

α -羟基异丁酸阳离子交换色层法 分离 Am、Cm、Cf 和 Y

李文新 郭自慧 牛芳 孙还坚 扬振国

(中国科学院近代物理研究所)

描述了以 α -羟基异丁酸为淋洗剂的阳离子交换色层法分离 Am, Cm, Cf 和 Y 的实验程序, 得到了令人满意的分离结果。为了把感兴趣的超铀元素淋洗在所需要的位置上, 研究了 α -羟基异丁酸的 pH 和浓度对淋洗峰位置的影响。此外, 报道了实验测得的 Am、Cf、Y 对 Cm 的分离因子。

引 言

α -羟基异丁酸 (α -HIB) 作为分离超铀元素的淋洗剂, 1956年首先由美国加利福尼亚大学伯克利实验室作了报道^[1]。他们使用 2×50 mm 的 Dowex-50 树脂床, 在 87°C 用 0.4M 的 α -HIB 淋洗分离了从 Am 到 Md 共七个元素, 并得到了这些元素对 Cm 的分离因子。由于 α -HIB 对超铀元素有较大的分离因子, 因此到目前为止, 在用重离子反应合成超铀元素时, 以 α -HIB 为淋洗剂的阳离子交换色层法仍然是分离和鉴定三价超铀元素的最广泛使用的技术。1972年, 我们使用这个方法成功地分离和鉴定了通过 $^{238}\text{U} (^{12}\text{C}, 4n) ^{246}\text{Cf}$ 反应合成的 98号元素镅^[2]。

在用 α -HIB 离子交换色层分离超铀元素时, 适当地控制感兴趣元素的淋洗位置是十分重要的。本文用 α -HIB 淋洗分离 Am、Cm、Cf 和 Y, 研究了淋洗剂的 pH 和浓度对这些元素淋洗位置的影响, 并根据 α -HIB 根阴离子浓度进行讨论。

实 验

1. **离子交换树脂** 采用南开大学生产的聚苯乙烯-二乙烯苯多孔性强酸型阳离子交换树脂。在球磨机上研磨后, 筛选小于 200 目的树脂, 然后在 0.5N HCl 中按不同沉降速度进行分级。选取沉降速度为 0.2—0.4 厘米/分的那一部份, 并用常规方法预处理。

2. **α -羟基异丁酸** 三级, 北京化工厂生产。配制的淋洗剂其浓度用 NaOH 标定, pH 用氨水调节。并在 PHS-1 型酸度计上测定。配好的淋洗剂大约只能使用一周, 放置更长时间 pH 会略微上升。其余试剂都是分析纯化学试剂。

3. 放射性同位素

钷系 ^{90}Sr 的子体 ^{90}Y , 用 0.1M 的 HDEHP-煤油从 0.1N HCl 的 $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ 溶液中提取。

铷 利用近代物理研究所的 1.5 米重离子回旋加速器加速的 ^{12}C 离子轰击天然铀得到, 每次轰击得到的 ^{246}Cf 的相对计数大约为 $(1-6) \times 10^3$ 计数/小时。

镅和锔 为原子能研究所提供的 ^{241}Am 和 ^{242}Cm 。

4. 离子交换柱 用玻璃毛细管自制的离子交换柱内径 2 毫米。交换柱外面套一个绕有电热丝的玻璃套管, 利用触点控制温度计自动控制套管内温度。淋洗时的流速用汞的压力控制, 一般压力相当于 40—70 厘米汞柱高度。

5. 分离程序 在含 ^{246}Cf 的放射性溶液中加入 ^{241}Am 、 ^{242}Cm 和 ^{90}Y 示踪剂及 400 微克镧载体, 加氨水, 使沉淀为 $\text{La}(\text{OH})_3$, 沉淀用水洗涤两次, 加 1 滴 0.25 N HClO_4 溶解沉淀。如果溶液不清, 则再加 1 到 2 滴 0.05 N HClO_4 溶液。

柱子温度调到 87°C , 把用沸水浴预热过的树脂充填到柱子内, 高度约 6 厘米。用 4 N HCl 淋洗两小时, 水洗后再用淋洗剂 α -HIB 淋洗两小时, 调节树脂床高度到 5 厘米。将几滴水通过柱子以除去残留的 α -HIB, 小心加入待分离的放射性溶液, 溶液通过柱子后, 用几滴水洗树脂上面的毛细管壁, 洗涤水通过柱子后加入 α -HIB 进行淋洗, 流速为每 40 秒到 60 秒 1 滴。

