

文章编号 :0253-9950(2003)04-0219-04

# HDEHP 萃取法从裂变产物中分离<sup>142</sup>La

丁有钱<sup>1</sup>, 崔安智<sup>1</sup>, 杨志红<sup>1</sup>, 张生栋<sup>1</sup>, 于伟祥<sup>2</sup>  
李明<sup>1</sup>, 仲启平<sup>2</sup>, 毛国淑<sup>1</sup>, 郭景儒<sup>1</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中国原子能科学研究院 原子核物理研究所, 北京 102413

**摘要:**用二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)作萃取剂,二甲苯作稀释剂,在盐酸介质中,研究了从裂变产物中分离<sup>142</sup>La的最佳条件,提出了“两步延迟分离法”的分离流程。流程所需时间约 1 h,<sup>142</sup>La 的化学回收率约 80%,对主要核素的去污因子大于 1 × 10<sup>3</sup>。

**关键词:**<sup>142</sup>La; HDEHP; “两步延迟分离法”; Ba-La 分离; 去污因子

**中图分类号:** O614.331; TL922 **文献标识码:** A

为准确测量<sup>142</sup>La 的衰变数据,需要从裂变产物中提取放化纯的<sup>142</sup>La。文献[1]将硝酸铀酰溶液经短时间辐照后,立即进行 BaCl<sub>2</sub> 沉淀,冷却一段时间后将 BaCl<sub>2</sub> 沉淀溶解并进行 La(OH)<sub>3</sub> 沉淀。此流程无法消除<sup>143</sup>La, <sup>141</sup>La, <sup>141</sup>Ce 及<sup>143</sup>Ce 等核素的干扰。Gehrke 等<sup>[2]</sup>将稀土以 Y(OH)<sub>3</sub> 形式沉淀,经硝酸溶解后用高效液相色谱法(HPLC)进行稀土分离,此流程相当费时。本工作根据各相关核素的半衰期,利用它们的母子体关系,拟用简便、快捷的“两步延迟分离法”和二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取剂,从裂变产物中分离放化纯的<sup>142</sup>La。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和设备

二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP),上海化学试剂一厂生产,用铜盐沉淀法<sup>[3]</sup>纯化后,纯度达到 99%,不含二元酸;<sup>140</sup>Ba-<sup>140</sup>La 指示剂,从裂变产物中自行提取,放化纯;90.2%<sup>235</sup>U 的硝酸铀酰溶

液,酒泉原子能联合企业提供;其它化学试剂均为分析纯。

GEM-70200-plus 型 HPGe 能谱仪探测系统,美国 ORTEC 公司生产。

### 1.2 实验原理

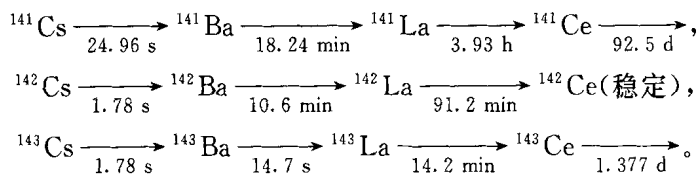
裂变产物中存在的 La 放射性同位素<sup>[4]</sup>列入表 1。

表 1 裂变产物中 La 的主要放射性同位素

Table 1 Isotopes of La in the fission products

核素(Nuclide)	<sup>141</sup> La	<sup>142</sup> La	<sup>143</sup> La	<sup>144</sup> La
y/ %	6.28	5.80	5.89	5.94
T <sub>1/2</sub>	1.678 d	3.92 h	91.1 min	14.2 min
核素(Nuclide)	<sup>141</sup> La	<sup>142</sup> La	<sup>143</sup> La	<sup>144</sup> La
y/ %	5.47	3.92	2.98	2.25
T <sub>1/2</sub>	40.8 s	24.8 s	6.4 s	4 s

从表 1 看出,影响<sup>142</sup>La 测量的主要同位素有<sup>141</sup>La 和<sup>143</sup>La。它们的衰变链如下:



收稿日期:2003-03-07; 修订日期:2003-08-19

作者简介:丁有钱(1978—),男,黑龙江望奎人,研究实习员,放射化学专业。

从衰变链可以看出,  $^{142}\text{La}$  的母体  $^{142}\text{Ba}$  的  $T_{1/2}$  (10.6 min)  $\gg$   $^{143}\text{La}$  的母核  $^{143}\text{Ba}$  的  $T_{1/2}$  (14.7 s), 将硝酸铀酰溶液经短时间辐照 (如 1 min) 后, 不直接提取 La, 而是冷却一段时间 (如 3 ~ 5 min), 使  $^{143}\text{Ba}$  衰变掉, 从裂变产物中分离出 Ba 后, 再冷却一段时间 (如 15 ~ 20 min), 待  $^{142}\text{La}$  从  $^{142}\text{Ba}$  中生长出来后, 再从 Ba 中分出 La。这样可以完全消除  $^{143}\text{La}$  的干扰。然而, 仍然有  $^{141}\text{La}$  的干扰。根据母核  $^{141}\text{Ba}$  的  $T_{1/2}$  (18.24 min) 长于  $^{142}\text{La}$  的母核  $^{142}\text{Ba}$  的  $T_{1/2}$ , 在保证得到足够量的  $^{142}\text{La}$  的基础上, 尽量缩短分离时间就可以减少  $^{141}\text{La}$  的干扰。具体操作如下:

硝酸铀酰溶液经短时间 (约 1 min) 辐照后, 冷却, 待  $^{143}\text{Ba}$  全部衰变成  $^{143}\text{La}$  后, 用 HDEHP 萃取, 使 La 进入有机相, Ba 留在水相, 实现 Ba-La 的第一次分离。与 La 一起进入有机相的还有 RE。将上述含 Ba 水相放置一段时间 (15 ~ 20 min) 后, 仍采用 HDEHP 萃取, 使  $^{142}\text{La}$ ,  $^{141}\text{La}$  进入有机相, 实现 Ba-La 第二次分离。为了尽量减少  $^{141}\text{La}$  的干扰并保证有足够的  $^{142}\text{La}$  生成, 二次萃取间隔时间要适当短。

先是从裂变产物中提取 Ba (除掉 La), 而后再从 Ba 中分离出由 Ba 生长出来的 La (除掉 Ba), 这一过程可以归纳为两次 Ba-La 分离, 并且是两次有时间选择、有对象选择的分离, 本文称这种方法为“两步延迟分离法”。

### 1.3 实验方法

将 0.5 mL 硝酸铀酰溶液封于小塑料管中, 装入靶盒, 用气体传输系统打入中国原子能科学研究院的重水反应堆 (中子注量率  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) 辐照 1 min。出堆后, 冷却 5 min, 打开靶盒取出塑料管, 用壁纸刀将塑料管切开, 吸取溶液并转移至带有磨口塞的 10 mL 萃取管中。实验过程中每次均取 2 mL, 在 HPGe 能谱仪上测量。采用 Gammavision 5.2 解谱软件进行解谱分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Ba-La 分离条件的选择

**2.1.1 萃取时间对分配比的影响** 用 0.75 mol/L HDEHP/二甲苯作萃取剂, 水相为 0.05 mol/L HCl, 以  $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$  为示踪剂, 取等体积的水相和有机相进行萃取, 萃取时间对  $\text{La}^{3+}$  分配比的影响示于图 1。从图 1 看出, 萃取 1 min 后,  $D(\text{La}^{3+})$

