

参 考 文 献

- [1] Atizetmüller et al., *Mikrochim. Acta*, 1089(1964).
- [2] Atizetmüller et al., *Mikrochim. Acta*, 1101(1966).
- [3] Atizetmüller et al., *Anal. Chim. Acta*, **38**, 249(1967).
- [4] Buchtela, V. K., *Mikrochim. Acta*, 413(1957).
- [5] Buchtela, V. K., *Mikrochim. Acta*, 289(1975).
- [6] 贺先运等, 原子能科学技术, (3), 257(1934).
- [7] Bailey, R. A., NAS-NS 3106(1962).
- [8] Hohllein G. et al., *Radiochim. Acta*, **8**, 172(1967).
- [9] Alexa, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3370(1971).
- [10] Степанов, А. В. и др., *ЖХХ*, **10**, 1379(1965).

(编辑部收到日期: 1984年11月13日)

THE ELECTROMIGRATION OF ^{153,154}Eu ON CAM

HE XIANYUN CHONG PEIJI

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

ABSTRACT

The electromigration of ^{153,154}Eu was studied with CAM as the supporting material. The factors influencing the migration were investigated, including electric field intensity, concentration and pH of the electrolyte, ionic strength and temperature. The stability constant of EuR²⁺ complex and its electromobility were determined to be 1549 and 1.2x10⁻⁷cm²/s.V respectively under the following conditions: [α-HIBA]=0.4 M, μ=0.01, Voltage=1000V.

Key words Electromigration, Electromobility, Support, Cellulose acetate membrane, Complex stability constant.

阳 离 子 交 换-DTPA-AHIB 络合淋洗法分离 Am, Cm 和 Pm

魏 连 生 张 秀 福

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 阳离子交换络合淋洗, Am 和 Cm 与 Pm 的分离。

在阳离子交换淋洗色层中, α-羟基异丁酸 (AHIB) 用于分离超铀元素已达 30 年之久^[1]。然而, 用 AHIB 分离和纯化 Am 和 Cm 时, Pm 在 Am 和 Cm 之间被洗脱, 影响 Am, Cm 产品的纯度^[2]。

Елесин等^[3-6]用氨基多乙酸-AHIB 溶液分离 Am, Cm 和 Eu, Pm 时发现, 在所研

究的体系中元素的洗脱次序与用氨基多乙酸排代时相同。考虑到二乙三胺五乙酸 (DTPA) 与三价金属离子的络合稳定常数大大超过 AHIB, 而用 DTPA 排代时, Am 和 Cm 在几乎所有希土元素的前面被洗脱^[6], 故本文研究了阳离子交换-DTPA-AHIB 淋洗法对 Am、Cm 同 Pm 的分离。

一、实 验

实验装置示意图见文献[2]。

1. 树脂和色层柱 实验中采用天津化学试剂二厂生产的阳离子交换树脂 YSG-SO₃Na (20—25 μm), 交联度为 8%。色层柱为内径 2 mm, 长 450 mm 的不锈钢管, 用自然沉降法装柱。

2. 试剂 DTPA 和 AHIB 分别为北京化工厂和武汉大学九·一二化工厂产品, 化学纯。分别称重配制 DTPA 和 AHIB 的浓溶液。再取计算量体积的 DTPA 和 AHIB 浓溶液, 混合配制成指定浓度和 pH 的 DTPA-AHIB 溶液。

3. 操作步骤 预先将色层柱在实验温度下恒温 30 分钟, 并用 DTPA-AHIB 溶液转型。用微量进样器将放射性核素溶液 (~10 μl, 介质为 0.1 N HNO₃) 加到色层柱顶部, 然后用 DTPA-AHIB 溶液以一定的流速进行淋洗。流出液经过流线监测系统, 最后进入收集容器。

