

加压淋洗色谱法从 ^{147}Nd 中分离 ^{147}Pm 的研究

张 炜 郭治军 冯利邦 刘志安 陈励权

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

研究了用加压离子交换法从堆照产物 ^{147}Nd 中分离 ^{147}Pm 。首先用加压排代色谱法确定了堆照产物 ^{147}Nd 中的主要杂质成分, 继而用加压淋洗色谱法以 α -羟基异丁酸($\alpha\text{-HBA}$)-抗坏血酸(Vc)为淋洗剂, 从 ^{147}Nd 中分离 ^{147}Pm , 避免了主要杂质 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 对产品 ^{147}Pm 的污染。研究表明, 当分离条件为: $c(\alpha\text{-HBA}) = 0.30 \sim 0.40 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Vc}) = 0.05 \sim 0.10 \text{ mol/L}$ 、 $\text{pH} = 4.00 \sim 4.20$ 、线性流速为 $8 \sim 12 \text{ cm/min}$ 时, 分离因子 $\beta(\text{Nd/Pm}) = 3.00$, $\beta(\text{Eu/Nd}) = 2.61$ 。

关键词 加压淋洗色谱 ^{147}Pm ^{147}Nd $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 加压排代色谱
中图分类号 O-615.3

在 Pm 的二十余种同位素中, ^{147}Pm 作为 β 源, 可以作核电池在航天、医学、深海、极地以及无人气象站、灯塔、微波站等用作能源。由于它在能量密度、容量、寿命等方面的优势, 受到人们广泛的重视^[1]。 ^{147}Pm 的重要来源是从核裂变产物中提取^[2], 但核裂变产物杂质多, 极强的放射性对防护设备要求很高, 不适用于小规模生产。

$$^{146}\text{Nd} \xrightarrow[\sigma = 1.46 \times 10^{-28} \text{ m}^2]{n, \gamma} ^{147}\text{Nd} \xrightarrow[11.02 \text{ d}]{\beta} ^{147}\text{Pm} \xrightarrow[2623 \text{ y}]{\beta} ^{147}\text{Sm}$$

以 ^{146}Nd 为靶子, 经反应堆(n, γ)反应制得的 Pm 同位素, 有 ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2623 \text{ y}$), ^{149}Pm ($T_{1/2} = 53.08 \text{ h}$) 和 ^{151}Pm ($T_{1/2} = 28 \text{ h}$), 其它杂质较少; 而且在辐照 ^{146}Nd 制备 ^{147}Pm 过程中, ^{147}Nd 的半衰期短($T_{1/2} = 11.02 \text{ d}$), 从 ^{147}Nd 到 ^{147}Pm 很容易达到放射性平衡, 所需辐照时间短, 是制备 ^{147}Pm 的有效途径之一。

由于靶核 ^{146}Nd 辐照后尚有与 ^{147}Pm 共存的其它放射性同位素, 为此, 先将出堆后的产物冷却半年, 使大部分短寿命的杂质衰变, 再确定杂质的分布。根据文献[3]关于 ^{147}Nd 的分离和纯化工作, 以冷却半年的堆照产物 ^{147}Nd 示踪 Nd , 利用加压排代法分离 Pm 、 Nd 、 Sm 混合物, 以考察其它长寿命放射性杂质浓集情况。再以 $\alpha\text{-HBA-Vc}$ (α -羟基异丁酸-抗坏血酸)为淋洗剂, 用加压淋洗色谱法分离 ^{147}Pm 和 ^{147}Nd 。

收稿日期: 1998-06-16 收到修改稿日期: 1999-03-30

张 炜: 男, 37 岁, 应用化学专业, 副教授

1 实验部分

1.1 实验装置

排代柱, $L = 90\text{ cm}$, $S = 0.48\text{ cm}^2$, 硬质玻璃柱; 强酸性离子交换树脂, 粒径为 $40\sim 60\text{ }\mu\text{m}$, 对 H^+ 的交换容量为 2.30 mmol/mL (湿树脂); 淋洗柱, $L = 30\text{ cm}$, $S = 0.125\text{ cm}^2$, 不锈钢柱; 强酸性低交换容量树脂(本实验室合成), 粒径为 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$, 对 H^+ 的交换容量为 0.093 mmol/g (干树脂)。