不再随萃取时间增加而增加, 说明 HDEHP/二甲苯萃取  $\text{La}^{3+}$  达到平衡。

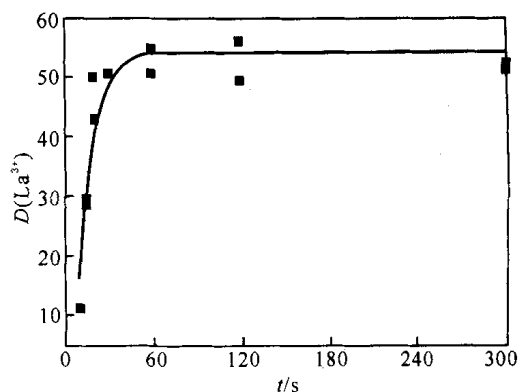


图 1 萃取时间对分配比的影响

Fig. 1 Effect of the time of extraction on  $D(\text{La}^{3+})$

$$R_{(o/a)} = 1, c(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L},$$

$$c(\text{HDEHP}) = 0.75 \text{ mol/L}$$

### 2.1.2 萃取酸度和萃取剂浓度对分配比的影响

以  $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$  为示踪剂, 分别取 0.30, 0.75, 1.50 mol/L HDEHP/二甲苯为萃取剂, 在不同的酸度下等体积萃取 1 min, 萃取结果示于图 2。从图 2 看出, 在相同萃取剂浓度下,  $D(\text{La}^{3+})$  随盐酸浓度增加而下降。同样以  $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$  为示踪剂, 分别取 HCl 的浓度为 0.025, 0.050, 0.200 mol/L, 在不同的萃取剂浓度下等体积萃取 1 min, 萃取结果示于图 3。从图 3 看出, 在相同酸度条件下,  $D(\text{La}^{3+})$  随萃取剂浓度增加而增加。

根据上述实验, 选择了 Ba-La 萃取分离的条件为:  $c(\text{HDEHP}) = 0.75 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。在此条件下,  $\text{La}^{3+}$  的分配比约为 55, Ba

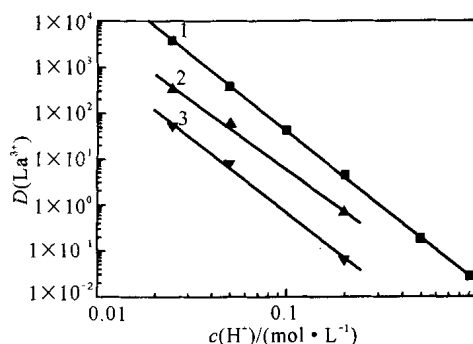


图 2 盐酸浓度对分配比的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of HCl on  $D(\text{La}^{3+})$

$$c(\text{HDEHP}): 1 \text{—} 1.50 \text{ mol/L}, 2 \text{—} 0.75 \text{ mol/L}, 3 \text{—} 0.30 \text{ mol/L}$$

的分配比约为 0.001。选择反萃条件为:  $c(\text{H}^+) = 0.80 \text{ mol/L}$ , 此时,  $D(\text{La}^{3+})$  约为 0.03。

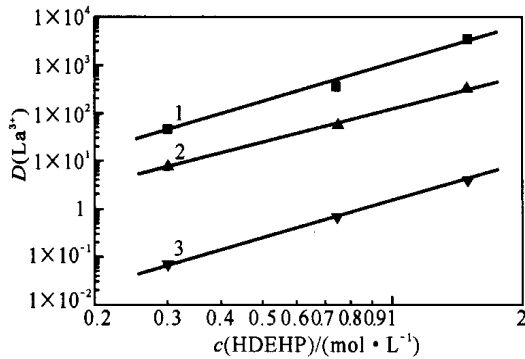


图 3 HDEHP 浓度对分配比的影响

Fig. 3 Effect of the concentration

of HDEHP on  $D(\text{La}^{3+})$

$c(\text{H}^+)$ : 1—0.025 mol/L, 2—0.050 mol/L, 3—2.00 mol/L

### 2.2 碘及其它核素的去污

在第一次 Ba-La 分离时,  $\text{UO}_2^{2+}$  及 Zr, Mo, Sn, RE 等核素和 La 一起被 HDEHP 萃取, 进入有机相。留在水相中未被萃取的核素在第二次 Ba-La 分离时, 与 Ba 一起留在水相。剩下的是由 Ba 生长出来的<sup>141, 142</sup>La 及与 Ba-La 母子体关系类似的核素(如 Sr-Y)等进入 HDEHP 有机相。Y 在 HDEHP 中的分配比比 La 高<sup>[31]</sup>, 因此, 再次萃取可对其进一步去污。I 在裂变产物中的产额最高, 化学形态较复杂,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{OH})_3$  沉淀对 I 有一定的去污作用。实验表明,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{OH})_3$  沉淀对 I 去污因子分别为  $> 17$  和  $> 8$ 。

