

PDB-18C6对Tl(I), Au(III), Cu(II)的吸附 及从 α 轰击的金靶中分离 ^{199}Tl *

周德海 周继萌

(四川大学原子核科学技术研究所, 成都)

本文研究了用冠醚树脂二苯并-18-冠-6甲醛聚合物(简称PDB-18C6)对Tl(I), Au(III), Cu(II)的吸附行为。实验表明,在盐酸溶液中冠醚树脂的吸附效率顺序为Au(III) > Tl(I) > Cu(II)。用高氯酸和乙二醇乙醚淋洗Tl(I), Au(III), 它们的回收率一般在82—98.9%和98—100%。还在1.2m回旋加速器的外靶装置上,用25—27MeV的 α 粒子轰击金靶,累计束流强度为27 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$,经处理分离后得到仅含0.50% ^{200}Tl 的较高纯度的 ^{199}Tl 。

关键词 铊, 二苯并-18-冠-6甲醛聚合物, 高氯酸, 乙二醇乙醚。

一、前言

在心肌显相方面,已经证实了铊的放射性同位素是现代核医学最新技术之一^[1,2]。目前 ^{201}Tl 用得最为广泛^[3]。因为 ^{199}Tl 较之 ^{201}Tl 吸附剂量减少三分之一,探测效率提高两倍以上。因此Yuichiro Nagame等人^[4]认为 ^{199}Tl 比 ^{201}Tl 是更有希望的同位素。

冠醚树脂是近年来发展起来的一种新型的树脂材料,引起了很多学者浓厚的兴趣。C. J. Pedersen^[5]发现冠醚树脂对某些金属离子有特殊的络合行为。用大环多醚溶剂萃取碱金属和碱土金属阳离子已有不少报道^[6-8]。E. Blasius研究了二苯并-18-冠-6甲醛聚合物和二苯并-24-冠-8甲醛聚合物作为色层柱填料^[9,10]。但是把高分子冠醚树脂用于Tl(I), Au(III), Cu(II)的研究文献报道很少。

本文是用高分子冠醚树脂二苯并-18-冠-6甲醛聚合物(PDB-18C6)对Tl(I), Au(III), Cu(II)的吸附以及从 α 轰击的金靶中分离 ^{199}Tl 。

二、实验部分

1. 试剂

分析纯的PDB-18C6冠醚树脂经研磨,用标准筛过筛后,把不同粒度的冠醚树脂80—90目和140—200目分别收集在不同的贮存瓶中待用。盐酸,硝酸,高氯酸均为优级纯,乙二醇乙

* 四川省科委资助课题
1987年5月26日收到。

醚为分析纯。分析纯的氯化铈用少量硝酸溶解后,加入浓盐酸并加热除去 NO_3^- ,使其溶液转换为氯化物。99.99%金片用王水溶解后,加入浓盐酸加热除去 NO_3^- ,使其溶液转换为氯化物。用4mol/l HCl溶液分别把铈,金,配制成铈和金含量各为100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液。分析纯的铜丝溶解后,用4mol/l HCl溶液配制成铜含量亦为100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液。

2. 仪器设备

800型电动离心机,康氏电动振荡器,WLB-78-A型电子微量泵,XWY-104型自平衡记录仪与WXY-401型原子吸收分光光度计。

3. 实验方法

(1) **静态实验** 分别称取一定重量的粒度为80—90目和140—200目的PDB-18C6冠醚树脂置于10ml有刻度带塞的萃取管中,加入体积为4ml的所需浓度的盐酸溶液,加入Ti(I), Au(III), Cu(II) 的量各为100 μg (总体积为1ml。其中浓度为4mol/l的HCl, 体积为0.95ml), 萃取振荡30min, 离心2min, 取出澄清水溶液, 用原子吸收分光光度计测元素含量。

(2) **动态实验** 称取粒度为80—90目的PDB-18C6冠醚树脂320mg, 用湿法装入直径为10mm的柱子, 用二次蒸馏水反复洗柱, 用4mol/l HCl溶液平衡, 分别加入Ti(I), Au(III), Cu(II) 各200 μg 。它们的混合溶液置于冠醚树脂柱上, 用不同的淋洗剂解吸, 用电子微量泵控制流速为0.5ml/min, 将淋洗液收集在一系列有刻度的萃取管中, 用原子吸收法测定元素含量, 从而得到淋洗剂浓度与淋洗效率的关系, Ti(I), Au(III) 的回收率, Ti(I), Au(III), Cu(II) 的分离。

