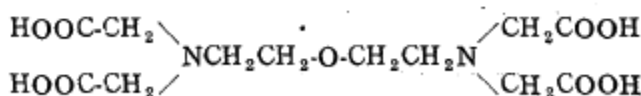
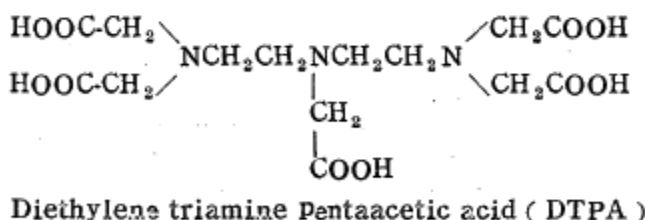
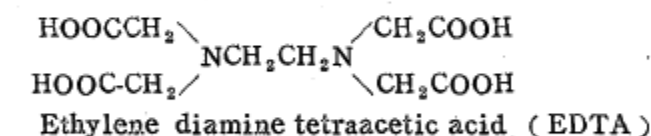


# 鈾、鎘、銅、在離子交換樹脂及有機銓劑 溶液中之平衡研究

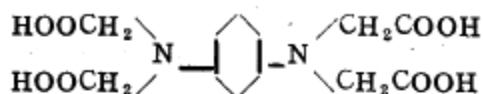
(Equilibrium studies with Plutonium, Americium and Curium on the ion exchange resin and organic chelating agent solutions)

程 祥 榮 (J. Y. Cheng)

鐳系 (Lanthanide) 及錒系 (Actinide) 諸元素之分析乃由利用「離子交換填柱流沖法」(Ion-exchange column elution) 而獲得一大進步(1)，其法通常先從稀酸溶液中以陽離子交換樹脂Dowex-50吸附鐳系或錒系離子，再以有機銓劑如EDTA或乳酸、酒石酸、檸檬酸、羥基異丁酸之調節溶液 (Buffered solutions) 為流沖劑 (Eluant) 使成為複離子而分別流出 (2) (3) (4) (5) (6)。本文著者因鑑於 E. Wanninen 氏曾經報告銓劑 DTPA 可與二價金屬子成為複離子(7)，又 A. Catsch 氏曾經試驗 BAETA 及 DTPA 對於排除放射性鈾之沉積於動物體內者，效果甚優(8)，又 J. Schubert 氏等最近曾報告動物試驗之結果，認為上述二種銓劑對於鈾中毒亦可排泄除去，且其效果較 EDTA 更佳(9)；職是之故，著者欲以此等銓劑試驗鐳系三價陽離子與其複合之性質，並對照試驗環式化合物銓劑 CLTA 之作用如何。茲先將此等銓劑之分子結構式列舉於下，以資比較：



2,2'-Bis-(di (carboxymethyl) amino)diethyl ether (BAETA)



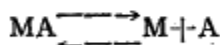
Cyclohexane 1,2-trans-diamine tetracetic acid (CDTA)

由實驗結果(10)，得知此等錯劑一般可與銅系三價陽離子組成一對一之複離子，若尚有陽離子交換樹脂 Dowex-50 同時存在溶液中，則其間可成爲平衡而有一定之分布係數(Distribution coefficient)，並由此可以推論銅系陽離子與錯劑組成複離子之生成恆數(Formation constant)或其解離恆數(Dissociation constant)。但本文目的則爲報告以銻—239，銻—241，銅—244之三價陽離子爲追蹤劑(Tracer)，作用於陽離子交換樹脂Dowex-50及錯劑DTPA 溶液中之平衡實驗，由此實驗結果得以求出分布係數並以計算銻·銻·銅三者相互間之分離因數(Separating factor)。

按銅系金屬離子與陽離子交換樹脂在其溶液中之平衡狀態，可用分布係數 $K^\circ$ 以表示之如下：

$$K^\circ = \frac{RM}{[M]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中RM爲陽離子交換樹脂每單位重量(克)結合之銅系金屬離子克分子數， $[M]$ 爲銅系金屬離子在平衡溶液中之濃度。倘有錯劑共同存在於溶液中，則尚有錯劑陰離子與銅系金屬離子之平衡。設以A表示錯劑陰離子，以M表示銅系金屬離子，以MA簡單表示其複合離子，則其在溶液中之平衡即可表示如下：



