

間的分配系数;初步拟定用 70% 甲醇-30% 4.78M 硝酸为淋洗液分离示踪量铯和絲克量铷的阴离子树脂交换方法。

## 参 考 文 献

- [1] F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 813 (1955).
- [2] F. Tera and J. Korkisch, *Anal. Chim. Acta* **25**, 222 (1961).
- [3] J. Korkisch and F. Tera, *Anal. Chem.* **33**, 1264 (1961).
- [4] D. H. Wilkins and G. E. Smith, *Talanta* **8**, 138 (1961).
- [5] J. S. Fritz and D. J. Pietrzyk, *Talanta* **8**, 143 (1961).
- [6] R. A. Edge, *J. Chromatog.* (a) **5**, 539, (b) **5**, 526, (c) **6**, 452 (1961).
- [7] J. P. Faris and J. W. Warton, *Anal. Chem.* **34**, 1077 (1962).
- [8] A. A. Позняков, *ЖАХ* **16**, 647 (1961).
- [9] R. M. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2978 (1955).
- [10] S. W. Mayer and E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2866 (1947).
- [11] Г. М. Панченков, В. И. Горшнов и М. В. Кукланов, *ЖФХ* **32**, 361 (1958).
- [12] О. М. Липова и Б. К. Преображенский, *радиохимия* **2**, 728 (1960).
- [13] А. К. Лаврухина и д., *Доклады АН СССР* **130**, 88 (1960).
- [14] C. B. Amphlett *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 69 (1959).

## II. 用硝酸或硝酸-丁醇作淋洗液的阳离子交换分离\*

何寿椿 唐任寰 孙亦樑

(北 京 大 学)

自 Cohn<sup>[1]</sup> 用磺酸型阳离子交换树脂分离铷、铯以来,不同作者曾找到铷、铯的更好的分离条件<sup>[2-5]</sup>。有人<sup>[6]</sup>采用 0.25M 硝酸-3.5% 丁醇为淋洗液以分离铷、铯。Панченков<sup>[7]</sup>、Venturello 等<sup>[8]</sup> 以盐酸-甲醇或再加苯酚为淋洗液分离铷、钠、钾。我们认为酸-醇混合溶剂比单纯的酸对铷、铯分离是否有利目前尚缺系统研究。本文从测定铷、铯在硝酸或硝酸-醇混合溶剂与磺酸型树脂间的分配系数着手,比较两种淋洗液的利弊,从而找出铷、铯分离的较佳条件。

## 实 验 方 法

### 仪器与试剂

离子交换树脂:国产华东化工学院强酸阳-42(苯酚磺酸型,由钠式树脂变为氢式)。

试剂:氯化铷、碳酸铯(西德 E. Merck 厂);硝酸(13.1M,保证纯)、甲醇、正丁醇(分析纯)均为北京化工厂产品;混合溶剂系按体积百分比配制而成。所用放射性同位素同前(见第 I 报)。

放射性的测量:用匈牙利 ORION-EMG1871 型 64 进位定标器和钟罩形  $\beta$  计数管测量。

### 分配系数( $K_d$ )的测定方法

\* 一九六三年二月四日收到。

利用平衡法<sup>[9]</sup>进行测定。每次称 0.1—0.5 克树脂, 液相体积 5 毫升, 平衡时间一小时半, 用  $\text{Cs}^{137}$  和  $\text{Rb}^{86}$  作为示踪原子。平衡后溶液中鈷或鈾的相对含量用放射性测量方法测定。作一不加树脂的空白标准试样以兹比较。按  $K_d = \frac{I_R/m}{I_S/V}$  计算分配系数。式中  $I_R$  和  $I_S$  分别为树脂相和溶液相的相对放射性(脉冲/分);  $m$  为树脂重量(克, 经 97—100° 烘干);  $V$  为溶液体积(毫升)。实验在室温下进行。 $K_d$  较大时测定的平均偏差  $< 10\%$ , 其余  $< 5\%$ 。

### 柱分离操作方法

将 160—200 筛孔的氢式树脂装入柱中, 以数柱体积蒸馏水淋洗, 自柱上端加试样溶液。待溶液流至床顶水平面后, 以蒸馏水淋洗沾附于柱壁上的溶液。然后用不同组成的淋洗液淋洗。按每份五至十滴收集洗出液于小铜盘中, 在红外灯下烘干后测量。用  $\beta$  吸收法鉴定鈷和鈾。

