

# TK202 树脂对 Mo ( VI ) /Tc ( VII ) 的分离行为

李斌亮<sup>1,2</sup>, 刘圆坤<sup>2</sup>, 仝娟<sup>2</sup>, 张耀文<sup>2</sup>, 史克亮<sup>1,2</sup>, 杨军强<sup>1,2,\*</sup>

1. 兰州大学 稀有同位素前沿科学中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 核科学与技术学院 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000

**摘要:**  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  ( $T_{1/2} = 6.01 \text{ h}$ ) 是  $^{99}\text{Mo}$  的衰变子体, 是目前核医学临床诊断应用最为广泛的放射性核素之一, 然而用现有生产方式获得的  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  均需化学纯化分离步骤, 操作复杂。因此, 研究新型树脂材料对 Mo(VI)/Tc(VII) 的分离行为具有较大的现实意义。本工作从批次吸附实验、动态柱实验以及吸附机理三方面系统地探究了 TK202 树脂对 Mo(VI)/Tc(VII) 的分离性能, 结果表明: TK202 树脂在 7 mol/L NaOH 条件下对 Re(VII)/Tc(VII) 的吸附效果最佳, 最大吸附分配系数  $K_d$  为 118 mL/g; 40 min 即可达到吸附平衡, 符合准二级动力学模型; 吸附等温线符合 Freundlich 模型。此外, TK202 树脂还表现出良好的辐照稳定性, 且能在多种阴离子共存时选择性吸附 Re(VII)。柱实验结果表明: TK202 树脂对于 Re(VII) 的动态吸附容量为 7.89 mg/g, Re(VII) 的回收率接近 100%。吸附机理经探究为双水相萃取。本工作对 TK202 树脂在 Mo(VI)/Tc(VII) 分离实际应用方面提供了一定的数据基础和使用参考。

**关键词:** TK202 树脂; 吸附; 柱分离; Mo(VI)/Tc(VII) 分离

中图分类号: TL922

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)03-0249-10

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2024053

## Investigation on Separation Behavior of Mo(VI)/Tc(VII) by TK202 Resin

LI Bin-liang<sup>1,2</sup>, LIU Yuan-kun<sup>2</sup>, TONG Juan<sup>2</sup>, ZHANG Yao-wen<sup>2</sup>,  
SHI Ke-liang<sup>1,2</sup>, YANG Jun-qiang<sup>1,2,\*</sup>

1. Frontier Science Center for Rare Isotopes, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. School of Nuclear Science and Technology, Institute of Radiochemistry and Nuclear Environment, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:**  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  ( $T_{1/2} = 6.01 \text{ h}$ ) is the decay daughter of  $^{99}\text{Mo}$ , which is one of the most widely used radionuclides in clinical diagnosis of nuclear medicine. However,  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  obtained by the existing production methods requires chemical purification and separation steps, and the operation is complicated. Therefore, it is of great practical significance to study the separation behavior of Mo(VI)/Tc(VII). TK202 resin was developed by Triskem company for the efficient separation of Mo(VI)/Tc(VII). The skeleton of TK202 resin is polystyrene, and the extraction functional group is polyethylene glycol, which shows excellent separation effect on Mo(VI)/Tc(VII), but there is no relevant report to systematically investigate the separation behavior of Mo(VI)/Tc(VII) onto TK202 resin. In this work, the separation of Mo(VI)/Tc(VII) by TK202

收稿日期: 2024-05-24; 修订日期: 2024-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22106059)

\* 通信联系人: 杨军强

resin was overall studied by batch experiments, the effects of different factors, including alkali concentration, equilibrium time, interfering ions and high-temperature roasting, on the adsorption of Tc(VII) (Re(VII) as an analog) by TK202 resin were investigated. The working capacity of Re(VII) onto TK202 resin and the dynamic separation of Mo(VI) and Re(VII) were explored by column experiments, and the adsorption mechanism was explored and analyzed through different characterization techniques. The results show that the adsorption effect of TK202 resin on Re(VII) is the best, and the  $K_d$  is 118 mL/g when the concentration of NaOH is 7 mol/L. The adsorption kinetics conform to the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm conform to the Freundlich model. In 7 mol/L NaOH solution,  $\text{MoO}_4^{2-}$  is not captured by TK202 resin, and its presence can promote the adsorption of Re(VII) on the resin. After calcination at high temperature, the adsorption ratio of Re(VII) on TK202 resin gradually decreases. When the calcination temperature exceeds 200 °C, the structure of the resin is decomposed, and its adsorption capacity for Re(VII) is further reduced. In addition, the results of reuse performance show that the adsorption ratio of Re(VII) on TK202 resin decreases significantly after 5 adsorption-desorption cycles, which may be due to the destruction of resin structure during desorption process. Dynamic column experiments show that the adsorption capacity of TK202 resin for Re(VII) is 7.89 mg/g, and the separation efficiency of Mo(VI)/Tc(VII) and the recovery of Re(VII) are near to 100%. According to the experimental and characterization results, the adsorption mechanism of Re(VII) by TK202 resin is that the salt solution and polyethylene glycol(PEG) form a dual aqueous phase system, which is related to the hydrated Gibbs free energy of the anion in the salt solution, and the hydrated Gibbs free energy moves to the salt-rich phase and the small one moves to the PEG phase. In summary, this work explores the Mo(VI)/Tc(VII) separation behavior in detail, which provides a certain experimental basis for the practical application of TK202 resin in Mo(VI)/Tc(VII) separation.

**Key words:** TK202 resin; adsorption; column separation; Mo(VI)/Tc(VII) separation

$^{99}\text{Tc}^m$  ( $T_{1/2}=6.02$  h)是核医学中最常用的放射性核素之一,现如今临床上80%以上的放射性药物均由 $^{99}\text{Tc}^m$ 制备<sup>[1-2]</sup>。 $^{99}\text{Tc}^m$ 主要来源是其母体 $^{99}\text{Mo}$ 的 $\beta$ -衰变,经 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}^m$ 发生器产生。在发生器中,无载体的 $^{99}\text{Mo}$ 会被吸附在氧化铝色谱柱当中,采用生理盐水就可以将子体从色谱柱洗脱下来,从而实现 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}^m$ 的分离<sup>[3]</sup>,这种方法使用的母体 $^{99}\text{Mo}$ 是由 $^{235}\text{U}$ 在反应堆中经过中子轰击发生裂变获得<sup>[4]</sup>。但是这些 $^{99}\text{Mo}$ 由世界上少数的几个反应堆提供,且这些反应堆大多面临停堆检修、退役等问题, $^{99}\text{Mo}$ 面临着供应严重不足的问题,因此研究人员在寻找新的 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}^m$ 获取方式。

