

文章编号:0253-9950(2006)04-0213-07

^{228}Ra - ^{228}Ac 发生器的制备

梁俊福, 刘继连

清华大学 核能和新能源技术研究院, 北京 102201

摘要:研究了以钍为原料制备 ^{228}Ra - ^{228}Ac 发生器的方法。在 2 mol/L HNO_3 的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中,先用 50% TBP/ CCl_4 萃取剂,通过两次错流萃取,除去约 75% 的钍,再用 30% TRPO/煤油两次萃取,钍的去污因子大于 10^5 ,在这个过程中,Ra 的回收率大于 99%。用自制的 α - MnO_2 研究了酸性条件下 MnO_2 对水溶液中 Ra 和钍系核素的静态吸附及对 Ra,Ac 的动态吸附。研究表明,在室温下,二氧化锰对 Ra,Ac 的吸附分配系数 K_d 随酸度的升高而下降,除 Pb 外,对钍及钍系其它核素不吸附。选择在 0.2 mol/L HNO_3 介质中吸附时,Ra-Ac 的分离效果最好,分离因子接近 10^4 。用 0.2 mol/L HNO_3 解吸吸附柱上 Ra 衰变的 Ac 可得到很纯的 ^{228}Ac 溶液。给出了制备 ^{228}Ra - ^{228}Ac 发生器的工艺流程。

关键词: ^{228}Ra ; ^{228}Ac ; MnO_2 ; 萃取; 吸附

中图分类号: O614.823 **文献标识码:** A

Preparation of a ^{228}Ra - ^{228}Ac Generator

LIANG Jun-fu, LIU Ji-lian

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

Abstract: Preparation process of ^{228}Ra - ^{228}Ac generator from $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solution is studied. Using extraction process, decontamination factor of Th is higher than 10^5 and recovery of Ra is more than 99% while a 200 g/L Th-2 mol/L HNO_3 solution is extracted twice by 50% TBP/ CCl_4 and twice by 30% TRPO/kerosene. The sorbent α - MnO_2 is prepared and its adsorption properties for Ra and Th series nuclides are studied. Adsorption Partition coefficient of Ra and Ac decrease with increase of HNO_3 concentration. Separation factor (α) of Ra and Ac is near to 10^4 in 0.2 mol/L HNO_3 solution. ^{228}Ra is adsorbed from 0.2 mol/L HNO_3 solution with 1 mL/h flow speed on a small MnO_2 column. The ^{228}Ac as a daughter product of ^{228}Ra is eluted by 0.2 mol/L HNO_3 solution.

Key words: ^{228}Ra ; ^{228}Ac ; MnO_2 ; extraction; adsorption

Ac 是锕系中的第一个元素,它没有稳定的同位素。其中短半衰期同位素 ^{228}Ac ($T_{1/2}=6.15\text{ h}$) 在工业生产^[1]、核医药^[2]及科学研究方面都有着重要的意义。由图 1 所示的 ^{232}Th 衰变链看出, ^{228}Ac 是 Th 系(^{232}Th)的子体,一般从存放 15 a 以

上的老钍中提取。为了从 Th 中提取 Ac,本文在制备纯 ^{228}Ra 的基础上,大约经过 2 d 使 ^{228}Ra - ^{228}Ac 在吸附柱上达到平衡,再把 ^{228}Ac 淋洗下来,这样就制备出可不断产生 ^{228}Ac 的发生器——Ra-Ac 母牛。

收稿日期:2006-03-01; 修订日期:2006-06-22

作者简介:梁俊福(1945—),男,陕西乾县人,研究员,放射化学专业。

在水溶液中,Ac 以稳定的三价存在,Ac 的提取一般有溶剂萃取法^[3-4]、离子交换法^[5]以及萃淋树脂法等。本文以老钍为原料,采用溶剂萃取和 MnO₂ 无机离子交换相结合,制备 ²²⁸Ra-²²⁸Ac 发生器。

在酸性溶液中可用于分离钍的萃取剂有磷酸三丁酯(TBP)、二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(PMBP)、三

烷基氧膦(TRPO)等。TRPO 是在酸性溶液中萃取三价、四价和六价锕系元素的优良萃取剂^[6],在 0.5~2.0 mol/L HNO₃ 介质中,30% TRPO/煤油萃取 Th(IV),Np(IV),Pu(IV)的分配比都大于 10³,其萃合物分子式为:An(NO₃)₄·2TRPO。为此本文选择 TRPO 作为分离钍的萃取剂,为了克服其萃取容量有限的问题,预先用 TBP 萃取法进行钍的分离。

