

亚化学计量法测定混合裂片中的 ^{141}Ce

陆兆达 刘素琴 于久志

(西北核技术研究所)

(关键词: 亚化学计量法、 ^{141}Ce 、混合裂片、萃取、HDEHP)

一、引言

用同位素反稀释法测定裂变产物时, 分析误差主要来自放射性核素的测量和稳定同位素(载体)化学回收率的测定。目前, 放射性核素的测量技术随着仪器的改进而愈益提高, 而稳定载体的化学回收率测定误差, 在某些情况下(特别是在加入少量载体时), 成为误差的主要来源。作者^[1]曾用亚化学计量法原理^[2,3]测定了裂变产物中的 ^{95}Zr 。该法不需要测定载体的回收率, 且由于用亚化学计量的试剂进行反应, 可提高选择性而简化分离步骤。本文报道用亚化学计量的二(2-乙基-己基)磷酸(HDEHP)萃取 ^{141}Ce 并定量测定的方法, 适用于混合裂片中 ^{141}Ce (或 ^{140}Ce , ^{142}Ce)的测定, 相对标准偏差约为 $\pm 1.3\%$ 。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

无载体 ^{141}Ce 溶液, 从辐照过的浓缩铀中提取。HDEHP, 分析纯, 用滴定法测出其纯度约为97%。 γ 谱仪, 美国Canberra公司Series-30-1024道分析器及 $3'' \times 3''$ NaI(Tl)阱式晶体。

2. 铈(IV)的亚化学计量萃取与水相酸度的关系

取以 ^{141}Ce 标记的铈载体溶液(溶液I, 含铈10毫克/毫升)0.4毫升, 用适量浓硝酸、2M NaBrO₃及水配制成所需酸度的0.5M NaBrO₃溶液。于40℃氧化15分钟。以2毫升0.01M HDEHP-正辛烷萃取5分钟。称取一定量的萃取液于源盒内并测量 ^{141}Ce 的放射性。图1表示萃取液中 ^{141}Ce 的比放射性与水相硝酸浓度的关系。可见, 用亚化学计量试剂萃取的合适酸度为5—7N。以下所用的水相介质均为6N HNO₃-0.5M NaBrO₃。

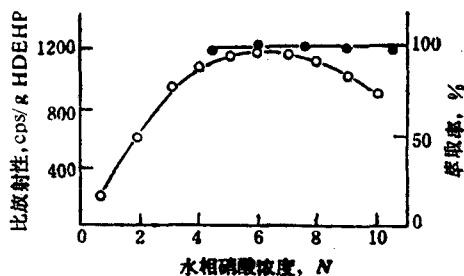


图1 用0.01MHDEHP-正辛烷萃取铈(IV)时酸度的影响
○—HDEHP为亚化学计量(本工作);
●—HDEHP为过量(引自文献[4])。

3. 亚化学计量萃取的重现性

称取不同量的溶液I, 其中铈量自0.4—11毫克不等, 调制成2毫升6N HNO₃-0.5M NaBrO₃溶液后, 如上萃取并称取一定量萃取

1981年5月4日收到。

液, 测量 ^{141}Ce 的放射性。将比放射性对铈加入量作图(图 2), 曲线的转折点相当于 $\text{Ce(IV)}:\text{HDEHP}=1:2$ 。在此当量点后亚化学计量萃取铈的重现性是良好的。实验还证明, 当 HDEHP

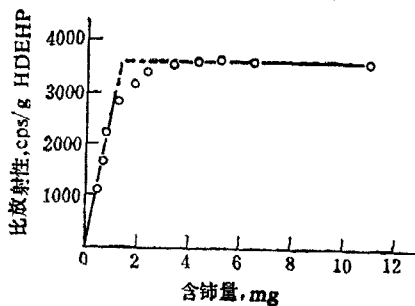


图 2 0.01M HDEHP-正辛烷萃取铈(IV)的重现性

-正辛烷溶液的浓度低于 0.01M 时, 数据的重现性不好。

4. 萃取液中 ^{141}Ce 的比放射性 与 ^{141}Ce 加入量的关系

配制一系列溶液, 每份溶液约含 5.6 毫克铈, 但含不同量的 ^{141}Ce , 如上处理并测量 ^{141}Ce 在萃取相中的比放射性。将比放射性对 ^{141}Ce 加入量作图, 得到良好的线性关系^[1]。

5. 其他离子的影响

将不同量的各种离子加入一定量的溶液 I 中, 如上条件萃取, 计算萃取相中 ^{141}Ce 的比放射性 A 。将该值与无其他离子存在下萃取相中 ^{141}Ce 的比放射性 A_0 比较, 结果列于表 1。