近年来,一些获得 $^{99}\text{Mo}$ 的先进技术被广泛研究,如基于热中子俘获法通过 $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 反应、基于 $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ 的反应,也有直接基于加速器利用 $^{100}\text{Mo}$ 直接获取 $^{99}\text{Tc}^m$ 的技术<sup>[5]</sup>。然而,在生产 $^{99}\text{Tc}^m$ 时,由于获得的 $^{99}\text{Mo}$ 含有大量的同位素载体Mo,传统的氧化铝色谱分离得到的 $^{99}\text{Tc}^m$ 浓度过低,无法满足制备放射性药物的需求<sup>[6]</sup>。因

此需要一种可以高效、安全分离 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}^m$ 的方法。关于Mo(VI)和Tc(VII)的分离方法主要有萃取法、电化学法、色层法等。萃取法利用溶质在两不互溶的溶剂中溶解度不同,从而实现溶质的分离,其大致分为萃取、洗涤和反萃三步。史克亮课题组<sup>[7]</sup>合成了一种新型萃取配体BisDBDGA-DB18C6,该配体可在45 s内从钼溶液中超快选择性地萃取 $^{99}\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ ,并具有高选择性(分离因子 $\text{SF}_{\text{Re/Mo}}=9.92 \times 10^4$ ,  $\text{SF}_{\text{Tc/Mo}}=1.6 \times 10^5$ )。在HCl介质中形成的质子化物种[BisDBDGA-DB18C6] $\text{H}^+$ 和 $\text{ReO}_4^-$ 与配体的强分子间相互作用是萃取 $\text{ReO}_4^-$  ( $\text{TcO}_4^-$ )的关键机制。但是在碱性情况下,该萃取剂对于 $\text{ReO}_4^-$  ( $\text{TcO}_4^-$ )的萃取效果迅速下降。电化学法是一种通过电化学反应实现Tc分离的方法,其通过电极反应将 $\text{TcO}_4^-$ 还原为 $\text{Tc}^{4+}$ ,然后通过电化学沉积或者吸附将 $\text{Tc}^{4+}$ 沉积到电极上,从而实现Tc的分离回收,但是此方法成本过高,不利于实际应用。色层法因其易实现自动化、稳定可靠等特点,成为现在的研究热

门。目前色谱法使用的材料有Dowex-1×8阴离子交换树脂和活性炭材料等, Dowex-1×8阴离子交换树脂可以很好地吸附Mo(VI)和Tc(VII), 但是将Tc(VII)从树脂上洗脱下来需要用到有机试剂或者高氯酸, 这会对后续的临床应用产生影响<sup>[8]</sup>; 活性炭材料是一种常见的吸附分离材料, 其也可以应用到Mo(VI)和Tc(VII)分离中, 但是活性炭材料对于Tc(VII)的饱和吸附容量只有4.32 mg/g, 且Tc(VII)的洗脱效率只有98%, 无法彻底回收<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>(VII)<sup>[9]</sup>。张蕴瀚等<sup>[10]</sup>基于活性炭纤维(ACF)改性和评价工作, 利用重新设计的全自动非裂变<sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>发生器装置, 开发三柱<sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>分离纯化工艺, 但是此类方法对<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>回收率仅有78%。此外, 赵鹏伟等<sup>[11]</sup>研究了基于紫精的阳离子型有机聚合物对Mo(VI)/Tc(VII)分离, 此类材料可以在广泛pH条件下对Mo(VI)/Tc(VII)进行分离, 但是当Mo(VI)的浓度偏高时, 材料对于Re(VII)的吸附效果会迅速下降。因此, 研究潜在新型材料对于Mo(VI)/Tc(VII)分离具有较大的现实意义。

本研究使用的TK202树脂是Triskem公司所研发的用于分离Tc(VII)的一种特效萃取树脂, 该树脂基于高分子量的聚乙二醇(PEG)基团, 以其价键负载在聚合物载体上。TK202树脂基于双相体系(ABS)萃取机理, 对于Tc(VII)有着特殊的萃取能力, 可以对Mo(VI)和Tc(VII)进行高效分离。但是对于TK202树脂系统的研究还未有相关文献报道, 所以本工作拟从批式吸附实验、动态柱实验和吸附机理系统研究TK202树脂对Mo(VI)/Tc(VII)的分离行为。鉴于Tc的强放射性, 本工作采用与Tc的物理化学性质相近的Re代替Tc进行实验。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

8900电感耦合等离子串联质谱(ICP-QQQ-MS), 美国安捷伦公司; 电子天平(精度0.000 1 g)、精密pH计, 德国Sartorius公司; 医用离心机, 中国长沙平凡仪器仪表有限公司; 傅里叶红外光谱仪, 美国NICOLET公司; IS-RRD3恒温振荡器, 中国香港CRYSTAL有限公司; PQ9000电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 德国Analytikjena公司;  $\phi 0.5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 、 $\phi 0.5\text{ cm}\times 25\text{ cm}$ 色谱柱, 美国

Bio-Rad-Loaboratories; Kratos AXIS Ultra DLD X射线光电子能谱仪(XPS), 日本京都; Apreo S扫描电子显微镜(SEM), 赛默飞公司; Milli-Q超纯水系统, 德国Merck Millipore公司。

TK202树脂, 法国Triskem公司; 高铈酸铵、Re标准溶液(1 000 mg/L)、Mo标准溶液、氢氧化钠, 北京百灵威科技有限公司; 硝酸, 德国默克股份有限公司; 钼酸铵, 麦克林有限公司。

### 1.2 静态吸附/解吸实验

准确称取一定质量的TK202树脂于试管中, 加入适当体积、浓度的Re(VII)溶液; 在摇床中恒温25℃振荡4 h, 达到吸附平衡之后, 吸取上清液并用滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ )过滤; 取一定量的滤液用 $w=3\%$  HNO<sub>3</sub>溶液进行稀释, 并用ICP-QQQ-MS测量。

本实验探究碱浓度( $c(\text{NaOH})=0.001\sim 9\text{ mol/L}$ )、接触时间(0.25~240 min)、Re(VII)初始浓度(0.5~1 000 mg/L)、Mo(VI)选择性、辐照剂量(100~300 kGy)、高温处理(50~250℃)对TK202树脂吸附Re(VII)的影响。进行重复利用实验时, 使用超纯水作为解吸剂, 解吸时间为3 h。解吸结束后, 固液分离取固定体积溶液用 $w=3\%$  HNO<sub>3</sub>稀释后, 使用ICP-QQQ-MS测量。重复上述步骤5次, 获取材料重复利用性能结果。

相关参数计算公式如下:

$$q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

式中:  $\rho_0$ 、 $\rho_e$ 表示Re(VII)在液相中的初始及平衡质量浓度, mg/L;  $q_e$ 表示Re(VII)在固相中的平衡吸附容量, mg/g;  $V$ 表示液相体积, mL;  $m$ 表示TK202的质量, mg;  $R$ 为吸附率, %;  $K_d$ 表示吸附分配系数, mL/g。