## 结果与讨论

### 分配系数的测定结果

用不同比例硝酸-甲醇或正丁醇作淋洗液的结果见图 5。硝酸只作至 0.5M 是由于酸过浓( $> 0.7M$ )时与树脂发生明显的化学作用并产生气泡。丁醇在 10—80% 之间与稀硝酸不相混溶。

从图 5 得知, 甲醇量超过 50% 时, 增加鈷、鈾的分配系数; 丁醇量超过 85% 时, 大为增加分配系数; 只有当丁醇量在 8% 或稍低时, 分配系数下降; 此外, 当醇量不多时, 例如 10% 甲醇或 2% 丁醇, 在实验误差范围内分配系数无显著改变。

鈷、鈾的分配系数均随硝酸溶液中甲醇量而增高, 与 Панченков 等<sup>[7]</sup>的轻碱金属在阳离子交换树脂与甲醇水溶液中交换平衡常数增大的结果一致; 但分配系数增高的倍数, 则与他们所指出的锂 $<$ 钠 $<$ 钾次序相反, 即是鈷 $>$ 鈾。此外, 分配系数可能随加入醇而下降的现象, 迄今似未有前例。

再就分离系数  $\alpha_{\text{Cs}}^{\text{Rb}}$  而言, 在稀硝酸或稀硝酸-2% 丁醇(或 10% 甲醇)介质中,  $\alpha$  值(5.2—6.5)与介质中醇量无关。介质中丁醇量提高到 8% 时,  $\alpha$  值稍有提高(6.3—7.4)。可见采用硝酸或硝酸-醇(醇含量  $< 10\%$ )作淋洗液均可能分离鈷、鈾。提高酸度则分配系数下降, 可较快分离鈷、鈾。醇量过高时, 鈷、鈾的分配系数大为增加, 而不利于快速分离。

### 淋洗液组成的选择

为确定较佳的分离条件, 除应参考分配系数外,

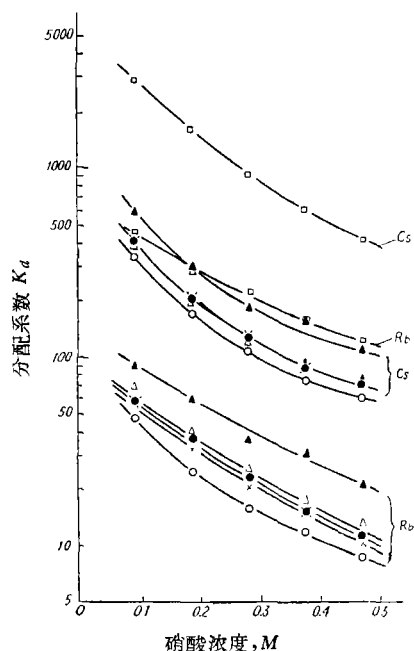


图 5 鈷鈾的分配系数

- 稀  $\text{HNO}_3$ ;
- ×——稀  $\text{HNO}_3 + 2\% \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;
- 稀  $\text{HNO}_3 + 8\% \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;
- 稀  $\text{HNO}_3 + 85\% \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;
- △——稀  $\text{HNO}_3 + 10\% \text{CH}_3\text{OH}$ ;
- ▲——稀  $\text{HNO}_3 + 50\% \text{CH}_3\text{OH}$ 。

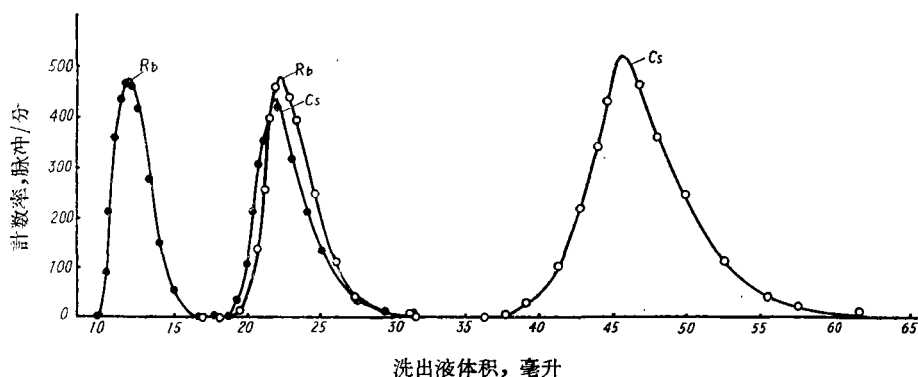


图6 不同组成的淋洗液对铷铯分离的影响

华东化工学院阳-42, 160—200 筛孔 (0.75 × 11.5 厘米)

