

文章编号:0253-9950(2005)03-0129-07

镎-237 放射性活度标准溶液的研制

林灿生,王孝荣,陈细林,汪建清,陈云东,王效英,朱国辉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:为了给乏燃料后处理工艺和环境科学研究提供合适的²³⁷Np 标准溶液,研制了以 0.5 mol/L HNO₃ 为介质的镎-237 放射性活度标准溶液。以工厂的氧化镎作原料,经原料提纯—纯度鉴定—配成硝酸溶液—放置陈化—分装—火封—称重—均匀性检验—稳定性检验,最后进行定值。按取样规则取样品数,最小取样量为 10 mg 溶液,用 4πα(PC) 法测量,数据经方差检验法处理表明样品是均匀的。样品存放 1 a,用 4πα(PC) 法测量和检查,证明样品是稳定的。定值是用 4πα(PC)、4πα(LS) 和 2πα 屏栅电离室等 3 种不同方法,经 5 个不同实验室测量比对,并经中国计量科学研究院检验测试后定值为:(1 702 ±35)Bq/g, (α=0.05)。

关键词: 镎-237; 放射性活度; 标准溶液

中图分类号: O614.352 **文献标识码:** A

²³⁷Np 属极毒类放射性核素,其化学形态也较复杂。乏燃料后处理工艺过程和环境样品对²³⁷Np 的分析控制要求十分严格,研制合适的²³⁷Np 标准物质是很必要的。但是国内目前尚无²³⁷Np 的标准物质,国际上研制工作也较少。关于²³⁷Np 参考标准溶液,原苏联曾研制了供后处理工厂用的镎标准溶液^[1],后来又制备了企业级标准(SOP-007-2-90),都是硝酸介质,杂质含量为 $7 \times 10^{-2} \%$,其中²³⁹Pu 为 $5 \times 10^{-3} \%$ 。英国哈威尔研究所于 1995 年为 IAEA 研制了²³⁷Np-HNO₃ 标准溶液^[2]。这两家的溶液中²³⁷Np 浓度较大,每瓶含镎百毫克级,定值数据的精度较好,达千分之几。但由于镎含量大,环境研究中应用不便。本工作研制微克量的²³⁷Np 标准溶液,旨在为乏燃料后处理工艺过程,尤其是 1CU 和 2EU 等产品中²³⁷Np 含量的控制分析,以及环境科学研究中²³⁷Np 的测定提供合适的标准溶液。

1 实验部分

1.1 ²³⁷Np 的提纯

1.1.1 纯化程序 工厂的 NpO₂ 为粗产品,纯度低,含有 Th, U, Pu, Am 等元素,尤其是²³²Th 的存在,其子体的半衰期都较短,在存放过程中生长出一系列α放射性子体,对标准溶液的纯度影响

很大,需要进一步分离提纯。²³⁷Np 的经典纯化方法重视对 U 和 Pu 的去污。一般将 Np 调成四价,用 HTTA 萃取,这时 Np(IV) 被萃取,而 UO₂²⁺, Pu(III) 均不被萃取,使镎得到纯化;从 HTTA 中反萃取的 Np(IV),再用阴离子交换法分离,使 Np(IV) 被吸附在树脂柱上, UO₂²⁺ 和 Pu(III) 均不被吸附,使镎进一步纯化。这过程中杂质钍始终为四价, Th(IV) 和 Np(IV) 同价,虽因离子半径不同引起的分配比之小差别,达到一定的分离,但镎中对钍的去污很有限,这是经典方法的缺点。为了提高对 Th 的去污,本工作将镎调至五价为 NpO₂⁺, 钍仍为四价,即 Th(IV),通过螯合型离子交换柱, Th(IV) 被螯合吸附,而 NpO₂⁺ 不被吸附,使 Np 中对 Th 的去污因子大为改善。本工作采取二次纯化,即第一次纯化,采用经典方法,将 Np 调到四价,用 HTTA 萃取和阴离子交换法分离 U, Pu 和 Th 等元素。第二次纯化,先调 Np 为五价(NpO₂⁺),通过螯合型离子交换树脂柱,再除去 Pu 和 Th。将流出液的 Np(V) 调到 Np(IV),再用 HTTA 萃取和阴离子交换法进一步分离 Pu, U 和 Th。

