

氧化镧中放射性的去除*

I. 氧化镧中放射性杂质元素的测定

朱永贻 徐景明 张伟 庄永能
梁俊福 宋崇立 陈毅东 孟祖贵

(清华大学核能技术研究所)

为了除去以独居石为原料生产的氧化镧中的 α 放射性,首先必须对氧化镧中的放射性杂质元素进行鉴定。本文叙述了对氧化镧样品所作的 α 谱分析和 γ 谱分析的方法和结果。实验表明,在氧化镧中存在着三个天然放射系中的所有长寿命核素,其中 ^{227}Ac 的子体是最重要的。利用 γ 能谱法和萃取-液闪法测量了氧化镧中的 ^{227}Ac 的含量,两者的结果是一致的。

关键词 氧化镧, 独居石, α 谱分析, γ 谱分析, ^{227}Ac 。

一、引言

氧化镧是制造X光增感屏的重要原料,但对氧化镧的 α 比放射性有严格的要求,目前在世界上只有个别国家能生产出放射性合格的产品。我国以独居石为原料生产的氧化镧的 α 比放射性远远超过标准,因而严重影响了其使用和出口。为了解决这一问题,首先必须弄清楚氧化镧中的放射性的来源。

我国的独居石精矿一般含钍6%左右,含铀0.5%左右。精矿经碱分解后用盐酸优溶,可除去大部分铀、钍,但仍会有部分铀、钍及其子体进入氯化希土溶液,致使氯化希土产品的比放射性较高,一般约为 $n \times 10^5 \text{Bq/kg RECl}_3$ 。用这种氯化希土为原料,用萃取法将希土分组,再对轻希土组进行进一步分离,即可制得氧化镧^[1]。镧的天然放射性同位素 ^{138}La (丰度0.089%, $T_{1/2} = 1.2 \times 10^{11} \text{a}$)是一个 β 放射体,它对氧化镧产品的 α 比放射性的影响可以忽略。

在研究氧化镧中的放射性的去除时,需要考虑三个天然放射系中的所有较长寿命的核素。它们是:钍系中的 ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{228}Th ;铀系中的 ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po ;锕铀系中的 ^{235}U , ^{231}Pa , ^{227}Ac 。在上述核素中, ^{227}Ac 需给予特别的重视,这是由于镧同镧的原子结构相似,离子半径很接近^[2],故两者的化学行为相似,镧同镧的分离是很困难的。由独居石到氧化镧,其间虽然经历了很长的工艺过程,但估计 ^{227}Ac 很难被除去。虽然 ^{227}Ac 主要是一个软 β 放射体,但由它产生的一系列子体大都是短寿命的 α 体, ^{227}Ac 的半衰期又比较长($T_{1/2} = 21.77 \text{a}$),因此,它对氧化镧产品的比放的贡献不可忽视。国内有人在研究氯化希土除放时对氯化希土作了进一步的处理,以除去其中的铀、钍,处理后氯化希土的比放可降低

* 此项研究已于1985年7月由国家教委科技司主持通过鉴定。

1986年3月1日收到。

1—2个数量级,但样品放置一段时间(约160d)后,比放就成倍增长^[5]。这种“比放回升”现象的根本原因就是没有将²²⁷Ac除去。由于镧同镧的化学性质的相似性,在研究氧化镧的除放时,就更应重视²²⁷Ac的去除。

上面所述仅为一般性的推断,还需用实验来加以证实。为此,我们对以独居石为原料的 La_2O_3 样品作了 α 能谱分析和 γ 能谱分析,并用萃取-液闪法测定了²²⁷Ac的含量,几种方法所得结果是一致的。

二、实 验

1. 仪 器

4096道幅度分析器, FH421型单道分析器, FT603型井型 γ 闪烁探头; FH408型自动定标器, FJ-232型低本底 α 测量仪(以上均为国营262厂产品); 金硅面垒探测器(自制 α 探头); Ge-Li探测器-CAMAC 6260 多道系统(美国Ortec产品); pH5-2型酸度计(上海第二分析仪器厂产品)。

2. 试 剂

2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)(英国Koch-Light产品); 1×8磺化阳离子交换树脂(北京铀矿选冶研究所产品); 所用其他试剂均为分析纯。

3. α 放射源

²⁴¹Am, ²⁴²Cm, ²³⁹Pu薄膜标准源(中国原子能科学研究院产品); ²³³U薄膜源(中国原子能科学研究院提供核纯样品,自制 α 薄源); ²²⁶Ra实验室标准水溶液; ²³¹Pa(Pa_2O_5)(英国Radiochemical Center产品)。

