

文章编号:0253-9950(2007)01-0060-05

## $^{97}\text{Tc}$ 制备方法

王丽雄,杨通在,汤磊,熊宗华,杨君,姜涛

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

**摘要:**为了采用同位素稀释质谱分析法准确测定环境中的痕量 $^{99}\text{Tc}$ ,需要以 $^{97}\text{Tc}$ 作稀释剂。采用天然 Ru 为辐照原料,建立了碱熔→水浸取→沉淀→萃取→阴离子交换的化学分离流程,确定了 $^{97}\text{Tc}$ 的制备工艺。该流程的化学产额大于 70%,对 Ru 的去污因子大于  $10^7$ 。

**关键词:** 裂变核素;Tc;分离;Ru

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

## Preparation of $^{97}\text{Tc}$

WANG Li-xiong, YANG Tong-zai, TANG Lei, XIONG Zong-hua, YANG Jun, JIANG Tao

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,  
Mianyang 621900, China

**Abstract:** The most sensitive analytical technique of  $^{99}\text{Tc}$  is isotope dilution mass spectrometry with  $^{97}\text{Tc}$  as yield tracer.  $^{97}\text{Tc}$  was obtained by the irradiation of 2 g natural ruthenium metal.  $^{97}\text{Tc}$  is isolated from the sample by combined ion-exchange chromatography, precipitation and ion-association solvent extraction technique.  $^{99}\text{Tc}^m$  and  $^{103}\text{Ru}$  are used as tracers in this method. The chemical recovery of Tc is more than 70% and the decontamination factor is more than  $10^7$ .

**Key words:** fission nuclide; technetium; separation; ruthenium

$^{99}\text{Tc}$  是一重要的裂变产物核素,由于其低活性和只发射低能量的  $\beta$  粒子,直接测量环境中  $^{99}\text{Tc}$  的浓度十分困难。有关痕量  $^{99}\text{Tc}$  的分析,一般采用  $^{97}\text{Tc}$  作稀释剂的同位素稀释质谱分析法。该方法的检测限可测至  $1\text{ pg}^{[1-4]}$ 。 $^{97}\text{Tc}$  自然界中不存在,需要人工生产, $^{97}\text{Tc}$  可由  $^{97}\text{Ru}$  衰变得。  $^{97}\text{Ru}$  生产主要有  $^{96}\text{Ru}(n, \gamma)^{97}\text{Ru}$  反应和  $^{95}\text{Mo}(\alpha, 2n)^{97}\text{Ru}$  反应 2 条途径。采用  $^{95}\text{Mo}$  辐照后除生成  $^{97}\text{Ru}$  外,还生成 Tc 的其它同位素,如  $^{94}\text{Tc}^m$ ,  $^{95}\text{Tc}$  和  $^{96}\text{Tc}$ , Tc 同位素的存在干扰质谱测量<sup>[5]</sup>。

天然丰度的 Ru 粉辐照后,除了生成裂变产物核素  $^{97}\text{Tc}$  外,仍然存在大量的稳定同位素

$^{99}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$  和  $^{102}\text{Ru}$ , 这些核素与  $^{99}\text{Tc}$  质量数相同或相近,会影响测量结果的准确性。因此,需通过化学分离<sup>[6]</sup>消除上述核素干扰。

本实验采用在核动力研究设计院高通量反应堆上照射金属 Ru 粉制备稀释剂  $^{97}\text{Tc}$ , 重点研究从大量 Ru 粉中提取 Tc 的化学流程,制备适合于  $^{99}\text{Tc}$  质谱分析用的  $^{97}\text{Tc}$  稀释剂。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

GMX 30190-P  $\gamma$  谱仪,美国 ORTEC 公司,能量分辨率为 2.2 keV,相对效率 30%,峰康比大

于 60; 高压离子交换系统, 耐压 0.6 MPa, 自行设计加工; RWF12/5 马弗炉, 0~1 200 °C, 英国 CARBOLITE。

Dowex1 × 2 阴离子交换树脂, 粒径为 0.037~0.074 mm。

<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> 示踪剂, 9 g/L NaCl 溶液淋洗 Mo-Tc 发生器得到; <sup>103</sup>Ru 示踪剂, 用高纯铝箔封装天然 Ru 粉 30 mg, 在中子注量率为  $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  的实验堆中心孔道照射 24 h 得到。

