

电解法制备高纯度 $^{18}\text{O}_2$

白 静¹, 贺榆生¹, 李立武², 秦 芝¹, 吴晓蕾¹, 丁华杰¹,
马 健¹, 雷富安¹, 张丽娜¹, 范芳丽¹, 林茂盛¹, 郭俊盛¹

(1. 中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 气体地球化学重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用自行设计制造的石英玻璃电解装置, 以重氧重水为原料, 通过碱性介质电解法进行了 ^{18}O 气体的制备, 在原料重氧重水 ^{18}O 的摩尔分数 $>80\%$ 条件下, 最终制得 ^{18}O 气体中 $^{18}\text{O}_2$ 摩尔分数达 63.66% , 表明整个电解系统气密性良好。此外, 制得的气体能够满足电子回旋共振离子源提供 ^{18}O 重离子束的实验要求。

关键词: 电解; 重氧重水; $^{18}\text{O}_2$

中图分类号: TL92; O646.54 文献标识码: A 文章编号: 1000-7512(2007)01-0029-04

Preparation of High Purity $^{18}\text{O}_2$ by Electrolysis Method

BAI Jing¹, HE Yu-sheng¹, LI Li-wu², QIN Zhi¹, WU Xiao-lei¹, DING Hua-jie¹, MA Jian¹,
LEI Fu-an¹, ZHANG Li-na¹, FAN Fang-li¹, LIN Mao-sheng¹, GUO Jun-sheng¹

(1. *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. *Key Laboratory of Gas Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: $^{18}\text{O}_2$ gas is prepared from the electrolysis of heavy oxygen heavy water using a set of self-made quartz glass electrolysis system. Under the condition of raw material heavy oxygen heavy water ^{18}O molar content is higher than 80% , the $^{18}\text{O}_2$ content of the prepared oxygen gas is determined to be 63.66% , which indicates that the whole electrolysis system is tight. In addition, the requirement of delivering $^{18}\text{O}_2$ beams from the electron cyclotron resonance ion source can be satisfied by the obtained $^{18}\text{O}_2$ gas.

Key words: electrolysis; heavy oxygen heavy water; $^{18}\text{O}_2$

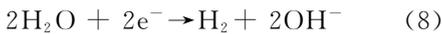
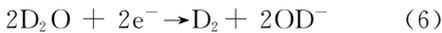
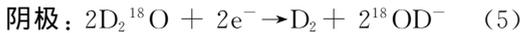
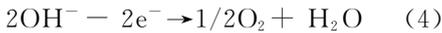
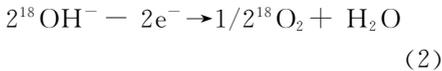
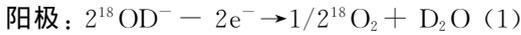
自然界氧有 3 种稳定同位素, 即 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O , 其中 ^{18}O 是最重的一种稳定同位素, 称为重氧, 其天然丰度仅为 0.204% ^[1,2]。 ^{18}O 的重离子束具有较高的中子/质子比例及较易加速的特点, 在重粒子核物理和核化学研究中有着广泛的应用。高纯度的 $^{18}\text{O}_2$ 气体是电子回旋共振离子源(ECR)产生 ^{18}O 重离子束的理想气源。例如, ^{18}O 的重离子已经被应用于以中能重离子引起的深部非弹多核子转移反应, 在重质量丰中子

区合成新核素 $^{208,209}\text{Hg}$ 和 ^{239}Pa 研究中^[3,4]。此外, 以高纯度 $^{18}\text{O}_2$ 气体为基础的稳定同位素示踪技术也广泛应用于物理、化学、医学、地学、环境学等领域的基础研究中^[5-7]。通常高纯度氧气和氢气的制备, 较广泛采用的是碱性介质中的电解法。本实验室工作中所需的 $^{18}\text{O}_2$ 气体, 目前国内市场上尚无成品供应, 国际市场中不仅价格昂贵, 而且有时因禁运、用户少、停产等原因, 购进也相当困难, 因此, 本工作拟采用电解法自

行制备高纯度的 $^{18}\text{O}_2$ 气体。因实验材料为价格十分昂贵的富集 ^{18}O 重氧水,这就要求气体制备系统具有良好的气密性,以减小损失,同时保证所得产品的纯度;此外,富集水中 ^{18}O 浓度也是决定能否制备高纯度 $^{18}\text{O}_2$ 气体的关键因素之一。因此,本工作拟在采用电解法自制 $^{18}\text{O}_2$ 气体的同时,观察系统的气密性及富集水中 ^{18}O 的浓度对产品气纯度的影响。