4. 实验方法

(1) 氧化镧样品的 α 能谱分析

①**样品源制备** 在制备样品源时,需要把大量的镧同被测元素分开。2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)具有良好的萃取分离性能,我们根据文献[4]所列举的TTA萃取各种元素的条件,确定了样品源制备流程(见图1),成功地制成了样品源。

由于氧化镧原料中含有较大量钙,在萃取分离过程中,绝大部分钙会和镭留在一起,因此,为制得Ra组分源还要用离子交换法把钙除去。步骤是:萃余水相除镧后蒸干并用蒸馏水溶解,使溶液流经离子交换柱($\phi 0.8 \times 8\text{cm}$, 120目,1×8磺酸型阳离子交换树脂),流速0.2ml/min。镭和钙均被吸附。用40ml 2mol/l HCl淋洗钙,再用50ml 6mol/l HCl淋洗镭,淋洗液转变成 HNO_3 体系后制源。此分离条件系参考文献[5—7]所述的离子交换法分离镭同铈、钡的条件,并使用²²⁶Ra和⁴⁵Ca示踪法实验确定的。

②**标准源制备** 由于分析对象是三个天然放射系共有的复杂体系,为便于对样品的 α 谱图作出解释,制作了三个天然放射系的标准谱图。标准源的制备方法是:

从老钍中提取²²⁸Ra,再从²²⁶Ra中提取²²⁶Ac^[8],可制得钍系(²²⁶Th以后子体)标准薄源。以²³¹Pa的硝酸溶液可制得²³¹Pa薄源。

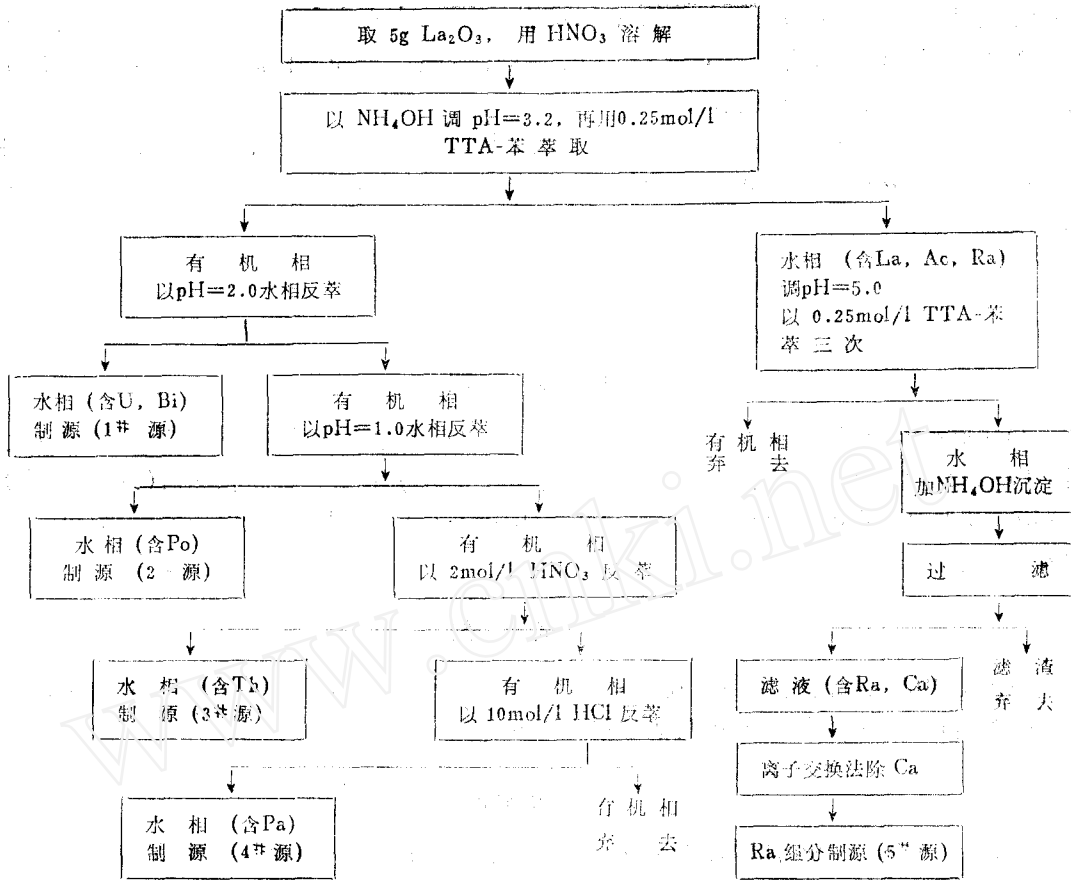


图1 样品源制备流程图

使 ^{231}Pa 的硝酸溶液 (8mol/l HNO_3) 流经高硅氧玻璃粉柱, ^{231}Pa 被吸附^[9], 以流出液制得钍铀系 (^{227}Ac 及其子体) 的标准薄源。

