

# 用纸上色层法分离放射性 铈、钷、铈和钇

沙連茂 王治惠 王凤华

(华北辐射防护研究所)

本文采用硝酸铵水溶液浸渍纸条,以丁酮-硫氰酸铵或丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵为展开剂,用下行法进行了 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 的纸上色层分离的研究。在相应的载体存在下,将试液涂于纸条,层析后的纸条用铈试剂I喷雾显色,剪下各斑点进行 $\beta$ 计数测定和铈试剂III分光光度测定。此法可用于检验稀土放射性核素的纯度;当与其他分离方法相结合时,亦可用于环境样品中稀土核素的放射化学分析。

## 一、引言

铈、钷、铈和钇均含有寿命较长的放射性核素。 $^{141}\text{Ce}$ 、 $^{143}\text{Ce}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 在 $^{235}\text{U}$ 裂变产物中的总产额为31.1%<sup>[1]</sup>。放射性铈的产额虽然不大(约0.05%),但其同位素 $^{152}\text{Eu}$ (12,2年)和 $^{154}\text{Eu}$ (16年)均为环境样品中主要中子活化产物之一<sup>[2]</sup>。由于它们的化学性质极为相似,用一般化学方法不易分离。在不少放射化学分析方法中都把它们作为一个元素(总稀土)考虑,或者仅进行其中个别核素的分析。进行稀土核素的系统分离和测定是一个比较困难的问题。

纸上色层法是一种简便、有效的分离方法。但是五十年代以来关于稀土元素纸上色层分离法的研究报道多数均未提及具体的测定和应用,且未能实现稀土元素的全分离。波卢埃克托夫(Полуэктов)等<sup>[3,4]</sup>以硝酸铵浸渍纸条,以丙酮-丁醇-乙醚-硝酸和丙酮-乙醚-硫氰酸铵为展开剂进行了部分稀土的分离和测定。我国地质冶金等部门<sup>[5,6]</sup>亦以硝酸铵浸渍纸条,采用了含有硫氰酸铵的各种有机溶剂为展开剂,其中尤以丁酮-硫氰酸铵为展开剂<sup>[6]</sup>分离15个稀土元素,效果较好。有关纸上色层法分离和测定稀土核素的工作未见报道。

本文在文献<sup>[6]</sup>的基础上探讨了用纸上色层法进行稀土核素放射化学分析的可能性。

## 二、主要试剂和仪器

1. 色层纸 将大张Whatman 1号中速色层纸或其他色层纸裁成 $7 \times 60$  cm纸条,浸入15%硝酸铵水溶液中,立即取出,晾干。

2. 放射性同位素  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ 为国产无载体放射性同位素,使用前经提纯并鉴定为放化纯。 $^{85,89}\text{Sr}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 和 $^{65}\text{Zn}$ 为国产高比度中子活化产物。

3. 闪烁液 称取0.5克PPO和0.2克POPOP,用甲苯溶解并稀释至1升。

4. 丁酮-硫氰酸铵展开剂 向 300 毫升丁酮中加入 2.5 克硫氰酸铵, 溶解后加水 4 毫升, 不断搅拌下加入 3 毫升浓硝酸。使用时取上清液。

5. 丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵展开剂 75 毫升乙酸乙酯与 225 毫升丙酮混合, 加入 2.5 克硫氰酸铵, 溶解后加水 4 毫升, 滴入 3 毫升浓盐酸, 混匀。

6. 层析筒 层析筒为直径 20 厘米, 高 120 厘米的玻璃圆筒, 上部用聚乙烯塑料桶挂吊一只直径 11 厘米的培养皿作为贮液槽。槽上部 3~4 厘米处固定一根吊色层纸的玻璃棒。层析筒用磨口玻璃盖密封。展开剂通过盖中部的分液漏斗加入。

7. 放射性测量装置 带有 MX-123 型计数管的  $\beta$  计数装置; 国产 FJ-353 双道液体闪烁计数器; 带有 FH-603 井型  $\gamma$  闪烁探头的  $\gamma$  计数器。

