

# TBP-TEVA 萃取色层分离- $\alpha$ 能谱法测定 辐照镎靶溶解液中痕量 $^{236}\text{Pu}$ 的可行性

赵胜洋,常志远,应浙聪,苏玉兰

(中国原子能科学研究院,北京 102413)

**摘要:**  $^{236}\text{Pu}$ 的含量控制是钚热源的一项重要参数,通过  $\alpha$  能谱准确测量镎靶溶解液中痕量 $^{236}\text{Pu}$ ,建立镎靶辐照靶件溶解液中钚的分离方法。根据杂质组成特点采用 TBP-TEVA 萃取色层双柱分离,用氨基磺酸亚铁以及亚硝酸钠对钚进行调价,对靶件溶解液中的 Al、Fe、U、Th 和 Np 等进行分离,去污系数均大于  $10^4$ ,钚的回收率为 90.7%。研究大量 $^{238}\text{Pu}$ 对  $\alpha$  能谱测定 $^{236}\text{Pu}$ 的干扰,结果表明,大量 $^{238}\text{Pu}$ 会造成仪器本底升高, $^{238}\text{Pu}$ 能谱峰分辨率降低;在 7 500 Bq  $^{238}\text{Pu}$ 干扰下,测量 4.3 h 时, $^{236}\text{Pu}$ 的最小可检测活度为  $1.20 \times 10^{-2}$  Bq(当量质量为  $6.11 \times 10^{-16}$  g)。计算结果表明,镎靶溶解液样品中钚的同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu}) \geq 4.63 \times 10^{-8}$  时,取合适的样品量使得电沉积源中 $^{238}\text{Pu}$ 活度在 450~7 500 Bq 范围内,均可测量其中的痕量 $^{236}\text{Pu}$ ,同时可准确测定同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu})$ 。

**关键词:** 钚同位素;镎靶; $\alpha$  能谱;痕量分析

中图分类号:TL12;O657.62

文献标志码:A

文章编号:1000-7512(2019)01-0037-08

doi:10.7538/tws.2018.youxian.056

## The Feasibility of Determining Trace $^{236}\text{Pu}$ in the Solution of Neptunium Target by TBP-TEVA Column Extraction Separation-Alpha Spectrum

ZHAO Shengyang, CHANG Zhiyuan, YING Zhecong, SU Yulan

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The content of  $^{236}\text{Pu}$  in the  $^{238}\text{Pu}$  product is limited in the range of 2 ppm to protect the workers during the manufacture of the heat source. Therefore, the content must be reduced as much as possible in the production process, and the  $^{236}\text{Pu}$  content index must be strictly controlled. The control of plutonium content is an important parameter of plutonium heat source, studied the conditions for accurate measurement of trace  $^{236}\text{Pu}$  in irradiated Np target. A separation method for Pu in the solution of irradiated Np target was established. According to the composition of solution, TBP-TEVA double extraction chromatographic column separation was adopted. The plutonium valence was adjusted by FS sulfonic acid and sodium nitrite, and the impurities of Al, Fe, U, Th and Np in the plutonium were decontaminated, the decontamination coeffi-

收稿日期:2018-04-27;修回日期:2018-05-15

作者简介:赵胜洋(1988—),男,贵州思南人,助理研究员,分析化学专业

网络出版时间:2018-07-27;网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2566.TL.20180726.0943.006.html>

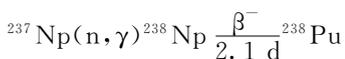
cient was greater than  $10^4$ , and the recovery of plutonium was 90.7%. In this paper, the interference of a large amount of  $^{238}\text{Pu}$  on  $^{236}\text{Pu}$  was studied, and the results showed that a large amount of  $^{238}\text{Pu}$  would cause increasing of the background, and coarsening of the resolution of  $^{238}\text{Pu}$  peak and increase the MDA. The MDA of  $^{236}\text{Pu}$  is  $1.20 \times 10^{-2}$  Bq and the isotope ratios of  $n(^{236}\text{Pu}/^{238}\text{Pu})$  is  $4.63 \times 10^{-8}$ , when the  $^{238}\text{Pu}$  is 7 500 Bq background interference and measure it for 4.3 h. When the isotope ratios of  $n(^{236}\text{Pu}/^{238}\text{Pu})$  is more than or equal  $4.63 \times 10^{-8}$  in the sample of irradiation Np target, meanwhile sampling the suitable amount can make the  $^{238}\text{Pu}$  activity in the electroplating source range from 450-7 500 Bq, then the trace  $^{236}\text{Pu}$  can be detected, and the ratios of  $n(^{236}\text{Pu}/^{238}\text{Pu})$  can be accurately measured. The determination of trace  $^{236}\text{Pu}$  in  $^{238}\text{Pu}$  heat resource is an important technical indicator in neptunium target irradiation process and product of heat source. In this study, the combined TBP-TEVA resin was used to separate and purify the plutonium from the irradiated neptunium target solution, and the alpha energy spectrum method was used to analyze it.

