

文章编号: 0253-9950(2004)02-0095-04

沉淀法分离 Cs 和 Rb 的研究

杨志红, 杨 磊, 丁有钱, 张生栋, 崔安智, 郭景儒

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:以 ^{137}Cs 和 ^{86}Rb 为示踪剂对硅钨酸铯和碘铯酸铯两种沉淀法分离 Cs 和 Rb 进行了研究。结果表明, 碘铯酸铯沉淀法比硅钨酸铯沉淀法分离效果好; 采用亚化学计量的碘铯酸钾分离时, Cs 沉淀率可达 70%~80%, Cs、Rb 的分离因数大于 100。

关键词:铯; 铷; 沉淀; 碘铯酸铯; 硅钨酸铯

中图分类号: O614.114; O614.115; O652.61 **文献标识码:** A

为了能更准确地测定 ^{138}Cs 的衰变数据, 需要从裂变产物中分离出放化纯更高的 ^{138}Cs 。利用 ^{138}Cs 的母体 ^{138}Xe 是气体裂变产物这个特点, 可以先将 ^{138}Xe 抽取出来, 这样可以除掉大部分裂变产物, 使 ^{138}Cs 的干扰核素主要剩下 $^{88,89}\text{Rb}^{[1]}$ 。

有关 Cs 的分离文献上已有很多报道 $^{[2-4]}$, 但基本上都是针对长寿命的 ^{137}Cs 与其它裂变产物的分离。 ^{138}Cs 的半衰期很短($T_{1/2} = 32.2 \text{ min}$), 离子交换法不适合, 用萃取法又很难找到对碱金属有较高选择性的萃取剂。沉淀法是经典的化学分离方法, 常用于裂变产物的分离。《裂变产物分析》 $^{[5]}$ 中提到, 硅钨酸在 6 mol/L HCl 介质中对铯的选择性较高, 并能把钾和铷排除于沉淀之外; 碘铯酸钾在冰醋酸介质中也能选择性沉淀铯。Aumann $^{[6]}$ 指出硅钨酸在 9 mol/L HNO_3 介质中, 可以将 Cs 从 Rb 中分离出来。另外文献 $^{[7-9]}$ 也提到这两种沉淀法, 但是都没有给出具体的分离因数。本工作对用硅钨酸和碘铯酸钾这两种沉淀剂分离 Cs 和 Rb 进行详细研究, 测定 Cs、Rb 的沉淀率及其分离因数, 以建立合理的分离流程。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液的配制

Cs 载体溶液:准确称取 1.326 3 g 分析纯 CsCl 于 50 mL 烧杯中, 用去离子水完全溶解后, 转至 100 mL 容量瓶中并稀释至刻度, Cs⁺ 的质量浓度为 10.0 mg/mL。

Rb 载体溶液:准确称取 1.514 3 g 分析纯 RbCl 于 50 mL 烧杯中, 用去离子水完全溶解后, 转至 100 mL 容量瓶中并稀释至刻度, Rb⁺ 的质量浓度为 10.0 mg/mL。

硅钨酸溶液:称取 50 g 分析纯硅钨酸于 50 mL 去离子水中, 配制成 1 g/mL 的溶液。

碘铯酸钾溶液 $^{[2]}$:取 5 g Bi_2O_3 和 17 g KI, 干燥状态下混合, 加入 50 mL 冰醋酸, 配制成 0.2 mol/L 溶液。将溶液加热至沸, 冷却后置于棕色试剂瓶中, 用黑纸罩上, 存放于阴暗处备用。

碘铯酸钾稀溶液:吸取 1.0 mL 0.2 mol/L 的碘铯酸钾溶液, 用冰醋酸稀释成 20.0 mL, 得到 0.01 mol/L 的稀溶液。为了防止溶液变质, 应在每次使用前再稀释。

^{137}Cs 指示剂, 从裂变产物中提取; ^{86}Rb 指示剂, 根据 $^{85}\text{Rb}(n, \gamma)^{86}\text{Rb}$ 反应, 在反应堆中辐照 RbCl 得到; HCl, HNO_3 , NaOH, 冰醋酸均为分析纯。

