



## 用<sup>95</sup>Zr放射性同位素稀释法测定<sup>97</sup>Zr(<sup>97</sup>Zb)

崔流华 冯锡璋

(中国科学院高能物理研究所)

### 一、引言

目前,放化法测定裂变产额的准确度一般只能达到±3%。为了进一步提高产额测定的准确度和灵敏度,作者之一<sup>[1]</sup>提出采用放射性同位素稀释法<sup>[2-5]</sup>,并认为以<sup>95</sup>Zr放射性同位素稀释法测定样品中<sup>97</sup>Zr(<sup>97</sup>Nb)的含量(计数率),其测量准确度可能达到±1%以内,本工作对相对测量部分验证了这一看法。并用放射性同位素稀释法证明:用TTA(噻吩甲酰三氟丙酮)萃取法由裂变产物中分离出来的无载体<sup>97</sup>Zr(<sup>95</sup>Zr)达到放射化学纯。但目前尚未进行裂变产额的测定。

### 二、实验部分

#### 1. 用放射性同位素稀释法,以<sup>95</sup>Zr为稀释剂测定<sup>97</sup>Zr标准溶液中<sup>97</sup>Zr(<sup>97</sup>Nb)的含量

用TTA-二甲苯萃取法由裂变产物中分离无载体锆:

a) 加2毫克Fe<sup>3+</sup>(三氯化铁,后同)载体于含有裂变产物的硝酸铀酰的硝酸(约3M)溶液中,加过量的氢氧化氨沉淀铁(载带锆),离心沉降,弃去上层清液。用浓硝酸溶解沉淀,再重复上述沉淀步骤两次。

b) 用浓硝酸溶解沉淀,调节溶液的酸度至4M。这时溶液的总容积约为3毫升,用等体积的0.5M TTA-二甲苯萃取10分钟,分离,弃去水相。用3毫升10M硝酸洗有机相10分钟。用3毫升含有1%过氧化氢的4M硝酸洗5分钟,再用4M硝酸洗三次,每次3毫升,洗10分钟。最后用氢氟酸和硝酸的混合酸(其中硝酸和氢氟酸的浓度分别为0.25M和0.4M)3毫升反萃10分钟。

c) 在反萃液中加入2毫升饱和的硼酸和2毫克Fe<sup>3+</sup>载体,用氢氧化氨沉淀铁,离心沉降,分离。用浓盐酸溶解沉淀。再重复氢氧化铁沉淀两次。最后用水洗沉淀数次,使呈中性。

d) 用盐酸溶解沉淀,调节酸度至6M,用乙醚萃取铁,最后将水相稀释至3M。

1979年11月15日收到。本文曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

用TTA萃取法从铀的裂变产物中分离出无载体 $^{95}\text{Zr}$ ,经 $\gamma$ 能谱分析,未发现有其它 $\gamma$ 放射性的沾污。

经反应堆照射过的 $\text{U}_3\text{O}_8$ 冷却半天之后,用硝酸溶解,再用TTA法分离出其中的 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{95}\text{Zr}$ )作为 $^{97}\text{Zr}$ 标准溶液,并由此准确称取三个样品作为 $^{97}\text{Zr}$ 的标准样品。

经反应堆照射过的 $\text{U}_3\text{O}_8$ 冷却两周后,用硝酸溶解,再用两次TTA法分离出其中的 $^{95}\text{Zr}$ 作为 $^{95}\text{Zr}$ 标准溶液,并由此准确称取三个样品作为 $^{95}\text{Zr}$ 的标准样品。

分别准确称取一定量的 $^{97}\text{Zr}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ 的标准溶液,混匀。从混合液中取三个样品作为纯化前的混合样品。剩余混合液用TTA萃取法纯化,从纯化后的混合液中取三个样品作为纯化后的混合样品。

对制备好的 $^{97}\text{Zr}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ 标准样品和纯化前后的混合样品进行 $\beta$ 放射性测量。