(3) **吸附效率计算** 按下式计算吸附效率:

$$E = \frac{M - \bar{M}}{M} \times 100\%$$

式中 E 为吸附效率; M 和 $\bar{M}$ 分别表示原始水相中金属离子含量和PDB-18C6冠醚树脂吸附金属离子后水相中金属离子含量。

三、结果与讨论

1. 在不同溶剂中冠醚树脂对Ti(I), Au(III), Cu(II) 的吸附效率

固定冠醚树脂的粒度, 用量均为30mg, 加入不同溶剂的体积为4ml, 加入Ti(I), Au(III), Cu(II) 的量均为100 μg , 使溶液的总体积为5ml。实验方法与静态实验相同。其结果列入表1。在此条件下不同溶剂中PDB-18C6冠醚树脂对Ti(I), Au(III) 的吸附效率顺序为: $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{苦味酸} > \text{苦味酸加乙醇} > \text{乙醇}$, 对Cu(II) 几乎无吸附作用(仪器对Cu(II) 的检出量为0.04 μg)。以下实验均以盐酸为溶剂。

2. 冠醚树脂对Ti(I), Au(III) 吸附的平衡时间和吸附量的测量

(1) **平衡时间的测定** 固定PDB-18C6的粒度为140—200目, 用量为30mg, 盐酸的体积和浓度分别为4ml和4mol/l, Ti(I), Au(III) 的用量各为100 μg (体积为1ml, 其中有0.95ml

表1 不同溶剂中冠醚树脂Tl(I)Au(III)的吸附效率

溶 剂	0.01mol/l苦味酸	苦味酸加乙醇(1:1)	无水乙醇	4mol/l HCl	2.5mol/l HNO ₃
Tl(I) 吸光度	0.09	0.11	0.18	0.01	0.07
Au(III) 吸光度	0.09	0.19	0.20	0.00	0.05

浓度为4mol/l的HCl)。萃取平衡时间从5min到30min,结果列入表2。由表2可知,萃取平衡时间在25—30min时,Au(III)是完全被冠醚树脂吸附,而对Tl(I)来讲,吸光度为0.010,基本上无变化,并接近于零。这说明在此条件下,溶液中仍有极少量的Tl(I)未被冠醚树脂吸附。因此,萃取平衡时间30min,只能作为一个近似值来考虑,本实验采用此平衡时间。

表2 冠醚树脂对Tl(I), Au(III) 吸附的平衡时间

萃取平衡时间, min	5	10	15	20	25	30
Tl(I) 吸光度	0.130	0.120	0.080	0.020	0.010	0.010
Au(III) 吸光度	0.110	0.090	0.050	0.010	0.000	0.000

(2) 吸附量的测量 分别称取140—200目的PDB-18C6冠醚树脂1g置于不同的萃取管中,分别加入4ml的4mol/l HCl溶液,与Tl(I), Au(III) 量分别为1200 μ g和3500 μ g(体积为2ml,其中1.7ml为4mol/l的HCl)振荡及离心时间如前所述,然后收集含HCl的水溶液待测。加入6ml 4mol/l的HCl洗涤冠醚树脂,萃取及离心时间同上,去掉水相。最后在冠醚树脂中分别加入6ml 0.4mol/l的HClO₄和100% C₂H₅O·CH₂·CH₂OH进行反萃Tl(I),和Au(III),条件同上。分别测定收集液和反萃溶液中元素含量,从而换算出Tl(I), Au(III)的吸附量分别为1000 μ g/g和3330 μ g/g,即4.9 μ mol/g和16 μ mol/g。

3. 冠醚树脂在盐酸溶液中对Tl(I), Au(III), Cu(II) 的吸附效率

分别称量30mg粒度为80—90目和140—200目的冠醚树脂,置于不同的萃取管中,加入体积为4ml不同浓度的盐酸溶液,加入Tl(I), Au(III), Cu(II) 量均为100 μ g,其它实验步骤同上,结果如图1所示。当其盐酸浓度为4—5mol/l时,冠醚树脂对Tl(I), Au(III) 的吸附效率最高。在上述条件下,由于PDB-18C6的量太少,对Cu(II) 无吸附作用或吸附甚少(在测量中指示不出来)。粒度不同的冠醚树脂,其比表面积有差异,因此140—200目的冠醚树脂分子比80—90目冠醚树脂分子与Tl(I), Au(III) 离子之间接触的表面积要大,其结果导致吸附效率的差异。