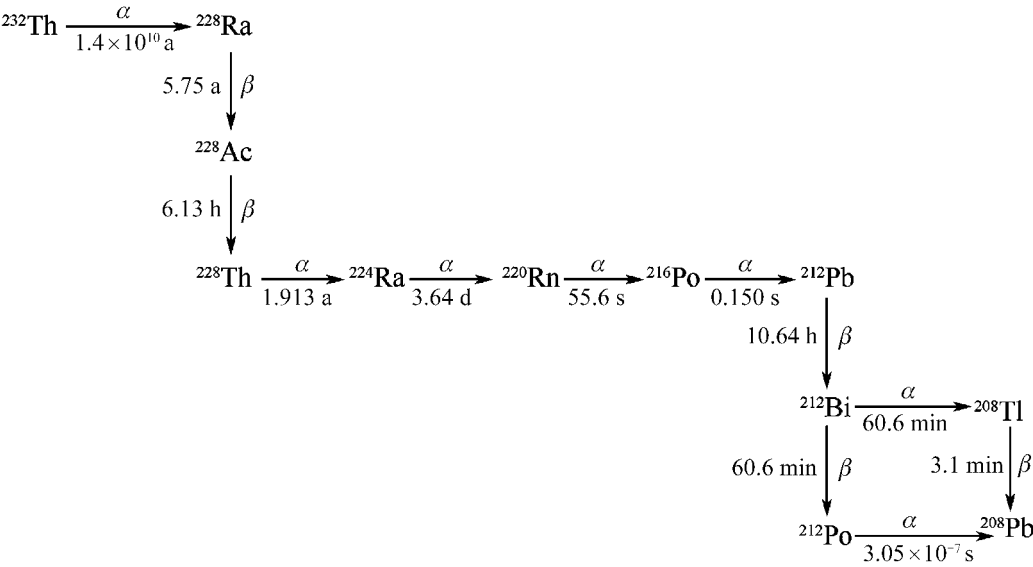


图 1 ²³²Th 衰变图
Fig.1 Decay chain of ²³²Th

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硝酸钍(Th(NO₃)₄·4H₂O),分析纯,上海跃龙化工厂产品,存放 30 a 以上,恒重法分析其吸附水约 8%,在 100~105 ℃下烘干恒重后,含量大于 99.5%。由图 2 的 γ 能谱分析可知,γ 谱皆为处于平衡态之钍系核素。TBP,分析纯,北京化工厂产品;TRPO(三烷基氧膦),商品名 Cyanex923,加拿大 Cytec INC 公司产品;煤油为锦州炼油厂 240# 加氢煤油,使用前经蒸馏提取 180~220 ℃馏分。

配制 50%TBP/CCl₄ 及 30%TRPO/煤油,分别用 50 g/L 碳酸钠和 1 mol/L HNO₃ 等体积洗涤 3 次,然后用去离子水洗涤至中性。其它试剂皆为分析纯。

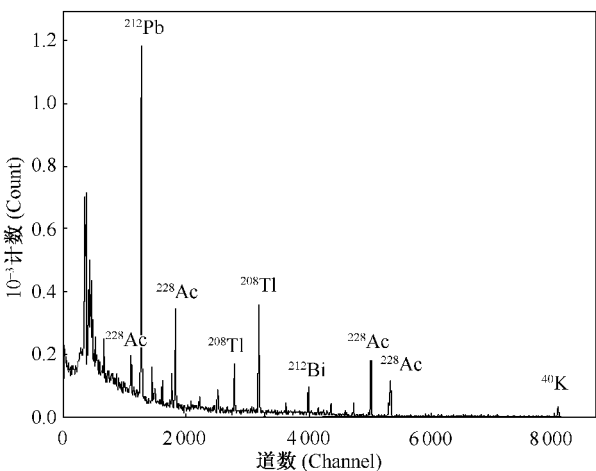
γ 谱仪,美国 ORTEC 公司;IRIS Advantage 型等离子体光谱仪,美国 Thermo Jarrell Ash 公司;SHA-B 恒温振荡器,常州国华电器有限公司;微量取样器,1 000 μL,100 μL,芬兰;带水夹套的 φ 5 mm×200 mm 玻璃离子交换柱,北京玻璃厂。

