

# $^{171}\text{Tm}$ 的中子活化生产和离子交换色层分离

李 华, 黄 萍, 张继红, 万俊生

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

**摘要:** 利用西安脉冲堆中央垂直孔道作为中子源, 研究了天然氧化铒用于 $^{171}\text{Tm}$ 生产的可行性, 考察了靶样品组成和质量对中子活化生产率的影响; 利用离子交换色层法, 采用Dowex50 $\times$ 8-400树脂作为分离介质, 2-羟基异丁酸作为淋洗剂, 研究了辐照产物中 $^{171}\text{Tm}$ 的分离条件, 考察和优化了样品负载量、淋洗液酸度、树脂柱床高度以及温度等条件对分离效果的影响。实验结果显示: 靶样品组成和质量对中子活化生产率影响不大, 天然氧化铒可用于 $^{171}\text{Tm}$ 的生产;  $\text{Er}^{3+}$ 负载量、淋洗液酸度、树脂柱床高度以及温度等条件对 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}$ 分离效果都有较显著的影响; 优化的离子交换色层分离条件为: Dowex50 $\times$ 8-400树脂,  $\phi$ 1.4 cm $\times$ 17.5 cm离子交换树脂床, 温度25 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 0.1 mol/L 2-羟基异丁酸为淋洗剂,  $\text{Er}^{3+}$ 负载量25 mg,  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 淋洗酸度分别为pH=4.00和pH=4.05; 优化分离方法可实现 $\text{Tm}^{3+}$ 回收率高于95%,  $\text{Tm}^{3+}$ 中 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}$ 的去污因子均高于1000。

**关键词:** 中子活化; 离子交换色层法; 2-羟基异丁酸; 铒; 铕; 镱

**中图分类号:** O614.345    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2014)02-0092-05

**doi:** 10.7538/hhx.2014.36.02.0092

## Preparation Method of $^{171}\text{Tm}$ by Neutron Irradiation and Ion Exchange Chromatography Separation

LI Hua, HUANG Ping, ZHANG Ji-hong, WAN Jun-sheng

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

**Abstract:** The possibility of neutron capture production of  $^{171}\text{Tm}$  using natural erbium oxide as target material was investigated by irradiation in the middle hole of Xi'an pulsed reactor. The influence of isotope composition of erbium and amount of target material was investigated. Ion-exchange chromatography method using Dowex50 $\times$ 8-400 and 2-hydroxyisobutyric acid (2-HIBA) was performed to separate Tm from the activated material. The influence of sample load, fluent pH, length of the resin bed and temperature on the separation was discussed. Experiment results show that, (1) the composition and the amount of the target material have little influence on the activated productivity of  $^{171}\text{Tm}$ ; (2) the sample load, the pH of fluent, the length of the resin bed and the temperature affect remarkably on the separation. The optimized separation condition is  $\phi$ 1.4 cm $\times$ 17.5 cm resin bed with 25 mg of  $\text{Er}^{3+}$  load, temperature higher than 25 $^{\circ}\text{C}$ , and pH=4.00 and pH=4.05 as fluent pH of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ , separately. Under the optimized condition, the recovery of Tm is higher than 95%, and the decontamination factors of  $\text{Tm}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  are higher than 1000.

**Key words:** neutron activated; ion-exchange chromatography; 2-hydroxyisobutyric acid; Er; Tm; Yb

核参数研究中,需要使用高核纯的单一核素。<sup>171</sup>Tm 为人工核素,为研究它的核参数,可利用中子活化法,以<sup>170</sup>Er 为靶核素,通过核反应<sup>170</sup>Er(n,γ)<sup>171</sup>Er(β, 7.52 h)<sup>171</sup>Tm 获得。中子辐照后的活化产物中,<sup>171</sup>Tm 含量极微,为获得单一的<sup>171</sup>Tm,必须进行进一步的分离。

Schwantes 等<sup>[1]</sup>曾采用 250 mg 的<sup>170</sup>Er 富集的氧化铒作为靶材料,利用加速器中子源辐照生产了 3.7×10<sup>10</sup> Bq <sup>171</sup>Tm,并利用高压液相色谱法进行了<sup>171</sup>Tm 的分离。天然铒的同位素丰度及核反应参数列于表 1。由表 1 数据可以看出,铒各同位素的热中子反应截面都不大,天然氧化铒具有直接用于<sup>171</sup>Tm 生产的可能性。然而,同位素屏蔽效应以及自吸收的存在,天然氧化铒是否能作为靶材料还需要考察组成和质量对<sup>171</sup>Tm 活化产额的影响。目前尚未见到相关方面的研究报告。西安脉冲堆具有 10<sup>13</sup>量级的热中子注量率,

