

加压离子交换色层法分离和测定 裂变产物中的稀土元素

林发 严叔衡 张淑兰

(原子能研究所)

本文叙述了用 α -羟基异丁酸(α HIBA)作淋洗剂, 氮气加压进行的梯度淋洗; 在两个形状和大小相同的圆柱容器所组成的简单梯度装置中, 通过同时改变 α HIBA溶液的浓度和pH值, 获得了凹形指数曲线的 α HIBA阴离子浓度梯度。七小时内分离十个稀土元素, 没有交叉沾污, 收率大于95%。

一、引言

在放化法测定稀土放射性核素中, 通常加入载体把稀土元素作为一组分离出来, 然后用阳离子交换树脂- α -羟基异丁酸(α HIBA)淋洗色层法分离出单个的稀土, 再分别测定。

在阳离子交换树脂- α HIBA体系中, 轻、重稀土元素的分配系数差别较大。为了使整个稀土元素既能相互分离, 又能缩短分离时间, 必须使用凹形梯度的淋洗技术。但是, 要获得凹形梯度, 需设计专用的梯度装置, 或用能改变梯度的高压计量泵, 前者的设计和试验不方便, 后者在一般实验室又不易得到。本文为便于在一般实验室中推广应用, 采用两个形状和大小相同的圆柱容器组成简单的梯度装置, 通过改变混合室和贮存室溶液的浓度、pH和体积, 获得了只有在专门设备中才能得到的 α HIBA的凹形指数梯度曲线, 使Y、La—Tb等十个元素在七小时内达到相互分离。此分离方法已使用于裂变产物测定中, 并得到了很好的结果。

二、实验

1. 设备 加压离子交换体系的流程和设备如图1。

2. 试剂

α HIBA淋洗液: 称取一定量的 α HIBA, 溶解在石英重蒸水中, 用 NH_4OH 调至所需的pH值(± 0.05), 然后稀释至所需的浓度。

1980年7月20日收到。

树脂: 2×8 阳离子交换树脂, 用水选法^[1]筛选 20—30 微米部分。以常规方法转成 NH_4^+ 型。

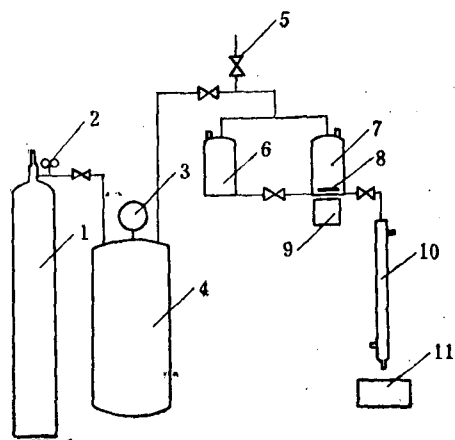


图1 实验装置示意图

1——氮气瓶; 2——氧气减压阀; 3——压力表; 4——缓冲缶; 5——阀门; 6——贮存室(φ79×110毫米); 7——混合室(φ79×110毫米); 8——搅拌棒; 9——电磁搅拌器; 10——色层柱(φ4×500毫米, 外加恒温夹套, 底部垫有孔径10微米的烧结不锈钢过滤片); 11——部分收集器。

稀土载体溶液: 光谱纯的稀土氧化物用 HNO_3 溶解, 制成 2 毫克/毫升的稀土载体溶液。用小壶称液法、EDTA 络合滴定标定稀土浓度。

3. 操作步骤

柱子准备: 将柱子充满水, 装入离子交换树脂浆液, 用水压紧。再用与混合室初始浓度和 pH 相同的 αHIBA 溶液预平衡。

上柱溶液的制备和吸附: 取 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 和 Tb 的载体溶液 (各含 2 毫克金属), 加入放射性样品, 经过组分离^[2], 得到的混合稀土转化成硝酸盐溶液, 小火蒸至近干, 红外灯下烘干, 然后用 0.2 至 0.4 毫升的 $(1-3) \times 10^{-3} \text{ M}$ HNO_3 溶解, 转移到柱上。

淋洗和收集: 柱顶空隙部分用混合室的初始溶液充满, 然后用所选择的梯度淋洗液进行淋洗。流速为 0.2—0.7 毫升/分, 压力为 2—8 公斤/厘米²。淋出液用部分收集器收集, 每份收集 0.5 毫升。