$^{97}\text{Zr}$ 测量:待 $^{97}\text{Zr}$ 和其子体 $^{97}\text{Nb}$ 达到放射性平衡后,对 $^{97}\text{Zr}$ 标准和混合样品用G-M计数器进行循环测量,在靠近计数管窗处放置一厚度为135毫克/厘米<sup>2</sup>的铝吸收片,以降低 $^{95}\text{Zr}$ ( $^{95}\text{Nb}$ )和 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )的计数率之间的比值,提高 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )的测量准确度。每个样品测量总计数约为10万次。

$^{95}\text{Zr}$ 测量:约经九天后 $^{97}\text{Zr}$ 衰尽,对所有样品用G-M计数器进行循环测量。在靠近计数管窗处放置一厚度为8.3毫克/厘米<sup>2</sup>的铝吸收片,以挡住 $^{95}\text{Nb}$ 的 $\beta$ 射线。每个样品测量总计数约为6万次。

将上述放射性测量数据和溶液重量,用最小二乘法计算以下数据:

$^{97}\text{Zr}$ 标准溶液在某一确定时间 $t_0$ 的 $^{95}\text{Zr}$ 和 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )计数率的比值 $f_0$ 以及 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )的放射性比度 $\alpha$ 。

$^{95}\text{Zr}$ 标准溶液在 $t_0$ 时 $^{95}\text{Zr}$ 的放射性比度 $B$ 。

混合溶液在 $t_0$ 时 $^{95}\text{Zr}$ 和 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )计数率的比值 $f'_0$ (纯化前)或 $f''_0$ (纯化后)。

然后根据式(1)计算 $^{97}\text{Zr}$ 标准溶液在 $t_0$ 时 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )的放射性比度 $A^{[1]}$

$$A = \frac{G_2}{G_1} B (f'_0 - f_0)^{-1} \quad \text{或} \quad A = \frac{G_2}{G_1} B (f''_0 - f_0)^{-1} \quad (1)$$

这里 $G_2$ 和 $G_1$ 分别表示混合液中 $^{95}\text{Zr}$ 和 $^{97}\text{Zr}$ 标准溶液的重量。

我们以 $A$ 与 $\alpha$ (作为标准值)进行比较来检验放射性同位素稀释法的准确度。

## 2. 用放射性同位素稀释法检验以TTA法分离出的锆的放射化学纯度

将经TTA法纯化两次,氟锆酸钡法纯化一次后的一定量的 $^{95}\text{Zr}$ 溶液与一定量的上述 $^{97}\text{Zr}$ 标准溶液混合均匀,由此制备四个样品,然后对剩余溶液用氟锆酸钡法纯化一次,再由此同样制备四个样品,按上述方法对以上样品进行测量和数据处理,将纯化前后的 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )/ $^{95}\text{Zr}$ 的放射性的比值进行比较,以检验用TTA法分离得出的 $^{97}\text{Zr}$ 的纯度。

## 三、结果与讨论

用 $^{95}\text{Zr}$ 放射性同位素稀释法测定 $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ )的四次实验数据列在表1中,所有实验的样品同时用两台计数器测量,其中第二次实验由于有一台计数管变坏而只得出一组数据。在第一、二次实验中,由于标准溶液的酸度低引起锆水解,造成 $^{95}\text{Zr}$ 对 $^{97}\text{Zr}$ 的代表性不好,因

此混合溶液纯化后的数据没有列入。

表 1 用  $^{95}\text{Zr}$  放射性同位素稀释法测定  $^{97}\text{Zr}$  ( $^{97}\text{Nb}$ )

