

三氧化铀中 Pu 和 Np 的 α 放射性比活度分析

孙媛媛, 张相鲁, 李春艳, 牟 凌, 杨 利

中核四 0 四有限公司, 甘肃 兰州 732850

摘要: 三氧化铀中 Pu 和 Np 的 α 放射性比活度是产品质量质控的重要参数。本研究基于 TEVA 树脂建立高铀样品中 Pu 和 Np 放射性比活度 α 谱仪准确测量的方法。该方法首先将铀氧化物粉末溶解到 2 mL 的 5 mol/L HNO₃ 中, 加入 0.1 mL 30% (质量分数) H₂O₂ 将 Pu 和 Np 调节为 +4 价; 随后用 TEVA 树脂吸附 Pu 和 Np, 并用 10 mL 5 mol/L HNO₃+0.1 mL 30% H₂O₂ 溶液洗涤树脂去除干扰元素 U, 最后用 10 mL 0.3 mol/L HNO₃+0.02 mol/L H₂C₂O₄ 溶液洗脱 Pu 和 Np。实验表明: 99% 以上的 U 穿透树脂而被去除, U 的去污因子 $> 3.2 \times 10^4$, Pu 和 Np 的回收率 $> 90%$, 适用于 0.1~0.5 g 三氧化铀中 Pu 和 Np 的放射性比活度测量。加标实验结果表明期望值与测量值吻合, 相对偏差在 -2%~5% 之间。空白流程的分析结果证明, 当三氧化铀样品取样量为 0.2 g 时, 本方法对 Pu 和 Np 的检出限为 2.7 Bq/g, 满足后处理工艺对铀氧化物粉末中 Pu 和 Np 放射性比活度的分析要求。

关键词: 三氧化铀; TEVA 树脂; Pu; Np

中图分类号: TL271.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)01-0052-06

doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2024078

Analysis of α Specific Activity of Plutonium and Neptunium Impurities in Uranium Trioxide

SUN Yuanyuan, ZHANG Xianglu, LI Chunyan, MU Ling, YANG Li

404 Company Limited, China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

Abstract: The α specific activity of plutonium(Pu) and neptunium(Np) in the uranium trioxide product is an important parameter for the quality control. In this study, a simple and reliable method based on TEVA resin was established for the determination of α specific activity of Pu and Np using α spectrometer measurement in the high-uranium content sample. In this method, the uranium oxide powder was first completely dissolved into 2 mL of 5 mol/L HNO₃ with heating at 90 °C, then 10 mL of 5 mol/L HNO₃ was added, followed by the addition of 0.1 mL of 30%(mass fraction) H₂O₂ to adjust the valence of Pu and Np to +4. Then the Pu and Np with the high-uranium extracted onto TEVA resin on the condition of 5 mol/L HNO₃+0.1 mL 30% H₂O₂ loading, while the most of interfering element U penetrated the resin, and the rest was removed using 10 mL of 5 mol/L HNO₃+0.1 mL 30% H₂O₂ elute. The losses of Pu and Np were between 1% and 6% in the loading and rinsing fraction. Finally, the Pu and Np were simultaneously eluted with 10 mL of 0.3 mol/L HNO₃+0.02 mol/L H₂C₂O₄ at a flow rate of 1 mL/min. The results show that more than 99% of U is removed through the resin separate ion: the decontamination factor of U is greater than 3.2×10^4 using the method. And the overall recoveries of Np and Pu are $> 90%$, illustrating that the

developed method is suitable for the α specific activity measurement of Pu and Np in 0.1-0.5 g of uranium trioxide sample. For the analysis of six spiked samples with known amounts of Pu and Np activities, the measured values are consistent with the expected ones, the relative deviations are between -2% and 5%, indicating the robust and reliable of the developed method. The analysis of the blank procedure shows that the measurement results of Pu and Np are between 0.8 Bq and 1.3 Bq, the detection limit is 2.7 Bq/g for the 0.2 g of uranium trioxide, which meets the requirements of the spent fuel reprocessing process for the determination of α specific activity of Pu and Np in uranium oxide powder. The method has been applied to the determination of Pu and Np impurities in post-treated uranium oxides.