③ **α 能谱的测定** 在4096道脉冲幅度分析器上用金硅面垒探测器 (能量分辨率2—3%) 测定样品源和标准源的 α 谱图。

以 ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am 和 ^{242}Cm 标准源制作 α 能量响应曲线。

④ **氧化镧样品中各放射性组分的相对 α 放射性强度的测定** 经过上述过程, 可以定性确定氧化镧中存在的 α 放射性核素的种类, 但由于体系过于复杂, 各核素在制源过程中的收率难以实验确定, 因此, 还不能得出定量的结果。把所得的5个样品源分别在低本底 α 测量仪上进行总 α 计数测定, 可以大致地确定各组分的 α 强度的相对比例。

(2) **氧化镧样品的 γ 能谱分析** 许多核素在进行 α 蜕变的同时还伴有 γ 射线的发射, 通过探测所发射的 γ 光子可以推知这些 α 核素的种类和强度, 因此, 我们在使用放射分离- α 谱法进行 La_2O_3 样品中 α 核素的分析的同时, 还对 La_2O_3 样品作了 γ 谱分析。

γ 谱测量在Ge-Li探测器-CAMAC系统上进行。准确称量一定量 (400g) 氧化镧样品, 压成圆柱形后置于探测器上 (距离10cm) 进行测量, 测量活时间为4000s。4096道谱仪的能量复盖范围为60keV—2.1MeV, 能量分辨率为 $\pm 1\text{keV}$, 使用 ^{75}Se 和 ^{152}Eu 进行绝对效率定标, 并用 ^{138}La 的能量为1426keV的 γ 光电峰进行了镧的自吸收和非点源校正, 进而推得其他能量的

校正因子, 利用这些校正因子对测量数据进行了处理。

(3) **氧化镭样品中 ^{227}Ac 含量的萃取-液闪法分析** 氧化镭样品的 α 谱分析和 γ 谱分析都证实: ^{227}Ac 的子体是对氧化镭的 α 比放贡献最大的核素, 因此有必要对氧化镭中的 ^{227}Ac 的含量进行定量测定, 测量使用萃取-液闪法进行^[10]。

三、结果和讨论

1. 氧化镭样品的 α 谱分析结果

在1*源(U组分)的 α 谱图上可以清楚地看到 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 的峰。因为在这个反萃条件下可以部分地得到铋, 故似可看到 ^{211}Bi 和 ^{212}Bi 的峰。铅也应该进入此组分, 但因它的几种同位素都是 β 体, 故在 α 谱图上得不到反映。

U组分的总 α 计数所占相对比例很低, 只有2.7% (见表1)。

在2*源(Po组分)的 α 谱图上可见到 ^{210}Po 的峰, Po的其他几种同位素的寿命都很短, 在其母体不存在的情况下, 很快都死掉了, 故在 α 谱图上得不到反映。

在3*源(Th组分)的 α 谱图上可见到 ^{232}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 和 ^{227}Th 的峰, 并可见到 ^{227}Th 的一系列子体(^{223}Ra 、 ^{219}Rn 、 ^{215}Po 等)的峰。这一谱图(图2)与 ^{227}Ac 的子体的 α 谱图(图3)大体一致, 由此可以断定: Th组分中主要是 ^{227}Th 及其子体。同时, 由表1可知, 在所有五个组分中, Th组分的总 α 放射性所占的比例最大, 约为63.6%。如果考虑到在Ra组分中也包含 ^{227}Th 的子体(^{223}Ra), 则 ^{227}Ac 的子体的总 α 放射性所占的比例还要更大一些。由此可以得出结论: 氧化镭中的 α 放射性主要来自 ^{227}Ac 的子体。

