

异丙醚-磷酸三丁酯溶剂萃取与阴离子交换法 从 Fe(II), Mn(II), Co(II), Cu(II) 的盐酸溶液中分离 Co(II) 及 ^{57}Co

周德海 周继萌 周世英 陈正康

(四川大学原子核科学技术研究所)

关键词 异丙醚, 磷酸三丁酯, 萃取, 阴离子交换, ^{57}Co 。

前 言

钴的同位素 ^{57}Co 不仅可以标记博来霉素(Bleo-mycin)和维生素 B_{12} 等化合物, 而且还可以用来制备穆斯堡尔源。最近几年, 穆斯堡尔效应的研究越来越广泛。因此 ^{57}Co 的研制和生产方法引起了人们的重视。我们选用铁作靶材(在铜的衬底上电镀铁), 氘核为轰击粒子, 产生核反应, $^{56}\text{Fe}(\text{d}, \text{n})^{57}\text{Co}$, $^{55}\text{Fe}(\text{d}, \alpha)^{54}\text{Mn}$, $^{57}\text{Fe}(\text{d}, 2\text{n})^{57}\text{Co}$, $^{57}\text{Fe}(\text{d}, \text{n})^{58}\text{Co}$, [1,6]。本文针对上述体系采用异丙醚-TBP 萃取除铁, 阴离子交换精制纯化 ^{57}Co , 获得了满意的结果。文献上 Fe(III) 的萃取可以用乙醚[1], 异丙醚 [2,4] 和 TBP[3]。异丙醚萃取 Fe(III) 必须在高酸度下, 通常为 8 mol/l HCl。但高酸度下对 Co(II) 的萃取率较高, 因此损失较多。用 TBP 萃取 Fe(III) 也需要在高酸度下进行。我们把两者相结合, 采用异丙醚-TBP 萃铁可以在 4 mol/l HCl 的低酸度下萃取, 既可以除去大量的 Fe(III), 又可使 Co(II) 的损失降到最小量。此外本文对 Mn(II), Co(II), Cu(II) 的萃取也作一些探索。

实 验 部 分

1. 试剂的纯化 异丙醚含有过氧化物杂质, 用 5% 盐酸羟胺溶液在分液漏斗中洗涤数次, 直至加入的 KI 使异丙醚无色为止, 最后用 9 mol/l HCl 饱和。也可用蒸馏法纯化。TBP 用蒸馏法纯化。

2. 试剂 盐酸, 优级纯。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯。铜片与铁丝, 纯度为 99.99%。

3. 仪器设备 康氏振荡机; 800 型离心机; WLB-78-A 型电子微量泵; WYX-401 型原子吸收分光光度计; 1.2 米的回旋加速上的自动上卸外靶装置及内靶装置; Ge-Li 探测器配 4096 多道脉冲幅度分析器。

4. 实验步骤 取一定体积的样品溶液加入等体积的有机溶剂, 萃取平衡 15 分钟, 离心分离。水相转化为 9 mol/l HCl 溶液之后转移到阴离子交换树脂柱上进行富集与分离, 用不同当量的盐酸淋洗, 采用分段收集法收集。所得溶液用 WYX-401 型原子吸收分光光度计分析各元素含量。对分离后的热样品, 取 100 μl 样烘干后, 用 Ge-Li 探测器配 4096 道

脉冲幅度分析器测定 γ 能谱。

结果与讨论

1. 分配比与酸度的关系 异丙醚或 TBP 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III) 其分配比与酸度的关系如图 1 和图 2 所示。它们的萃取顺序均为 Co(II) > Mn(II) > Cu(II)。在 4 mol/l HCl 浓度以下对 Co(II) 的萃取率 TBP < 异丙醚, 而对 Fe(III) 的萃取率 TBP > 异丙醚, 下面实验均采用 4 mol/l HCl 浓度。

