

CdSe(^{79}Se) 的制备和应用*

李春生 郭景儒 蒋崧生 李大明

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

应用元素 Se 为起始物质, 经两步化学反应制备了 CdSe。对其组成进行了化学分析, 对晶体作了 X 射线衍射鉴定。用从高放废液 1AW 中分离的 ^{79}Se 合成 CdSe(^{79}Se), 并作为样品的化学形式成功地用于加速器质谱法测定 ^{79}Se 半衰期的工作中。

关键词 ^{79}Se CdSe 制备 加速器质谱法(AM S)

中图分类号 O 612.2 O 614.339

加速器质谱法(AM S)是测定微量核素的超灵敏方法, 近年来在地球科学、材料科学、生物医学和核科学等领域得到了广泛应用。在准确测量 ^{79}Se 半衰期的工作中, 文献[1]利用 AM S 方法测定样品中 ^{79}Se 的原子数目。在用元素 Se(^{79}Se)作为 ^{79}Se 样品的化学形式时, 发现给出的束流较弱, 而且同位素本底的影响严重。Middleton^[2]等提出用 CdSe 作为串联加速器 Cs 溅射负离子源产生 Se 离子束的靶物质, 但没有说明 CdSe 优于 Se 的原因。

关于 CdSe 的合成, 文献报道的多为电化学法合成 CdSe 薄膜, 用于半导体工业^[3, 4]。加速器质谱法要求粉末样品。粉末 CdSe 的合成有固相反应法^[5]和液相反应法^[6]两类, 前者要求高温高真空, 制备不如后者方便。Samma^[6]等提出的液相反应法较为完善, 我们在重复他们工作的基础上, 对其合成步骤进行了改进。对合成的 CdSe 进行了化学分析和晶体 X 射线衍射鉴定。将所得 CdSe(^{79}Se)应用于 AM S, 显著改善了束流强度和同位素本底。

1 实验和结果

1.1 CdSe 的制备

1.1.1 推荐的合成流程 合成装置由 100 mL 蒸馏瓶、蛇形冷凝管和调温电热套组成。元素硒为三方灰硒, 分析纯, 北京化工厂出品。其它试剂均为分析纯, 水为去离子水。合成 CdSe 的流程框图示于图 1。

(1) 向蒸馏瓶中加入 5.0 g Na_2SO_3 和 30 mL 水, 待 Na_2SO_3 完全溶解后加入准确称重的、约 0.50 g 三方灰硒。沸腾回流 1 h, 使生成 Na_2SeSO_3 , 溶液冷却至室温。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-12-18 收到修改稿日期: 1997-04-02

李春生: 男, 29 岁, 放射化学专业, 博士

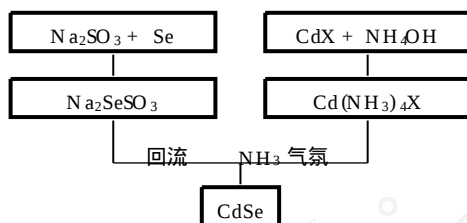


图 1 制备 CdSe 的推荐流程框图

Fig 1 Recommended flow diagram of preparation of CdSe

(2) 在 50 mL 烧杯中加入与 Se 等化学计量的可溶性镉盐, 如 CdSO_4 、 CdCl_2 或 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, 加入 2 mL 水使之溶解。加入 6 mL 浓 NH_4OH , 形成 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液。

(3) 将 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液转入盛有 Na_2SeSO_3 的蒸馏瓶中, 用 2 mL 浓 NH_4OH 和 2 mL 水各洗涤烧杯 2 次, 洗涤液也转入蒸馏瓶。加热回流, 溶液由开始的无色逐渐变成橙红色, 并迅速出现红色沉淀。沸腾后沉淀变成深棕色, 最后变成黑色。自沸腾起每 30 min 从冷凝管口加 2 mL 浓 NH_4OH 。

(4) 回流 3 h 后, 自然冷却至室温, 放置过夜使 CdSe 晶体陈化。

(5) 离心分离沉淀, 用 10 mL 水洗涤 3 次, 用 5 mL 无水乙醇转移至已称重的称量瓶中。红外灯下干燥后在烘箱中 110 °C 下烘 1 h, 干燥器中冷却 1 h, 称重, 计算流程回收率。