表 1 其他离子的影响

离 子	加入量, mg	$A/A_0, \%$	离 子	加入量, mg	$A/A_0, \%$
Ca^{2+}	0.1	99.6	La^{3+}	0.1	100.0
	1.0	99.1		0.5	100.0
Sr^{2+}	0.5	99.7	Nd^{3+}	0.3	101.0
	2.0	98.6		1.0	101.0
Ba^{2+}	0.1	100.0	UO_2^{2+}	0.1	99.9
	1.0	99.6		1.0	99.3
Cd^{2+}	0.1	98.0	Mo(V)	0.3	100.1
	1.0	98.3		1.0	98.4
Zr(IV)	0.1	96.0	SO_4^{2-}	0.05N	99.7
	0.3	72.6		0.20N	101.7
	0.5	15.3		0.50N	102.0
	1.0	0.6		2.00N	95.6
Fe^{3+}	0.1	99.5	F^-	0.001N	95.0
	1.0	101.1		0.015N	91.8
				0.125N	75.8

数据表明, Zr(IV) 和 F^- 有显著干扰, SO_4^{2-} 浓度低于 0.5N 时对测定无影响。其他离子在实验范围内无干扰。

6. 混合裂片中 ^{141}Ce 的分析流程

往混合裂片溶液样品中准确加入约 5 毫克铈载体溶液及钼、锆和镧等载体溶液, 调制成 5 毫升 6N HNO_3 -1% H_2O_2 溶液, 用等体积 0.05M PMBP-二甲苯萃取 5 分钟。弃去有机相(含锆)。将水相转化为 5 毫升 7.5N HNO_3 -0.5M NaBrO_3 溶液, 于 40℃ 氧化 15 分钟, 用等体积的 0.2M HDEHP-正辛烷萃取 5 分钟。有机相用 7.5N HNO_3 -0.5M NaBrO_3 洗涤两次, 再分别用 5 毫升 7.5N HNO_3 -3% H_2O_2 反萃取两次。合并反萃液, 转化为 2 毫升 6N HNO_3 -0.5M NaBrO_3 溶液, 于 40℃ 氧化 15 分钟, 用 2.0 毫升 0.01M HDEHP-正辛烷萃取 5 分钟, 准确称取萃取相于源盒内, 测量 ^{141}Ce 的放射性。

准确称取已知放射性强度的无载体 ^{141}Ce 标准溶液, 如上操作, 计算出 K 值为 $6.87 (1 \pm 0.9\%)$ (详见文献[1])。

上述流程对各种裂片有足够的去污因子。出堆两天的辐照浓缩铀, 经推荐流程纯化后, 用 $\text{Ge}(\text{Li}) \gamma$ 谱仪鉴定为放化纯的 ^{141}Ce (同时存在 ^{143}Ce 和 ^{144}Ce)。

三、讨 论

准确称量混合裂片溶液, 按上述程序进行 ^{141}Ce 的亚化学计量测定, 八次测定结果的相对标准偏差为 $\pm 1.3\%$, 绝对值也与常规放化分析方法的结果在 1% 以内符合。亚化学计量法的优点是去污因子高且适于加入少量的载体。有些裂变产物和中子活化产物如 $^{103,106}\text{Ru}$ 和 ^{192}Ir 等, 测定化学回收率的方法误差很大, 利用亚化学计量法就显得特别优越。

参 考 文 献

- [1] 陆兆达等, 核化学与放射化学, 3, 34 (1981).
- [2] J. Ruzicka, J. Stary, *Talanta*, 10, 287 (1963).
- [3] 铃木信男, 工藤羽, 分析化学(日), 21, 532 (1972).
- [4] I. H. Onureshi et al., *Radiochimica Acta*, 12, 107 (1969).

SUBSTOICHIOMETRIC DETERMINATION OF CERIUM-141 IN FISSION PRODUCTS

LU ZHAODA LIU SUQIN YU JIUZHI

(North-Western Institute of Nuclear Technology)

ABSTRACT

A radioanalytical method has been developed for the determination of cerium-141 in mixed fission products. The method is based on the solvent extraction of cerium from $6N \text{HNO}_3$ - $0.5M \text{NaBrO}_3$ solution with substoichiometric amount of di (2-ethyl-hexyl) orthophosphoric acid (HDEHP) and subsequently measuring the radioactivity of the extracts.

The influence of the concentration of HNO_3 and HDEHP on the substoichiometric extraction of cerium has been examined. It is found that the optimum concentrations of HNO_3 and HDEHP are $6M$ and $0.01M$ respectively. The effects of the interference of other ions on the determination have also been measured. Zirconyl and fluoride ions interfere seriously, but the presence of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , UO_2^{2+} , Mo(VI) does not cause significant error in the results.

This method does not require the determination of chemical yield, therefore it is rapid and easy to use. The relative standard deviation of the determination is $\pm 1.3\%$.

(Key words: Substoichiometric determination, Cerium-141, Fission products, Extraction, HDEHP)