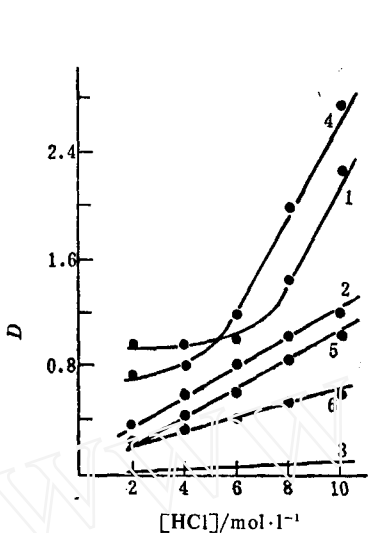


图 1 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II) 的分配比与酸度的关系 (各元素的用量均为 100 μg)

1——异丙醚萃取 Co(II); 2——异丙醚萃取 Mn(II); 3——异丙醚萃取 Cu(II); 4——TBP 萃取 Co(II); 5——TBP 萃取 Mn(II); 6——TBP 萃取 Cu(II)。

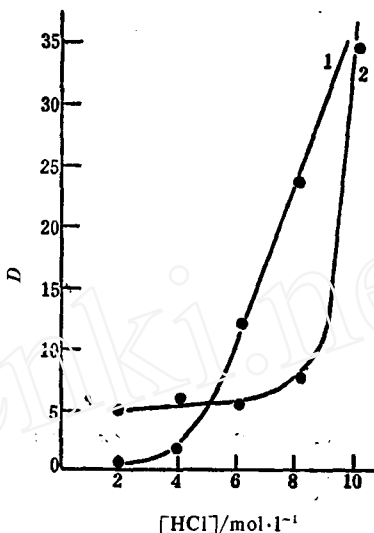


图 2 萃取 Fe(III) 的分配比与酸度的关系 (Fe(III) 的用量 100 μg)

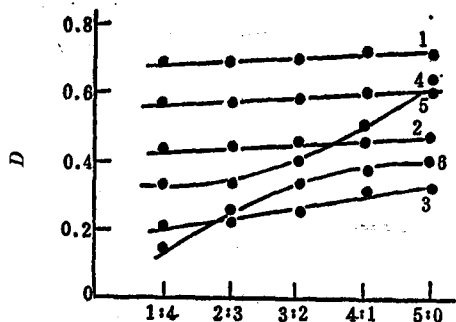
1——异丙醚萃取 Fe(III); 2——TBP 萃取 Fe(III)。

2. 分配比与异丙醚(或 TBP) 浓度之间的关系 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III) 其分配比与异丙醚(或 TBP) 浓度之间的关系如图 3 和图 4 所示。图中异丙醚(或 TBP)-苯为体积比。

3. 分配比与异丙醚/TBP 体积比之间的关系 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III) 的分配比与异丙醚/TBP 体积比之间的关系, 结果如图 5 和图 6 所示。

由上图可知, 在 4 mol/l HCl 浓度时, 异丙醚/TBP 的体积比为 3:2 时, 它们对 Co 的萃取率比单用异丙醚或 TBP 低几倍, 因此使 Co(II) 的损失大为减少, 同时使 Fe(III) 的萃取率有较大提高, 但是对 Mn(II), Cu(II) 的萃取率仍很低。

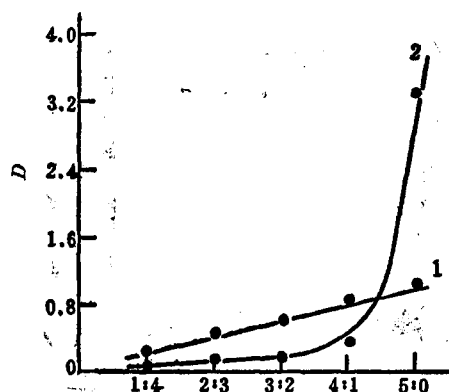
4. 阴离子交换法富集与分离 Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) 为了模拟热实验的真实情况, 在此加大各元素的用量, 加入的量分别为: Fe(III) 1.5×10^3 mg, Co(II) 1 mg, Cu(II) 1 mg, Mn(II) 1 mg。加入少量的 H_2O_2 使 Fe(II) 全部氧化为 Fe(III)。转变为 4 mol/l HCl 浓度的水溶液后, 经异丙醚-TBP 萃取, 再将水相转变为 9 mol/l HCl 浓度进柱。树脂为 120—180 目国产 201 型阴离子树脂, 柱子直径为 10 mm, 高 160 mm。用 WLB-78-A 型电子微量泵控制流速 (0.6 ml/min), 用不同当量的盐酸淋洗, 采用分段



