

快速放射化学分离的新进展

鲁振龙

(中国科学院兰州分院)

摘要: 微机控制的自动快速化学装置ARCA, 已在重离子加速器UNILAC上成功地进行了一系列实验。这个装置的优点在于, 能在化学惰性的装置上, 以快速和再现的方式自动完成高性能液体色谱分离。用它很容易进行大量不同类型的放射化学分离。本文评述了ARCA取得的一些最新成果。

一、总的态势

自七十年代以来, 核物理学家对核反应中原子序数 Z 约等于114的超重元素的探索和研究, 表现出长盛不衰的兴趣。对于这类新同位素的探索和最重元素化学行为的研究来说, 核化学家和核物理学家共同关心的是, 除了物理方法之外, 怎样进行快速而有效的化学分离。

在快速化学分离之路上, 人们已经进行了许多成功的尝试^[1]。这类尝试包括热色谱法^[2]、带快速离心机的连续液-液萃取系统^[3]、高性能液体色谱法等。与物理方法相比, 特别是在重元素探索的若干情况下, 它们有异曲同工之妙。在分离锕系元素时, 它们甚至还略胜一筹。对于快速提取和研究短寿命核素来说, 气体喷嘴传输系统和各式各样的分离与计数技术相互组合, 已经成了不可缺少的有力工具^[4]。这类方法已成功地用于研究短寿命裂变产物的 γ 谱学研究, 而裂变产物就是先用快速离心机系统进行分离, 然后再进行质量分离得到的^[5]。在进行重离子反应中轻元素核产物的衰变研究时, 气体喷嘴与质量分离器组合, 快速气体传输系统把反应产物传递给转动捕集飞轮, 然后在自动化学装置中研究重元素的衰变和它们的化学性质。

在重元素探索和研究中, 最突出的要求是化学分离的速度、选择性和化学产额。这

是因为待研究对象是短寿命核素, 并且感兴趣反应产物较之不希望的可能杂质的反应截面要小许多数量级。

P. Armbruster^[6]、W. Bröchle、M. Schädel^[7]等经过几年的努力, 建成了微机控制的自动快速化学装置ARCA, 并且把它与带高性能自动液体色谱系统的He(KCl)喷嘴组合, 在UNILAC上进行了一系列开创性实验, 把快速化学分离技术推进到一个新的水平, 使人们看到了更加乐观的前景^[8]。

用ARCA已经完成了一系列实验, 其目标对准新同位素或元素的探索、短寿命同位素的截面测量和化学行为的研究。为了验证它的能力和说明它的性能, 我们将介绍它用于探索超重元素和分离重锕系元素的著名的实验。限于篇幅, 我们主要介绍 $^{48}\text{Ca} + ^{248}\text{Cm}$ 反应中超重元素探索时的组分离或元素类分离(group separation)和 ^{18}O 、 $^{22}\text{Ne} + ^{254}\text{Es}$ 反应中产物Md、No和Lr的分离。

二、超重元素探索中的应用

1. 概况

核科学家早就预言, 在原子序数114(类Pb)和中子数184时预计核壳层是封闭的, 并且在其周围区域能够存在超重元素。长期以来, 人们在许多核反应中和在自然界中都努力探索超重元素的踪迹, 尽管至今尚未取得

重大的突破，但是也已看到了或许可能成功的某些希望。业已发现， $^{48}\text{Ca} + ^{248}\text{Cm}$ 核反应可能是生成超重元素的最有希望的反应之一。已经用形形色色的物理方法和化学方法，进行了大量的实验尝试。用ARCA进行的实验结果，令人感到谨慎的乐观。P. Armbruster等^[6]的综述文章对过去的结果给出了详细介绍，这里就不再赘述了。

无论是在 $Z = 114$ 周围存在最稳定的超重元素的理论预言，还是对具有最高反应截面的预期反应产物的估算，都不能说是确凿无疑的，当然存在着相当的不确定性。考虑到这种情况，M. Schädel等^[7]在UNILAC用ARCA进行的实验中，对 $Z = 108$ (类Re)到 $Z = 116$ (类Po)的所有元素，即对 $Z = 114$ 周围的元素进行元素类分离。因为这些元素的同位素是未知的并且寿命可能很短，所以要求实验测量尽可能地快。另外，还必须对来自转移反应中生成的重锕系产物和来自粒子束敲掉的少量 ^{248}Cm 靶物质，都有高度的去污染能力。这是因为这些锕系有明显的自发裂变的衰变分支，它们的存在会使超重核类似衰变的探测结果的解释变得非常复杂。

