

^{252}Cf 自发裂变产物中 ^{114}Pd 的快速放射化学分析

余润兰 崔安智 李学良 郭景儒
严叔衡 唐培家 刘大鸣

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

建立了一个手动快速放射化学分离程序以测定 ^{252}Cf 自发裂变产物中的 ^{114}Pd ,其主要分离步骤是萃取和沉淀 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 配合物。分离程序耗时5.5—6min,化学回收率为30%—60%。方法的精密度以单次测量值的相对标准偏差表示,为3.9%。

关键词 ^{114}Pd 快速放射化学分析 ^{252}Cf

为了测定 ^{252}Cf 自发裂变中 ^{114}Pd 的裂变产额^[1],必须对 ^{114}Pd 进行分析测量。 ^{114}Pd 的半衰期为2.41min,它的子体 ^{114}Ag 的半衰期为4.5s。由于它们的 γ 射线绝对分支比还没有准确数据,因此,不能通过 γ 能谱法直接测定 ^{252}Cf 自发裂变产物中的 ^{114}Pd ,只能将 ^{114}Pd 进行快速分离后通过 β 计数来测定。

Meikrantz等^[2]应用自动快速分离装置,从 ^{252}Cf 自发裂变产物中分离了 $^{113}\text{—}^{115}\text{Pd}$,并研究了它们的衰变特性。他们应用的分离流程的主要步骤是萃取钯与二甲基乙二醛肟(简称HDMG)形成的配合物,洗涤后用 NH_4OH 反萃。利用微机控制的三个串联的离心萃取器,在136s内完成了操作。因为这套系统价格昂贵,技术复杂,所以本工作借鉴他们的分离流程,发展了一个手动的快速放射化学分离流程。

由于手动萃取过程在传质速度上远不及离心萃取器,因此需在萃取溶剂的选择、萃取温度以及反萃条件等方面进行研究,以适应手动流程的需要。另外,Meikrantz的工作只是利用 γ 谱研究短寿命钯同位素的核衰变性质,而不是测定其含量,因此,他们无须考虑同位素交换、化学回收率测定等问题,而这里必须解决这些问题。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本工作中应用的化学试剂均为分析纯试剂。用去离子水配制成水溶液。

收稿日期:1994-05-26 收到修改稿日期:1995-04-17

用北京核仪器厂生产的 FH-1919 型低本底 β 闪烁计数器测量 β 放射性,其本底计数率为 3min^{-1} ,对 ^{114}Pd - ^{114}Ag 平衡体的探测效率为 51%。用本院核技术应用所生产的 HPGe 探测器连接美国 Canberra 公司生产的 S-90 多道计算机系统组成的 γ 谱仪测量 γ 谱。

1.2 钯载体溶液的配制和标定

称取大约 2.2g 的 PdCl_2 ,在烧杯中用 4mol/l HCl 溶解,然后转移到 250ml 容量瓶中,用 4mol/l HCl 稀释至刻度。准确移取 2.00ml 载体溶液于 100ml 烧杯中,加 15ml 0.5mol/l HCl,加入 6ml 1% HDMG-甲醇溶液使钯沉淀完全。用 G4 玻璃砂坩埚过滤 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$,用水和乙醇各洗涤两次,在 110°C 烘干至恒重。平行做了 5 个样品,Pd 的浓度为 $8.85 \pm 0.03\text{g/l}$ 。

1.3 ^{252}Cf 源及裂变产物的捕集

^{252}Cf 源为电镀源,其有效裂变率为 $(1.12 \pm 0.03) \times 10^6\text{min}^{-1}$ 。用大约 0.25g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 压成 $\phi 20\text{mm}$ 圆片捕集裂变产物,捕集时间 2.4min。

1.4 钯的萃取和反萃率的测定

HDMG-三氯甲烷萃取 Pd 后,用浓 NH_4OH 反萃 4min,反萃液经 HNO_3 酸化后,加 2ml 1% HDMG-甲醇沉淀 Pd,以 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 形式称重,计算萃取率。在反萃实验中,将反萃液用 HNO_3 酸化后,也按上述方法测定 Pd 的量并计算反萃率。