可用于多种核素的活化辐照<sup>[2-3]</sup>,本工作将利用西安脉冲堆中央垂直孔道研究天然氧化铒用于<sup>171</sup>Tm生产的可行性。

除高压液相色谱法外,辐照产物中稀土元素分离的其它有效方法还有离子交换色层法<sup>[4-9]</sup>和萃取色层法<sup>[10-12]</sup>。中子活化过程中靶材料用量较大,要求分离方法负载量尽量大。高压液相色谱法,负载量小,而且需要专用仪器;离子交换色层法,尤其是高压离子色谱法,可实现稀土离子的高分离度分离,但样品负载量较小;萃取色层方法负载量大,但分离效果不如离子交换色层法。通过应用细粒径的离子交换树脂和增大树脂床装量,离子交换色层法可实现高负载量下的高去污分离,目前尚未见到相关方法用于 Tm 分离的报道。本工作拟研究常压和低压条件下离子交换树脂分离 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>的方法,以建立氧化铒中子活化产物的最佳分离条件,指导高纯度<sup>171</sup>Tm 的放化分离。

表 1 天然铒同位素丰度及核反应参数<sup>[13]</sup>

Table 1 Nuclear data of natural isotopes of erbium<sup>[13]</sup>

核素(Nuclides)	丰度(Abundance)/%	热中子截面(Thermal cross-section)/m <sup>2</sup>	共振截面(Resonance cross-section)/m <sup>2</sup>
<sup>162</sup> Er	0.140	1.90×10 <sup>-27</sup>	5.00×10 <sup>-26</sup>
<sup>164</sup> Er	1.610	1.30×10 <sup>-27</sup>	1.10×10 <sup>-26</sup>
<sup>166</sup> Er	33.600	5.0×10 <sup>-28</sup>	1.00×10 <sup>-26</sup>
<sup>167</sup> Er	22.950	6.70×10 <sup>-26</sup>	3.000×10 <sup>-25</sup>
<sup>168</sup> Er	26.978	2.70×10 <sup>-28</sup>	37.0×10 <sup>-28</sup>
<sup>170</sup> Er	14.900	8.85×10 <sup>-28</sup>	3.91×10 <sup>-27</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

OPTIMA3000 型原子发射光谱仪,美国 PE 公司;LPH-820 精密 pH 计,成都新三可仪器厂;精密电子天平,感量 0.01 mg,美国 Sartorius 公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;高纯锗 γ 谱仪,美国 ORTEC 公司。

同位素富集氧化铒(<sup>170</sup>Er 富集度 98.10%),San Francisco 有限公司;Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 标准溶液,中国国家标准样品,编号分别为 GSB 04-1784-2004、GSB 04-1785-2004 和 GSB 04-1786-2004;天然 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,高纯试剂,国药集团化学试剂有限公司;天然 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(高纯试剂)、

Dowex50×8-400 阳离子交换树脂,天津阿法埃莎化学有限公司;2-羟基异丁酸(2-HIBA),分析纯,北京恒业中远化工有限公司。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 中子辐照** 靶样品为天然氧化铒和<sup>170</sup>Er 富集氧化铒,均为粉末样品,样品质量为 1~200 mg。辐照时样品粉末封装在石英管中,根据类别不同装入不同小铝罐中,利用垫块使小铝罐处于宝石辐照盒的中部,在西安脉冲堆 2 MW 功率水平下(热中子注量率为 4.7×10<sup>13</sup>/(cm<sup>2</sup>·s))辐照 8 h,堆内冷却 100 d 后取出。测量时将粉末样品转移至小密封袋中,压膜制成 1 cm<sup>2</sup> 的薄片,高纯锗 γ 谱仪测量活度,样品厚度 0.6 mm。