若加方括弧以表示各該離子在平衡溶液中之濃度，則此複離子MA之解離恆數 $k$ 乃爲：

$$k = \frac{[M][A]}{[MA]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

然則銅系金屬離子及其與錯劑組合之複離子以及與離子交換樹脂所結合者，乃在溶液中互相成爲平衡，此種平衡可用分布係數 $K$ 表示之如下：

$$K = \frac{RM}{[M] + [MA]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

以(1)式及(2)式之值代入(3)式，即得：

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K^0} \left( 1 + \frac{[A]}{k} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

亦即為：
$$\log \left( \frac{K^0}{K} - 1 \right) = \log \frac{[A]}{k} \quad \dots\dots\dots (5)$$

又若(3)式以鈾系金屬輻射量表示之，則得：

$$K = \frac{\text{counts/min (全部)} - \text{counts/min (溶液中)}}{\text{counts/min (溶液中)}} \times \frac{\text{溶液ml數}}{\text{乾燥樹脂克數}}$$

上式所謂每分鐘計數之屬於全部者，乃指每一項實驗凡加入於平衡溶液中之鈾系追蹤劑之全部輻射量；所謂溶液中之每分鐘計數，乃指鈾系金屬離子已與離子交換樹脂成為平衡之後，仍然殘留於溶液中之輻射量。

各項實驗均在一定容量之調節溶液中，加入一定重量之離子交換樹脂並含有一定濃度之鉍劑，然後再加入少量之輻射性追蹤劑溶液。此等追蹤劑乃為鈾-239，鈾-241，鈾-244在過氯酸溶液中之三價陽離子，茲將此三種鈾系元素之輻射性質列表於下（第一表）。上述溶液放在玻璃容器中經密閉之後，移置於定溫槽中長時期振盪，或於常溫振盪之，約在三小時以內可以達到追蹤劑與離子交換樹脂及鉍劑三者之間之平衡，惟為實驗順序之便利見起，通常以一夜時間充分振盪攪和，於翌晨始停止振盪而取出溶液以供檢驗。

第一表 各種追蹤劑之輻射性質

核種	輻射種類	能 量 (MeV)	半 生 期	counts/min/ug (50% Geom.)
鈾-239	α	5.15	24,000年	$6.9 \times 10^4$
鈾-241	α	5.48	475年	$3.5 \times 10^6$
鈾-244	α	5.80	19年	$9.1 \times 10^7$

實驗所用之陽離子交換樹脂為 Dowex-50 • X • 12，使用時先放在水中選擇其沉降率約為0.75—1.25 cm/min之極細顆粒，經選擇多次，又繼續以6M鹽酸，校準傳導水，6M 氨水， $2.5 \times 10^{-2}$  M 鉍劑溶液(PH 2.2)洗滌，再以校準傳導水反覆洗滌之後，放在烘箱中於溫度105—110°C之間烘乾，移入真空乾燥器中存放，且經取其少量以光譜分析

法證明為純淨不含金屬元素。

CDTA為亞孟特(Amend)公司之CP級純品，DTPA及BAETA均為蓋琪(Geigy)化學公司之CP級純品，且均經光譜分析法證明其為不含金屬。其他各種供實驗使用之藥品皆為分析用純品而不含雜質，且各種溶液均用校準傳導水以配製之。一切玻璃器具皆先用6M濃硝酸煮過，再順次以蒸餾水及校準傳導水洗滌之，然後放在烘箱中烘乾燥使用。

因已知溶液之pH值對於平衡之分布係數，其影響甚大(11)，故於製備調節溶液及測定平衡溶液之pH值，皆曾經特別注意。所用測定儀器為常用之培克孟G型(Beckman model G)，先以培克孟(Beckman)公司出品之各種調節溶液標定之，再以特別製備之隣苯二甲酸氫鉀之調節溶液校正之，以期精確可達到pH 0.01單位準確度。

