

从裂变产物中快速放化分离¹⁴⁴La的方法研究

白 龙, 丁有钱*, 王秀凤, 毛国淑, 杨志红, 余振华, 张生栋

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:为测量短寿命核素¹⁴⁴La的衰变数据,需要制备出高丰度、高活度的¹⁴⁴La样品。本工作采用“两步延迟分离法”分离流程,以二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)萃取为手段,利用 SISAK 装置在 10 s 内实现¹⁴⁴Ba-¹⁴⁴La 的分离,放置 20 s 后再采用 P204 萃取色层柱提取由¹⁴⁴Ba 新生长出来的¹⁴⁴La。通过详细研究萃取时间、萃取剂浓度、介质条件等因素对萃取分配比的影响,确定了从新生裂变产物中快速放化分离¹⁴⁴La 的流程。流程所需时间约 50 s,La 的化学回收率约为 75%。

关键词:¹⁴⁴La; 快速放化分离; 萃取; SISAK

中图分类号:O615.11; TL922 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)05-0285-05

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2018024

Rapid Radiochemical Separation Method for ¹⁴⁴La From Fission Products

BAI Long, DING You-qian*, WANG Xiu-feng, MAO Guo-shu, YANG Zhi-hong,
YU Zhen-hua, ZHANG Sheng-dong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: In order to obtain the decay data of the short-lived nuclide ¹⁴⁴La, the ¹⁴⁴La samples with high abundance and high activity need to be prepared. In present paper, a separation method was established based on the twice delay separation method, in which the ¹⁴⁴Ba-¹⁴⁴La was separated in 15 s by HDEHP extraction with SISAK separation system, and the newly grown ¹⁴⁴La was separated by P204 extraction chromatographic column at 20 s. The effects of extraction time, concentration of extraction agent and medium condition on the extraction ratio were studied in detail, and the process of rapid radiochemical separation of ¹⁴⁴La from the fission products was established. The process takes about 50 s, and the chemical recovery rate of ¹⁴⁴La is about 75%.

Key words: ¹⁴⁴La; rapid radiochemical separation; extraction; SISAK

¹⁴⁴La是重核裂变监测用的重要核素之一,但它的衰变数据(如半衰期)文献报道差异较大。1967年,Amarel等^[1]首次报道利用在线同位素

分离技术得到¹⁴⁴La,并测得其半衰期为(41±3)s。1972年,Ohyoshi等^[2]利用纸电泳技术在90~180s内分离裂变产物La,Ce和Pr,并测得¹⁴⁴La半衰期

收稿日期:2018-03-21;修订日期:2018-06-11

作者简介:白 龙(1988—),男,北京人,硕士研究生,分析化学专业,E-mail: bailong0925@sina.com

* 通信联系人:丁有钱(1978—),男,黑龙江望奎人,研究员,从事核化学研究,E-mail: 13811196401@139.com

网络出版时间:2018-09-10;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180908.1452.002.html

为(42.4±0.6) s。Aronsson 和 Skarnemark 等^[3-4]于1974年和1977年利用SISAK(short-lived isotopes studied by the AKUFVE-technique)技术从裂变产物中分离得到了多个镧的短寿命核素和其他稀土同位素的混合物,¹⁴⁴La半衰期的测量数据分别为(40±3) s和(42.1±0.7) s。1979年,Ikeda等^[5]在快速纸电泳的分离基础上增加了快速气动传送系统,将纸电泳法分离¹⁴⁴La的时间再次缩短,测得其半衰期为(40.6±1.0) s。以上三种方法均是从裂变产物中直接分离¹⁴⁴La。其中,在线同位素分离法虽然能够从裂变产物中分离得到高丰度的核素,但是制备的¹⁴⁴La活度小,测量时统计误差大,导致半衰期的测量不确定度大。另外两种方法虽然制备¹⁴⁴La的量较大,但存在大量放射性同位素的干扰,致使半衰期测量不确定度也大。因此,欲更准确地测量¹⁴⁴La的衰变数据,制备出高丰度、高活度的¹⁴⁴La样品是关键。

本工作根据“两步延迟分离法”的原理,将SISAK快速分离技术与萃取色层分离技术相结合,利用衰变链中母子体的衰变关系,研究通过两次Ba-La分离,最终获得高丰度¹⁴⁴La样品的方法。

1 技术路线

1.1 实验原理

¹⁴⁴La是秒级短寿命裂变产物,仅能从新生的裂变产物中快速分离得到,由²³⁵U裂变产生的La的放射性同位素列于表1。从表1可以看出,直接从裂变产物中分离¹⁴⁴La,样品中会存在¹⁴⁵La等同位素干扰。