1.2 仪器及试剂

1.2.1 仪器 $\text{N}664\text{A}$ 型闪烁计数器, $\text{N}530$ 型自动定标器, 英国 EKCO 公司; FJ-21016 型双道液体闪烁计数器, 西安核仪器厂; 7450 型 4096 道脉冲幅度分析器, 美国; $\text{LH}8463$ 型同轴高纯锗 γ 探测器, 北京核仪器厂; 751G 型紫外可见分光光度计, $\text{PH}5-2$ 型酸度计, 上海分析仪器厂。

1.2.2 试剂 ^{147}Nd 堆照产物, 氧化物转为硝酸盐, 中国原子能科学研究院; Nd_2O_3 的质量分数为 99.99% , Pr_2O_3 的质量分数为 99.9% , Sm_2O_3 的质量分数为 99.9% , 上海试剂厂; α -羟基异丁酸, GR, 荷兰; 2, 5-二苯基噻唑, 闪烁纯, 将 2.5 g 2, 5-二苯基噻唑溶于 500 mL 二甲苯中制成闪烁溶液; 强酸性离子交换树脂由核工业铀矿冶设计研究院提供; 其它试剂均为分析纯。淋洗剂 DTPA 的配制: 将 DTPA 加蒸馏水润湿, 滴加浓氨水使其溶解, 然后加入适量的乙酸铵, 稀释近至规定体积, 再缓慢滴加氨水, 用 pH 计检测, 调至所需 pH 值并稀释至刻度。淋洗剂 $\alpha\text{-HBA-Vc}$ 的配制: 将适量的 $\alpha\text{-HBA}$ 与 Vc (抗坏血酸) 混合后用水溶解, 用 pH 计测定, 加氨水调节至选定的 pH 值后, 转入容量瓶, 用水定容。

1.3 分析方法

^{147}Pm 的测定^[4]: 预先向测量瓶中加入 10 mL 闪烁溶液; 取 5 滴试样, 用水稀释至 2.0 mL 后, 准确取 0.10 mL 于测量瓶中, 加 4 滴乳化剂 Triton X-100 摇匀避光后用液体闪烁计数器测量。 ^{147}Nd 用 NaI 晶体闪烁计数器测量; $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 用两种方法均可测量。

2 结果与讨论

2.1 加压排代色谱分离 ^{147}Nd 中的杂质

为了确定堆照产物中长寿放射性杂质的主要成分, 用出堆后冷却半年的 ^{147}Nd 示踪 Nd , 并取相等摩尔的相邻元素 Pr 和 Sm , 按吸附段与排代段 $1:1$ 投料, Pr 、 Nd 、 Sm 各为 5 mmol , 树脂床为 H^+ 型。在 $c(\text{DTPA}) = 50\text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 8.0$, 线性流速 7.5 cm/min , 柱温 70°C 和柱压为 7.8 MPa 的条件下进行排代分离。按份取样, 测量 ^{147}Nd 放射性计数, 用分光光度法测量 Pr 、 Nd 、 Sm 的吸光度, 用滴定法测定 DTPA 的含量, 结果示于图 1。从图 1 可见, ^{147}Pm 浓集在 Sm 和 Nd 的交叉区, 主要杂质经 4096 道脉冲幅度分析器测定为 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$, Sm 和 Pr 区段均无放射性; 杂质浓集在 Sm 区段前沿, 有些杂质进入 DTPA 区段, 因较弱未进一步测定。

2.2 加压淋洗色谱分离 ^{147}Pm

将淋洗柱转为 NH_4^+ 型, 用去离子水洗至中性。在已知浓度的 Nd^{3+} 溶液中, 加入适量的 ^{147}Nd 指示剂及少量固体 Vc , 用泵排入淋洗柱, 并用水洗涤。然后用 $\alpha\text{-HBA-Vc}$ 溶液加压淋洗, 柱压为 14.7 MPa 。加入 Vc 是为了将放射性杂质 $^{152}, ^{154}\text{Eu}^{3+}$ 还原为二价, 使其排代序位于 Nd 之后, 避免 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 对 ^{147}Pm 的污染^[5, 6]。待流出 13.0 mL (死体积) 后, 每份取样 5 滴, 测定 ^{147}Nd 、