1.1.2 CdSe 的分析和鉴定 按照推荐流程, 分别以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 为原料合成 CdSe。为了测定合成样品的化学组成, 对 Se 和 Cd 的含量进行化学分析。

准确称取干燥过的 CdSe 约 0.1 g, 放入锥形瓶中, 加入 2 mL 30% H_2O_2 和 5 mL 10% NaOH 。加热使 CdSe 溶解, 并有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀出现。赶尽 H_2O_2 后加入 20 mL 浓 HCl , 得到无色透明溶液。然后采用 Pitzer^[7] 的方法, 用 SO_2 还原出元素 Se, 称重计算 Se 的质量分数。

准确称取干燥过的 CdSe 约 0.1 g, 放于小烧杯中, 加入 10 mL 浓 HCl , 这时有 H_2Se 气体放出, 并有少量元素 Se 生成。缓慢蒸干溶液, 用 20 mL 水溶解残渣, 过滤除去 Se, 用少许水洗涤漏斗。合并溶液和洗涤液, 然后应用 CdNH_4PO_4 重量法^[8] 测定 Cd, 计算 Cd 的质量分数。分析结果列入表 1。从表 1 可以看出, 在制备的 CdSe 样品中 Cd/Se 原子比 (R_a) 十分接近于 CdSe 化学式的理论值, 这说明我们制备的化合物为 CdSe。但是 Cd/Se 原子比并非准确的 1:1, 而是高出 2—4 个百分点。造成 Cd 含量偏高的原因可能是 CdSe 中混有少量的 CdSO_3 所致。因为在合成 Na_2SeSO_3 过程中, Na_2SO_3 是过量的。体系中存在大量的游离 SO_3^{2-} , 在加入 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 合成 CdSe 时, 有可能形成溶解度较低的 CdSO_3 。虽经洗涤, 仍有少量夹带。

表 1 CdSe 样品的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis results of CdSe samples

原料	Y/%		w (Se)/%	w (Cd)/%	$R_a(\text{Cd/Se})$
	以 CdSe 计	以 Se 计			
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	102.0	99.0	40.06	58.97	1.05
	101.0	99.7	39.07	57.86	1.04
$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	102.5	98.6	39.49	58.86	1.04
	104.1	99.1	39.94	59.09	1.05
$\text{Cd}(\text{Ac})_2$	97.1	95.2	40.60	59.21	1.02

表 1 中还给出了合成 CdSe 的回收率(Y)。以直接称重 CdSe 计算的回收率多数稍高于 100%, 而以 Se 量计算回收率则没有出现高于 100% 的情况。从这些数据也可说明 CdSe 中有少量 CdSO₃ 夹带的看法是合理的。少量 SO₃²⁻ 不会给 AM S 测量带来影响, 所以没有做进一步纯化。

