

# 熔岩样品中重稀土放射性核素的分析

黎荫铭 王亚龙 张圈世

(西北核技术研究所, 西安 710024)

提出了一个分析熔岩样品中某些重稀土放射性核素的简捷方法。采用 P507 柱进行重稀土核素的分离, 用 X 荧光分析法测定混合重稀土组各成员的化学回收率, 用高分辨  $\gamma$  谱仪解谱测量各放射性核素的活度。对于几个重要的重稀土放射性核素, 分析的准确度与进行单个稀土分离测定的方法相当。

**关键词** 重稀土放射性核素 熔岩样品 P507 萃淋树脂

核爆以后的熔岩样品中除含大量裂变产物外, 还有各种中子活化产物, 其中  $^{160}\text{Tb}$ 、 $^{168,170}\text{Tm}$ 、 $^{169}\text{Yb}$ 、 $^{174,177}\text{Lu}$ 、 $^{88}\text{Y}$  等重稀土放射性核素的含量比裂变产物低 2—4 个量级。因此, 定量测定这些核素需有效地除去各种裂变产物和熔岩主体成份, 并进行单个稀土的分离。P507 萃取剂对稀土元素具有较高的选择性, 我国学者在这方面已有很多研究, 并已在稀土提取工艺和稀土分析中付诸应用<sup>[1,2]</sup>。本文试图利用 P507 萃淋树脂柱从熔岩样品中分离纯化重稀土放射性核素, 用滤纸片制源, X 射线荧光分析法分别测定各核素的化学回收率, 并作  $\gamma$  解谱, 进行放射性核素的活度测量<sup>[3]</sup>, 并将所建立的方法用于熔岩样品中重稀土放射性核素的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 设备与试剂

**1.1.1 仪器装置** 同位素激发 X 射线荧光分析装置, 包括激发源 ( $^{241}\text{Am}$ 、 $^{238}\text{Pu}$  等)、探测器系统 (包括  $100\text{cm}^3$  井式 HPGe 探头,  $100\text{cm}^3$  Ge(Li) 探头,  $110\text{cm}^3$  平面 HPGe 探头) 和数据获取与处理系统 (S-90 多道计算机  $\gamma$  谱仪测量系统)。装置组合示于图 1。

**1.1.2 滤纸源片** 将 Whatman No. 42 滤纸剪成  $\phi 18\text{mm}$  的圆片, 贴于聚脂胶带上, 再贴在  $\phi 25\text{mm}$  硬质尼龙托片上, 将样品溶液滴于纸片上晾干, 再贴上保护层, 制成滤纸源。

**1.1.3 玻璃交换柱** 内径 8—10mm, 长 16—18cm, 下有玻璃砂片, 上带一贮液槽。

**1.1.4 试剂** P507 萃淋树脂, 华南师范大学化学系产品, 含量 50.2%, 粒度 150—200 目。1% 氯乙酸-0.5% 乙酸钠。5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -2.5% 磺基水杨酸-1%  $\text{HCl}$ 。抗坏血酸, 分析纯。Ce、Nd、Sm、

收稿日期: 1994-01-09 收到修改稿日期: 1994-10-13

Eu、Tb、Tm、Yb、Lu、Y 载体及标准溶液,分别配成约 0.5g/l 的 0.5mol/l HCl 溶液。<sup>140</sup>La、<sup>141</sup>Ce、<sup>147</sup>Nd、<sup>152,154</sup>Eu、<sup>160</sup>Tb、<sup>170</sup>Tm、<sup>177</sup>Lu、<sup>88</sup>Y 放射性指示剂溶液。90%<sup>235</sup>U 靶子辐照,冷却 10 天的混合裂变产物溶液。

1.2 柱子操作

1.2.1 装柱 P507 萃淋树脂柱采用干法填装,顶部压上玻璃布,4mol/l HCl 从上部加入,下口抽气以排除柱中气体。用 4mol/l HCl 洗涤树脂柱,随后用水洗至 pH≈2,使用前用 15ml 1%氯乙酸-0.5%乙酸钠平衡。