銼劑溶液乃以標準濃度之氨水及定量之DTPA結晶固體(或他種銼劑之結晶體)，配製成為DTPA之濃度為 $10^{-3}$  M及 $\text{NH}_4^+$ 之濃度為1M，並加入過氯酸銨及過氯酸溶液藉以調節溶液之酸度，使成為本項實驗條件所需要之 $\text{pH}=2.4$ 附近。追蹤劑之銻-239，銻-241，銅-244皆為光譜分析之純品，而其三價陽離子均在0.05M過氯酸溶液中，但 $\text{Pu}^{++}$ 之溶液則另加羥胺( $\text{NH}_2\text{OH}$ )以免氧化。此等銼系 $\alpha$ 發射體之輻射量如為 $10^5-10^6$  counts/min以上者均在減壓通氣箱即所謂“Berkeley Box”(12)中實驗。

每項實驗均於容積10ml之0.1M過氯酸溶液中，加入10—30mg之Dowex 50, X. 12樹脂(已照本文所述方法精選並洗淨者)及一定濃度之銼劑並調整其酸度使成為 $\text{pH}$ 值等於2.40，然後注入少量追蹤劑溶液，再經過長時期約一夜之振盪攪和而達到平衡。

由平衡溶液測定輻射量，其法先將溶液放在離心機中使極細之樹脂顆粒均已沉降，再取此澄清溶液50—100 $\mu$ (每 $\mu$ 為0.001ml)移放鉑片上，另加氫氟酸一滴可使銻、銻、銅、之三價陽離子變為安定之氟化物，然後將此鉑片放在紅外線燈下烘乾燥，並在感應電爐(Induction furnace)中加熱至鉑片成為紅熱狀態，最後將該片放冷，即可移入計數室中由比例計數器(ProPortional counter)測量 $\alpha$ 輻射。此項測量計數儘可能依照長時間計數(long counting times)之原則，俾可使統計的錯誤(Statistical error)減低至1%以下；又每次均由同一種平衡液，至少製備鉑片計數樣片二枚，由各別

計數而取其平均值。

茲將各項實驗之結果列表於下（第二，第三及第四表）：

第二表 鈾-239三價陽離子之分布係數

（於平衡溶液PH=2.40及溫度25°C）

實驗 號碼	交換樹脂 (mg)	DTPA 濃度 (moles/liter)	Pu <sup>239</sup> 之輻射量 %		$\frac{1}{K}$
			在溶液中 (測定量)	在樹脂中 (計算量)	
(1)	9.0	無	64	46	$1.2 \times 10^{-3}$
(2)	17.7	0.001	75	25	$5.3 \times 10^{-3}$
(3)	14.0	0.002	87	13	$9.4 \times 10^{-3}$
(4)	21.0	0.004	98	2	$10.2 \times 10^{-3}$
(5)	7.2	無	85	15	$4.2 \times 10^{-3}$
(6)	14.6	0.001	86	14	$8.1 \times 10^{-3}$
(7)	12.6	0.002	97	3	$9.2 \times 10^{-3}$
(8)	24.6	0.004	—	—	

第三表 鈾-241三價陽離子之分布係數

（於平衡溶液PH=2.40及溫度25°C）

實驗 號碼	交換樹脂 (mg)	DTPA 濃度 (moles/liter)	Am <sup>241</sup> 之輻射量		$\frac{1}{K}$
			在溶液中 (測定量)	在樹脂中 (計算量)	
(1)	7.0	無	4.3	95.7	$3 \times 10^{-4}$
(2)	13.5	0.001	52.3	47.7	$1.5 \times 10^{-3}$
(3)	13.0	0.002	56.8	43.2	$1.6 \times 10^{-3}$
(4)	9.3	0.003	65.4	34.6	$1.8 \times 10^{-3}$
(5)	13.3	0.004	83.7	17.0	$6.5 \times 10^{-3}$
(6)	10.0	0.001	67.7	32.3	$2.1 \times 10^{-3}$
(7)	7.8	0.002	61.6	38.4	$1.3 \times 10^{-3}$
(8)	11.4	0.004	84.7	15.3	$1.8 \times 10^{-3}$