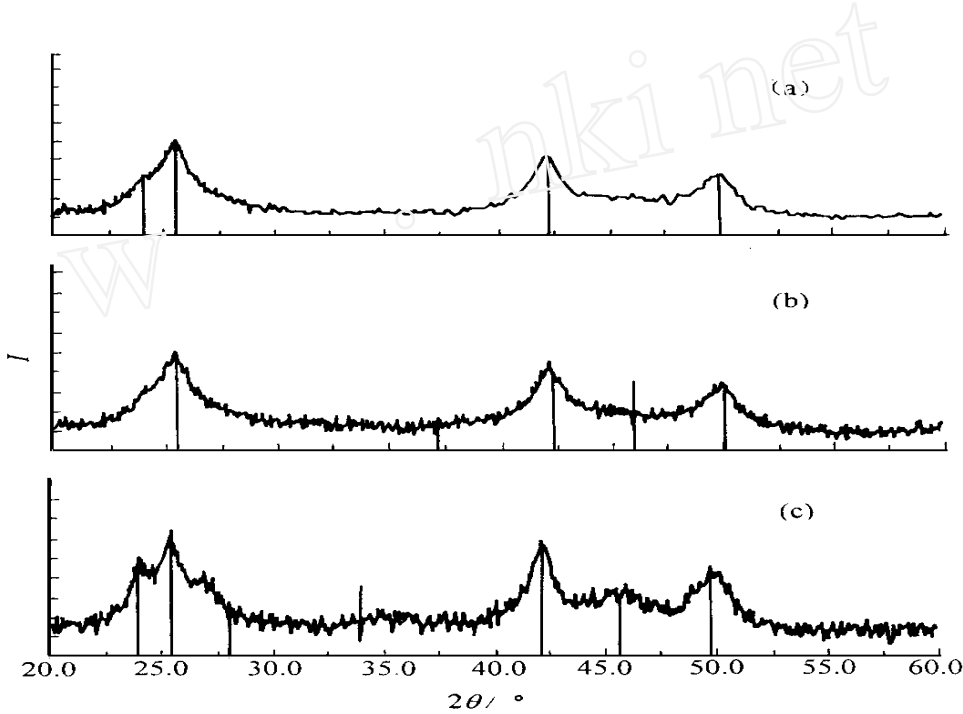


图 2 CdSe 样品的 X 射线衍射图
Fig 2 X-ray diffraction graph of CdSe samples
(a)、(b)和(c)分别以 CdCl₂、CdSO₄ 和 Cd(Ac)₂ 为原料合成的 CdSe 的衍射图

用 CuK α X 射线对三种不同原料合成的 CdSe 样品进行了衍射分析, 衍射图示于图 2。三种样品的衍射图和 CdSe 的标准衍射图一致, 说明了所得样品为 CdSe。晶形分析和晶胞计算的结果列入表 2。从表 2 可以看出, 由 CdCl₂ 和 CdSO₄ 合成的 CdSe 晶体为立方晶系, 而由 Cd(Ac)₂ 合成的 CdSe 晶体属六方晶系, 这与文献[6]报道的结果一致。

表 2 CdSe 样品的 X 射线衍射分析结果
Table 2 Analysis results of CdSe with X-ray diffraction method

原料	CdSe 晶型	CdSe 晶胞参数/nm
CdCl ₂ · 2.5H ₂ O	立方	$a = 0.6050 \pm 0.0003$
3CdSO ₄ · 8H ₂ O	立方	$a = 0.6058 \pm 0.0003$
Cd(Ac) ₂	六方	$a = 0.4291 \pm 0.0004$ $c = 0.7017 \pm 0.0005$

1.2 CdSe(⁷⁹Se)的制备

从裂变产物中放化分离⁷⁹Se 的经典方法是溴化硒蒸馏程序, 但该程序不适用处理来自后处理厂的高放废液(1 AW), 因为溴(⁷⁹Br)的严重污染会干扰 AM S 对⁷⁹Se 的测量。为此, 需要

建立一个新的放化分离 ^{79}Se 的流程,流程主要包括 Na_2SO_3 沉淀、硝基苯萃取、 SO_2 沉淀。详细情况见参考文献[9]。

^{79}Se 在高放废液中的含量极低,在我们使用稀释 44 倍的 1 AW 溶液中,每克溶液中 ^{79}Se 含量为 0.4 ng。为了改变 ^{79}Se 的超低浓度状态,我们加入大约 60 mg 天然硒作为 ^{79}Se 的载体。通过放化分离流程最终得到含有 ^{79}Se 的元素状态的 Se。将 Se(^{79}Se)样品放入 5 mL 小烧杯中,用 1 mL 浓 HNO_3 溶解。溶液在红外灯下烘至近干,加 1 mL 水烘干驱赶 HNO_3 两次后,残渣用少量水溶解,此时 Se 以 H_2SeO_3 的形态存在。以下按 CdSe 推荐流程操作,最后得到 CdSe(^{79}Se),实验现象与不含 ^{79}Se 时没有差别。

1.3 应用

首先将合成不含 ^{79}Se 的 CdSe 用于 AMS 实验,以观察负离子束流情况,同时也用元素 Se 作样品物质以示比较,结果列入表 3。从表 3 可以看出, CdSe 给出的负离子束流强度比 Se 给出的约强 50 倍,这可能是在负离子(Se^-)形成阶段, CdSe 样品物质在能量消耗上少于元素 Se 的缘故。图 3 给出 AMS 测量时 ^{79}Se 的同位素本底情况。从图 3 可以看出,以 CdSe 作样品物质时, ^{79}Se 的同位素本底(^{78}Se , ^{80}Se)明显较以 Se 作样品物质时低,使 ^{79}Se 更加突出。出现上述现象的原因可能是元素 Se 易形成 HSe^- ,而 CdSe 的这种倾向较小。将制备的 CdSe(^{79}Se)进行 ^{79}Se 原子数的 AMS 测量,成功地用于 ^{79}Se 半衰期测定工作中^[1]。