Key words: uranium trioxide; TEVA resin; Pu; Np

三氧化铀(UO_3)是核燃料后处理的重要产品。为严格控制产品质量,标准EJ/T 1154—2002《后处理三氧化铀粉末技术条件》^[1]要求其产品中的杂质Pu和Np的 α 放射性比活度应小于250 Bq/g(以U计,下同)。已报道的高含量Pu测量方法有伽马能谱法(IDGS)^[2]、L边密度计^[3]、中子多重性测量法^[4]及超低水平Pu测量的加速器质谱法^[5]等。 α 谱仪具有定量分析简单、直观,仪器购置及维护成本低的优点,常用于 α 放射性核素如U同位素(^{232}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U)、 ^{237}Np 、Pu同位素(^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{242}Pu)活度的测量。然而, ^{234}U (4.60~4.78 MeV,分支比99.8%)与 ^{237}Np (4.64~4.87 MeV,分支比99.2%)、 ^{242}Pu (4.78~4.93 MeV,分支比99.9%)的 α 峰能量范围重叠,为准确测量铀氧化物粉末中杂质Pu和Np的活度,仍需采用放射化学方法从高铀基体中高效地分离纯化Pu和Np,并同时去除高含量U对测量的干扰。

目前,我国乏燃料后处理厂的分析实验室采用标准EJ/T 20224—2018《后处理三氧化铀粉末 α 放射性活度浓度(钚和镅)的测定 TTA萃取法》^[6]测定铀产品中Pu和Np的 α 放射性比活度。该方法将 UO_3 样品用硝酸完全溶解,经氨基磺酸亚铁将Pu和Np分别还原为Pu(III)及Np(IV),用TTA-二甲苯萃取提取Np(IV);再将水相中的Pu(III)用 NaNO_2 氧化为Pu(IV),用TTA-二甲苯萃取分离提取,合并有机萃取相;用8 mol/L HNO_3 将Np和Pu反萃入水相,测量其 α 放射性比活度。该方法需对样品进行反复调价,涉及多次萃取及反萃等繁琐的手动操作流程,不仅耗时长,且增加操作人员的受照剂量。随着特效树脂的使用,应浙聪^[7]用TEVA-UTEVA色层树脂分离大量铀中微量Np;文献[8-13]用TTA萃取与阴离子

交换树脂相结合的方法分离Np,但这些方法均未实现Pu和Np的同时分离及测量。

溶剂萃取法由于富集效率及去污因子有限,且会产生大量有机废液,手动操作过程复杂,难以实现自动化。固相萃取色谱技术可将目标元素进行高效富集纯化,具有树脂用量少、选择性和吸附性能高、抗干扰能力强、交换动力学快、产生废物少、易于实现自动化操作的优点。针对 UO_3 中杂质Pu和Np的分析需求,本工作基于TEVA树脂对四价Pu和Np高效的富集效率,以建立铀氧化物粉末中Pu和Np杂质的快速、高效的分离纯化方法,以实现铀氧化物粉末中Pu和Np的快速、自动化、标准化的分离纯化。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

八通道高分辨 α 能谱仪,美国堪培拉公司;XSR205电子天平,精度为0.01 mg,梅特勒-托利多公司;Isotope-N8全自动核素分离仪,北京莱伯泰科有限公司。

TEVA树脂(粒径0.074~0.149 mm),北京化工冶金研究院; HNO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2O_2 、HF,均为市售优级纯试剂。 U_3O_8 标准物质(GBW04201)、 PuO_2 标准物质(GBW04245)、 NpO_2 参考标准物质,由中核四0四有限公司生产及标定;Np、Pu混合标准溶液,由 PuO_2 标准物质和 NpO_2 参考标准物质配制,Np、Pu质量浓度分别为1.06、1.03 g/L。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 准确称取0.2 g铀氧化物粉末,用2 mL 5 mol/L HNO_3 在90 $^\circ\text{C}$ 下加热使其完全溶解。加入10 mL 5 mol/L HNO_3 溶液,加入0.1 mL 30%(质量分数,下同) H_2O_2 调节Pu和Np的化学价态,静置10 min使其充分反应;在120 $^\circ\text{C}$ 下加