分析测定: 从每份淋出液中取 0.05 毫升, 用铀试剂Ⅲ比色测定, 或用不锈钢小盘做源, 测量放射性, 作出淋洗曲线。回收率的测定是将每个元素的各份溶液合并, 蒸干, 用浓 HNO_3 和 HClO_4 破坏有机物, 制成几乎无酸的稀土硝酸盐, 用分子电镀法^[3]制成电镀源, 在低本底 β 测量装置上测 β 放射性。再用 HNO_3 溶解电镀源, 以小壶称液法, EDTA 络合滴定测出稀土含量。

三、结果和讨论

1. 上柱条件的选择 在稀土元素的离子交换淋洗色层分离中, 稀土在树脂床上最初的装载情况会影响分离效果。最好是使样品吸附在柱顶, 形成一个薄而均匀的吸附带。常见的上柱条件有: 稀土的氯化物或硝酸盐用 αHIBA 溶液溶解上柱^[4,5]; 样品溶液调至一定的 pH 值后上柱^[6]; 把样品溶液调至一定的 pH 值, 加入少量树脂进行静态吸附, 然后把树脂装到柱顶上, 使其沉降形成吸附带^[7]。

显然, 最后一种上柱条件的操作繁琐, 制备的最初吸附带不易重复, 我们对此未作试验。为了比较上柱条件对吸附的影响, 用内径 5 毫米的聚乙烯管作吸附柱, 装入 1 克树脂, 用 pH3.20 的 0.5 M αHIBA 平衡后, 分别将以下四种料液上柱吸附: ①用 pH3.20 的 0.5 M αHIBA 溶液溶解稀土硝酸盐; ②用 NH_4OH 调至 pH3.0—3.5 的稀土硝酸盐溶液; ③溶于 pH3.20 的 0.5 M αHIBA 的稀土氢氧化物; ④溶解在 $(1-3) \times 10^{-3} \text{ M}$ HNO_3 中的稀土硝酸盐。吸附后用水洗涤, 将聚乙烯柱切割分成若干段, 分析各段树脂上的稀土浓度。

试验结果(见图2)表明,第4种上柱条件最好,树脂柱上部的120毫克树脂达到吸附最大值(140微克稀土/毫克树脂),再往下,稀土浓度很快下降。第1种上柱条件和第4种条件很接近,但实验中发现,稀土溶液蒸干后,用 α HIBA溶液溶解时,有时不能全溶,有时全溶以后又析出沉淀来,或在上柱吸附时,在柱顶出现沉淀物。这也许是溶解时形成了过饱和溶液,随后析出沉淀。为了避免这种现象出现,可增大 α HIBA溶解液的体积,但这是色层分离中所不希望的。第2种上柱条件较差,而且少量上柱液调节pH的操作很不方便。第3种上柱条件最差,拖尾现象很严重,而且,柱顶部树脂中的稀土浓度已降低(43微克/毫克树脂),这可能是上柱溶液体积过大(溶液用量若减少则稀土不能溶)的缘故;此外,在氢氧化物沉淀和洗涤步骤中,稀土的损失较大。因此,我们选用 $(1-3) \times 10^{-3} M HNO_3$ 溶解稀土硝酸盐、上柱吸附。多次试验结果很好,克服了 α HIBA溶解液发生沉淀的现象,并且吸附带较窄。

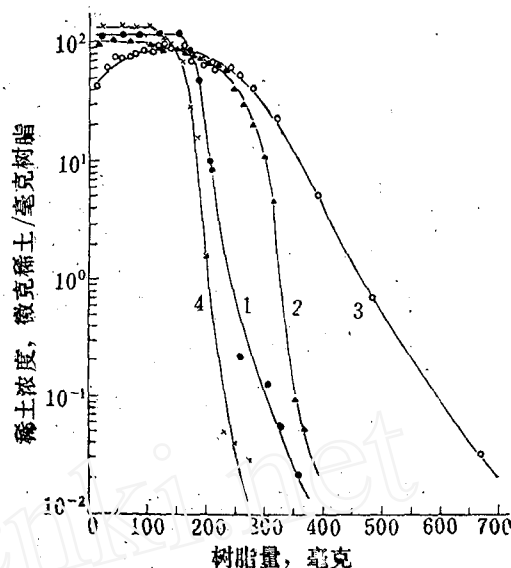


图2 吸附带的稀土浓度分布

- 1——用pH3.20的0.5M α HIBA溶解的稀土硝酸盐;
- 2——用 NH_4OH 调至pH3.0—3.5的稀土硝酸盐溶液;
- 3——溶于pH3.20的0.5M α HIBA的稀土氢氧化物;
- 4——溶解在 $(1-3) \times 10^{-3} M HNO_3$ 中的稀土硝酸盐。

