

含量为 99.62%。测得 HDEHP 产品的折射率为 1.4470(25°C, 真空脱水前)。文献值为 1.4469 和 1.4418(25°C)^[7]。

几批处理后, 产品收率达到 80—90%(以原料中含有 HDEHP 91.9% 计算)。

纯化后的 HDEHP 产品经实验室单级、串级萃取实验使用, 均没有发生乳化、混浊、相分离困难等现象。

碱洗纯化 HDEHP 在工业上有应用价值, 但此法很难把化学性质与 HDEHP 相似的 H₂MEHP 除尽。

参 考 文 献

- [1] J. M. Schmitt, C. A. Blake, ORNL-3548(1964).
- [2] W. J. McDowell et al., *Talanta*, **21**, 1231 (1974).
- [3] R. E. Mchenry, ORNL-TM-184 (1962).
- [4] C. B. Honaker, W. W. Schulz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1705 (1977).
- [5] W. J. McDowell et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2127 (1976).
- [6] 龙海燕等, *原子能科学技术*, **6**, 742 (1964).
- [7] J. A. Partridge, R. C. Jensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2587 (1969).

(编辑部收到日期: 1980 年 7 月 17 日)

用双硫脲从硝酸钍中萃取分离无载体铅-212

張德貞 龔競瑩 鍾廣濤

(中山大学化学系)

本文工作目的是要制备铅-212(ThB)“乳牛”, 以便长期分离无载体 ²¹²Pb 指示剂。要求体系稳定, 钍含量高、分离方法简便、有效。

通常靠收集钍射气的种种办法^[1-7]或电解^[8]、汞齐离子交换^[9]等方法来分离 ²¹²Pb, 但这些方法只适宜于分离少量的 ²¹²Pb。而且往往效率较低(约 20%), 花费时间较长(约 8~10 小时); 或者因操作中要加入稳定性的铅, 不能得到无载体 ²¹²Pb 指示剂。

²¹²Pb 指示剂, 主要是用离子交换法^[10-13]和液-液萃取法^[10, 14-16]从硝酸钍中分离而制备。可是, 合用的离子交换体系不易选得, 且涉及大量淋洗液的浓缩。液-液萃取法比较简单、有效, 但已报道的萃取体系, 或难以得到放化纯的 ²¹²Pb^[10], 或程序复杂, 操作时间长^[14], 或未见作“乳牛”的数据报道^[15, 16]。本文提出用过量的碳酸铵、少量柠檬酸铵与硝酸钍按一定的重量比例, 配成钍母液。用双硫脲/氯仿萃取分离 ²¹²Pb。达到了预期的目的与要求。

一、试剂与操作

1. 试剂 除碳酸铵为三级试剂外, 硝酸钍[Th(NO₃)₄·4H₂O]、柠檬酸铵、双硫脲、氯仿、硝酸等均为二级试剂。

双硫脲/氯仿溶液按 A. K. 巴布科、A. T. 彼列平科^[17]的方法配制和保存。双硫脲

浓度经分光光度法测定为 0.005~0.006%。

2. 操作

1. 钍母液的配制 为了配制 35 毫升试验用的母液, 称取 10~12 克碳酸铵、0.2~0.3 克柠檬酸铵, 溶解在 25 毫升水中。所得溶液在摇动下, 滴入预先盛有 10 毫升 25% 的硝酸钍溶液的分液漏斗中。初加时会出现沉淀, 待试剂大部份加入后, 溶液呈透明, 此时溶液 pH=8.7。

2. 萃取和反萃取 往母液中加入 5 毫升双硫脲/氯仿溶液, 萃取 1 分钟。分出有机相, 以 1~2 毫升水洗涤两次, 然后用 5 毫升 1:100 硝酸反萃取 2 分钟。分出含 ^{212}Pb 的水相, 用 1~2 毫升氯仿萃洗两次。便得到 ^{212}Pb 的稀硝酸溶液。

若将上述稀硝酸溶液蒸发到刚干, 使黄色烟雾消失。冷却后, 用水煮沸溶出, 便得到 ^{212}Pb 的水溶液。

最后, 母液用少许氯仿萃洗数次, 至氯仿不再显色为止。保留母液, 供下次萃取使用。

3. 污染的钍量测定 取含 10 克硝酸钍 (相当于 4.2 克钍) 的母液, 按上述操作, 用 50 毫升双硫脲/氯仿萃取, 50 毫升 1:100 硝酸反萃取。将反萃后的水相蒸发到干。用少量 4 N 硝酸溶解, 以偶氮胂 III 比色^[18]测定污染的钍量。