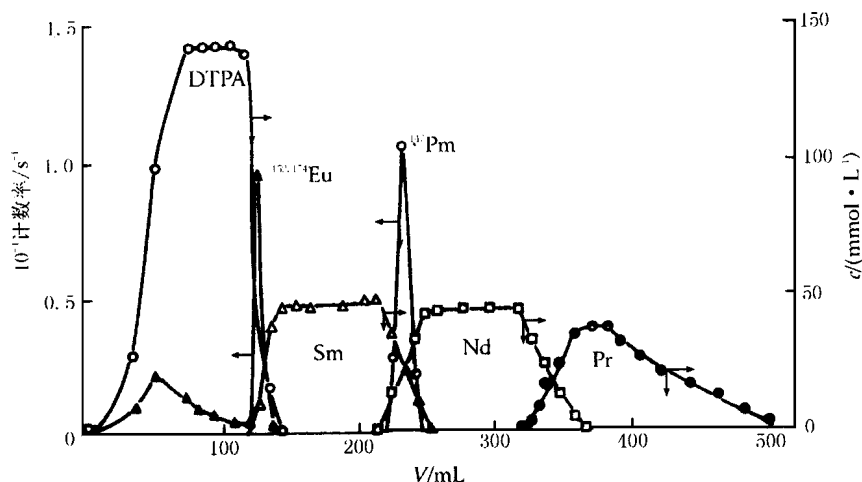


图 1 ^{147}Pm 、 ^{147}Nd 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 的排代曲线

Fig 1 Displacement chromatogram of ^{147}Pm 、 ^{147}Nd 、 $^{152,154}\text{Eu}$

H^+ 型, $c(\text{DTPA}) = 0.050 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8.0$, $t = 70^\circ\text{C}$,

$P_{\text{col}} = 7.8 \text{ MPa}$, $v = 7.5 \text{ cm/min}$, $Q_{\text{abs}} : Q_{\text{dis}} = 1 : 1$

$^{152,154}\text{Eu}$ 和 ^{147}Pm 的放射性活度, 并作出淋洗曲线。两相邻元素的分离因子可由下式^[7]计算:

$$\beta = (V_B - V_0) / (V_A - V_0)$$

式中, V_A 和 V_B 分别为元素 A 和 B 的峰顶相对应的体积; V_0 为树脂床的空隙体积, 在本实验条件下为 15 滴; 死体积为 260 滴。

2.2.1 αHBA 浓度对分离的影响 在 $\alpha\text{HBA}-\text{Vc}$ 溶液的 pH 、线性流速, 以及 Nd 的投料量不变的条件下, αHBA 浓度对分离因子的影响列入表 1, 淋洗曲线示于图 2。表 1 结果表明, αHBA 的浓度对分离效果的影响很大。考虑到既能得到纯的 ^{147}Pm , 又能排除放射性杂质对分离的影响, αHBA 的浓度以 $0.30 \sim 0.40 \text{ mol/L}$ 为佳。图 2 表明, ^{147}Pm 、 ^{147}Nd 和 $^{152,154}\text{Eu}$ 得到了良好的分离。

2.2.2 αHBA 溶液的 pH 对分离效果的影响 在 αHBA 的浓度、线性流速, 以及 Nd 的投料量不变的条件下, αHBA 溶液的 pH 对分离效果的影响列入表 2。从表 2 可以看出, αHBA 溶液的 pH 以 $4.00 \sim 4.20$ 之间为宜。

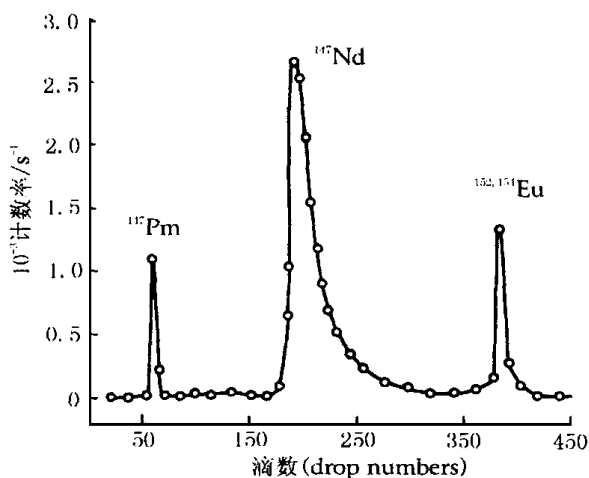


图 2 ^{147}Pm 、 ^{147}Nd 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 的淋洗曲线

Fig 2 Elution chromatogram of ^{147}Pm 、 ^{147}Nd 、 $^{152,154}\text{Eu}$

$c(\alpha\text{HBA}) = 0.40 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.0$, $v = 8.0 \text{ cm/min}$,