热 10 min, 分解过量的 H_2O_2 , 冷却后待用。

1.2.2 Pu 和 Np 的分离纯化 将 2 mL TEVA 树脂柱安装到全自动核素分离仪上, 该仪器将自动按照以下流程完成树脂柱的活化、样品上柱、树脂淋洗及 Pu/Np 的洗脱。活化: 20 mL 5 mol/L HNO_3 溶液在 1.0 mL/min 流速下通过树脂柱; 样品上柱: 将 1.2.1 节制备的样品用采样针吸取, 并用注射泵控制流速在 1.0 mL/min 下通过树脂柱; 树脂淋洗: 用 2.5 mL 5 mol/L HNO_3 通过采样针喷淋洗涤样品管, 然后将该洗涤液在 1.0 mL/min 下通过树脂柱, 重复 4 次该步骤, 实现样品的完全上样及洗涤树脂上残留的 U。Pu/Np 的洗脱: 用 10 mL 0.3 mol/L HNO_3 +0.02 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 1.0 mL/min 流速下洗脱树脂上萃取的 Pu 和 Np。

1.3 α 谱仪测量

在含有 Pu 和 Np 的洗脱液中加入 50 μg 的 Ce 和 1 mL 15% (质量分数) 的 TiCl_3 溶液, 摇匀, 再加入 1 mL 的浓 HF, 充分摇匀后静置 30 min, 最后用 0.1 μm 微孔滤膜抽滤制备成 α 谱仪待测源。测量获得在 4.60~5.54 MeV 区域的 α 峰能量范围的计数, 计算 Np 和 Pu 的 α 活度。

2 结果与讨论

2.1 四价 Pu 和 Np 双氧水调节方法

TEVA 树脂的固定相萃取剂为季铵盐, 文献 [11-14] 研究表明, TEVA 树脂在高浓度 HNO_3 (≥ 3 mol/L HNO_3) 介质中对四价 Pu、Np 具有极高的容量因子 k' ($10^3 \sim 10^4$) 和较强的吸附能力, 已被用于 Pu 和 Np 的分离纯化。高浓度的 HNO_3 可氧化 +5 价 Np 至 +6 价, 在一定的酸度和温度条件下, H_2O_2 可将 Pu 和 Np 的价态调节为 +4 价 [15-16]。因此, 本工作研究使用 H_2O_2 对 Pu 和 Np 价态的调价条件。

为研究在高浓度 HNO_3 体系下、加入 H_2O_2 调价对 TEVA 树脂吸附 Pu 和 Np 的影响, 本工作准确称取 0.09 g U_3O_8 标准物质, 加入配制的 Pu/Np 标准溶液, 用 2 mL 5 mol/L HNO_3 溶液于 90 $^\circ\text{C}$ 下使其完全溶解, 并配制成 10 mL 5 mol/L HNO_3 上柱溶液, 对比加入 0.1 mL 30% H_2O_2 在 60~90 $^\circ\text{C}$ 下调价 10 min 及未调价的上柱流出液及淋洗液中 Pu、Np、U 的含量。实验结果表明: 仅使用 5 mol/L HNO_3 作为上柱体系及用 10 mL 5 mol/L HNO_3 洗涤树脂时, 46.2% 的 Np 和 52.6% 的 Pu 未

吸附到树脂上, 造成 Pu 和 Np 的丢失。当使用 5 mol/L HNO_3 -0.1 mL 30% H_2O_2 作为 TEVA 树脂柱的上柱及淋洗溶液, <1% 的 Np 和 <0.1% 的 Pu 未吸附到树脂上, 高于 99% 的 U 穿透树脂被淋洗下来, 说明在此条件下, Pu 和 Np 能够被 TEVA 树脂柱高效吸附, 干扰核素 U 能被有效去除 (图 1)。