- 取量: 铷 2 毫克, 铯 0.1 毫克。      ○——取量: 铷 2 毫克, 铯 0.1 毫克。  
 淋洗液: 0.47M HNO<sub>3</sub> + 8% C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH;      淋洗液: 0.25M HNO<sub>3</sub> + 3.5% C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH;  
 流 速: 0.85 毫升/厘米<sup>2</sup>/分。      流 速: 0.82 毫升/厘米<sup>2</sup>/分。

尚須研究柱操作。为此,曾比較單純的硝酸与硝酸-醇的分离效果,而作以下实验:(1)以 0.25M 硝酸-3.5% 丁醇作淋洗液<sup>[6]</sup>, 铷(2 毫克)、铯(0.1 毫克)取量也与前人相同,祇树脂

床大小不同;(2)以 0.47M 硝酸-8% 丁醇为淋洗液,結果均見图 6。(3)仅以 0.47M 硝酸为淋洗液,結果見图 7 乙。

由图 7 乙和图 6 可知,無論应用 0.47M 硝酸或是 0.25M 硝酸-3.5% 丁醇淋洗均能定量分离。应用后淋洗液分离时间为 180 分钟,而用前淋洗液为 100 分钟。可見后淋洗液尚有改良余地。

提高丁醇量至 8% 可縮短分离时间(图 6)。但硝酸-丁醇的粘度較大而減低流速。本文不引入醇,而借提高硝酸浓度和流速,可在更短時間內分离。总之,在硝酸中引入醇的办法对微量铷、铯的分离好处似不大。

### 铷、铯取量、流速、床高对分离的影响

改变铷、铯的取量和淋洗液的流速的結果見图 7。此外,为分离 2 毫克铷、铯,尚可采用 0.60M 硝酸,以 1.20 毫升/厘米<sup>2</sup>/分的流

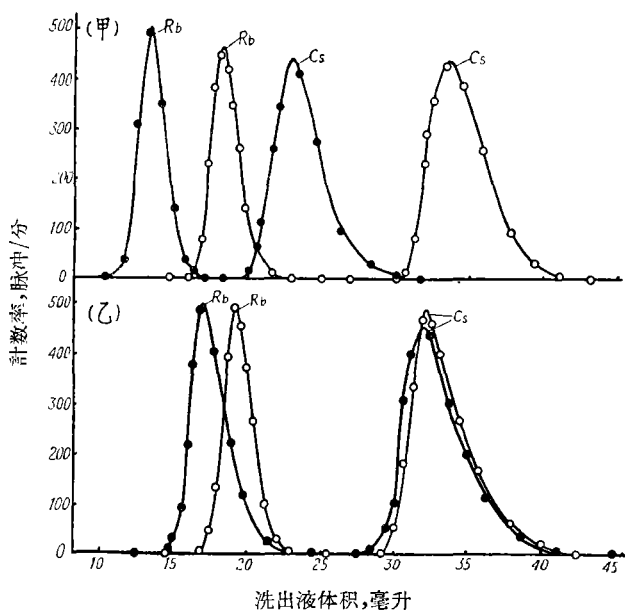


图 7 铷铯取量及流速对分离的影响

华东化工学院阳-42, 160—200 筛孔 (0.75 × 11.5 厘米)

(甲) 铷铯取量均 1 毫克。

- 淋洗液: 0.60M HNO<sub>3</sub>;  
 流 速: 1.20 毫升/厘米<sup>2</sup>/分。  
 ○——淋洗液: 0.47M HNO<sub>3</sub>;  
 流 速: 0.83 毫升/厘米<sup>2</sup>/分。

(乙) ●——取量: 铷 2 毫克, 铯 0.1 毫克;

- 淋洗液: 0.47M HNO<sub>3</sub>;  
 流 速: 1.04 毫升/厘米<sup>2</sup>/分;  
 ○——取量: 铷 0.1 毫克, 铯 2 毫克;  
 淋洗液: 0.47M HNO<sub>3</sub>;  
 流 速: 0.83 毫升/厘米<sup>2</sup>/分。