8. 72 型分光光度计, 2 厘米比色皿

以上试剂除注明外, 均为分析纯。稀土元素试液、铈试剂 I 显层剂试剂均与文献 [5] 同。

### 三、实验结果和讨论

#### 1. 纸色层分离的条件试验

用微量注射器移取混合稀土试液 (每毫升含 1.0 毫克光谱纯的各稀土氧化物) 20 微升涂于离纸条上端 7 厘米处, 红外灯下烘干。吸潮 10 分钟。挂于层析筒中用下行法展开。展开毕, 取出晾干 (约 5 分钟), 然后用铈试剂 I 显层剂喷雾显色。

曾试验了展开剂的组成、纸型、室温和浸渍纸条的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浓度对稀土元素  $R_f$  值的影响, 结果示于图 1, 2, 3, 4。结果表明, 在本实验条件下钇和铈的  $R_f$  值近似。展开剂 A、B 和 E 均能较好地分离稀土, 但 B、E 使各稀土的  $R_f$  值均同时增加, 重稀土容易流出

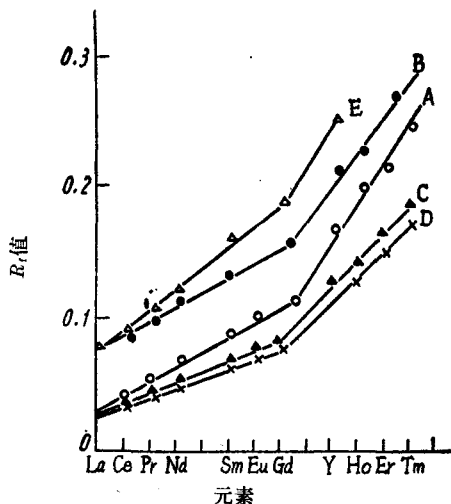


图 1 展开剂的组成对稀土元素  $R_f$  值的影响  
室温  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 层析时间 20 小时。  
A——丁酮-硫氰酸铵展开剂; B——25 毫升 A 与 1 毫升无水乙醇混合, 再与 5 毫升饱和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  萃取平衡; C——25 毫升 A 与 1 毫升甲醇混合; D——5 毫升 A 与 25 毫升饱和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液萃取平衡; E——丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵展开剂。

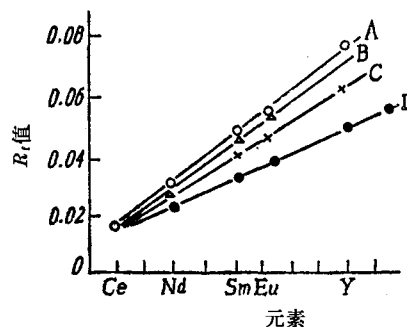


图 2 纸型对  $R_f$  值的影响  
室温  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ , 层析 43 小时。  
A——Whatman 1 号中速色层纸; B——国产中速定性滤纸 (经 HCl 处理); C——国产中速色层纸; D——国产慢速定量滤纸。

纸端，层析时要用较长的纸条，较适用于轻稀土的分离。以下试验除特别说明外，均采用丁酮-硫氰酸铵为展开剂。采用 Whatman 1 号中速色层纸和中速定性滤纸，稀土元素分离较好、较快。当浸渍纸条的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浓度大于 15% 时，各元素的  $R_f$  值均减小，对分离不利。提高温度对分离有利。当温度低于  $10^\circ\text{C}$  时，即使经 48 小时层析，轻稀土仍不能分离。但当温度超过  $30^\circ\text{C}$  时，纸上有硫析出，影响分离效果。

$R_f$  值只是为了便于进行比较而实验测得的相对值。它并不是一个常数，会随层析时间、室温和纸型等条件而改变。当采用 Whatman 1 号中速色层纸于  $18\sim 22^\circ\text{C}$  层析 15~20 小时，Y 和重稀土  $R_f$  值曲线的斜率比轻稀土大（见图 1, 4 及图 3 中  $22^\circ\text{C}$  曲线）。当降低室温或延长层析时间，各元素的  $R_f$  值减小，Y 和重稀土的  $R_f$  值曲线斜率与轻稀土的差距缩小。层析超过 40 小时，两者几乎趋于一致（见图 2）。因此在图 1, 4 中钇的  $R_f$  值实验点与轻稀土的实验点不在一直线上，而在图 2, 3 中却又在一直线上。