**Key words:** plutonium isotopes; neptunium target; alpha spectrum; trace analysis

$^{238}\text{Pu}$ 是极好的  $\alpha$  放射性同位素能源,可制造用于人造卫星和医疗心脏起搏器的同位素电池,其具有比功率高(约 0.5 W/g)、半衰期长(87.7 a)、 $\gamma$  辐射很弱、无须厚屏蔽层的优点。另外, $^{238}\text{Pu}$ 热源尺寸小、重量轻、性能稳定可靠、工作寿命长、环境耐受性好,能为宇航事业及各种特殊、恶劣环境条件下的自动观察站或信号站等提供能源<sup>[1]</sup>。随着航天技术的快速发展,人类对太空的探索也越来越频繁, $^{238}\text{Pu}$ 热源的需求也与日俱增。

生产 $^{238}\text{Pu}$ 的途径主要有两条:从乏燃料后处理中回收 $^{237}\text{Np}$ 再入反应堆辐照;直接堆内辐照 $^{241}\text{Am}$ 靶产生 $^{242}\text{Cm}$ ,衰变得到 $^{238}\text{Pu}$ 。 $^{237}\text{Np}$ 相对易得到,目前约 99% $^{238}\text{Pu}$ 产品通过 $^{237}\text{Np}$ 生产途径获得<sup>[2]</sup>。

$^{237}\text{Np}$ 生产 $^{238}\text{Pu}$ 的工艺流程包括铱靶的制备、铱靶辐照、Np-Pu 的分离和铱的沉淀及转化等。将分离纯化的 $^{237}\text{Np}$ 制成二氧化铱粉末,然后和铝粉混合制成靶件,放到反应堆中接受能量为 0.5~5 MeV 的中子照射,生成 $^{238}\text{Np}$ ,经  $\beta$  衰变得到 $^{238}\text{Pu}$ ,反应过程如下:



当中子能量大于 6.8 MeV 时会产生 $^{236}\text{Pu}$ , $^{236}\text{Pu}$ 的比活度及衰变热远高于 $^{238}\text{Pu}$ ,但衰变时产生强  $\gamma$  辐射的子体 $^{212}\text{Bi}$ 和 $^{208}\text{Tl}$ 。作为同位素热源的 $^{238}\text{Pu}$ ,既要保证较高的比功率密度,又

要在生产应用过程中轻屏蔽条件下不对人员及航天元器件等造成辐照损伤,通常要求 $^{238}\text{Pu}$ 的同位素含量大于 82%,而 $^{236}\text{Pu}$ 的含量控制在  $2 \times 10^{-6}$  以下,因此在生产过程中必须尽量降低其含量,严格控制 $^{236}\text{Pu}$ 含量指标。

考虑 $^{236}\text{Pu}$ 及 $^{238}\text{Pu}$ 均具有极强的  $\alpha$  比放(19 661 Bq/ng、633 Bq/ng),因此采用  $\alpha$  能谱法测定。根据放射性活度公式: $A = \lambda N$  可得出同位素比值公式: $N_6/N_8 = (P_6/P_8)(t_6/t_8)$ ,  $P$  为核素峰面积,  $N$  为原子个数,  $t$  为核素的半衰期;因此在用  $\alpha$  能谱测定铱同位素比值时,可不考虑回收率,仪器探测效率等,极为简便快捷。国外文献报导,用  $\alpha$  能谱法测定大量 $^{238}\text{Pu}$ 中  $1 \times 10^{-6}$  级别的 $^{236}\text{Pu}$ ,可获得较好结果<sup>[3-4]</sup>。

$\alpha$  粒子射程短,易自吸收,因此  $\alpha$  能谱对制源要求较高,一般采用电镀制源的方式,制得的源均匀薄层,严叔衡等<sup>[5-8]</sup>对铱的电沉积做了大量研究,均获得了较好结果。

辐照铱靶的溶解液中基体复杂,其中最主要的有大量的 Al(III)、Np(V),少量的 U(VI)、Th(IV)、Fe(III)以及其他裂片元素等,在制源前需分离去除杂质。在核化学领域,常用磷酸三丁酯(TBP)、三辛基氧化膦(TOPO)、三辛胺(TOA)、戊基膦酸二戊酯(UTEVA)、三烷基甲基氯化铵(TEVA)等萃取色层分离 Th、U、Np、和 Pu<sup>[9]</sup>。TBP 萃淋树脂是核工业最常用

