

电沉积法制备镅、钷和镝的 源

贾瑞和, 刘秉仁, 梁俊福, 王建晨

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要:以 0.1 mol/L 硫酸铵为电沉积液, 在铂阳极与不锈钢阴极之间施加约 15 V 直流电压, 控制电流密度为 0.65 A/cm^2 , 沉积 40 min, 镅、钷和镝可以定量地沉积在阴极上, 其收率均 $\geq 98\%$ 。探讨了 18 种有代表性的共存物对电沉积率的影响, 结果表明, 多数阳离子(碱金属、碱土金属除外)影响电沉积率或分辨率; 少量 NO_3^- 、 Cl^- 、磷酸三丁酯(TBP)、三烷基氧磷(TRPO)、煤油或草酸不影响沉积结果。当电解池中 α 核素的量 $\geq 0.25 \text{ Bq}$ 、测量时间 $\geq 60 \text{ min}$ 时, 电沉积制源和 α 测量总的标准偏差可好于 $\pm 4.0\%$ 。所选定的电沉积条件和步骤既适用于水相, 也适用于有机相样品。

关键词:电沉积; α 放射源; ^{141}Am ; ^{239}Pu ; ^{237}Np

中图分类号: O 646.54; O 614.35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7512(2000) 03-0135-07

α 能谱法是一种分析、测定含 α 核素样品的有效方法, 具有灵敏度较高、设备简单和费用低等特点。高分辨率的 α 谱仪要求高质量的标准源和样品源, 电沉积制源方法能满足这一要求。电沉积制源的关键是 α 核素的电沉积率。为确保电沉积率, 需要选择合适的电沉积介质和操作条件。魏连生等^[1]曾用草酸-硝酸介质电沉积镅和钷。文献[2~4]报道了在硫酸铵介质中电沉积锶系元素的结果。文献[5]报道了在草酸铵-硫酸-盐酸介质中电沉积铀、钷、钷、镅、镅的条件和结果。J·LaRose 等^[6]报道了在草酸-硫酸钠-硫酸氢钠溶液中沉积钷、钷、镅、镅的方法。F·Zantuti 等^[7]在强碱性介质中沉积了铀和钷。文献[8, 9]报道了有机介质电沉积锶系元素的方法。T·F·Hamilton 等^[10]在沉积镅时, 向电沉积液中加入铂离子, 以提高电沉积率和分辨率。上述文献报道的方法各有优点, 但也都有不足之处。有的耗时太长; 有的沉积核素较少; 有的只适用于水相或有机相样品。本工作研究硫酸铵电沉积液组成、沉积条件和杂质等影响电沉积效率的各种因素, 旨在建立一个可以在较短时间内有效地沉积钷、镅、镅等元素的方法, 以便测定含 α 核素的各种水相或有机相样品, 如来自核设施的工艺样品、试验样品或废液等。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

α 谱仪: 由 8 个 PIPS 型 α 探测器组成的“ α 分析器”, 美国 Canberra 公司产品; 直流稳压电源: 额定最大输出电压 30 V, 最大输出电流 2.5 A; 电解池: 其筒状池体和池盖由聚四氟乙烯制

成, 容积为 20 mL, 阳极为环状铂丝(丝直径为 1 mm), 阴极为不锈钢片($\varnothing 7 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$), 阳极与阴极之间距离为 5 mm, 中间为一玻璃搅拌桨, 由一个微型直流电机驱动, 不锈钢池座上有一接线柱接阴极, 池座浸泡于冷却水中。标准 α 源由中国原子能科学研究院提供, 其活性面积为 300 mm^2 ; 其它试剂均为分析纯。

1.2 阴极源盘的处理

因为所用的不锈钢板表面光洁度很高, 所以源盘无须进行抛光处理, 只须洗去油污。其方法是: 先用棉纱擦拭, 然后用 10% NaOH 水溶液煮沸 1 h, 交替用丙酮、水和 8 mol/L HNO_3 漂洗两次, 最后将其保存于无离子水中。