6. 放射性测量和分离因子的计算 ^{90}Y 用钟罩型盖革计数管测量。超铀元素的 α 放射性用 ZnS 闪烁计数器或金硅面垒型半导体探测器测量。

一个元素对 Cm 的分离因子 S 由下式计算:

$$S = \frac{V_x - C}{V_{\text{Cm}} - C} \quad (1)$$

这里 V_x 为淋洗峰位置, 即淋出液中放射性最强的滴数。 V_{Cm} 为 Cm 的淋洗峰位置。 C 是树脂柱空隙体积, 实验测定为 3 滴。

结 果 和 讨 论

在 2×50 mm 阳离子交换柱上, 首先用不同 pH 的 0.3 M α -HIB 淋洗分离了 Am 、 Cm 、 Cf 和 Y 。pH 值在 3.9—4.8 范围内, 这四个元素都能得到相当满意的分离。使用 pH 为 4.2 的 0.3 M α -HIB 得到的一个典型淋洗曲线描绘在图 1 上。

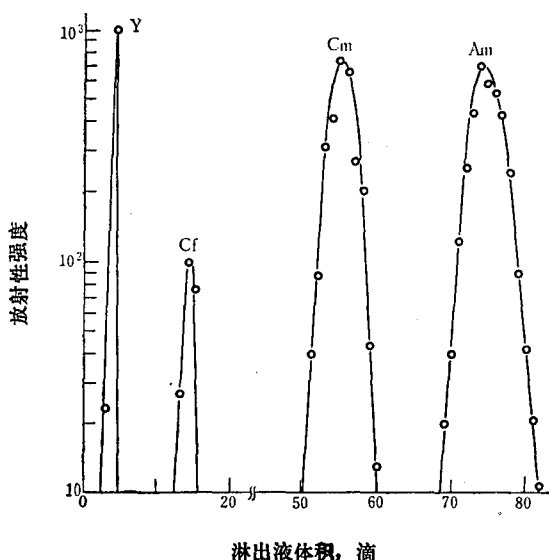


图 1 用 pH = 4.2 的 0.3 M α -HIB 得到的淋洗曲线

当淋洗剂 pH 升高时, 各元素淋洗峰位置都向前移动, 每个淋洗峰都变得更窄, 但相邻两峰之间距离也缩短。 Am 、 Cm 、 Cf 和 Y 的淋洗峰位置和淋洗剂 pH 的关系指出在图 2 上。从图 2 还可以看到, 当 pH 大于 4.2 时, 淋洗峰位置随 pH 变化越来越小, 而 pH 小于 4.2 时, 变化是相当大的。

淋洗峰位置随 pH 的变化可以归结于 pH 的增加使得淋洗剂中游离的 α -HIB 根阴离子浓度增加。 α -HIB 根的阴离子浓度 $[\text{A}^-]$ 可由下式计算:

$$[A^-] = \frac{M}{10^{pK_i - pH} + 1} \quad (2)$$

这里M是淋洗剂的克分子浓度； pK_i 是 α -HIB 电离常数的负对数，它可以由一定克分子浓度的 α -HIB 的 pH 值计算得到：

$$pK_i = 2pH + \lg\{M - [H^+]\} \quad (3)$$

实验测定的一系列不同浓度的 α -HIB 溶液的 pH 和计算的 pK_i 值列在表 1 中。从表 1 可以看到， α -HIB 的浓度在一个很宽范围内，pH 值几乎保持为常数。 pK_i 平均值为 3.97 ± 0.04 ，和史密斯(H. L. Smith)等人报道的平均值 $pK_i = 3.95$ 相一致^[3]。

表 1 不同浓度 α -HIB 的 pH 和 pK_i 值 ($t = 20^\circ\text{C}$)

M	0.01	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50	平均值
pH	3.02	2.65	2.50	2.35	2.12	1.98	1.84	
pK_i	4.00	3.98	3.98	3.97	3.93	3.96	3.95	3.97 ± 0.04

使用 3.97 的 pK_i 值和公式(2)计算了不同浓度和不同 pH 的淋洗剂的 α -HIB 根阴离子浓度；并和淋洗峰位置作 lg - lg 图，就得到了如图 3 所示的很好的直线关系。这些数据是用 0.3M, pH 分别为 3.9、4.0、4.2、4.4 和 4.8 的淋洗剂以及 pH 为 4.2，而浓度分别为 0.24

