

文章编号: 0253-9950(2001)01-0059-06

^{237}Np 与 ^{233}Pa 的分离和测定

郭一飞, 刘秀琴, 梁俊福, 焦荣洲

(清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要: 采用多孔高硅氧玻璃作吸附柱, 研究了在 8 mol/L HNO_3 介质中 ^{237}Np 与子体 ^{233}Pa 的分离和测定。研究表明, 用 H_2SO_4 解吸 ^{233}Pa , 能使 ^{237}Np 与 ^{233}Pa 定量分离。 ^{237}Np 和 ^{233}Pa 的放化回收率分别为 99% ~ 101% 和 99% ~ 103%, 方法的相对标准偏差分别为 2% 和 3%。

关键词: 多孔高硅氧玻璃; 分离; 测定; ^{237}Np ; ^{233}Pa

中图分类号: O614.823 **文献标识码:** A

^{231}Pa 是海洋地球化学和地质年代学研究中的重要核素, 但它的半衰期较长 (3.25×10^4 a), 且是一个核素, 测量它较为困难, 常用半衰期短 (27.0 d) 的 ^{233}Pa 作它的示踪剂。 ^{233}Pa 的制备有 2 种方法^[1~4]。一种是通过 ^{232}Th 中子照射, 经衰变后生成 ^{233}Pa ; 另一种是直接长寿命母体 ^{237}Np 中分离制得。

文献[4]报道, 在 8 mol/L HNO_3 介质中, 利用 TTA (2-噻吩甲基酰基三氟丙酮) 萃取 ^{233}Pa , 而不萃取 ^{237}Np 的性质, 可从长寿命母体 ^{237}Np ($T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ a) 中直接分离 ^{233}Pa 。但该方法在纯化 ^{233}Pa 过程中, 约有 50% 的 ^{233}Pa 损失。

多孔高硅氧玻璃类似于未经熔化的 Vycor 玻璃, 具有多孔隙、比表面积较大、耐辐照等特点, 在一定条件下对 ^{233}Pa 有很好的吸附性能, 而对 U, Th 等锕系元素及除 Zr, Nb 外的裂变产物基本不吸附^[3]。本文用多孔高硅氧玻璃研究从 ^{237}Np 的 HNO_3 溶液中定量分离和测定 ^{237}Np , ^{233}Pa 的条件。分离后的 ^{237}Np 溶液放置约一个月, ^{233}Pa 又能达到其母体平衡活度的一半, 因此可以不断从“母牛” ^{237}Np 中分离获得较高纯度的 ^{233}Pa 。

1 实验部分

1.1 主要试剂

含 ^{237}Np 的 2 ~ 10 mol/L HNO_3 溶液配制: 准确称量核纯的 NpO_2 固体, 置于烧杯中, 用适量 1:1 HNO_3 加热溶解 30 min 左右, 蒸至近干, 用 10 mol/L HNO_3 溶解残渣, 冷却后通过多孔

收稿日期: 2000-04-14; 修订日期: 2000-09-12

作者简介: 郭一飞 (1936—), 男, 上海人, 高级工程师, 分析化学专业

高硅氧玻璃柱, ^{233}Pa 被完全吸附^[31], 用 10 mL 10 mol/L HNO_3 洗涤玻璃柱, ^{237}Np 在流出液中, 用此溶液稀释配制 ^{237}Np 的 2 ~ 10 mol/L HNO_3 溶液。用液体闪烁液计数法测量 ^{237}Np 溶液的活度, 在 ^{237}Np 的谱图中未发现 ^{233}Pa 的谱, 另外用谱仪检查未发现其它核素的峰。含 ^{233}Pa 的 3 种溶液配制: a) 用 150 mL 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 解吸吸附在玻璃柱上的 ^{233}Pa ^[31], 并用此溶液稀释配制 ^{233}Pa 的 0.1 ~ 0.4 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液; b) 将含 ^{233}Pa 的 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 调节成 10 mol/L HNO_3 溶液, 用蒸馏回流法^[51] 除去溶液中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 得到 ^{233}Pa 的 10 mol/L HNO_3 溶液, 用此溶液稀释配制含 ^{233}Pa 的 2 ~ 8 mol/L HNO_3 溶液; c) 将含 ^{233}Pa 的 10 mol/L HNO_3 溶液, 蒸至近干, 加入少许 18 mol/L H_2SO_4 , 加热至冒白烟, 除去 HNO_3 后, 用 18 mol/L H_2SO_4 溶解残渣, 冷却后用此溶液稀释配制含 ^{233}Pa 的 2 ~ 9 mol/L H_2SO_4 溶液。用液闪法测量 ^{233}Pa 的活度, 另用谱仪检查上述溶液, 未发现 ^{237}Np 的存在。多孔高硅氧玻璃: 上海硅酸盐研究所产品, 经粉碎过筛, 取 0.18 ~ 0.25 mm 的颗粒。闪烁液按文献[6]方法配制。