1.5 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 沉淀的过滤

流程的最后一步是制成 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 沉淀源然后进行 β 测量。为了快速过滤,设计了一个可快速拆卸、便于取源的专用抽滤器(见图 1)。抽滤器由料液筒、托盘和滤斗组成。料液筒和滤斗的材料为有机玻璃。托盘由聚四氟乙烯制成,盘底密布小孔,托盘边有两个小洞,便于镊子夹取。过滤时,托盘内放 $\phi 16\text{mm}$ 已恒重的滤纸片。托盘上下放密封垫圈,用弹簧夹夹住料液筒和滤斗。

1.6 ^{114}Pd 的 β 测量

将带有沉淀源的托盘从抽滤装置上快速取下后,立即进行 β 计数。测量时间为 30s,间隔 8s,跟踪测 8 个点。在测量源中除 ^{114}Pd 及其平衡子体 ^{114}Ag 外,还有 ^{113}Pd - $^{113}\text{Ag}^m$ 和 ^{111}Pd 。从总计数中分解计算出 ^{114}Pd - ^{114}Ag 计数,详细的数据处理方法参见文献[1]。

2 流程条件的选择

2.1 钯的萃取、反萃条件实验

2.1.1 有机溶剂的选择 用 HDMG 萃取钯时,Meikrantz 以 CH_2Cl_2 作溶剂^[2]。由于 CHCl_3 的密度大,萃取后分相迅速,并且分相后它在下层易于转移,而且它的沸程为 60—62°C,明显高于 CH_2Cl_2 沸程(39—41°C),便于在较高温度下进行萃取操作,因此本工作选择 CHCl_3 作溶剂。

2.1.2 萃取条件实验 研究了 NH_4NO_3 - HNO_3 体系中酸度、萃取温度及萃取剂浓度对

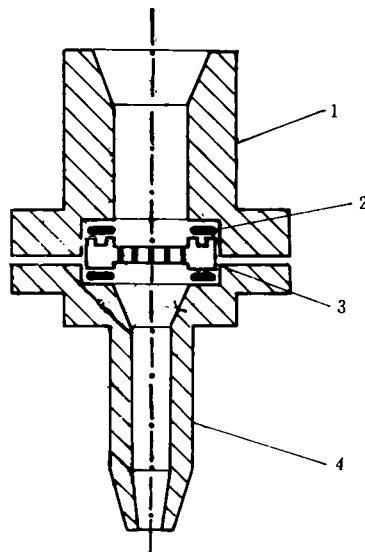


图 1 快速抽滤装置示意图

1——料液筒,2——垫圈,3——托盘,4——滤斗。

HDMG- CHCl_3 萃取钚的影响。萃取体系中含有 0.4ml 钚载体溶液(含钚 3.5mg), 30ml 有机相, 15ml 水相。实验结果示于图 2—4。由图 2 可以看出, HDMG 浓度在 0.02—0.1mol/l 范围内, 萃取率 E 随萃取剂浓度增加而增加, 当浓度大于 0.1mol/l, 萃取率不变。图 3 的结果显示, 水相硝酸浓度在 0.05—1.5mol/l 范围内, 有着高的萃取率, 这提供了较宽的可供选择的酸度范围。升高温度能加快萃取平衡, 缩短萃取时间。由图 4 可见, 温度为 50℃ 时, 30s 可达平衡; 而 16℃ 时, 则需 90s。

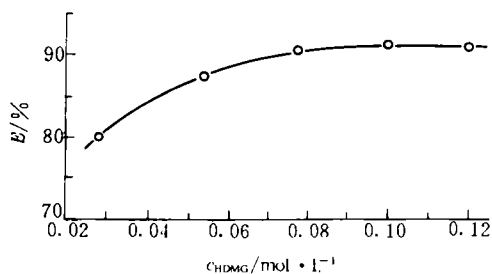


图 2 萃取剂浓度对萃取率的影响
水相: 0.1mol/l HNO_3 -1mol/l NH_4NO_3 。

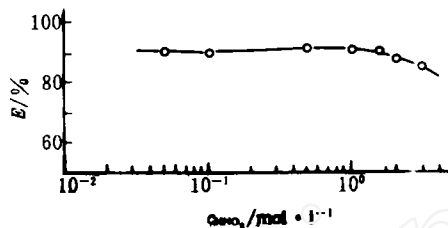


图 3 硝酸浓度对萃取率的影响
水相: 15ml 不同浓度 HNO_3 -1mol/l NH_4NO_3 ;
有机相: 30ml 0.1mol/l HDMG- CHCl_3 。