1.1.2 纯度鉴定 (1) γ 谱:1997 年 6 月提纯的²³⁷Np 溶液,放置到 1998 年 5 月测定 γ 能谱。出现的杂质能谱峰有²²⁸Ac, ²¹²Pb 和²⁰⁸Tl 与本底

收稿日期:2004-08-31; 修订日期:2005-06-01

作者简介:林灿生(1941—),男,福建柘荣县人,研究员(博士生导师),放射化学专业。

谱峰相似,其中所制得 ^{237}Np 溶液的 ^{228}Ac 和 ^{212}Pb 峰比本底略高,而 ^{208}Tl 峰比本底略低。可见这 3 个核素的峰值在本底水平上波动。其它杂质峰未发现。

(2) α 谱:1997 年 6 月提纯的 ^{237}Np 溶液,放置到 1999 年 10 月测定 α 能谱。以直角坐标显示的 α 能谱,只有单独一个峰,观察不到杂质峰;以对数坐标显示的 α 能谱,当 ^{237}Np 的累积净计数达 707 055 时,在 ^{237}Np 的 α 谱峰之外出现高于本底的总计数为 24。没有观察到 Pu 和 Am 能峰:

$$24/707\,055 = 3.39 \times 10^{-5}$$

可见杂质中:

$$\begin{aligned} r(\alpha)_T &< 4 \times 10^{-3} \% ; \\ r(^{238,239,240}\text{Pu}) &< 1 \times 10^{-3} \% ; \\ r(^{241}\text{Am}) &< 1 \times 10^{-3} \% . \end{aligned}$$

1.2 溶液介质的选择

^{237}Np 标准溶液在后处理工艺中控制分析的应用较多,故选定 HNO_3 介质。

在酸度较低的 HNO_3 溶液中 $\text{Np}(\text{V})$ 最稳定,但酸度太低可能水解,故在 0.3~1.0 mol/L HNO_3 中,于安瓿瓶内分别封存 ^{237}Np 溶液进行试验,观察其稳定性。在存放 7 个月过程中, ^{237}Np 的硝酸溶液基本稳定,而且 HNO_3 浓度为 0.3,0.5 和 1.0 mol/L 时无明显差别。所以选用 0.5 mol/L HNO_3 作为溶液介质。

1.3 溶液的配制

用二次蒸馏水和优级纯硝酸配制 0.5 mol/L HNO_3 溶液,经洁净的烧结玻璃砂漏斗过滤到 1 000 mL 容量瓶内,备用。

用 0.5 mol/L HNO_3 溶液将已纯化的 ^{237}Np -

HNO_3 溶液稀释到比活度为 1.0~2.0 Bq/mg 溶液,总体积 > 800 mL,装在 1 000 mL 容量瓶内,剧烈摇匀,放置两星期,每星期摇匀 2 次,以使溶液均匀和稳定。

1.4 溶液的分装

为了保存和使用方便, ^{237}Np -0.5 mol/L HNO_3 溶液以 2 mL 为一份分别封装于玻璃安瓿瓶内。

用特制的专用吸量管,容积 2 mL (2 g),下端焊接一根不锈钢注射针头,可直接插到安瓿瓶底部。用一细长锥形的塑料管(事先洗净、干燥)插在安瓿瓶颈内,吸量管吸满溶液后,其针头通过锥形塑料管进入安瓿瓶底部,缓慢放出溶液,防止鼓泡,放完管内溶液后,小心将针头抽出,弃去锥形塑料管,每个安瓿瓶都用新的塑料管。这样操作可避免溶液沾到安瓿瓶颈部,否则若意外把溶液沾到瓶颈,在焊封时,瓶颈受热使溶剂蒸发,会使溶液浓度发生变化。