实验次数	测量仪器	样品名称	$A$ 的平均值, $\times 10^4$ 计数/克·分	$A$ 值的相对 标准偏差 $\sigma, \%$	$\alpha$ 的平均值, $\times 10^4$ 计数/克·分	$\alpha$ 值的相对 标准偏差 $\sigma', \%$	准确度, $\frac{A-\alpha}{\alpha} 100\%$	定标器 I 和 II 准确度平 均值, %
第 一 次	定标器 I	第一组纯化前	4.79 <sub>1</sub>	$\pm 0.5$	4.774	$\pm 0.6$	+0.4	
		第二组纯化前	4.75 <sub>2</sub>	$\pm 0.7$	4.774	$\pm 0.6$	-0.5	
	定标器 II	第一组纯化前	4.73 <sub>2</sub>	$\pm 0.2$	4.727	$\pm 0.7$	+0.1	+0.3
		第二组纯化前	4.73 <sub>0</sub>	$\pm 0.4$	4.727	$\pm 0.7$	+0.1	-0.2
第 二 次		第一组纯化前	5.249	$\pm 0.7$	5.243	$\pm 0.5$	+0.1	
		第二组纯化前	5.222	$\pm 0.7$	5.243	$\pm 0.5$	-0.4	
第 三 次	定标器 I	第一组纯化前	6.083	$\pm 0.6$	6.097	$\pm 0.3$	-0.2	
		第一组纯化后	6.101	$\pm 0.5$	6.097	$\pm 0.3$	+0.1	
		第二组纯化前	6.097	$\pm 0.6$	6.097	$\pm 0.3$	+0.0	
		第二组纯化后	6.112	$\pm 0.2$	6.097	$\pm 0.3$	+0.2	
		第三组纯化前	6.058	$\pm 0.1$	6.097	$\pm 0.3$	-0.6	
		第三组纯化后	6.062	$\pm 0.2$	6.097	$\pm 0.3$	-0.6	
	定标器 II	第一组纯化前	6.927	$\pm 0.1$	6.951	$\pm 0.2$	-0.3	-0.3
		第一组纯化后	6.907	$\pm 0.7$	6.951	$\pm 0.2$	-0.6	-0.3
		第二组纯化前	6.895	$\pm 0.4$	6.951	$\pm 0.2$	-0.8	-0.4
		第二组纯化后	6.939	$\pm 0.1$	6.951	$\pm 0.2$	-0.2	+0.0
		第三组纯化前	6.922	$\pm 0.5$	6.951	$\pm 0.2$	-0.4	-0.5
		第三组纯化后	6.949	$\pm 0.2$	6.951	$\pm 0.2$	-0.0	-0.3
第 四 次	定标器 I	第一组纯化前	5.715	$\pm 0.0$	5.728	$\pm 0.6$	-0.2	
		第一组纯化后	5.687	$\pm 0.3$	5.728	$\pm 0.6$	-0.7	
		第二组纯化前	5.685	$\pm 0.6$	5.728	$\pm 0.6$	-0.8	
		第二组纯化后	5.703	$\pm 0.3$	5.728	$\pm 0.6$	-0.4	
	定标器 II	第一组纯化前	6.814	$\pm 0.2$	6.904	$\pm 0.6$	-1.3	-0.8
		第一组纯化后	6.817	$\pm 0.3$	6.904	$\pm 0.6$	-1.3	-1.0
		第二组纯化前	6.848	$\pm 0.3$	6.904	$\pm 0.6$	-0.8	-0.8
		第二组纯化后	6.804	$\pm 0.2$	6.904	$\pm 0.6$	-1.4	-0.9

从表 1 可以看出, 以三个平行样品为一组时,  $^{97}\text{Zr}$  标准溶液中  $^{97}\text{Zr}$  ( $^{97}\text{Nb}$ ) 的放射性比度测定值  $A$  (指平均值) 和标准值  $\alpha$  之间的最大偏差为 1.0%, 纯化前四次实验和纯化后两次实验的该偏差的绝对值的平均值分别为 0.4% 和 0.6%。 $A$  的最大相对标准偏差为  $\pm 0.7\%$ , 其平均值为  $\pm 0.4\%$ 。

关于用放射性同位素稀释法检验以 TTA 法分离出的锆的放射化学纯度的两次实验数据列在表 2 中, 从表 2 可以看出, 纯化前后  $^{97}\text{Zr}(^{97}\text{Nb})/^{95}\text{Zr}$  比值的偏差均小于 1%, 在测量误差范围之内。