第四表 鐳-244三價陽離子之分布係數

(於平衡溶液pH=2.40及溫度25°C)

實驗 號碼	交換樹脂 (mg)	DTPA 濃度 (moles/liter)	Cm <sup>244</sup> 之輻射量		$\frac{1}{K}$
			在溶液中 (測定量)	在樹脂中 (計算量)	
(1)	5.6	無	5.7	94.3	$3.4 \times 10^{-5}$
(2)	7.8	0.001	78.7	21.3	$2.9 \times 10^{-3}$
(3)	10.5	0.002	98	2	$5.2 \times 10^{-3}$
(4)	13.0	0.004	—	—	
(5)	6.0	無	5	95	$3.1 \times 10^{-5}$
(6)	13.7	0.001	60	40	$2.1 \times 10^{-3}$
(7)	28.6	0.002	76.3	23.7	$9.2 \times 10^{-3}$
(8)	28.6	0.003	83.7	16.3	$14.6 \times 10^{-3}$

由上述第二第三及第四各表所列實驗值及分布係數，即可計算求出銻、銻、鐳三者相互間之分離因數，例如：

$$\text{DTPA 濃度 } 0.001 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Cm})} = \frac{2.9}{1.5} = 1.9$$

$$0.002 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Cm})} = \frac{5.2}{1.6} = 3.4$$

$$0.004 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Cm})} = \frac{14.6}{6.5} = 2.2$$

$$\text{DTPA 濃度 } 0.001 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Pu})} = \frac{5.3}{1.5} = 3.5$$

$$0.002 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Pu})} = \frac{9.4}{1.6} = 5.9$$

$$0.004 \quad X = \frac{K(\text{Am})}{K(\text{Pu})} = \frac{10.2}{6.5} = 1.5$$

以上所述乃根據DTPA各種濃度之溶液，以測驗銻、銻、鐳三者就其與Dowex-50交換樹脂達成平衡之分布係數及互相分離因數。至於其他有機錯劑CDTA及BAETA之實驗結果，則擬以後另行報告。此項有關阿爾伐發射體之化學實驗皆承美國加州大學

輻射研究所 (Radiation Laboratory, University of California) I. Perlman 教授及 B. B. Cunningham 教授惠允在該處從事研究實驗，並承討論及惠予各種便利，方得得以進展，附此謹誌感謝。

### 參 考 文 獻

- (1) W. C. Johnson, L. L. Quill and F. Daniels,  
Chem. Eng. News 25, 2484(1947)
- (2) E. R. Tompkins and S. W. Mayer,  
J. Am. Chem. Soc. 69, 2895(1947)
- (3) S. W. Mayer and E. C. Freiling,  
J. Am. Chem. Soc. 75, 5647(1953)
- (4) E. H. Spedding, N. E. Powell and E. J. Wheelwright,  
J. Am. Chem. Soc. 76, 612(1954)
- (5) R. A. Glass,  
J. Am. Chem. Soc. 77, 807(1955)
- (6) G. R. Choppin, B. G. Harvey and S. G. Thomson,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 66(1956)
- (7) E. Wanninen,  
Suomen Kemistilehti, B 28, 149(1955)
- (8) A. Catsch and D. K. Le,  
Nature, 180, 609(1957)
- (9) J. F. Fried, W. M. Westfall and Z. Schubert,  
Atompraxis, 5, 1(1959)
- (10) 本文著者在美國加州大學輻射研究所之研究實驗“‘Ion exchange behaviour of Actinide complexes with Cyclohexane 1,2 - trans-diamine tetraacetic acid and Diethylene triamine pentaacetic acid’”

- (11) 本文著者曾就 pH 2.0 乃至 3.2 之間以 Am-241 之三價離子為追蹤劑，以 DTPA 及 CDTA 為鉗劑而作各種平衡溶液之實驗檢討，未發表論文。
- (12) 關於此輻射實驗設備及各種微量實驗法，可參看 B.B. Cunningham 教授著 "Micro chemical methods used in nuclear research" —Nucleonics, Nov. 1949, 62