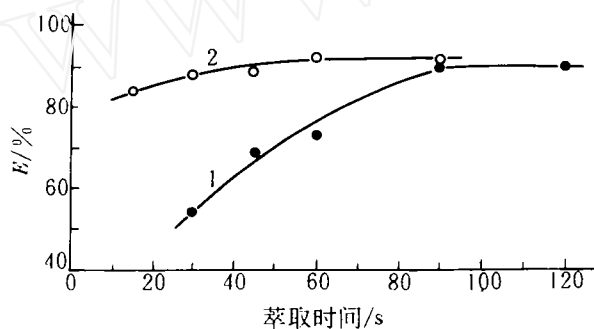


图 4 温度对萃取率的影响
水相: 0.1mol/l HNO_3 -1mol/l NH_4NO_3 ;
有机相: 30ml 0.1mol/l HDMG- CHCl_3 ;
萃取温度: 1—16℃, 2—50℃。

2.1.3 反萃条件实验 Meikrantz 采用 3mol/l NH_4OH 反萃钚。在本实验中发现, 其反萃速度很慢, 反萃 4min 仍很不完全。这大概反映了离心萃取器和手摇萃取之间的差别。本工作用浓 NH_4OH 反萃, 情况有明显改善, 结果示于图 5。但是要得到比较高的反萃率, 需用 20ml 浓 NH_4OH , 当酸化反萃液进行下一步 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 沉淀时, 需加几十毫升浓酸, 这样就使得溶液的体积较大, 加重了快速过滤的负担。另外, 反萃时间需 75s, 也嫌太长。本工作在 5ml 浓 NH_4OH 中加入 0.2ml 4mol/l NaOH , 反萃效果大为改观。从图 5 可以看出, 反萃 25s 即可达反萃平衡。引入少量 NaOH 后, 浓 NH_4OH 用量大大降低, 使得酸化、沉淀后的溶液仅 10ml 左右, 可大大缩短过滤时间。

通过以上实验,得到了较为满意的萃取、反萃条件:水相体积 15ml, HNO_3 浓度 0.1mol/l, 含 Pd 3.5mg, 有机相为 30ml 0.1mol/l 的 HDMG, 在 50℃ 下萃取 45s; 反萃液为 5ml 浓 NH_4OH 和 0.2ml 4mol/l NaOH 的混合液, 反萃 30s。

2.2 去污实验

2.2.1 碘的去污

裂变产物碘的化学状态及行为很复杂, 分子碘可被 CHCl_3 萃取, 又能被碱反萃, 形成 I^- 和 IO_3^- , 它被 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 共沉淀吸附, 对去污不利。由于时间限制, 不可能通过增加针对性去污步骤, 因此必须在弄清碘在流程中的行为的基础上, 通过其价态的调节和控制解决这一问题。以 ^{131}I 作示踪剂初步实验表明,

在酸性介质中, CHCl_3 一步萃取对 IO_4^- 、 IO_3^- 和 I^- 有较好的去污, 碘的价态越高, 去污越好。为此, 采用两步洗涤, 第一次洗涤时, 在 1mol/l HNO_3 介质中加入少许 I_2 载体, 以改变萃入有机相中碘的超微量状态。第二次洗涤用 0.1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 以期将 I_2 还原为 I^- 而洗掉有机相中的 I_2 分子。在反萃液中加入饱和 NaClO 溶液, 使残留于有机相中的碘在反萃后不能以 I^- 形式存在, 以减少 I^- 与 $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ 共沉淀吸附。将 ^{131}I 加入碘载体溶液中, 制成不同化学状态的碘, 以检验流程的去污能力, 结果列入表 1。据估算, 对碘的去污因数只要大于 90, 它的干扰即可忽略。表中数据表明, 分离流程能满足对碘的去污要求。

