

甲基磷酸二甲庚酯(P_{350})色层分离- α 谱测量

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的活度比

范梅英

(北京铀矿地质研究所)

关键词 甲基磷酸二甲庚酯, 色层分离, α 谱, 铀, 钍, 活度比。

一、引言

放射性铀、钍同位素在环保领域、水文地质中判断找矿远景^[1], 考古中测定古生物的年代^[2]得到广泛应用。

对铀、钍与其他干扰元素分离以及铀、钍互相分离, 一般方法较复杂, 需对铀、钍进行多次纯化。本文采用大孔型树脂X-5(聚二烯苯)为支持体, 用水溶性小、对铀、钍分离效果好的 P_{350} 为萃取色层的固定相^[3]。将分离后的铀、钍分别电沉积制备成无载体的 α 面源, 用 α 谱仪测定 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的同位素活度比值。

本分离体系对高铀低钍、高钍低铀以及铁含量高的样品, 均能得到满意的结果。本方法测定下限水样为 $1-2\mu\text{g}/\text{l}$, 固体样为 $5\mu\text{g}/\text{g}$ 。 $10\mu\text{g}$ 以上的铀、钍测定误差为 $\pm 5\%$ 。

二、实验部分

1. 仪器及主要试剂

$\phi 26\text{mm}$ 的金硅面垒型半导体探测器; NOKIA-LP-4080型多道脉冲幅度分析器。

铀标准溶液: $10\mu\text{g}/\text{ml}$; $100\mu\text{g}/\text{ml}$; $1\text{mg}/\text{ml}$ 。

钍标准溶液: $10\mu\text{g}/\text{ml}$; $100\mu\text{g}/\text{ml}$; $1\text{mg}/\text{ml}$ 。

色层柱的制备: 称取 1g 干X-5树脂(60—80目)于烧杯中, 加入 2.5ml 60% P_{350} -煤油, 充分搅拌均匀制成湿盐状颗粒, 用20%硝酸+2%酒石酸浸泡2h后, 换用去离子水, 以半浆糊状装柱, 柱速为 $1.0-1.2\text{ml}/\text{min}$, 使用前用 10ml 上柱液平衡。

混合铵盐: 取 NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F 按 $1:1:0.5:3$ 量混匀, 磨细放入烘箱内, 在 70°C 下恒温6h, 取出再碾细备用。

铀电沉积液: 2g NH_4Cl 和 5g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶于 100ml 去离子水中, 其 $\text{pH}=6$ 。

钍电沉积液: 2g NH_4Cl 和 5g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶于 100ml 去离子水中, 加 3ml $6\text{mol}/\text{l}$ HCl , 其 $\text{pH}=2$ 。

上柱液: 含15% HNO_3 , 15% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

1987年10月17日收到, 1989年10月10日收到修改稿。

洗涤液：20% HNO₃，2% 酒石酸。

2. 样品分析

样品分析按如下流程图进行

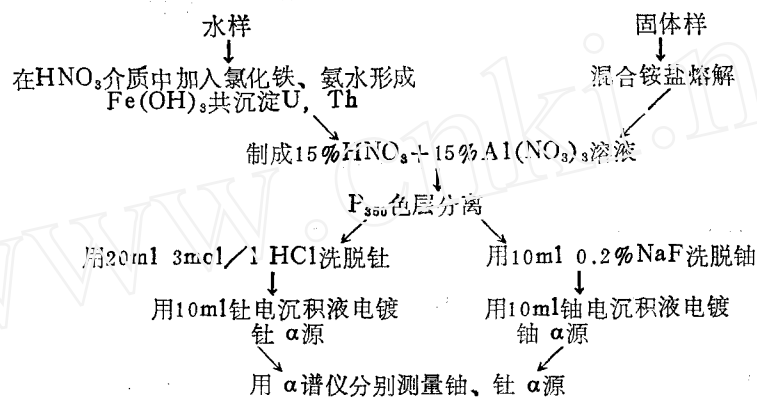


图1 样品分析流程图

3. 结果和讨论

(1) pH 值对铀、钍沉淀的影响 按样品分析流程操作，进行色层分离后，用比色法测定，结果列入表1。从实验可知，pH > 7时，铀、钍基本上沉淀，本实验pH值为8—9。