表 3 不同 Se 样品的负离子束流比较

Table 3 Comparison of negative ion beam of different Se samples

样品	I/nA	
	^{78}Se	^{80}Se
CdSe	570	1200
Se	12.1	23.4

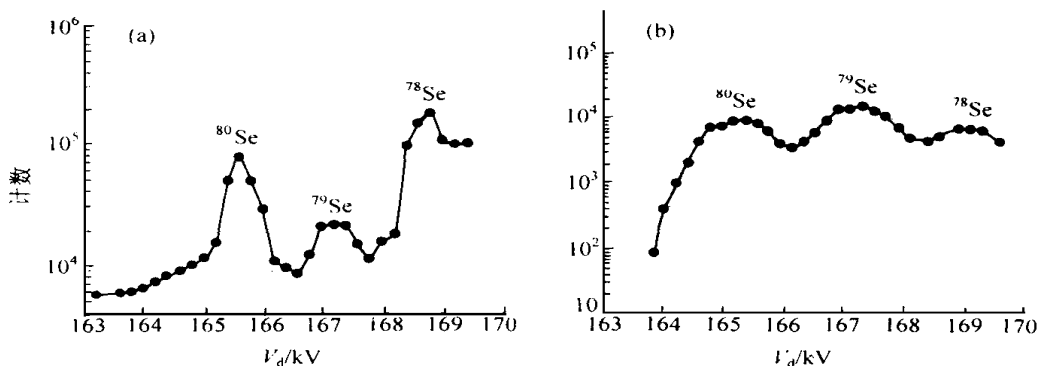


图 3 AMS 测量 ^{79}Se 时的同位素本底

Fig 3 Isotope background at measurement of ^{79}Se with AMS

(a)——样品 Se, (b)——样品 CdSe; V_d ——为偏压

2 结 论

本工作对文献[6]合成 CdSe 的方法作了改进,省去了制备 Cd 络离子中的回流步骤,简化了操作。用本工作推荐的流程制备的 CdSe(^{79}Se)已成功地用于加速器质谱法中 ^{79}Se 半衰期的测定。

对崔安智、何明、姜山等在本工作中给予的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Jiang Songsheng, Guo Jingru, Li Chunsheng, et al. A New Half-life Value of ^{79}Se Chin Phy Lett, 1996, 13(1): 9
- 2 Middleton R. A Negative-ion Cookbook. Philadelphia: University of Pennsylvania, 1989
- 3 Kazacos M S, Miller B. Studies in Selenious Acid Reduction and CdSe Film Deposition. Electrochem Technol, 1980, 127(4): 869- 873
- 4 Kainthla RC, Pandya DK, Chopra KL. Solution Growth of CdSe and PdSe Film. Electrochem Technol, 1980, 127(2): 277- 283
- 5 Yellin N, Ben-Dor L. Low Temperature Synthesis of Binary Chalcogenides Mater Res Bull, 1983, 18: 823
- 6 Sama HP, Rengarajan N, Murali KR. Preparation of Slurry-coated CdSe Film. J Mater Sci Lett, 1991, 10: 1173
- 7 Pitzer EC, Gordon NE. Hydrolytic Precipitation of Cadmium Selenide From Selenosulfate Solutions. Ind Eng Chem Anal Ed, 1938, 10: 68
- 8 Kleinberg J, Holmes M E. Collected Radiochemical Procedures LA-1721, 4th, ed Los Alamos: LNAL, 1975
- 9 李春生, 郭景儒, 李大明, 等. 放射化学分离裂变产物中 ^{79}Se 的新流程. 核化学与放射化学, 1998, 20(1): 1

PREPARATION OF CdSe (^{79}Se) AND ITS APPLICATION

Li Chunsheng Guo Jingru Jiang Songsheng Li Daming

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413)

ABSTRACT

Through two-step chemical reactions, CdSe is synthesized using element Se as starting material. The chemical composition and crystal structure of CdSe prepared are determined with chemical analysis and X-ray diffraction method. ^{79}Se separated from high level radioactive liquid waste is used for preparing CdSe(^{79}Se). As sample material, CdSe(^{79}Se) has been used successfully in AMS for the determination of ^{79}Se half-life.

Key words ^{79}Se CdSe Accelerator mass spectrometry (AMS)