二、结果与讨论

预实验结果表明, 用 DTPA-AHIB 溶液淋洗时, 元素的洗脱次序为 Cm, Am, Eu, Pm。鉴于 Cm 在 Am 之前被洗脱, 而 Pm 在 Eu 之后被洗脱, 故在条件实验中, 研究了各种因素对 Am, Eu 分离的影响。

1. 络合剂浓度对淋洗 Am、Eu 的影响 由于 DTPA 与三价金属离子形成 1:1 络合物, AHIB 与三价金属离子形成 1:1、2:1 和 3:1 三种络合物。因此, 当用 DTPA-AHIB 溶液淋洗时, 自由金属离子浓度 [M] 与三价金属离子总浓度 $C_{M^{3+}}$ 和 DTPA、AHIB 浓度的关系为:

$$[M] = \frac{C_{M^{3+}}}{\beta[Y] + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + 1} \quad (1)$$

式中 β 和 β_1 、 β_2 、 β_3 分别为 DTPA(H₅Y) 和 AHIB(HL) 与三价金属离子的络合稳定常数。

分别将 Am、Cm、Eu 和 Pm 与 DTPA 和 AHIB 的络合稳定常数值代入式 (1) 可以看出, DTPA 在整个淋洗过程中起主导作用。DTPA 浓度对淋洗 Am、Eu 的影响示于表 1。可以看出, DTPA 浓度增大, 元素的洗脱峰位提前, 洗脱峰变窄, 元素的分辨率增加。

2. 淋洗液 pH 对淋洗 Am、Eu 的影响 由 DTPA 解离反应得:

$$[Y^{5-}] = C_{DTPA} / \left(\frac{[H^+]^5}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} + \frac{[H^+]^4}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} + \frac{[H^+]^3}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_5} + \frac{[H^+]}{K_5} + 1 \right) \quad (2)$$

表 1 DTPA浓度对淋洗Am、Eu的影响

树脂: YSG-SO₃Na; 柱尺寸: $\phi 2 \times 450$ mm;
淋洗剂: 0.2MAHIB; pH=3.06; 温度: 50°C;
流速: 10cm/min。

DTPA 浓度, M	洗脱峰位, min		峰宽, min		分辨率
	Am	Eu	Am	Eu	
3×10^{-4}	23.0	38.0	12.5	18.2	0.46
5×10^{-4}	22.0	33.0	8.4	16.5	0.53
7×10^{-4}	15.5	23.0	6.0	7.6	0.65
1×10^{-3}	13.0	18.5	3.6	5.0	0.75

式中 K_1, K_2, K_3, K_4 和 K_5 分别为 DTPA 的各级解离常数。可以看出, 络合剂阴离子浓度与淋洗液 pH 直接有关。实验结果表明, 由于淋洗液 pH 增大, 解离出来的阴离子浓度增多, 导致元素的洗脱峰位提前。

3. 淋洗液流速对 Am, Eu 分离的影响 淋洗液流速加快, 元素的洗脱峰位提前, 故缩短了分离时间。然而, 从图 1 可以看出, 流速加快, 使理论塔板高度变大, 导致 Am、Eu 的分离效果降低。