的树脂,对 4、6 价锕系离子有强吸附效果; TEVA对 4 价离子有特效吸附,分离机理类似于强碱性的阴离子交换树脂,对 4 价锕系元素具有很高的分配比。

将 Np、Pu 氧化还原调价到 Pu(III)、Np(IV) 后可用 TBP 将其分离,并同时分离掉 Th、U; 将淋洗液的 Pu 氧化到 Pu(IV) 进一步过 TEVA 树脂,可分离掉 3 价裂片元素杂质以及 Al、Fe 等。一步法直接在 TBP 树脂上还原洗脱 Pu(III) 也可以实现 Pu 与其他杂质的分离,但后续操作较为繁琐,电镀体系较为复杂;而两步法在 TEVA 树脂柱上,可直接采用电镀液洗脱铀,实现与电沉积铀的无缝衔接。

本研究拟采用组合的 TBP 色层柱与 TEVA 色层柱的萃取色层柱两步分离法去除铀靶制备<sup>238</sup>Pu 溶解液中杂质,并采用  $\alpha$  能谱测量其中<sup>236</sup>Pu 含量。

## 1 实验材料

### 1.1 主要仪器与装置

AX205 型十万分之一精密分析天平:梅特勒公司;液体闪烁计数仪:Tricarb-2910TR,铂金埃尔默;ICP-MS:NexION 1000,铂金埃尔默; $\alpha$  能谱谱仪:Alpha Ensemble,ORTEC。

### 1.2 主要材料与试剂

<sup>237</sup>Np 标准溶液(GBW04328):1702(32) Bq/g,中国原子能科学研究院;铀标准溶液:1 500 Bq/mL,中国原子能科学研究院;铀标准溶液(GBW(E)080173)、钍标准溶液(GBW(E)080173):100 mg/L,核工业北京化工冶金研究院;硝酸:MOS 纯,北京兴青精细化学品科技有限公司;草酸、氨基磺酸:分析纯,北京化学试剂有限公司;还原铁粉:分析纯,中国医药公司北京采购供应站;铝标准溶液:100 mg/L,钢研纳克有限公司;铁标准溶液:1 000 mg/L,钢研纳克有限公司;电镀液:0.03 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-0.18 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.023 mol/L NaNO<sub>3</sub>,100 mL; TBP 萃淋树脂:75~100 目, $\omega=60\%$ , $d=0.59$  g/mL,核工业北京化工冶金研究院;TEVA 萃淋树脂柱:TrisKem International,柱长 160 mm,直径 8 mm。

亚硝酸钠溶液:称取 1.38 g 亚硝酸钠于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 水,转移至 10 mL 容

量瓶,定容;氨基磺酸亚铁溶液(FS):称取 3.0 g 氨基磺酸于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 0.1% 硝酸溶解后,倒入 0.7 g 还原铁粉,放置过夜,将不溶物过滤后,滤液定容至 25 mL 容量瓶。

实验中若无特别说明,使用的水均为 Milli-Q 纯水系统(密理博公司)生产的 18 M $\Omega$ ·cm 纯水。

## 2 实验方法

### 2.1 萃取色层柱及 Pu 的分离

#### 2.1.1 TBP

##### 1) 制备与预处理

将一定量的 TBP 萃淋树脂使用去离子水充分浸泡,采用湿法装柱,柱的上下两端用少量聚四氟乙烯丝填塞。用 20 mL 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液洗涤柱子,然后用去离子水将柱子洗至中性;再用 20 mL 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液洗涤柱子,用去离子水将柱子洗至中性;实验开始前,使用 10 mL 所需酸度的试剂过柱,使之预平衡备用。在对柱子进行洗涤及预处理过程中,流速控制为 0.8 mL/min。

##### 2) Pu 与 U、Th、Np 的分离条件

用移液器取一定量标准溶液(U、Th、Np、Pu)于一小塑料瓶中,调酸至 3 mol/L;加入 0.1 mL 0.5 mol/L FS 并搅拌,放置 10 min,将 Np 铀还原到 4 价;将调好的样品加到 TBP 色层柱上端,然后用 10 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS 淋洗,收集上柱流出液及淋洗液待测。淋洗完毕后,用 10 mL 0.02 mol/L HF-0.02 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗脱,收集洗脱液并待测。根据测定的数据结果绘制淋洗曲线。

#### 2.1.2 TEVA

##### 1) 规格与预处理

TEVA 柱长 160 mm,直径 8 mm,柱体积 1.8 mL。实验开始前,使用 5 mL 所需酸度的试剂过柱,使之预平衡备用。TEVA 萃取色层柱的自然流速约为 0.6 mL/min。