表1 pH值对铀、钍沉淀的影响*

pH	5	6	7	8	9	10	12
U回收率，%	65	80	95	98	97	98	98
Th回收率，%	85	90	94	97	98	97	98

* 加入铀、钍各5μg。

(2) 温度对铀、钍沉淀的影响 水样色层分离后，用比色法测定，实验结果列入表2

表2 温度对铀、钍沉淀的影响

	先沉淀后煮沸	先煮沸后沉淀	不煮沸沉淀
U回收率，%	98	99	97
Th回收率，%	98	97	97

* 加入铀、钍各5μg。

通过实验可以看出，铀、钍沉淀时，加热与否，其回收率均在97%以上。但对含碳酸盐较高的样品，应将水煮沸，除去水中的CO₃²⁻和HCO₃⁻，以免CO₃²⁻和铀络合，影响铀测量。

(3) 共沉淀剂三氯化铁用量的影响 加入三氯化铁分别为30, 60, 90, 120mg，经沉淀，色层分离，比色法测量，结果列入表3。

实验表明，60mg FeCl₃就能使5μg铀和5μg钍沉淀。为使铀、钍沉淀充分，本实验加入FeCl₃ 90mg。沉淀时铁不宜加得过多，

表3 三氯化铁的用量影响*

加入FeCl ₃ 量，mg	30	60	90	120
U回收率，%	85	96	98	98
Th回收率，%	80	94	87	98

* 加入铀、钍各5μg。

因过量的沉淀剂使沉淀增多,酸溶解困难,分离不完全,影响测量。

(4) 干扰离子的分离情况 测量 α 谱时,要求 α 源的活性面相当平整、光亮,无任何载体。在浓缩铀、钍时,人为地加入大量的共沉淀剂铁作载体,铁的存在对制源及测量 α 谱都有影响。本实验用原子吸收光谱测量了经分离后的铀、钍溶液含铁量,结果列入表4。

表4 铁的分选*

加入FeCl ₃ 量, mg	60	90	120	150	200	400	600	800	1000
分离后铀液中含铁量, μg	0	0	0	1	5	122	122	131	135
分离后钍液中含铁量, μg	0	0	0	0	4	4	8	4	5

*加入铀、钍各5 μg 。

从表4看出,样品经色层分离,150mg以下铁能被分离干净,本实验加入90mg FeCl₃,是完全可以被分离的。其他离子根据文献[3]报道,可允许Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺各为150mg; Ba²⁺, Cu²⁺, Mo⁶⁺, Pb²⁺, Bi³⁺各为15mg; La³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺等各为10mg。上述各离子的量已大大超过水中各离子的含量,因此体系中其他离子对制源无影响。

(5) 高铀低钍和高钍低铀的分离 由于²³⁸U与²³²Th, ²³⁴U与²³⁰Th发射的 α 粒子能量非常接近,²³⁸U为4.19MeV, ²³²Th为4.012MeV; ²³⁴U为4.77MeV, ²³⁰Th为4.68MeV。用 α 谱仪测量这两组粒子束时它们互相干扰,要求铀、钍完全分离。高铀低钍和高钍低铀的分离实验,结果列入表5, 6。

表5 高铀低钍的分选*

加入铀量, mg	5	10	20	30	40
钍回收率, %	98	98	102	107	103

*加入钍10 μg , P₃₅₀浓度为60%。

表6 高钍低铀的分选*

加入钍量, mg	5	10	15	20	25	30	40
铀回收率, %	100	100	98	100	100	96	100

*加入铀10 μg , P₃₅₀浓度为60%。

实验表明,只要选择合适的P₃₅₀浓度,高铀低钍或高钍低铀能达到有效的分离。

(6) 标准样品的测量 取一定量的铀和钍标准溶液,混匀按样品制源方法,制成10, 50, 100 μg 的 α 源,作为标准来确定铀、钍 α 谱图的特征峰位置(图2, 3)。测量结果列入表7。

表7 铀、钍标准样品测量结果

样品号	U含量, μg	Th含量, μg	U测量时间, min	Th测量时间, min	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³² Th
A ₁	10	10	300	600	1.030	0.189
A ₂	10	10	180	540	1.026	0.185
B ₁	50	50	160	180	0.980	0.186
B ₂	50	50	160	190	0.970	0.180
C ₁	100	100	90	180	0.995	0.183
C ₂	100	100	80	180	0.975	0.192