天然 Ru 粉, 99.97%, 北京翠铂林有色金属技术开发公司; 丁酮 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), 分析纯; CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, KOH, KNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 均为优级纯; 高纯水, 由 Mili-Q 系统纯化得到。

## 1.2 <sup>97</sup>Tc 的辐照生产

称取 2 g 天然 Ru 粉用高纯铝箔包装, 然后用铝罐封装, 放入中国核动力研究设计院高通量堆孔道中, 在中子注量率为  $1 \times 10^{14} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{12})$  下照射 30 d, 生产 <sup>97</sup>Tc。

## 2 结果和讨论

### 2.1 靶料溶解

Ru 是极少数难溶金属之一<sup>[7]</sup>, 不溶于酸和王水, 溶于熔融的强碱、过氧化钠, 也可用碳酸钠、氢氧化钾等作熔剂。在中性和酸性溶液中不稳定<sup>[8]</sup>。为此, 研究了天然 Ru 粉的分解条件, 结果列入表 1。

表 1 Ru 分解条件  
Table 1 Decomposed condition of Ru

分解方式 (Mode of decomposed)	溶剂组成 (Composed of solvent)	分解温度 (Temperature of decomposed)/°C	分解时间 (Time of decomposed)/h	容 器 (Container)	溶解情况 (Result of decomposed)
酸溶 (Acid dissolve)	HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>	300	5	聚四氟乙烯烧杯 (Polytetrafluorethylene beaker)	不溶解 (No dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	800	2	镍坩埚 (Nickel crucible)	不溶解 (No dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	KOH	800	2	镍坩埚 (Nickel crucible)	部分溶解 (Part dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NaOH	800	2	镍坩埚 (Nickel crucible)	部分溶解 (Part dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NaOH	320	8	聚四氟乙烯烧杯 (Polytetrafluorethylene beaker)	部分溶解 (Part dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	320	8	聚四氟乙烯烧杯 (Polytetrafluorethylene beaker)	部分溶解 (Part dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	KOH+KNO <sub>3</sub>	800	8	瓷坩埚 (Porcelain crucible)	溶解完全 (All dissolve)
碱熔 (Alkali melt)	KOH+KNO <sub>3</sub>	320	8	聚四氟乙烯烧杯 (Polytetrafluorethylene beaker)	溶解完全 (All dissolve)

由表 1 可见, 酸法常压和高压分解方法均不能使 Ru 分解。采用 KOH 和 KNO<sub>3</sub> 混合熔剂, 利用碱金属氢氧化物熔点低而硝酸根离子氧化能力强的特点, 且形成 KNO<sub>3</sub> · 2KOH 混合物以及二个低共熔混合物, 这样既可在高温 800 °C 下, 又可在低温 320 °C 下完全分解, 是一种比较理想的

熔剂。由于高温熔融存在腐蚀坩埚和溅射等缺点, 选择在 320 °C 碱熔融样品 8 h, 使 Ru 彻底分解。

### 2.2 Tc 的化学分离流程条件实验

2.2.1 沉淀分离 蒸馏法是分离纯化钨的常用方法<sup>[9]</sup>, 但由于样品碱熔融后, 主要成分是

KRuO<sub>4</sub>, KOH 和少量 KNO<sub>3</sub>。当 Tc 以 Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 被蒸馏的同时, Ru 也以 RuO<sub>4</sub> 被蒸馏出来, 不能完全分离 Tc-Ru。在 Tc 的分离中采用最多和最简单易行的是萃取分离。由于本体系中大量 Ru 的存在, 加入有机萃取剂后, KRuO<sub>4</sub> 被还原成 RuO<sub>2</sub> 沉淀, 无法直接进行萃取分离。因此首先采用沉淀法分离除去大部分 Ru, 再利用无水乙醇将高价 Ru 还原成 RuO<sub>2</sub> 沉淀, 而 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不被无水乙醇沉淀<sup>[10]</sup>。

碱熔融样品后, 控制浸取水量, 使溶液保持在不同 KOH 浓度体系中, 分取 30 mL 含有<sup>103</sup>Ru 示踪剂的溶液, 加 10 mL 无水乙醇, 离心 5 min 后, 取上清液进行物理测量, 溶液体系对沉淀分离的影响列入表 2。