1 电解原理

在标准条件下,水的理论分解电压为 1.229 V,与其 pH 无关^[8],因而酸性溶液或碱性溶液都可用作电解液,但从电解槽和电极材料的防腐等方面考虑,选择碱性电解液更好。因重氧重水含有大量 D 及 ^{18}O 同位素,以其为原料,以碱性溶液为电解液,采用电解法制备 D_2 和 $^{18}\text{O}_2$ 气体可能发生的反应有:



以上反应中,式(1)和(2)以及(5)和(6)为获得目标气体的主反应,式(3)和(4)以及(7)和(8)分别为造成 $^{18}\text{O}_2$ 及 D_2 不纯的关键因素。此外,系统的污染渗透也会对气体的纯度造成一定的影响,因此,要制得高纯度的 $^{18}\text{O}_2$ 和 D_2 ,除要求提供纯度较高的重氧重水外,还要求在生产和使用过程中尽量将杂质气体的影响降到最小。

2 试剂及仪器

2.1 主要试剂

本工作所用试剂均为分析纯;金属 Na 购自大连富井合金厂,纯度 99.998%;重氧重水(D_2^{18}O): ^{18}O 的摩尔分数 $>80\%$,D的摩尔分数 $>74.85\%$,中国光明化工厂生产。

2.2 主要仪器

2X-05 旋转真空泵:广东真空设备厂生产;W2K-1 型真空计:购自成都仪器厂;WYJ-305 可调式直流稳压电源:上海苹果仪器有限公司制造,最大输出电压 60 V,输出电流 3 A;自行设计和制造的电解装置一套;MAT271 型气体组分质谱计:FinniganMAT 公司生产,其 EI 离子

源电子能量为 86 eV,加速电压 8 kV,质量 1~350 u,固定测量通道两个,质量分辨率分别为 220 和 3 000。

3 实验方法

3.1 电解装置系统的清洁处理

电解实验在自制的电解装置^[9]内进行,实验装置结构简图示于图 1。整套装置由玻璃制成,电解槽呈 U 型,阴阳极均为自制的铂电极,电极结构示于图 2。从图 1 可以看出该电解装置结构复杂,部分元件为非标器件,各个部件需自行加工后再进行连接。为保证较好的封接质量,满足制备同位素气体对装置气密性的要求,装置各个部件在组装使用之前均须进行清洁处理,根据不同的要求,采用不同的洗液。

配制强酸氧化剂洗液^[10],用于清洗铂金电极。本工作中采用 10% 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)洗液。碱性溶液主要用于清洗有油垢的器件,常用的碱溶液有碳酸钠(Na_2CO_3)溶液、碳酸氢钠(NaHCO_3)溶液、磷酸钠(Na_3PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶液,难洗的油污部件可用稀氢氧化钠(NaOH)洗涤。以上碱性溶液浓度均约为 5%。

对于带有油脂较多的部件,可以用汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、三氯甲烷、乙醚等有机溶剂擦洗或浸泡。

3.2 系统的连接及 $^{18}\text{O}_2$ 的生产

图 1 装置的各个部件在经过上述清洁处理并烘干后再进行连接。为防止在电解过程中氘、氧气体的扩散和减少电解液的震动,在两电极间设置玻璃砂芯板。电极材料用直径为 0.5 mm 的铂金丝绕制成“网球拍”形状,并采用可伐管(Kovar Tube,即铁、镍、钴等的合金材料)过渡封接铂与玻璃,以避免其直接封接,纯水导电能力差,必须在溶液中加入电解质,为避免加入 NaOH 溶液引入水杂质降低重氧重水同位素的浓度,采用直接加入金属钠,即金属钠与重氧重水作用,生成氘氧化钠,放出氘气。此反应为放热反应,为减少在反应过程中重氧重水的挥发,在冷井中加入液氮对反应系统进行冷却。另外,电解质的存在会对可伐管造成腐蚀,需在管外封焊玻璃保护层,焊接时采用倾斜形式熔烧,从可伐管一端一直封到另一端管口为止(如图 2),这样倾斜式的熔烧是为了防止火焰中的碳渗入到未封接部位的保护层中间,再则可以把保护层中间的空气排出。在电解实验开始之前,整个系统需用旋转真空泵抽真空至 ~ 2.67 Pa,以减少系