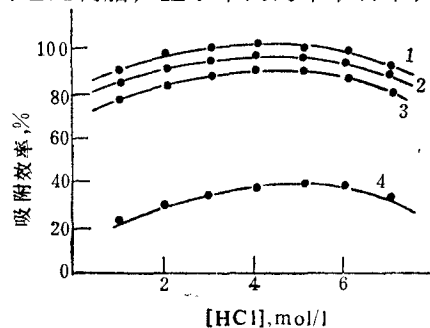


图1 冠醚树脂在盐酸溶液中对Tl(I), Au(III) 的吸附效率
PDB-18C6, 80—90目; 2—Au(III);
4—Tl(I); PDB-18C6, 140—200目;
1—Au(III); 3—Tl(I)。

4. 冠醚树脂的用量对Tl(I), Au(III), Cu(II) 吸附效率的影响

固定盐酸浓度为4mol/l、Tl(I), Au(III), Cu(II) 的量为100 μ g时,仅改变粒度为80

—90目和140—200目冠醚树脂的用量。实验方法同前,其结果如图2所示。冠醚树脂粒度为140—200目,用量在40mg以上,对Tl(I),Au(III)吸附效率的变化不太明显。因为加入Tl(I),Au(III)的量是一恒定值。而冠醚树脂对它们又有较大的吸附量,这对加入的Tl(I),Au(III)量已几乎全部被树脂吸附,所以图2中曲线1和2的变化不显著。在上述条件下,Cu(II)离子约有10%的量被树脂吸附。其原因是:粒度为140—200目比80—90目的冠醚树脂的比表面

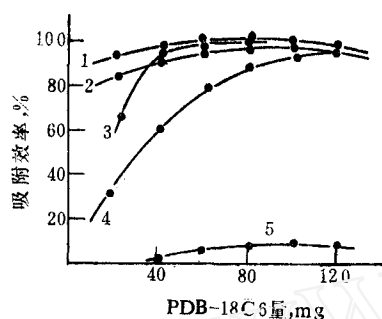


图2 冠醚树脂的用量与吸附效率的关系
PDB-18C6 80—90目: 3—Au(III);
4—Tl(I); PDB-18C6 140—200目:
1—Au(III); 2—Tl(I); 5—Cu(II)。

面积大得多,所以树脂对Cu(II)离子的吸附量有所增加。由于PDB-18C6冠醚树脂对Cu(II)吸附量太小,因此表现在图2中曲线5变化不大。由于PDB-18C6冠醚树脂对Au(III)的吸附量($16\mu\text{mol/g}$)比对Tl(I)的吸附量($4.9\mu\text{mol/g}$)大,树脂用量在40mg时,Au(III)已基本上被树脂吸附,所以图2中曲线3比4的变化小(PDB-18C6的量在40mg以上)。80—90目20—120mg的PDB-18C6(由于量较少)对Cu(II)无吸附作用。如上所述用80—90目的PDB-18C6对Tl(I),Au(III),Cu(II)的分离是有利的。

5. Au(III)存在下,盐酸浓度的变化对吸附Tl(I)的影响

固定粒度为140—200目及用量为30mg的冠醚树脂,加入不同浓度的体积为4ml的盐酸溶液,分别加入Tl(I),Tl(I)和Au(III)各100 μg (体积为1ml,其中0.95ml的4mol/l HCl)。实验如上所述进行,结果列入表3。在Au(III)离子存在下,当其盐酸浓度为6mol/l,冠醚树脂对Tl(I)的吸附效率受到显著影响。这可能是由于盐酸溶液中 Cl^- 离子浓度的增加而导致冠醚树脂对Tl(I)吸附的影响^[11]。

表3 Au(III)存在下,改变盐酸浓度,冠醚树脂对吸附Tl(I)的影响

盐酸浓度, mol/l	冠 醚 树 脂 的 吸 附 效 率, %	
	Tl(I)	Tl(I) + Au(III)
2	94	91
4	93	92
6	87	63

6. 冠醚树脂上Tl(I),Au(III)的淋洗

(1) 淋洗剂浓度与淋洗效率的关系

称量320mg粒度为80—90目的冠醚树脂,用湿法装入直径为10mm的柱子,用二次蒸馏水清洗,4mol/l HCl溶液平衡柱中的冠醚树脂。每次实验分别加入Tl(I),Au(III)溶液200 μg ,分别用不同浓度的,体积约为30ml和25ml的高氯酸和乙二醇乙醚对Tl(I),Au(III)的淋洗,流速0.5ml/min。淋洗液收集在不同的有刻度的萃取管中,用原子吸收法测量各试管淋洗液中元素含量,最后换算成淋洗效率,结果列入表4。