表 2 溶液体系对 Ru 去污系数的影响

Table 2 Effect of KOH concentration on decontamination factor of Ru

$c(\text{KOH})/$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{add}}/$ s <sup>-1</sup>	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{rem}}/$ s <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> DF
2	28 800	19	1.5
4	28 800	20	1.4
5	28 800	22	1.3
6	28 800	形成悬浊液 (Muddle liquid)	-

由表 2 可知, 溶液体系中 KOH 浓度大于 5 mol/L 时严重影响 RuO<sub>2</sub> 沉淀。为保证样品完全溶解, 又不使溶液体积太大, 故选择 5 mol/L KOH 为最佳体系。

选定溶液体系为 5 mol/L KOH 后, 取 30 mL 含有<sup>103</sup>Ru 示踪剂的溶液, 加一定量的无水乙醇, 离心 5 min 后取上清液进行物理测量, 无水乙醇的加入量对沉淀分离的影响列入表 3。

表 3 无水乙醇的加入量对 Ru 去污因子的影响

Table 3 Effect of added ethanol volume on decontamination factor of Ru

$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/$ mL	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{add}}/$ s <sup>-1</sup>	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{rem}}/$ s <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> DF
5	28 800	23	1.3
10	28 800	22	1.3
15	28 800	20	1.4

由表 3 可知, 无水乙醇的加入量对沉淀分离无太大影响。

选定溶液体系为 5 mol/L KOH 后, 分离并取 30 mL 含有<sup>103</sup>Ru 示踪剂的溶液, 加 10 mL 无水乙醇, 离心一定时间后取上清液进行物理测量, 离心时间对沉淀分离的影响列入表 4。

表 4 离心时间对 Ru 去污因子的影响

Table 4 Effect of centrifugation time on decontamination factor of Ru

$t/\text{min}$	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{add}}/$ s <sup>-1</sup>	$N(^{103}\text{Ru})_{\text{rem}}/$ s <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> DF
5	28 800	25	1.2
10	28 800	23	1.3
15	28 800	22	1.3

由表 4 可知, 离心时间对沉淀分离无太大影响。

通过条件实验确定溶液体系为 5 mol/L KOH, 无水乙醇的加入量为溶液体积的 0.5 倍、离心时间 5 min 为最佳沉淀条件。

**2.2.2 溶剂萃取分离** 沉淀法除去大部分 Ru 后, 接着进行萃取分离进一步提高对 Ru 的去污。Boyd<sup>[11]</sup>作了 Tc 在不同体系、多种萃取剂中的分配比实验。在碱性介质中, Tc 在吡啶、异己酮、2-丁酮、2-戊酮等萃取剂中有较高的分配系数。加一定量的<sup>99</sup>Tc<sup>m</sup>于 5 mol/L KOH 萃取体系中, 加不同萃取剂, 振摇 5 min, 静止分相后, 取 4 mL 有机相进行物理测量, 实验结果列入表 5。

从表 5 可知, <sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> 在 2-丁酮中萃取率最高, 故选其作萃取剂。

表 5 萃取剂对 <sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> 萃取率的影响

Table 5 Relationship between <sup>99</sup>Tc<sup>m</sup> recovery and extractant

萃取剂 (Extractant)	$N(^{99}\text{Tc}^{\text{m}})_{(\text{a})}/$ s <sup>-1</sup>	$N(^{99}\text{Tc}^{\text{m}})_{(\text{c})}/$ s <sup>-1</sup>	$E_{\text{ext}}/\%$
异己酮(4-methyl- 2-pentanone)	6 176	923	13.0
2-丁酮 (2-butanone)	113	6 986	98.0
2-戊酮 (2-pentanone)	3 284	3 815	54.0

加一定量的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 于不同浓度 KOH 体系中,用 2-丁酮萃取,振摇 5 min,静止分相后,取 4 mL 有机相进行物理测量。实验结果列入表 6。

表 6 不同浓度 KOH 萃取体系对  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  萃取率的影响

Table 6 Relationship between  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  recovery and KOH concentration

$c(\text{KOH})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$N(^{99}\text{Tc}^{\text{m}})_{(\text{a})}/\text{s}^{-1}$	$N(^{99}\text{Tc}^{\text{m}})_{(\text{c})}/\text{s}^{-1}$	$E_{\text{ext}}/\%$
2	49.2	301.4	85.0
4	44.8	326.1	88.0
5	6.5	410.0	98.0
6	50.3	364.3	88.0