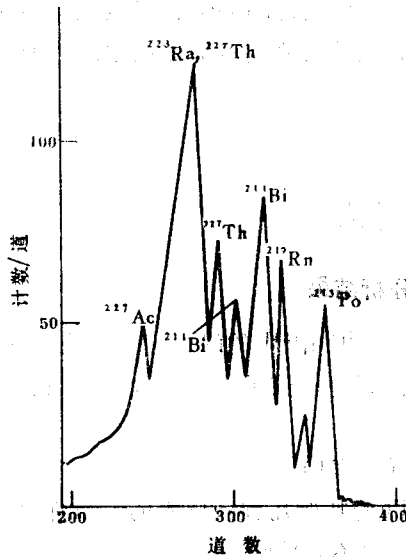
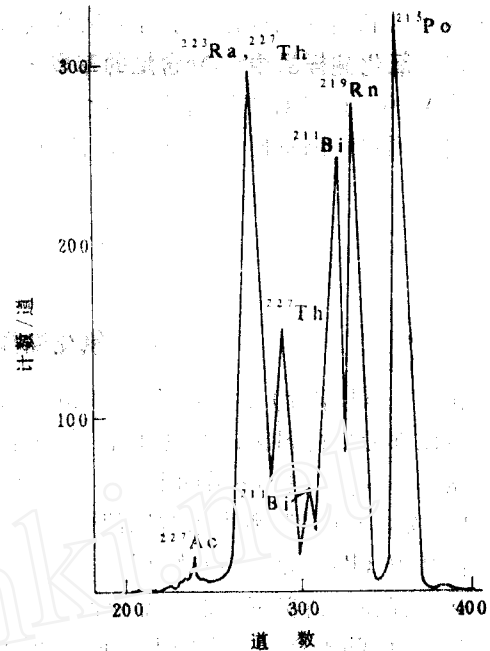
把4*源(Pa组分)的 α 谱图同 ^{231}Pa 的标准谱图相比较, 可以肯定 ^{231}Pa 的存在。Pa组分的总 α 计数相对占大约5.5%。

在5*源(Ra组分)的 α 谱图中可以发现 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{224}Ra 的峰。另外一些峰是 ^{219}Rn 、 ^{215}Po 、 ^{211}Bi (^{223}Ra 的子体)、 ^{220}Rn 、 ^{216}Po 、 ^{212}Bi (^{224}Ra 的子体)等核素的峰。Ra组分对样品的总 α 放射性的贡献也比较大, 约占25.7%。

表1 样品源总 α 计数测量结果

源号	主要核素	仪器本底, 计数/小时	α 计数, 计数/小时	α 计数相对百分数
1 #	^{238}U , ^{234}U , ^{235}U	6	1883	2.7%
2 #	^{210}Po	4	1828	2.6%
3 #	^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{215}Po	4	45143	63.4%
4 #	^{231}Pa	6	3884	5.5%
5 #	^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{219}Rn , ^{220}Rn	6	18250	25.7%

氧化镭样品的 α 谱分析结果表明: 在氧化镭中存在着三个天然放射系中的几乎所有长寿命核素, 其相对 α 放射性强度为: 铀系、钍系各占约10%, 镭系约占80%, 其中 ^{227}Ac 的子体是最重要的核素。

图2 Th组分(5#样)的 α 谱图图3 ^{227}Ac 子体(铀钍系)的标准 α 谱图

2. 氧化镧样品的 γ 谱分析结果

氧化镧样品的 γ 谱全分析得到了近70个峰的 γ 射线谱, 数据处理的部分结果见表2。

表2 氧化镧样品的 γ 谱

峰尖道数	能量, keV	半宽度, keV	核素	实际峰面积	误差, %	绝对计数	绝对衰变数
472.1	235.9	1.1	^{227}Th	38945	3.3	2.86×10^6	2.4×10^7
659.7	329.7	1.2	^{227}Th	6365	2.5	6.03×10^5	2.1×10^7
609.0	364.3	1.2	^{227}Th	2835	10	2.53×10^5	2.0×10^7
539.1	269.4	1.2	^{223}Ra	38865	1.1	3.14×10^6	2.2×10^7
889.9	444.8	1.4	^{223}Ra	2285	3.5	2.80×10^5	2.3×10^7
542.6	271.1	1.4	^{219}Rn	30328	1.3	2.45×10^6	2.2×10^7
803.7	401.7	1.3	^{219}Rn	13714	1.3	1.53×10^6	2.2×10^7
1822.4	911.0	1.9	^{228}Ac	6306	1.4	1.54×10^6	6.2×10^6
1937.9	938.9	1.7	^{228}Ac	3843	2.2	9.95×10^5	6.5×10^6
1021.4	510.5	1.5	^{208}Tl	3475	2.4	5.23×10^6	2.3×10^6
1166.3	583.0	1.5	^{208}Tl	10463	1.2	1.65×10^5	2.0×10^6
1721.1	860.4	1.8	^{208}Tl	1266	4.5	2.93×10^5	2.3×10^6
1218.5	609.1	1.6	^{214}Bi	6428	1.5	1.05×10^6	2.2×10^6
2240.6	1120.2	1.8	^{214}Bi	1317	4.3	3.87×10^5	2.3×10^6
3528.7	1764.3	2.4	^{214}Bi	973	5.8	3.92×10^5	2.3×10^6
590.7	295.2	1.2	^{214}Pb	5285	6.4	4.55×10^5	2.3×10^6