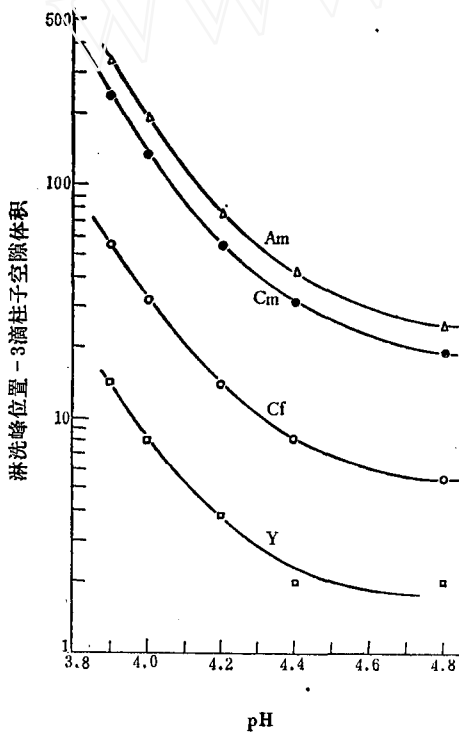


图 2 0.3M α -HIB 的 pH 值和 Am、Cm、Cf、Y 的淋洗峰位置的关系

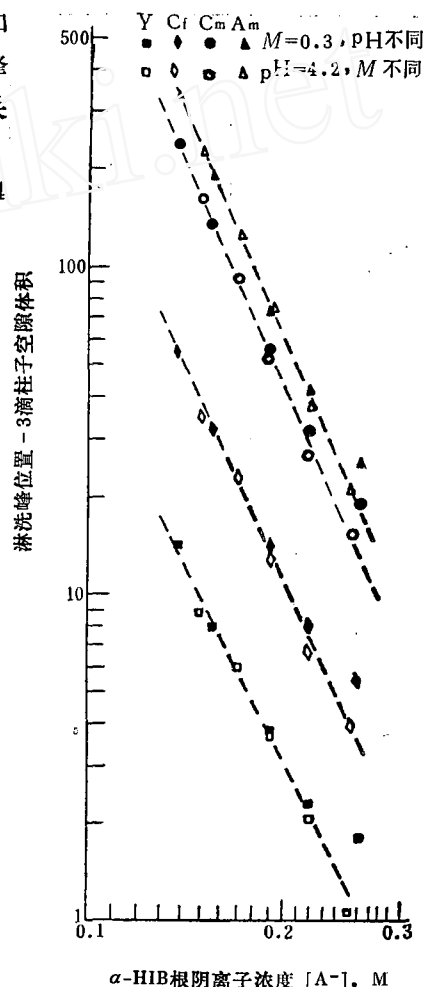


图 3 淋洗剂的 α -HIB 根阴离子浓度和 Am、Cm、Cf、Y 的淋洗位置关系

M、0.27 M、0.30 M、0.35 M和0.40 M的 α -HIB淋洗 Am、Cm、Cf、Y时获得的。由此可以得出结论，不论采用什么浓度和 pH 的淋洗剂，决定各元素淋洗峰位置的是 α -HIB 根阴离子浓度。需要指出的是当采用 0.3 M、pH 为 4.8 的淋洗剂时，四个元素实验结果都明显偏离直线。这和史密斯等人结果相似^[3]。其原因也许能用离子强度的变化来解释，因为我们得到的 K_i 仅仅是表观的电离常数。

在超铀元素的分离和鉴定中，常常需要将感兴趣的元素淋洗在方便的位置上。根据图 3 以及各该元素对 Cm 的分离因子，可以确定相应淋洗剂的 α -HIB 根阴离子浓度。另外，为了获得较好的重现性，淋洗剂 pH 不宜低于 4.2。由此，采用我们实验测定的 pH 值可以计算所希望采用的淋洗剂的浓度和 pH 值。

超铀元素对 Cm 的分离因子已有许多工作报告^[1,3-5]。我们发现 在用 0.3 M α -HIB 淋洗时，Am、Cf、Y 对 Cm 的分离因子随淋洗剂 pH 升高似乎稍微变坏^[2]。实验得到的分离因子平均值列在表 2 中。表内还列出了部份文献值，这些结果彼此是比较接近的。