异丙醚(或 TBP), 苯(体积)

图 3 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II) 的分配比与异丙醚(TBP) 浓度之间的关系(各元素用量均为 100 μg)

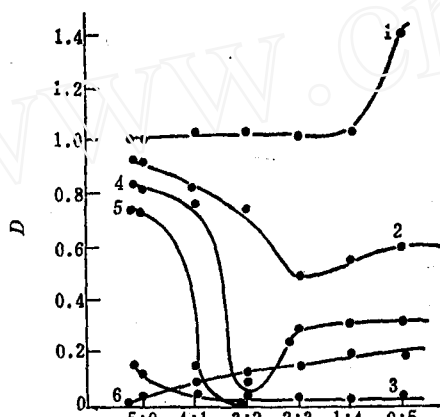
1—异丙醚-苯萃取 Co(II); 2—异丙醚-苯萃取 Cu(II); 3—异丙醚-苯萃取 Mn(II); 4—TBP-苯萃取 Co(II); 5—TBP-苯萃取 Cu(II); 6—TBP-苯萃取 Mn(II)。



异丙醚(或 TBP), 苯(体积)

图 4 萃取 Fe(III) 的分配比与异丙醚(或 TBP) 浓度之间的关系(Fe(III) 为 100 μg)

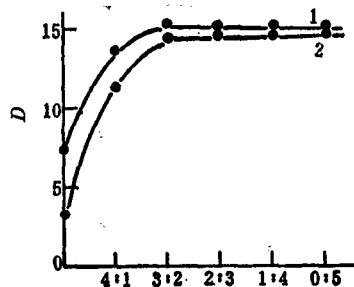
1—异丙醚-苯萃取 Fe(III); 2—TBP-苯萃取 Fe(III)。



异丙醚; TBP(体积)

图 5 萃取 Co(II), Mn(II), Cu(II) 的分配比与异丙醚/TBP 体积比之间的关系(各元素的用量均为 100 μg)

水相酸度为 6 mol/l HCl 时: 1—异丙醚-TBP 萃取 Co(II); 2—异丙醚-TBP 萃取 Cu(II); 3—异丙醚-TBP 萃取 Mn(II)。水相酸度为 4 mol/l HCl 时: 4—异丙醚-TBP 萃取 Co(II); 5—异丙醚-TBP 萃取 Mn(II); 6—异丙醚-TBP 萃取 Cu(II)。



异丙醚; TBP(体积)

图 6 萃取 Fe(III) 的分配比与异丙醚/TBP 体积比之间的关系(图中 Fe(III) 用量 100 μg)

1—6 mol/l HCl, 异丙醚-TBP 萃取 Fe(III); 2—4 mol/l HCl, 异丙醚-TBP 萃取 Fe(III)。

收集。所得的淋洗曲线如图 7 所示。

5. Co(II) 回收率及杂质元素的含量 实验方法同前所述。用不同当量的盐酸溶液淋洗 Mn(II), Fe(III), Cu(II)。最后用 4 mol/l HCl 淋洗 Co(II), 测量 Co(II) 的回收率如表 1 所示。同时测量 Co(II) 中杂质元素的含量。在回收的 930 μg (5 ml) 的 Co(II) 样品中杂质元素的含量为: 2.0 μg Fe(III), 0.0 μg Mn(II), 0.0 μg Cu(II)。