M. Schädel等^[7]提出了下述设想为前提，即108到116号元素在较高的氧化态时，强烈地倾向于形成具有溴化物和卤化物离子的阴离子络合物。他们选用溴化物系统的原因在于，与卤化物相比 Br_2 的氧化势较高，并且溴化物溶液一般来说较容易保存。在弱的氢溴酸溶液中，锕系元素不能形成卤化物的络合物。因此，当所有超重元素作为阴离子络合物存在时，就能够留存在阳离子交换柱上等待快速洗提。

2. 示踪法研究

M. Schädel等在开始安装调试时，首先对ARCA以外的一些色谱参数进行作为一级近似的最佳化。他们使用的方法是标准色谱仪器逐个进行分离速度、分离品质、化学产额和一些仪器其它参数的测量。他们用一些同系物元素的示踪物的放射性(^{103}Ru 、 ^{102}Ir 、

^{109}Cd 、 ^{203}Hg 、 ^{113}Sn 、 $^{113\text{m}}\text{In}$ 、 ^{212}Pb 和 ^{207}Bi 等)进行上述实验，得到了使用ARCA时的最佳条件。对于阳离子交换材料，他们选用Richmond Bio-Rad实验室的AG50W-X12，筛号400的。他们选用的柱尺寸是 $75 \times 3\text{mm}^2$ 。他们选用的柱温度是 60°C 。为了把在约1ml体积中的超重元素的整个组进行完全的洗提，他们所用的溶剂开始是 0.1m 的 HBr/Br_2 ，然后是 0.8m 的 HBr/Br_2 ，其流速为 $1\text{ml}/\text{min}$ 。他们用甲醇、乙醇、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2$ 和 HBr/Br_2 专门清洗和预处理了阳离子交换材料。必须这样严格处理的原因在于，如果树脂材料毁坏后仅有极小份额顺流而下，就会对 α 离子谱学测量和裂变碎片测量造成严重干扰，致使数据分析无法顺利进行。

3. 在 $^{48}\text{Ca} + ^{248}\text{Cm}$ 反应中的应用

P. Armbruster等^[6]详细报导了用ARCA装置，在 $^{48}\text{Ca} + ^{248}\text{Cm}$ 反应中探索超重元素的情况。他们的装置工作在上述的最佳状态之中。色谱泵把溶剂经过两个游标活塞S1和S2吸入两个高压溶器P1和P2中，使之充满 0.1m 和 0.8m 的 HBr/Br_2 溶液。在实际分离开始前，第三个游标活塞S3允许 0.1m 的 HBr/Br_2 由第一个高压容器P1以 $1\text{ml}/\text{min}$ 的速率经第三、四和五个活塞S3、S4、S5再经过滤器板、直接流过分离柱最后流入废物收集器。在收集反应产物的每30分钟后，装置开始工作表现在通过移动ARCA捕集器部分的活塞。并启动活塞S5，由过滤器板切断气体喷嘴。现在 0.1m 的 HBr/Br_2 将由过滤器板进入色谱柱冲洗放射性产物，接着开始分离。与此同时，活塞S2和S3开始转换到由容器P2抽取 0.8m 的 HBr/Br_2 。在活塞S3和色谱柱之间的部分仍然流动着 0.1m 的 HBr/Br_2 ，在第一次洗提后才用 0.8m 的。活塞S6直接把由色谱柱流出的溶液引入产物收集器，然后把溶液中的超重元素进行收集和预浓缩。对于他们所做的实验而言，从辐照结束到分离结束所需的总时间是70秒，从样品制备结束到辐照结束所需的总时间是120秒，而到测量

开始是170秒,这是因为要把样品携带到不同的建筑物中去,以便在自发裂变测量时能使本底降至极小。在每次实验后容器中要更换新的洗提液。假定超重元素同位素的半衰期分别是100秒或1000秒。经过总数为800次的分离之后,其相应的反应生成截面将分别小于1nb和0.1nb。

三、Md、No和Lr的分离

1. 引人注目的课题

最重锕系区的研究在近几年成了引人注目的课题^{[9][10]}。造成这一形势的原因是多方面的。例如, O. L. Keller等1984年曾指出, 重锕系可能是电子组态配置的相对论效应开始出现的区域, 而这类效应是引起高Z元素化学性质反常的原因。D. C. Hoffman在1984年和E. K. Hulet^{[9][11]}等在1986年分别论述了重锕系的自发裂变的衰变特性, 取得了意义重大的结果。对于产生和研究核反应中的这些同位素和探索新的短寿命同位素来说, 都需要研究和寻找最佳的靶弹组合。M. Schädel等在GSI的UNILAC上, 用包括ARCA在内的多种多样的方法, 研究了不同的靶弹组合反应。他们所用的靶是²⁶⁴Es, 所用的弹分别是¹⁶O、¹⁸O和²²Ne。

