

工作简报及经验交流

汞齐交换法分离放射性同位素 (I)

铋汞齐交换法分离 ThC

李 旺 长 馬 恆 麟

(北 京 大 学)

本文研究了铋汞齐交换法分离 ThC (Bi^{212}) 的过程。最佳实验条件为：交换介质是 0—2N 硝酸钠—1N 硝酸；反萃取介质是 0.1—2N 硫酸铜—1N 硝酸；铋汞齐浓度是 0.25—1%；铋汞齐用量 0.1—0.3 毫升；交换时间 2 分钟；反萃取时间 5 分钟。整个分离过程不超过 10 分钟。交换产率 97%；反萃取产率 100%；总产率 97%。

采用上述最佳分离条件，自 ThB—ThC 平衡体系、陈老的天然铀、钍化合物中，可以直接分离出放射化学纯的 ThC。

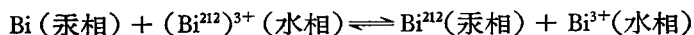
此法所需的设备简单，操作迅速、方便，特别是对于短半衰期放射性同位素铋的分离最为有利；但是所得产物往往含有少量载体。

1. 引 言

汞齐交换法是新发展起来的一种快速的放射化学分离方法。它所需要的设备简单，操作迅速、方便，很适宜于短寿命放射性同位素的分离与分析。目前已报导的主要只有西尔克 (Silker)^[1] 用此法自反应堆冷却水中分离 Zn^{65} ；米恩克 (Meinke) 等^[2-7] 分离 Cd^{115m} ， In^{114m} ， Tl^{204} ， Bi^{210} ， Sr^{90} 等少数工作。因此，进一步研究汞齐交换法在放射化学分离中的实际应用是十分重要的。

在放射化学体系中，经常共存的铅—铋混合物的分离是时常遇到的。米恩克等曾用铋汞齐交换法研究铋的放射化学分离，效果很好^[6]。但是，由于他们的研究是分别对单个放射性同位素进行的，能否适用于实际的复杂放射化学体系尚缺乏直接的实验证据。本文是在米恩克等工作的基础上进一步深入研究铋汞齐交换法分离 ThC 的最佳实验条件，进而推广到自 ThB—ThC 混合体系、陈老的天然铀、钍化合物中直接分离 ThC。

用铋汞齐分离 ThC 的整个过程分两步进行：第一步，溶液中的 ThC 和铋汞齐中的非放射性铋发生下述反应：



可见，为了有效地分离，汞齐中的铋含量应大于溶液中的 Bi^{212} ；第二步，将交换到铋汞齐中的 Bi^{212} 选择性地反萃取得到硫酸铜—硝酸溶液中。

2. 实 验 部 分

(1) 主要试剂 金属铋(化学纯)，上海立德化工厂出品，经三次重结晶纯化^[8]；金属汞(分析纯)，北京化工厂出品，以稀硝酸仔细洗涤纯化^[9]；硫酸铜(化学纯)，天津化学试剂三厂出品，经三次重结晶纯化；硝酸、硝酸钠、氢氧化钠(均为化学纯)，北京化工厂出品；硝酸钍(化学纯)，上海新中化学厂出品；硝酸铀酰，进口。

(2) **铋汞齐制备** 称取一定量的金属铋和金属汞,与 0.5N 硝酸一起加热,并不断搅拌,待铋完全溶解后即得所需浓度的铋汞齐。继将所得铋汞齐用 0.1N 硝酸洗涤二次即可使用。实验证明,铋汞齐的新鲜程度对分离效率有较大影响;新制得的铋汞齐分离效率高,随着放置时间的增加分离效率有较显著的降低。本实验所用的铋汞齐均系实验前临时制备的。

(3) 交换产率与总产率的测定

(i) **纯 ThC 的制备** 为测定用铋汞齐交换法分离放射性铋的产率与总产率,我们用 ThC 作为示踪原子进行条件试验。ThC 按如下方法制得:首先,自类似于森本 (Morimoto) 等人^[10]设计的收集钍射气淀质的装置中得到 ThB-ThC 混合物^[10]。然后,再按吉耳 (Gile) 等人^[11]的方法从 ThB-ThC 混合物中用滤纸浆吸附分离纯 ThC;为保证 ThC 的纯度需作两次以上的分离,并测量半衰期以资鉴定。最后,将所得的纯 ThC 配成所需浓度的硝酸钠-硝酸溶液(下称溶液 I),待用。