1.2 主要仪器与装置

Tri-Carb 2200CA 型液体闪烁分析仪, 美国 Packard 公司产品; NaI 阱型探测器, 英国 EKCO ELECTRONICS LTD 公司产品, 配 FH463A 型自动定标器, 用已知活度的 ^{233}Pa 溶液进行效率刻度, 得到 ^{233}Pa 的探测效率为 39.2%; HI-6 型多头磁力搅拌器, 江苏国华仪器厂产品; 玻璃吸附柱 A: 柱内径为 3 mm、充填 0.50 g 多孔高硅氧玻璃; 玻璃吸附柱 B: 柱内径为 3 mm、充填 0.30 g 多孔高硅氧玻璃。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附率的测定 在 5 mL 试管中加入 2 mL 含 ^{237}Np 的 HNO_3 溶液或 2 mL 含 ^{233}Pa 的 HNO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及 H_2SO_4 溶液。在磁力搅拌器上与 100 mg 多孔高硅氧玻璃吸附剂搅拌 3.5 h (实验结果表明, 搅拌 3.5 h 已达到平衡), 离心分相后取水相分析, 并与不加多孔高硅氧玻璃的同一水相比较。 ^{237}Np 或 ^{233}Pa 在多孔高硅氧玻璃上的吸附率按下式计算:

$$Y = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: Y 为 ^{237}Np 或 ^{233}Pa 在多孔高硅氧玻璃上的吸附率, %; A_0 为吸附前溶液中 ^{237}Np 或 ^{233}Pa 的放射性活度, Bq; A 为与吸附平衡后溶液中 ^{237}Np 或 ^{233}Pa 的放射性活度, Bq。

1.3.2 吸附柱分离 ^{237}Np 和 ^{233}Pa 湿法将多孔高硅氧玻璃装入柱 A 或柱 B 后, 以 0.3 mL/min 流速, 先用 5 mL 9 mol/L H_2SO_4 洗涤玻璃吸附柱, 并用去离子水淋洗至中性, 再用 10 mL 8 mol/L HNO_3 与玻璃柱平衡; 然后将含 ^{237}Np - ^{233}Pa 的 8 mol/L HNO_3 溶液, 以上述流速通过玻璃吸附柱, 用 8 mol/L HNO_3 洗涤至流出液中不含 ^{237}Np , 最后用 18、9 mol/L H_2SO_4 解吸 ^{233}Pa 。

1.4 ^{237}Np 与 ^{233}Pa 的测量

1.4.1 ^{237}Np 的测定 取 10 ~ 30 μL 含 ^{237}Np 的 HNO_3 流出液, 加到盛有 10 mL 闪烁液的闪烁瓶中, 混匀, 在液体闪烁分析仪上于 50 ~ 700 keV 窗宽下测量 ^{237}Np 的计数率 (min^{-1})。扣除空白值后, 根据探测效率 (100%) 及取样量, 计算 ^{237}Np 的放射性浓度 (^{237}Np 与 ^{233}Pa 分离后, 新的 ^{237}Np 又会生长出 ^{233}Pa , 但在 24 h 内生长出的 ^{233}Pa 对 ^{237}Np 的测量结果影响不大)。

1.4.2 ^{233}Pa 的测定 取 0.1 ~ 0.4 mL 含 ^{233}Pa 的 H_2SO_4 解吸液于聚乙烯测量管 (0.5 mL) 中, 在计数装置上于阈值 0.5 V、道宽 1.0 V 及负高压 1160 V 条件下测量 ^{233}Pa 的计数率

(min^{-1}), 扣除空白值后, 根据探测效率(39.2%)及取样量, 计算²³³Pa 的放射性浓度。

2 结果和讨论

2.1 HNO₃ 浓度对多孔高硅氧玻璃吸附²³⁷Np 和²³³Pa 的影响

不同 HNO₃ 浓度对²³⁷Np、²³³Pa 在多孔高硅氧玻璃上吸附率 γ 的影响结果列入表 1。从表 1 看出, 在 8~10 mol/L HNO₃ 溶液中, 多孔高硅氧玻璃对²³³Pa 吸附率可达 96%~97%, 而对²³⁷Np 不吸附。因此, 用该吸附剂可从²³⁷Np 中分离和纯化²³³Pa。