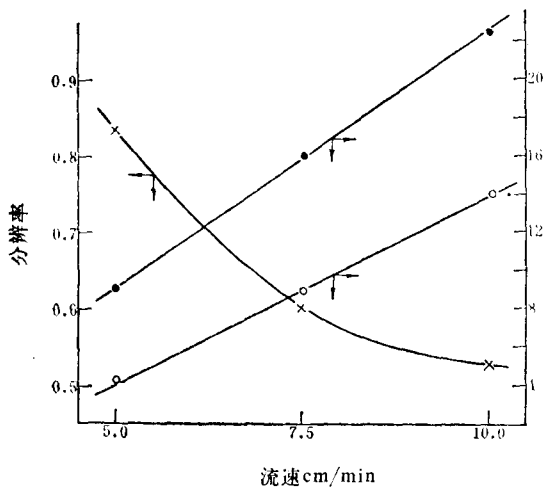


图 1 淋洗液流速对 Am, Eu 分离的影响

DTPA 浓度: 5×10^{-4} M; 其余条件同表 1。
○—Am; ●—Eu; ×—Eu/Am。

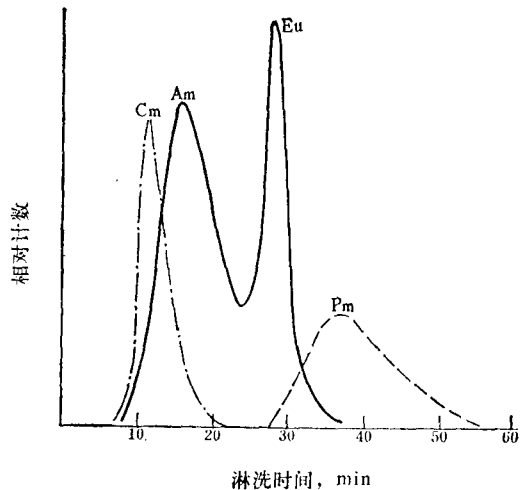


图 2 Am, Cm 与 Pm, Eu 的分离

DTPA 浓度: 1×10^{-3} M; 流速: 5 cm/min;
pH=3.00; 其余条件同表 1。

4. Am、Cm 与 Pm、Eu 的分离 在选定条件下, 对 Am、Cm 与 Pm、Eu 混合料液的分离结果示于图 2。

由图 2 可以看出, 当从 Am、Eu 淋洗曲线交叉点切割时, 在 Am、Cm 流份中含有全部 Cm 和 93.8% Am 以及 4.2% 的 Eu 和 1% 的 Pm, 从而基本上实现了超铀与稀土的相互分离。

三、结 论

1. 实验证明了 DTPA-AHIB 溶液对超铀和稀土元素的洗脱次序为 Cm, Am, Eu, Pm, 即与用 DTPA 排代时的次序相同。

2. 研究了络合剂浓度、pH 和流速对 Am、Eu 分离的影响。
3. 用阳离子交换-DTPA- α -HIB 络合淋洗法分离了 Am, Cm 和 Eu, Pm。在选定条件下, 在 Am, Cm 流份中 Pm 的含量占其总量的 1%。

参 考 文 献

- [1] Choppin, G. R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 66(1956).
- [2] 魏连生等, 原子能科学技术, (3), 257(1981).
- [3] Елесин, А. А.и др., *Радиохимия* 13(5), 775(1971).
- [4] Елесин, А. А.и др., *Радиохимия* 13(6), 902(1971).
- [5] Елесин, А. А.и др., *Радиохимия* 14(5), 731(1972).
- [6] Wheelwright, E. J. et al., BNWL-1072(1969).

(编辑部收到日期: 1984 年 4 月 21 日)

SEPARATION OF Am, Cm FROM Pm BY ELUTION CHROMATOGRAPHY WITH DTPA- α -HIB MIXTURE SOLUTION

WEI LIANSHENG ZHANG XIUFU

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

ABSTRACT

Investigation was made into the effects of different factors such as concentration of DTPA, pH value of the eluate and flow rate on the separation of Am and Cm from Eu and Pm in the DTPA- α -HIB cation exchange system.

Results show that if the following experimental conditions are used, the Am and Cm fraction before the intersection of elution curves of Am and Eu contains 100% Cm, 93.8% Am, 4.2% Eu and 1% Pm.

Chromatography column: inner diameter 2 mm, height 450mm;

Resin: YSG-SO₃Na (20-25 μ m);

Eluate: $1 \times 10^{-3} M$ DTPA- $0.2 M$ α -HIB-pH 3.00;

Flow rate: 5 cm/min;

Temperature: 50°C.

Key words Elution chromatography, Cation exchange.