准一级动力学模型的数学表达式为<sup>[12]</sup>:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

准二级动力学模型的数学表达式为<sup>[13]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

其中:  $q_t$ 为Re(VII)在时间 $t$ 时在TK202树脂表面的吸附量, mg/g;  $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h}))$ 为条件速率常数。

Langmuir 吸附等温线模型的数学表达式为<sup>[14]</sup>:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L} \quad (6)$$

Freundlich 吸附等温线模型的数学表达式为<sup>[15]</sup>:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (7)$$

式中:  $q_{\max}$  为最大吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数;  $n$  和  $K_F$  为 Freundlich 经验常数。

### 1.3 样品表征

采用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱对 TK202 吸附 Re(VII) 前后的样品表征, 探究 TK202 树脂吸附 Re(VII) 的机理。采用热重分析与傅里叶红外光谱探究 TK202 树脂在不同极端环境处理后的结构变化。

### 1.4 动态柱实验

#### 1) 穿透曲线

称取一定量的 TK202 树脂, 采用干法上柱, 将 TK202 树脂加入到色谱柱当中, 并以 7 mol/L NaOH 溶液进行淋洗, 直至全部 TK202 树脂沉入色谱柱底部且无气泡, 调节流速为 0.2 mL/min, 以 100  $\mu$ g/L Re(VII) 溶液进行上柱, 以 2 mL 为单位接取流出液, 测量全部流出液中的 Re(VII) 浓度, 并绘制时间  $t$ - $\rho$  曲线, 并通过 Thomas 模型对其进行拟合, 得出 TK202 树脂的工作容量<sup>[16-17]</sup>。Thomas 理论模型的数学表达式为:

$$\rho = \frac{\rho_0}{e^{\frac{K_{Th}q_{\max}m}{Q} - K_{Th}\rho_0t} + 1} \quad (8)$$

式中:  $K_{Th}$  为速率常数, mL/( $\mu$ g $\cdot$ min);  $Q$  为上柱液流速, mL/min;  $m$  为所用树脂的质量, mg。

#### 2) 洗脱曲线

称取一定量的 TK202 树脂, 采用干法上柱, 将 TK202 树脂填充到色谱柱当中, 并以 7 mol/L NaOH 溶液进行淋洗, 直至全部 TK202 树脂沉入色谱柱底部且无气泡, 以 100  $\mu$ g/L Re(VII)、2 mg/L Mo(VI) 和 7 mol/L NaOH 的混合溶液进行上柱, 用 7 mol/L NaOH 溶液进行淋洗, 用超纯水对 Re(VII) 进行洗脱, 并接取流出液, 使用 ICP-OES 测量流出液中的 Mo(VI), 采用 ICP-QQQ-MS 测量 Re(VII) 的浓度, 并计算 Mo(VI) 和 Re(VII) 的回收率与分离效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态吸附实验

#### 2.1.1 碱浓度的影响 不同浓度 NaOH 对 TK202

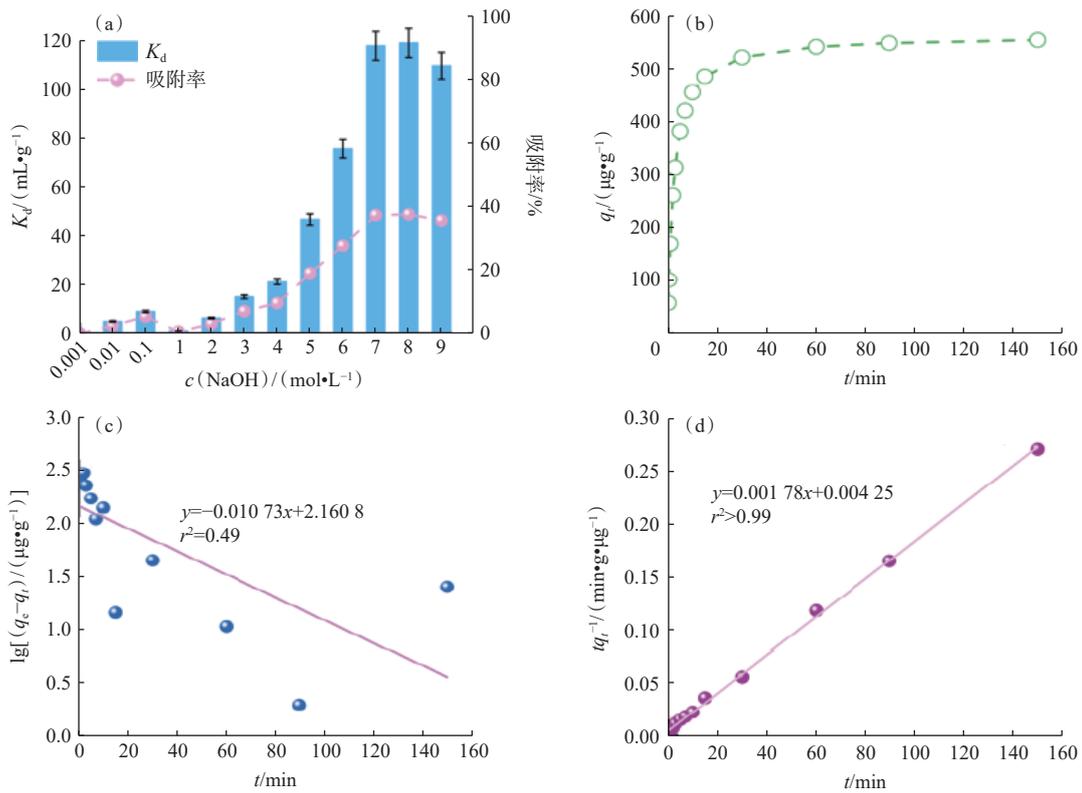
吸附 Re(VII) 的影响示于图 1(a)。如图 1(a) 所示, TK202 树脂对 Re(VII) 的吸附能力受 NaOH 浓度的影响较大, 随着 NaOH 浓度增大, TK202 树脂对于 Re(VII) 的吸附能力整体增强, 在 NaOH 浓度大于 5 mol/L 的情况下其  $K_d$  值急剧增大, 在碱浓度为 7~9 mol/L 时其  $K_d$  几乎不变且有下降的趋势, 表明较高浓度的 NaOH 增大了水相盐浓度, 导致 Re(VII) 更容易被吸附到树脂上。综合考虑, 后续实验在 7 mol/L NaOH 浓度下进行。