1.2 实验方法

1.2.1 Ge(Li)-γ 谱仪的刻度 用²⁴¹Am,¹³⁷Cs,⁶⁰Co和^{152,154}Eu 源的 γ 光电峰能量进行了 γ 谱仪的能量刻度。其能量 E(keV)和道数(C)的关系式为:E=0.179 6 C+11.35。γ 谱仪的效率刻度用²⁴¹Am,¹³⁷Cs,⁶⁰Co 和^{152,154}Eu 的标准溶液完成。在 120~1 500 keV 能量范围,其效率 η 和能量 E(keV)的关系式为:

$$\lg \eta = -0.842 3 \lg E + 0.555 8, \\ R^2 = 0.995 9.$$

1.2.2 分析方法 钍在 4 mol/L HCl 介质中用

图 2 钍样品的 γ 谱Fig. 2 γ -spectrum of Th family

偶氮胂Ⅲ分光光度法分析,波长 660 nm,2 cm 比色皿,分析范围 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。有机相中的钍用 4 mol/L HCl 等体积反萃 2 次后分析。钍含量的分光光度法和 γ 谱仪法(通过 ^{228}Ac)分析结果比较表明,两者的误差在 5% 以内。 ^{228}Ra 的量由分析平衡后其子体 ^{228}Ac 的活度确定。 ^{228}Ac 、 ^{212}Pb 、 ^{212}Bi 、 ^{208}Tl 通过 γ 谱仪分析 ^{212}Pb (1 265 道,239 keV), ^{228}Ac (1 820 道,338 keV), ^{212}Bi (3 985 道,727 keV), ^{208}Tl (3 185 道,583 keV)的光电峰面积并进行效率校正后确定。由于 ^{228}Ac 的半衰期较短,实验中要进行半衰期校正。Mn 的分析用等离子光谱仪完成。

1.2.3 MnO_2 颗粒的制取 结晶型 MnO_2 是一种高效的 Ra 吸附剂。参照文献[2],[7]的方法制备。取 0.5 mol/L KMnO_4 -1 mol/L H_2SO_4 溶液 500 mL 加入到 500 mL 1 mol/L MnSO_4 -1 mol/L H_2SO_4 溶液中。加热至 60 $^\circ\text{C}$,沉淀陈化过夜后用 6 mol/L HNO_3 (约 100 mL)洗涤,然后用水洗至中性。沉淀在 70 $^\circ\text{C}$ 下干燥 3 d,磨碎过筛,收集 0.1~0.5 mm 颗粒(约 15 g),用去离子水洗涤几次后,装入锥形瓶中备用。

1.2.4 钍的分离 取 255 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (存放 30 a 以上),加入 2 mol/L HNO_3 ,搅拌溶解后过滤,调至 500 mL,Th 的质量浓度约 200 g/L。Th 溶液置于 3 L 分液漏斗中,加入等体积 50% TBP/CCl_4 ,萃取 10 min,萃余液再次用 50% TBP/CCl_4 等体积萃取。分析 Th, Pb, Bi, Ac 在两相中分配。萃余液加入等体积 30% $\text{TRPO}/\text{煤}$

油,萃取 2 次,分析 Th, Pb, Bi, Ac 在两相中分配。

1.2.5 ^{228}Ra - ^{228}Ac 发生器的制备 取制备的 MnO_2 颗粒约 1 g,装入 $\phi 5 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的玻璃柱中,吸附床高 50 mm,柱体积约 1 mL。去除钍后的含 Ra 水溶液体积太大,在电炉上浓缩蒸干后用 0.2 mol/L HNO_3 加热溶解,体积约 20 mL。用此溶液进行了不同酸度不同流速下的吸附实验,确定用 0.2 mol/L HNO_3 及 1 mL/h 速度吸附 Ra。 ^{228}Ra 被完全吸附。

^{228}Ac 在 48 h 后,与 ^{228}Ra 基本达到平衡,用 6 mL 0.2 mol/L HNO_3 溶液淋洗,淋洗速度 3 mL/h。淋洗液即为 ^{228}Ac 溶液。