表 1 Co(II) 的回收率

实验次序	加入 Co(II) 的量/ μg	测得 Co(II) 的量/ μg	Co(II) 的回收率/%
1	1000	1000	100
2	1000	850	85
3	1000	933	93.3
4	1000	950	95
5	1000	913	91.3
6	1000	935	93.5
7	1000	885	88.5
8	1000	935	93.5
平均值			93 \pm 7%

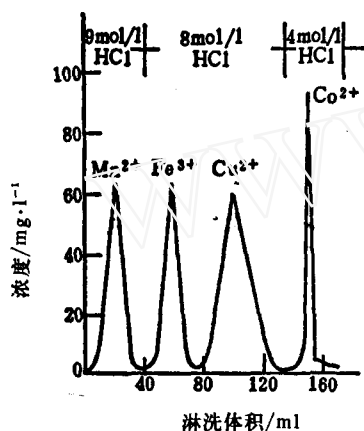


图 7 Mn(II), Cu(II), Fe(III), Co(II) 的淋洗曲线

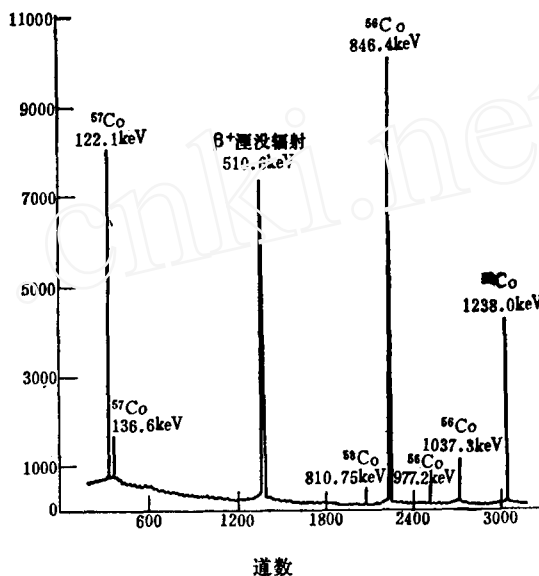


图 8 外靶装置上 12.5 MeV 氘核辐照的铁靶中分离 ⁵⁷Co 的 γ 能谱图

6. 从辐照的铁靶中分离 ⁵⁷Co 在 1.2 米的回旋加速器上, 我们分别用外靶装置和内靶装置, 氘核的能量分别用 12.5 MeV 及 8 MeV, 束流强度分别用 128 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 及 50 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 。化学分离过程如前所述。取分离之后的 100 μl 样品烘干后进行 γ 能谱测量。其结果分别示于图 8 和图 9。用 12.5 MeV 氘束辐照的铁靶除产生 ⁵⁷Co 之外, 还有较多的 ⁵⁶Co 及微量的 ⁵⁸Co, 因此必须设法改变氘核的能量。实验表明: 能量为 8 MeV 时氘核辐照铁就可以得到较纯的 ⁵⁷Co 及微量 ⁵⁸Co, 且不产生 ⁵⁶Co, 因此可大大提高 ⁵⁷Co 的纯度。

结 论

1. 在 4 mol/l HCl 浓度, 异丙醚/TBP 的体积比为 3:2 时, 对 Co(II) 的萃取率相当低, 其分配比 $D < 0.1$ 使 Co(II) 损失最少。而对 Fe(III) 的萃取率较高, 其分配比 $D = 15$ 。
2. 异丙醚-TBP 萃取及阴离子交换法分离的 Co(II) 及 ⁵⁷Co 的回收率为 93 \pm 7%。在