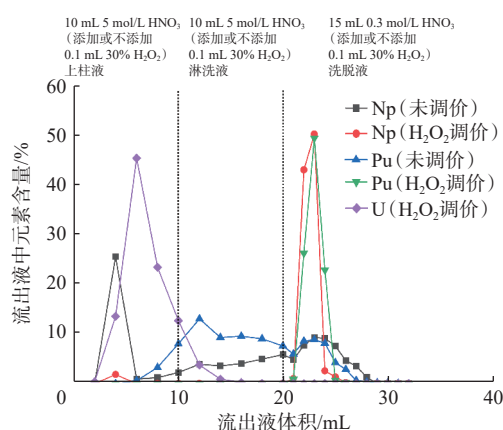


图 1 Pu、Np、U 在 TEVA 树脂上的洗脱曲线

Fig. 1 Elution curves of Pu, Np, U from TEVA

为验证 H_2O_2 调节后的 Pu 和 Np 的价态, 在 5 mL 5 mol/L HNO_3 溶液中加入约 9.83 mg 的 Pu 和 9.76 mg 的 Np, 加入 0.1 mL 30% H_2O_2 调节 Pu 和 Np 的化学价态, 静置 10 min 使其充分反应; 在 60 $^\circ\text{C}$ 下加热 10 min, 冷却后用控制电位库仑法测定 Np 的价态 [17], 用近红外光谱法测定 Pu 的价态, 结果表明 9.70 mg 的 Np (99.4%) 和 9.79 mg 的 Pu (99.6%) 以 +4 价的价态存在, 说明在 5 mol/L HNO_3 介质下, 加入 0.1 mL 30% H_2O_2 在 60 $^\circ\text{C}$ 下充分反应, 能将 99% 以上的 Pu 和 Np 调节为 +4 价。

为优化 H_2O_2 调节价态的合适浓度范围, 将 0.2 g UO_3 样品 (Pu 和 Np 比活度为 8.7×10^2 Bq/g) 溶解到 10 mL 5 mol/L HNO_3 溶液中, 分别加入 0.000、0.025、0.050、0.100、0.150 mL 的 H_2O_2 调节 Pu 和 Np 的价态, 用 TEVA 树脂分离纯化 Pu 和 Np, 测量获得的活度浓度结果列于表 1。由表 1 可知, 当未使用 H_2O_2 调节价态时, 约 52% 的 Pu 和 Np 丢失, 随着 H_2O_2 的加入量增加到 0.050 mL 时, 97.7% 的 Pu 和 Np 被收集测量。为保证 Pu 和 Np 价态调节的稳定性, 本工作选择加入 0.100 mL 的 H_2O_2 调节价态。

2.2 TEVA 树脂柱分离 Pu 和 Np 方法的建立

2.2.1 淋洗液酸度的选择 在高浓度 HNO_3 体系

表1 H₂O₂浓度对TEVA树脂富集Pu和Np回收率的影响

Table 1 Effect of hydrogen peroxide concentration on recovery of Pu and Np

H ₂ O ₂ 加入量/mL	c(H ₂ O ₂)/(mol·L ⁻¹)	钚和镎的比活度/(Bq·g ⁻¹)	回收率/%
0.000	0.000	(4.5±0.2)×10 ²	51.7
0.025	0.125	(8.1±0.4)×10 ²	93.1
0.050	0.250	(8.5±0.4)×10 ²	97.7
0.100	0.500	(8.8±0.4)×10 ²	101.1
0.150	0.750	(8.6±0.4)×10 ²	98.8

注: 将0.2 g UO₃样品(Pu和Np比活度为8.7×10² Bq/g)溶于10 mL 5 mol/L HNO₃溶液中, TEVA树脂用5 mol/L HNO₃预处理, 10 mL 0.3 mol/L HNO₃+0.02 mol/L H₂C₂O₄在1.0 mL/min流速下洗脱。

中, Np⁴⁺和 Pu⁴⁺能与 NO₃⁻形成配位阴离子 Np(NO₃)₆²⁻和 Pu(NO₃)₆²⁻而高效地被 TEVA 树脂保留吸附, 此外高浓度的 HNO₃ 可氧化+4 价 Np 至+6 价。为了研究 HNO₃ 浓度对 Np 和 Pu 价态调整及在 TEVA 树脂上的吸附效率的影响, 在 2~6 mol/L HNO₃ 介质中加入 Pu 和 Np 的标准溶液, 用 0.1 mL 30% H₂O₂ 调节 Pu 和 Np 的价态, 测量该样品通过 TEVA 树脂流出液中的 Pu 和 Np 的含量, 实验结果列于表 2。表 2 结果表明, 当使用 3~5 mol/L HNO₃+0.1 mL 30% H₂O₂ 作为上柱体系及淋洗溶液时, 淋洗液中 Pu 和 Np 的丢失率在 1%~6% 之间。