**2.1.2 接触时间影响** TK202 树脂吸附 Re(VII) 的动力学平衡曲线示于图 1(b)。如图 1(b) 所示, 可以看出该反应过程较快, 在 7 mol/L NaOH 条件下, 40 min 时就可以达到吸附平衡。进一步对其进行动力学模型拟合, 结果示于图 1(c、d), 可以发现 TK202 树脂吸附 Re(VII) 拟合的准二级动力学模型的相关系数  $r^2 > 0.99$ , 远大于准一级动力学模型 ( $r^2 = 0.49$ ) 的, 因此准二级动力学模型可以更好地描述 TK202 树脂吸附 Re(VII) 的行为, 说明其吸附行为属于化学吸附。相关参数列于表 1。

**2.1.3 吸附等温线** 图 2 为 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线。由图 2 可以看出, 相比于 Langmuir 等温线模型, Freundlich 等温线模型与实验结果符合度更高, 所以 Freundlich 等温线模型可以更好地描述 TK202 树脂吸附 Re(VII) 的行为, 说明 TK202 树脂对于 Re(VII) 之间相互作用是非均相的, Freundlich 模型拟合参数列于表 2。

**2.1.4 Mo(VI)/Re(VII) 选择性吸附探究** 图 3 为不同 Mo(VI)/Re(VII) 浓度比例条件下 TK202 树脂对于 Re(VII) 的吸附。如图 3 所示, 在 Mo(VI)/Re(VII) 共存的混合条件下, Mo(VI) 的存在对于 TK202 树脂吸附 Re(VII) 的效果并无明显影响, 同时采用 ICP-OES 测量溶液中 Mo(VI) 的含量, 发现 TK202 树脂在 7 mol/L NaOH 溶液中几乎不吸附 Mo(VI), 与现有的大部分商业树脂相比, TK202 树脂可以完全实现 Mo(VI)/Re(VII) 分离。

**2.1.5 重复利用性** 材料的重复利用性是衡量材料实际应用能力的一个重要指标, 以吸附-解吸作为一组循环进一步评价材料的重复利用性能, 实验结果示于图 4(a)。使用 100  $\mu$ g/L Re(VII) 和 7 mol/L NaOH 混合溶液进行吸附, 用超纯 H<sub>2</sub>O 进行解吸。经过 3 次循环后, TK202 树脂仍然表现出较高的  $K_d$ 。经过 5 次循环以后, TK202 树脂对于 Re(VII) 的吸附明显下降, 吸附率已经不到



(a):  $m/V = 5 \text{ g/L}$ ,  $\rho_0(\text{Re}) = 200 \text{ μg/L}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$ ; (b):  $m/V = 5 \text{ g/L}$ ,  $\rho_0(\text{Re}) = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 7 \text{ mol/L}$

图1 不同浓度 NaOH 对 TK202 吸附 Re(VII)的影响(a)、动力学平衡曲线(b)、准一级(c)以及准二级动力学拟合曲线(d)

Fig. 1 Effect of different NaOH concentration on TK202 adsorption Re(VII)(a), kinetic equilibrium curve(b), quasi-primary(c) and quasi-secondary kinetic curve(d)

表1 准一级与准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters for quasi-primary and quasi-second kinetic models

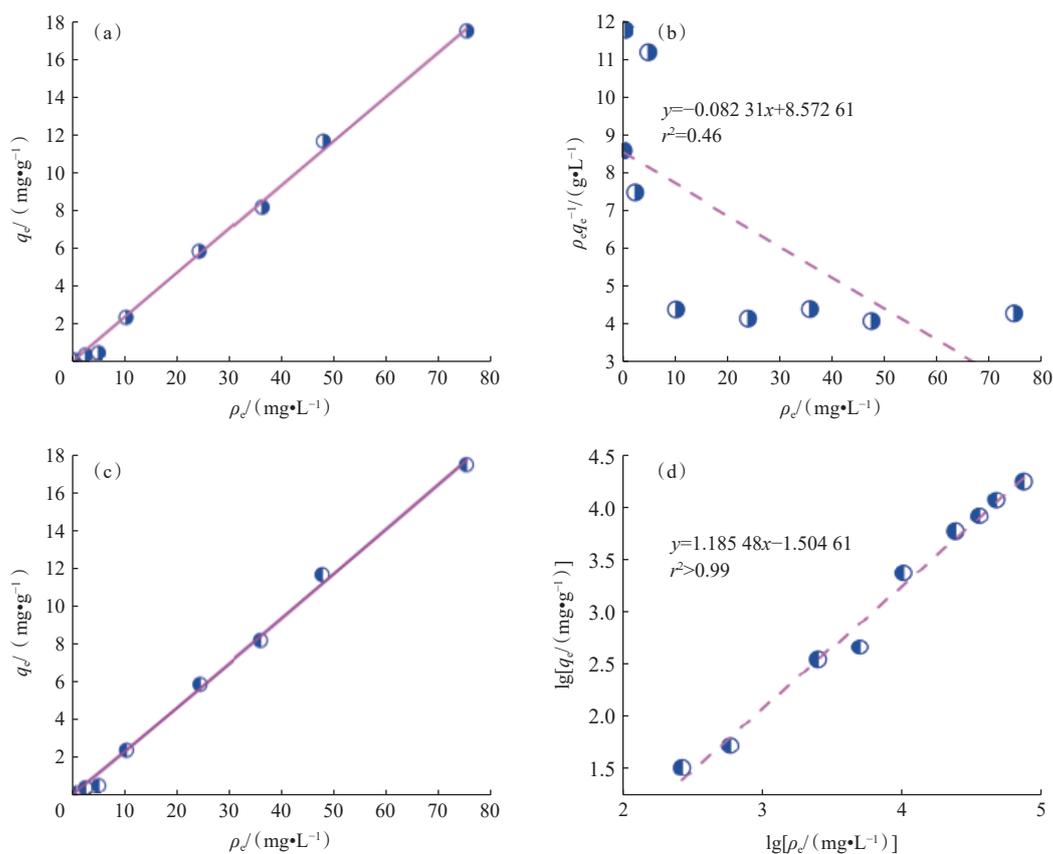
准一级动力学			准二级动力学		
$q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/\text{min}^{-1}$	$r^2$	$q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$r^2$
144.81	$2.47 \times 10^{-2}$	0.49	559.28	$1.36 \times 10^{-8}$	>0.99

10%,由树脂吸附 Re(VII)后的红外谱图(图 5(a))可以看出,多次吸附后 C—O—C 峰明显减弱,可以推断 TK202 树脂经过多次吸附-解吸循环,其有效吸附结构发生变化,导致吸附效果下降。

**2.1.6 辐照稳定性** 为探究 TK202 树脂的 β 射线辐照稳定性,采用电子加速器作为放射源对 TK202 树脂进行照射,剂量率为 14 kGy/s,结果示于图 4(b)。由图 4(b)可以看出,TK202 树脂经过 100、200、300 kGy 剂量辐照以后,其对于 Re(VII)的吸附效果并无明显的变化,由此可知 TK202 树脂耐辐照性能优异,可以应用到<sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>发生器的放射性环境当中。