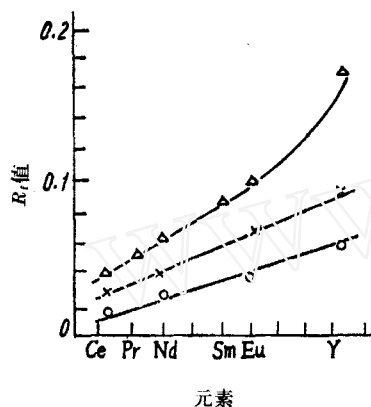


图 3 温度对  $R_f$  值的影响  
层析时间：15 小时。  
○—— $13^\circ\text{C}$ ；×—— $16^\circ\text{C}$ ；△—— $22^\circ\text{C}$ 。

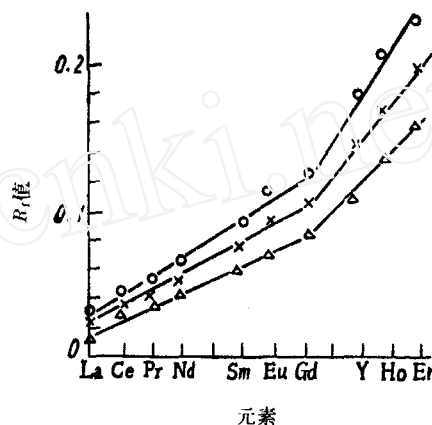


图 4 浸渍纸条的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浓度对  $R_f$  值的影响  
室温  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ，层析 20 小时。  
○——15%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ；×——20%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ；  
△——饱和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

## 2. 各种放射性核素在纸条上的分布

向玻璃测量盘中加入含有铈、钷、铈和钇的氧化物各 100 微克的  $0.2\text{N}$  硝酸溶液，分别加入各种放射性核素 ( $10^3\sim 10^4$  计数/分)。用毛细管将溶液涂于纸条。先后用少量  $0.1\text{N}$   $\text{HNO}_3$  和乙醇洗涤测量盘和毛细管一次，洗涤液涂于纸条。在室温  $21\sim 22^\circ\text{C}$  层析 20 小时，显层后剪下各斑点测量  $\beta$  或  $\gamma$  放射性，结果列于表 1 和示于图 5。结果表明， $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{152,154}\text{Eu}$  和  $^{90}\text{Y}$  相互分离是完全的，相互间的去污因数均大于  $10^3$  量级。Sr、Cs、Zr 和 Nb 均留在原点。Fe 和 Co 与硫氰酸根离子形成络合物，随展开剂流出纸端。 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{103}\text{Ru}$  和  $^{65}\text{Zn}$  对稀土核素的测定有不同程度的影响，应预先除去。 $^{90}\text{Sr}$  的影响最为严重，这是由于  $^{90}\text{Sr}$  会不断生长出  $^{90}\text{Y}$ ，并且分布在纸条不同位置的缘故。

$^{147}\text{Pm}$  不存在稳定同位素，我们用 Nd 和 Sm 作为载体和指示其位置的“间隔元素”研究了  $^{144}\text{Pm}$  在 Nd-Sm 区上的分布，结果示于表 2 和图 6。类似的试验亦在慢速定量滤纸、国产中速色层纸和中速定性滤纸上进行过。结果均表明，层析一定时间后， $^{147}\text{Pm}$  大部分分布在 Nd 斑和 Sm 斑之间的空白区，并且靠近 Nd 斑一侧。

表 1 各种核素在纸条上的分布

核 素	放射性的分布, %					
	原 点	Ce 斑	Nd-Sm 斑	Eu 斑	Y 斑	流 出
<sup>144</sup> Ce	0	100	0	0	0	0
<sup>147</sup> Pm	0	0	100	0	0	0
<sup>152,154</sup> Eu	0	0	0	100	0	0
<sup>90</sup> Y	0	0	0	0	100	0
<sup>90</sup> Sr- <sup>90</sup> Y	61	2.6	5.6	2.4	27.5	0
<sup>85,88</sup> Sr	100	0	0	0	0	0
<sup>137</sup> Cs	100	0	0	0	0	0
<sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	100	0	0	0	0	0
<sup>103</sup> Ru	13.5	0.2	0.8	0.9	0.7	~80
<sup>65</sup> Zn	1.0	0.1	0.08	0.04	0.01	~98
<sup>60</sup> Co	0	0	0	0	0	~100
<sup>59</sup> Fe	0	0	0	0	0	~100

