

4. 2分の 短壽命 Thallium-206의 放射化分析

金 鍾 國*

(1959. 12. 27 受理)

Activation-Analysis of trace Thallium in Meteorites, Rocks, Minerals, Alloys, and Biological Samples using 4.2-Minute Thallium-206

By Chong Kuk Kim

Department of Chemistry, Basic Research Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

Microgram quantities of thallium in meteorites, rocks, minerals, alloys and biological samples have been analyzed by rapid neutron activation analysis. A 10-minute radiochemical separation procedure coupled with a gas-flow proportional detector for 4.2-minute half life measurement and a gamma or beta scintillation detector placed in close proximity to the sample permitted detection of the 4.2-min Tl^{206} . Samples were irradiated for 10-minutes at a thermal neutron flux of approximately 0.95×10^{11} neutron-cm⁻²-sec⁻¹. The low limits of detection was about 10^{-7} gm of thallium.

總 括

隕石, 合金, 鑛物質 및 動植物體의 一部分 中에서 極微
량의 Tl을 熱中子에 依한 放射化分析으로 短時間內
에 分析할수 있었다. 中子 照射後 Tl 以外의 不純物
을 除去키 爲하여 10分間의 放射化學的 處理를 加했으
며 Tl^{206} 의 半減期는 Argon-gas를 通過시키는 Propor-
tional Counter에 依해서 測定했으며 이와 併行하여
Anthrasene Beta Scintillation Crystal을 써서 1.51
MeV Beta Energy를 測定해서 定性 및 定量的인 確認
을 했으며 3"×3" NaI Crystal을 100 Channel Pulse-
height Analyzer에다 連結시켜 不純物 與否를 檢查했
다. sample은 中子束이 約 0.95×10^{11} n/cm²·sec인
Michigan 原子爐를 使用했으며 化學處理 時間은 照射後
約 10分以內에 끝마쳤다. 이 結果 10^{-7} gm의 Tl含有量
까지는 不過 2時間 以內에 定性 및 定量이 可能했다.

緒 論

自然界에 存在하는 Tl은 熱中子를 照射하므로써 두
個의 放射能 同位元素 即 Tl^{204} 와 Tl^{206} 이 形成된다. 前
者は 半減期가 4.2年 後者는 4.2分으로 照射時間은 前

者의 分析을 爲해서는 數三日의 中子 照射가 必要할
뿐 아니라 半減期 計測을 爲해서도 Background가 아주
얇은 Detector와 長時間의 計測이 必要하므로 短時間
內에 定量하기가 極히 힘들다. 이들 元素의 核物理的
性質은 뒤의 文獻을 參考하기 바란다.

Tl의 放射化學的인 見地에서 본다면 Tl로서² 沈澱
은 Ag와 Cu를 빼고는 거의 모든 元素에서 分離되어
진다. Cu는 稀암모니아 알카리性에서 Iodide를 Digest-
tion 하므로써 分離할 수 있고 Ag는 Tl을 HNO₃에다
녹힌 다음 稀釋해서 鹽化物로서 Ag를 沈澱시킬 수 있
다. 硫化암몬도 亦是 TlS로서 沈澱시킬 수 있다. 이때
HgS, PbS 그리고 Ag₂S는 共沈 Agent로서 TlS를
이끌어 간다고 알려져 있다. Carrier-free 分離로서 極
少量의 Tl을 分離코져 할때도 Barium Chromate는
좋은 共沈劑로서 널리 알려져 있다. Sodium Tetra-
phenyl Boron 亦是 Radiometric 및 重量分析法으로 少
量의 Tl 定量에 銳敏하다. 이때 妨害元素는 E.D.T.A.
를 使用하므로써 除去할 수 있다. NaOH 나 NH₄OH를
包含하는 Tartrate-cyanide 溶液속에서 Thionalide는
꽤 銳敏한 沈澱劑이다. Tl³⁺은 SO₂ gas에 依해 稀硫
酸 酸性下에서 鹽사리 還元되어지며 KI 亦是 酸性下에
서 Iodine을 上昇시키면서 還元시킨다. 鹽酸 酸性에서

* 原子力研究所

Zn, Mg 그리고 Al 은 Tl^{13} 을 金屬 Tl^0 로 還元시킨다. Tl^{11} 은 $KMnO_4$ 또는 $CeSO_4$ 에 의해 酸化되며 Br_2 水 및 Cl_2 水도 亦是 Tl 을 酸化한다. Tl 은 Bromid, Chloride 및 Iodide 와 錯化물을 形成하고 그 90% 以上 이 有機 溶媒속 에 抽出되어진다. Pb, Zn, Cd 및 Ni 은 어떤 PH 下에서나 E.D.T.A. 에 의해 막어진다. Devoe, Kim, 및 Meinke³ 에 依해서 迅速하고 選擇的인 放射化學的 分離法이 알려졌다.