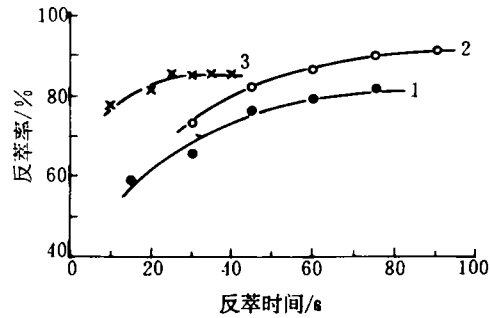


图 5 反萃时间与反萃率的关系

有机相: 30ml 0.001mol/l $\text{Pd}(\text{DMG})_2\text{-CHCl}_3$;
水相: 1—15ml 浓 NH_4OH , 2—20ml 浓 NH_4OH ,
3—5ml 浓 NH_4OH -0.2ml 4mol/l NaOH 。

表 1 不同化学状态碘的去污因数

碘的状态	I_2	I^-	IO_3^-	IO_4^-	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$
去污因数	201	207	365	457	369

2.2.2 γ 核素去污检验

用 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 片捕集 ^{252}Cf 裂变产物, 按拟定的流程分离出钷, 测量 γ 谱。共分离出 4 个样品, 其谱图皆显示出分离的钷是很纯的, 除子体银外无任何其它裂变产物沾污。

2.3 同位素交换实验

文献[3]指出, 在钷的放射化学分析中, 钷的同位素交换问题应予重视。尤其是本快速流程要求溶样时间很短, 仅约 30s, 就更有实验检验的必要。为此, 实验用浓硝酸溶样的经典流程^[4]、王水溶样回流 3h 的流程^[3]和本流程分别分离纯化 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 片捕集的 ^{252}Cf 裂变产物中的钷。由于 ^{114}Pd 半衰期太短, 实验有困难, 于是测量半衰期相对较长的 $^{109,112}\text{Pd}$ 的放射性。在相同几何条件下用 HPGe 探测器测量。表 2 列出归一了捕集时间和化学回收率的计数率。可以看出, 归一后的 ^{109}Pd 和 ^{112}Pd 的计数率在误差范围内都一致, 因此, 说明本流程钷的同位素交换是完全的。

表2 钯同位素交换实验结果

流程	王水回流 3h 流程	经典流程	本流程
¹⁰⁹ Pd 计数率/min ⁻¹	225±6	226±7	220±7
¹¹² Pd 计数率/min ⁻¹	835±24	823±24	813±24

3 推荐的放化分离流程

经以上条件实验,建立了如下快速放射化学分离流程:

(1)在烧杯中加入 1.5ml 浓 HNO₃, 0.4ml Pd 载体溶液和几滴碘、钨载体溶液,在 50℃ 恒温予热。将 NaAc·3H₂O 捕集片投入溶解,不时摇动,持续 30s。然后加 10ml 2mol/l NH₄OH。

(2)将得到的溶液转移至预先在 50℃ 下恒温的,已加入 30ml CHCl₃、5ml 1mol/l HDMG-CH₃OH 的分液漏斗中,手摇萃取约 40s。

(3)转移有机相至盛有 10ml 1mol/l HNO₃(含几滴 I₂ 载体)的分液漏斗中,摇动 20s。

(4)转移有机相于另一含 10ml 0.1mol/l Na₂S₂O₃ 溶液的分液漏斗中,摇动 20s。

(5)转移有机相至预先已加入 5ml 浓 NH₄OH, 5 滴 4mol/l NaOH 和 1.5ml 饱和 NaClO 溶液的分液漏斗中反萃,摇动 30s,弃有机相。