**1.2.2 离子交换色层分离** 采用天然高纯试剂

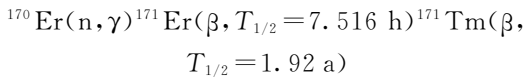
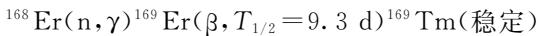
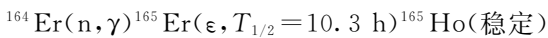
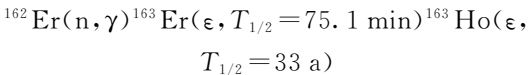
Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配制 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 储备液,质量浓度为 20~50 g/L,介质为 pH=2.5 盐酸。2-HIBA 淋洗液,浓度为 1 mol/L,使用时用蒸馏水稀释至所需浓度,氨水调节 pH 值。Dowex50×8-400 离子交换树脂,经过清洗后,以硝酸铵转化为氨型树脂,自然沉降上柱,交换柱直径为 1.4 cm。淋洗液平衡树脂后,自然流动加载待分离的稀土离子混合液,样品加载完毕后,用不同酸度的 2-HIBA 溶液进行梯度淋洗,流速 1 mL/min,用带刻度的小试管连续接取淋出液,每份 7 mL 左右,使用原子发射光谱测量仪测量淋洗液中各稀土元素浓度,描绘淋洗曲线。根据淋洗曲线分别合并 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 淋出液,置电炉上蒸发,蒸发近干时,滴加浓硝酸和 ω=30% 过氧化氢各 2 mL,加热蒸干破坏有机物,重复 3 次,0.5 mol/L 硝酸定容得稀土元素浓缩液,使用原子发射光谱仪测量其中稀土元素浓度,用于计算稀土元素回收率和去污因子(DF)。去污因子(DF)计为分离前浓度比和分离后浓度比的比值,见式(1)。

$$DF = \frac{(\text{杂质离子浓度} / \text{目标离子浓度})_{\text{分离前}}}{(\text{杂质离子浓度} / \text{目标离子浓度})_{\text{分离后}}} \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 生产方法

**2.1.1 Er 的中子活化反应** 根据 Er 的天然同位素组成,可知氧化铒中子活化涉及以下核反应:



采用天然 Er 作为靶材料,活化后早期主要辐射剂量贡献因素是<sup>165</sup>Er 和<sup>169</sup>Er。<sup>163</sup>Ho 的半衰期很长,但活度很低,对总辐射剂量贡献很小。<sup>165</sup>Er 和<sup>169</sup>Er 的半衰期较短,通过 100 d 冷却后,活化产物中的主要放射性核素仅剩<sup>171</sup>Tm,而<sup>171</sup>Tm 为 β 放射性核素,辐射剂量较低。

**2.1.2 靶样品组成对产额的影响** 约 5 mg 的天然靶和同位素富集靶的<sup>171</sup>Tm 的产额分别为 8.8×10<sup>-4</sup>% 和 8.6×10<sup>-4</sup>%,天然靶和富集靶的产额几乎相同,说明其它铒同位素的存在不影响<sup>170</sup>Er 的活化反应,这与天然铒同位素的核反应参数特征相符合。

**2.1.3 靶样品质量对产额的影响** 天然氧化物中<sup>170</sup>Er 丰度仅为富集氧化物的 1/7,在使用天然靶作为靶材料时,需要增大靶材料的质量,才可能获得较高的生产量。然而,样品质量通常对产额有较大的影响,随着质量的增大,其它同位素的影响增大,加上样品本身的吸收,可能导致产额降低。质量为 1~200 mg 的天然氧化铒样品的活化产额结果列于表 2。可以看到,在 200 mg 以内,产额波动变化,总的来说,靶质量对产额的影响不大。

表 2 不同靶样品质量对产额的影响

Table 2 Influence of the amount of target material on the productivity of <sup>171</sup>Tm

No.	m/mg	产额(Productivity)/%
1	1.05	1.0×10 <sup>-3</sup>
2	5.14	8.8×10 <sup>-4</sup>
3	49.82	1.0×10 <sup>-3</sup>
4	197.38	8.7×10 <sup>-4</sup>

从上述实验结果可知,天然氧化铒完全可作为生产<sup>171</sup>Tm 的靶材料。天然氧化物中<sup>170</sup>Er 丰度低的缺点,可以通过增大靶样品质量予以弥补。