2. 梯度的选择 阳离子交换色层法分离稀土是基于各稀土离子在阳离子交换剂和流动相之间分配的差别。这种分配受很多参数的影响。对于一组稀土特定的分离,选择适宜的参数,不仅能达到所希望的分离,而且可以缩短分离时间。在分离技术中,淋洗液的梯度选择比其他参数的选择更重要,因为它对分离的质量和速度的影响最显著。

稀土离子半径的大小是决定稀土离子与络合剂形成络合物能力强弱的主要因素之一。由于镧系收缩,稀土离子半径随原子序数的增加而减小,两个相邻稀土离子半径的差也随之越来越小。在 α HIBA体系中,稀土离子与 α HIBA形成的络合物,其稳定性与核间距离的平方成反比。这样,络合物的稳定性随原子序数增加而增大,其分配系数则依次减小。而且,相邻稀土的分配系数虽只相差约1.3倍,但最重的稀土和最轻的稀土的分配系数却相差100倍以上^[6]。因此,适于分离重稀土的淋洗液,即使淋洗很大体积也还不能淋洗出轻稀土来。为了补偿这种效应,可以使用凹形梯度淋洗技术,使淋洗过程中,淋洗液的 α HIBA阴离子浓度随淋出体积的增加而不断增加,而且要求起初增加缓慢,而后越来越快,也就是在淋洗重稀土阶段的 α HIBA阴离子浓度缓慢增加,而在淋洗轻稀土元素时迅速增加。文献中,或使用恒定pH下的 α HIBA的浓度梯度^[6,8],或使用恒定 α HIBA浓度下的pH梯度^[4,5,7,9]这两种梯度本质上都是 α HIBA阴离子的浓度梯度,其差别只在于前者是通过不断增加溶液中 α HIBA的表现浓度,而后者是通过逐渐提高溶液的pH值来实现的。

为了能在一般实验室中应用,我们采用两个形状和大小均相同的圆柱容器组成梯度装

置, 用这个装置, 通过改变混合室和贮存室溶液的浓度、pH 和体积, 进行了大量试验。结果

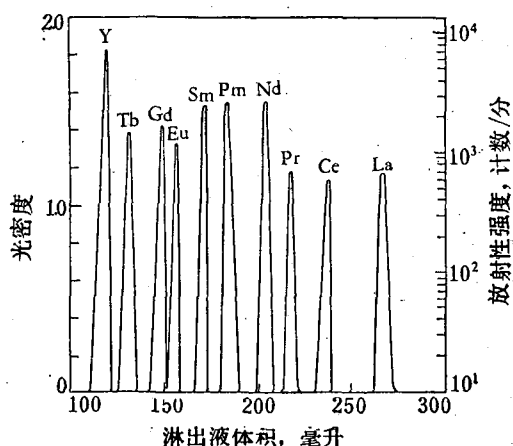


图3 稀土元素和钇的淋洗曲线

淋洗液: 混合室150毫升0.75 M α HIBA, pH 2.50; 贮存室150毫升0.5 M α HIBA, pH 4.50; 温度: $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$; 流速: 0.7毫升/分钟; 载体盐: 每元素2毫克(Pm除外); 测量: 取0.05毫升比色, Pm测 β 放射性。

表明, 常规的浓度梯度和 pH 梯度都未能有效地分离有载体的十个元素。最后选用 150 毫升 0.75 M α HIBA (pH 2.50) 作混合室淋洗液, 150 毫升 0.5 M α HIBA (pH 4.50) 作贮存室淋洗液, 可以得到满意的结果 (见图 3)。

在选定条件下, 用方程式 (1)^[10] 计算出淋出液的 α HIBA 表观浓度 (图 4 曲线 1)。

$$C = C_{om} + (C_{or} - C_{om}) \frac{V}{V_{or} + V_{om}} \quad (1)$$

式中 C_{om} 和 V_{om} 分别为混合室中溶液的初始浓度和初始体积; C_{or} 和 V_{or} 分别为贮存室溶液的初始浓度和初始体积; V 为淋出液体积。