$m(\text{Nd}) = 0.5 \text{ mg}$, $c(\text{Vc}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $P_{\text{col}} = 7.8 \text{ MPa}$

表 1 α-HIBA 溶液的浓度对分离效果的影响

Table 1 Effect of α-HIBA concentration on separation coefficient

$c(\alpha\text{-HIBA})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\beta(\text{Nd}/\text{Pm})$	$\beta(\text{Eu}/\text{Nd})$
0.26	6.29	1.75
0.30	4.29	2.40
0.40	4.14	2.52
0.50	5.00	1.80

注(notes): pH= 4.0, $v= 8.0\text{ cm}/\text{min}$, $m(\text{Nd})= 0.5\text{ mg}$, $c(\text{Vc})= 0.05\text{ mol}/\text{L}$

表 2 α-HIBA 溶液的 pH 对分离效果的影响

Table 2 Effect of pH of α-HIBA solution on separation coefficient

pH (αHIBA)	$\beta(\text{Nd}/\text{Pm})$	$\beta(\text{Eu}/\text{Nd})$
3.80	3.38	2.74
4.00	3.00	2.88
4.20	3.57	2.96
4.40	5.50	2.15

注(notes): $c(\alpha\text{-HIBA})= 0.40\text{ mol}/\text{L}$, $v= 8.0\text{ cm}/\text{min}$, $m(\text{Nd})= 0.5\text{ mg}$, $c(\text{Vc})= 0.05\text{ mol}/\text{L}$

2.2.3 α-HIBA 溶液的线性流速对分离的影响 在 α-HIBA 的浓度、pH、以及 Nd 的投料量不变的条件下, α-HIBA 溶液的线性流速对分离效果的影响列入表 3, 淋洗曲线示于图 3。表 3 和图 3 的结果表明, 当线性流速较大时, ¹⁴⁷Nd 有拖尾现象, 与 ¹⁵², ¹⁵⁴Eu 的分离效果不好, 并且 ¹⁴⁷Pm 峰明显降低。虽然线性流速低时分离效果较好, 但考虑到分离时间等因素, 线性流速选用 8.0~12.0 cm/min 为佳。

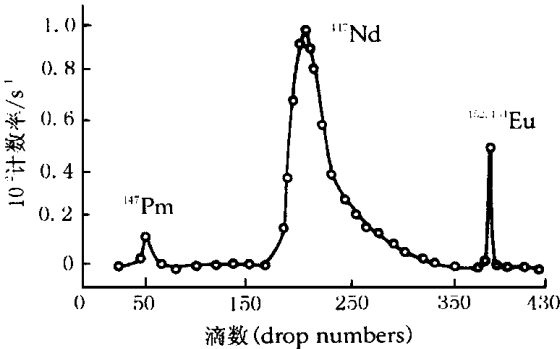


图 3 线性流速为 16.0 cm/min 时, ¹⁴⁷Pm、¹⁴⁷Nd、¹⁵², ¹⁵⁴Eu 淋洗曲线

Fig 3 Elution chromatogram of ¹⁴⁷Pm、¹⁴⁷Nd and ¹⁵², ¹⁵⁴Eu

$c(\alpha\text{-HIBA})= 0.40\text{ mol}/\text{L}$, pH= 4.0, $v= 16.0\text{ cm}/\text{min}$, $m(\text{Nd})= 0.5\text{ mg}$, $c(\text{Vc})= 0.05\text{ mol}/\text{L}$, $P_{\text{总}}= 7.8\text{ MPa}$

2.2.4 投料量对分离效果的影响 由于 Nd 为靶子时制得的 ¹⁴⁷Pm 是无载体同位素, 故以 Nd 量为投料量。指示剂中所含 Nd 量为每滴 0.4 mg。外加一定量稳定的 Nd³⁺, 使投料量占交换量为不同百分数。固定 α-HIBA 浓度、pH 和线性流速, 结果列入表 4。结果表明: Nd 投料量占柱总交换容量 3%~5% 之间可以得到良好的分离效果, 其差别在于投料量增加时 Nd 峰相对后移。β(Nd/Pm) 增加, 而 β(Eu/Nd) 减小。

