
工 作 簡 报 及 經 驗 交 流

离子交换法分离镭钍

毛 家 駿

(复 旦 大 学)

镭的提取方法通常都是用钍作载体,加硫酸使其共沉淀,然后进行镭钍分离。早期镭钍分离都应用多次分級結晶、分級沉淀的方法^[1,2]。但此法过程长,手續麻煩,且效率低。新的分离方法——离子交换法近年来已广泛应用到工业生产上。湯姆普金(Tompkin)^[3]、雷德(Reid)^[4]和拉斯柯林(Ласкорин)^[5]等先后用阳离子交换树脂 Dowex-50, Ky-2, 以柠檬酸铵、盐酸和 EDTA 作为淋洗剂曾很好地加以分离过。但上述工作中所欲分离的溶液中杂质含量少,且镭钍含量之比高达 1:1000, 1:4400。其中如以盐酸淋洗必须采用分級过程才能达到完全分离的目的。我們工作¹⁾的目的是从独居石中进行镭的分离。独居石是一种含钍和希土很丰富的矿石,一般含希土 50—68%, 含钍 4—10%, 含铀 0.1—0.2%, 因此在钍的蜕变产物中含有新钍(Ra^{228}), 铀的蜕变产物中含有 Ra^{226} 。若以含铀 0.1%, 含钍 4% 計算, 則每吨独居石矿中約含有 Ra^{226} 3.3×10^{-4} 克(放射性强度为 3.3×10^{-4} 居里), Ra^{228} 为 2×10^{-5} 克(5×10^{-3} 居里)。因此在考虑到独居石的綜合利用时, 必須进行镭的分离。本工作中欲分离的镭钍混合液經分析, 其含量之比較低, 一般为 $10^{-6}:1$ (有些样品达 $10^{-7}:1$), 且杂质元素含量甚高。采用阳离子交换树脂 Zerolit 225, 以柠檬酸铵为淋洗剂, 在通常室温下, 經一次淋洗即能很好地將微量镭从常量钍中得到完全的分離, 同时还可較滿意地分离 Ra^{228} 的蜕变子体 Ac^{228} 。

实 驗 部 分

試剂及仪器 独居石废液系从某化工厂得来。硫酸、氯化钍、盐酸、柠檬酸铵等試剂均为分析純。阳离子交换树脂为英国出品的 Zerolit 225, 顆粒小于 200 篩孔。

交换柱用普通酸式滴定管代替。淋洗剂的 pH 值用精密 pH 計測定。

β 放射性測量用本校自制的钟罩型薄窗計数管及 64 进位定标器。 γ 閃爍計数器也是本校自制的。

镭钍溶液的制备²⁾ 將經過酸法溶解矿石及提去钍和希土后的独居石溶液, 調节酸度为 1.5N, 加入适量的浓硫酸, 在不断攪拌下加入氯化钍溶液。將整个溶液攪拌一小时, 放置过夜, 以傾泌法傾出上层清液, 沉淀以 1% 硫酸洗滌, 过滤, 然后在馬弗炉中加热至 900°C, 用碳还原 3 小时, 以 0.5N 盐酸浸出, 如此即可得到氯化镭钍的混合物。

镭钍分离的条件 取約 5—6 克鈉型树脂, 先在烧杯中用水充分浸胀, 然后在交换柱底部填以适量玻璃絲, 由柱上端傾入洗净之树脂。用 3—4N HCl 及 5% NaOH 处理树脂, 以除去油状物。再用盐酸使之变为氢型, 以水洗至中性。繼用 1% NH_4OH 淋洗, 使树脂变为铵型, 最后用水洗至中性即可。

1) 本工作于 1959 年 11 月完成, 在此文完成后有很多关于镭钍分离方法的报导, 參見文献[6—9]。

2) 本部分工作由陈与德、庄寿珍等同志参加。

将制备的镭钡混合液 15—20 毫升($\text{pH} = 1-2$)加入小烧杯中,把树脂按树脂的交换容量预先在上述溶液中吸附饱和。然后将此树脂倒入柱中,用少量水洗去一些附着物,随即以 $0.32M$ (pH 为 5.6) 及 $0.2M$ (pH 为 7.7) 柠檬酸铵淋洗,控制一定的流速,每 5 毫升或 10 毫升收集一次,直至镭完全淋洗出为止。根据我们得到的结果,认为溶液事先在烧杯中被树脂吸附饱和,然后再倒入柱中,要比直接在柱上吸附的分离效果好。一般以被吸附饱和的树脂层与总的树脂层之比为 1:4 或 1:5 较好。