从表7测量结果看,不同含量的铀、钍标样,经单次测量,结果稳定,其相对偏差铀为2.6%,钍为2.3%。

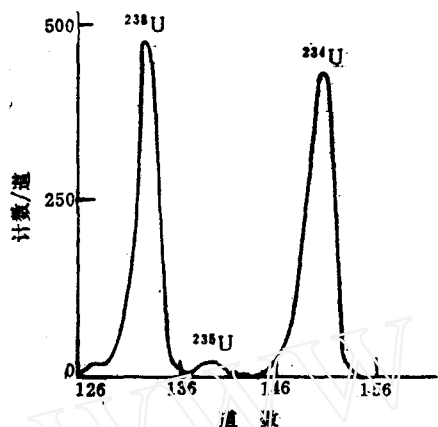


图2 混合标准铀钍中铀的 α 谱
测量时间为80min.

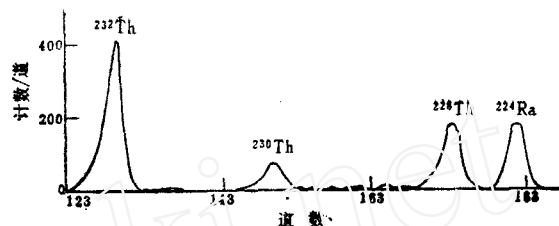


图3 混合标准铀钍中钍的 α 谱
测量时间为160min.

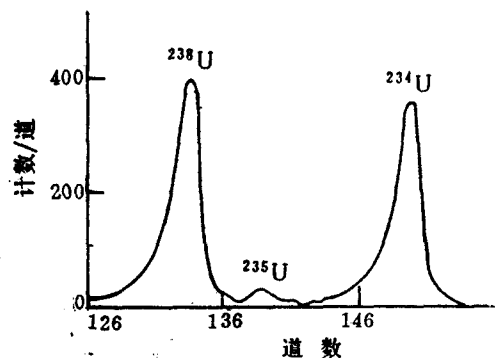


图4 水样5号铀的 α 谱图
U, 564 μ g/l; Th, 6 μ g/l

测量时间为85min; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0.86$.

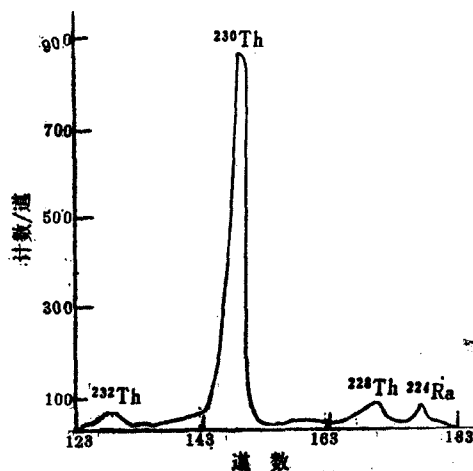


图5 水样5号钍的 α 谱图
U, 564 μ g/l; Th, 6 μ g/l;

测量时间为558min; $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}=21.2$.

(7) 样品分析 按样品分析流程(图1)选了两组(水样和固体样)不同地区, 铀、钍含量不同的样品, 在与标准样品相同的测量条件下, 测定了 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的比值, 结果列入表8, 9。图4, 5分别是水样5号的铀、钍 α 谱图。

表8 水样测定结果

样号	水样类型及岩性	U含量, μ g/l	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	标准偏差, %	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	标准偏差, %
1	饮用水, 第四系砂岩	104	1.20	2.0	5.20	4.5
2	饮用水, 出露于第四系	214	1.35	2.5	2.47	5.0
3	饮用水, 第四系附近有花岗岩	24	1.80	4.2		
4	饮用水, 第四系	10	1.80	4.5		
5	饮用水, 第四系附近有火山岩	564	0.86	1.5	21.17	5.2
6	饮用水, 第四系附近有火山岩	86	1.06	2.6	2.66	3.5
7	饮用水, 第四系	13	1.60	4.0	1.05	4.6
8	钻孔水, 火山杂岩	6	1.90	5.0	0.63	8.8
9	坑道水, 火山杂岩	24	9.46	3.5		
10	饮用水, 第四系	4	2.30	4.8	1.26	5.5

注: Th含量低的测量时间>24h.