(ii) **交换产率、总产率和反萃取产率的测定** 取 3.0 毫升溶液 I 于盛有一定量铋汞齐的 50 毫升磨口锥形瓶中,激烈振荡 2 分钟,分出铋汞齐,并用 0.1N 硝酸洗铋汞齐 2--3 次。然后将此铋汞齐再倒入另一盛有 3.0 毫升所需浓度的硫酸铜-1N 硝酸溶液的 50 毫升磨口锥形瓶中,振荡 5 分钟。最后分别取原始溶液 I,经铋汞齐交换后的溶液 I 和反萃取后的硫酸铜-1N 硝酸溶液各 2.0 毫升于直径约 2 厘米,高约 0.8 厘米的玻筒测量盘中。在钟罩形 β 计数管上交替测量三者的放射性,作图,求得三者在同一时间的相对放射性强度分别为 A_0 , A_1 和 A_2 。交换产率

$$Y_1 = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\%,$$

总产率

$$Y_2 = \frac{A_2}{A_0} \times 100\%,$$

反萃取产率

$$Y_3 = \frac{Y_2}{Y_1} \times 100\% = \frac{A_2}{A_0 - A_1} \times 100\%.$$

考虑到原始溶液 I 与反萃取剂的密度基本一致,测得的放射性强度未作自吸收校正。

3. 结果与讨论

(1) 交换产率、总产率和反萃取产率及其影响因素

(i) **交换介质的浓度对交换产率的影响** 本实验采用硝酸钠-硝酸溶液作为交换介质,硝酸钠浓度对交换产率的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,硝酸钠浓度对交换产率影响不大。当交换介质的酸度为 1N 硝酸,硝酸钠的浓度由 0 增加到 2N 时,交换产率从 95.0% 增加到 97.0%,变化不大。

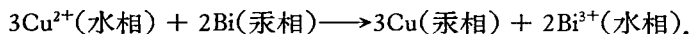
我们发现,采用中性的 0.5N 硝酸钠作为交换介质时,交换产率极小,甚至为零。进一步实验得知,在中性溶液中 ThC 强烈地吸附在玻璃容器壁上,致使不发生同位素交换。因此,为保证充分进行交换,交换介质必需维持一定的酸度。本实验选用 1N 硝酸。

(ii) **铋汞齐浓度对总产率的影响** 当交换介质的浓度为 1N 硝酸钠-1N 硝酸,反萃取介质为 2N 硫酸铜-1N 硝酸,铋汞齐的用量为 0.3 毫升时,铋汞齐浓度对总产率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,当铋汞齐的浓度大于 0.25% 时,总产率最大。

(iii) **铋汞齐用量对总产率的影响** 固定铋汞齐中铋的浓度为 0.5% (重量),其他条件同 (ii)。铋汞齐的用量对总产率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当铋汞齐的体积为 0.1 毫升

时,总产率已达 94%,再增加铋汞齐的用量效果不大。

(iv) 反萃取介质中硫酸铜的浓度对反萃取产率的影响 固定铋汞齐的用量为 0.3 毫升,铋汞齐的浓度为 0.5%,交换介质为 1N 硝酸钠-1N 硝酸,当反萃取介质的酸度为 1N 硝酸时,硫酸铜的浓度对反萃取产率的影响示于图 4。由图 4 可知,当硫酸铜的浓度约为 0.1N 时,反萃取产率已接近 100%。在反萃取过程中实际上发生下述氧化还原反应:



当使用与 0.3 毫升 0.5% 铋汞齐中的铋等克离子当量的铜溶液(相当于 3.0 毫升 0.0976N 硫酸铜)进行反萃取时,反萃取产率为 97.5%;若硫酸铜的浓度减少一半时,反萃取产率亦减少约二分之一。这一事实表明,该交换过程是按等当量进行的。

综合上述各实验条件可看出,铋汞齐交换法分离 ThC 的最佳实验条件是:交换介质是 0—2N 硝酸钠-1N 硝酸;反萃取介质 0.1—2N 硫酸铜-1N 硝酸;铋汞齐浓度 0.5%;铋汞齐用量 0.1—0.3 毫升;交换 2 分钟;反萃取 5 分钟。