4. 放射性测量与半衰期测定 取一定体积的有机相或反萃后的水相, 在 $\phi=20$ mm 测量盘内烘干。以国产 FH-408 型定标器和 FJ-367 型通用闪烁 β 探头进行相对放射性测量。源距窗口 15 毫米。测量误差视源的强度控制在 1~3% 以内。在不同时间间隔测量放射性强度, 求得半衰期。

二、结果与讨论

1. 钍母液中铅的萃取分离 本文选择双硫脲作萃取剂。双硫脲使用浓度低, 为 0.001~0.006% 范围。反萃后水相中残留量少。以氯仿作溶剂时, 萃取铅的最佳 pH 范围为 8.5~11.5^[19,20]。

Th^{4+} 能与过量的碳酸铵生成稳定的络离子^[21]。此时, 溶液呈碱性, pH \geq 8.7, 并具有一定的缓冲性质。在此条件下, 适宜用双硫脲/氯仿从硝酸钍中选择分离出 ^{212}Pb 和它的短寿命子体 ^{212}Bi 和 ^{208}Tl , 但是碳酸铵的用量要靠实验来确定。

实验表明, 3% 钍 [71.4 克 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ /升] 的溶液中, 碳酸铵与硝酸钍的重量比约等于 1 时, 碱式碳酸钍沉淀能全部溶解, 重量比大于 3 时, 得到稳定的钍的络合物溶液, 本文推荐的重量比为 4~5。由于一般硝酸钍中, 含有少量的稀土元素等杂质, 母液会缓慢生成极少量的微粒沉淀, 加入少量的柠檬酸铵, 可防止这类沉淀的形成。本文推荐柠檬酸铵与硝酸钍的重量比为 0.08~0.12。母液在分液漏斗中保持半年以上, 没有察觉到任何变化。

由此, 得到每升含 30 克钍 [71.4 克 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$] 的母液。组成是一份硝酸钍、4~5 份碳酸铵, 0.08~0.12 份柠檬酸铵, pH=8.7。母液中钍的含量较高。组成和配制都比较简单。

2. 萃取效率 为了测定 ^{212}Pb 的萃取效率, 在相同条件下, 用双硫脲/氯仿对母液进

行三次萃取。测量它们的相对放射性强度。结果如图 1 中曲线 1, 2, 3 所示。

由图 1 曲线 1, 2, 3 看出, 经三次萃取后, ^{212}Pb 实际上已萃取完全。若将曲线外推, 取 $t=0$ 时 (或放射性平衡后相同的 t 时) 的放射性强度 I_i , 则可计算萃取效率 E_i ,

$$E_i = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^3 I_i} \times 100\%$$

计算结果示于图 2。

由图 2 看出, 一次萃取, 约 96% 的 ^{212}Pb 就被分离出来。第二次、三次萃取仅占 4% 左右。

3. 反萃取效率 双硫脲铅盐在酸性介质中很易分解, 铅几乎可被稀酸定量地反萃^[19,20]。用 1:100 硝酸作反萃液, 测量反萃后的水相和有硫相中放射性衰变曲线。结果如图 1 中曲线 4, 5 所示。

由图 1 曲线 5 测得放射性的半衰期为 60.5 分, 是 ^{212}Bi 的半衰期。说明反萃后, 有机相中只有 ^{212}Bi , 而 ^{212}Pb 已全部转入水相。在曲线 4 上, 放射性最高点位置为 $t \approx 2.5$ 小时, 较理论值 $t = 2.75$ 小时往左位移, 提前达到了放射性平衡, 说明有部份 ^{212}Bi 也反萃入了水

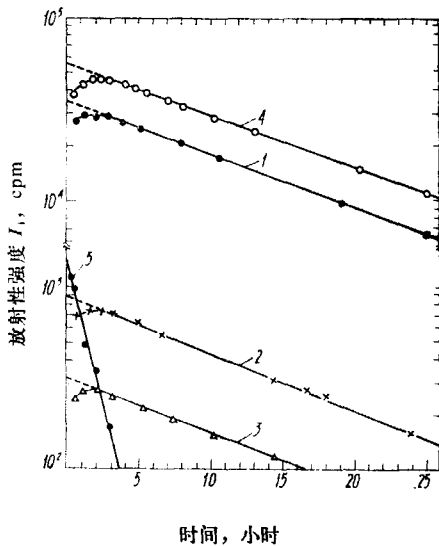


图 1 ^{212}Pb 的放射性测量

曲线 1——第一次萃取的有机相 (1 毫升); 2——第二次萃取的有机相 (1 毫升); 3——第三次萃取的有机相 (1 毫升); 4——反萃后的水相; 5——反萃后的有机相。