2.2.2 洗脱液的选择 在低浓度 HNO₃ 体系下,

表2 HNO₃浓度对TEVA树脂吸附Pu和Np丢失率的影响

Table 2 Effect of HNO₃ concentration on loss rate of Pu and Np from TEVA resin

淋洗液中c(HNO ₃)/(mol·L ⁻¹)	淋洗液中Pu		淋洗液中Np	
	m/mg	丢失率/%	m/mg	丢失率/%
2	1.65×10 ⁻¹	8.01	1.87×10 ⁻¹	8.82
3	2.64×10 ⁻²	1.28	1.14×10 ⁻¹	5.38
4	2.12×10 ⁻²	1.03	9.50×10 ⁻²	4.48
5	1.85×10 ⁻²	0.90	6.32×10 ⁻²	2.98
6	1.08×10 ⁻¹	5.24	1.36×10 ⁻¹	6.42

注: 10 mL HNO₃溶液中均加入2.06 mg Pu和2.12 mg Np, 用0.1 mL 30% H₂O₂调节Pu和Np的价态, 用相同浓度HNO₃预处理TEVA树脂, 10 mL 0.3 mol/L HNO₃+0.02 mol/L H₂C₂O₄为洗脱液, 流速为1.0 mL/min。

Pu⁴⁺和 Np⁴⁺在 TEVA 树脂上的吸附系数较低, F⁻、CO₃²⁻、C₂O₄²⁻对 Pu 和 Np 有较强的配位能力, 常被用于树脂上 Pu 和 Np 的洗脱。为研究 Pu 和 Np 的洗脱条件的影 响, 将 5 mol/L HNO₃-0.5 mol/L H₂O₂ 加入 Pu/Np 标准溶液, 分别用 10 mL 0.3 mol/L HNO₃、10 mL 0.3 mol/L HNO₃ + 0.025 mol/L HF、10 mL 0.3 mol/L HNO₃ + 0.02 mol/L H₂C₂O₄ 洗脱树脂上吸附的 Pu 和 Np, 结果列于表 3。由表 3 可知, 虽然 0.3 mol/L HNO₃ 结合低浓度的 F⁻或 C₂O₄²⁻ 均能高效地洗脱 Pu 和 Np(回收率 > 95%), 但是使用 F⁻洗脱后, 再生的 TEVA 树脂对 Pu 和 Np 的分离收率低于 80%, 因此本工作选用 0.3 mol/L HNO₃+ 0.02 mol/L H₂C₂O₄ 作为洗脱溶液。

表3 洗脱液组成对于Pu、Np洗脱效果的影响

Table 3 Effect of elution composition on recoveries of Pu and Np

洗脱液组成及酸度	Pu		Np	
	m/mg	回收率/%	m/mg	回收率/%
0.3 mol/L HNO ₃	1.91	92.7	1.98	93.4
0.3 mol/L HNO ₃ +0.025 mol/L HF	1.98	96.1	2.02	95.3
0.3 mol/L HNO ₃ +0.02 mol/L H ₂ C ₂ O ₄	2.03	98.5	2.05	96.7

2.2.3 TEVA树脂分离纯化Pu和Np的流出曲线 为验证本工作所建立的 H₂O₂ 调节 Pu 和 Np 的价态对 TEVA 树脂分离纯化 Pu、Np、U 的效率, Pu、Np、U 在上柱液、淋洗液、洗脱液各部分流出液中的含量示于图 1。图 1 结果表明: 用 10 mL 5 mol/L HNO₃+0.1 mL 30% H₂O₂ 调节 Pu 和 Np 的价态, 当通过 TEVA 树脂后, 98% 以上的 Pu 和 Np 被高效吸附到树脂上, 同时, 99% 以上的 U 穿透树

脂而被去除, U 的去污因子 > 3.2×10⁴。仅使用 6 mL 0.3 mol/L HNO₃+0.02 mol/L H₂C₂O₄ 洗脱液在 1 mL/min 流速洗脱条件下, 98.7% 的 Np 和 96.7% 的 Pu 能够被高效快速洗脱, 证明所建立的方法能够分离纯化高铀样品中的 Pu 和 Np。

2.3 残留U对Pu和Np分析的影响

α 谱仪测量时, ²³⁴U(4.60~4.78 MeV, 分支比 99.8%) 的 α 特征峰与 ²³⁷Np(4.64~4.87 MeV, 分支

比 99.2%)、 ^{242}Pu (4.78~4.93 MeV, 分支比 99.9%) 重叠, 且高含量的 U 影响极薄的 α 测量源 (α 射线射程较短, 产生的自吸收影响 α 核素的准确测量) 的制备, 因此, 为准确测量铀氧化物粉末产品中的 Pu 和 Np 杂质含量, 需在化学前处理中去除高含量的 U。