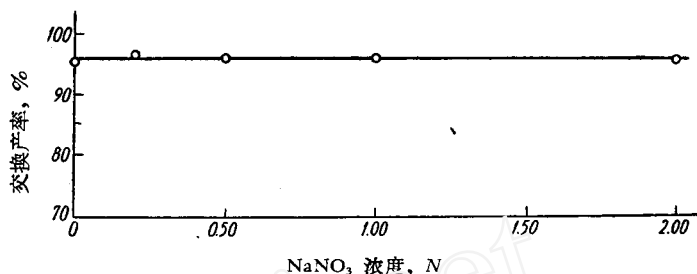


图 1 NaNO₃ 浓度对交换产率的影响

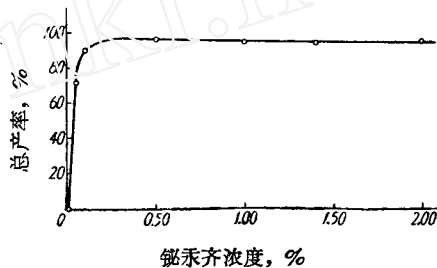


图 2 铋汞齐浓度对总产率的影响

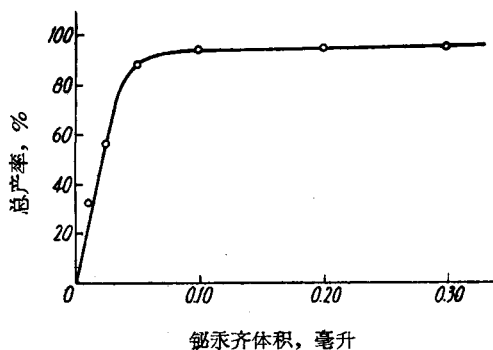


图 3 铋汞齐用量对总产率的影响

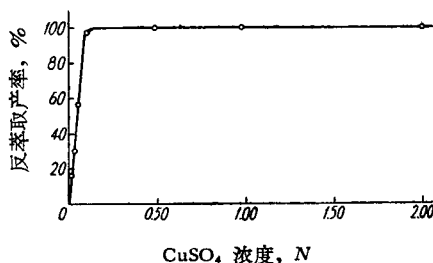


图 4 CuSO₄ 浓度对反萃取产率的影响

(2) 实际应用 现将两个实际应用的例子分述于下:

(i) 自 ThB-ThC 混合物体系中直接分离 ThC 从收集钍射气淀质装置中制得 ThB-ThC, 并将其配制成 1N 硝酸钠-1N 硝酸溶液(下称原始溶液)。取 3.0 毫升原始溶液于盛有 0.3 毫升 0.5% 铋汞齐的 50 毫升磨口锥形瓶中, 振荡 2 分钟, 分出交换后的铋汞齐并以稀硝酸洗涤多次。然后再将铋汞齐倒入另一盛有 3.0 毫升 2N 硫酸铜-1N 硝酸的 50 毫升磨口锥形瓶中, 振荡 5 分钟。最后分别取原始溶液, 经铋汞齐交换后的原始溶液和反萃取后的 2N 硫酸铜-1N 硝酸溶液各 2.0 毫升于玻璃测量盘中, 测定放射性。三组份的衰变曲线示于图 5。图 5 中的曲线

3为ThC组份的衰变曲线,半衰期为1.0小时,在20小时后测量所得该组份的放射性等于本底。由此可知,铋汞齐交换法能从ThB-ThC混合物中直接分离出放射化学纯的ThC。另外,从图5中的曲线1和2在5小时后的重合亦可看出,分离ThC时,并未引起ThB-ThC平衡体系中ThB的损失。这就间接说明了ThC中没有ThB的沾污。

(ii) 自陈老的硝酸钍中直接分离ThC 称取约2.4克硝酸钍(约含1克钍)溶解于5毫升

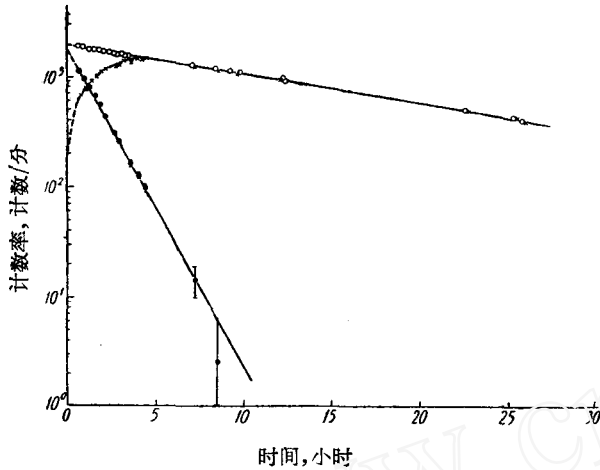


图5 ThB-ThC 衰变曲线

- 曲线1, ThB-ThC 平衡体系, $T_{1/2} = 10.6$ 小时;
- ×——曲线2, ThB-ThC 衰变生长曲线;
- 曲线3, ThC 衰变曲线, $T_{1/2} = 1.0$ 小时。