表4 淋洗剂浓度与淋洗效率的关系

HClO ₄ 浓度, mol/l	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Tl(I) 淋洗效率, %	72.2	93.1	87.1	86.5	86.0
乙二醇醚, %	20	40	60	80	100
Au(III)淋洗效率, %	0	18.2	53.5	78.0	100

(2) 淋洗剂中金属离子含量与淋洗剂体积的关系

加入Tl(I), Au(III), Cu(II) 溶液各200μg 混合上柱。由于冠醚树脂在80—90目及320mg的条件下, 对Cu(II) 的吸附量相当小, 因此可认为Cu(II) 离子随加入的料液被直接排代下来。用4mol/l HCl溶液5ml淋洗柱, Cu(II) 离子全部排除, 而Tl(I), Au(III) 离子与冠醚树脂形成络合物保留在柱上。然后分别用0.4mol/l HClO₄和100% C₂H₅O·CH₂·CH₂OH淋洗Tl(I) 和Au(III) 离子, 流速为0.5ml/min, 淋洗液分别收集在不同的有刻度的试管中。所得结果如图3所示。由图可见, Tl(i), Au(III) 的淋洗峰都十分尖, 淋洗剂体积只需15—20ml就可以了。

(3) Tl(I), Au(III) 的回收率

在冠醚树脂柱上加入Tl(I), Au(III), Cu(II) 溶液各 200μg, 分别用 0.4mol/l HClO₄和100% 的 C₂H₅O·CH₂·CH₂OH 淋洗Tl(I), Au(III), 方法同上。Tl(I) 的回收率列入表5。Tl(I)的回收率为82—98.9%, Au(III) 的回收率为98—100%。从回收得到Tl(I)的样品中, 未测量出Au(III)与Cu(II), 或者 Au(III) <0.2μg (检出量), Cu(II) <0.04μg (检出量)。

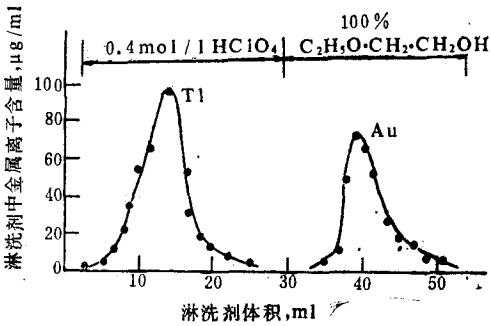


图3 淋洗剂中金属离子含量与淋洗剂体积的关系

表5 Tl (I) 的回收率

加入Tl (I) 的量, μg	测得Tl (I) 量, μg	Tl (I) 的回收率, %
200	164.0	82
200	183.0	91.5
200	197.0	98.5
200	197.8	98.9
200	186.2	93.1
平均回收率		92.8±6.05

(4) 冠醚树脂的再生

每次实验后, 用去离子水多次淋洗冠醚树脂柱, 再用4mol/l HCl溶液浸泡柱子。一根冠醚树脂柱反复使用5—6次, 未发现它对Tl(I), Au(III) 吸附效率下降。

7. 从α粒子轰击的金靶中分离¹⁹⁹Tl

(1) 靶材料的分析 取1ml 99.99%的金片溶液 (金量为1000μg) 进行光谱分析, 其杂

质元素的含量: Al, 0.1147 μg ; Ca, 0.5590 μg ; Fe, 0.1662 μg ; Mg, 0.1436 μg 。这四种元素均不与 α 粒子起核反应。

(2) 靶片的制备 靶片的制备方法很多,有电镀,真空喷镀,直接加工等。我们是把纯度为99.99%,厚度为1mm的金板直接加工成直径为50mm的圆靶片,经化学处理后待用。