(6)将水相转移至烧杯中,加 7ml 8mol/l HNO₃ 将溶液酸化后,加 1.5ml 1% HDMG-CH₃OH 溶液沉淀 Pd(DMG)₂。

(7)将 Pd(DMG)₂ 沉淀浆液转移到快速抽滤器上抽滤,相继用水、无水乙醇和乙醚洗涤一次。取出托盘,进行 β 测量。测量后称重求出化学回收率。

此流程从停止裂变产物捕集至取出制成的测量源共耗时 5.5—6min。化学回收率在 35%—60% 之间。

4 分析方法精密度

应用拟定的分析方法,测量了²⁵²Cf 自发裂变产物中¹¹⁴Pd-¹¹⁴Ag 含量。共平行分析了 11 个样品,结果列入表 3。表中放射性活度数据已校正到捕集结束时刻。¹¹⁴Pd-¹¹⁴Ag 活度的平均值为(388±15)Bq。方法的精密度以单次测量值的相对标准偏差表示,为 3.9%。

表3 ¹¹⁴Pd 分析结果

No.	¹¹⁴ Pd- ¹¹⁴ Ag 活度/Bq	化学回收率 /%	经化学收率校正后 ¹¹⁴ Pd- ¹¹⁴ Ag 活度/Bq	No.	¹¹⁴ Pd- ¹¹⁴ Ag 活度/Bq	化学回收率 /%	经化学收率校正后 ¹¹⁴ Pd- ¹¹⁴ Ag 活度/Bq
1	198.6	48.4	410	7	146.6	41.3	355
2	138.7	36.4	381	8	167.9	42.3	397
3	252.3	63.1	400	9	139.1	37.0	376
4	168.6	43.0	392	10	239.8	60.6	396
5	224.4	57.8	388	11	173.4	44.1	393
6	183.5	48.8	376				

参 考 文 献

- 1 余润兰,李学良,崔安智,等. ²⁵²Cf 自发裂变中¹¹⁴Pd 累计裂变产额测定及质量分布轻峰精细结构研究. 核

化学与放射化学,待发表.

- 2 Meikrantz DH, Gehrke RJ, McIsaac LD, et al. An Automated System for Selective Fission Product Separations; Decay of $^{113-115}\text{Pd}$. *Radiochim Acta*, 1981, 29: 93.
- 3 陈庆江, 苏树新, 杨景霞, 等. 放化法测定 ^{252}Cf 自发裂变产物的绝对产额. *原子能科学技术*, 1986, 20(2): 161.
- 4 Hogdahl OT. *The Radiochemistry of Palladium*; USAEC NAS-NS-3052. 1961.

RAPID RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF ^{114}Pd FROM THE PRODUCTS OF ^{252}Cf SPONTANEOUS FISSION

YU RUNLAN CUI ANZHI LI XUELIANG GUO JINGRU

YAN SHUHENG TANG PEIJIA LIU DAMING

(*China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413*)

ABSTRACT

A manual rapid procedure has been developed to analyse ^{114}Pd from products of ^{252}Cf spontaneous fission. The main steps of the procedure are extraction and precipitation of $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ complex. It takes 5.5 to 6 min to complete the separation procedure. The chemical recovery is in the range of 30%—60% and the precision in relative standard deviation for single analysis is 3.9%.

Key words ^{114}Pd Rapid radiochemical analysis ^{252}Cf

会议消息

全国第二次环境放射化学学术讨论会

全国第二次环境放射化学学术讨论会于 1995 年 4 月 3 日至 7 日在苏州医学院举行,来自北京大学、清华大学、复旦大学、苏州医学院以及中国原子能科学研究院、中国辐射防护研究院等高校和科研机构的近 30 名专家、学者参加了会议。会上宣读了包括放射性物质在环境中的形态、与环境介质的相互作用及其迁移规律等方面的科研论文 21 篇,并就报告论文的内容以及“九五”期间的科研战略和策略展开了热烈的讨论。由环境放射化学专业委员会陈式研究员主持会议。

环境放射化学是一门新兴的边缘学科,它对放射性废物的处置,放射生态学的发展,环境放射性的评价等方面均有重要理论意义和应用价值。1990 年第三次核化学与放射化学学术讨论会期间,成立了环境放射化学专业委员会。1992 年国家标准《学科分类与代码》中已正式列入了环境放射化学这门学科。

苏州医学院科技处

强亦忠 供稿