1.3 实验方法

向电解池中加入一定量的镱-钷-镅混合溶液, ^{237}Np 、 ^{239}Pu 和 ^{241}Am 的活度分别为 80、770、220 Bq, 然后加入约 10 mL $\text{pH} = 2.5$ 的 0.1 mol/L 硫酸铵溶液作为电沉积液, 将阳极和搅拌器插入电解池, 旋紧池盖后接通电源, 控制电压约为 15 V, 保持电流密度约为 0.65 A/cm^2 , 搅拌速度约为 300 r/min, 电沉积 40 min 后, 用滴管向电解池中加入约 1 mL 3 mol/L NH_4OH 溶液。切断电源, 然后立即旋开池盖, 倒出电沉积残液, 用约 10 mL 0.3 mol/L NH_4OH 溶液洗涤电解池两次。将阴极(源片)取出并用少量 0.3 mol/L NH_4OH 溶液洗涤, 若样品中含有 TBP (磷酸三丁酯) 或 TRPO (三烷基氯膦), 源片需用少量丙酮洗涤。将源片放在电炉上灼烧 1 min, 冷至室温后用 α 分析器进行 α 测量。

2 结果与讨论

2.1 电沉积条件的选择

2.1.1 电沉积液的选择

电沉积法制源的电沉积液有两类, 即有机电沉积液和无机盐类电沉积液。有机电沉积液通常电阻较高, 需要加的电压也高, 且不易直接用于水溶液样品。在无机盐电解质溶液中, 以微酸性的铵盐溶液最为常见, 本工作采用 pH 为 2.5 的硫酸铵为电沉积液。1.3 方法中其它条件不变, 改变硫酸铵溶液的浓度 C , 观察其对电沉积率 Y 的影响, 结果列于表 1。由表 1 可知, 硫酸铵溶液浓度为 0.05~0.2 mol/L 时不影响电沉积率。如果电解质浓度太低, 其电阻率则较高, 需要加的电压也高, 应尽量避免; 若电解质浓度太高, 大量的硫酸盐必然对最后源片的清洗造成麻烦。因此本工作选用硫酸铵溶液浓度为 0.1 mol/L。电沉积液的 pH 对电沉积率 Y 的影响示于图 1。由图 1 可见, 电沉积液的 pH 为 1.8~5.0 时, 对镱的电沉积率没有影响; pH 为 1.8~3.5 时, 镅和钷的电沉积率也基本不变; 当 pH 高于 3.5 时, 镅和钷的电沉积率降低。过低的 pH 会增加电极的腐蚀, 使源片外观变差, 同时也使分辨率降低, 因此本研究选用电沉积液的 pH 为 2.5。

表 1 硫酸铵浓度对电沉积率的影响

$C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$Y(\text{Am}) / \%$	$Y(\text{Pu}) / \%$	$Y(\text{Np}) / \%$
0.05	96.9	102.0	101.0
0.075	101.0	101.0	99.5
0.10	98.0	98.5	101.0
0.15	100.0	98.0	96.9

2.1.2 电流密度的选择

电流密度 J 对电沉积率 Y 的影响示于图 2。由图 2 可知,当电流密度为 $0.25 \sim 0.8 \text{ A/cm}^2$ 时,镎的电沉积率不变;当电流密度为 $0.6 \sim 0.8 \text{ A/cm}^2$ 时,镅和钚的电沉积率几乎不受影响;当电流密度 $< 0.45 \text{ A/cm}^2$ 时,镅和钚的沉积率有所降低。本工作选择电流密度为 0.65 A/cm^2 。电流密度对镅沉积率的影响效果与文献[1]很相似,对钚的影响趋势与文献[2]相似,但范围不同,因为后者用的是有机电沉积液。

2.1.3 电沉积时间的选择

按 1.3 方法进行电沉积,改变电沉积时间 t ,观察 t 对沉积率 Y 的影响,结果示于图 3。由图 3 可见,当电沉积时间 $t \geq 30 \text{ min}$ 时,镅、钚和镎都能完全沉积在阴极。因此本工作选用的电沉积时间为 40 min 。

2.1.4 电沉积液体积的选择

改变电沉积液体积为 $7.5 \sim 14 \text{ mL}$,按 1.3 方法操作,结果镅、钚和镎的沉积率基本无变化,说明电沉积率不受电沉积液体积的影响。