钡的分析采用重量法,将所得到的每份淋洗液加入 $0.2N$ 硫酸以破坏柠檬酸钡的络合物,使其生成硫酸钡沉淀(实验证明沉淀极为完全)。

镭的强度是用薄窗计数管测得的,其放射性测量是在 $\text{Ra}^{228}-\text{Ac}^{228}$ 达到平衡后进行的,并且在测量时严格保持了相同的几何条件。

测得的 Ra^{228} 放射性强度经自吸收、立体角等各项因素校正后即可计算出其含量。

样品中 Ra^{226} 与 Ra^{228} 含量之比系用 γ 谱仪分析法得到为 1:1.5, 由此便可从 Ra^{228} 的量经换算而知道 Ra^{226} 相对含量,所以本实验中总的镭量是包括了 Ra^{228} 和 Ra^{226} 的。

以 $0.32M$ ($\text{pH} = 5.6$) 和 $0.2M$ ($\text{pH} = 7.7$) 的柠檬酸铵为淋洗剂,控制一定的条件,我们得到了如图 1,2 的结果。

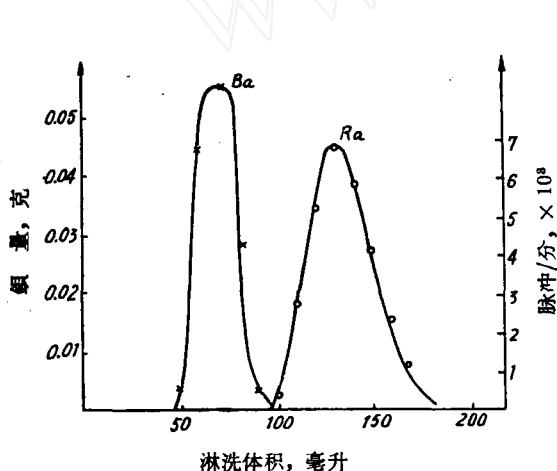


图 1 用 $\text{pH} 5.6$ 、 $0.32M$ 柠檬酸铵淋洗分离 $\text{Ra}-\text{Ba}$ 的曲线

柱长 16 厘米;直径 1.1 厘米;流速 0.20 毫升/分;钡量 0.16 克;镭量 0.42 微克。

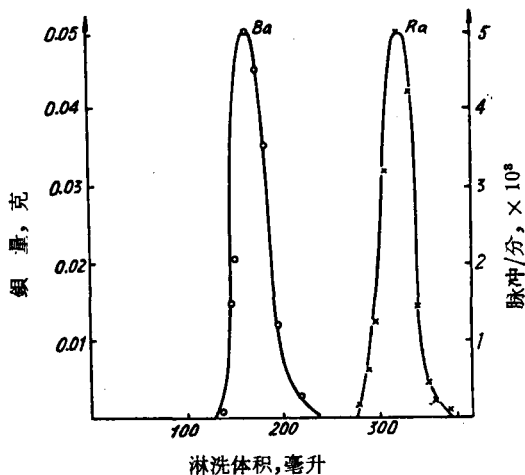


图 2 用 $\text{pH} 7.7$ 、 $0.2M$ 柠檬酸铵淋洗分离 $\text{Ra}-\text{Ba}$ 的曲线

柱长 22 厘米;直径 1.3 厘米;流速 0.25 毫升/分;钡量 0.17 克;镭量 0.4 微克。

从上述结果可以看出,其中以用 $0.32M$ ($\text{pH} = 5.6$) 柠檬酸铵分离的较好,淋洗体积仅为 150 毫升左右。但 $\text{Ra}-\text{Ba}$ 两峰相隔很近,稍不严格就会导致分离不完全。 $0.2M$ 、 $\text{pH} = 7.7$ 柠檬酸铵可使 $\text{Ra}-\text{Ba}$ 分离更为完全,但此时淋洗体积较大。与此同时,我们同样得到了 $\text{Ra}^{228}-\text{Ac}^{228}$ 的分离结果,见图 3。它是在淋洗完钡后交换柱放置 24 小时,让 Ra^{228} 与其蜕变子体 Ac^{228} 达到新的平衡后得到的。 Ac^{228} 经过半衰期测定,其值为 6.15 小时,与文献值相符,见图 4。