**2.1.7 热稳定性** 将 TK202 树脂经过不同温度焙

烧后进行吸附实验,结果示于图 4(d)。如图 4(d)所示,可以发现温度增高的同时吸附率逐渐降低,在经过 200 °C 和 250 °C 焙烧以后 TK202 树脂对于 Re(VII)的吸附率已经接近 0。TK202 树脂的热重曲线示于图 4(e)。如图 4(e)可知:260 °C 树脂质量损失较少,约为 1.8%,260~460 °C 之间树脂全部分解。TK202 树脂经过不同温度焙烧过后的红外谱图示于图 4(f)。如图 4(f)可知:2921 cm<sup>-1</sup>与 2859 cm<sup>-1</sup>处的峰为—CH—的伸缩振动峰,1450 cm<sup>-1</sup>处的峰为—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动峰,1098 cm<sup>-1</sup>处的峰为—C—O—C—伸缩振动峰,可以发现此时—OH 峰与—CH—以及—C—O—C—的峰在逐渐减弱,结合热重曲线以及静态吸附实



$m/V=5\text{ g/L}, t=3\text{ h}, \theta=25\text{ }^\circ\text{C}, c(\text{NaOH})=7\text{ mol/L}$

图2 Langmuir模型非线性(a)与线性拟合(b)曲线, Freundlich模型非线性(c)与线性拟合(d)曲线

Fig. 2 Nonlinear(a) and linear(b) fitting curves of Langmuir model, nonlinear(c) and linear(d) fitting curves of the Freundlich model

表2 Langmuir和Freundlich模型拟合参数

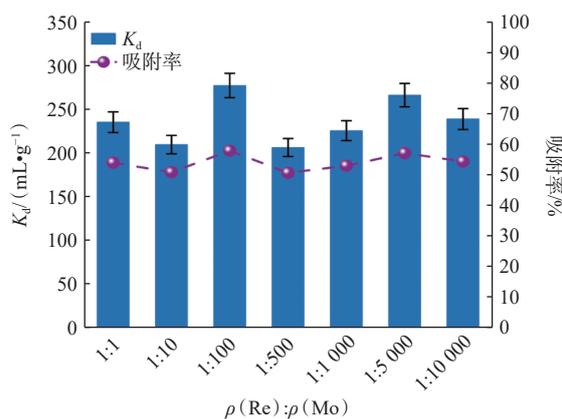
Table 2 Langmuir and Freundlich model fitting parameters

Langmuir模型			Freundlich模型		
$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L$	$r^2$	$K_F$	$n$	$r^2$
-12.14	$-9.6\times 10^{-6}$	0.46	$3.12\times 10^{-2}$	0.84	>0.99

验可以推断是由于温度低于260℃时聚乙二醇损失所致。此外,经过焙烧以后 $3440\text{ cm}^{-1}$ 处的—OH的伸缩振动峰增强,原因为聚乙二醇超过该温度以后部分醚键断裂会生成羟基<sup>[18]</sup>,从而导致吸附效果明显下降。

## 2.2 吸附机理探究

**2.2.1 傅里叶红外光谱(FTIR)** FTIR可以对材料的特征官能团进行分析以确定材料微观结构的变化。本实验中的红外表征均采用KBr压片法进行制样测定,测定范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。吸附Re(VII)前后的傅里叶红外光谱图示于图5(a)。如图5(a)所示, $880\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为Re—O的特征峰,—C—O—C—的强度明显减



$m/V=5\text{ g/L}, \rho_0(\text{Re})=200\text{ }\mu\text{g/L}, t=3\text{ h}, \theta=25\text{ }^\circ\text{C}, c(\text{NaOH})=7\text{ mol/L}$

图3 不同Mo(VI)/Re(VII)浓度比例条件下TK202树脂对于Re(VII)的吸附

Fig. 3 Adsorption of Re(VII) by TK202 resin under different concentration ratios of Mo(VI)/Re(VII)

弱,所以可以证明Re(VII)被吸附到了TK202树脂上面<sup>[19]</sup>。

**2.2.2 扫描电镜(SEM)分析** 为了探究TK202

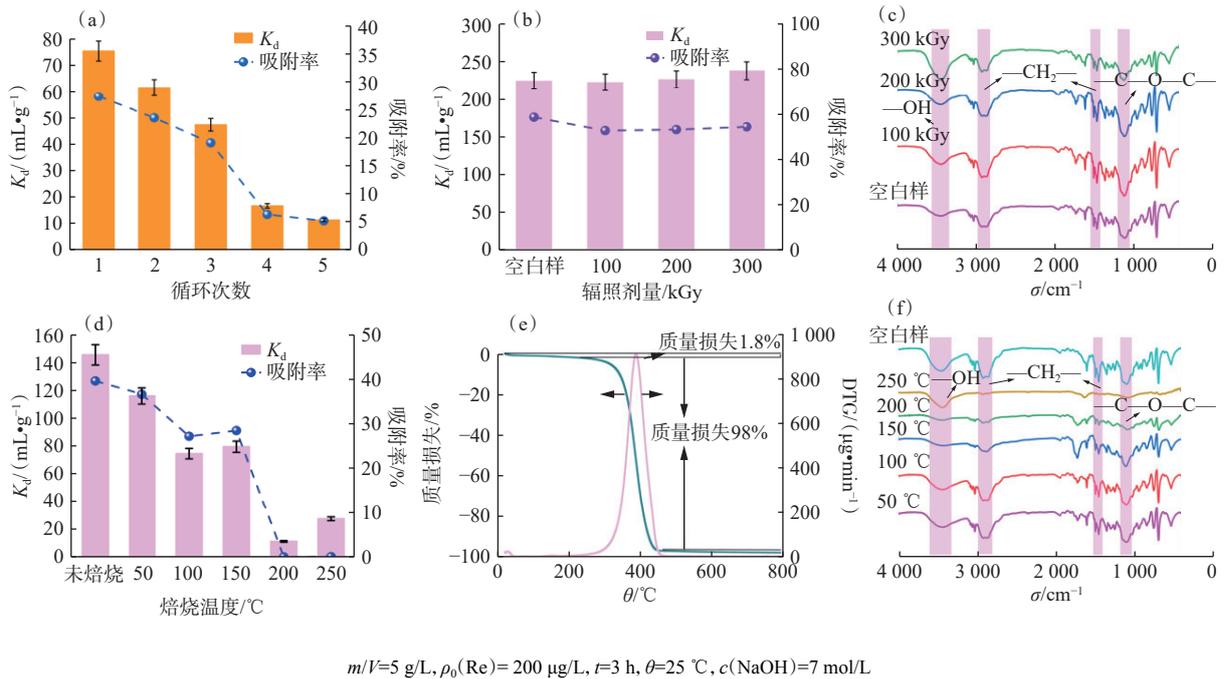


图4 TK202树脂的重复利用性(a)、辐照稳定性(b)、经过不同剂量辐照后的红外谱图(c)、热稳定性(d)、热重曲线(e)以及经过高温焙烧的红外谱图(f)