表 1 HNO₃ 浓度对²³⁷Np 和²³³Pa 在多孔高硅氧玻璃上吸附的影响

Table 1 Effect of HNO₃ concentration on adsorbed of ²³⁷Np and ²³³Pa in the Vycor glass column

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol L}^{-1})$	$\gamma/\%$	
	²³⁷ Np	²³³ Pa
2.0	17	82
4.0	1	90
6.0	1	93
8.0	0	97
10.0	0	96

2.2 H₂C₂O₄ 和 H₂SO₄ 浓度对²³³Pa 在多孔高硅氧玻璃上吸附的影响

不同浓度的 H₂C₂O₄、H₂SO₄ 溶液吸附²³³Pa 的结果列入表 2。由表 2 可知, 在 0.4~0.6 mol/L H₂C₂O₄ 或 9~18 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 多孔高硅氧玻璃不吸附²³³Pa。因此, 可用上述浓度范围内的 H₂C₂O₄ 或 H₂SO₄ 溶液从多孔高硅氧玻璃柱上定量解吸²³³Pa。

表 2 水相酸度对²³³Pa 在多孔高硅氧玻璃上吸附的影响

Table 2 Effect of acidity in aqueous phase on adsorbed of ²³³Pa in the Vycor glass column

$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/(\text{mol L}^{-1})$	$\gamma/\%$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol L}^{-1})$	$\gamma/\%$
0.1	40	2	36
0.2	9	6	30
0.4	0	9	0
0.6	0	18	0

2.3 ²³³Pa 与²³⁷Np 的分离

将 0.2 mL 8 mol/L HNO₃ 的²³⁷Np-²³³Pa 混合溶液通过玻璃吸附柱 A, ²³⁷Np 与²³³Pa 的分离结果示于图 1。由图 1 可见, 用 4 mL 8 mol/L HNO₃ 洗涤液能将²³⁷Np 从柱上淋洗完全, 再用 1 mL 18 mol/L H₂SO₄ 和 4 mL 9 mol/L H₂SO₄ 溶液能将²³³Pa 从柱上完全解吸下来。

实验发现, 先用 1 mL 18 mol/L H₂SO₄, 再用 4 mL 9 mol/L H₂SO₄ 淋洗, ²³³Pa 很容易从柱上被完全解吸; 而用 10 mL 0.4~0.6 mol/L H₂C₂O₄ 从玻璃柱上只能解吸 85% 的²³³Pa, 继续

用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 淋洗时,有较严重的拖尾现象。但用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 解吸的 ^{233}Pa 溶液,易于转型,在 8 mol/L HNO_3 溶液中用蒸馏回流法可完全除去 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,得到含 ^{233}Pa 的 8 mol/L HNO_3 溶液。

用液体闪烁计数法测得 ^{237}Np - ^{233}Pa 混合溶液的 α -谱图和分离后 ^{237}Np 溶液的谱图示于图 2。用 H_2SO_4 解吸 ^{233}Pa ,它的衰变曲线示于图 3。由图 2 可见,分离后的 ^{237}Np 谱图中未发现 ^{233}Pa 的谱。从图 3 中 ^{233}Pa 衰变曲线上得到 ^{233}Pa 的半衰期 ($T_{1/2} = 27.2\text{ d}$) 与文献[4]报道值相符。因此,采用多孔高硅氧玻璃吸附 ^{233}Pa ,实现了 ^{237}Np 与 ^{233}Pa 的定量分离,并可得到较高纯度的 ^{233}Pa 。

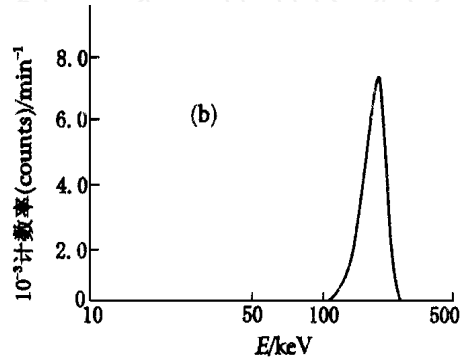
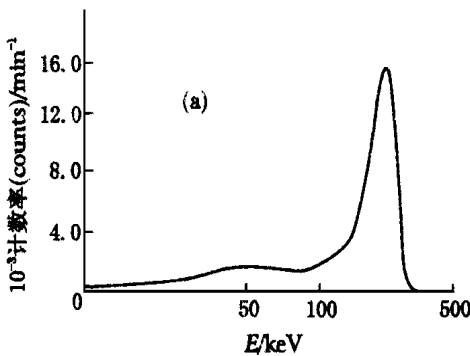