2 结果和讨论

2.1 50% TBP/CCl_4 对钍及子体的萃取

200 g/L Th 在 2 mol/L HNO_3 溶液中,常温下用 50% TBP/CCl_4 等体积错流萃取 2 次。Th 浓度的分析表明,两次萃取时, TBP 分别萃取了约 75.0 g/L 和 73.1 g/L 的 Th,其分配比分别为 0.60,1.40,由于 Th 浓度很高,第一次的分配比较低,提高酸度可以有限提高 TBP 的萃取能力,但酸度过高,则易出现三相,考虑到与下一步萃取的衔接,确定在 2 mol/L HNO_3 溶液中萃取。通过 $\text{Ge}(\text{Li})\gamma$ 谱仪分析不同时间 ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{228}Ac 在水相和有机相中的计数,确定其分配情况。实验结果表明,50% TBP/CCl_4 萃取 2 次后,73% 以上的 Th 被去除,99.9% 的 Ra, Ac, Pb, Bi, Tl 留在水相中,萃后 TBP 有机相合并后,用水反萃 2 次,浓缩反萃水溶液,回收 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶。

2.2 30% $\text{TRPO}/\text{煤油}$ 对钍及子体的萃取

在 TBP 萃余水溶液加入等体积 30% $\text{TRPO}/\text{煤油}$ 错流萃取 2 次, Th 浓度的分析表明,2 次萃取后, TRPO 分别萃取了约 50.4 g/L 和 2.04 g/L 的 Th,其分配比分别为 24.7 和大于 1000。 γ 谱分析表明,通过 TRPO 萃取, Th 的去污因子超过 10^5 ,99.9% 以上的 Ra, Ac, Pb 和 Bi 等仍留在水相中,此水相溶液放置 20 d 以上,在 γ 谱上基本看不到 Tl, Pb 和 Bi 的 γ 光电峰,此水相为 ^{228}Ra - ^{228}Ac 水溶液。将萃后 TRPO 有机相合并,用 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液反萃 2 次,800 $^\circ\text{C}$ 以上灼烧反萃后的沉淀 2 h,以回收 ThO_2 。

2.3 MnO_2 对 Ra 和钍系核素的吸附

二氧化锰独特的结构和物理化学性质,使其

具有良好的吸附性能。二氧化锰按结构通常分为层状结构和隧道形结构,按晶型分有 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 型 4 种形态,它们的吸附性能也不同。本文合成的二氧化锰为类似黑锰矿(cryptomelane)的 α 型 MnO_2 。它为体心立方晶型,隧道结构,它容易吸附离子半径在 0.135~0.155 nm 的离子,如 K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Ba^{2+} 和 Ra^{2+} 等^[7]。

用静态法研究了常温下((22±1)℃)二氧化锰对萃取后溶液中 Ra 的吸附。取 2 mL Ra 溶液,用 0.2 mol/L HNO_3 稀释到 20 mL,加入 100 mg 二氧化锰,搅拌,通过分析 Ra-Ac 平衡后 Ac 计数的变化,计算二氧化锰对 Ra 吸附随搅拌时间的关系。实验表明,搅拌 8 h 后,二氧化锰对 Ra 的吸附基本达到平衡。提高温度对平衡时间影响不大,为此设定平衡时间为室温下 12 h。

取 5 mL Ra 溶液,加入 25 mg 二氧化锰,搅拌 12 h,二氧化锰对 Ra 的吸附分配系数 K_d 随 HNO_3 浓度的变化关系列入表 1。Ra-Ac 溶液用较多的二氧化锰吸附除 Ra 后得到 Ac 的溶液,研究了 Ac 的吸附分配系数 K_d 随 HNO_3 浓度的关系,结果一并列入表 1。表中同时给出了二氧化锰对 Ra,Ac 的分离因数 α :

$$K_d = (C_i - C_{eq})V/C_{eq} \cdot m。$$

表 1 二氧化锰对 Ra,Ac 的吸附分配系数(K_d)和分离因数(α)
Table 1 K_d and α of Ra and Ac in MnO_2 - HNO_3 system