他们根据GSI十几年来的经验分离Md、No和Lr。为了分离出单个的镧系和锕系元素, 他们使用液体阳离子交换剂二(2-乙基己基)焦磷酸(HDEHP)和无机酸, 有时在离线高压液体色谱系统中使用阳离子交换树脂(象 α -HIB)。这些方法的基本思想如下: 他们致力于在HDEHP柱上把二价的No从三价的Md和Lr中快速分离出来; 为了便于进一步清洗提纯在阳离子交换柱的第二级中对No进行吸附或去吸附; 对于来自HDEHP柱的部分产物的Md和Lr, 在剥离成较低Z的锕系元素之后再行提洗; 为了在阳离子交换柱上吸附这一部分产物, 并用 α -HIB作为络合剂使Md和Lr进一步相互分离。对于二价和

三价锕系元素与强碱土和稀土元素混合在一起的情况, 他们所用的装置能够进行相当好的提取。因为缺乏实验数据, 他们只是估计了Lr的提取情况。最近的情况已有明显进展, W. Bröchle等^[12]在1987年报导了用ARCA得到的结果。他们指出, Lr的提取位置并不靠近Tm, 而是类似Er的情况。据此他们预言, 在他们曾进行的实验中, Lr产物有50%以上已经丢失在Md之中。

2. 示踪法研究

他们首先进行的研究是, 先把具有高压液体色谱装置的ARCA放在一边, 对于逐个分离柱的分离情况进行检测并使之最佳化。

H. W. Kauczor等曾研究过具有类似行为的元素Ca、Sr和Ba。他们发现, 作为二价离子No能够很容易地从其它重锕系元素中分离出来。其淋洗过程为在约0.3ml的小体积中以0.5ml/min的速率进行淋洗, 其淋洗液为来自70℃、100×1.7mm²柱的0.03mHNO₃。在No洗提之后进行浓缩富集时要用1m的HNO₃, 以便剥离从柱进入洗提的直到Fm的所有重锕系。在开始洗提Md和Lr时, 注意它们只是作为从Tb到Yb的一部分而已, 所以此过程要用4m的HCl。

在填充AG50W-X8、筛号400、树脂温度70℃的60×1.7mm²的阳离子交换柱上, 用0.03m的HNO₃很容易吸附二价的No。由于可能的污染已经基本上在第一个HDEHP柱上清除, 所以能够用4m的HCl进行No的洗提。他们已经得到了No的预期位置和示踪物放射性²²Na、¹³⁷Cs、⁴⁶Ca、⁸⁶Sr、¹³⁵Ba的洗提曲线。他们还得到了收集No的开始与截止位置。

他们测到了示踪物放射性¹⁷⁷Lu、¹⁷⁶Yb和¹⁶⁶Ho的洗提曲线, 并和Lr与Md的估计值、预期洗提位置进行了比较。实验中洗提时的液体流速低至1ml/min, 用的是pH=4.15的0.25m的 α -HIB, 来自填充15 μ m粒子尺度的强阳离子交换树脂的70℃的交换柱。为了使ARCA能够更有效和容易地工

作, 也为了得到更好的柱长与柱径比, 他们还进行了不同柱形的实验, 所用分离柱的尺寸最大时已达 $6.0 \times 2.4 \text{mm}^2$ 。在进行上述精心准备之后, 他们投入了实际应用。

3. 在 ^{18}O 、 $^{22}\text{Ne} + ^{254}\text{Es}$ 反应中的应用

M. Schädel等用上述的方法, 在三个交换柱上以彼此独立的步骤, 对Md、No、Lr进行了组合式化学分离。最近他们已经推广应用于 ^{18}O 、 $^{22}\text{Ne} + ^{254}\text{Es}$ 反应研究中。与超重元素化学分离的情况相比, 这时的化学分离的复杂程度明显增高, 这是因为此时要求在三个柱上分离三个单个的同位素, 而过去只不过是在一个柱上进行一次元素组分离而已。在不同柱上同时分离, 例如剥离从Am到Fm和洗提来自HDEHP柱的Md、Lr, 就能够同时在第一个阳离子交换柱上完成No的洗提。把来自HDEHP柱的4mHCl溶液通过2m NH_4OH , 到在第二个阳离子交换柱上吸附铜系只用0.5mHCl。上述调节程序要求非常准确和精细。

他们精心设计了ARCA用于该反应研究时的实验安排, 而开创性的实验结果证明了ARCA的设计与使用能力。

两个相互独立控制的色谱泵P1和P2, 能够把洗提剂从12个容器接通到低压边的泵R1到R12; 也可以接通到高压边的RP1到RP12, 然后通向三个分离柱C1、C2和C3。溶液的选择通过六路旋转活塞RV1到RV4以及游标活塞S1和S2控制。在每次辐照30分钟之后和通过活塞S5接通He(KCl)喷嘴之后, 工作转为溶解来自过滤器板F的已收集到的反应产物, 所用溶液为来自RP1的0.003m的HCl。之后把铜系元素以0.8ml/min的低速率流入HDEHP柱C1。转动活塞RV3和游标活塞S5使过滤器板接通, 用0.01m的HCl把Sr清洗20秒然后流入废物容器E6。通过转换转动活塞RV3到RP3, 开始用0.03m的 HNO_3 洗提No部分。同时洗提流现在100秒后从S13经S8进入阳离子交换柱C2以便对二价的No进行再吸附。下一个步骤是45秒为一个周期地剥离