图 2 分离前 ^{237}Np - ^{233}Pa 的 α -谱图和分离后 ^{237}Np 的 α -谱图

Fig. 2 α -spectrum of ^{237}Np - ^{233}Pa before separation and α -spectrum of ^{237}Np after separation

(a) ——分离前 (before separation), (b) ——分离后 (after separation)

2.4 样品分析

将放置 1 a 以上的 ^{237}Np - ^{233}Pa 的平衡溶液 (1 # 样品) 通过玻璃吸附柱 B,并分别用液闪法测量 ^{237}Np 和用计数装置测量 ^{233}Pa 。得到 ^{237}Np 和 ^{233}Pa 的放射性浓度分别为 9.3×10^4 和 $9.1 \times 10^4\text{ kBq/L}$ 。再用电沉积制源-能谱法测量 ^{237}Np ,液体闪烁计数法测量 ^{233}Pa ,其放射性浓度分别为 9.2×10^4 , $9.1 \times 10^4\text{ kBq/L}$,结果符合良好。由此可知,放置 1 a 以上的 ^{237}Np - ^{233}Pa 平衡溶液, ^{237}Np 与 ^{233}Pa 的放射性浓度基本一致。

2.5 方法的放化回收率与精密度

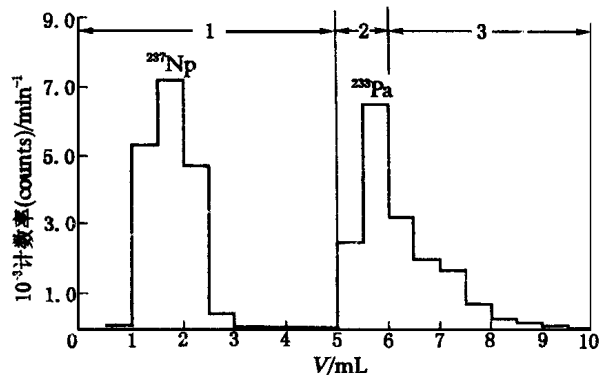


图 1 ^{237}Np 与 ^{233}Pa 在玻璃吸附柱上的淋洗曲线

Fig. 1 Elution curves of ^{237}Np

and ^{233}Pa from Vycor glass column

1 —— 8 mol/L HNO_3 , 2 —— $18\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,

3 —— $9\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

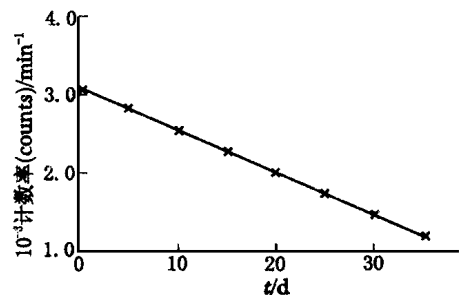


图 3 ^{233}Pa 的衰变曲线

Fig. 3 Decay curve of ^{233}Pa

用多孔高硅氧化玻璃柱对 1 # 样品进行方法精密度测定 ($n = 6$),并在测量过放射性活度的 2 # 样品中分别加入已知活度的²³⁷Np 和²³³Pa 示踪剂,进行放化回收率实验 ($n = 6$),将测得²³⁷Np 和²³³Pa 的活度扣除 2 # 样品中²³⁷Np 和²³³Pa 的活度,分别计算出它们的放化回收率,结果列入表 3。由表 3 可见,方法的放化回收率:²³⁷Np 为 99 % ~ 101 %, ²³³Pa 为 99 % ~ 103 %;方法的相对标准偏差:²³⁷Np 为 2 %, ²³³Pa 为 3 %;

表 3 方法的精密度与放化回收率实验

Table 3 Preciso of determination method and recovery test of added standard

样品(samples)	核素(nuclides)	ack/ (kBq L ⁻¹)	me/ (kBq L ⁻¹)	s/ (kBq L ⁻¹)	S _r / %	Y/ %
1 #	²³⁷ Np	-	9.3 ×10 ⁴	1.9 ×10 ³	2	-
	²³³ Pa	-	9.1 ×10 ⁴	2.4 ×10 ³	3	-
2 #	²³⁷ Np	1.37 ×10 ⁴	1.37 ×10 ⁴	1.0 ×10 ²	1	100 ±1
	²³³ Pa	1.83 ×10 ³	1.85 ×10 ³	3.2 ×10	2	101 ±2

