)	40	95	96	97.0
	钙离子脱除率 (%)	42	90	97	97.4

[0062] 通过表1能够看出,相同实施例钙离子的脱除率与放射性脱除率相接近,本发明实施例1-4提供的方法计算得到的钙离子脱除率可反映氯化镧溶液的放射性脱除程度。而从实施例1至实施例4能够看出,采用萃取剂脱除钙离子和镧离子,钙离子的脱除率略高于镧离子,而对钙离子的脱除率越高,与放射性脱除率值越接近,而萃取级数越高则脱除率越高,因此,要更准确通过钙离子的脱除率反映放射性的脱除率,在萃取过程中需要合理选择更多级数以保证钙离子有更高的萃取率,由此也能说明萃取级数越高则钙离子脱除率反映放射性脱除率的准确性也越高。

[0063] 综上所述,本发明提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法,由于本发明通过检测氯化镧溶液中钙离子的脱除率来反映氯化镧溶液中放射性脱除程度。该方式可以使得放射性脱除程度在脱除操作完后立即计算得到。相较于现有的将溶液放置140天后再进行测量,大大缩短了氯化镧溶液放射性脱除程度的检测时间,可快速判断经放射性脱除处理的氯化镧溶液中放射性含量是否达标。其该方法简单方便,实用性强。

[0064] 本发明提供的检测氯化镧中放射性分离程度的方法应用于稀土加工生产过程中时,由于大大缩短了放射性脱除程度检测时间,由此能够提高稀土加工生产的效率。

[0065] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技

术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。