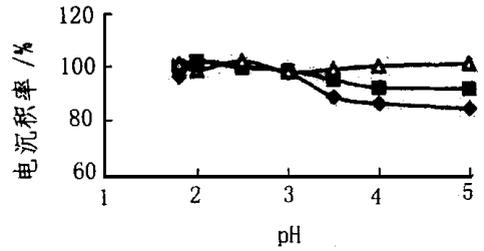


图 1 电沉积液 pH 对电沉积率的影响

◆ --- Am; ■ --- Pu; △ --- Np

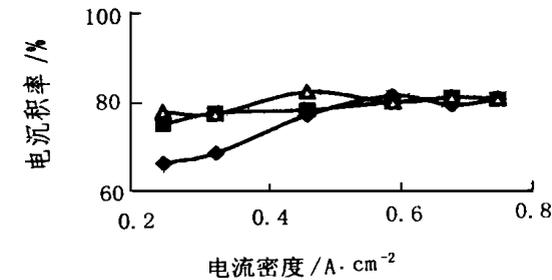


图 2 电流密度对电沉积率的影响

◆ --- Am; ■ --- Pu; △ --- Np

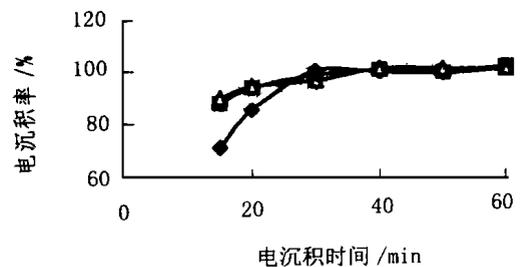


图 3 电沉积时间对电沉积率的影响

◆ --- Am; ■ --- Pu; △ --- Np

2.2 共存物对电沉积的影响

含有镅、钚和镎的样品多来自与热轴处理有关的工艺溶液或废液,在这样的溶液中,与这 3 个元素共存的有铀、钠、铝、不锈钢腐蚀产物(如铁、铬、镍)、裂片元素、 SO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 等无机物,往往还有磷酸三丁脂(TBP)、煤油、草酸、三烷基氧磷(TRPO)等有机物。当这些共存物的含量较高时,必然影响电沉积率,降低分辨率。为保证得到较好的 α 源和较高的电沉积率,通常要将共存物分离出去。本实验对可能存在于样品中的 18 种共存物对电沉积的影响进行了观察。

2.2.1 无机物的影响

向沉积液中加入不同量的各种干扰物溶液,按 1.3 方法操作,测量结果表明,有的离子影响电沉积率,有的降低分辨率,有的两者都影响。如果把任一核素沉积率变化 $> 5\%$ 或分辨率(即半峰宽 FWHM)变化 $> 2 \text{ keV}$ 视为干扰,则可由实验结果给出各种干扰物的最低限值。各无机离子单个存在时的干扰限列于表 2。表 2 中干扰限的量是指电解池中阳离子的质量和阴

离子在电解池中的摩尔浓度。其中 Cl^- 的“干扰限”是指,当超过这一值后,阴极有被腐蚀的迹象。当沉积液中存在多种干扰离子时,它们的干扰效应会叠加。

表 2 无机离子单个存在时的干扰限

离 子	干扰限/ μg	离 子	干扰限/ μg
Na^+	40 000	U^{6+}	20
Ca^{2+}	4 000	Al^{3+}	10
Mg^{2+}	2 000	Fe^{3+}	10
Pd^{2+}	2 000	Ce^{3+}	10
Mo^{6+}	50	Zr^{4+}	1
Cr^{3+}	20	NO_3^-	0.015 mol/L
Ni^{2+}	20	Cl^-	0.04 mol/L

2.2.2 有机物的影响

2.2.2.1 草酸的影响 向电沉积液中分别加入 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mL 0.5 mol/L 的草酸溶液,按 1.3 方法操作,其结果列于表 3。表 3 结果表明,加入少量草酸不影响电沉积率。

表 3 草酸加入量对电沉积率的影响

$V(0.5 \text{ mol/L 草酸})/\text{mL}$	$Y(\text{Am})/\%$	$Y(\text{Pu})/\%$	$Y(\text{Np})/\%$
0.00	100.0	100.0	100.0
0.05	100.4	99.5	98.6
0.10	101.6	102.0	99.3
0.20	100.0	101.0	97.7
0.30	98.0	98.0	99.1

2.2.2.2 TBP、TRPO 和煤油的影响 向电沉积液中加入不同量的 30%TBP-煤油或 30%TRPO-煤油溶液,按 1.3 方法操作,其对电沉积的影响列于表 4、5。由表 4 和表 5 可知,所加的 TBP 或 TRPO 溶液均不影响电沉积率;但是,随着加入量的增加,半峰宽变宽,即分辨率变差。