从Am到Fm部分, 其流速低至1.2ml/min, 洗提液为1m的 HNO_3 由柱1进入废物容器E1。接着活塞S8处于下述位置, 以便No的同时分离能够用来自RP7流经S6和S9到柱C2上开始。为了收集或放弃某些部分产物, 启动S14、S15和S16。当No来自柱2已洗提过并且来自柱1的Fm洗提过后, RV3就开始下一个位置。来自RF5的2m的 NH_4OH 经S5、S7、S10和S11提抽到填满惰性材料的BP。这个柱的用途在于使系统保持恒定压强。这对于整个系统工作的准确性和重复性都是重要的。在辐照结束后4.7分时, No的收集就已结束。与此同时, S9把4mHCl液流从来自阳离子交换柱2转向HDEHP, 以便洗提Md和Lr。此时S13的位置是, 带有所希望元素的4m的HCl和2m的 NH_4OH 在接合点T混合。由于一些附加的管道造成意外延迟, 致使测量比最佳通道来得稍慢。在Md、Lr到达S11之前应力求达到稳定的混合, 同时把它们用0.5m的HCl流向阳离子交换柱3。

在上述步骤结束时, 1m的 NH_4OH 溶液流速为4ml/min, 由RP6经S7、S10、S11和S12流进E6容器。来自RP8的溶液经S6、S11和S10抽流至柱3。在该柱上的清洗程序是通过S11用 NH_4OH 继续进行。为了开始Lr和Md的洗提, $\text{PH} = 4.16$ 的 $\alpha\text{-HIB}$ 由RP9抽提出来经S6、S11和S10进入分离柱3。Lr样品的收集结束是在辐照结束后12.5分, 而Md样品的收集结束是在辐照结束后14.2分。对于Md和No算出化学产额是75%。在 ^{18}O 、 $^{22}\text{Ne} + ^{254}\text{Es}$ 反应中, 已经进行过29次分离, M. Schädel等已经得到了同位素 $^{255, 256, 257, 258, 259}\text{Md}$ 和 ^{259}No 的反应截面。他们还把这些数据与其它方法得到的结果进行了对比, 从中读者对于ARCA的能力和复杂性就可有个更进一步的认识了

四、结论与展望

在GSI的UNILAC上, 用最新研制出来

参考文献

的微机控制的自动快速化学装置ARCA进行了一系列化学分离实验。实验结果表明,在奇异核和元素的许多研究中,它都能满足一系列特殊要求。由于它的设计先进和精巧,并且使用了化学惰性物质,在不同的待研究元素区,它都能满足各种各样的需要。ARCA的优点在于,能在化学上惰性的装置上,以快速和再现的方式自动完成高性能液体色谱分离。用它很容易进行大量不同类型的放射化学分离。这是快速化学分离研究中,取得可喜进展的有力证明。

对于研究奇异核的核衰变性质来说,它开辟了许多新的可能性。对于探索新的短寿命核来说,它提供了意义重大的核化学探测手段。对于研究最重元素的化学性质来说,看到了过去很难设想的全新能力。总之,我们清楚地看到,ARCA这类新型装置的出现,既是化学手段本身的一种大胆推进,又是对化学与物理的传统划分的概念革新。核物理与核化学手段的界限正在慢慢消融。核科学工作者正在运用一切科学手段,去认识那个奥妙无穷的微观世界。

1. G. Herrmann et al., *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci* 32(1982)117
2. U. Hickmann et al., *Nucl. Instr. and Meth.* 174(1980)507
3. N. Trautmann et al., *Nucl. Chem. Lett.* 11(1975)729
4. A. K. Mazumdar et al., *Nucl. Instr. and Meth.* 174(1980)183
5. A. Ghiorso et al., *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974) 1490
6. P. Armbruster et al., *Phys. Rev. Lett.* 54(1985)406
7. M. Schädel et al., *Phys. Rev. C* 33 (1986)1547
8. G. Englert et al., *GSI Scientific Report* 1979
9. E. K. Hulet et al., *Nucl. Chem.* 42 (1980)79
10. G. T. Seaborg et al., *Science* 203 (1979)203
11. E. K. Hulet et al., *Phys. Rev. Lett.* 56(1986)313
12. W. Brüchele et al., *GSI Scientific Report* 1986