为了进一步验证镭钡经一次淋洗即能完全分离的结果,我们曾多次进行了重复分离,即是第一次分离所得到的纯镭溶液,加入适量的钡为载体,在酸性溶液中用 $0.5M$ 铬酸钾完全沉淀成铬酸钡(实验证明铬酸钾的加入,完全可破坏柠檬酸镭络合物)。加热煮沸半小时,经仔细过滤,洗涤,用 $2N$ 盐酸溶解,然后用与上述相同的分离步骤进行分离,所得的结果与图 1,2 完全相符,故证实了上述分离条件是良好的。

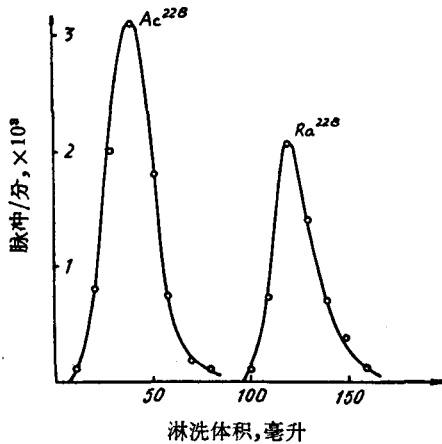


图 3 用 pH 7.7、0.2M 檸檬酸
銨淋洗分离 Ra^{228} - Ac^{228} 曲綫
柱长: 22 厘米; 直径: 1.3 厘米;
流速: 0.20 毫升/分。

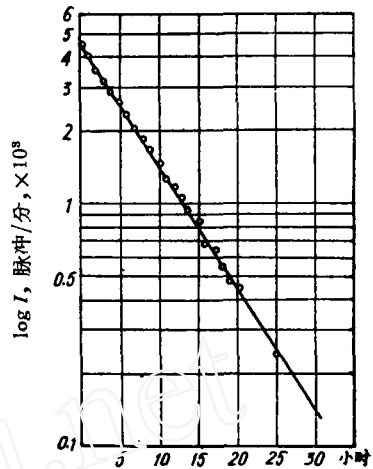


图 4 Ac^{228} 半衰期的測定

上述两种分离镭钍的条件曾在某化工厂进行过扩大試驗,得到了同样的結果。

結 論

經实验証明: 1. 在以适量钍作载体,从独居石废液得到的镭钍盐酸溶液中以 0.32M、pH=5.6 和 0.2M、pH=7.7 的两种檸檬酸銨作为淋洗剂,在室温下控制一定淋洗条件,在含镭量极低浓度下,应用阳离子交换法經過一次淋洗,即可达到完全分离的目的。2. 在分离镭钍的同时,还可将 Ra^{228} 的蜕变子体 Ac^{228} 分离出来。

在本工作进行和整理过程中曾得到秦启宗、郑成法同志的有益建議与指导,此外李林金同志亦曾参加过部分实验工作,在此向他們表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Jucker, W. D. Readwell, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2002 (1954).
- [2] H. A. Doenner, W. M. Hoskins, *J. A. C. S.*, **47**, 662 (1925).
- [3] E. R. Tompkins, *J. A. C. S.*, **70**, 3520 (1948).
- [4] A. F. Reid, *I. E. C.*, **40**, 76 (1948).
- [5] Б. Н. Ласкорин, В. С. Ульянов, Р. А. Свиридова, А. М. Аржаткин и А. И. Южн, *Атомная энергия*, **7**, № 2, 110 (1959).
- [6] W. H. Power, *Anal. Chem.*, **31**, 1077 (1959).
- [7] G. D. Duyskaents, Et. R. Lejeune, *J. of Chromatography*, **3**, 59 (1960).
- [8] Б. П. Константинов, Б. П. Киселев, Г. П. Скребцов, *Радиохимия*, **1**, 44—56 (1960).
- [9] 伍 彦, 镭的提取, 原子能科学技术, 第 9—10 期, 557 (1960).

(編輯部收稿日期 1963 年 4 月 29 日)