1.2 仪器设备

800 型离心沉淀器, 上海手术器械十厂产品; GP-I 型 NaI 单道 能谱仪, 北京核仪器厂产品。

1.3 实验方法

在两支 10 mL 离心管中加入等量的 Cs 载体后, 一支加 ^{137}Cs 指示剂, 另一支加 ^{86}Rb 指示剂, 调成所需介质(6 mol/L HCl 或 9 mol/L HNO_3 或冰醋酸), 加入硅钨酸或碘铯酸钾, 使溶液总体积为 10 mL。沉淀出现后离心, 取 2 mL 清液于测量管中。用 10 mL 介质溶液洗涤沉淀, 取洗涤液 2 mL 于测

收稿日期: 2003-08-22; 修订日期: 2004-01-08

作者简介: 杨志红(1974—), 女, 北京人, 助理工程师, 放射化学专业。

量管中。用尽量少的 NaOH 或浓 HCl 溶解沉淀,并转移至测量管中,用水将体积调为 2 mL。测量清液、洗涤液、沉淀溶解液的计数,分别计算 Cs 和 Rb 的沉淀率,两者相比即得 Cs 与 Rb 的分离因数。

2 结果和讨论

2.1 硅钨酸沉淀法

取含 10 mg Cs 载体或 10 mg Rb 载体的溶液,在不同介质中,分别加硅钨酸进行沉淀,定性观察沉淀情况。结果是,在 6 mol/L HCl 和 9 mol/L HNO₃ 介质中,Cs,Rb 均能与硅钨酸形成白色沉淀。

2.1.1 6 mol/L HCl 介质中 Cs 和 Rb 的分离 往含 Cs 的 6 mol/L HCl 介质溶液中,加入 0.5 mL 硅钨酸溶液,搅动出沉淀后,立即离心分离(约陈化 1 min)和陈化一夜(约 15 h)后再离心分离这两种情况下,Cs 载体量的变化对 Cs,Rb 的沉淀率及分离因数的影响结果列入表 1。

从表 1 看出,在 6 mol/L HCl 介质中,Cs 和 Rb 都能被硅钨酸沉淀,随着 Cs 载体量的增加 Cs 的沉淀率增加,但由于 Rb 的沉淀率增加得更多,分离因数 (Cs/Rb) 在下降,最高只有 6。经过一夜陈化后,Cs 和 Rb 的沉淀率都得到提高,Cs 的沉淀率在 96% 以上,Rb 沉淀率由 61.9% 提高到 84.8%,分离因数为 1.2~1.6。

表 1 在 6 mol/L HCl 介质中 Cs 载体量变化对 Cs 和 Rb 沉淀率及分离因数的影响

Table 1 Influence of Cs carrier amount on precipitation rate and separation factor of Cs and Rb in 6 mol/L HCl

<i>m</i> (Cs)/mg	陈化(Age) 1 min			陈化(Age) 15 h		
	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)
0.5	91.6	14.8	6.2	96.8	61.9	1.6
1	96.4	32.3	3.0	97.9	72.5	1.4
5	97.7	58.0	1.7	99.1	79.4	1.2
10	98.6	74.4	1.3	99.9	84.8	1.2

2.1.2 9 mol/L HNO₃ 介质中 Cs 和 Rb 的分离 往含 Cs 的 9 mol/L HNO₃ 介质中,加入 0.5 mL 硅钨酸溶液,搅动出沉淀后,立即离心分离(约陈化

1 min)和陈化一夜(约 15 h)后再离心分离这两种情况下,Cs 载体量变化对 Cs 和 Rb 的沉淀率及分离因数的影响结果列入表 2。

表 2 在 9 mol/L HNO₃ 介质中 Cs 载体量变化对 Cs 和 Rb 沉淀率及分离因数的影响

Table 2 Influence of Cs carrier amount on precipitation rate and separation factor of Cs and Rb in 9 mol/L HNO₃