### 2.2 分离方法

2-HIBA 是离子交换色层分离稀土元素的高效淋洗剂。对于氧化铒活化产物,离子交换色层分离的对象为 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup>。采用 2-HIBA 为淋洗剂,Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 在离子交换色层柱上的淋出顺序与原子序数增加顺序相反,基体 Er<sup>3+</sup> 最后流出。因此,分离条件优化只需针对 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup>,以提高 Tm<sup>3+</sup> 与 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 之间的分离度;基体 Er<sup>3+</sup>,直接采用高浓度淋洗剂洗脱。根据文献[1],Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 淋洗剂选用 0.1 mol/L 2-HIBA。对于基体元素离子 Er<sup>3+</sup>,则采用 0.2 mol/L pH=5.3 的 2-HIBA 进行完全快速洗脱。影响离子分离效果的因素较多,从实用性和适应性角度考虑,主要考察样品负载量、淋洗液酸度、树脂床高度和温度等因素。

在分离条件优化过程中,将待分离溶液中 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 质量固定为 1 mg,该设定量远高于实际含量,加载体或不加载体的分离试验均可适用。

**2.2.1 样品负载量** 在一定的分离条件下,最佳样品负载量是一定的,样品负载量增大,将影响分离度。本实验考察的 Er<sup>3+</sup> 负载量为 25 mg 和 50 mg,淋洗曲线示于图 1。由图 1 可以看到,增大 Er<sup>3+</sup> 负载量,不影响各元素峰的出峰位置,但

Er<sup>3+</sup> 离子峰宽和峰面积增大, Tm<sup>3+</sup> 峰稍有扩展, Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 之间的分离变差。Er<sup>3+</sup> 负载量为 25 mg 时, 基本能实现 3 个元素的基线分离。所以选择 Er<sup>3+</sup> 负载量为 25 mg。

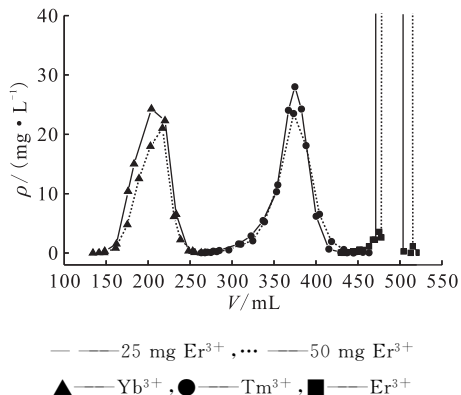


图 1 不同 Er<sup>3+</sup> 负载量条件下的淋洗曲线  
Fig. 1 Elution curves under different Er<sup>3+</sup> load amount condition

**2.2.2 淋洗酸度** 淋洗剂 2-HIBA 为弱酸, 溶液酸度变化直接影响络阴离子 BIA<sup>-</sup> 浓度, 从而影响分离过程中的络合平衡, 并最终影响离子之间的分离效果。Yb<sup>3+</sup> 淋洗酸度分别为 pH=4.00、4.05、4.10, Tm<sup>3+</sup> 淋洗酸度分别为 pH=4.05、4.10、4.15, 淋洗结果示于图 2。由图 2 可以看出, 在 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 的淋洗酸度分别为 pH=4.00 和 pH=4.05 时, 3 种离子之间得到了很好的分离, 空白体积较大, 但分离时间较长; 而当淋洗液 pH 值增大后, 离子峰之间的分离变差, 淋洗液 pH 增大 0.5 个单位时, 基本能实现 3 个元素的基线分离

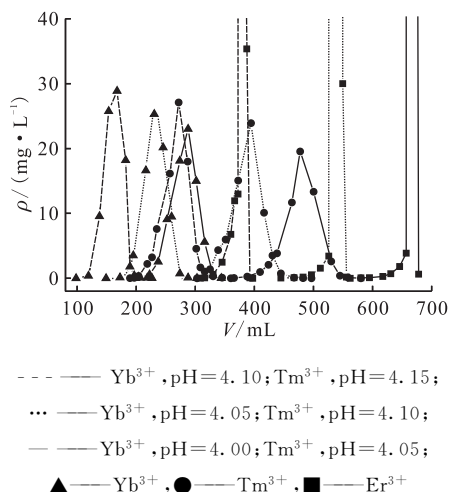


图 2 不同淋洗液酸度条件下的淋洗曲线  
Fig. 2 Elution curves under different acidity of eluent

(按 3σ 标准), 而增大 1.0 个单位后, 3 种离子全部淋洗所需的时间较短, 离子峰之间有明显的交叉。为实现 Tm 高去污和高回收, 选择 pH=4.00 和 pH=4.05 分别作为淋洗 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 的酸度。