为此本工作采用“两步延迟分离法”将¹⁴⁵La

等同位素分离出去。图1^[8]和表2^[6]分别给出了质量数为144和145的衰变链及链上各核素的独立产额。从图1和表2可以看出,¹⁴⁵La的独立产额占A=145质量链产额的45%,而¹⁴⁴La的独立产额仅占A=144质量链产额的17%。而它们的母体核素,¹⁴⁵Ba的独立产额较¹⁴⁴Ba的小得多,且¹⁴⁵Ba的半衰期(4.31 s)较¹⁴⁴Ba的半衰期(11.5 s)小得多。因此,²³⁵U经热中子短时间辐照(如1 s)后,¹⁴⁵Ba很快衰变为¹⁴⁵La,此时对裂变产物进行第一次快速(如10 s内)Ba-La分离,去除La的馏分,保留Ba馏分。将其放置一段时间(如25 s),待¹⁴⁴La从¹⁴⁴Ba中生长出来后,再进行第二次Ba-La分离,获得¹⁴⁴La。

表1 热中子诱发²³⁵U裂变中La的放射性同位素
Table 1 Radioactive isotopes of La
in thermal-neutron-induced fission of ²³⁵U

核素	质量链产额 ^[6] /%	半衰期 ^[7]
¹⁴⁰ La	6.30	1.678 55 d
¹⁴¹ La	5.84	3.92 h
¹⁴² La	5.89	91.1 min
¹⁴³ La	5.89	14.2 min
¹⁴⁴ La	5.48	40.8 s
¹⁴⁵ La	3.92	24.8 s
¹⁴⁶ La	2.97	6.27 s
¹⁴⁷ La	2.23	4.015 s

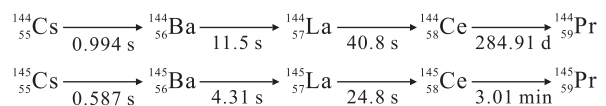


图1 质量数为144、145的衰变链^[8]
Fig. 1 Decay chains of A=144, 145^[8]

表2 热中子诱发²³⁵U裂变中144、145质量链的裂变产物的独立产额^[6]

Table 2 Independent fission yield of chains of A=144, 145 in thermal neutron fission of ²³⁵U^[6]

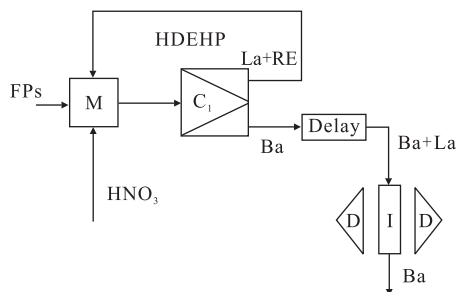
质量数	⁵⁴ Xe	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce
144	3.127 0×10 ⁻³	3.520 8×10 ⁻¹	4.106 1	9.550 0×10 ⁻¹	6.538 3×10 ⁻²
145	7.930 0×10 ⁻⁵	5.839 8×10 ⁻²	1.799 5	1.763 0	3.009 5×10 ⁻¹

1.2 分离体系的选择

La是稀土元素之一,若从裂变产物中直接提取La,则必然涉及到稀土元素之间高难度的分离。然而,从前文分析可以看出,采用“两步延迟分离法”不仅减小了La同位素间的干扰,还避免了稀土元素之间分离的难题。为实现快速的两步Ba-La分离,设计了如图2所示的分离系统。

¹⁴⁴La的化学分离系统,由动态混合器、H-10离心分相器(SISAK装置)、延迟单元、萃取色层柱和液流系统组成。裂变产物被传至动态混合器中,通过搅拌与萃取剂进行液-液萃取,混合液进入H-10离心分相器,水相流入萃取色层柱上方的贮液室,放置一段时间后,溶液快速地通过萃取色层柱。溶液通过萃取色层柱时,HPGe γ谱仪

实时进行测量。这一分离系统中,第一次分离采用液-液萃取,分离速率快,但溶液体积较大。因此,第二次分离采用萃取色层法,既实现了大量La的快速富集,也可以作为直接测量的样品。



M: 动态混合器; C₁: SISAk 装置; FPs: 裂变产物;