### 2.3 推荐流程

根据 Ba-La 分离条件, 建立了分离<sup>142</sup>La 的实验流程:

(1) <sup>235</sup>U 靶溶液辐照 ( $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

1 min, 冷却 3~5 min。

(2) 将溶液移入 10 mL 萃取管中, 加适量 HCl 调至 0.05 mol/L, 加入约 1 mg  $\text{Ba}^{2+}$  载体(水相总体积保持 2 mL), 加入 2 mL 0.75 mol/L HDEHP/二甲苯溶液, 振荡 1 min, 在 3 500 r/min 下离心 1 min(萃取振荡时间、离心条件下同), 弃去有机相。

(3) 向水相加入 2 mL 0.75 mol/L HDEHP/二甲苯溶液, 萃取, 弃去有机相。

(4) 将水相放置 15~20 min 后, 加入 2 mL 0.75 mol/L HDEHP/二甲苯, 萃取, 弃去水相。

(5) 向有机相中加入 2 mL 0.05 mol/L HCl 洗涤有机相一次, 弃去水相。

(6) 向有机相加入含有 3 mg  $\text{La}^{3+}$  载体的 0.8 mol/L HCl 2 mL, 反萃, 弃去有机相。

(7) 向水相加入 2 mL 0.75 mol/L HDEHP/二甲苯溶液, 萃取, 弃去有机相。

(8) 向水溶液中加入 0.4 mL 3.6 mol/L NaOH(中和)和饱和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 1 mL, 形成  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  沉淀, 离心, 弃水相。

(9) 加少量 1 mol/L HCl 溶解沉淀, 加 4 mL 去离子水和 0.5 mL 浓  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 形成  $\text{La}(\text{OH})_3$  沉淀, 离心, 弃水相。

(10) 加少量 HCl 溶解, 制源, HPGc 谱仪测量。

### 2.4 流程验证

经实验验证, La 的化学回收率约为 80%, <sup>142</sup>La 的放化回收率约为 20%, 流程所需时间约为 1 h, <sup>142</sup>La 与 <sup>141</sup>La 活度之比为 2:1。对其它各核素的去污因子列入表 2。从表 2 看出, 大部分核素的去污因子都大于  $1 \times 10^3$ 。获得的<sup>142</sup>La 的能谱示于图 4 中, 除注明外其余的能峰与文献[4]给出的<sup>142</sup>La 的能峰基本相同。