在氧化镧样品的 γ 谱中可以看到三个天然放射系的核素的主要 γ 能峰,其中比较高的峰主要是由镧系核素造成的。对全谱进行了处理,利用衰变关系推算出 α 核素的放射性的相对百分比为:镧系占74%,铀系7%,钍系占19%。这一结果与 α 谱分析结果大体一致。

由于氧化镧样品中 ^{227}Ac 和其子体 ^{227}Th 处于平衡态,利用 ^{227}Th 的 γ 能峰的测量结果可推算出氧化镧样品中的 ^{227}Ac 的含量为 $(1.4 \pm 0.2) \times 10^4 \text{Bg/kgLa}_2\text{O}_3$ 。

3. 氧化镧样品中 ^{227}Ac 含量的萃取-液闪法测量结果

使用萃取-液闪法测得氧化镧中 ^{227}Ac 的含量为 $(1.52 \pm 0.07) \times 10^4 \text{Bg/kgLa}_2\text{O}_3$ ^[10]。这一结果与 γ 谱测量结果是一致的,也在根据平衡推算的 ^{227}Ac 含量 $0.4 \sim 2.1 \times 10^4 \text{Bq/kgLa}_2\text{O}_3$ 的范围之内。

四、结 论

1.通过对氧化镧样品的 α 谱和 γ 谱分析,证实了在氧化镧中存在着三个天然放射系中的所有长寿命核素,其中, ^{227}Ac 的子体是最重要的,因此,氧化镧“除放”的最主要任务就是把这些核素除去。考虑到La,Ac分离的困难性,应把除镧作为最关键的问题来加以解决。

2.用两种方法测量了氧化镧中 ^{227}Ac 的含量,其结果达到了很好的一致。

3.以独居石为原料得到的粗制氧化镧,要达到增感屏用氧化镧的放射性标准,其 α 放射性的去污至少要达到两个量级以上,因此,在进行氧化镧“除放”时,除了要除去镧以外,实验中所看到的其他的放射性元素也应基本上除去。

4.我国各地的独居石矿的铀、钍含量不尽相同,再加上在氧化镧的生产过程中三个天然放射系的平衡关系已遭破坏,因此,不同的粗制氧化镧之间,或同一产品随存放时间的不同,三个放射系的 α 放射性相对含量会有所不同,但总的说来,这种变化不会是很大的。

参 考 文 献

- [1] 《稀土》编写组,稀土,冶金工业出版社,北京,1978.
- [2] Kolthoff, I.M., Treatise on Analytical Chemistry, Part 2, Vol.6, 1964.
- [3] 湖南稀土所,降低氯化稀土比放的初步探讨,湖南“降低氯化稀土比放学术讨论会”会议资料(1981).
- [4] Sekine, Tatsuya et al., Solvent Extraction Chemistry, Marcel Dekker INC., New York, 1977.
- [5] Diamond, R.M., J.Amer.Chem.Soc., .77, 2978(1955).
- [6] Edward, R.Tompkins, ibid, .70, 3520(1948).
- [7] Theodore, Vermulen et al., Ind.Eng.Chem., .44, 636(1952).
- [8] 徐景明等,核化学与放射化学,5(3),202(1983).
- [9] 朱永贻等,核化学与放射化学,3(3),160(1980).
- [10] 庄永能等,核化学与放射化学,8(1),20(1986).

THE REMOVAL OF RADIOACTIVITY FROM LANTHANUM OXIDE

I. DETERMINATION OF THE RADIOACTIVE IMPURITIES IN LANTHANUM OXIDE

ZHU YONGJUN XU JINGMING ZHANG WEI ZHUANG YONGNENG
LIANG JUNFU SONG CHONGLI CHEN YIDONG MENG ZUGUI

(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University)

ABSTRACT

The radioactive impurities in La_2O_3 must be determined in order to remove them. α -spectroscopy and γ -spectroscopy analysis of the lanthanum oxide samples have been carried out. The results of the experiments indicate that there are all long-live nuclides of the three natural radioactive series in La_2O_3 . The most important nuclides are the daughters of ^{227}Ac . The content of ^{227}Ac in La_2O_3 is measured by γ -spectroscopy analysis and extraction-liquid scintillation counting. The results obtained from these two methods are concordant.

Key words Lanthanum oxide, Monazite, α -spectroscopy analysis, γ -spectroscopy analysis, ^{227}Ac .