##### 2) Pu 与 Fe、Al 的分离条件

取一定量标准溶液(Fe、Al、Pu)于一小塑料瓶中,调节酸度为 3 mol/L,加入 1 mL FS 溶液还原铀到 3 价,10 min 后加入 0.2 mL 2 mol/L 亚硝酸钠将其氧化到 4 价,震荡摇匀,静置 15 min,然后上 TEVA 萃取色层柱,用 8 mL

3 mol/L硝酸淋洗,每1 mL淋洗收集一次于离心管中待测,然后再用8 mL 0.01 mol/L HF-0.01 mol/L HNO<sub>3</sub>或电镀液洗脱,每洗脱1 mL收集一次于离心管中待测。根据测量结果绘制淋洗曲线。

## 2.2 辐照铈靶溶解液中Pu的分离流程

采用组合的TBP色层柱与TEVA色层柱的萃取色层法进行辐照铈靶溶解液中Pu的分离,流程图示于图1,在TBP色层柱上分离掉U、Th、Np;在TEVA色层柱上分离掉Fe、Al。配好模拟样品(1 μg Pu, 10 μg Np, 40 μg Al, 0.1 μg U, 1 μg Fe, 0.1 μg Th, 总体积1 mL, 3 mol/L硝酸介质)。加入0.1 mL 0.5 mol/L FS搅拌,放置10 min,将铈稳定在Pu(III);将调好的料液加到TBP色层柱上端,用10 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS淋洗铈,用0.1 mL 2 mol/L NaNO<sub>2</sub>将流出液中Pu(III)调至Pu(IV),然后过TEVA萃取色层柱,用8 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>淋洗U;然后用8 mL电镀液解吸在TEVA树脂上的铈,收集流出液于准备好的电镀槽中,电镀1 h,红外灯下烘干电镀片,采用α能谱法进行测量。

## 2.3 Pu电沉积源的制备及测量

将8 mL电沉积液加入聚四氟乙烯电镀槽,移取20 μL Pu标准溶液到电镀槽中,摇晃

均匀,用1:6氨水调节体系pH为1.5~3(加入氨水约0.9 mL)。恒电流0.50 A,电沉积60 min后加入1 mL浓氨水,继续电沉积1 min关闭电源,停止电镀,取1 mL电沉积液用于液闪测定,将残余液倒入放射性废液桶。依次用水乙醇洗涤电镀片,然后置于红外灯下烘干待测。将电极电解槽等清洗干净,放入装有稀硝酸氢氟酸的烧杯中浸泡待下次用。将不锈钢镀片放入α能谱谱仪中,抽真空,测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TBP萃取色层柱分离条件

#### 3.1.1 U和Th的淋洗曲线

U(VI)和Th(IV)在TBP萃取色层柱上的淋洗曲线示于图2。从图2结果可以看出,选择3 mol/L HNO<sub>3</sub>作为铈铀分离的淋洗介质不会将U(VI)、Th(IV)洗脱。而用0.02 mol/L HF-0.02 mol/L HNO<sub>3</sub>能将U洗脱,Th有拖尾,并未洗完全,但对本研究的分离没影响。U和Th的上柱量为50 μg, U的回收率101%, Th的回收率为90%。在较宽的酸度范围内, TBP对U均有较强的吸附,选择3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS洗脱Pu是为了Pu加入TEVA树脂时免去调酸度的步骤,待分析样品铈靶溶解液的酸度也是3 mol/L。