用方程式 (2)^[11] 计算溶液中 α HIBA 的阴离子浓度 $[A^-]$ (图 4 曲线 3)。

$$[A^-] = \frac{K \cdot C}{10^{-\text{pH}} + K} \quad (2)$$

式中 C 为 α HIBA 的表观克分子浓度, 由 (1) 式计算得出; K 为离解常数 (0.92×10^{-4})^[11]; pH 为淋出液的 pH 值, 由实验测得。

图 4 中曲线清楚地表示, 在我们选用的条件下, 淋出液的表观克分子浓度 C 随着淋出体积的增加而等速下降 (曲线 1), pH 不断上升 (曲线 2), $[A^-]$ 值随着 C 和 pH 而变化 (曲线 3)。从 (2) 式可知, 随着 pH 值的升高, $10^{-\text{pH}}$ 减少的相对值比 C 值的减少快得多。因此, $[A^-]$ 值越来越迅速地增加, 曲线 3 便成为凹形曲线上升。

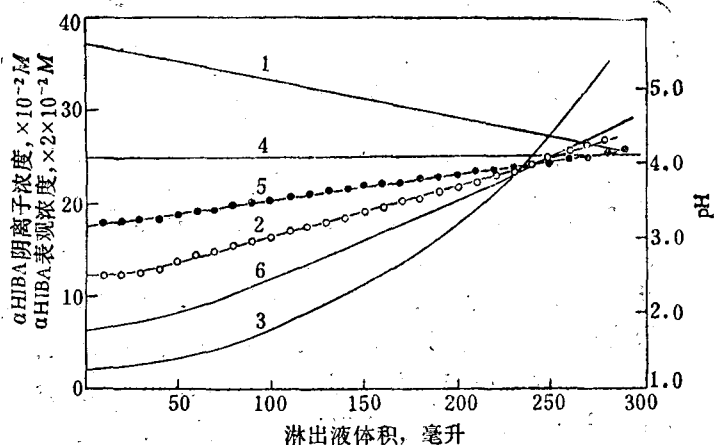


图4 淋出液体积与溶液的pH值和 α HIBA阴离子浓度的关系

曲线1—3的梯度条件为混合室150毫升0.75 M α HIBA, pH 2.50; 贮存室150毫升0.5 M α HIBA, pH 4.50。曲线4—6的梯度条件为混合室150毫升0.5 M α HIBA, pH 3.20; 贮存室150毫升0.5 M α HIBA, pH 4.20。曲线1, 4为 α HIBA 表观克分子浓度; 曲线 2, 5 为实验测得的淋洗液的 pH 值; 曲线 3, 6 为 α HIBA 的阴离子克分子浓度。

与此同时,我们做了恒定浓度(0.5M)下的 pH 梯度(pH3.20 和 pH4.20 各 150 毫升)试验,得到图 4 的曲线 4、5 和 6,试验结果表明 Y-Tb、Gd-Eu 之间分离不好。

如果降低选择的梯度条件中任一种(或两种)溶液的 pH 值,分离效果仍很好,但峰位后移,分离时间增长。反之,则 Gd 与 Eu 之间便有些交叉沾污。混合室改用 1.0M α HIBA 时,各元素相互分离好,且淋洗峰能前移,但试剂用量太大。

3. 温度和流速的试验 离子交换反应速度是一种受扩散控制的过程,温度对交换的动力学有一定的影响。另一方面,选择性系数也随温度而变化。因此,温度对离子交换分离的总影响是复杂的,它既能改变动力学参数,亦能改变热力学参数,即对分辨率有影响。本工作在保证 Y、La—Tb 等十个元素相互分离的情况下,为了选择适宜的操作温度和允许的最高流速,我们在 16、50 和 80℃ 下,以每分钟 0.27 毫升、0.33 毫升和 0.70 毫升的流速进行实验,得到以下结果:

①温度上升对稀土的分离有利。在相同的淋洗梯度和流速等条件下,在 50℃ 时十个稀土元素能完全分离,没有交叉沾污,而在 16℃ 时, Y 与 Tb, Gd 与 Eu 之间有交叉沾污。