装好溶液的安瓿瓶,用双火苗汽油喷灯焊封,在 2~4 s 内就可焊封一个,这样短的颈部加热时间对瓶内的溶液没有影响。

共分装 423 瓶溶液,在 4 h 之内分装和焊封全部完毕。

2 结果和讨论

2.1 标准溶液的均匀性检验

随机取 15 瓶样品,制成薄膜源,用 $4\pi\alpha$ (PC) 法测量 α 放射性比活度,取样品量为 10~30 mg 溶液。测量数据用方差分析法处理,检验均匀性^[3]。15 个样品的测量数据列入表 1。

表 1 标准溶液均匀性检验结果

Table 1 Homogeneity test results of the standard solutions

Bq/mg

m	n					$\bar{x}_m$	$\sum_{n=1}^5 (x_{m,n} - \bar{x}_m)^2$
	1	2	3	4	5		
1	1.700 4	1.718 7	1.715 4	1.726 7	1.714 7	1.715 2	0.000 363 83
2	1.717 6	1.726 2	1.724 8	1.720 4	1.714 6	1.720 7	0.000 093 97
3	1.714 8	1.704 0	1.702 8	1.706 0	1.701 9	1.705 9	0.000 108 44
4	1.753 9	1.720 8	1.690 6			1.721 8	0.002 004 85
5	1.724 3	1.732 0	1.706 5	1.724 1		1.721 8	0.000 349 67
6	1.701 0	1.694 1	1.712 8	1.727 5	1.724 0	1.711 9	0.000 826 23
7	1.728 0	1.712 8	1.703 3			1.714 7	0.000 310 46

续表							
m	n					$\bar{x}_m$	$\sum_{n=1}^5 (x_{m,n} - \bar{x}_m)^2$
	1	2	3	4	5		
8	1.728 1	1.6953	1.718 8	1.721 3		1.715 9	0.000 610 77
9	1.691 9	1.739 9	1.745 1	1.702 0	1.773 1	1.730 4	0.004 418 44
10	1.730 7	1.714 9	1.732 8	1.683 7	1.707 1	1.713 8	0.001 598 72
11	1.680 8	1.703 7	1.680 3	1.749 3		1.703 5	0.00 3 151 21
12	1.735 5	1.718 5	1.705 4	1.680 6	1.706 3	1.709 3	0.001 785 18
13	1.697 3	1.691 2	1.715 4	1.701 6	1.719 0	1.704 9	0.000 565 40
14	1.700 3	1.718 0	1.701 2	1.704 8	1.716 2	1.708 1	0.000 282 96
15	1.705 5	1.714 6	1.684 5	1.697 9	1.724 1	1.705 3	0.000 927 37
						$\bar{x}_{m,n} = 1.714$	

按方差分析法处理数据,结果如下:

$$m = 15,$$
$$N = \sum_{m=1}^{15} n_m = 68,$$
$$U_1 = m - 1 = 14,$$
$$U_2 = N - m = 53,$$
$$Q_1 = \sum_{m=1}^{15} n_i (\bar{x}_m - \bar{x})^2 = 0.003\ 857\ 26,$$
$$Q_2 = \sum_{m=1}^{15} \sum_{n=1}^5 (x_{m,n} - \bar{x}_m)^2 = 0.017\ 397\ 5,$$
$$F_{\alpha} = F_{0.05}(U_1, U_2) = 1.86,$$
$$F = \frac{Q_1/U_1}{Q_2/U_2} = 0.84。$$

结果表明: $F < F_{0.05}(U_1, U_2)$ 。可见样品是均匀的。

通常 $F > 1$,但是本文统计量 $F = 0.84 < 1$ 。这可能是放射性衰变事件的统计涨落的缘故。组内参加统计的衰变事件总数少于各组的累积总数,统计误差大小与参加统计事件的总数直接相关,就衰变事件统计涨落引入的误差而言,组内误差反而比组间的大,而且分装的样品是溶液,均匀性很好,所以出现 $F < 1$ 。同时也说明了各瓶溶液间是均匀的。