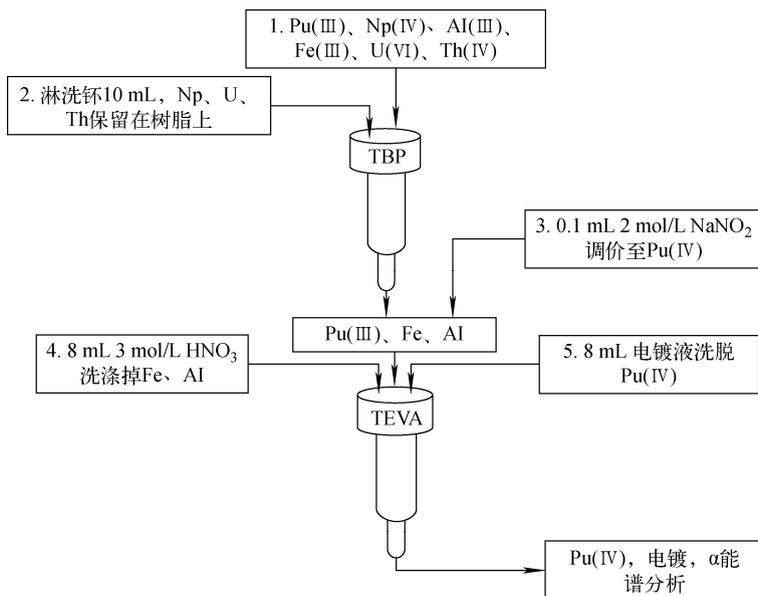


图1 辐照铈靶溶解液中铈的分离流程图

Fig. 1 The scheme used for the separation of Pu in matrix

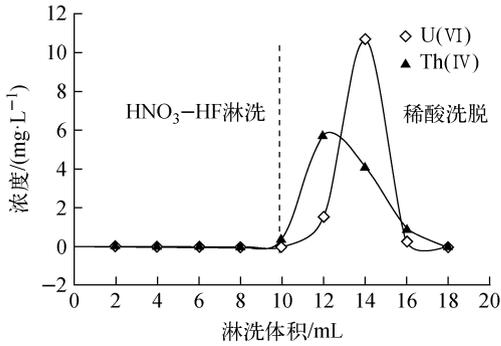


图 2 U(VI)和 Th(IV)在 TBP 萃取色层柱上的淋洗曲线

Fig. 2 Elution curves of U(VI) and Th(IV) on the TBP chromatographic extraction column

### 3.1.2 Np 的淋洗曲线

用氨基磺酸亚铁将 Np 调价后, 上 TBP 色层柱。Np(IV) 在 TBP 萃取色层柱上的淋洗曲线示于图 3。从图 3 结果可以看出, 在 TBP 色层柱中, 10 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS 不会将 Np(IV) 淋洗掉。而采用 10 mL 0.02 mol/L HF-0.02 mol/L HNO<sub>3</sub> 会将 Np(IV) 洗脱, 整个流程回收率为 94.6%; 采用 FS 对 Np 的还原效果较好。

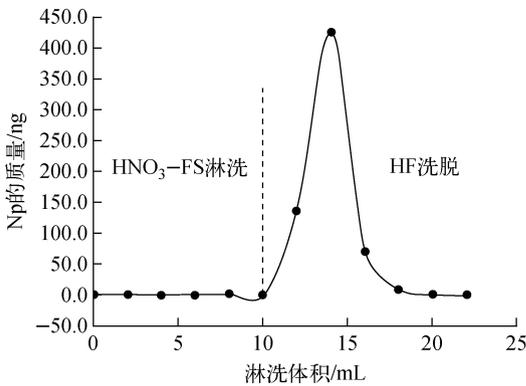


图 3 Np(IV)在 TBP 萃取色层柱上的淋洗曲线  
Fig. 3 Elution curves of Np(IV) on the TBP chromatographic extraction column

### 3.1.3 Pu 的淋洗曲线和回收率

取 0.5 mL Pu 溶液于透明塑料瓶, 加入 0.1 mL FS 还原到 Pu(III), 通过 TBP 萃取色层柱, 用 15 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS 淋洗, 收集淋洗液, 绘制淋洗曲线, 结果示于图 4。从图 4 结果可以看出, 10 mL 3 mol/L

HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS 可以完全洗脱 Pu, 回收率达 98%。实验中采用 10 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L FS 洗脱 Pu(III)。

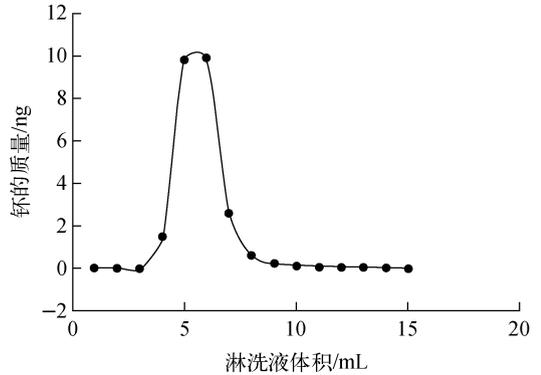


图 4 Pu(III)在 TBP 萃取色层柱上的淋洗曲线  
Fig. 4 Elution curves of Pu(III) on the TBP chromatographic extraction column

## 3.2 TEVA 萃取色层柱分离条件

### 3.2.1 Al 和 Fe 在 TEVA 柱上的淋洗曲线

TEVA 树脂对三价元素吸附很弱, 在 3 mol/L 硝酸条件下, 比对 U(VI) 的分配比还低。因此, 用 TEVA 树脂分离 Al、Fe 以及基体中的其他三价杂质。三价离子在 TEVA 上的淋洗曲线示于图 5, 3 mol/L 硝酸洗脱 8 mL 时足够将其洗掉。