表 3 α-HIBA 溶液的线性流速对分离效果的影响

Table 3 Effect of liner velocity of α-HIBA solution on separation coefficient

$v/(\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta(\text{Nd}/\text{Pm})$	$\beta(\text{Eu}/\text{Nd})$
4.0	3.14	—
8.0	3.00	2.88
12.0	3.00	2.61
16.0	5.29	1.97

注(notes): $c(\alpha\text{-HIBA})= 0.40\text{ mol}/\text{L}$, pH= 4.0, $m(\text{Nd})= 0.5\text{ mg}$, $c(\text{Vc})= 0.05\text{ mol}/\text{L}$

表 4 Nd 投料量对分离效果的影响

Table 4 Effect of sample quantity on separation coefficient

$R(\text{Nd})/\%$	$\beta(\text{Nd}/\text{Pm})$	$\beta(\text{Eu}/\text{Nd})$
2.0	2.09	3.02
2.6	2.36	2.94
3.0	3.00	2.88
5.3	4.14	2.52
7.4	4.85	2.28

注(notes): $c(\alpha\text{-HIBA})= 0.40\text{ mol}/\text{L}$, pH= 4.0, $v= 8.0\text{ cm}/\text{min}$, $c(\text{Vc})= 0.05\text{ mol}/\text{L}$, $R(\text{Nd})$ 为 Nd 投料量与柱交换容量的百分比($R(\text{Nd})= m(\text{Nd})/Q$)

3 结 论

(1) 经加压排代色谱分离堆照产品物 ^{147}Nd 中,除衰变产物 ^{147}Pm 外,主要杂质是 $^{152,154}\text{Eu}$ 。

(2) 用 $\alpha\text{-HBA-Vc}$ 作淋洗剂,用加压淋洗色谱法可以从 ^{147}Nd 蜕变产物中成功地分离 ^{147}Pm ,并能分出杂质 $^{152,154}\text{Eu}$,纯化 ^{147}Nd 。分离 ^{147}Pm 最佳工艺条件是: $c(\alpha\text{-HBA}) = 0.30 \sim 0.40 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 4.00 \sim 4.20$; 线性流速为 $8 \sim 12 \text{ cm/min}$; $c(\text{Vc}) = 0.05 \text{ mol/L}$; Nd 投料量为柱交换容量的 $3\% \sim 5\%$ 。

参 考 文 献

- 1 王铁山,张保国.同位素电池发电机制的研究和发展,同位素,1996,9(1):41~46
- 2 Lee Chungsin, Wang Yunmin, Cheng Wulong, et al. Chemical Study on the Separation and Purification of Promethium-147. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 130(1): 21~37
- 3 Wu Wangsu, Chen L iqun, Yang Rudong. Removal of γ Active Species and Purification of ^{147}Nd Produced in a Nuclear Reactor. J Gansu Sci. 1998, 10 supp: 38~40
- 4 霍罗克斯DL. 液体闪烁计数技术的应用. 黄显太译. 北京: 原子能出版社, 1981
- 5 Chen L iqun, Zhang Wei. Separation of Carrier-Free ^{60}Co and ^{54}Mn From Neutron-Irradiated Natural Iron Target. J Radioanal Nucl Chem, lett, 1996, 213(4): 239~95
- 6 Chen L iqun, Wu Wangsu, Yang Rudong. Study of the Purification of $^{153,159}\text{Gd}$ Produced in a Neutron Reactor by Pressurized Elution Chromatography, J Radioanal Nucl Chem, lett, 1998, 229(2): 191~195
- 7 陈忠对, 刘国兴, 王旭辉. 镧(III)、铈(III)阳离子交换分离的优良淋洗剂—— α -羟基- α -甲基丁酸. 核化学与放射化学, 1988, 10(2): 78~83

SEPARATION OF PROMETHIUM-147 FROM NEODYMIUM-147 BY PRESSURIZED ELUTION CHROMATOGRAPHY

Zhang Wei Guo Zhijun Feng Libang Liu Zhi'an Chen L iqun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

A new chemical method based on two separation steps is developed to isolate promethium-147 from neodymium-147. The distribution of radioactive impurities in neodymium-147 is determined by pressurized displacement chromatography with DTPA as an eluent, then promethium-147 is separated from neodymium-147 and remaining contaminants by pressurized elution chromatography with α -hydroxyisobutyric acid-ascorbic acid ($\alpha\text{-HBA-Vc}$) as an eluent.

Key word Pressurized displacement chromatography Pressurized elution chromatography Promethium-147 Neodymium-147 Europium-154