**2.2.3 树脂床高度** 在 pH=4.00 和 pH=4.05 分离条件下, 虽然各元素峰之间得到了完全分离, 但分离时间较长, 为缩短分离时间, 可缩短树脂床高度。树脂床高度为 17.5 cm 和 21.0 cm 条件下的淋洗曲线示于图 3。由图 3 可以看到, 树脂床高度为 17.5 cm 条件下, 基本能实现分离, 分离时间适中。选择分离柱床高度为 17.5 cm。

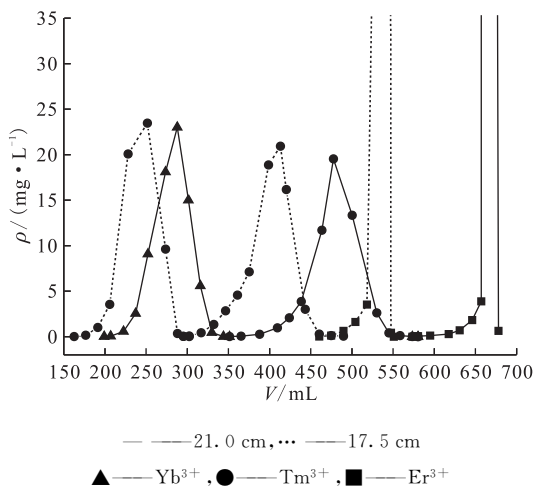


图 3 不同树脂床高度条件下的淋洗曲线  
Fig. 3 Elution curves under different length of resin bed

**2.2.4 温度影响** 温度对离子交换平衡和络合平衡有直接的影响。实验室环境温度通常在 10~35 °C 范围内变化。温度为 15、25、35 °C 条件下的淋洗结果示于图 4。由图 4 可以看出, 温度对分离效果的影响非常显著。在 15 °C 条件下, 三离子峰之

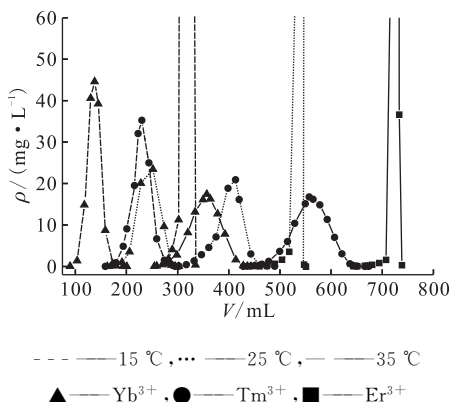


图 4 不同温度条件下的淋洗曲线  
Fig. 4 Elution curves under different separation temperature

间有一定交叉;随着温度升高,出峰位置后移,元素之间的分离改善,温度高于 25 °C 时,三离子峰之间可获得基线分离;温度为 35 °C 时,离子之间空白体积大,但分离时间过长,分离效率较低。

**2.2.5 回收率与去污因子** 综合前述各因素对分离效果的影响,同时考虑缩短分离时间,最终确定的优化条件为:温度 25 °C 以上,树脂床高 17.5 cm,  $\text{Er}^{3+}$  负载量 25 mg, 0.1 mol/L 2-HIBA 为淋洗液,  $\text{Yb}^{3+}$  淋洗酸度  $\text{pH}=4.00$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  淋洗酸度  $\text{pH}=4.05$ ;用 0.2 mol/L  $\text{pH}=5.3$  的 2-HIBA 淋洗  $\text{Er}^{3+}$ ;实验结果示于图 5,样品回收率和去污因子结果列于表 3。由图 5 看出,该条件下  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间分离效果好,淋出曲线空间分配合理,可作为氧化钬中子活化样品分离流程使用。