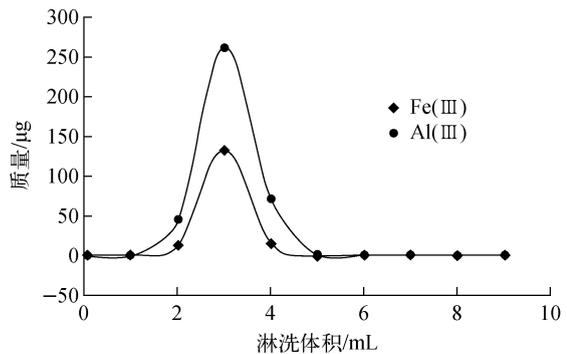


图 5 TEVA 萃取色层柱上 Al(III) 和 Fe(III) 的淋洗曲线

Fig. 5 Elution curves of Al(III) and Fe(III) on the TEVA chromatographic extraction column

### 3.2.2 Pu 的淋洗曲线和回收率

取 200 μL Pu 标准, 先用 FS 还原到 Pu(III), 再用亚硝酸钠氧化到 Pu(IV), 然后加入到 TEVA

萃取色层柱上端,先用 8 mL 3 mol/L 硝酸淋洗,然后用电镀液洗脱,收集流出液,绘制淋洗曲线,结果示于图 6。由图 6 结果可见,在硝酸淋洗阶段,Pu 不会被洗脱,用电镀液可以洗脱 Pu,5 mL 电镀液即可完全洗脱,回收率达 98%。实验中采用 8 mL 电镀液洗脱 Pu(IV)。

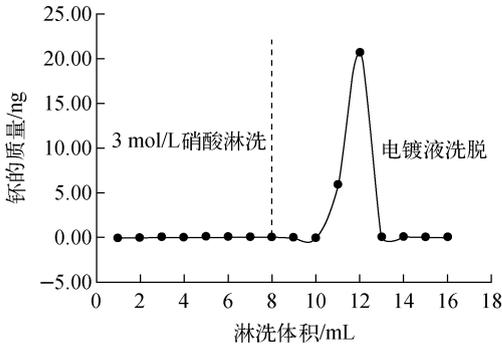


图 6 TEVA 萃取色层柱上 Pu(IV) 的淋洗曲线

Fig. 6 Elution curves of Pu(IV) on the TEVA chromatographic extraction column

### 3.3 TBP-TEVA 对杂质的去污系数及 Pu 的全流程回收率

按照表 1 所示的元素含量配置模拟样品,采用 2.1 节的分离流程开展分离实验,收集

TEVA Pu 电镀洗脱液,用 ICP-MS 测定其中各元素含量,结果列于表 1。建立的 TBP-TEVA 分离流程对 Pu 中 Al、Fe、U、Th、Np 的去污系数均大于  $10^4$ ,Pu 加入量为 16.2 ng,两步分离后含量 14.7 ng,Pu 的回收率为 90.7%。

表 1 TBP-TEVA 对杂质的去污系数

Table 1 The decontamination coefficient of impurities rate of plutonium on the TBP-TEVA

元素	加入量/ μg	两步分离后 含量/ng	去污系数
Al	100	0.862	$1.05 \times 10^5$
Fe	50	0.415	$1.09 \times 10^5$
U	50	0.720	$6.30 \times 10^4$
Th	50	1.15	$3.95 \times 10^4$
Np	37	0.268	$1.25 \times 10^5$

### 3.4 $^{238}\text{Pu}$ 对 $\alpha$ 能谱测定 $^{236}\text{Pu}$ 的影响

在  $\alpha$  能谱测量过程中,对  $^{236}\text{Pu}$  分析易产生干扰的主要因素有样品源的自吸收,以及  $^{238}\text{Pu}$  活度较大时的大量计数造成仪器本底噪声增加。通过电沉积不同活度的  $^{238}\text{Pu}$  研究  $^{236}\text{Pu}$  检测限的变化情况,结果列于表 2。

表 2  $^{238}\text{Pu}$  对  $\alpha$  能谱测定  $^{236}\text{Pu}$  检测限的影响

Table 2 The influence of  $^{238}\text{Pu}$  on the alpha spectrometer detection limit of  $^{236}\text{Pu}$