Delay: 贮液室; I: 萃取色层柱(P204树脂); D: HPGe γ 谱仪

图2 ¹⁴⁴La的化学分离系统

Fig. 2 Chemical separation system for isolation of ¹⁴⁴La

第一次分离主要是从裂变产物中快速地将La分离出去,只留下Ba。根据Skarnemark^[4]和丁有钱等^[9]使用二(2-乙基己基)磷酸脂(HDEHP)从裂变产物中萃取La的方法,将La同位素和其它稀土元素萃取到有机相中,而Ba仍留在水溶液中。第二次分离利用萃取色层法,使用与HDEHP相同反应官能团的P204树脂,在不需要改变介质的状态下,待¹⁴⁴La生长出来,快速通过色层柱,¹⁴⁴La就被定量地吸附到P204树脂上,而Ba同位素及其它裂变产物则随着上柱液流出。根据丁有钱等^[9]和Healy等^[10]的研究,Ba在低酸度和低萃取剂浓度的体系中,不会被HDEHP萃取,仍保留在水相中,所以本工作主要对HDEHP萃取法用于第一次分离和HDEHP萃取色层法用于第二次分离、快速制备高放化纯度¹⁴⁴La的流程开展研究,并在此基础上设计了用于从裂变产物中分离¹⁴⁴La的流程。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

二(2-乙基己基)磷酸脂(HDEHP,纯度95%)、煤油(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;P204树脂,粒径0.074~0.149 mm,核工业北京化工冶金研究院提供;¹⁴⁰Ba示踪剂(硝酸介质)由硝酸铀酰经辐照后产生的裂变产物中分离得到;¹⁴⁰La示踪剂由六水合硝酸镧为靶材料,在反应堆

中活化后得到;色层柱,玻璃材质,自制。阱型NaI多道 γ 能谱仪,中国原子能科学研究院提供;BE3830型高纯锗 γ 谱仪,相对效率30%,能量分辨率1.78 keV/1 332.5 keV(⁶⁰Co),美国Canberra公司;TGL-10C型高速台式离心机,上海安亭科学仪器厂。

2.2 实验方法

2.2.1 HDEHP萃取分离 以一定量的¹⁴⁰La为示踪剂,将一定浓度的硝酸和一定浓度的HDEHP-煤油等体积的加入萃取离心管中,振荡一段时间后,离心分相,分别取水相和有机相进行测量。

2.2.2 HDEHP萃取色层分离 将一定浓度的硝酸、一定量的¹⁴⁰La示踪剂和P204树脂分别加入萃取离心管中,振荡一段时间后,将液体过滤后,取滤液进行测量。

3 结果与讨论

3.1 Ba和La萃取分离的条件选择

3.1.1 萃取时间对La分配比的影响 水相介质为0.1 mol/L硝酸,萃取剂为0.3 mol/L HDEHP-煤油,两相振荡一定时间后,得到萃取时间对La分配比(D)的影响,结果示于图3。由图3可以看出,振荡5 s后,La的分配比不再随萃取时间的增加而增加。因此,第一次分离中,两相混合5 s后HDEHP-煤油体系萃取La达到萃取平衡。

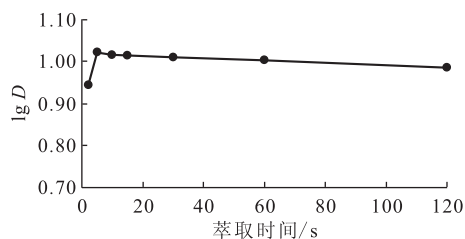


图3 萃取时间对La分配比的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on *D*

3.1.2 萃取剂浓度对La分配比的影响 水相介质为0.05 mol/L硝酸,分别与0.10、0.30、0.50、0.75、1.00 mol/L的HDEHP-煤油溶液,振荡30 min后,得到萃取分配比列于表3。由表3可知,在萃取平衡的状态下,保持水相酸度不变,*D*随萃取剂浓度增加而增加。在0.05 mol/L的硝酸溶液中,0.30 mol/L HDEHP-煤油的萃取率(*E*)为99%。因此,选择0.30 mol/L HDEHP-煤油作为萃取剂。

表3 不同 HDEHP 浓度时 La 的分配比和萃取率
Table 3 Distribution ratio and extraction efficiency
of La in different concentration of HDEHP

$c(\text{HDEHP})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	D	$E/\%$
0.10	4.0×10^0	80.0
0.30	8.2×10^1	98.8
0.50	2.4×10^2	>99
0.75	6.3×10^2	>99
1.00	8.9×10^2	>99