从表 6 可知,不同浓度 KOH 的萃取体系对萃取结果影响不是很大,选择 5 mol/L KOH 作最佳体系。因 2-丁酮在酸性、碱性和中性介质中均有较高的分配系数,在萃取后的有机相中加入  $\text{CCl}_4$  惰性稀释剂后,可用 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  将 Tc 反萃至水相。

**2.2.3 阴离子交换分离** 由于样品中 Tc 的含量很低,为防止微量的 Tc 被大量的  $\text{RuO}_2$  沉淀载带吸附,在进行 Tc-Ru 沉淀分离时需加入 Tc 的非同位素载体 Re。

采用 $^{188}\text{Re}$ , $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 示踪剂混合液上高压阴离子交换树脂柱,通入约 0.3 MPa 氮气,控制淋洗液流速为 1 mL/min,先用 0.2 mol/L  $\text{HClO}_4$  洗脱 Re,再用 2 mol/L  $\text{HClO}_4$  梯度洗脱 Tc,每隔一定淋洗体积,收集淋洗液,在  $\gamma$  谱仪上相对测量,绘制淋洗曲线,实验结果示于图 1。

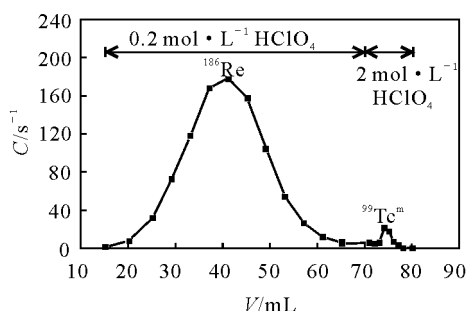


图 1  $\text{TcO}_4^-$ - $\text{ReO}_4^-$  阴离子交换分离曲线

Fig. 1 Anion-exchange separation of perrhenate and pertechnetate

## 2.3 $^{97}\text{Tc}$ 提取流程

按条件实验中确定的最佳条件进行 $^{97}\text{Tc}$ 的提取流程操作。在 2 g 天然 Ru 粉中加入 30 g KOH, 10 g  $\text{KNO}_3$ , Re 载体和示踪剂( $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ 和 $^{186}\text{Re}$ )在 320  $^{\circ}\text{C}$  下碱熔融样品 8 h, 熔体冷却后,加 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  浸取; 20 mL 无水乙醇将碱熔后的高价 Ru 还原成  $\text{RuO}_2$  沉淀,离心 10 min,弃去沉淀,  $\text{TcO}_4^-$  不被沉淀,留在溶液中;水浴加热使溶液中的无水乙醇完全挥发后,加入等体积  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  萃取  $\text{TcO}_4^-$ ,振摇 5 min,静止分相,加  $\text{CCl}_4$  和 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃;再通过阴离子交换柱进一步分离,产额为 86%,全流程产额为 71%。大量金属 Ru 粉中 Tc 的提取流程实验示于图 2。

## 2.4 流程化学产额的测定

定量加入 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 示踪剂,按实验方法中建立的 $^{97}\text{Tc}$ 的化学分离流程操作,测定了流程的分步化学产额和全流程的化学产额。无水乙醇将碱熔后的高价 Ru 还原成  $\text{RuO}_2$  沉淀后,  $\text{TcO}_4^-$  不被沉淀,留在溶液中,产额为 96%;水浴加热使溶液中的无水乙醇完全挥发后,加入等体积  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  萃取  $\text{TcO}_4^-$ ,振摇 5 min,静止分相,加  $\text{CCl}_4$  和 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃,产额为 86%;再通过阴离子交换柱进一步分离,产额为 86%,全流程产额为 71%。

## 2.5 流程去污因子的测定

定量加入 $^{103}\text{Ru}$ 示踪剂,按实验方法中建立的 $^{97}\text{Tc}$ 的化学分离流程操作,测定了流程各步骤对 Ru 的去污因子和全流程对 Ru 的去污因子。无水乙醇将碱熔后的高价 Ru 还原成  $\text{RuO}_2$  沉淀分离后,对 Ru 的去污因子为  $3.2 \times 10^3$ ;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  萃取  $\text{TcO}_4^-$ ,对 Ru 的去污因子为 437.5,较好地实现了 Ru 与 Tc 的分离;再通过上阴离子交换柱进一步分离,对 Ru 的去污因子为 16,全流程对 Ru 的去污因子可达  $2.3 \times 10^7$ 。