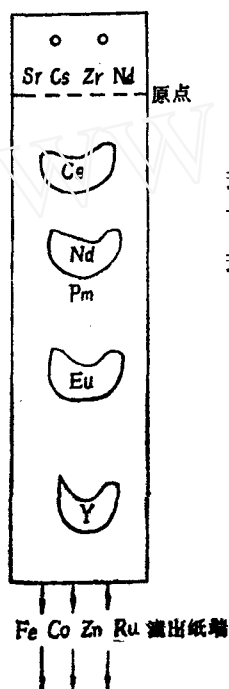


图 5 各元素分布示意图

鉴于元素的比移值和分配系数有如下关系<sup>[7]</sup>:

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha K}$$

式中  $K = C_w / C_L$  ( $C_L$  和  $C_w$  分别为物质在上层溶液和下层溶剂中的浓度)。α 为由色层纸决定的常数。根据上式可以估计两相邻核素的分离系数 β,

$$\beta = \frac{R_{f_1} / (1 - R_{f_1})}{R_{f_2} / (1 - R_{f_2})}$$

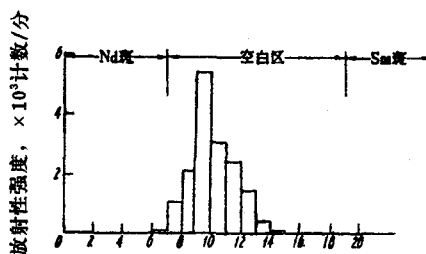


图 6 <sup>147</sup>Pm 在 Nd-Sm 斑之间不同区段的分布  
展开剂: 丁酮-硫氰酸铵, 展析 30 小时, 液体闪烁测量。

计算结果表明, 当采用丁酮-硫氰酸铵为展开剂时, Ce-Pm-Eu-Y 相邻两核素间的 β 值为 1.6~1.8; 采用丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵为展开剂时, β 值为 1.4~1.8。两者相差不多。

### 3. 用纸层法鉴定稀土放射性核素的纯度

曾用此法鉴定过实验室用的几种核素的纯度, 结果列于表 3。结果说明, 此法用于鉴

表 2 展开不同时间  $^{147}\text{Pm}$  在 Nd-Sm 区的分布  
(室温 24—25°C,  $^{147}\text{Pm}$  加入量: 7594 计数/分)

$^{147}\text{Pm}$ 分布, 展开剂 小时	丁酮-硫氰酸铵			丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵		
	Nd 斑	空白区	Sm 斑	Nd 斑	空白区	Sm 斑
5	41.6	0*	58.5	34.5	23.8	41.6
10	31.0	41.3	27.7	16.0	61.3	22.7
15	19.9	69.5	10.6	4.8	92.3	2.9
20	5.5	89.5	5.0	3.3	96.5	0.29
23				0.79	99.0	0.26
25	1.86	97.3	0.8			
30	0.63	99.4	0			

\* Nd-Sm 未完全分开, 未出现空白区。

表 3 几种核素纯度鉴定结果

核素	涂入量, 计数/分	各班点的放射性, 计数/分					$\beta$ 纯度
		原点	Ce	Nd-Sm	Eu	Y	
$^{144}\text{Ce}$	3623	175	3202	115	12	104	约38%。主要杂质为 $^{90}\text{Sr}$ , $^{147}\text{Pm}$
$^{152,154}\text{Eu}$	1618	5	0	0	1620	0	放化纯
$^{147}\text{Pm}$	15420	32	4	15425	3	0	>99%
$^{147}\text{Pm}$	7446	0	0	7435	0	0	放化纯

定稀土核素纯度是简单可行的。

#### 4. 环境样品中稀土核素的全程回收试验

曾与其他分离总稀土的方法相结合, 用加入法进行了一些环境样品中稀土核素的全程载体和放射性回收试验。各核素的加入量为 261~600 计数/分,  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{152,154}\text{Eu}$  和  $^{90}\text{Y}$  在普通钟罩形  $\beta$  计数器上测定,  $^{147}\text{Pm}$  是将层析分离后的纸片剪下 Nd 至 Sm 的全部纸带, 用过氧化氢退色后, 把纸片浸入闪烁液中进行测定。有关纸片液体闪烁法分离和测定  $^{147}\text{Pm}$  的条件将在另外文章中报道。各稀土核素载体的加入量均为 100 微克氧化物。载体的回收率是将  $\beta$  计数测定后的样品经适当处理后用铀试剂Ⅲ分光光度法测定。现将结果列于表 4。