2.2 标准溶液的稳定性检验

2.2.1 贮存过程中²³⁷Np 的α放射性比活度检验

于 1998 年 6 月分装后的²³⁷Np-0.5 mol/L HNO₃ 溶液在贮存不同时间后,分别抽样测量α放射性比活度,数据列入表 2。

表 2 不同时间α放射性比活度测量结果

1998-07		1999-07	
样品(Sample) ,No.	x ₁ / (Bq ·mg ⁻¹)	样品(Sample) ,No.	x ₂ / (Bq ·mg ⁻¹)
078	1.727	113	1.703 5
181	1.736	247	1.714 7
263	1.707	079	1.715 2
358	1.723	058	1.709 6
244	1.706	110	1.721 8
226	1.713	176	1.730 4
$\bar{x}_1 = 1.719 \pm 0.012$		$\bar{x}_2 = 1.716 \pm 0.010$	

根据公式^[3]：

$$|\bar{x}_i - \bar{x}| \leq t_{\alpha, (n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}},$$

对表 3 进行数据处理,得到²³⁷Np 标准溶液稳定性检验结果：

$$N = 12,$$

$$\bar{x}_1 = 1.719 \text{ Bq/mg},$$

$$\bar{x}_2 = 1.716 \text{ Bq/mg},$$

$$s_1 = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2}{6-1}} = \pm 0.012 \text{ Bq/mg},$$

$$s_2 = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{6-1}} = \pm 0.010 \text{ Bq/mg},$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}} = \pm 0.011 \text{ Bq/mg},$$

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 0.003 \text{ Bq/mg},$$

$$t_{0.05(n-1)} = 2.20,$$

$$t_{0.05(n-1)} \cdot \frac{|s|}{\sqrt{N}} = 0.0070.$$

由上述结果可知，

$$|\bar{x}_i - \bar{x}| < t_{0.05(n-1)} \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

所以在此贮存期间，²³⁷Np 标准溶液是稳定的。

2.2.2 重量法跟踪 将封装好的 423 瓶溶液于分析天平上称重,放置一定时间后复称。发现有一瓶失重明显,平均每天失重数毫克,进一步观察表明,这瓶溶液未封严,将其弃去,其它均完好。

2.2.3 安瓿瓶内壁吸附检验 为了检验玻璃安瓿瓶内壁对²³⁷Np-²³³Pa 的吸附情况,将后封的安瓿瓶内的溶液取尽,然后用 0.5 mol/L HNO₃ 溶液漱洗 3 次,以除去溶液中的²³⁷Np-²³³Pa,吸附在瓶壁上的仍然保留,将此空瓶置于液闪测量样品瓶内,封好,于不同时间测量,观察放射性活度的变化情况,结果列入表 3。

为了观察测量的稳定性,用²⁴¹Am 以同样的方法制成液闪测量源,长时间跟踪测量。结果表明,所制作的液闪测量源在长期跟踪过程中是稳定的,测量仪器的工作状态也是稳定的。由此可以证明表 3 的数据也是可靠的。

从表 3 可见,吸附于内壁上的放射性核素主要是子体²³³Pa,放置到第 9 个月,放射性活度仍在下降。若有²³⁷Np 吸附于内壁上,则其活度应小于 2.95/2 = 1.5 Bq。而每瓶溶液中²³⁷Np 的 α 活度为 3 427 Bq,1.5/3 427 = 0.000 438,可知,²³⁷Np 在容器壁上的吸附率 < 0.044%,可以忽略不计,