编号	$^{238}\text{Pu}$ 取样量/ Bq	测量 时间/s	$^{238}\text{Pu}$ 计数	$^{238}\text{Pu}$ FWHM/keV	$^{236}\text{Pu}$ 本底 计数	$L_D$ /Bq	$MDA$ /Bq	$^{236}\text{Pu}$ 检测限/g	$n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu})$
1	0	74 274	7	—	0	2.71	$1.63 \times 10^{-4}$	$8.27 \times 10^{-18}$	—
2	0.03	80 912	597	17.37	0	2.71	$1.50 \times 10^{-4}$	$7.62 \times 10^{-18}$	$1.48 \times 10^{-4}$
3	450	74 392	7 483 547	17.52	1	7.36	$4.36 \times 10^{-4}$	$2.22 \times 10^{-17}$	$3.20 \times 10^{-8}$
4	1 500	155 759	41 778 519	23.77	24	25.5	$7.38 \times 10^{-4}$	$3.75 \times 10^{-17}$	$1.98 \times 10^{-8}$
5	7 500	15 464	29 790 866	34.52	73	42.4	$1.20 \times 10^{-2}$	$6.11 \times 10^{-16}$	$4.63 \times 10^{-8}$

通常,在不会将本底作为有放射性样品探测和将有放射性的样品当做没放射性的样品测量的探测限置信水平均为 95% 时,可用公式(1)计算仪器的探测限  $L_D$ 。最小可探测活度  $MDA$  可用公式(2)计算<sup>[12]</sup>。

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{N_b} \quad (1)$$

式中: $N_b$  为本底计数。

$$MDA = \frac{L_D}{T p \epsilon} = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{N_b}}{T p \epsilon} \quad (2)$$

式中: $T$  为仪器测量活时间; $p$  为射线的发射分支比; $\epsilon$  为仪器测量效率。

当  $^{238}\text{Pu}$  含量增加时, $^{236}\text{Pu}$  的本底计数升高, $^{238}\text{Pu}$  的半峰宽度逐渐增大, $^{236}\text{Pu}$  的检测限升高。在样品中, $^{238}\text{Pu}$  为 1 500 Bq 的情况下,

可探测同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu}) \geq 1.98 \times 10^{-8}$  的  $^{236}\text{Pu}$ , 此时  $^{236}\text{Pu}$  的检测限低至  $3.75 \times 10^{-17}$  g (探测时间为 43 h)。

实验中发现, 加入  $450 \text{ Bq } ^{238}\text{Pu}$  ( $0.72 \text{ ng}$ ) 时, 其他区域的本底噪声均有明显提升, 低能区的本底明显高于高能区, 存在明显前拖尾峰, 但在  $^{236}\text{Pu}$  区域并未有明显高于本底的计数出现 (图 7)。因此, 在 Pu 样品中,  $^{238}\text{Pu}$  活度为  $450 \text{ Bq}$  时, 其对  $^{236}\text{Pu}$  的谱峰干扰很小。按照公式(2)计算得到  $^{236}\text{Pu}$  的 MDA 为  $4.36 \times 10^{-4} \text{ Bq}$ , 当量质量为  $2.22 \times 10^{-17} \text{ g}$ 。此时的同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu})$  为  $3.20 \times 10^{-8}$ 。

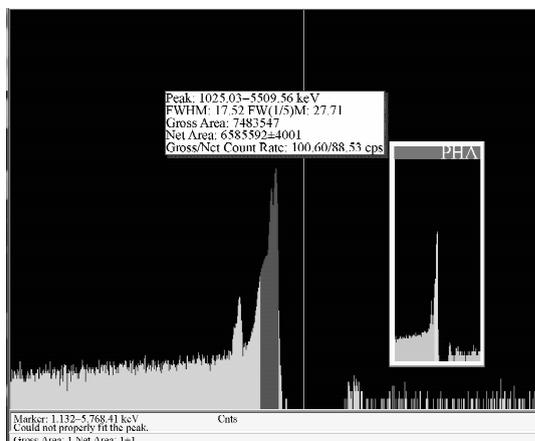


图 7 450 Bq  $^{238}\text{Pu}$  对  $\alpha$  能谱测定  $^{236}\text{Pu}$  检测限的影响

Fig. 7 The influence of 450 Bq  $^{238}\text{Pu}$  on the alpha spectrometer detection limit of  $^{236}\text{Pu}$

当增加  $^{238}\text{Pu}$  电沉积的量到  $7500 \text{ Bq}$  ( $12 \text{ ng}$ ) 时,  $^{238}\text{Pu}$  的大量计数增加了本底噪声水平 (图 8),  $^{238}\text{Pu}$  谱峰的半峰宽也随着增加, 从  $17.52 \text{ keV}$  增加到  $34.57 \text{ keV}$ , 分辨率下降。测量  $4.3 \text{ h}$  时,  $^{236}\text{Pu}$  的检测限升高至  $6.11 \times 10^{-16} \text{ g}$ 。此时的同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu})$  为  $4.63 \times 10^{-8}$ 。