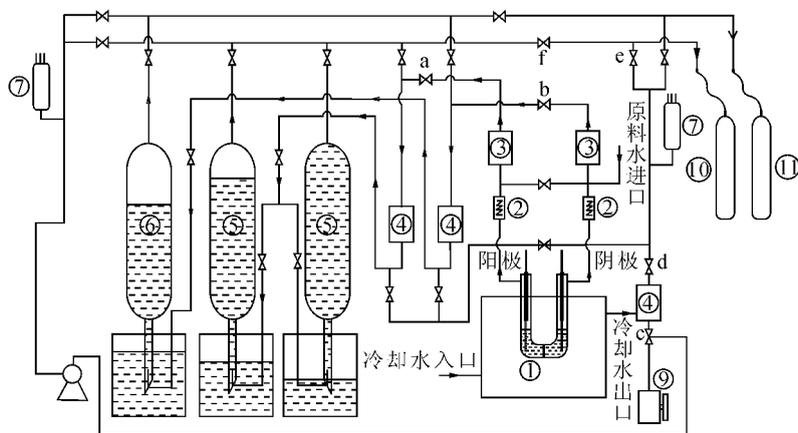


图 1 电解装置图

- 1——电解槽;2——冷却器;3——冷井;4——干燥;5——¹⁸O₂ 收集装置;6——氘气收集装置;
7——压力传感器;8——真空泵;9——放气装置;10——¹⁸O₂ 气体储气瓶;11——D₂ 储气瓶;
——¹⁸O₂; ——D₂

统中残余气体的影响,但是在系统各部件连接过程中,气体冷凝会在管路中形成水蒸气,而抽真空的方法无法将水汽完全排出,可用五氧化二磷干燥装置对系统进行干燥处理。

电解装置除杂及密封工作完成以后,即可进行重氧重水的电解。制得的气体经冷却干燥后进入集气装置并利用排油集气法进行收集。制气结束时,先切断电源,再关闭阀门 a 和 b,以减少重氧重水的挥发。制气过程中,除气体流经的阀门开启以外,其余阀门均处于关闭状态。收集¹⁸O 气体时依次打开阀门 c、d、e、f,用真空泵

将管路和储气瓶抽真空至~2.67 Pa,这样一方面便于利用压力差导气,另一方面也可以减少管路和瓶内杂质气体对¹⁸O₂ 气体纯度的影响。氘气的收集与之类似。因同位素气体的储气装置多由金属制成^[11],在储气瓶与玻璃管连接时,采用硅胶管软连接,同时为避免抽真空时引起硅胶管变形堵塞管路,管内用弹簧支撑。

3.3 产品气的质谱分析

制备的¹⁸O 气体样品用 MAT271 型气体组分质谱计进行分析^[12],所采用的通道质量分辨率为 3 000。

4 结果与讨论

产品气的质谱分析结果示于图 3。用计算机对所得气体成分的数据进行分析,结果列于表 1。

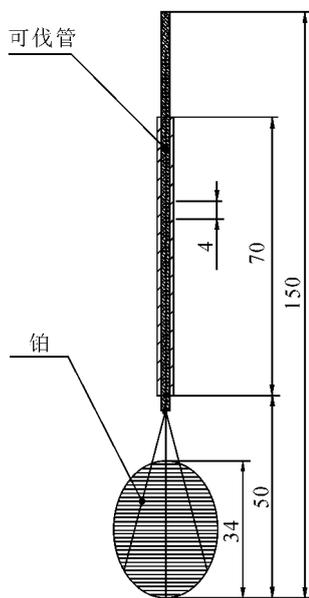


图 2 电极结构示意图

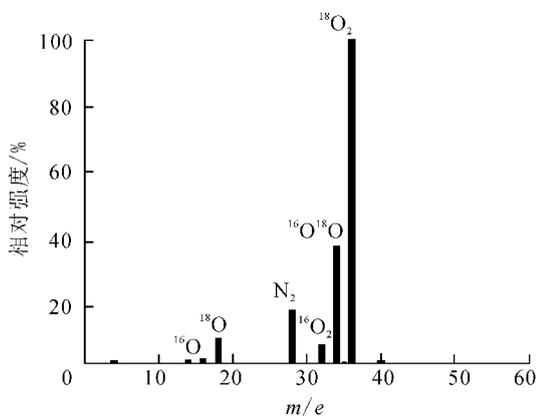


图 3 MAT271 质谱分析结果

表 1 电解产物的 MAT271 质谱及气体成分分析结果

产品	各成分含量/%								
	总氧	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	总 H	Ar	总 CO ₂	D ₂	¹⁸ O ₂
¹⁸ O ₂	0.85	—	8.52	0.12	90.17	0.15	0.18	0.54	63.66
D ₂	96.15	—	2.64	0.006 8	1.11	0.062	0.038	64.75	0.25