1.2.2 柱子吸附、洗涤和洗脱 将含相应稀土元素载体及放射性指示剂的料液配制成 pH≈2 的 HCl 溶液,体积为 10ml,上柱,然后用不同淋洗剂淋洗柱子,最后用 4mol/l HCl 洗脱重稀土,作淋洗曲线时,每 2.5ml 收集于一小测量瓶中测 γ 放射性。

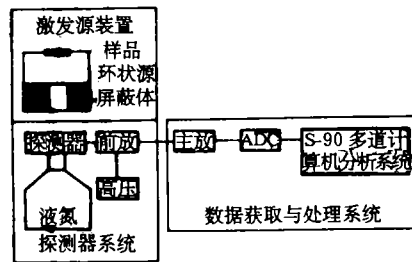


图1 测量装置示意图

2 柱子操作条件的选择

2.1 轻重稀土的淋洗

选用<sup>140</sup>La、<sup>141</sup>Ce、<sup>147</sup>Nd、<sup>152,154</sup>Eu、<sup>160</sup>Tb、<sup>170</sup>Tm、<sup>177</sup>Lu 为指示剂,试验了稀土的淋洗分离行

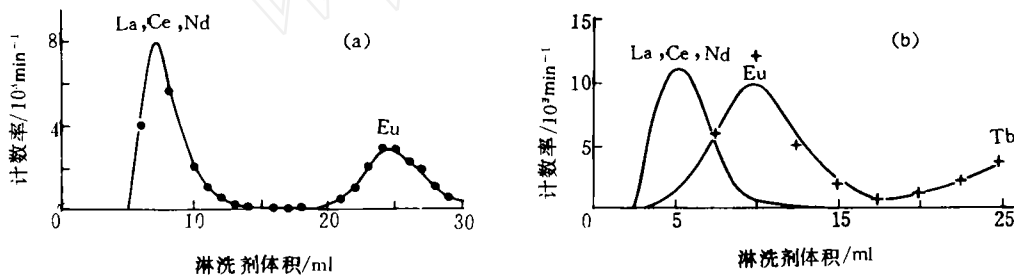


图2 轻稀土淋洗曲线

淋洗剂 c<sub>HCl</sub>/mol · l<sup>-1</sup>: (a) — 0.25; (b) — 0.50.

为。在不同条件下得到了几组淋洗曲线,示于图 2、3。由图 2 可见,用 0.25mol/l HCl 淋洗时,La、Ce、Nd 一齐被洗下,但可将 Eu 与 La-Ce-Nd 分开;用 0.50mol/l HCl 淋洗时,可将 Tb 与 Eu 以前的轻稀土分开。由图 3 可见,用 25ml 4mol/l HCl 可将重稀土(Tb、Y、Tm、Lu)完全洗脱,但各元素所需的淋洗剂体积稍有差别,Y 和 Tb 的洗脱位置基本相同。

2.2 熔岩主体成份及其它放射性杂质的淋洗

熔岩主体成份中,对稀土分离干扰大的主要为 Fe、Al、Pb 等含量大的元素。本实验采用文献[4]介绍的 1%氯乙酸-0.5%乙酸钠作淋洗剂淋洗主体成份杂质和除稀土外其他裂变产物及 U、Np、Pu 等元素。实验表明,经 150ml 淋洗剂淋洗后,柱上<sup>152,154</sup>Eu 未被淋洗,这可保证重

稀土不损失,而杂质得以较彻底的去除。

### 2.3 柱子操作对裂变产物的去污实验

柱子操作条件为:在 pH≈2 的 HCl 溶液中吸附,75ml 1% 氯乙酸-0.5% 乙酸钠淋洗杂质,25ml 0.25mol/l HCl 淋洗轻稀土,25ml 4mol/l HCl 淋洗重稀土。用冷却两周的混合裂变产物进行去污实验,各淋洗步骤的去污情况列入表 1。