Fig. 4 Reusability(a), irradiation stability(b), infrared spectra after irradiation at different doses(c), thermal stability(d), thermogravimetric curve(e), and infrared spectra after high temperature roasting(f) of TK202 resin

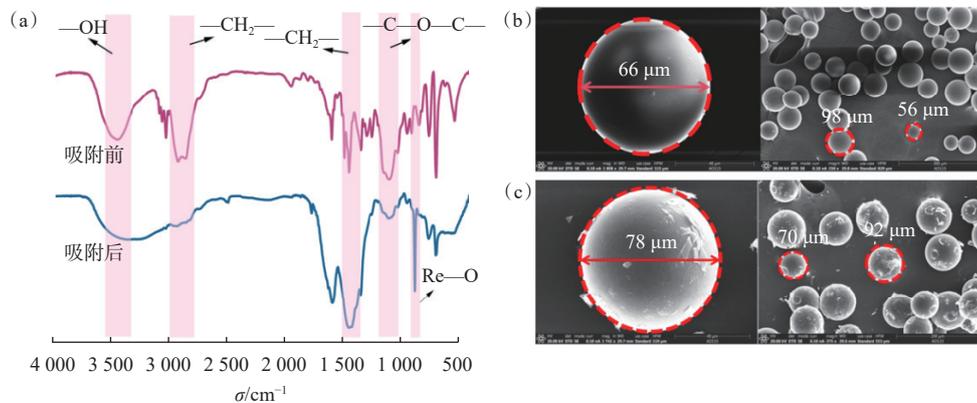


图5 TK202树脂吸附Re(VII)前后的红外谱图(a)以及TK202树脂吸附Re(VII)前(b)、后(c)的电镜图  
Fig. 5 Infrared spectrum(a) of TK202 resin before and after adsorption of Re(VII); electron microscopy image of TK202 resin before(b) and after(c) adsorption of Re(VII)

树脂的微观形貌, 对于吸附 Re(VII) 前后的树脂进行了扫描电镜(SEM)分析(图5(b)), 发现TK202树脂吸附前是完整的球形, 且表面光滑, 粒径约为66 μm。同时可以发现树脂的最小直径约为56 μm, 最大直径约为98 μm, 粒径分布较为均匀。由图5(c)可以看出, 吸附Re(VII)后TK202树脂微观形状基本没有变化, 粒径也均处于56~98 μm之间, 与吸附前保持一致。但是, 吸附后的树脂小球与吸附之前的树脂小球相比, 表面明显变得

粗糙不平, 进一步证明了树脂表面以作用力吸附了Re(VII)。

**2.2.3 X射线光电子能谱(XPS)分析** 对TK202树脂吸附Re(VII)前后进行了XPS分析, 采用单色Al-Kα X射线源(1486.6 eV)的XPS研究了材料表面元素组成和化学状态, 工作条件为15 kV和20 mA, 结果示于图6。Re 4f、O 1s精细谱采用C 1s(284.8 eV)进行校准。由图6(a)可以看出, 在TK202树脂吸附Re(VII)后, 新出现了Na 1s、Na

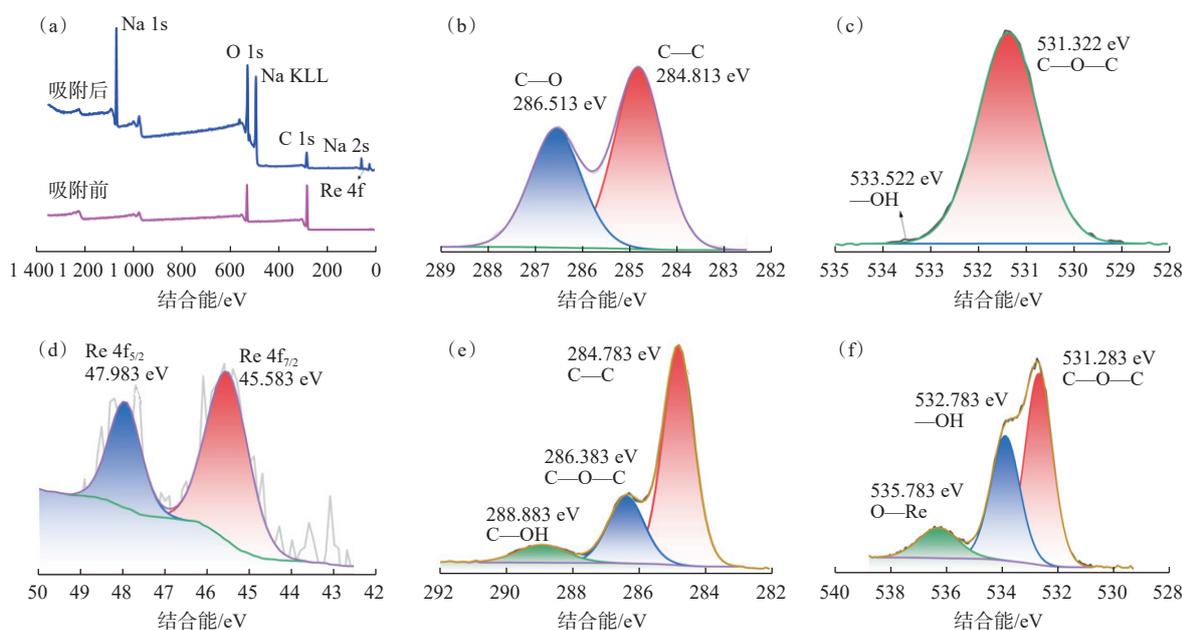


图6 TK202树脂吸附Re(VII)前后的XPS全谱(a), TK202树脂吸附Re(VII)之前的C 1s(b)、O 1s(c) XPS谱图, Re(VII) 4f谱图(d), 以及TK202树脂吸附Re(VII)后的C 1s(e)、O 1s(f) XPS谱图

Fig. 6 XPS spectrum(a) before and after adsorption of Re(VII) by TK202 resin; and C 1s(b) and O 1s(c) XPS spectra before adsorption of Re(VII) by TK202 resin; Re(VII) 4f spectra(d), and C 1s(e) and O 1s(f) XPS spectra after adsorption of Re(VII) by TK202 resin