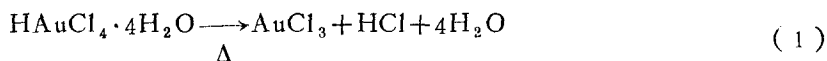
(3) 对轰击粒子 α 能量的选择 根据文献[4], α 轰击在金靶上产生铊同位素的激发函数图(图4)。从图4可以看出 α 粒子能量为25—27MeV较好,这时不会产生 $^{198\text{m}}\text{Tl}(T_{1/2}=1.87\text{h})$ 和 $^{198\text{g}}\text{Tl}(T_{1/2}=5.3\text{h})$ 。仅有少量的 $^{200}\text{Tl}(T_{1/2}=26.1\text{h})$ 。因此,实验选用的 α 粒子能量为25—27MeV。

(4) 放射性活度的计算 按如下公式计算放射性活度:

$$A = \frac{a}{t \times E \times P}$$

其中 a 为峰面积; t 为测量时间; P 为分支比; E 为探测器探测效率; A 为放射性活度。

(5) 从 α 轰击的金靶中分离 ^{199}Tl 把直径为50mm,厚度为1mm的金靶片,装到1.2m回旋加速器直通管道的外靶装置上。用能量为25—27MeV的 α 粒子去轰击金靶,累计束流强度为27 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 。卸下轰击后的金靶片,用王水溶解20min左右,使 ^{199}Tl 全部溶解在王水溶液中。这时的铊与金均为 Tl(III) , Au(III) 离子。把含 $^{199}\text{Tl(III)}$ 和 Au(III) 离子的溶液转入到加热容器内,取出尚未溶解的靶片放置到专门的贮存器中,使残余的放射性衰变后待用。在加热容器中分别加入10ml的浓盐酸和3—5ml二氧化硫饱和水溶液(自制),把溶液加热蒸干,使 $^{199}\text{Tl(III)}$ 还原为 $^{199}\text{Tl(I)}$,并将 $^{199}\text{Tl(I)}$ 和 Au(III) 转换为氯化物形式。由于加入的 SO_2 饱和水溶液的量较小,它的还原性不很强,可使 Tl(III) 还原为 Tl(I) ,而 Au(III) 不易被还原。上述溶液在加热蒸干的过程中氯金酸 $\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 发生如下化学反应:



而在水溶液中, AuCl 又发生一个自身的氧化还原反应:



根据反应(1) — (3),可以从金靶溶液中除去大量的金。这对于 Au(III) 和 ^{199}Tl 的分离是十分重要的。往上述加热蒸干冷却的溶液中,加入10ml浓度为4mol/l的 HCl 溶液,用5ml浓度为4mol/l的 HCl 溶液洗涤沉淀物。准确记录下原始料液的体积,从中取出100 μl 溶液置于孔径为8mm,直径为15mm的有机玻璃圆盘的孔中,其余的料液自动转移到已准备好的PDB-

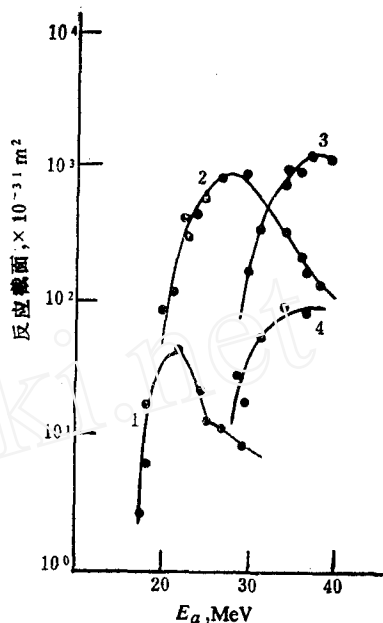


图4 铊同位素的激发函数图
1—— ^{200}Tl ; 2—— ^{199}Tl ; 3—— $^{198\text{m}}\text{Tl}$; 4—— $^{198\text{g}}\text{Tl}$ 。