No.	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_d(\text{Ra})/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_d(\text{Ac})/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$\alpha(\text{Ra}/\text{Ac})$
1	0.01		150	
2	0.1	>10 ⁴	5.0	≈2 500
3	0.2	8 700	0.9	9 700
4	0.5	980	0.8	1 230
5	0.8	750	0.9	830
6	1.0	250		
7	2.0	80		
8	5.0	12		

$$\alpha = K_d(\text{Ra})/K_d(\text{Ac})。$$

式中, C_i,C_{eq} 分别表示初始及平衡时溶液中 Ra 或 Ac 的计数; V 为溶液体积,mL; m 为二氧化锰质量,g。

实验表明,二氧化锰对 Ra,Ac 的吸附分配系数 K_d 随酸度升高而下降,这与文献报道的结果基本相同^[2]。从分离因数看,选择在 0.2 mol/L HNO_3 介质下吸附 Ra 和解吸 Ac 是合适的。

本文还研究了二氧化锰对钷及钷系子体核素的吸附分配系数与 HNO_3 浓度的关系。结果表明,二氧化锰对 Pb 有吸附,对 Th,Bi,Tl 等基本不吸附,但由于原始钷溶液中钷的量是镭的 2.4×10^9 倍,所以用二氧化锰从钷原始溶液中吸附 Ra 时,由于盐浓度的影响^[8],Ra 吸附能力大大降低,这就是开始要除钷的原因。

2.4 MnO_2 吸附柱对 Ra 的吸附

MnO_2 吸附柱的水力学研究结果表明,用自制的 MnO_2 颗粒装柱,柱高分别为 2,5,7,10,15 和 20 cm,用 0.2 mol/L HNO_3 观察流动情况,发现柱高大于 10 cm 时,由于阻力大,以致液体无法流动;在 7 cm 时,流速很慢;5 cm 时流速可达 10 柱体积/h。为此,选择柱高为 5 cm,床体积约 1 mL, MnO_2 湿颗粒约为 1.0 g。

0.2 mol/L HNO_3 的 Ra-Ac 溶液在常温 ($(22\pm 1)^\circ\text{C}$) 下进行了 MnO_2 吸附柱对 Ra 的吸附实验。实验结果表明, MnO_2 吸附柱对 Ra 的吸附很慢, 吸附流速为 10, 8, 5, 3 mL/h 时, 流出液中有很多 Ra 穿透。流速越大, 穿透率越高, 在 10 mL/h 时, 穿透率约为 80%, 随着流速变低, 穿透率降低, 小于 2 mL/h 时基本不穿透。为此选择了 MnO_2 吸附柱对 Ra 的吸附流速为 1 mL/h。在此流速下, 约 3 mL 浓缩的 0.2 mol/L HNO_3

的 Ra-Ac 溶液上柱, Ra 被完全吸附。

2.5 MnO_2 吸附柱对 Ac 的解吸

^{228}Ac 在 48 h 后, 与 ^{228}Ra 基本平衡, 用 0.2 mol/L HNO_3 溶液淋洗, 淋洗速度 3 mL/h。测量时间 1 000 s。表 2 给出了淋洗液 ^{228}Ac 在 338 keV 光电峰处的 γ 分析结果, 及测量时间和取样体积校正后的计算结果, ^{228}Ac 淋洗曲线示于图 3。从图 3 计算得到, 选择在 0.5~1.2 mL 间的活度占总解吸活度的 80% 以上。

表 2 淋洗液(0.1 mL)中 ^{228}Ac (338 keV 光电峰)的 γ 分析及计算结果
Table 2 Elution of ^{228}Ac

V_{sam}/mL	$V_{\text{accu}}/\text{mL}$	计数(Count)	计数(Count) _{COT}	计数(Count)
0.113	0.113	513	513.00	453.98
0.130	0.243	1 361	1 425.38	1 096.45
0.129	0.372	1 694	2 451.89	1 900.69
0.065	0.437	1 079	1 635.62	2 516.34
0.129	0.566	2 379	3 787.12	2 935.76
0.129	0.695	2 107	5 015.76	3 888.18
0.131	0.826	2 484	5 615.50	4 286.64
0.132	0.958	2 642	5 687.42	4 308.65
0.131	1.089	2 571	5 284.59	4 034.04
0.132	1.221	2 217	4 327.53	3 278.43
0.133	1.354	1 802	3 367.72	2 532.12
0.129	1.483	1 521	2 692.12	2 086.93
0.132	1.615	1 139	1 904.11	1 442.51
0.135	1.750	990	1 360.78	1 007.98
0.134	1.884	694	896.09	668.73
0.135	2.019	446	548.37	406.20
0.126	2.145	110	132.34	105.03
0.133	2.278	53	62.90	47.29