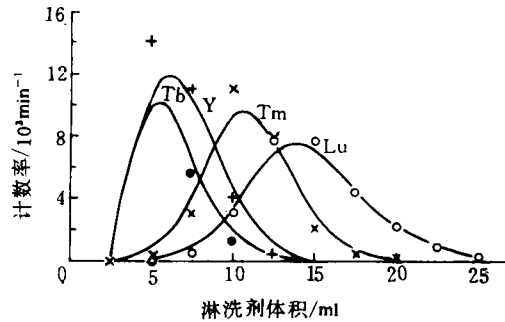


图 3 重稀土淋洗曲线  
淋洗剂为 4mol/l HCl。

表 1 柱子操作的去污情况

顺序号	淋洗剂	流出液去污情况(由 Ge(Li)γ 谱鉴定测量)
1		含 <sup>137</sup> Cs、 <sup>140</sup> Ba、 <sup>239</sup> Np、 <sup>103</sup> Ru,无稀土裂变产物
2,3,4	1% 氯乙酸-0.5% 乙酸钠	含少量 <sup>140</sup> Ba- <sup>140</sup> La、 <sup>137</sup> Cs,放射性很低
5	0.25mol/l HCl	含绝大部分 <sup>140</sup> La、 <sup>141</sup> - <sup>144</sup> Ce、 <sup>147</sup> Nd,少量 <sup>140</sup> Ba 及 <sup>137</sup> Cs(<1%)
6	4mol/l HCl	含 <sup>140</sup> La~0.2%, <sup>141</sup> Ce~0.4%及少量 <sup>140</sup> Ba、 <sup>137</sup> Cs、 <sup>103</sup> Ru(<0.1%)
7	4mol/l HCl	含少量 <sup>141</sup> Ce、 <sup>147</sup> Nd(<0.2%)及 <sup>103</sup> Ru
8	6mol/l HCl	含 <sup>103</sup> Ru(<0.2%)和极少量的 <sup>140</sup> La、 <sup>141</sup> Ce、 <sup>147</sup> Nd
9	1% 草酸	几乎全部 <sup>95</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb 树脂相含大部份 <sup>103</sup> Ru

注:每顺序号代表 25ml 柱子流出液。

由表 1 可见,用 25ml 0.25mol/l HCl 可将轻稀土裂变产物除去 99% 以上。由于<sup>103</sup>Ru 价态及性质比较复杂,因此从洗脱液至树脂相都有分布,但其对重稀土的测量影响不大。<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 在用 HCl 淋洗时均不被洗脱,用 1% 草酸淋洗可获得无载体<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 指示剂。

## 3 应用

### 3.1 化学流程

**3.1.1 熔岩样品前处理** 往聚四氟乙烯烧杯中加入待分析重稀土核素的载体各 300—500μg,再加入熔岩样品 2—5g,用浓 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 混合酸加热分解并赶硅。残留物用 1mol/l HNO<sub>3</sub> 溶解,然后用固体 NaOH 沉淀出氢氧化物,并加过量 NaOH 使铝溶解,离心,沉淀用浓盐酸溶解后,加入与料液等体积的 0.5mol/l HCl,使成 0.25mol/l HCl 介质,加 1g 抗坏血酸还原 3 价铁后,料液上柱吸附。

**3.1.2 分析熔岩样品的柱子操作流程** 熔岩样品成份比普通硅酸岩成份复杂得多,实验表明,按条件实验所设计的操作对稀土裂变产物和主体成份去污不够,需增加淋洗步骤。操作条件示于图 4。采用此操作条件可有效除去熔岩主体和干扰元素,对稀土裂变产物的去污系数达 10<sup>3</sup>,满足测量要求。