이 方法은 溶液中의 放射能元素가 아말감속의 inactive element 와의 迅速한 交換으로 이루어진다. 2% Thallium amalgam 을 써서 $NaNO_3$ 溶液中의 Tl^{206} 을 2分 동안 stirring 하므로서 85% 가 交換되었음이 밝혀졌다. 여럿은 從前 定性, 定量方法에 Spectroscopy 나 Color Test 에 依한 分析은 그 靈敏性이 缺陷되거나 使用하는 Reagent 自體의 不純에 依해 誤認되기 쉽고 誤差도 크지만 放射化 分析에 依한 分析은 빠르고 靈敏하고 照射後엔 不純物의 妨害에 對한 念慮가 없는 點으로 그 優秀性이 알려져 가고 있다.

實 驗

裝 置

Sample 은 Gelatin Capsule 나 Polyethylene tube 에 넣어서 封하고 Kleenex 에 싼 다음 "Rabbit" 에 넣고 Michigan 대학 原子爐의 Pneumatic Tube System 을 통하여 爐心에 가서 조여지고 이 때의 熱中子束은 約 $10^{12}n/cm^2 \cdot sec$ 였다.* Sample 은 照射直後 化學處理를 加한 다음 Gas-flow Proportional Counter 와 Beta 또는 Gamma crystal 을 100 Channel Pulse-height Analyzer 에 連結한 裝置를 써서 測定했다.

照射하기 爲한 Sample 의 操作

Sample 은 잘 乾燥한 다음 Agate Ball Mill 로서 細粉한다. Biological sample 은 말린 다음 灰로 만들어서 使用했다. 저울질한 sample 은 Gelatin capsule 에 넣고 Flux Monitor 로서는 Au-foil 을 부쳐서 10分間 조였다.

放射化學的 分離

照射된 sample 은 3~4g 의 熔融된 Na_2O_2 가 든 Nickel Crucible 속 에 넣고 一定量의 Thallium-Carrier 도 加한다. 完全 熔融될 때까지 加熱하고 Crucible 은 冷水에 식힌 다음 IN HBr 로서 녹히고 거기에 約 5ml 의 Et. 水를 加해서 酸化한다. 이 溶液을 分溜漏斗에 넣어서 20 ml Isopropyl Ether 와 2번 抽出한다. 抽出된 Ether 溶液은 다시 IN HBr 로서 3번 씻은 다음 Hot Plate 위에서 Ether 를 증발 시킨다. 이때 使用한 Beaker 는

어름속에서 잘 冷却시킨 다음 SO_2 gas 로서 Tl^{13} 을 Tl^{12} 로 還元시킨다. 조금 過量의 KI 를 加해서 TlI 의 黃色 沈澱을 얻고 filter 한다. (Whatman No. 42)

이것을 구멍이 뚫린 Counting Card 에 Teflon 과 Scotch Tape 를 친 사이에 넣고 count 한다. 이 處理는 9分 동안에 끝을 낼 수 있었으며 收率은 約 87% 였다. Silica 含量이 큰 sample 은 Na_2O_2 fusion 代身 HF 와 H_2SO_4 를 白金 Crucible 속에서 fuse 했다. 이 實驗에서 使用한 또 한가지 分離法은 前者의 方法대로 Ether 抽出끝에 2N NaAc 를 加하고 SO_2 로서 還元시킨 다음 2% Sodium Tetraphenyl Boron 을 加해서 Tl^{11} 을 沈澱시켰다. 이 方法은 約 10分이 걸렸고 收率은 80% 를 넘었다.

Activity 測定

Gas-flow proportional detector 를 밑에 놓고 Gamma 또는 Beta Scintillation detector 를 위에 놓은 다음 그 사이에 sample 를 넣어서 測定했다. 이 裝置는 Tl^{206} 의 半減期를 測定하는 同時에 Beta Spectra 를 알고 Tl^{206} 은 Pure Beta-Emitter 이기에 Gamma Spectra 를 보므로서 不純物 汚染 與否를 決定했다.

Flux-Monitoring

Au-foil 을 0.5~1.0 mg 可量 正確히 秤다음 "Rabbit" 속 에 Scotch-Tape 로서 부친다 照射가 끝난다음 Au 는 Test tube 에 넣고 Well-Type Scintillation detector 에 依해서 Activity 가 測定되고 모든 Sample 의 Flux 를 $1 \times 10^{12}n/cm^2 \cdot sec$ 로 normalize 했다.

結果 및 結論

Thallium Iodide 로서 얻어진 結果는 長壽命元素의 介入으로 甚 悲觀的이었다. 大部分의 長壽命元素의 Activity 는 Mn^{55} , Cu^{64} 및 Cu^{66} 과 같은 短命元素의 不純物은 IN HBr 溶液으로 세면 Ether extracts 을 씻으므로서 除去되어 갔으며 TlI 의 沈澱을 2~3分間 더 digestion 시키므로서 거의 全部 除去되어 갔다. Lithium mica 라 불리는 Lepidolite 속의 Tl 의 含有量은 分析 結果 다음 表 1 에 실었다. Tl^{206} 의 減衰曲線은 그림 1 에 表示했다. 그림 2 는 Thallium 의 Beta Spectra 와 sample 속의 Tl^{206} 의 Spectra 의 比較를 보여준다.