## 4 结论

研究了辐照铀靶溶解液中 Pu 的分离方法。采用 TBP-TEVA 双柱分离 Pu 中 Al、Fe、U、Th 和 Np, 去污系数均大于  $10^4$ , Pu 的回收率为  $90.7\%$ 。研究了大量  $^{238}\text{Pu}$  对  $\alpha$  能谱测定  $^{236}\text{Pu}$  的影响, 结果表明, 大量  $^{238}\text{Pu}$  会造成仪器本底升高、 $^{238}\text{Pu}$  的能谱峰分辨率降低; 建立了

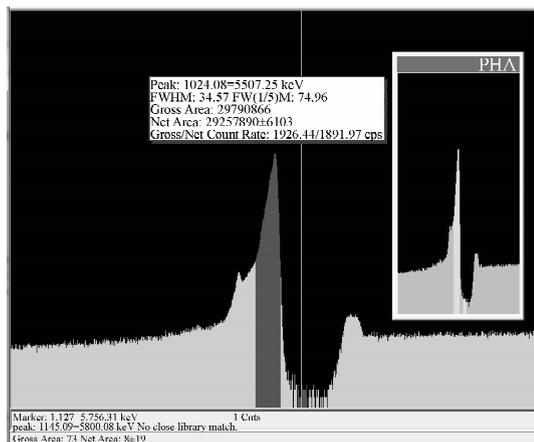


图 8 7500 Bq  $^{238}\text{Pu}$  对  $\alpha$  能谱测定  $^{236}\text{Pu}$  检测限的影响

Fig. 8 The influence of 7500 Bq  $^{238}\text{Pu}$  on the alpha spectrometer detection limit of  $^{236}\text{Pu}$

铀靶溶解液中痕量  $^{236}\text{Pu}$  的分析方法, 铀靶溶解液样品中 Pu 的同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu}) \geq 4.63 \times 10^{-8}$  时, 取合适的样品量使得电沉积源中  $^{238}\text{Pu}$  活度在  $450 \sim 7500 \text{ Bq}$  范围内, 均可测量其中痕量  $^{236}\text{Pu}$ , 同时可准确测定同位素比值  $n(^{236}\text{Pu})/n(^{238}\text{Pu})$ , 满足 Pu 热源产品中  $^{236}\text{Pu}$  含量小于  $2 \times 10^{-6}$  的要求。

## 参考文献:

- [1] 肖伦. 放射性同位素技术[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2000: 187.
- [2] 陆治美. 放射性同位素提取及制源工艺[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2012: 203.
- [3] Tomlinson F K, Smith W H. Two methods of determining ppm quantities of plutonium-236 in plutonium-238[J]. Nuclear Technology, 1971, 12(3): 314-319.
- [4] Curtis M L. Determination of parts-per-million quantities of plutonium-236 in plutonium-238 by alpha pulse height analysis [J]. Anal Chem, 1968, 40: 1352-1354.
- [5] 严叔衡, 苏树新, 张淑兰. 分子电镀法定量沉积铀和钚[J]. 原子能科学技术, 1977(3): 260-266. Yan Shuheng, Su Shuxin, Zhang Shulan. The deposition of uranium and plutonium by molecular electrodeposition[J]. Atomic Energy Science and Technol, 1977(3): 260-266(in Chinese).
- [6] 贾瑞和, 刘秉仁, 梁俊福, 等. 电沉积法制备镅、钷和铈的  $\alpha$  源[J]. 同位素, 2000, 13(3): 135-141.

- Ja Ruihe, Liu Bingren, Liang Junfu, et al. The preparation of alpha sources for plutonium, neptunium and americium by electrodeposition[J]. *Journal of Isotopes*, 2000, 13(3): 135-141 (in Chinese).
- [7] Sekine K, 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.
- [8] 颜启民,刘寿荪. GB 11219—89. 土壤中铀的测定-萃取色层法[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- [9] Musramatsu Y, Uchida S, Tagami K, et al. Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using and extraction chromatography[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(5): 859-865.
- [10] Ketterer M E, Shaffer K M, Jones V J, et al. Rapid dating of recent sediments in loch less inductively coupled plasma mass spectrometric measurements of global fallout plutonium[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 322: 221-229.
- [11] Aggarwal S K, Alamelu D, Hotheaded P S. Determination of  $^{238}\text{Pu}$  in plutonium bearing fuels by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 273(3): 775-778.
- [12] 黄乃明. 低水平放射性测量中的探测限及其计算[J]. *辐射防护通讯*, 2004, 24(2): 25-32.
- Huang naiming. Concept and calculation of detection limit in low level radioactive sample measurement[J]. *Journal of Radiation Protection Bulletin*, 2004, 24(2): 25-32(in Chinese).