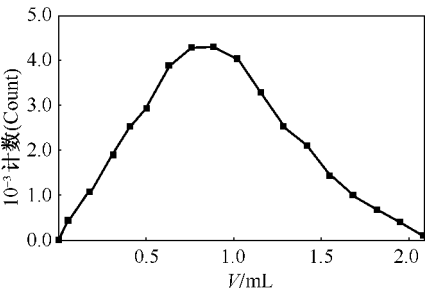


图 3 ^{228}Ac 的淋洗曲线
Fig. 3 Elution curve of ^{228}Ac

2.6 ^{228}Ac 溶液的放射性纯度分析

对 Ra-Ac 发生器解吸的 ^{228}Ac 溶液进行了 γ 谱分析并示于图 4。从图 4 看到很纯的 ^{228}Ac 能谱。 ^{228}Ac 溶液半衰期跟踪分析结果列入表 3。根据分析结果在半对数表上作图,求得半衰期 $T_{1/2}=6.20\text{ h}$,这与文献[2]所给 6.15 h 很接近。

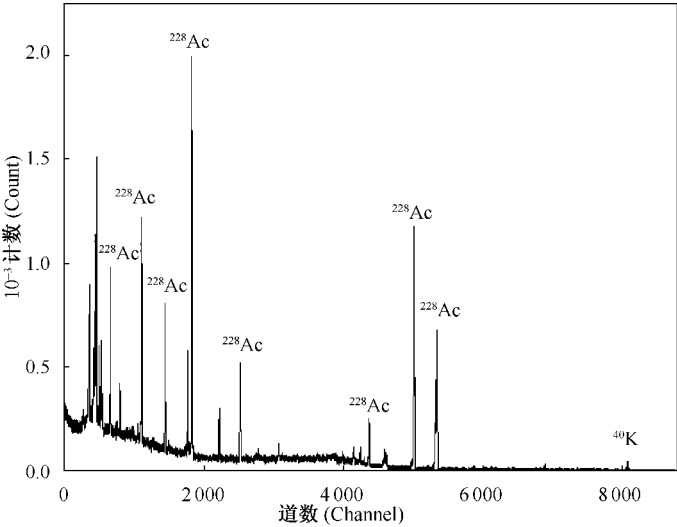


图 4 ^{228}Ac 的 γ 谱
Fig. 4 γ -spectrum of ^{228}Ac

3 制备 ^{228}Ra - ^{228}Ac 发生器的工艺流程

制备流程示于图 5。
在 2 mol/L HNO_3 - $200\text{ g/L Th}(\text{NO}_3)_4$ 介质中,先用 $50\%\text{ TBP/CCl}_4$ 萃取剂,通过两次错流萃取,除去约 75% 的钍(若钍的质量浓度小于 50 g/L ,则可以省去这一过程),再用 $30\%\text{ TRPO/煤油}$ 两次萃取,萃余液蒸干后用 0.2 mol/L

半衰期高于文献值的原因是少量的 ^{228}Ra 被淋洗下来。把解吸的 ^{228}Ac 溶液放置 72 h 以上后再进行 γ 谱分析,此时 ^{228}Ac 净计数为 $1\ 000$,它是 ^{228}Ra - ^{228}Ac 平衡时 ^{228}Ac 总量的 0.5% ,由此得到一次淋洗时 Ra 的流失约 0.5% 。文献[2]认为这是 Ra-Ac 发生器的使用次数有限的缘故。

对 Ra-Ac 发生器解吸的 ^{228}Ac 溶液进行了 Th 和 Mn 的分析,Th 比色分析结果在灵敏度以下,即小于 0.1 mg/L 。ICP 分析 Mn 的含量为 37.99 mg/L 。表明 MnO_2 在 0.2 mol/L HNO_3 溶液中有少量溶解,虽不影响 ^{228}Ac 溶液的使用,但造成 Ra 的流失,是一个缺点。

表 3 ^{228}Ac 的半衰期分析
Table 3 Decay of ^{228}Ac

t/h	0	3.1	6.13	12
计数(Count)	68 499	48 232	34 454	17 887

HNO_3 加热溶解即为 Ra-Ac 溶液。萃取过程中钍的去污因子大于 10^5 ,Ra 的回收率大于 99% 。用自制的 $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 颗粒装柱($\phi 5\text{ mm}\times 50\text{ mm}$),在室温下,以 1 mL/h 的流速吸附,Ra 被完全吸附。吸附柱上 Ra 衰变的 Ac 用 0.2 mol/L HNO_3 以 3 mL/h 流速解吸,收集 $0.5\sim 1.2\text{ mL}$ 解吸液,即得到很纯的 ^{228}Ac 溶液。