表 2 Am, Cm, Cf, Y 的分离因子 (87°C)

Y	Am	Cm	Cf	出 处
0.07±0.01	1.38±0.05	1.00	0.23±0.02	本 文
0.069	1.39	1.00	0.19	(3)
	1.38	1.00	0.21	(4)
0.06	1.45	1.00	0.20	(5)

我们特别感谢曹志坚、潘宗佑分离和提供了²⁴⁸Cf。南绪善、晁致远、李淑霞制备了铀靶；付民、马惠芳、王裕铄、李英俊、滕人瑞、孙秀荣参加了铀的合成和化学分离的有关工作，我们谨表示感谢。

参 考 文 献

- [1] G. R. Choppin et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 66(1956).
- [2] 中国科学院近代物理研究所, 低能核物理资料汇编, 89页, 原子能出版社, 1974年.
- [3] H. L. Smith et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 243(1956).
- [4] J. Milsted et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 248(1956).
- [5] R. C. Gatti et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 251(1959).

SEPARATION OF Am, Cm, Cf AND Y BY CATION EXCHANGE WITH α -HYDROXY ISOBUTYRIC ACID

LI WENXIN GUO ZIHUI NIU FANG

SUN HUANJIAN YANG ZHFNGUO

(Institute of Modern Physics Academic Sinica, Lanzhou)

ABSTRACT

The experimental procedure for ion exchange separation of Am, Cm, Cf and Y

by elution with α -hydroxy-isobutyric acid has been described. Using this technique, satisfactory separation for these elements has been obtained. The effect of pH value and concentration of the eluant on elution peak positions has been investigated in order to obtain an interested element at the convenient position required.



中国核学会召开第一次代表大会

中国核学会第一次代表大会于1980年2月22日至28日在北京召开。

会议代表共360名，集中了我国从事原子能科学技术的科学研究、高等教育、组织管理、情报资料等方面的代表人物，是原子能科学技术界一次空前的盛会。

王震副总理、方毅副总理出席了大会，代表国务院、中央军委、国家科委和中国科学院向大会表示热烈的祝贺，并在会上作了重要讲话。

会议期间举行了《原子能科学技术如何为四化做出更大贡献》的学术讨论会和开展了“科学家建议”活动。二机部副部长、核化工专家姜圣阶等九人在大会上做了学术报告，22人在分片会上做了报告，另有35篇书面报告。经过认真讨论，有15个专业小组或分学会提出了发展原子能科学的建议，有许多科学家填写了“科学家建议”。大会还就核能源、同位素和核技术的发展等问题提出了建议书。

大会一致通过了《中国核学会章程》，选出了学会的领导机构：钱三强为名誉理事长，王淦昌为理事长，朱光亚、张震寰、张文裕、赵忠尧、金实蓬、李觉、姜圣阶为副理事长。

近 期 国 内 文 献 索 引

[1] 游效曾等，冠醚 12-C-4 碱金属络合物的电子结构，科学通报，25(5)，210(1980)。

该文用 CNDO/2 方法对 12-C-4 的 Li^+ 、 Na^+ 络合物作了量子化学计算。计算结果表明，和质子络合物不同，碱金属离子并不偏向环上某个特定的氧，也不处在环平面的中心，亦即碱金属络合物将不具有平面型结构。 Li^+ 和环平面的距离（~1.40埃）要比 Na^+ 的（~2.0埃）短些，而且 Li^+ 的络合物要比 Na^+ 的更为稳定。

通过酸碱软硬理论和热力学计算得出，在以自由离子状态进行络合时， H^+ 比碱金属离子具有较高的稳定性。但在纯水相中若处在全部脱水的络合条件时，则碱金属离子将比 H^+ 有较高的选择性。

[2] 邓延倬等，离子交换色层法分离铀同位素的初步研究，武汉大学学报（自然科学版），1,85(1980)。

[3] 胡照林等，激光浓缩铀同位素，中国科学技术大学学报，9(2)，19(1979)。

[4] 温元凯，冠醚络合金属离子的稳定性规律，中国科学技术大学学报，9(2)，59(1979)。

[5] 刘伯里等，放射性同位素半衰期测定中可能遇见的问题，科学通报，10，447(1979)。