表 3 安瓿瓶内壁吸附核素的放射性活度随时间的变化

Table 3 Decay Data of radionuclide adsorbed on ampoule wall

测量时间(Date and time)		A/Bq
1998-12-16	15:00	346.7
1998-12-19	16:30	321.2
1998-12-21	17:30	302.8
1999-01-20	10:30	142.9
1999-03-16	18:00	36.68
1999-03-24	20:00	29.88
1999-04-01	13:00	25.07
1999-04-06	9:00	22.47
1999-04-13	10:30	18.78
1999-04-22	13:00	15.87
1999-05-05	22:00	11.60
1999-05-18	15:26	9.10
1999-05-26	15:41	7.82
1999-06-08	10:09	6.82
1999-06-10	5:33	6.12
1999-06-15	14:33	5.85
1999-06-26	16:26	4.88
1999-07-13	13:00	3.97
1999-07-21	7:00	3.83
1999-08-19	6:30	2.95

所以安瓿瓶内的²³⁷Np 都在溶液中。

2.3 ²³⁷Np 放射性活度标准溶液的定值

为对²³⁷Np 放射性活度标准溶液准确定值,根据文献[3—5]的规定,邀请了 5 个实验室,采用 4π(α,β)和 4π(LS)和 2π 屏栅电离室等 3 种测量方法,由国防科工委放射性计量一级站组织比对。同时请中国计量科学研究院进行检验测试。结果分别列入表 4 和表 5 中。

根据标准溶液的均匀性和稳定性检查结果,这两方面的误差可忽略。各实验室测量的数据中,误差来源主要包括:称重、制源的重复性、测量仪器的稳定性、死时间、本底及其效率、衰变事件的统计涨落等等。这些环节引入的误差,有的在各实验室的不同测量源之间可反映出来,有的可能属各实验室的系统误差(如测量仪器的效率,天平的系统偏差等等),这些误差可通过不同实验室之间测量数据的比对反映出来。因此不作各环节的具体分析,而仅对 5 个不同实验室的测量数据进行统一处理。结果表明,与检验测试结果符合

很好。最后将 5 个实验室测量的数据和中国计量科学研究院的检验测试数据汇总在一起,按等精度测量处理,进行定值。

2.3.1 检验可疑数据 用狄克逊(Dixon)准则检验是否有可疑数据应剔除。将 58 个测量数据按大小顺序排列为:(1) 1 651,(2) 1 656,(3) 1 660,(4) 1 682,(5) 1 684,(6) 1 685,(7) 1 686,(8) 1 686,(9) 1 689,(10) 1 690,(11) 1 690,(12) 1 690,(13) 1 692,(14) 1 693,(15) 1 693,(16) 1 693,(17) 1 693,(18) 1 694,(19) 1 695,

(20) 1 695,(21) 1 695,(22) 1 696,(23) 1 698,(24) 1 698,(25) 1 699,(26) 1 699,(27) 1 700,(28) 1 700,(29) 1 700,(30) 1 703,(31) 1 704,(32) 1 704,(33) 1 705,(34) 1 705,(35) 1 706,(36) 1 708,(37) 1 709,(38) 1 710,(39) 1 710,(40) 1 710,(41) 1 710,(42) 1 711,(43) 1 712,(44) 1 713,(45) 1 714,(46) 1 715,(47) 1 715,(48) 1 716,(49) 1 718,(50) 1 720,(51) 1 720,(52) 1 720,(53) 1 721,(54) 1 721,(55) 1 722,(56) 1 726,(57) 1 726,(58) 1 745。

表 4 ²³⁷Np 放射性活度标准溶液测量比对数据
Table 4 Comparative measurements of the ²³⁷Np radioactivity reference solution by different laboratories

单位代号 (Code name)	样品 (Sample)	m/ g	测量方法 (Measurement method)	n	d/ (Bq ·g ⁻¹)		$\overline{c}$ / (Bq ·g ⁻¹)	与算术平均值的残差 (Residuum)
A	38 [#]	6. 003 1	4πα(pc)	6	1 726	1 690	1 710 ±14	5
					1 720	1 710		
					1 698	1 718		
A	38 [#]	6. 003 1	4πα(LS)	6	1 720	1 656	1 680 ±29	- 25
					1 660	1 704		
					1 651	1 690		
B	1 [#]	5. 946 7	4πα(LS)	3	1 745		1 728 ±16	23
					1 713			
					1 726			
C	51 [#]	5. 967 9	4πα(pc)	15	1 722	1 705	1 712 ±5. 6	7
					1 705	1 704		
					1 721	1 715		
					1 712	1 715		
					1 714	1 710		
					1 710	1 716		
					1 706	1 711		
C	51 [#]	5. 967 9	2πα屏栅电离室	18	1 708		1 693 ±6. 5	- 12
					1 695	1 686		
					1 698	1 686		
					1 699	1 682		
					1 693	1 694		
					1 689	1 693		
					1 685	1 703		
1 684	1 690							
1 700	1 693							
1 692	1 720							
$\overline{c}_r$ / (Bq ·g ⁻¹)					1 705			
s/ (Bq ·g ⁻¹)					19			
s _r / %					1. 1			