3.1.3 硝酸酸度对 La 分配比的影响 萃取剂为 0.30 mol/L HDEHP-煤油, 分别与 0.010、0.025、0.050、0.10、0.50、0.75、1.00、2.00、5.00 mol/L 的硝酸溶液, 振荡 30 min 后, 得到萃取分配比列于表 4。由表 4 可知, 在萃取平衡的状态下, 保持萃取剂浓度不变, D 随硝酸浓度的增加而下降。当萃取剂浓度为 0.30 mol/L、水相酸度为 0.025 mol/L 时, La 的萃取率大于 99%。此条件可以达到 Ba 和 La 的分离要求。

表4 不同水相酸度时 La 的分配比和萃取率
Table 4 Distribution ratio and extraction efficiency
of La in different concentration of H^+

$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	D	$E/\%$
0.010	2.3×10^3	>99
0.025	5.9×10^2	>99
0.050	9.6×10^1	99.0
0.10	1.0×10^1	91.1
0.50	6.5×10^{-2}	6.06
0.75	2.1×10^{-2}	2.03
1.00	9.2×10^{-3}	0.91
2.00	2.0×10^{-3}	0.20
5.00	5.6×10^{-4}	0.06

3.2 La 和 Ba 萃取色层分离的条件选择

3.2.1 接触时间的影响 采用静态吸附实验, 将含有 ^{140}La 的 0.025 mol/L 硝酸, 加入到含有一定量 P204 树脂的萃取离心管中, 振荡一定时间后, 迅速用滤纸过滤, 取滤液进行测量, 结果列于表 5。从表 5 可以看出, P204 对 La 吸附速率很快。两者接触 5 s 后, 即满足 La 和 Ba 的快速分离要求。

3.2.2 酸度的影响 将含有 ^{140}La 的不同浓度的硝酸, 加入到含有一定量 P204 树脂的萃取离心管中, 振荡 30 min 后, 用滤纸过滤, 取滤液进行测量, 结果列于表 6。由表 6 可知, 在上柱液酸度为 0.025 mol/L 时, La 的吸附分配系数 (K_d) 为 9.4×10^3 mL/g。因此, 萃取分离后的水溶液

无需调节酸度, 可以直接作为 P204 萃取色层柱的上柱液。

表5 接触时间对 La 吸附在 P204 树脂上的影响
Table 5 Effect of contact time on adsorption
of La on P204 resin

接触时间/s	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
5	3.78×10^2
10	4.01×10^2
15	5.22×10^2
30	1.32×10^3
60	3.27×10^3
120	5.46×10^3

表6 酸度对 P204 树脂吸附 La 的影响
Table 6 Effect of concentration of H^+ on adsorption
of La on P204 resin

溶液酸度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
0.010	4.0×10^4
0.025	9.4×10^3
0.050	9.1×10^2
0.10	98
0.75	3.7
1.00	3.9
2.00	3.4

3.2.3 流速的影响 采用动态吸附实验, 将含有 ^{140}La 的 0.025 mol/L 硝酸溶液作为上柱液, 快速地通过直径为 8 mm、柱高为 1 cm 的萃取色层柱。然后用 1 mol/L 硝酸溶液作为解吸液, 测量解吸液中 ^{140}La 的含量, 得到 La 的化学回收率 ($Y(\text{La})$) 列于表 7 中。由表 7 可知, 水相在快速通过萃取色层柱时, La 并没有完全吸附在色层柱上, 会有一定的损失。对流出液进行测量, 发现 La 的损失来自于 La 穿透 P204 树脂柱。这是由于上柱液与树脂的接触时间短, 无法达到吸附平衡, 故一部分 La 未吸附在 P204 树脂上, 就随着上柱液流出了。考虑上柱液需要快速通过树脂柱的情况下, 萃取色层柱吸附 La 的化学回收率为 85% 是可以接受的。

表7 流速对 La 吸附在 P204 树脂柱上的影响
Table 7 Effect of liquid velocity
on P204 resin column adsorption for La

溶液 体积/mL	淋洗液流速/ $(\text{mL} \cdot \text{s}^{-1})$	$Y(\text{La})/\%$
100	2.7	85.6
100	2.5	88.8

3.3 推荐流程

根据上述实验条件的研究,对¹⁴⁴La的化学分离系统进行调试,给出从裂变产物中分离¹⁴⁴La的推荐流程:

(1) 1 mL 硝酸铀酰溶液经热中子辐照 1 s 后,通过气动样品传输系统打入取样装置;

(2) 0 s:溶液被吸入 SISAK 系统的动态混合器,与预先混合的 0.025 mol/L HNO₃、0.01 mol/L NaNO₃/0.30 mol/L HDEHP-煤油体系混合(在水相中加入 0.01 mol/L NaNO₃ 以增大水相密度,有利于两相分相);