将含 ($2.13 \times 10^{-3} \sim 1.06$) mg U 的 UO_3 溶解到 10 mL 5 mol/L HNO_3 溶液中, 准确加入 (420.2 ± 20.8) Bq 含 Pu 和 Np 的标准溶液, 直接进行微沉淀制源 (该方法制源回收率为 95%~99%, $n \geq 25$) 并使用 α 谱仪测量 Pu 和 Np 的含量, 测量结果列于表 4。表 4 结果表明, 当测量源中 U 的含量低于 22 μg 时, Pu 和 Np 测量结果的相对偏差绝对值 $< 10\%$, 测量结果准确可靠。本流程对 U 的去污因子 $> 3.2 \times 10^4$, 理论上可分析最大质量为 0.6 g 的 UO_3 粉末样品。分别称取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 g UO_3 粉末样品 (Pu 和 Np 的比活度为 (190.0 ± 9.5) Bq/g), 按本工作所建立的方法分离纯化 Pu 和 Np, 结果列于表 5。由表 5 可知, 在 UO_3 取样量为 0.1~0.5 g 时, 测量值与参考值的相对偏差绝对值 $< 10\%$, 说明本流程能够高效地测量 0.1~0.5 g 铀氧化物中 Pu 和 Np 含量。当 UO_3 取样量达到 0.6 g 时, 残余铀的含量较高, 制备的 α 测量源厚度较大, 产生的自吸收不仅导致测量的 α 能谱峰峰型较差, 还使测量结果偏低。表 4 表明随着残余铀的含量越高, 钚和镅含量的测量值越低。

2.4 分析方法的验证

为验证所建立分析方法的准确性, 称量约 0.1 g UO_3 样品 (Pu 和 Np 的比活度约为 1 170 Bq/g), 加入 120 Bq 含 ^{239}Pu 和 ^{237}Np 的标准溶液, 按照本工

表 4 铀含量对样品中 Pu 和 Np 测量的影响

Table 4 Effect of uranium content on determination results of Pu and Np in sample

$m(\text{残余铀})/\text{mg}$	钚和镅的活度/Bq		相对偏差/%
	加入值	测量值	
1.06	420.2 ± 20.8	272.5 ± 18.5	-35.1
0.21		332.2 ± 17.6	-20.9
0.11		366.6 ± 18.3	-12.7
2.13×10^{-2}		389.2 ± 19.4	-7.3
1.06×10^{-2}		398.0 ± 18.0	-5.2
2.13×10^{-3}		421.4 ± 20.2	0.3

注: $n=2$ 。

表 5 不同取样质量 UO_3 样品中 Pu 和 Np 的比活度测量结果

Table 5 Results of Pu and Np activity concentration in different mass of uranium trioxide

UO_3 取样量/g	钚和镅的比活度/(Bq·g $^{-1}$)		相对偏差/%
	加入值	测量值	
0.1	190.0 ± 9.5	190.7 ± 9.6	0.2
0.2		178.5 ± 9.0	-5.9
0.3		189.3 ± 9.4	-0.2
0.4		182.6 ± 10.2	-3.7
0.5		195.4 ± 9.2	3.0
0.6		158.0 ± 13.5	-16.7

注: $n=2$ 。

作所建立的方法使用全自动核素分离仪分离及纯化样品中的 Pu 和 Np, 样品的总制备时间 (包括氧化铀的溶解、树脂柱的分离纯化、 α 源的制备) 只需 2.5 h, 分析结果列于表 6。所有样品的回收率为 96.2%~109.6%, 测量值与加入值之间的相对偏差绝对值小于 5%, 证明该方法能成功可靠地分析高铀样品中 Pu 和 Np 的活度。

表 6 加标样品中 Pu 和 Np 的分析结果

Table 6 Results of Pu and Np for spiked sample

编号	Pu 和 Np 的活度/Bq			回收率/%	相对偏差/%
	样品中	加入量	测量结果		
1	122.2	120	253.7	109.6	4.7
2	113.1	120	233.4	100.2	0.1
3	120.3	120	243.1	102.3	1.2
4	122.2	120	237.6	96.2	-1.9
5	112.3	120	228.4	96.7	-1.7
6	110.7	120	235.6	104.1	2.2