注(Note): 参考时间(Reference date):1999-07-01

表 5 中国计量科学研究院的检验测试结果

Table 5 Data verified by National Institute of Metrology

测量方法 (Measurement method)	<i>n</i>	<i>c</i> _{mea} / (Bq · g ⁻¹)	$\bar{c}$ / (Bq · g ⁻¹)
4700(pC)	10	1 721	1 702
		1 696	
		1 700	
		1 695	
		1 709	
		1 699	
		1 695	
		1 710	
		1 700	
		1 693	

注(Note):参考时间(Reference date):1999-07-01 ;*U* = 2 % (3σ)

$$r_1 = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} = \frac{1\,660 - 1\,651}{1\,726 - 1\,651} = 0.12,$$

$$r_{58} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} = \frac{1\,745 - 1\,726}{1\,745 - 1\,660} = 0.223\,5。$$

据 *f* (α, n) 值、*r*₁ 及 *r_n* 值判断,认为无可疑数据剔除,58 个数据全部保留。

2.3.2 检验正态性 用达戈斯提诺(D ’Agostino)法检验数据正态性^[5],按 2.3.1 排列的数据,检验的统计量为:

$$Y = \sqrt{n} \frac{\sum(\frac{n+1}{2} - k) (x_{n+1-k} - x_k)}{n^2 \sqrt{m_2}} - 0.282\,094\,79$$

0.029 985 98

计算数值列入表 6。由表 6 得:

$$\sum(\frac{n+1}{2} - k) (x_{n+1-k} - x_k) = 15\,081.5,$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{58} \frac{x_i}{n} = 1\,702,$$

$$m_2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n} = 276.810\,3,$$

$$Y = \sqrt{58} (\frac{15\,081.5}{58^2 \cdot \sqrt{276.810\,3}} - 0.282\,094\,79) \cdot \frac{1}{0.029\,985\,98} = -3.210\,05。$$

当 *n* = 60 时, *Y* 值的 α -a 区间为 - 2.68~1.13; b-b 区间为 - 3.81~1.34。本工作中, *n* = 58, *Y* = - 3.210 05,可认为 58 个数据近似符合正态分布。

2.3.3 ²³⁷Np 放射性活度标准溶液的浓度 根据 2.3.1 和 2.3.2 的检验,可将 6 个实验室(含中国计量科学研究院)的数据汇总,按等精度测量处理。标准溶液的浓度表示为 $\bar{x} \pm U$,其中不确定度 *U* = *t* (α, n) *S_x*。 $\bar{x}$ 的标准偏差为:

表 6 检验数据正态性的计算结果

Table 6 Results inspected by normal law

<i>k</i>	<i>x_k</i>	<i>x_{n+1-k}</i>	<i>x_{n+1-k}</i> - <i>x_k</i>	(<i>n</i> + 1)/2 - <i>k</i>
1	1 651	1 745	94	28.5
2	1 656	1 726	70	27.5
3	1 660	1 726	66	26.5
4	1 682	1 722	40	25.5
5	1 684	1 721	37	24.5
6	1 685	1 721	36	23.5
7	1 686	1 720	34	22.5
8	1 686	1 720	34	21.5
9	1 689	1 720	31	20.5
10	1 690	1 718	28	19.5
11	1 690	1 716	26	18.5
12	1 690	1 715	25	17.5
13	1 692	1 715	23	16.5
14	1 693	1 714	21	15.5
15	1 693	1 713	20	14.5
16	1 693	1 712	19	13.5
17	1 693	1 711	18	12.5
18	1 694	1 710	16	11.5
19	1 695	1 710	15	10.5
20	1 695	1 710	15	9.5
21	1 695	1 710	15	8.5
22	1 696	1 709	13	7.5
23	1 698	1 708	10	6.5
24	1 698	1 706	8	5.5
25	1 699	1 705	6	4.5
26	1 699	1 705	6	3.5
27	1 700	1 704	4	2.5
28	1 700	1 704	4	1.5
29	1 700	1 703	3	0.5

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{58} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{58} (x_i - 1\,702)^2}{57}} = 17 \text{ (Bq/g)}。$$

得到的 17 Bq/g 是单次测量的标准偏差,在使用标准溶液时通常也进行单次测量,相应 $\bar{x}$ 的不确定度为:

$$U = t_{(0.05,58)} s_{\bar{x}} = 2.02 \times 17 = 35 \text{ (Bq/g)}。$$

镎-237 放射性活度标准溶液的活度浓度为:

$$\bar{x} \pm U = (1\,702 \pm 35) \text{ Bq/g}。$$

致谢:在标准溶液的研制过程和测量数据的处理中,得到中国计量科学研究院、国家标准物质研究中心、西南放射性计量站和中国原子能科学研究院同位素研究所等单位的大力支持。²³⁷Np 纯度鉴定中, γ 能谱由唐培家和李光华测定, α 能谱

由佟伯庭和杨大庭测定。作者在此致以衷心感谢!

参考文献:

[1] Буляниц Л С, Липовский А А, Рыжковский М В, et al. Процедура Изготовления и Аттестации Запасов Урана и Азотнокислого Раствора Неупуния в Качестве Стандартных Образцов Предприятий [J]. Радиохимия, 1981, 23(6):901.

[2] Johnson A, Howse R M, Tibbles J A. AEA TSD 0444. The Preparation and Characterization of A Neptunium Nitrate Reference Solution[S]. 1995.

[3] 全 浩. 标准物质及其应用技术[M]. 北京:中国标准出版社,1990. 53—136.

[4] 陈细林,汪建清,陈云东,等. ²³⁷Np 放射性标准溶液活度测量比对[J]. 核标准计量与质量,2000,3:33—39.

[5] 韩永志. 标准物质手册[M]. 北京:中国计量出版社,1998.

Preparation of Neptunium-237 Radioactivity Reference Solution

LIN Can-sheng, WANG Xiao-rong, CHEN Xi-lin, WANG Jian-qing;
CHEN Yun-dong, WANG Xiao-ying, ZHU Guo-hui

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-87, Beijing 102413, China

Abstract: In order to provide a suitable ²³⁷Np reference solution for nuclear fuel reprocessing and environmental science, a radioactivity reference solution of neptunium-237 in 0.5 mol/L HNO₃ is investigated. It is prepared by dissolution of a neptunium oxide stock from plant. The preparation procedure is as following: purification and assay for purity of neptunium, preparation of neptunium nitrate solution, making solution for ageing, subpacking the solution to ampoules, fire sealing, weighing for each ampoule, homogeneity test, stability test, and certification. According to the statistical tools, the spot-check samples from the solutions in ampoule are measured for homogeneity test by 4πα(PC). The minimum spot-check sample size for measurement by 4πα(PC) is about 10 mg solution. The solutions in ampoule have been stored for one year, then the spot-check samples are measured for stability test by 4πα(PC), the results prove that the solutions are stable. The certified value is measured by five different laboratories using 4πα(PC), 4πα(LS) and 2πα grid ionization chamber, and is verified by National Institute of Metrology. The radioactivity concentration of neptunium-237 is (1 702 ± 35) Bq/g, (α=0.05).

Key words: neptunium-237; radioactivity; reference solution