<i>m</i> (Cs)/mg	陈化(Age) 1 min			陈化(Age) 15 h		
	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)
0.5	10.3	0.37	27.8	15.5	0.65	23.8
1	20.6	2.9	7.1	44.8	5.8	7.7
5	42.5	6.5	6.5	68.1	15.3	4.5
10	62.9	10.8	5.8	84.4	23.4	3.6

从表 2 可以看出,在 9 mol/L HNO₃ 介质中,Cs 和 Rb 也能被硅钨酸沉淀,随着 Cs 载体量的增加,Cs 和 Rb 的沉淀率和分离因数的变化规律同在 6 mol/L HCl 介质中相同。沉淀后立即分离时,Cs 的沉淀率比 6 mol/L HCl 介质中低,最高只有约 63%;分离因数最高约 28,但此时 Cs 的沉淀率只有约 10%。经过一夜陈化后,由于 Rb 的沉淀率

提高得更多,分离因数有所下降,最高约为 24。

比较表 1,2,在 6 mol/L HCl 和 9 mol/L HNO₃ 介质中,Cs 和 Rb 都能被硅钨酸沉淀,且 Cs 的沉淀率比 Rb 的沉淀率高。Cs 在 6 mol/L HCl 介质中的沉淀率较高,但 Cs 和 Rb 的分离因数太低;在 9 mol/L HNO₃ 介质中,分离因数高时,Cs 的沉淀率又太低。Cs 和 Rb 分离的要求是分离因数高的

同时,Cs 的沉淀率也要比较高。本研究工作的实验结果显示硅钨酸法不可取。

2.2 碘铋酸钾沉淀法

取含 10 mg Cs 载体或 10 mg Rb 载体的溶液,在不同介质中,分别加碘铋酸钾稀溶液进行沉淀,定性观察沉淀的情况。结果是,在冰醋酸介质中,Cs 能与碘铋酸钾生成桔红色沉淀,而 Rb 与碘铋酸钾几乎观察不到沉淀。

2.2.1 Cs 载体量的影响 测量衰变数据时要求放射源有尽可能大的比活度,所以实验中 Cs 载体量要尽量少。往含 1~5 mg Cs 载体的溶液中加入 1.50 mL 0.01 mol/L 碘铋酸钾,考察载体量对沉淀率的影响,结果列入表 3。表 3 结果表明,Cs 载体量在 1~5 mg 时,随着 Cs 载体量的增加,Cs 和 Rb 的沉淀率都稍有增加,但分离因数差别不大,约在 30 左右。Cs 载体量在 1 mg 时,Cs 的沉淀率即可达 96%,因此在以下的实验中,选择 Cs 载体为 1 mg。

2.2.2 陈化时间的影响 由于¹³⁸Cs 的半衰期很短,所以要求沉淀达到平衡后能够快速分离。在 Cs 载体量为 1 mg 的冰醋酸介质中,加入 0.01 mol/L 碘铋酸钾稀溶液 1.50 mL,搅动出沉淀后 1 min 和分别陈化 10,20,60 min 后再离心分离,Cs 和 Rb 的沉淀率及分离因数的结果列入表 4。

表 3 冰醋酸介质中 Cs 载体量变化对沉淀率的影响

Table 3 Influence of Cs carrier amount on precipitation rate in CH₃COOH

<i>m</i> (Cs)/mg	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)
1	96.3	2.9	33
2	97.7	3.8	26
3	98.4	3.9	25
5	98.9	3.8	26

表 4 陈化时间对沉淀率及分离因数的影响

Table 4 Influence of ageing time on precipitation rate and separation factor

<i>t</i> /min	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)
1	95.6	2.5	38
10	96.0	2.5	38
20	96.6	2.4	40
60	95.3	2.5	38

表 4 结果显示,陈化时间在 1~60 min 时,分离效果是一致的,Cs 和 Rb 的沉淀率及分离因数都没有明显变化。为了能快速分离,实验选择沉淀后立即离心分离。