## 3 结 论

本实验建立了从大量 Ru 粉中提取 Tc 的化学流程。由于表面热电离质谱方法尚未建立,质谱测量要求  $n(\text{Tc})/n(\text{Ru})$  至少大于 10,故要求对 Ru 的去污因子至少大于  $10^7$ 。本实验所建流程的全流程化学产额可达 70%,对 Ru 的去污因子大于  $10^7$ ,可满足质谱测量要求。

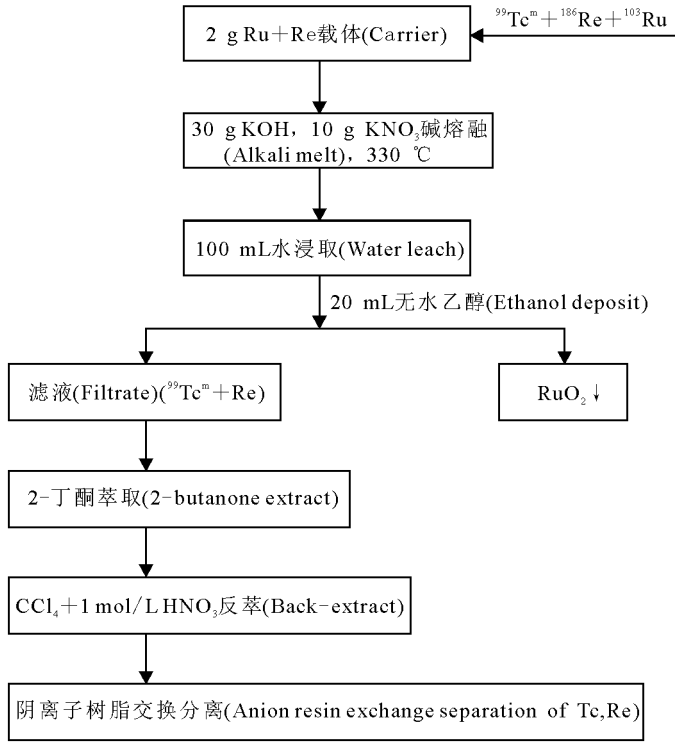


图 2 大量金属 Ru 粉中 Tc 的提取流程实验图

Fig. 2 Procedural diagram technetium from ruthenium metal

### 参考文献:

- [1] Donald J R, Norman C S, Kurt W. Mass Spectrometry of Technetium at the Subpicogram Level[J]. Anal Chem, 1990, 62: 1 271-1 274.
- [2] Anderson T J. Development of Chemical Isolation and Concentration Techniques for Tc-99 Analysis by Resin-Bead Mass Spectrometry; South Carolina 29801, DP-MS-79-59 [R]. E I du Pont de Nemours and Co Savannah River Laboratory Aiken, 1979.
- [3] Kay J H, Ballou N E. Determination of Technetium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; Usdoe Report Pnl-sa-6848 [R]. Richlsnd: Washington Pacific Northwest Laboratories, 1978.
- [4] Hiroshi Hidaka, Kazuya Takahashi, Holliger. Migration of Fission Products Into Micro-Minerals of the Oklo Natural Reactors [J]. Radiochim Acta, 1994, 66: 463-468.
- [5] Kobayashi T, Sueki K, Ebihara M. Decay Properties of <sup>97m,g</sup>Tc [J]. Nucl Phys A, 1998, 636: 367-378.
- [6] Nichollson K W. Environmental Signatures of Undeclared Nuclear Facilities and Their Detection, AEV Technology, Culham Laboratory, Abingdon, Oxon, UK, 1996: 2.
- [7] Wyatt E I, Rickard R R. The Radiochemistry of Ruthenium, National Academy of Sciences Nuclear Sciences Series; Document NAS-NS-3029 [R]. Washington, D C: USAEC, 1961.
- [8] Anders E. The Radiochemistry of Technetium, National Academy of Sciences Nuclear Sciences Series; Document NAS-NS-3021 [R]. Washington, D C: USAEC, 1960.
- [9] 涅斯米扬诺夫 Ah H. 放射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1985.
- [10] 张绪立. <sup>99</sup>Tc 的放射化学分析[J]. 原子能科学技术, 1975, 13(1): 24-29.
- [11] Boyd G E, Larson Q V. Solvent Extraction of Heptavalent Technetium [J]. Radiochim Acta, 1960, 64: 988-996.