3 结 论

含 8 mol/L HNO₃ 的²³⁷Np 溶液通过多孔高硅氧玻璃吸附柱,²³⁷Np 全部穿透于流出液中,其子体²³³Pa 被完全吸附。先用 18 mol/L H₂SO₄ 解吸²³³Pa,再用 9 mol/L H₂SO₄ 很容易将²³³Pa 从玻璃吸附柱上解吸完全。²³⁷Np 与²³³Pa 的分离效果很好,并获得较高纯度的²³³Pa。

放置 1 a 以上的²³⁷Np-²³³Pa 的平衡溶液,分离后用液体闪烁计数法和能谱法分别测定²³⁷Np 和²³³Pa 的放射性活度,测得结果基本一致。方法的相对标准偏差:²³⁷Np 为 2 %, ²³³Pa 为 3 %;放化回收率:²³⁷Np 为 99 % ~ 101 %, ²³³Pa 为 99 % ~ 103 %。

致谢:贾瑞和用电沉淀制源-能谱法测定了样品对照分析中的²³⁷Np,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 方克明,杨维凡,牟万统,等. 从辐照过的钷中分离镧的研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(3):176~182.
- [2] 包伯荣,王荫松,李燕飞,等. 镧在无机吸附剂上的吸附行为及它与铀、钷的分离[J]. 核技术,1985,8(1):49~50.
- [3] 朱永嗜,李总成,陶家洵,等. 多孔高硅氧玻璃对镧的吸附[J]. 核化学与放射化学,1980,2(3):160~167.
- [4] 郑爱榕,施文远,黄奕普. 从²³⁷Np 中分离高纯度的²³³Pa 的新方法[J]. 原子能科学技术,1990,24(3):69~72.
- [5] 郭一飞,梁俊福,惠宏彦,等. HNO₃ 氧化去除 Np-Pu 反萃液中 H₂C₂O₄ [J]. 原子能科学技术,2000,34(4):359~363.
- [6] 梁俊福,刘秀琴,郭一飞. 萃取液闪法测定高放废液及其处理工艺中的⁹⁰Sr [J]. 清华大学学报(自然科学版),1996,36(11):86~92.

SEPARATION AND DETERMINATION METHOD OF ^{237}Np AND ^{233}Pa

GUO Yi-fei , LIU Xiur-qin , LIANG Jurr-fu , JIAO Rong-zhou

(Institute of Nuclear Energy Technology , Tsinghua University P. O.Box 1021 , Beijing 102201 , China)

Abstract : The separation and determination method of ^{233}Pa and ^{237}Np is studied. ^{233}Pa is quantitatively adsorbed by Vycor glass column from 8 mol/L HNO_3 solution containing ^{237}Np - ^{233}Pa . Subsequently , ^{233}Pa is eluted from the Vycor glass column with concentrated H_2SO_4 solution and Np and Pa is completely separated. Then α -radioactivity of ^{237}Np and β -radioactivity of ^{233}Pa are measured with liquid scintillation counting method and β -energy spectrum method separately. The precision of the method is : 2 % for ^{237}Np , 3 % for ^{233}Pa , the recovery of added standard radioactive samples is : 99 % ~ 101 % for ^{237}Np , 99 % ~ 103 % for ^{233}Pa .

Key words : Vycor glass ; separation ; determination ; ^{237}Np ; ^{233}Pa

(上接第 58 页 ,continued from page 58)

Dioxouranium() Solvate (MeOH, EtOH, Py) Complexes[J]. Synth React Inorg Met-Org Chem, 1996, 26: 1 513.

[6] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄得如, 汪人庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 10.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIOXURANIUM COMPLEXES WITH SCHIFF BASE AND SOLVENTS

WANG Qiu-fen , ZHENG Geng-xiu , YANG Chun-xia , MU Zhong-gang

(Department of Applied Chemistry , Shandong Institute of Building Materials , Jinan 250022 , China)

Abstract : Four new complexes $\text{UO}_2(\text{Bsaladpp})\text{LNO}_3$ and $\text{UO}_2(\text{Vanadpp})\text{LNO}_3$ ($\text{BsaladppH} = 4$ - (5- 1 -bromosalicylideneimine)-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazoline-5-one , $\text{VanadppH} = 4$ - (o-vanilalimine)-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazoline-5-one.) have been synthesized and characterized by elemental analysis , IR , UV , DTA-TG and molar conductance. The possible structures of these complexes are proposed.

Key words : uranyl nitrate ; Schiff base ; coordination complexes