2.2.3 碘铋酸钾量的影响 沉淀反应的进行与沉淀剂的用量密切相关,因此本文研究了加入不同体积的碘铋酸钾稀溶液(0.01 mol/L)对 Cs,Rb 的沉淀率和分离因数的影响,实验数据列入表 5。

表 5 碘铋酸钾量对 Cs 和 Rb 沉淀率及分离因数的影响

Table 5 Influence of K₃Bi₂I₉ amount on precipitation rate and separation factor of Cs and Rb

<i>V</i> (K ₃ Bi ₂ I ₉)/mL	<i>n</i> (K ₃ Bi ₂ I ₉)	<i>n</i> (Cs)	<i>Y</i> (Cs)/%	<i>Y</i> (Rb)/%	(Cs/Rb)
0.15	0.6		41.8	0.26	161
0.20	0.8		72.8	0.70	104
0.25	1		95.1	2.5	39
1.50	6		96.3, 96.7	2.8	33
3.00	12		91.1, 92.3	2.8	33
6.00	24		86.1, 85.7	2.7	32
9.00	36		84.5, 85.1	2.8	30

表 5 结果表明:碘铋酸钾的用量对 Cs 和 Rb 的沉淀率及分离因数影响较大。随着 K₃Bi₂I₉ 与 Cs 的化学计量比的增加,Cs 的沉淀率明显增加,当比值为 6 时,Cs 的沉淀率最高,为 96.7%。K₃Bi₂I₉ 过量太多后,Cs 的沉淀率反而下降,重复实验的结果一致。这个现象目前还不能给出合理

的解释,还需进一步的研究。从表 5 还可看出,K₃Bi₂I₉ 与 Cs 的化学计量比为 1 以后,分离因数很稳定,为 30~40。K₃Bi₂I₉ 与 Cs 的化学计量比小于 1 时,随计量比的减小,Cs 和 Rb 的沉淀率下降,且 Rb 的沉淀率下降得更多,分离因数增至 100 以上。这是由于此时 K₃Bi₂I₉ 为亚化学计量,

Cs 与 $K_3Bi_2I_9$ 作用的能力比 Rb 强,沉淀剂的量还不够使 Cs 完全沉淀,Rb 就很难进行沉淀反应,其沉淀率很低,分离因数就会明显提高。 $K_3Bi_2I_9$ 过量后,就有剩余的沉淀剂使 Rb 进行沉淀反应,Rb 的沉淀率提高了,分离因数就低了。为了得到较高的分离因数,本文采用沉淀剂亚化学计量的方法。

2.2.4 最佳分离条件的选择 通过上面的实验可以看到,当 $K_3Bi_2I_9$ 与 Cs 的化学计量比为 0.6 时,分离因数最高,达到 160,但此时 Cs 的沉淀率比较低,不到 50%。当 $K_3Bi_2I_9$ 与 Cs 的化学计量比为 0.8 时,分离因数也大于 100,Cs 的沉淀率约为 73%,分离因数和沉淀率都比较高。因此实验选择的最佳分离条件为:Cs 载体为 1 mg,加入 0.01 mol/L $K_3Bi_2I_9$ 稀溶液 0.20 mL,搅动出沉淀后立即离心分离。在该条件下重复实验了 5 次,数据列入表 6。表 6 结果显示,实验的重复性很好,Cs 的沉淀率都在 70%~80%,分离因数在 100~120。

表 6 最佳分离条件下的实验结果

Table 6 Experiment results under the best separation condition

No.	Y(Cs)/ %	Y(Rb)/ %	(Cs/ Rb)
1	72.8	0.70	104
2	79.1	0.65	122
3	80.4	0.70	115
4	77.6	0.65	119
5	73.8	0.70	105

3 结 论

对 Cs 和 Rb 的分离,碘铋酸铯沉淀法比硅钨酸铯沉淀法分离效果好。以亚化学计量的碘铋酸钾作沉淀剂时,Cs 的沉淀率可达 70%~80%,Cs 和 Rb 的分离因数大于 100,满足了从 ^{138}Cs 中除去 Rb 的要求。因此可以得到如下分离流程:

- (1) 在 10 mL 离心管中,加浓度为 10 mg/mL 的 Cs 载体溶液 0.1 mL,再加 8.7 mL 冰醋酸;
- (2) 加入约 1 mL 待分离样品,搅动均匀;
- (3) 加入浓度为 0.01 mol/L 的碘铋酸钾溶液 0.20 mL,搅动出沉淀后立即离心分离,弃清液;
- (4) 用 10 mL 冰醋酸洗沉淀一次,弃洗涤液;
- (5) 用 0.5 mL 浓 HCl 将沉淀溶解,转移至测量管中。

参考文献:

- [1] 丁有钱,崔安智,张生栋,等. 从裂变产物中提取 ^{138}Cs 的进展[A]. 第六届核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集[C]. 第六届核化学与放射化学学术讨论会. 兰州. 2002.
- [2] 阎和信. 无载体放射性 ^{137}Cs 的分离[J]. 原子能科学技术,1964,10:1 169.
- [3] 孙亦樑,王文昌,韩静芳. 四苯硼钠萃取法快速分析裂变产物中的铯-137[J]. 原子能科学技术,1965,8: 717~721.
- [4] 杨 群,韩延德,刘大鸣. 冠醚萃取模拟高放废液中的 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 的研究[J]. 核化学与放射化学,1996,18 (1):62.
- [5] 郭景儒,黄浩新主编. 裂变产物分析[M]. 北京:原子能出版社,1985. 312~328.
- [6] Aumann D C, Weismann D. Independent Isomeric Yield Ratios of ^{89}Rb and ^{138}Cs in The Spontaneous Fission of ^{252}Cf [J]. J Inorg Nucl Chem, 1978, 40:1 611~1 618.
- [7] Bunker M E, Duffield R B, Mize J P. Disintegration of ^{138}Cs [J]. Phys Rev, 1956, 103(5):1 417.
- [8] Friedlander G, Friedman L, Gordon B. Excitation Functions and Charge Dispersion in the Fission of Uranium by 0.1-to 6.2-GeV Protons [J]. Phys Rev, 1963, 129(4): 1 809.
- [9] Smith H L, Kleinberg J, Holmes M E. Collected Radiochemical Procedures [R]:LA-1721, 4th ed. Los Alamos: LANL, 1982. 43~46.

(下转第 113 页,Continued on page 113)

Determination of Dispersivity of Crushed Granite

LIU De-jun , FAN Xian-hua , ZHANG Ying-jie ,
YAO Jun , ZHOU Duo , WANG Yong

China Institute of Atomic Energy , P. O. Box 275(93) ,Beijing 102413 ,China

Abstract : The experimental crushed granite column breakthrough curves ,using ^{99}Tc as spike tracer and ^3H as invariant tracer ,are analyzed by different linear regression techniques. Dispersivity of crushed granite and retardation factor of $^{99}\text{TcO}_4^-$ on the crushed granite are determined simultaneously by one linear regression technique. Dispersivity of crushed granite is also obtained with ^3H as invariant tracer by the other linear regression technique. The dispersivities found by spike source and invariant source methods are compared. The experimental results show that the dispersivity found by spike source method is close to that found by invariant source method. It indicates that dispersivity is only the characteristic of dispersion medium.

Key words : linear regression ; crushed granite ; dispersivity ; retardation factor

(上接第 98 页 ,Continued from page 98)

Study of Separation of Cs and Rb With Precipitation Process

YANG Zhi-hong , YANG Lei , DING Yan-qian ,
ZHANG Sheng-dong , CUI An-zhi , GUO Jing-ru

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

Abstract : In order to separate cesium and rubidium ,the separation methods for Cs with $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ precipitations are studied by ^{137}Cs and ^{86}Rb radioactive indicators. The results show that the separation effect for Cs and Rb with $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipitation is better than that with $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ precipitation. Under the best stoichiometric condition , the chemical recovery of Cs is 70 % ~ 80 % and the separation factor for Cs and Rb is higher than 100 with the $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipitation.

Key words : Cs ; Rb ; precipitation ; $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$; $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$