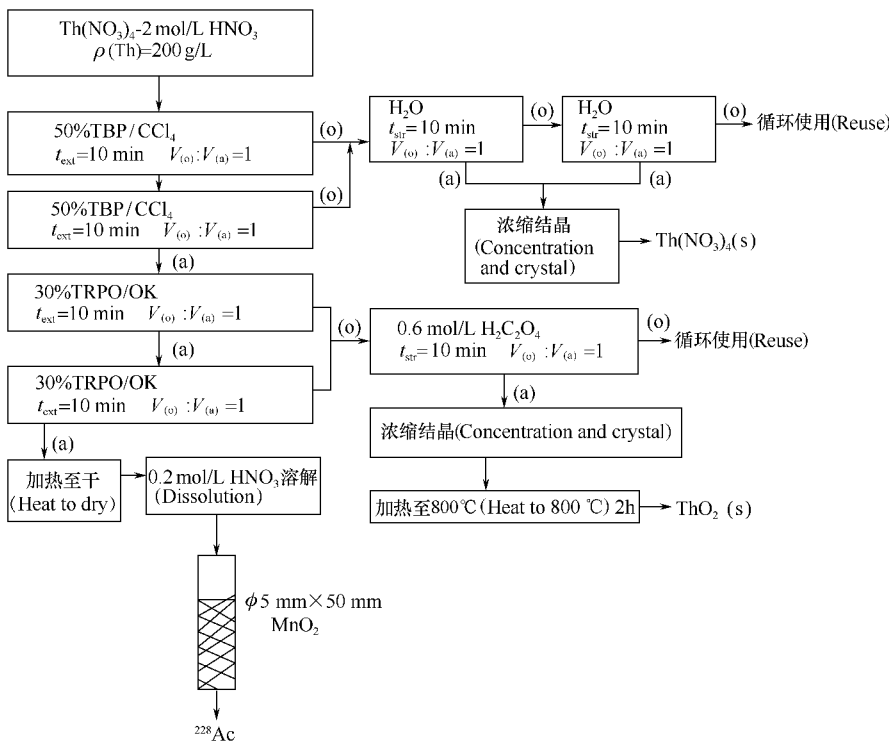


图 5 ²²⁸Ra-²²⁸Ac 发生器的制备流程

Fig. 5 Preparation process of ²²⁸Ra-²²⁸Ac generator

参考文献：

[1] 朱永贍,徐景明,张 伟,等. 氧化镭中放射性的去除[J]. 核化学与放射化学,1987,9(2):80-86.

[2] Wlodzimirska B, Bartos B, Bilewicz A. Preparation of ²²⁵Ac and ²²⁸Ac Generators Using a Cryptomelane Manganese Dioxide Sorbent[J]. Radiochim Acta, 2003,91:553-556.

[3] Sze glowski Z, Kubica B. Extraction of Actinium With Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid From Hydrochloric and Nitric Acid Solution[J]. J Radioanal Nucl Chem Lett, 1991,153:67.

[4] 徐岩冰,杨维凡,袁双贵,等. 液-液萃取从 Th 中分离 Ac[J]. 科学技术与工程,2005,5(14):984-986.

[5] 刘广山,黄奕普,陈性保. 锰纤维富集-γ 能谱法测定海水中的²²⁴Ra, ²²⁶Ra 和 ²²⁸Ra[J]. 海洋学报,1999, 21(5):65-71.

[6] 焦荣洲,王守忠,樊诗国,等. 用三烷基(C6—C8)氧 膦(TRPO)从强放废液中提取锕系元素,镭系元素 的研究[J]. 核化学与放射化学,1985,7(2):65-69.

[7] Bartos B, Bilewicz A, Delmas R, et al. Synthesis and Ion Exchange Properties of Various Forms of Manganese Dioxide for Cations of the I and II Groups[J]. Solv Extr Ion Exch, 1997,15:533.

[8] 邹卫华,刘晨湘,江 利,等. 二氧化锰对铜、铅离 子的吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2005,26 (3):15-19.