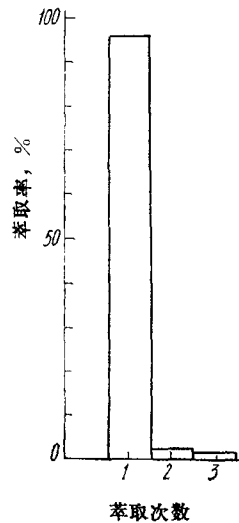


图 2 ^{212}Pb 的萃取效率

$t=0$ 时, $I_1=35000$ 计数/分; $I_2=850$ 计数/分; $I_3=320$ 计数/分。1——第一次萃取; 2——第二次萃取; 3——第三次萃取。

相。在此条件下 ^{212}Pb 与 ^{212}Bi 不能完全分离。有关 ^{212}Pb 与 ^{212}Bi 的分离已有报道⁽²²⁾, 本文不作研究。

4. ^{212}Pb 的半衰期的测定及流程对钍的去污 ^{212}Pb 的半衰期的测定见图 3。污染的钍的百分数为:

$$P = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

W —— ^{212}Pb 中污染的钍量, 经测定为 0.75 微克; W_0 ——母液中钍的含量, 为 4.2 克。

由此计算, 污染的钍的百分数为 $1.8 \times 10^{-5}\%$ 。

由图 3 看出, 经 80 小时以上的放射性测量, 曲线的斜率保持不变。求出的半衰期为 10.6 小时, 与手册⁽²³⁾上数值 10.64 小时一致。钍的污染量很低, 而半衰期又很长 (1.39×10^{10} 年), 对 ^{212}Pb 放射性贡献十分微小。故本实验所分离的 ^{212}Pb 是放化纯的。只要将钍母液配制后第一次萃取的 ^{212}Pb 弃去不用, 以后萃取分离的 ^{212}Pb 便是无载体的。

5. 母液的稳定性 母液配制后, 经历了半年以上的实验, 多次分离出 ^{212}Pb , 进行了比放射性与半衰期测量。部份结果列入表 1 中。

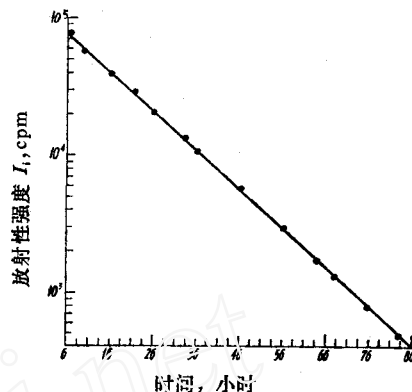


图 3 铅-212 半衰期的测定

表 1 钍母液的稳定性检验

分离日期	4月14日	4月18日	4月28日	5月2日	6月10日	6月27日
半衰期 (小时)	10.6 ±0.2	10.6 ±0.2	10.8 ±0.2	10.7 ±0.2	10.8 ±0.2	10.6 ±0.2
计数率, $\times 10^4$ ($t=0$ 时)	3.6	3.5	3.7	3.3	3.5	3.6

由表看出, 从钍母液中分出的 ^{212}Pb 的放射性强度与放化纯度实际不变。说明钍系衰变链中的镭和钍始终保留在母液中。母液的 pH 也没有改变。母液一经制备, 可以作 ^{212}Pb ‘乳牛’长期使用。由此, 使得本法具有重要的实际意义。本法不仅能简便有效地从硝酸钍中分离 ^{212}Pb , 而且每次分离之后, 隔一昼夜又会有 75% ^{212}Pb 重新生长出来。放射性平衡时, 每克钍中含有 7.75×10^{-14} 克的 ^{212}Pb (即使是新配制的钍, 由于钍-228 的存在, 也会含有大量的 ^{212}Pb), 长久取之不尽。