②在控制淋洗梯度和流速等其他条件相同的情况下,淋洗峰位随着温度的升高稍有后移,这可能是由于稀土元素的分配系数随着温度升高而增大的缘故。

③温度升高时,流速可以相应地增大。在相同梯度条件下,在 16℃,以 0.27 毫升/分的流速淋洗时,有些元素如 Gd-Eu 就有交叉沾污。但在 50℃ 时,以 0.33 毫升/分的流速也能完全分离;在 80℃ 时,以 0.70 毫升/分的流速淋洗能得到满意的分离(见图 3)。在 80℃ 下,经过近 50 次运行,树脂性能不变。

四、裂变产额测定程序

1. 溶解辐照过的铀靶,经过组分离^[2],得到稀土组溶液,加热浓缩成小体积,用浓 NH_4OH 沉淀稀土,离心;沉淀用少量水洗涤一次,然后用 1N HNO_3 溶解,小火蒸至近干,移至红外灯下烘干。再用 0.2 至 0.4 毫升 $(1-3) \times 10^{-3}$ M HNO_3 溶解,制成上柱溶液。

2. 将上柱液移至 $\phi 4 \times 500$ 毫米的离子交换柱上(树脂预先用 pH 为 2.50 的 0.75M α HIBA 平衡过)。吸附后的色层柱用 150 毫升 pH2.50 的 0.75M α HIBA (混合室)和 150 毫升 pH4.50 的 0.50M α HIBA (贮存室)进行梯度淋洗。淋洗温度 80℃,流速 0.7 毫升/分。淋出液用部分收集器接收,每份收 0.5 毫升。

3. 用铀试剂 III 比色法或测量放射性确定各元素峰位。分别将每元素的各份溶液合并,蒸干并灼烧后,用浓 HNO_3 和 HClO_4 (体积比 2:1 至 4:1)破坏有机物,蒸干。然后用约 6N HNO_3 溶解并制成几乎无酸的稀土硝酸盐。对于铈则需加入少量 H_2O_2 以保持三价态,而最后又须把 H_2O_2 除尽。用 10 至 15 毫升异丙醇溶解稀土硝酸盐,用分子电镀法^[3]制成 $\phi 22$ 毫米的测量源(以 $\phi 27$ 毫米的黄金片作衬底),在已知效率的低本底测量装置上测量 β 放射性。

4. 用约 6N HNO_3 溶解测量源,定量地转移到小烧杯中,小火蒸至近干,用少量约 0.1N HNO_3 溶解(对铈另加 2 滴浓度为 10 0 毫克/毫升的盐酸羟胺溶液),加水至约 5 毫升体积,加入 2 滴 0.1% 二甲酚橙指示剂,用 20% 六次甲基四胺调节溶液的 pH 为 5.0 至 5.5。此时溶液呈紫红色。以小壶称液法,用已知浓度的 EDTA 溶液滴定至紫红色变为姜黄色,算出稀土含量和化学回收率。并按产额公式^[12]计算裂变产额。

五、结 论

1. 在选定梯度条件和 80℃下, 以 0.70 毫升/分的流速淋洗, 7 小时内可完成十个稀土元素的分离, 没有交叉沾污。收率在 95% 以上。

2. 本程序已应用到 ^{252}Cf 裂变谱中子和 14MeV 中子诱发的 ^{235}U 、 ^{238}U 裂变时稀土的产额测定, 获得了很好的结果。

参 考 文 献

- [1] C. D. Scott, *Anal. Biochem.*, **24**, 292 (1968).
- [2] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, **2**, 193 (1980).
- [3] 苏树新等, 稀有金属, **6**, 39 (1980).
- [4] L. Wish et al., *J. Chromatogr.*, **20**, 585 (1965).
- [5] S. C. Foti et al., *J. Chromatogr.*, **29**, 203 (1967).
- [6] D. H. Sisson et al., *J. Chromatogr.*, **66**, 129, (1972).
- [7] K. Wolfsberg, *Anal. Chem.*, **34**, 518 (1962).
- [8] D. O. Campbell, CONF-730402-Part 2, p. 1098.
- [9] James N. Story et al., *Talanta*, **21**, 892 (1974).
- [10] C. Liteanu et al., *Gradient Liquid Chromatography*, Chapter 7, Halsted Press (1974).
- [11] P. Karol, *J. Radioanal. Chem.*, **24**, 17 (1975).
- [12] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, **2**, 1 (1980).