表 4 30%TBP-煤油溶液加入量对电沉积的影响

$V(30\% \text{ TBP-煤油})$ /mL	Am		Pu		Np	
	Y/%	FWHM/keV	Y/%	FWHM/keV	Y/%	FWHM/keV
0.00	100.0	19.3	100.0	20.2	100.0	28.9
0.05	98.6	19.2	97.4	23.2	99.1	30.6
0.10	101.4	23.2	98.5	25.6	97.7	37.1
0.15	100.0	22.3	98.3	25.2	96.5	35.3
0.20	100.9	23.8	100.4	26.2	98.9	36.4

表 5 30%TRPO-煤油溶液加入量对电沉积的影响

V(30%TRPO-煤油) /mL	Am		Pu		Np	
	Y/%	FWHM/keV	Y/%	FWHM/keV	Y/%	FWHM/keV
0.00	100.0	19.3	100.0	20.2	100.0	28.9
0.05	106.0	19.8	101.0	22.8	100.0	32.0
0.10	106.0	21.6	101.2	22.7	100.5	32.2
0.15	102.1	25.3	97.8	27.4	96.2	37.4
0.20	101.0	24.1	98.6	26.1	99.9	34.1

取一定量的含镅、钚和镎的 30%TBP-煤油或 30%TRPO-煤油溶液于电解池中,加 10 mL 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,按 1.3 操作步骤电沉积后进行 α 测量,改变电沉积时间或电流密度,实验结果表明其沉积率和分辨率与用水相标准的结果很相似。这说明采用所选定的条件可以直接测定有机相(TBP 或 TRPO)中的 α 核素。在测定有机相样品时,可将电压提高 1~2 V,以得到和测定水相样品时一样的电流。为了不使半峰宽太大,有机相样品取样量不应超过 0.2 mL。如果向沉积液中加入少量不含 TBP 或 TRPO 的煤油,然后按 1.3 方法操作,电沉积率和分辨率都不受影响。

2.3 沉积核素的牢固程度

用脱脂棉擦拭按 1.3 方法电沉积后的源盘,擦拭过的棉球上的放射性测不出;测量擦拭过的源盘,将所得结果与未擦拭的进行比较,发现两者没有差别。用无离子水浸泡电沉积后的源盘 1~7 min,测量浸泡过的源盘,将结果与未浸泡的进行比较,两者也没有差别。把一些按 1.3 方法电沉积后的源盘分别再次灼烧 2~8 min 后进行 α 测量,源盘的计数率没有明显变化,但是各种核素相应峰的分辨率随灼烧时间的延长而变差。

2.4 电沉积 析源的测定结果

对几种样品进行电沉积,得到了整洁的 α 源,其 α 谱的分辨率均优于仪器的出厂指标。当探测器与源盘之间的距离等于源盘直径时, ^{241}Am 的 5.486 MeV 峰分辨率为 15 keV; ^{239}Pu 的 5.156 MeV 峰分辨率为 20 keV; ^{237}Np 的 4.788 MeV 峰分辨率为 30 keV。

对同一个样品进行重复取样(6次)电沉积并进行 α 测量,当源盘中各种 α 核素的活度为 0.14 Bq 和 0.25 Bq、测量时间为 60 min 时,电沉积和 α 测量总的标准偏差分别为 $\pm 9.5\%$ 和 $\pm 4.0\%$;当源盘中各种 α 核素的活度 ≥ 100 Bq、测量时间为 15 min 时,电沉积和 α 测量总的标准偏差均好于 $\pm 2.5\%$ 。

对 3 个不同的样品溶液,按所选定的步骤电沉积制源后进行 α 测量。将其结果与萃取-液闪测量法相比较,结果列于表 6。由表 6 可知,两种方法结果之间的偏差 $< 3\%$ 。测定 3 号样品中的钚含量偏高,是因为样品中含有少量 ^{238}Pu 的缘故。按 α 谱的分析报告,样品中 ^{238}Pu 的比活度相当于 $^{(239+240)}\text{Pu}$ 比活度的 3%。