KLL和Na 2s峰, 因为吸附Re(VII)条件为7 mol/L NaOH溶液, 会有一部分Na<sup>+</sup>的残留。Re 4f峰分裂为两个子能量峰, 位于47.983 eV和45.583 eV处, 分别对应Re 4f<sub>5/2</sub>和Re 4f<sub>7/2</sub>, 可以证明Re(VII)成功地被吸附到了TK202树脂中。图6(b)、(c)、(e)、(f)为吸附Re(VII)前后C 1s、O 1s的精细谱图。在C 1s精细谱中C—C、C—O—C的结合能均未发现明显变化, 出现C—OH是因为在吸附Re(VII)后, 树脂中键合了一部分水分子, 因此会出现C—OH的峰。从O 1s的精细谱中可以看出, —OH的结合能从533.522 eV降低到532.783 eV, 因为TK202树脂吸附Re(VII)的条件为7 mol/L NaOH, 吸附后存在大量的OH<sup>-</sup>, 所以O周围的电子云密度变大, 结合能减小。C—O—C的结合能几乎没变, 处于531.3 eV附近, 说明醚键周围的电子云密度未发生变化, 表明聚乙二醇吸附Re(VII)的位点距离醚键比较远。同时吸附后, 出现了O—Re键, 可以进一步说明, Re(VII)被成功吸附到了TK202树脂当中<sup>[13]</sup>。

**2.2.4 机理分析** 双水相(ABS)是指某些高聚物之间或高聚物与无机盐之间在水中以适当的浓度溶解会形成互不相溶的双水相系统<sup>[20]</sup>。与水作用较强的水结构盐阴离子(即具有较大的吉布斯

水结合能 $\Delta G_{\text{hyd}}$ )如OH<sup>-</sup>( $\Delta G_{\text{hyd}}=-439$  kJ/mol)都会将聚乙二醇(PEG)盐析形成两相体系<sup>[21]</sup>。具有较大的水合吉布斯自由能( $\Delta G_{\text{hyd}}$ )的盐溶液中的阴离子会盐析PEG, 并且阴离子会分配到下层富盐相, 而疏水性离子TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>( $\Delta G_{\text{hyd}}=-251$  kJ/mol)会分配到上层富含PEG的相中。每个阴离子对特定相的偏好性随着PEG或成相盐浓度的增加而增加。在相同质量的PEG存在时, 阴离子的 $\Delta G_{\text{hyd}}$ 越负, 盐析一定量PEG所需的盐越少<sup>[20]</sup>。在本实验中OH<sup>-</sup>( $\Delta G_{\text{hyd}}=-439$  kJ/mol)与PEG形成双水相体系(图7), 因为ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>( $\Delta G_{\text{hyd}}=-234$  kJ/mol)的水合吉布斯自由能要小于OH<sup>-</sup>, 因此Re(VII)会被分配到上层的PEG相当中, 而OH<sup>-</sup>依然会保留到下层的富盐相当中, 在加入Mo(VI)后, 其水合吉布斯

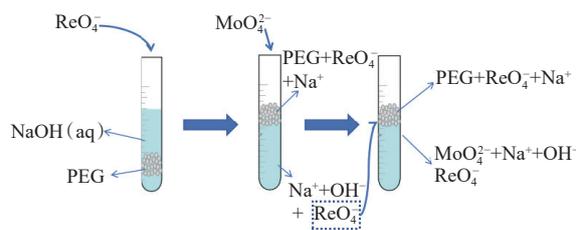


图7 TK202树脂吸附Re(VII)机理

Fig. 7 Mechanism of Re(VII) adsorption by TK202 resin

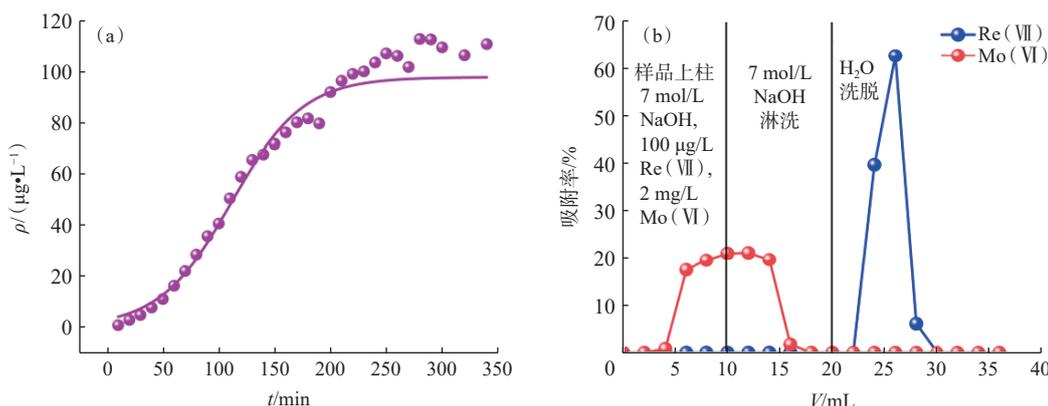
自由能比 OH<sup>-</sup>的更大<sup>[21]</sup>, 会促进 ABS 体系的形成, 使整体的水合吉布斯自由能变大, 因此使得 Re(VII)被 PEG 萃取到上层当中, Mo(VI)被留在水相当中, 从而实现 Mo(VI)/Re(VII)的分离。

### 2.3 动态柱实验

**2.3.1 穿透曲线** 采用  $\phi 0.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  色谱柱进行柱穿透曲线实验, 装柱高度为 1.8 cm, 结果示于图 8(a)。由图 8(a)可以看出, 当上柱时间到 220 min 时, 吸附量已经达到饱和。通过对数据进行 Thomas 模型拟合得到速率常数、吸附容量及其他参数列于表 3。由表 3 可知, 拟合的相关系数为 0.97, 穿透曲线较为符合 Thomas 模型, 表明内部扩散和外部扩散均不是该吸附过程的限速步骤。模拟所得最大吸附容量为 7.89 mg/g, 表明树脂对 Re(VII)的吸附能力较大。

**2.3.2 洗脱曲线** 为了探究 TK202 树脂对于

Mo(VI)和 Re(VII)的动态柱实验分离情况, 使用  $\phi 0.5\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  的色谱柱, 称取 1.023 7 g TK202 树脂进行干法装柱, 柱高为 7.3 cm, 使用 7 mol/L NaOH、100  $\mu\text{g/L}$  Re(VII)与 2 mg/L Mo(VI)的混合溶液上柱, 用 7 mol/L NaOH 对 Mo(VI)进行淋洗洗脱, 结果示于图 8(b)。如图 8(b)所示, 上柱过程发现 Mo(VI)并不会完全被吸附, 负载到柱子上的部分 Mo(VI)只需要 8 mL 7 mol/L NaOH 溶液进行淋洗可完全洗脱回收, 回收率为 100.6%。Re(VII)在上柱时没有发现明显损失, 洗脱 Mo(VI)时 Re(VII)也不会被洗脱下来。在采用 H<sub>2</sub>O 对 Re(VII)进行洗脱时, 可以迅速地将 Re(VII)洗脱下来, 洗脱液仅仅需要 10 mL, 且回收率大于 99%, 淋洗-洗脱曲线进一步表明使用 TK202 树脂可将 Mo(VI)和 Re(VII)完全分离, 且能获得极高的回收率。