^{212}Pb 的半衰期为 10.6 小时, 一般可满足作示踪剂使用, 而对安全防护的要求又不太高。同时 ^{212}Pb 具有能量为 0.11—0.3 MeV 的 γ 射线和能量较高的 β 子体 ^{212}Bi ($\beta=2.25$ MeV)、 ^{208}Tl ($\beta=1.75$ MeV), 一般的探测仪器均可测量。

三、结 论

用 1 份硝酸钍、4~5 份碳酸铵、0.08~0.12 份的柠檬酸铵配成每升含 30 克钍 (相当于 71.4 克 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的母液, 用 0.005~0.006% 双硫脲/氯仿溶液萃取, 能简便有效地分离无载体铅-212。母液可作 ^{212}Pb “乳牛”, 长期使用。本法有利于开展铅的放射性同位素的示踪应用。

参 考 文 献

- [1] E. M. Morimoto et al., *J. Chem. Educ.*, **36**, 296 (1959).
- [2] S. Mutsuaki et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 408 (1968).
- [3] E. Kvale et al., *J. Chem. Educ.*, **5**, 756 (1974).
- [4] *CA*, **46**, 6965a.
- [5] E. Broda et al., *J. Chem. Educ.*, **54**, (9) 577 (1977).

- [6] *CA*, **52**, 7892h.
[7] M. Kahn et al., *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **15**, 384 (1960).
[8] A. J. Lindsey et al., *Anal. Chem. Acta*, **13**, 459 (1955).
[9] IQbal H. Qureshi, *Talanta*, **14**, 323 (1967).
[10] T. T. Gorsuch, *Analyst*, **84**, 170 (1959).
[11] *Ibid*, **85**, 225 (1960).
[12] *CA*, **56**, 11150h.
[13] *CA*, **52**, 147f.
[14] C. W. Sill et al., *Anal. Chem.*, **37**, (9) 1176 (1965).
[15] D. C. Bogen et al., *Analyst*, **92**, 611 (1967).
[16] *CA*, **56**, 11151d.
[17] A. K. 巴布科, A. T. 彼列平科, 施绍良等译, 比色分析, 化学工业出版社, 1958, p. 290.
[18] *YB 1509-77*, 稀土产品化学分析方法, 北京, (1978) p. 19.
[19] E. B. Sandell, *Coloremetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., 1959, Interscience Publishers Inc., New York, p. 555—570.
[20] 徐辉远编译, 金属螯合物的溶剂萃取, 中国工业出版社, (1971) pp. 183, 369.
[21] F. L. Cuthbert, *Thorium Production Technology*, Addison-Wesley Publishing Company INC. Reading, Massachusetts, USA, (1958) p. 37.
[22] Н. П. Руденко, *ЖАХ*, Том **XI**, Вып. 4, 373 (1955).
[23] 核素常用数据表, 1975, 原子能出版社.

(编辑部收到日期: 1980年7月19日)

氟利昂-123 的同位素交换反应

穆国融 潘循哲 余敏 李长林

(上海复旦大学激光化学研究室)

Marling 等^[1]筛选了二百余种化合物, 认为 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(CF_3CHCl_2 , 商名为氟利昂-123)是用红外多光子解离进行激光分离氙的最有前途的化合物之一。虽然在实验室中已获得了极高的富集因子, 但是能否推广到工业生产中去的一个关键问题是该化合物的再氟化过程^[2]。为此, 本文对 CF_3CHCl_2 的 H/D 同位素交换反应动力学作了研究。

一、实 验

1. 氟利昂-123 的制备及纯化

因商品氟利昂-123 含有大量同分异构体, 且难以去除, 为保证实验的精度, 故本实验中所使用的氟利昂-123 均自行制备并经仔细纯化。首先将商品规格的三氟三氯乙烷加三氯化铝加热迴流, 使其中的 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (商名为氟利昂-113) 转化为 CF_3CCl_3 (商名为氟利昂-113 a)^[3]。为使重排完全, 本实验采用三次迴流, 产物纯度良好, 其红外吸收光谱图(图 1)中不出现氟利昂-113 的特征吸收峰, 并与文献[4]报道的谱图相符合。将纯化后的 CF_3CCl_3 与三乙醇胺及铜粉混合, 在室温下搅拌数小时后蒸馏, 便能得到氟利昂-123 的粗料, 再经过精馏, 即可取得纯氟利昂-123。其红外吸收光谱图(图 2)与文献[1]所报道的谱图一致, 证明产物的纯度优良。