表 6 析能谱法与萃取-液闪法测定结果的比较

样 品	核 素	含量/kBq · L ⁻¹		相对偏差/%
		α能谱法	萃取-液闪法	
1	⁽²³⁹⁺²⁴⁰⁾ Pu	18.13	17.62	+2.8
2	²⁴¹ Am	902.8	900.1 ¹⁾	+0.3
3	⁽²³⁹⁺²⁴⁰⁾ Pu	40 100	42 100	-5.0
4	²⁴¹ Am	4 574	4 572	+0.05

注:1) 该数值来自多个实验室的平均值,可视为“真值”

3 结 论

用本实验 1.3 方法所选定的电沉积条件和步骤,可以定量地将镅、钷和镭沉积于阴极;水相样品(稀酸介质)和有机相(TBP 或 TRPO 的煤油溶液)样品都可沉积;所得沉积源的 α谱中,各个峰的分辨率较好;电沉积和 α测定结果与萃取-液闪法相符;若样品中无机干扰离子含量太高又不便分离,可采用稀释或重加法分析 α核素。

参考文献:

- [1] 魏连生,周志宏,樊芝草,等. 在草酸-硝酸体系中微量镅、钷的电沉积[J]. 原子能科学技术, 1976, (2): 160~164.
- [2] Singh NP, Zimmerman CJ, Lewis LL. Quantitative Determination of Environmental Levels of Uranium, Thorium and Plutonium in Bone by Solvent Extraction and Alpha Spectrometry[J]. Nuclear Instrument and Method in Physics Research, 1984, 223(6): 558~562.
- [3] Borkowski M, Al-dabagh PK, Smulek W. Determination of Plutonium Content in the Spent Nuclear Fuel [J]. Nukleonika, 1987, 32(1~3): 15~28.
- [4] Sekine K, Imai T, Kasai A. Liquid-liquid Extraction Separation and Sequential Determination of Plutonium and Americium in Environmental Samples by Alpha Spectrometry [J]. Talanta, 1987, 34(6): 567~570.
- [5] Liu Shu-tian, Ban Ying, Sumiya Shuichi, et al. Simultaneous Electrodeposition of Actinides [J]. Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry [Articles], 1988, 121(2): 167~174.
- [6] LaRose J, Matyjeke M, Ghods A, et al. Determination of Some Alpha Emitting Actinides in Sludge Originating From a Low Level Radioactivity Waste Incineration Facility[R]. IAEA-LA-019: 21~65.
- [7] Zantuti F, Al-medchem B, Silim VI, et al. Electrodeposition of Actinides Traces From Aqueous Alkaline Solutions and Tributyl Phosphate [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [Articles], 1991, 147(1): 51~58.
- [8] 严淑衡, 苏树新, 张淑兰. 分子电镀法定量沉积铀和钷[J]. 原子能科学技术, 1977, (3): 260~266.
- [9] Whitehead NE, Ditchburn RG, McCabe WJ, et al. Factors Affecting the Electrodeposition of ²²⁶Ra [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [Articles], 1992, 160(2): 477~485.
- [10] Hamilton TF. Radium Isotope Determination by Alpha-spectrometry After Electrodeposition From Solution With Added Platinum [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [Articles], 1994, 177(2): 365~371.

The Preparation of Alpha Sources for Plutonium, Neptunium and Americium by Electrodeposition

JIA Rui-he, LIU Bing-ren, LIANG Jun-fu, WANG Jian-chen

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China*)

Abstract: Using $0.1 \text{ mol/L} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as deposition solution, the voltage between platinum anode and stainless steel cathode is controlled at about 15 V , and the current density is 0.65 A/cm^2 . After electrolyzing for 40 minutes, plutonium, neptunium and americium can be deposited quantitatively on the cathode. The recovery of them is more than 98% . Influence of 18 coexisted materials are investigated, most cations influence the recovery and resolution except alkaline and alkaline-earth elements at the same time, some interference limits are given. Small amount of NO_3^- , Cl^- , TBP, TRPO, kerosene and oxalic acid don't influence the deposition. When the activity of alpha nuclide is more than 0.25 Bq and the measuring time is more than 60 minutes, the total uncertainty of deposition and measurement is better than $\pm 4.0\%$. The electrodeposition procedure is suitable for both aqueous and organic samples.

Key words: electrodeposition; alpha sources; ^{241}Am ; ^{239}Pu ; ^{237}Np