速, 在一小时内定量分离。此条件对 100 微克鈷和鈇仍适用。又曾縮減树脂床至  $0.65 \times 6.0$  厘米, 以 1.40 毫升/厘米<sup>2</sup>/分的流速用 0.47 M 硝酸, 定量分离 2 毫克鈷和 0.1 毫克鈇, 分离时间为五十分鐘。

### 推荐的分离条件

对于分离鈷、鈇总量为 2 毫克的混合液(每种组分不少于 0.1 毫克), 采用阳-42 号树脂(160—200 篩孔,  $0.75 \times 11.5$  厘米), 以 0.47 M 硝酸作淋洗液, 流速控制在 0.80—1.46 毫升/厘米<sup>2</sup>/分, 在一、二小时内即定量分离。前 25 毫升洗出液为鈷, 自 25—45 毫升为鈇。

## 摘 要

本文用平衡法測定鈷、鈇在稀硝酸或稀硝酸-甲醇(或正丁醇)与华东化工学院阳-42 号树脂間的分配系数, 比較用硝酸及硝酸-醇作淋洗液分离鈷、鈇的效果, 并确定 0.47 M 硝酸是較好的淋洗液。

## 参 考 文 献

- [1] W. Cohn and H. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1986 (1948).
- [2] W. A. Brooksbank and G. Leddicotte, *J. Phys. Chem.* **57**, 819 (1953).
- [3] О. М. Лилова и Б. К. Преображенский, *Радиохимия* **2**, 728 (1960).
- [4] А. А. Поздняков, *ЖАХ* **16**, 647 (1961).
- [5] S. A. Ring, *Anal. Chem.* **28**, 1200 (1956).
- [6] 武汉大学分析化学教研室希有元素分析研究室, 武汉大学自然科学学报, No. 5—6, 1 (1960).
- [7] Г. М. Панченков и д., (a) *ЖФХ* **32**, 361, 616 (1958); (b) *ЖАХ* **14**, 417 (1959).
- [8] G. Venturello, G. Gualandi and I. Mazzei, *Ann. Chimica* **49**, 149 (1959); *P. Ж. Хим.* 86040 (1959).
- [9] L. R. Bunney *et al.*, *Anal. Chem.* **31**, 324 (1959).

## ION EXCHANGE SEPARATION OF RUBIDIUM AND CAESIUM

### I. ANION-EXCHANGE SEPARATION WITH METHYL ALCOHOL-NITRIC ACID AS ELUENT

SUN YI-LIANG AND LUE LAN-CHIANG

(*Peking University*)

#### ABSTRACT

The distribution coefficients of rubidium and caesium between the strong base anion exchange resin Zerolit FF (nitrate form) and nitric acid and alcohol mixed solvents of various ratios have been determined with the elution method. The distribution coefficient in *n*-butyl alcohol is smaller than that in methyl alcohol. In the mixed solvents tested the distribution coefficient for caesium is always smaller than that for rubidium. The separation factor lies between 1.1 to 1.3. A separation of several hundred micrograms of rubidium and tracer amount of caesium has been accomplished with a column ( $0.39 \times 78$  cm) filled with Zerolit FF of 200–400 mesh.

### II. CATION-EXCHANGE SEPARATION WITH NITRIC ACID OR NITRIC ACID-BUTANOL AS ELUENT

HO SHOU-CHONG, TANG JEN-WHUNG AND SUN YI-LIANG

(*Peking University*)

#### ABSTRACT

The distribution coefficients of rubidium and caesium between Cation-42, a phenolic-sulfonated cation exchange resin manufactured in Shanghai, and nitric acid as well as nitric acid-methanol or butanol mixtures have been determined by the equilibrium method. The distribution coefficient gradually increases with increasing methanol content in the solvent. With the addition of butanol, however, the distribution coefficient gradually decreases at first and then raises with further increase of the alcohol content. The favorable effect of lowering the distribution coefficient with simultaneous increasing the separation factor between caesium and rubidium by the addition of 8 per cent butanol is, however, offset partially by the increase of viscosity of the mixed solvent. A comparatively rapid procedure has been devised, which employs 0.47–0.60 *M* nitric acid as eluent and a Cation-42 (160–200 mesh) column ( $0.75 \times 11.5$  cm) and separates microamount of rubidium and caesium within 1–2 hours.