(3) 10 s:采用 H-10 离心分相器将水相和有机相分开,弃去有机相,水相进入萃取色层柱上方的贮液室,静置;

(4) 35 s:使水溶液快速流过 P204 萃取色层柱;

(5) 50 s:HPGe γ 谱仪开始测量(溶液全部通过萃取色层柱后,即立刻开始测量)。

3.4 验证

以¹⁴⁰Ba和¹⁴⁰La为示踪剂模拟新生成的裂变产物,验证推荐流程对La的化学回收率。由于¹⁴⁰Ba的半衰期为 12.752 7 d,在萃取分离后的放置时间内(约 25 s)无法生成足够活度的¹⁴⁰La以验证萃取色层的分离效果,所以在萃取分离后,取 20 mL 水相溶液进行放射性测量,再向水相中加入一定量的放射性示踪剂和 20 mL 0.025 mol/L HNO₃ 与 0.01 mol/L NaNO₃ 的溶液。由此,得到各部分的化学回收率列于表 8。

表 8 推荐流程的化学回收率
Table 8 Chemical recovery rate
of Ba and La used in process

编号	萃取	萃取色层	流程化学 回收率 ¹⁾ /%
	Y(¹⁴⁰ Ba)/%	Y(¹⁴⁰ La)/%	
1	95.3	84.3	80
2	90.8	77.4	70 75 ²⁾

注:1) 流程化学回收率=萃取中¹⁴⁰Ba的化学回收率×萃取色层中¹⁴⁰La的化学回收率;

2) 平均值

用 HPGe γ 谱仪对萃取后的水相溶液、萃取色层住的解吸液和放射性示踪剂进行放射性测量,分别计算水相溶液与示踪剂、解吸液与示踪剂中目标核素活度的比值,就可以得到两次分离中目标核素的化学回收率。其中,全流程化学回收

率指的是对 La 的化学回收率,是由萃取中¹⁴⁰Ba的化学回收率和萃取色层中¹⁴⁰La的化学回收率相乘得到的。这是由于在热试验时,样品中的¹⁴⁴La是由¹⁴⁴Ba衰变而来的。

经实验验证,对 La 的化学回收率约为 75%。

4 结 论

(1) 本研究采用“两步延迟分离法”,有效地降低了其它 La 同位素的含量,提高了分离样品中¹⁴⁴La丰度。

(2) 详细研究 HDEHP-煤油体系萃取 La 的性能,并确定了快速分离 La 的条件。

(3) 给出的推荐流程可在 50 s 实现从裂变产物中快速分离¹⁴⁴La。

参考文献:

- [1] Amarel I, Bernas R, Foucher R, et al. Half life determination of some short-lived isotopes of Rb, Sr, Cs, Ba, La and identification of ^{93, 94, 95, 96}Rb as delayed neutron precursors by on-line mass-spectrometry[J]. Physics Letters B, 1967, 24(8): 402-404.
- [2] Ohyoshi A, Ohyoshi E, Tamai T, et al. Short-lived isotopes of lanthanum, cerium, and praseodymium in neutron irradiated uranium [J]. J Inorg Nucl Chem, 1972, 34(11): 3293-3302.
- [3] Aronsson P O, Skarnemark G, Kvåle E, et al. Decay characteristics of some neutron-rich lanthanide nuclides obtained by SISAK technique [J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1974, 10(9): 753-762.
- [4] Skarnemark G, Aronsson P O, Björnstad T, et al. Decay properties of ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶La[J]. J Inorg Nucl Chem, 1977, 39(9): 1487-1493.
- [5] Ikeda Y, Yamamoto H, Kawade K, et al. Decay study of ¹⁴⁴La [J]. Tokyo Sugaku Kaisya Zasshi, 1979, 47(47): 1389-1394.
- [6] 核素图表编制组. 核素常用数据表[M]. 北京:原子能出版社,1977.
- [7] Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, et al. Handbook of nuclear chemistry[M]. US: Springer, 2011.
- [8] 张丕禄. 裂变化学[M]. 北京:原子能出版社,1996.
- [9] 丁有钱,崔安智,杨志红,等. HDEHP 萃取法从裂变产物中分离¹⁴²La[J]. 核化学与放射化学,2003,25(4):219-222.
- [10] Healy T V. Rapid solvent extraction methods for fission product separation and analysis[J]. Radiochim Acta, 1963, 2(2): 52-57.