SEPARATION AND DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN FISSION PRODUCTS BY PRESSURIZED CATION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

LIN FA YAN SHUHENG ZHANG SHULAN

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica, P.O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

In the separation of rare earth elements with α HIBA-cation exchange chromatography, two gradient elution techniques, pH-gradient or concentration gradient, are usually used. It is considered that the two gradients are in fact both concentration gradient of α HIBA anion. For routine analysis a simple gradient device is preferred which consists of two identical cylindrical vessels and operates under pressure of nitrogen. The mixing vessel contains 150 ml of 0.75M α HIBA solution at pH 2.50, and the reservoir vessel, 150 ml of 0.50M α HIBA solution at pH 4.50. A Stainless steel column (ϕ 4×500 mm) was filled with 2×8 cation exchange resin (20—30 μ m). During the elution at 80±0.5℃, the flow rate was adjusted to 0.7 ml/min by regulating the pressure of nitrogen. Ten rare earth elements were completely separated within seven hours without cross contamination. The

recovery for each rare earth element was above 95%.

The effect of four solutions for initial loading of the column on the band was examined: (1) The rare earth nitrates dissolved in 0.5M α HIBA solution at pH 3.20. (2) The solution of rare earth nitrates adjusted to pH 3.0—3.5 with ammonium hydroxide. (3) The rare earth hydroxides dissolved in 0.5M α HIBA solution at pH 3.20. (4) The rare earth nitrates dissolved in dilute HNO_3 solution at pH 2.5—3.0. The experimental results indicated that the fourth solution for initial loading of the column is the best. Maximum rare earth concentration occurred on the top of the column, and adsorbed band is narrower. Better results could be obtained from the first solution, but the rare earth precipitates were sometimes separated out from the solution after dissolving. Based on the above mentioned facts, a procedure was proposed to separate and determine individual rare earth radioactive nuclides from the fission products, and good results were obtained when it was applied for the determination of the fission yields of the rare earth nuclides.

核放消息 1 泽西核-阿夫科同位素公司 (Jersey Nuclear-Avco Isotopes Inc.) 去年曾向美国能源部申请投资一亿六千五百万美元建造一座激光分离铀同位素的中间工厂, 并声称如果能源部不采纳这个建议, 他们由于经费困难将不得不停止激光分离铀的工作。能源部没有同意建造中间工厂, 但从去年十月起每月拨给这家公司一百万美元做为继续进行这项科研的费用, 并于今年初明确交给该公司一项任务 (是由能源部下属的能源研究咨询委员会 [Energy Research Advisory Board] 提出): 设计一座规模为每年九百万公斤分离功激光分离铀的工厂; 要求在这设计中把三家搞原子法的长处汇集在一起 (这三家是: 该公司、劳伦斯利弗摩试验室和橡树岭国家试验室, 后两者都是能源部的机构)。该公司并被批准向这两个国家试验室了解过去对该公司保密的、有关原子法的资料。而这两个试验室在这方面原定的科研工作仍照常进行, 橡树岭试验室原来计划要搞的九百万公斤分离功的工厂设计也不停止。

能源研究咨询委员会的一个十人小组还建议, 要对“先进同位素分离”的各个研究方向进行一次技术摸底, 这些方向是原子法激光分离、分子法激光分离和不用激光的等离子体方法。该小组认为, 到1983财年度中期就可做出决定, 集中力量发展其中一种方法。[Laser Focus, 17 (3), 36 (March 1981)]。

核放消息 2 西德科学家在西德达姆施塔特的重离子加速器上制出了107号元素的一种质量数为262的同位素, $^{262}107$ 。他们利用加速能量为262MeV的铬-54入射粒子轰击铋-209靶, 获得融合的复合核, 借助于入射粒子与复合核速度不同而将两者分开。经他们鉴定, 这种质量数为262的新同位素是 α 辐射体, α 能量为 $10.38 \pm 0.03 \text{ MeV}$, 半衰期约为4毫秒。苏联杜布纳的联合核子研究所于1976年曾声称利用同样途径 (即 $^{54}\text{Cr} + ^{209}\text{Bi}$) 制备107号元素, 半衰期约2毫秒。但他们的发现尚未得到各国科学家的公认。[CERN Courier, 21 (4), 164 (1981)]