18C6冠醚树脂柱上, 分别用0.4mol/l的 HClO_4 和100% $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 淋洗 ^{199}Tl 和Au(III), 流速为0.5ml/min。分别收集 ^{199}Tl 和Au(III)的淋洗液, 准确记录下 ^{199}Tl 淋洗液的体积, 并从中取出100 μl 溶液, 置于有机玻璃测量圆盘的小孔中。将两次所取入测量盘中的样品溶液, 烘干后, 在配有4096道脉冲幅度分析器的Ge(Li)探测器上进行 γ 能谱测量。从料液和淋洗液的 γ 能谱的测量结果中计算出 ^{199}Tl 的产额为 $3.6\times 10^4\text{Bq}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$, 并知道 ^{199}Tl γ 能谱的峰位置, 计算出 ^{199}Tl 的放射性活度, 以及 ^{200}Tl 放射性核素。淋洗液的 γ 能谱峰位置的测量结果如下: ^{199}Tl 的几组 γ 射线能量分别为: 158.86keV; 208.73keV; 247.80keV; 456.01keV; 1013.34keV。 ^{200}Tl 的几组 γ 射线能量分别为: 368.49keV; 579.80keV。根据放射性活度公式算出 ^{199}Tl 和 ^{200}Tl 的放射性活度分别为 $13\times 10^4\text{Bq}$ 和 $7.4\times 10^3\text{Bq}$ 。 ^{200}Tl 占总放射性活度的0.5%, ^{199}Tl 的产额 $36\times 10^6\text{Bq}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 与文献[4]本身的值 $36.2\times 10^6\text{Bq}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 比较接近。最后把 ^{199}Tl 的淋洗收集液15ml, 加热近干, 冷后用氯化钠注射液制备成 $^{199}\text{TlCl}$ 注射液。

陈正康同志参加本实验的部分工作, 回旋加速器室, 内靶组全体同志及龙先灌、刘慢天老师给予大力支持, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Schel Berg, H. et al., *J. Nucl. Med.*, **16**, 565 (1975) .
- [2] Salvatore, M. et al., *Radiology*, **12**, 487 (1976) .
- [3] Lagunas-Solar, M. C. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **29**, 159 (1978) .
- [4] Nagame, Y. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **30**, 669 (1979) .
- [5] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967) .
- [6] Pedersen, C. J., *Fed. Proc.*, **26**(6), 1305 (1968) .
- [7] Frensdorff, H. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4685 (1971) .
- [8] 周德海等, 核化学与放射化学, **5**(2), 183 (1983) .
- [9] Blasius, E., *Z. Anal. Chem.*, **284**, 337 (1977) .
- [10] Blasius, E., *Chem. Eng. Techn.*, **47**, 591 (1975) .
- [11] 陈绍全等, 全国第二次王冠化合物学术讨论会论文集(2), 武汉, 1982年, 第495页。

THE ADSORPTION OF Tl(I), Au(III), Cu(II) AND THE SEPARATION OF ^{199}Tl FROM ALPHA BOMBARDMENT OF GOLD TARGET WITH PDB-18C6

ZHOU DEHAI ZHOU JIMENG

(Institute of Nuclear Science and Technology of Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT

The adsorptive behavior of polymer of methyl aldehyde of dibenzo-18-crown

(下转第72页, Continued on p.60)

THE DETERMINATION OF ^{241}Am BY EXTRACTION- -LIQUID SCINTILLATION COUNTING METHOD

ZHUANG YONGNENG LIANG JUNFU

WANG SHOUZHONG

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University, Beijing*)

ABSTRACT

Several factors which effect the determination of ^{241}Am by extraction-liquid scintillation counting are discussed. The interference of other α -particles and low energy β -particles and its elimination are studied. Organic phosphorus extractants such as HDEHP, HEHEHP are used as extractants. Several solvents are tested, and the results indicate that it is feasible to use hydrogenated kerosene instead of xylene (or toluene) as solvent in the determination of α -particles.

The method is accurate and less labor-consuming. Its detective efficiency is rather high.

Key words Extraction-liquid scintillation method, ^{241}Am .

=====

(上接第55页, Continued from p.55)

-6 (PDB-18C6) in hydrochloric acid medium is studied and it is shown that the adsorption of Tl(I), Au(III), and Cu(II) depends on the particle size of the crown ether resins, hydrochloric acid concentration and amount of the crown ether resins used. The difference in the adsorption behavior of different particle sizes of crown ether resins may be used for separating Tl(I), Au(III), and Cu(II) ions. The best eluant of Tl(I) and Au(III) is 0.4mol/l perchloric acid and 2-ethoxy-ethanol. The recovery for Tl(I) is 82—98.9%. The gold target is bombarded in a 1.2 m cyclotron with 25—27 MeV α -particle with a cumulative beam intensities of 27 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$, and ^{199}Tl is separated from the gold target with PDB-18C6. γ -spectrometry has shown that the Tl obtained is ^{199}Tl of high purity containing only about 0.50% ^{200}Tl .

Key words Thallium, Polymer of methyl aldehyde of dibenzo-18-crown-6, Perchloric acid, 2-Ethoxy-ethanol.