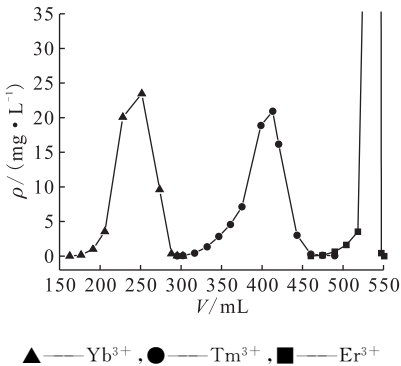


图 5 最佳分离条件下的淋洗曲线

Fig. 5 Elution curve under optimized separation condition

表 3 优化淋洗条件下回收率和去污因子结果

Table 3 Recovery and decontamination results under optimized separation condition

元素 (Elements)	回收率 (Recovery yield)	DF		
		$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$
$\text{Yb}^{3+}$	97%		$2.1 \times 10^3$	
$\text{Tm}^{3+}$	99%	$2.3 \times 10^3$		$1.9 \times 10^4$

### 3 结论

(1) 利用西安脉冲堆实验孔道辐照生产  $^{171}\text{Tm}$  时,靶样品氧化钬的组成和质量对活化生产率的影响不大,可利用较大的天然靶样品进行  $^{171}\text{Tm}$  的活化生产。

(2) 对于中子活化产物,采用 2-HIBA 作为淋洗剂、Dowex50×8-400 阳离子交换树脂为交换剂的离子交换色层法分离稀土离子  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$

和  $\text{Er}^{3+}$  时,  $\text{Er}^{3+}$  负载量增大,使得  $\text{Er}^{3+}$  峰宽和峰面积扩展;淋洗液  $\text{pH}$  增大,离子出峰提前,离子间分离度减小;树脂床高度增大和温度升高都有利于分离效果的改善,但会延长分离时间。

(3) 通过生产方法和分离方法的研究,获得了不同生产条件下的生产率数据,建立了  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  优化分离方法,分离方法可实现  $\text{Tm}^{3+}$  回收率高于 95%,  $\text{Tm}^{3+}$  中  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  的去污因子高于 1 000,研究结果可指导  $^{171}\text{Tm}$  的生产和分离。

### 参考文献:

- [1] Schwantes J M, Taylor W A, Rundberg R S, et al. Preparation of a one-curie  $^{171}\text{Tm}$  target for the detector for advanced neutron capture experiments (DANCE)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 276 (2): 533-542.
- [2] 张文首,王凯,于青玉. 西安脉冲堆中子活化分析系统应用[J]. 核动力工程,2002,23(6):93-95.
- [3] 杨岐,卜永熙,李达忠,等. 西安脉冲反应堆[J]. 核动力工程,2002,23(6):1-7.
- [4] 范必威,汤玉冰,胡之德. 重稀土元素的高效离子交换色谱法分离及其定量测定[J]. 分析化学,1983 (11):842-845.
- [5] 林发,严叔衡,张淑兰. 加压离子交换色层法分离和测定裂变产物中的稀土元素[J]. 核化学与放射化学,1981,3(3):155-161.
- [6] 陈励全,辛文达,董长发. 用加压离子交换色谱新技术分离混合稀土的研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版),1989,25(4):60-65.
- [7] 阮建红. 加压离子交换法提纯稀土氧化镨的研究[J]. 湖南冶金,2006,34(3):17-19.
- [8] 黄卫红,蔡冰,胡斌,等. 高纯氧化钷中痕量稀土杂质的柱分离富集和测定[J]. 中国稀土学报,1998,16 (1):92-94.
- [9] 何捍卫,贾守亚,郭伟信. HEDTA- $\text{H}_3\text{Cit}$  体系阳离子交换色层法分离镱和镨的研究[J]. 中国稀土学报,2010,28(1):43-47.
- [10] 辛仁轩,薛晓青,林家乐. 铽、镱、镨的萃淋树脂色层分离研究[J]. 离子交换与吸附,1996,12(1):39-45.
- [11] 刘开明,俞树荣,冯辉霞,等. 用 P507 萃淋树脂色层法纯制 Gd、Tb、Dy 的研究[J]. 兰州理工大学学报,2005,31(6):74-77.
- [12] 刘素梅,谢建秋,朱建军,等. P507 萃淋树脂色层法制备高纯  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  的研究[J]. 金属材料与冶金工程,2007,35(4):18-20.
- [13] Nuclide Navigator V3. 4[R]. USA: Battelle Memory Institute, 1994-2000.