Table 1. Thallium in Lepidolite

Sample No.	Wt (mg)	Chemical Recovery of Tl (%)	Wt Tl found $mg \times 10^{-3}$	Tl p. p. m	Std. Deviation
1	64.3	65.0	3.10	74.2	
2	84.2	71.0	4.60	77.0	$79.7 \pm 9.15\%$
3	127.0	43.5	4.86	88.0	

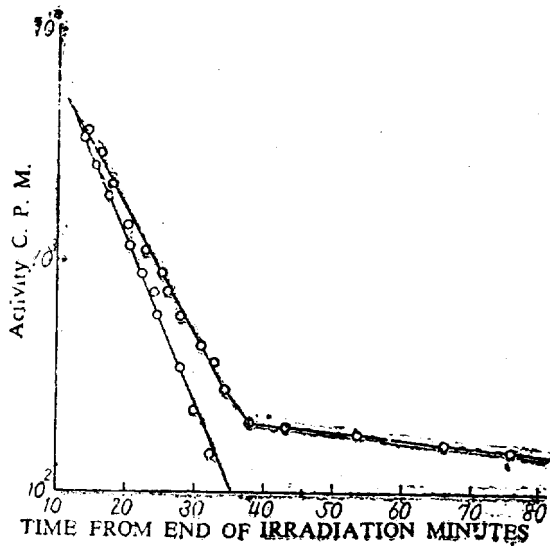


Fig 1. Decay of Thallium-206 in Lepidolite
Thallium separated as Thallium Iodide.

Table 2. Thallium in Microcline

Sample No.	wt (mg)	Chemical Recovery of Tl (%)	wt Tl found $\text{mg} \times 10^{-3}$	Tl p.p.m	Std. Deviation
1	417.6	89.10	26.3	63.0	
2	469.9	100.0	34.8	74.1	68.5 ± 8.1%
3	470.4	100.0	32.2	68.5	

Potassium Aluminum Silicate라 불리는 Microcline 및 隕石도 分析했었다. 이 때의 化學處理는 Thallium Tetra Phenyl Boron의 沈澱으로서 얻어졌다. Microcline 속의 Thallium의 含有量은 표 2에서 提示했다. 短壽命인 Tl^{206} 을 利用한 Tl의 定性 및 定量은 4.2年을 半減期로 하는 Tl^{204} 를 쓴 分析보다 훨씬 빨리 할 수 있다는 長點을 가졌다. 例컨데 하루에 몇 個의 sample中의 Tl量을 Tl^{206} 을 써서 끝낼 수 있다.

끝으로 強調되어 져야 할 點은 Thallium의 放射化分析은 빠르고 Reagent의 Blank의 擾亂이 없고 어떤 種類의 sample이라도 少量만 取하므로 이루어지고 다른 方法보다 더 銳敏度가 높다는 事實이다.

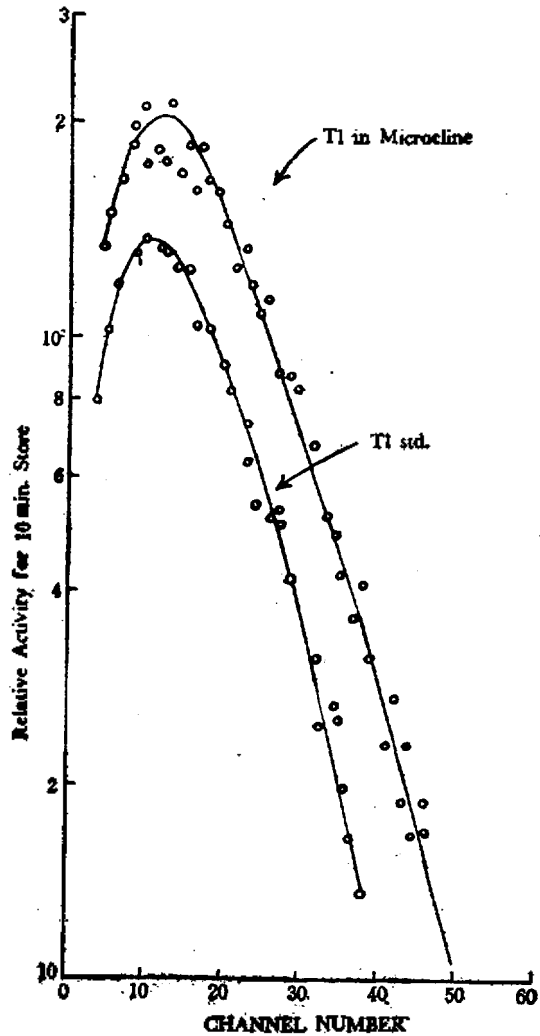


Fig 2. Comparison of β Spectrum of Tl^{206} in Microcline

引用 文 獻

- (1) D. Strominger, J.M. Hollander, and G.T. Seaborg: Rev. of Mod. phys. Vol 30, part I. (1958)
- (2) W.F. Hillebrand: Applied Inorganic Analysis, Wiley and Sons, New York. (1953)
- (3) *Talanta*: Vol 3, 298. (1960)
- (4) W.W. Meinke: *Nucleonics*, 17, No 9. (1959)