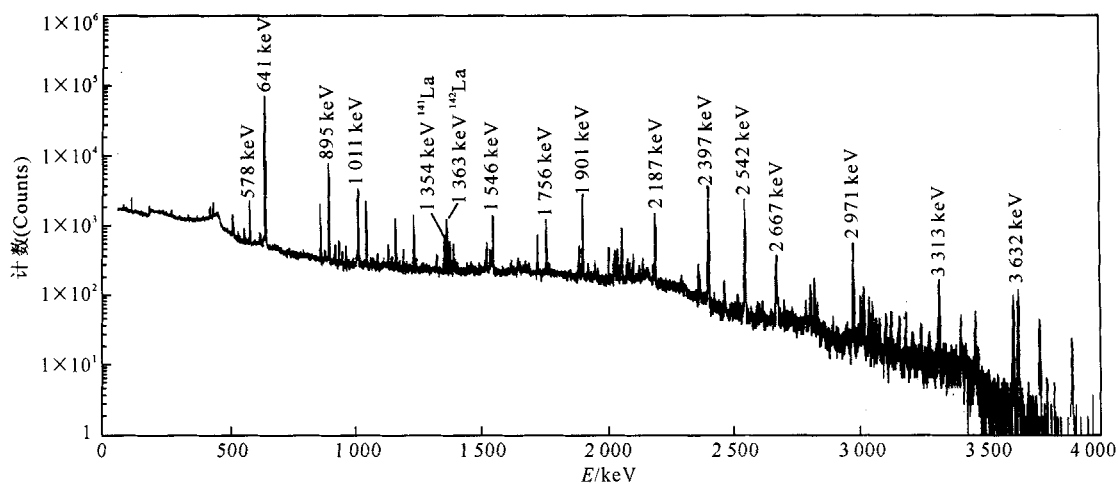
表 2 各放射性核素的去污因子

Table 2 Decontamination factors of radionuclides

核素(Nuclide)	DF	核素(Nuclide)	DF
<sup>91</sup> Sr	$> 3 \times 10^3$	<sup>134</sup> Te	$> 6 \times 10^3$
<sup>92</sup> Sr	$> 2 \times 10^4$	<sup>134</sup> I	$> 4 \times 10^3$
<sup>94</sup> Y	$> 1.6 \times 10^3$	<sup>141</sup> Ba	$> 6 \times 10^3$
<sup>95</sup> Y	$> 1 \times 10^4$	<sup>142</sup> Ba	$> 8 \times 10^2$
<sup>97</sup> Zr	$5 \times 10^3$	<sup>146</sup> Ce	$> 2 \times 10^2$

续表

核素 (Nuclide)	DF	核素 (Nuclide)	DF
$^{101}\text{Mo}$	$> 2 \times 10^3$	$^{146}\text{Pr}$	$> 3 \times 10^3$
$^{104}\text{Tc}$	$> 3 \times 10^3$	$^{147}\text{Pr}$	$> 8 \times 10^2$
$^{128}\text{Sn}$	$> 6 \times 10^2$	$^{149}\text{Nd}$	$> 5 \times 10^2$
$^{131}\text{Sb}$	$> 8 \times 10^2$		

图 4  $^{142}\text{La}$  产品的 能谱图Fig. 4 The  $\gamma$ -spectra of product  $^{142}\text{La}$ 

致谢:本工作的样品辐照得到田伟之、王平生同志的帮助,在此表示衷心的感谢。

#### 参考文献:

- [1] TONG S L, PRESTWICH W V, FRITZE K. Decay of  $^{142}\text{La}$  [J]. Can J Phys, 1971, 49: 1 179 ~ 1 185.
- [2] GEHRKE R J.  $\gamma$ -ray Emission Probabilities for the

Decays of  $^{141}\text{La}$  and  $^{142}\text{La}$ [J]. Int J Appl Radiat Isot, 1981, 32:377 ~ 379.

- [3] 龙海燕,居克飞,刘玉兰.用铜盐沉淀法纯化二-(2-乙基己基)磷酸[J].原子能科学技术,1982,2:170 ~ 172.
- [4] FIRESTONE R B. Table of Isotopes[Z]. 8th Edition. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1996.

## SEPARATION OF $^{142}\text{La}$ FROM FISSION PRODUCTS BY HDEHP

DING Your-qian<sup>1</sup>, CUI An-zhi<sup>1</sup>, YANG Zhi-hong<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1</sup>, YU Wei-xiang<sup>2</sup>,  
LI Da-ming<sup>1</sup>, ZHONG Qi-ping<sup>2</sup>, MAO Guo-shu<sup>1</sup>, GUO Jing-ru<sup>1</sup>

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

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(10), Beijing 102413, China

**Abstract:** With HDEHP as an extractant and xylene as a solvent, the separation of  $^{142}\text{La}$  from fission products by solvent extraction is studied. Based on twice Ba-La extraction separations performed after proper delay time ("twice delay separation method"), a one-hour separation procedure is designed and examined. The chemical recovery of  $^{142}\text{La}$  is about 80%, and the decontamination factors for most  $\gamma$ -emitters are higher than  $1 \times 10^3$ .

**Key words:**  $^{142}\text{La}$ ; HDEHP; "twice delay separation method"; Ba-La separation; decontamination factor