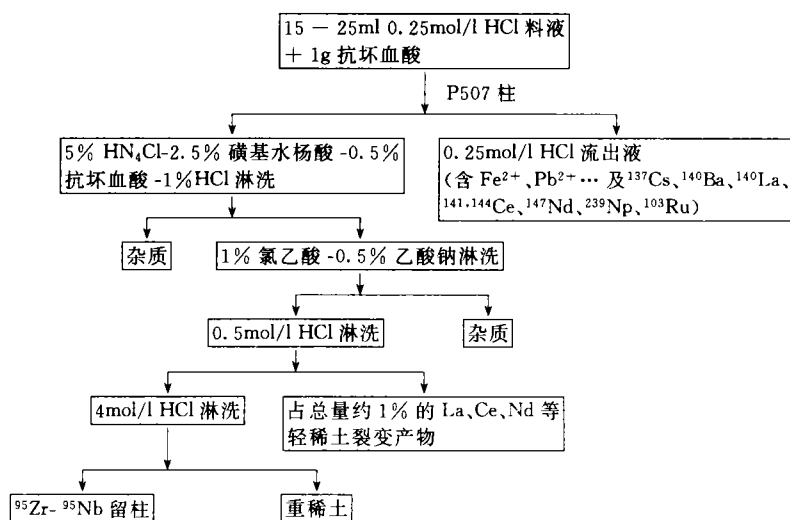


图 4 熔岩样品分析的柱子操作流程

### 3.2 分析结果

表 2 列出本法(GX 法)和进行单个稀土分离的常规放射化学分离法(RY 法)结果,以比较。由表 2 数据可见,两法结果十分吻合,相对偏差一般在±2%之间,说明本法对分析这几个重稀土核素是成功的。

表 2 两种方法分析熔岩样品中几个重稀土核素含量的结果比较

样品号	质量分数 $\omega \times 10^{13}$							
	<sup>88</sup> Y		<sup>160</sup> Tb		<sup>161</sup> Tb		<sup>168</sup> Tm	
	GX 法	RY 法	GX 法	RY 法	GX 法	RY 法	GX 法	RY 法
1	4.721	4.589	3.297	3.388	9.638	9.397	3.052	3.063
2	4.780	4.637	2.904		9.526	9.480	2.901	3.002
9	4.510	4.627	3.794	3.534	9.889	10.17	3.217	3.152
10	4.675	4.634	3.438		9.919	9.956	3.381	3.147
13	4.567	4.518	3.906		9.975	10.37	3.378	3.219
14	4.648	4.713	3.629	3.462	10.15	10.19	3.072	3.136

## 4 结 论

本工作采用 P507 柱分离技术配合 X 荧光分析和  $\gamma$  谱测量,能进行熔岩中某些重稀土中子活化产物的定量测定。P507 柱分离对稀土裂变产物的去污因子达  $10^3$ ,并能有效地除去熔岩中的主体元素。X 荧光分析法测定混合稀土中单个稀土的化学回收率的误差为±2%。方法简捷,分析准确度与进行单个稀土分离的普通放射化学分离法相当,由于化学操作简便而成为分析熔岩重稀土放射性核素的新方法。

## 参 考 文 献

- 1 陈达仁,刘福宁,梁兴霞. HEH(EHP)萃淋树脂快速分离岩矿中微量铈组钇组稀土元素. 分析试验室, 1986,5(8):15.
- 2 陆少兰,王振莹,李世珍. 高纯  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  中稀土杂质的化学分离-X 射线荧光光谱测定. 中国稀土学报, 1989,7(1):68.
- 3 张圜世. 放射性同位素源激发能量色散 X 射线荧光分析技术及其应用的研究[硕士学位论文]. 西安:西北核技术研究所归档报告,1989.
- 4 伊丽莹,王德恭. 矿物中微量稀土元素的分离与测定. 分析试验室. 1990,9(1):25.

## DETERMINATION OF THE HEAVY RARE EARTH RADIONUCLIDES IN MELTED ROCK

LI YINMING WANG YALONG ZHANG QUANSHI

(Northwest Institute of Nuclear Technology, P. O. Box 69(17), Xi'an 710024)

## ABSTRACT

There are some heavy rare earth radionuclides in the melted rocks, such as  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{168,170}\text{Tm}$ ,  $^{88,91}\text{Y}$ ,  $^{174,177}\text{Lu}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ , etc. Because their contents are very low in the melted rocks and the light rare earth fission products are interfered with their determination, it is very complicated to measure them quantitatively. So a new method has been studied in which P507 resin is used to separate and purify the rare earths, radioactive sources are prepared by the pieces of filter paper for determining chemical yield with X-fluorescence analysis, and radioactive activity is determined with the  $\gamma$ -spectra analysis. It is proved that this method has satisfied the demands of experiments.

**Key words** Heavy rare earth radionuclides Melted rock P507 resin