试验说明, 无论采用何种分离总稀土的方法, 最后经纸上色层分离后, 两种回收率基本一致。当采用氨水沉淀法和铜铁试剂萃取法分离总稀土时, 各稀土核素的回收率相互之间差别不大。当采用 HDEHP 柱萃取色层法分离总稀土时, 重稀土的回收率比较稀土高。当各核素的回收率相互之间差别不大时, 可以选择其中一个元素的回收率作为共同的回收率校正系数。鉴于 Eu 在自然界中的含量一般较低, 不易受样品中自身载体的影响, 选择 Eu 进行化学回收率的测定是比较合适的。

稀土核素载体的含量超过 1 微克, 在纸条上便可呈现斑点。但载体量不宜太多, 稀土总量超过 0.5 毫克就会影响纸上色层分离效果, 产生拖尾现象。当 Ce, Nd, Eu 和 Y 各加入 50~100 微克时, 无论对总稀土的氢氧化物沉淀和纸上色层分离都比较适宜。如果在

表 4 一些环境样品中稀土核素的回收试验

样 品	分 离 方 法	核 素	放射性回收率, %	载体回收率, %
100 毫 升 水	氨水沉淀 <sup>[5]</sup> -纸色层分离	<sup>144</sup> Ce	80.2	84.0
		<sup>147</sup> Pm	84.7	81.3
		<sup>152,154</sup> Eu	82.7	84.6
		<sup>90</sup> Y	84.3	82.1
1 升 水	碳酸盐沉淀-铜铁试剂萃取 <sup>[6]</sup> -氨水沉淀-纸色层分离	<sup>144</sup> Ce	67.0	63.0
		<sup>147</sup> Pm	65.4	61.0
		<sup>152,154</sup> Eu	64.8	65.6
		<sup>90</sup> Y	68.3	64.1
10 克 面 粉 灰		<sup>144</sup> Ce	61.4	63.1
		<sup>147</sup> Pm	65.6	64.3
		<sup>152,154</sup> Eu	71.9	73.9
		<sup>90</sup> Y	74.7	76.8
10 克 玉 米 面 灰	6 N HNO <sub>3</sub> 浸取-草酸盐沉淀-HDEHP 柱萃取色层分离 <sup>[9]</sup> -氨水沉淀-700°C 灼烧-纸色层分离	<sup>147</sup> Pm	64.9	67.2
		<sup>147</sup> Pm	67.4	69.1
10 克 豆 角 灰		<sup>147</sup> Pm	76.5	79.8
		<sup>147</sup> Pm	81.7	80.0

50 毫升溶液在过量 10% 的 NH<sub>4</sub>OH 条件下进行氢氧化物沉淀,其氢氧化物的离子积 [RE][OH]<sup>n</sup> 已大大超过其溶度积 (约为 10<sup>-28</sup>~10<sup>-24</sup> 量级)<sup>[10]</sup>。我们在示踪试验中已经证明,在总稀土量达到 200 微克时,各稀土核素是能够定量沉淀的,放射性回收率均在 95% 以上。

在试验中还观察到,用 PMBP 萃取法和 HDEHP 萃取色层法分离总稀土时,所得到的稀土在氢氧化物沉淀后,不能象铜铁试剂萃取法那样直接进行纸色层分离,中间应当增加灼烧步骤。这可能是存在着某种妨碍稀土与硫氰酸根离子形成络合物的隐蔽剂,需经灼烧才能将其破坏。

#### 四、小 结

1. 在本文所研究的几种展开剂中丁酮-硫氰酸铵和丙酮-乙酸乙酯-硫氰酸铵分离稀土的效果较好;采用 Whatman 1 号中速色层纸和国产中速定性滤纸比国产中速色层纸和慢速定量滤纸好;当浸渍纸条的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 浓度大于 15% 时,对分离不利。适当提高温度对分离有利。