表9 固体测定结果

样号	岩石性质	U含量, µg/g	Th含量*, µg/g	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	标准偏差, %	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}^*$	标准偏差, %
1	海底沉积物	5.5	106	0.895	3.6	1.25	3.2
2	离海底25m深的岩浆	6.2	200	0.899	3.8	17.67	3.0
3	离海底50m深的岩浆	5.2	250	0.960	3.5	0.85	2.5
4	海底沉积物	8.5	85	1.06	2.8	1.36	3.2
5	海底沉积物	7.2	10	0.91	3.0	0.64	4.3
6	弱水云母红花岗岩	10.2		1.08	2.5		
7	硅质脉	15.0		0.983	2.4		
8	黑云母花岗岩	8.0		1.05	3.1		

* 钍含量很低, 光度法没有测出其含量。

三、结 论

$\text{P}_{3.60}$ 色层分离铀、钍效率高, 在制铀 α 源时引进了一个强电解质钠离子, 增强了电离效应, 缩短了制源时间。本方法对铀、钍的分离及其活度比的测定是一种比较有效简便的方法。

本工作的开展, 一直得到钟妙兰、顾鼎祥的关照, 在 α 谱测量中得到汪岭的帮助, 特此谢意。

参 考 文 献

- [1] 高万林等, 放射性水文地球化学找矿, 原子能出版社, 北京, 1980年, 第112—124页。
 [2] 李育敏编译, 放射性同位素成分的测定方法, 国外放射性地质, 第4期, 1976年。
 [3] 钟妙兰, 岩石矿物及测试, 3(2), 174(1984)。

A METHOD USING DI-(1-METHYLHEPTYL)METHYL- PHOSPHATE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION FOR MEASURING THE ACTIVITY RATIOS OF $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ AND $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ BY ALPHA-SPECTROMETRY

FAN MEIYING

(Uranium Geology Research Institute, Beijing)

After ammonium hydroxide is added into 5—10 litres of an aqueous sample containing ferric chloride as carrier, uranium and thorium are concentrated by coprecipitation with ferric hydroxide. The precipitate is dissolved in 20% nitric acid and 2% tartaric acid. The solid samples are dissolved with mixed ammonium salt and adjusted to the same acidity. The uranium and thorium

are separated and purified on the di-(1-methylheptyl) methylphosphate (commercial name p_{360}) -macroporous resin column. The purified samples are electrodeposited on stainless steel disk and determined by alpha-spectrometry.

This method can be used for determination of high content iron samples and high level uranium-low level thorium or high level thorium-low level uranium samples. The detection limit obtained from 5 litres of aqueous sample is 1-2 μ g/l, whereas that of solid samples is 5 μ g/g.

Key words Di-(1-methylheptyl) methylphosphate, Chromatographic separation, α -Spectrometry, Uranium, Thorium, Activity ratios.

(上接第16页, Continued from p.16)

sufficiently found for radiation chemistry which was regarded as a distinct scientific discipline since 1940s.

This article aims to review the background and fundamentals concerning the initial consequences of interaction of radiation with matter and the kinetics governing the primary species produced. The first part of the article emphasizes the "primary products", the initial species created by energy absorption, which are excited molecules and ions and electrons with energy greater than thermal and attempts to cover the state of this research to date.

Key words Primary product, Secondary electrons, Ions, Excited states, Charge transfer, Excitation transfer, Initial yields.

(上接第50页, Continued from p.50)

(Teta-DUA) and its diethyl ester (Teta-DUAE) are synthesized and characterized in this study. The complexes of these ligands with ^{99m}Tc , ^{99m}Tc -Teta-DUA and ^{99m}Tc -Teta-DUAE are prepared by the reduction of $^{99m}\text{TcO}_4^-$ with stannous chloride. The highest heart uptakes of ^{99m}Tc -Teta-DUA and ^{99m}Tc -Teta-DUAE in Swiss mice are 0.09% I. D./heart, 0.90% I. D./gram heart muscle and 0.16% I. D./heart, 1.4% I. D./gram heart muscle respectively, which occur at 10 and 30 minutes after intravenous injection respectively.

Key words Technetium, Macrocyclic ligand, Myocardial imaging agent, Biodistribution.