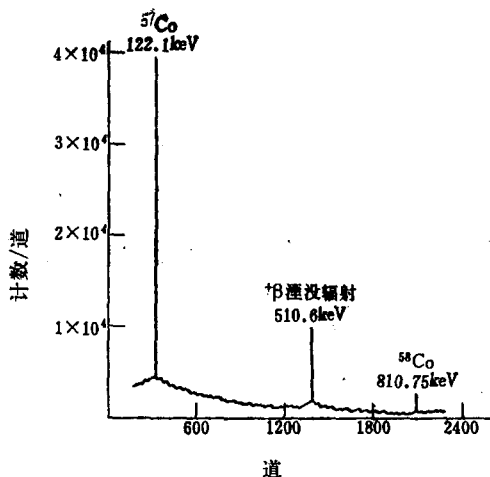


图 9 内靶装置上 8 MeV 氘核辐照的铁靶分离 ^{57}Co 的 γ 能谱

930 μg Co(II) 产物中, 仅含有 2.0 μg Fe(III) , 而 Mn(II) 和 Cu(II) 已被完全分离除掉。

3. 能量为 8 MeV 的氘核辐照铁靶可以得到纯度较高的 ^{57}Co 。

本文的热实验工作得到回旋加速器室, 设计组, 以及川大核物理研究室张一云, 刘亚伦同志的协助, 在此表示感谢

参 考 文 献

- [1] Irwin, J. et al., *J. Appl. Radiat. Isotopes*, **5**, 21—31(1959).
- [2] Mgers, R. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(4), 6767(1950).
- [3] 张维成等, *核化学与放射化学*, **6**(1), 39(1983).
- [4] International Atomic Energy Agency, *Radioisotope Production and Quality Control Technical Reports Series*, No. 128, p. 323(1971).
- [5] Binhop, W. N., *Radiochemistry of Nucleus Fuels Quarterly Progress Report*, No.4, May, 1965—July 31, 1965, BAW-298.
- [6] Wagner, K., *Kernenergie*, **5**, 853(1962).
- [7] Bara, J. et al., *Kernenergie*, **7**, 317(1964).

(编辑部收到日期: 1985年1月13日)

**SEPARATION OF Co(II) OR ITS ISOTOPE
⁵⁷Co FROM Fe(III), Mn(II), Cu(II) AND Co(II)
IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION
WITH ISOPROPYL ETHER-TRIBUTYL
PHOSPHATE EXTRACTION AND ANION
EXCHANGE**

ZHOU DEHAI ZHOU JIMENG ZHOU SHIYING
CHEN ZHENGKANG

(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University)

ABSTRACT

The relations of the distribution ratios of Fe(III), Mn(II), Cu(II) and Co(II) in aqueous and organic phases to the acidity, the concentration of isopropyl ether and tributyl phosphate(TBP) and the volume ratios between isopropyl ether and TBP are studied. When the mixed solution of Fe(III), Mn(II) and Co(II) in 4mol/l HCl medium is extracted by isopropyl ether-TBP, the distribution ratio of Co(II) is less than 0.1, i. e. the loss of Co(II) is lowered to the minimum, and that of Fe(III) is equal to 15, that is, enhanced considerably. After the solvent extraction, further enrichment and separation of Co(II) are carried out by anion exchange. The mean value of the measured recovery for Co(II) is 93+7%. The contents of impurity elements in 93 μg of Co(II) are as follows: Fe(III) 2.0 μg, Mn(II) 0.0 μg, Cu(II) 0.0μg. The bombardment of the iron targets is performed in a 120 cm cyclotron, on the external and internal target assemblies, with 12.5 MeV and 8.0 MeV deuterons, respectively. The cumulative beam intensities are 128 μA·h and 50 μA·h, respectively. After cooling, the isotopes of Co(II), i. e. ⁵⁷Co, ⁵⁶Co and ⁵⁸Co are separated from ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe and ⁶³Cu [or Cu(II)] using the method of isopropyl ether-TBP solvent extraction and anion exchange. A sample of 100 μl taken from the separated solution is dried by heating and the measurement of γ-spectrometry is carried out by means of a Ge-Li detector combined with a pulse amplitude analyser with 4096 channels. It is shown that the bombardment of iron targets by 8.0 MeV deuterons produced ⁵⁷Co of higher purity in which ⁵⁸Co amounted to only 8% and no other radioactive impurities including ⁵⁶Co are detected. The result obtained in this way is satisfactory.

Key words Isopropyl ether, Tributyl phosphate(TBP), extraction, Anion-exchange, ⁵⁷Co.