放射性同位素稀释法将在准确测定一些裂变产额和一些其它核反应的截面以及鉴定一些无载体放射源的放射化学纯度 (特别是弱放射性样品) 等方面发挥有益的作用。

表 2 用放射性同位素稀释法测定以 TTA 法分离出的  $^{97}\text{Zr}(^{95}\text{Zr})$  的纯度

实验次数	测量仪器	样品名称	$^{97}\text{Zr}(^{97}\text{Nb})/^{95}\text{Zr}$ 平均值	相对标准 偏差 $\sigma$ , %	纯化前后偏差, $\frac{r-r'}{r} \cdot 100\%$	定标器 I 和 II 纯化前后偏差 平均值, %
第一次	定标器 I	纯化前	1.517(r)	$\pm 0.6$	+0.8	
		纯化后	1.505(r')	$\pm 0.4$		
	定标器 II	纯化前	1.458	$\pm 0.4$	+0.3	+0.6
		纯化后	1.453	$\pm 0.5$		
第二次	定标器 I	纯化前	3.325	$\pm 0.3$	+0.3	
		纯化后	3.315	$\pm 0.4$		
	定标器 II	纯化前	3.272	$\pm 0.3$	-0.1	+0.1
		纯化后	3.274	$\pm 0.7$		

#### 四、结 论

1. 用 TTA 萃取法及以  $^{95}\text{Zr}$  为稀释剂的放射性同位素稀释法测定  $^{97}\text{Zr}(^{97}\text{Nb})$  的含量 (计数率, 相对测量) 的准确度可以达到  $\pm 1\%$  以内。

2. 用放射性同位素稀释法证明, 用 TTA 萃取法从裂变产物中分离出的  $^{97}\text{Zr}(^{95}\text{Zr})$  达到与用经典的氟锆酸钡法所得的同样的放射化学纯度。

致谢: 在放射性测量等方面, 季国神、江泳、曹玘、陈冰如、邵涵如、王海东和斌宝柱等给予了不少帮助, 我们对他们表示感谢。

本工作是在 1964 年初完成的。

## 参 考 文 献

- [1] 冯锡璋, 放射性同位素稀释法及其在原子核化学研究中的应用, 待发表。  
 [2] O. Hahn, Applied Radiochemistry, Ithaca, N.Y., Cornell University Press, 1936.  
 [3] O. Hahn, Z. Phys. Chem., 103, 461(1923).  
 [4] J. Gilat, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 147(1960).  
 [5] P.В. Седлецкий, К. А. Петржак, Радиохимия, 4, 99(1962).

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF $^{97}\text{Zr}$ ( $^{97}\text{Nb}$ ) BY THE RADIOISOTOPIC DILUTION METHOD WITH $^{95}\text{Zr}$ AS DILUENT

CUI HUANHUA FENG XIZHANG

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

It was verified by present work that the relative accuracy of the determination of  $^{97}\text{Zr}$  ( $^{97}\text{Nb}$ ) by the radioisotopic dilution method with  $^{95}\text{Zr}$  as a diluent reaches within  $\pm 1\%$ , and that by the same method the carrier-free  $^{97}\text{Zr}$ ( $^{95}\text{Zr}$ ) prepared from the fission products by TTA extraction is radiochemically pure.

## 离子交换-有机淋萃法分离镧系元素(I)

江林根 高颖 刘新起

(北京大学技术物理系)

离子交换-有机淋萃法是在离子交换树脂从水相吸附金属离子基础上, 用有机萃取剂作为淋洗液, 萃取解吸被吸附元素以达到化学分离目的的一种方法。早期应用的淋洗液都是与水混溶的有机溶剂, 如乙醇等, 得到了良好的分离效果。70年代初, J. Korkisch 等<sup>[1]</sup>应用了与水不相混溶的有机萃取剂 TBP 作为淋萃液, 在阴离子交换树脂上进行了一些分离分析工作。有关的其它工作很少见到报道。

本文以不同浓度 HDEHP-煤油溶液作为淋萃液, 从吸附有示踪量放射性镧系核素  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{152,154}\text{Eu}$  和  $^{147}\text{Pm}$  的强酸型阳离子交换树脂( $\times 8$ )上淋萃解吸, 使三者得到良好的分离。

在淋萃解吸过程中, 存在着镧系离子在树脂相功能团与树脂内部溶胀水溶液间、溶胀水

1980年7月31日收到。