注: D₂ 含量 = 总 H 含量(%) × I₄ / (I₂ + I₃ + I₄); ¹⁸O₂ 含量 = 总 O 含量(%) × I₃₆ / (I₃₂ + I₃₄ + I₃₈); I_n 为 m/z = n 的质谱峰强度; ¹⁷O 的含量可以忽略

由表 1 可以看出,在原料重氧重水¹⁸O 摩尔分数 > 80% 的条件下,制得的¹⁸O 气体氧含量达到 90.17%,¹⁸O₂ 含量达到 63.66%,制得的气体能够满足中国科学院近代物理研究所电子回旋共振离子源提供¹⁸O 重离子束的实验要求(¹⁸O₂ 含量 > 50% 即可)。实验表明该制气装置具有良好的气密性,但制得的¹⁸O 气体中 N₂ 的含量也较高,达 8.52%。D₂、CO₂ 也有一定的含量,分别为 0.54% 和 0.18%。N₂ 的来源主要是空气在重氧重水中有一定的溶解度以及系统的污染渗透,氘气主要来源于电解水分解的氘。由图 3 可以看出,杂质气体中还含有一定浓度的氧气(¹⁶O₂),主要是因为,电解原料重氧重水自身就含有一定的氧,同时管路系统的渗透也会引入氧。较大浓度 N₂ 的存在是造成¹⁸O₂ 含量下降的关键因素。此外,因实验中所使用的原料为重氧重水,其 D 的摩尔分数 > 74.85%,所以实验中还同时得到了 D₂ 含量为 64.75% 的氘气副产品。

在实验中发现,电解槽在工作一段时间后,在其槽底部(尤其是阳极)逐渐有沉淀物质出现,并且随着电解时间的延长,沉淀量增多。推测产生上述沉淀的原因可能是,在电解过程中由于电解体系的自平衡作用,使得电解液和可伐管接触,可伐管内金属元素被氧化而溶解,随后在阳极与氘氧根离子接触形成沉淀。

根据电解反应原理,电解所得¹⁸O 气体和氘气的体积比应为 1:2,而在本工作中所得的氧氘体积比约为 1:3,分析原因可能是,在相同条件下,氧的溶解度比氢的大,气体的溶解使得收集的¹⁸O 气体量减少。此外,可伐管的存在,使得阳极发生氧化副反应,消耗了部分制得的¹⁸O 气体。

5 结 论

本研究中利用自制的电解装置,进行了高

纯¹⁸O 气体的制备,最终制得气体经质谱分析确定¹⁸O₂ 含量达到 63.66%,能够满足各研究领域的使用要求。实验表明本研究所用装置设计合理,气密性良好,制得气体纯度较高。

参考文献:

- [1] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-2.
- [2] 埃尔维奇 JA, 琼斯 JR. 同位素的基本化学和应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 228-229.
- [3] ZHANG L, ZHAO JH, ZHENG JW, et al. Neutron-rich Heavy Residues and Exotic Multinucleon Transfer[J]. Physical Rev C, 1998, 58: 156-163.
- [4] YUAN S, YANG W, MOU W. A New Isotope of Proactinium ²³⁹Pa[J]. ZPA, 1995, 235-236.
- [5] BECHTEL A, HOERNES S. Oxygen Isotope Fractionation Between Oxygen of Different Sites in Illite Minerals; a Potential Geothermometer[J]. Contrib Mineral Petrol, 1990, 104: 463-470.
- [6] SHARP ZD, KIRSCHNER DL. Quartz-calcite Oxygen Isotope Thermometry; a Calibration Based on Natural Isotopic Variations[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 4 491-4 501.
- [7] 张锦明, 田嘉禾, 周丹, 等. 快速自动化合成 2-¹⁸F-β-D-脱氧葡萄糖[J]. 中华核医学杂志, 2003, 23: 52-54.
- [8] 杨绮琴, 方北龙, 童叶翔. 应用电化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 2001: 87-88.
- [9] Ivanchuk OM, Goryanna VG, Rozenkevich MB. Isotopic Effects of Hydrogen During the Decomposition of Water in Electrolysis With a Solid Polymer Electrolyte[J]. Atomic Energy, 2000, 89: 745-749.
- [10] 张小康. 化学分析基本操作[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 37-39.
- [11] 黄亚, 张洪彬, 刘晓林, 等. 氘气制备技术研究[J]. 舰船科学与技术, 2006, 28: 26-29.
- [12] 李立武, 杜晓宁. 重水中氘氧同位素的质谱分析[J]. 同位素, 2005, 18: 134-136.