2. 研究了 10 多种核素在纸条上的分布。Ce、Pm、Eu 和 Y 相互间的分离是完全的;Cs、Sr、Zr、Nb、Fe、Co 不影响稀土的分离,但 <sup>90</sup>Sr 会严重影响稀土核素的测定;Zn 和 Ru 大部分随展开剂流出纸端,对稀土核素的测定有一定影响。

3. 鉴定了实验室用的几种稀土核素的纯度,表明此法用于鉴定稀土核素纯度是可行的。

4. 将此法与其他分离总稀土的方法相结合进行了一些环境样品中稀土核素的全程回收试验,放射性回收率和载体回收率基本一致。此法对稀土核素的分离是比较有效的。分

高可以半自动进行, 经进一步研究和改进后可用于环境样品中稀土核素的分析。

在本研究过程中曾得到山西省地质局虞承伟同志的热情帮助, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Н. Гусев и др., Гамма-излучение Радиоактивных Изотопов и Продуктов Деления, Москва, 203 (1958).
- [2] Ф. Я. Ровинский, Методы Радионуклидного Анализа Продуктов Нейтронной Активации и Деления, Москва, Атомиздат., 53(1973).
- [3] Д. И. 利雅布契柯夫主编, 稀土元素制取、分析、应用, 174 页, 科学出版社, 1976 年。
- [4] Р. С. Лауэр и др., *Зав. Лаб.*, 25, 391(1956).
- [5] 虞承伟等, 山西地质科技, 第 3 期, 42(1976)。
- [6] 中国科学院应用化学研究所, 纸色层分离和测定稀土分量, 内部资料, 1975 年 8 月。
- [7] 柴田村治等著, 王敬尊译, 纸色谱法及其应用, 增订版, 51 页, 科学出版社, 1978 年。
- [8] T. Kiba et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 33, 818(1960).
- [9] 施玉全等, 原子能科学技术, 第 2 期, 156(1977)。
- [10] И. Е. Старик, Основы Радиохимии, Издат. АН СССР, Москва, Ленинград, ст. 136(1960).

(本工作曾于 1979 年 9 月核化学与放射化学论文报告会上报告)

(上接第 584 页)

刘建民、李有年等同志参加部分实验工作。

<sup>133</sup>Xe 氯化钠注射液制备和分装系统由杨健美同志协助设计, 溶液放射性强度测量和刻度由丁负吾同志协助进行, 谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] H. W. Knipping et al., *Deutsch Med. Wschr.*, 80, 1146 (1955).
- [2] W. C. Ball et al., *J. Clin. Investi.*, 41, 519 (1962).
- [3] M. K. Loken et al., *Am. J. Roentgenol., Radium Ther. Nucl. Med.*, 100, 835 (1967).
- [4] R. H. Secker-Walker, *J. Nucl. Med.*, 14, 725 (1973).
- [5] M. Farmelant et al., *J. Nucl. Med.*, 12, 586 (1971).
- [6] J. M. Barbare, *J. Nucl. Med.*, 17, 613 (1976).
- [7] I. F. Lindbjerg, *Scand. J. Clin. Lab. Investi.*, 17, 589 (1965).
- [8] P. J. Cannon, *J. Clin. Investi.*, 51, 964 (1972).
- [9] J. M. Delman, *J. Nucl. Med.*, 17, 1044 (1976).
- [10] J. Hinako et al., *J. Nucl. Med.*, 17, 953 (1976).
- [11] B. L. Holman, *Semin. Nucl. Med.*, 6, 233 (1976).
- [12] L. G. Bentivoglio, et al., *J. Clin. Investi.*, 42, 1193 (1963).
- [13] J. Ladefoged, A. M. Andersen, *Phys. Med. Biolog.*, 12, 353(1967).
- [14] N. Veall, *Inter. J. Appl. Radiat. Isot.*, 16, 385 (1965).
- [15] R. S. Tilbury, *J. Nucl. Med.*, 8, 401 (1967).
- [16] J. Keaney, *J. Nucl. Med.*, 12, 249 (1971).
- [17] H. M. Addel-Dayem, *J. Nucl. Med.*, 13, 231 (1972).
- [18] R. G. Carroll, et al., *J. Nucl. Med.*, 14, 935 (1973).
- [19] Robert E. Lewis, U. S. Patent, 3.791.982, 1974.
- [20] Roy Sidney Tilbury et al., British Patent, 1.210.938, 1970.