在样品制备过程中, 为监测实验流程的污染状况, 用 10 mL 5 mol/L HNO_3 按照本流程制备 α 谱仪测量源, 通过测量流程空白样品获取本方法的检出限。 ^{241}Am 标准源测得 α 谱仪的探测效率为 13.1%, 流程空白的回收率在 85%~90% 之间, 测量 30 min, 空白计数率为 7~10 min^{-1} , 获得空白测量值为 0.8~1.3 Bq, 标准偏差 σ 为 0.18 Bq, 按 3σ 计算检出限为 0.54 Bq。当制备的样品取样量为 0.2 g 时, 本方法的检出限为 2.7 Bq/g, 比标准 EJ/T 1154—2002《后处理三氧化铀粉末技术条件》^[1] 要求其产品中的 Pu 和 Np 杂质的 α 放射性比活度 250 Bq/g 约低 100 倍, 满足 UO_3 粉末中杂质 Pu 和

Np 的检测要求。

3 结论

本流程针对铀氧化物中 Pu 和 Np 杂质比活度的分析, 在 5 mol/L HNO₃ 介质中用 H₂O₂ 调节 Pu 和 Np 的价态, 用 TEVA 树脂分离纯化 Pu 和 Np。Pu 和 Np 的回收率 > 90%, U 的去污因子 > 10⁴, 可准确分析 0.1~0.5 g UO₃ 样品中 Pu 和 Np 的放射性活度。该方法已用于后处理铀氧化物中 Pu 和 Np 杂质的分析检测中, 为其产品的质控提供数据支持。

参考文献:

- [1] 中国核工业集团公司四〇四厂. 后处理三氧化铀粉末技术条件: EJ/T 1154—2002[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2002.
- [2] 王妍. 同位素稀释伽马能谱法测量 Pu 浓度研究[J]. *原子能科学技术*, 2023, 57(11): 2225-2232.
- [3] 康海英, 罗中艳, 郑维明, 等. L 边密度计稳定性监控及 U、Pu 测量[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54(5): 903-907.
- [4] 张浩然. 基于中子多重性的 MOX 燃料钷定量测量模拟研究[J]. *同位素*, 2024, 37(3): 294-301.
- [5] 龚杰, 何明, 赵庆章, 等. Pu 同位素的 AMS 测量方法研究进展[J]. *同位素*, 2021, 34(2): 181-188.
- [6] 后处理三氧化铀粉末 α 放射性活度浓度 (钷和镆) 的测定: TTA 萃取法: EJ/T 20224—2018[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2018.
- [7] 应浙聪. TEVA-UTEVA 色层分离大量铀中的微量镆[J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(4): 242-248.
- [8] 黄昆, 毛国淑, 丁有钱, 等. 大量铀中微量镆的快速自动化分离技术[J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(4): 249-255.
- [9] Ceballos M R, Estela J M, Cerdà V, et al. Flow-through magnetic-stirring assisted system for uranium(VI) extraction: first 3D printed device application[J]. *Talanta*, 2019, 202: 267-273.
- [10] Childs D A, Hill J G. The use of carbon dioxide as the reaction cell gas for the separation of uranium and plutonium in quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) for nuclear forensic samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 318(1): 139-148.
- [11] Horwitz E P, McAlister D R, Bond A H, et al. Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2005, 23(3): 319-344.
- [12] 罗茂益, 胡骥, 邢闪, 等. 水样中 Pu、Np、Am 和 Cm 的联合快速分析方法[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(5): 464-473.
- [13] Dai X, Kramer-Tremblay S. Five-column chromatography separation for simultaneous determination of hard-to-detect radionuclides in water and swipe samples[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(11): 5441-5447.
- [14] Qiao J, Hou X, Roos P, et al. Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25(11): 1769-1779.
- [15] B.A. 米哈依洛夫. 镆的分析化学[M]. 张心祥等译. 北京: 中国原子能出版社, 1978: 40-41.
- [16] 罗文宗, 张文青. 钷的分析化学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1991: 35.
- [17] 张清轩, 张家骏, 李兆义, 等. 控制电位库仑法测定镆的浓度和价态[J]. *原子能科学技术*, 1984, 18(2): 181-186.