(a):  $\phi 0.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  色谱柱, 装柱高度为 1.8 cm; (b):  $\phi 0.5\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  色谱柱, 1.023 7 g TK202 树脂, 柱高为 7.3 cm

图 8 TK202 树脂穿透曲线(a)及洗脱曲线(b)

Fig. 8 Penetration curve(a) and elution curves(b) of TK202 resin

表 3 Thomas 模型相关参数

Table 3 Parameters of Thomas model

理论模型	模型公式	相关参数				
		$\rho_0/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_{Th}/(\text{mL}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$r^2$	$Q/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$
Thomas	$\rho = \frac{\rho_0}{e^{\frac{K_{Th}q_{max}m}{Q} - K_{Th}\rho_0 t} + 1}$	97.73	$3.18 \times 10^{-4}$	7.89	0.97	0.2

### 3 结论

系统探究了 TK202 树脂对 Re(VII)的分离行为及机理, 得出以下主要结论。

(1) TK202 树脂可以在高浓度碱溶液中实现 Re(VII)的高效分离, 吸附 Re(VII)的动力学较快,

40 min 就可以达到吸附平衡且符合准二级动力学模型。吸附符合 Freundlich 等温线模型, Re(VII)与 TK202 树脂之间的作用是多层不均一的。TK202 树脂具有较好的重复利用性、热稳定性和辐照稳定性。

(2) 在动态柱实验当中, 以 Thomas 模型对穿

透曲线进行拟合,得出其最大吸附容量为 7.89 mg/g。在进行 Mo(VI) 和 Re(VII) 分离时,可以发现 TK202 树脂可以将 Mo(VI) 和 Re(VII) 完全分离且回收率较高。

(3) TK202 树脂分离 Re(VII) 的机理为双水相萃取(ABS),即树脂上的萃取官能团 PEG 与高浓度碱溶液形成 ABS 体系,其中水合吉布斯自由能比较大的 OH<sup>-</sup> 保留在富盐相当中,而水合吉布斯自由能比较小的 Re(VII) 则被分配至上层 PEG 当中,实现了 Re(VII) 的高效分离。

#### 参考文献:

- [1] Hasan S, Prelas M A. Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator systems using (n,  $\gamma$ ) <sup>99</sup>Mo: a review[J]. *SN Appl Sci*, 2020, 2(11): 1782.
- [2] 张毅,徐西安,张培升.低温低压试验回路辐照钼铈同位素安全研究[J].*原子能科学技术*,2021,55(增刊1):92-97.
- [3] 陈捷,傅梦韬,姚运友,等.医用同位素<sup>99</sup>Mo 吸附分离研究进展[J].*同位素*,2024,37(2):173-184.
- [4] 黄文博,梁积新,吴宇轩,等.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 色层法从低浓铀靶件中分离<sup>99</sup>Mo 条件研究[J].*同位素*,2021,34(1):54-60.
- [5] Wang J, Gao R, Huang Q, et al. Practicality of hierarchically macro/mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a promising sorbent in the preparation of low specific activity <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator[J]. *Appl Radiat Isot*, 2021, 178: 109986.
- [6] 吴宇轩,梁积新,罗志福.中国医用<sup>99</sup>Mo 及<sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> 发生器的发展[J].*核化学与放射化学*,2020,42(6):539-548.
- [7] Tai W, Yang J, Wu F, et al. Ultrafast and selective separation of <sup>99m</sup>Tc from molybdenum matrix using DBDGA deliberately tailored macrocyclic crown-ethers[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 444: 130437.
- [8] Chattopadhyay S, Das S S, Das M K, et al. Recovery of <sup>99m</sup>Tc from Na<sub>2</sub>[<sup>99</sup>Mo]MoO<sub>4</sub> solution obtained from reactor-produced (n,  $\gamma$ ) <sup>99</sup>Mo using a tiny Dowex-1 column in tandem with a small alumina column[J]. *Appl Radiat Isot*, 2008, 66(12): 1814-1817.
- [9] 阳国桂,胡骥.用活性炭纤维从<sup>99</sup>Mo 中提取<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>[J].*核化学与放射化学*,2018,40(2):132-138.
- [10] 张蕴瀚,宋志浩,王宁,等.基于活性炭纤维的三柱反式选择型<sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> 发生器[J].*同位素*,2021,34(2):120-126.
- [11] 赵鹏伟,丁沐,陈善勇,等.基于紫精的阳离子型有机聚合物对钼铈分离的应用研究[J].*同位素*,2021,34(6):539-548.
- [12] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study[J]. *Dyes Pigm*, 2001, 51(1): 25-40.
- [13] Li X, Li Y, Wang H, et al. 3D cationic polymeric network nanotrap for efficient collection of perchlorate anion from wastewater[J]. *Small*, 2021, 17(20): e2007994.
- [14] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136(3): 681-689.
- [15] Okeola F O, Odeunmi E O. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon[J]. *Adv Environ Biol*, 2010, 4(3): 329-335.
- [16] Feng J, Li J, Liao Y, et al. Rhenium recovery from roasting leachate of molybdenum concentrate by *N*-methylimidazole functionalized anion exchange resin[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(3): 747-760.
- [17] 姚思雨,李志萍,王淑丽,等.砂性介质中硝基苯穿透曲线的多模型对比分析[J].*工程勘察*,2020,48(11):40-46.
- [18] 张淑琴,刘建华,赵国柱.对现行多种教材有关醚键断裂讨论的补充[J].*内蒙古民族师范学院学报(自然科学版)*,1997, 12(1):110-112.
- [19] Tong J, Yang J, Li X, et al. Ultrafast and selective capture of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> from wastewater by hyper-branched quaternary ammonium group-functionalized resin[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 466: 133671.
- [20] Muruchi L, Lunario L D, Jimenez Y P. Application of central composite design to the partition of perchlorate anion in aqueous two phase system Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + PEG 4000 + H<sub>2</sub>O[J]. *J Mol Liq*, 2019, 279: 67-76.
- [21] Spear S K, Griffin S T, Huddleston J G, et al. Radiopharmaceutical and hydrometallurgical separations of perchlorate using aqueous biphasic systems and the analogous aqueous biphasic extraction chromatographic resins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(9): 3173-3180.