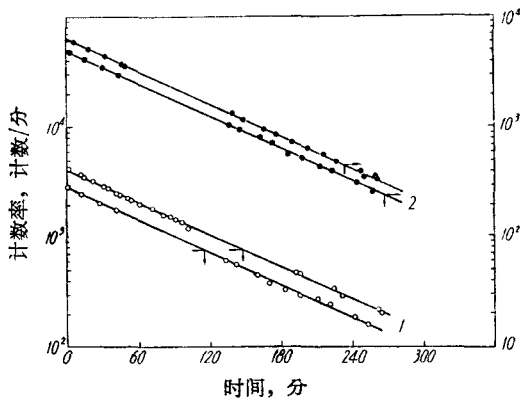


图6 ThC 半衰期

- 曲线1, 自 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 中分离出的ThC; ●——曲线2, 自含有ThB-ThC的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中分离出的ThC, 20小时后测量所得的放射性等于本底, $T_{1/2} = 60.5$ 分。

1N硝酸钠-1N硝酸溶液中。同法,直接用0.3毫升0.5%铋汞齐交换,然后用3.0毫升2N硫酸铜-1N硝酸反萃取,以分离ThC。最后测量反萃取后的2N硫酸铜-1N硝酸溶液中的 β 放射性,并作衰变图,按求得ThC的半衰期鉴定ThC的纯度,结果见图6中的曲线1。由图6中的曲线1可知,利用汞齐交换法能直接自陈老的硝酸钍中分离出没有任何 β 放射性沾污的ThC。但是,所得的ThC中有否 α 放射性沾污尚需进一步研究。首先,我们分析钍系的蜕变特性:已知,在 Th^{232} 的蜕变链中,在ThC以上有意义的放射性同位素是半衰期长的 α 放射体 Th^{232} , Th^{228} ; β 放射体 Ac^{228} , ThB ; $\beta(\gamma)$ 放射体 Ra^{228} ; α 放射体 Ra^{224} 。ThC中没有 β 放射性沾污,即说明没有 Ra^{228} , Ac^{228} , ThB 的放射性沾污; Ra^{224} 是 Ra^{228} 的同位素, Ra^{228} 不沾污ThC, Ra^{224} 亦不会沾污。很明显,若有 α 放射性沾污的话,那只能是 Th^{232} 和 Th^{228} 。为了证实是否有 Th^{232} 和 Th^{228} 的 α 放射性沾污,我们选择钍的 β 放射性同位素 $\text{UX}_1(\text{Th}^{234})$ 作为示踪原子进行实验:称取约2克陈老的硝酸铀酰(约含0.9克铀, UX_1 的放射性约为 10^4 蜕变/秒)溶于含有ThB-ThC的1N硝酸钠-1N硝酸溶液中。同法,自该溶液中直接分离ThC,结果示于图6中的曲线2。由曲线2得知,其半衰期与由曲线1求得的相同,均为60.5分,与ThC的半衰期完全符合。这就可以证实,利用铋汞齐交换法自硝酸钍中直接分离ThC时,不会有 Th^{232} 和 Th^{228} 的沾污。即自陈老的硝酸钍中,甚至在大量的铀盐存在下用铋汞齐交换法能分离出放射化学纯的ThC。

可以预料,铋汞齐交换法在其他铅-铋核反应体系中和自镭盐中分离 $\text{RaE}(\text{Bi}^{210})$ 时,都将会是适用的。

* * *

在工作过程中承刘元方和唐孝炎先生热情帮助,并提出宝贵意见,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] W. B. Silker, *Anal. Chem.*, **33**, 233 (1961).
- [2] J. R. DeVoe, C. K. Kim and W. W. Meinke, *Talanta*, **3**, 298 (1960).
- [3] J. R. DeVoe, H. W. Nass and W. W. Meinke, *Anal. Chem.*, **33**, 1713 (1961).
- [4] R. R. Ruch, J. R. DeVoe and W. W. Meinke, *Talanta*, **9**, 33 (1962).
- [5] I. H. Qureshi and W. W. Meinke, *Radiochimica Acta*, **2**, 99 (1963).
- [6] F. E. Orbe, I. H. Qureshi and W. W. Meinke, *Anal. Chem.*, **35**, 1436 (1963).
- [7] I. H. Qureshi and W. W. Meinke, *Talanta*, **10**, 737 (1963).
- [8] Ю. Б. 卡尔雅金, 纯化学试剂, 上册, 第 142 页, 高等教育出版社, 1955 年.
- [9] Ю. Б. 卡尔雅金, 纯化学试剂, 下册, 第 620 页, 高等教育出版社, 1956 年.
- [10] E. M. Morimoto and M. Kahn, *J. Chem. Educ.*, **36**, 296 (1959).
- [11] J. D. Gile, W. M. Garrison and J. G. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **19**, 256 (1951).

(编辑部收稿日期 1965 年 9 月 8 日)

www.cnki.net