

工作簡报及經驗交流

用 γ 譜仪分析 U^{235} 的含量*

李 坤 王德民 許 璋 浦佩娟
(北京 大学)

利用 γ 譜仪进行 U^{235} 含量的分析, 前人曾作了一些工作, 如莫里森 (Morrison) 与科斯格罗符 (Cosgrove)^[1] 利用 U^{235} γ 能譜峯下的面积来测定其含量, 薩基什 (Sarkes)^[3] 与麦克金隆 (Mackinnon)^[2] 以及帕利 (Perry)^[3] 利用积分計数方法测定了 U^{235} 的含量, 本文将着重研究 Th^{234} 的干扰及实验方法。

U^{235} 有五种不同能量的 γ 射綫, 即^[4]: $\gamma_1 = 94$ 千电子伏; $\gamma_2 = 143$ 千电子伏; $\gamma_3 = 184$ 千电子伏; $\gamma_4 = 289$ 千电子伏及 $\gamma_5 = 386$ 千电子伏, 强度比为 $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 : \gamma_4 : \gamma_5 = 0.9 : 0.2 : 1.0 : 0.1 : 0.45$ 。在天然鈾中, U^{235} 的含量为 0.714%; U^{234} 的含量为 0.05481%; U^{238} 的含量为 99.28%。 U^{238} 經 α 蜕变后的子体 $Th^{234}(UX_1)$ 也有一能量为 93 千电子伏的 γ 射綫, 由于 γ_2 , γ_4 和 γ_5 的强度甚小, 在一般的 γ 譜仪上分辨不出它們的峯, 因此图 1 所示的实际上是 U^{235} 的 γ_1 和 Th^{234} 的 93 千电子伏二者迭加的一个峯, 以及 U^{235} 的 184 千电子伏的一个峯, 这样, U^{235} 的 94 千电子伏峯不能用来分析 U^{235} 的含量, 而 184 千电子伏的峯, 实际上是 U^{235} 的 184 千电子伏 γ 射綫与 Th^{234} 的 93 千电子伏 γ 射綫的尾巴的迭加。

至于鈾的三种同位素的其他能量的 γ 射綫(如 U^{234} 的 53 千电子伏 γ 射綫等)都远离 93—386 千电子伏的范围, 且强度极弱, 故可忽略它們的干扰。

我們的工作表明: 当 U^{235} 含量很低时(与天然鈾接近, 如 U^{235} 含量为 0.76%), 必須将待测样品和作为标准的天然样品中的 Th^{234} 除掉, 才能得到良好的結果, 图 2 即为除去 Th^{234} 后的天然鈾的 γ 能譜。

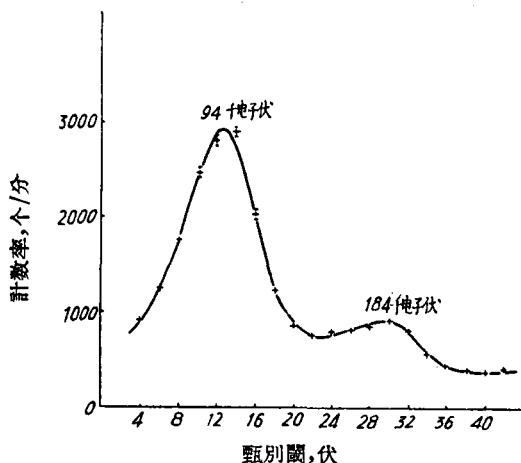


图 1 天然鈾的 γ 能譜

图 1—6 中未标誤差的点表示誤差大小在坐标点綫度內。

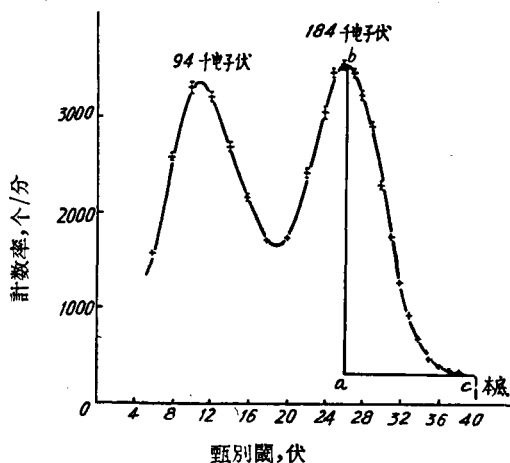


图 2 天然鈾除去 Th^{234} 后的 γ 能譜

b 为峯的頂点。

* 孙召华、孙益鳴同志参加了实验工作。

在这里, U^{235} 的 184 千电子伏能谱峰下的右半边面积 abc 几乎只与 U^{235} 射线强度成正比, 可以用作分析的依据。用比较面积的方法, 可以从已知含量的标准样品相对地测出待测样品的含量。对于低浓度的分析, 可取天然铀(含量为 0.714%) 作为标准样品; 对于高浓度的分析, 标准样品需用质谱计校准。

实 验

探测 U^{235} γ 能谱的是用直径与厚度均为 3 厘米的圆柱形 NaI(Tl) 晶体和 $\Phi 3V-29M$ 光电倍加管的 γ 能谱仪。此谱仪用来测量 Cs^{137} 的 γ 能谱时, 分辨率达 12—13%, 峰谷比达(8—9): 1。

1. 样品处理与源的制备

(1) 用离子交换法从样品中除去 Th^{234} : 将强酸性阳离子交换树脂(聚苯乙烯磺酸树脂, 上海葡萄糖厂出品, 筛孔为 100—200) 装入内径为 1.2 厘米, 长为 30 厘米的交换柱中, 树脂高 20 厘米。依次用 3N 氢氧化钠、蒸馏水和 6N 盐酸洗涤。最后用蒸馏水淋洗至中性, 此时树脂为 H^+ 型。

将标准与待测样品转化成硝酸铀酰溶液。取出 3—4 毫升(含铀约 2 克), 加至交换柱上。用蒸馏水淋洗, 以洗去未被吸附的铀酰溶液。然后用 0.6N 的盐酸溶液洗出铀酰离子, 流速约 1 毫升/分。这样, 将洗出的铀酰溶液收集在烧杯中, 加热稍蒸发, 然后通入氨气, 铀试样以重铀酸铵沉淀析出。将沉淀过滤, 转入瓷坩埚中, 最后在马弗炉(温度为 800—900°C) 中灼烧成 U_3O_8 。

(2) 将 U_3O_8 制备成可测量的放射源: 将所得的 U_3O_8 研细, 转移至有机盘(内径为 1.2 厘米, 底厚为 0.12 厘米)中, 称取所需的重量, 用玻璃棒压紧压平。盘上用薄纸密封, 以待测量。

2. 实验方法

如果谱仪的探头不放在铅室里, 则所得除去 Th^{234} 后的天然铀的 γ 能谱与本底如图 3 所示。反之, 若将探头放在壁厚为 3.5 厘米的铅室中, 用同法进行测量, 其结果如图 4 所示。可见, 用铅室屏蔽之后, 不仅本底大大减小, 而且本底计数不再随甄别阈而变化。这一点在比较面积时有重要意义。因此我们将探头放在 3.5 厘米厚的铅室中进行测量。

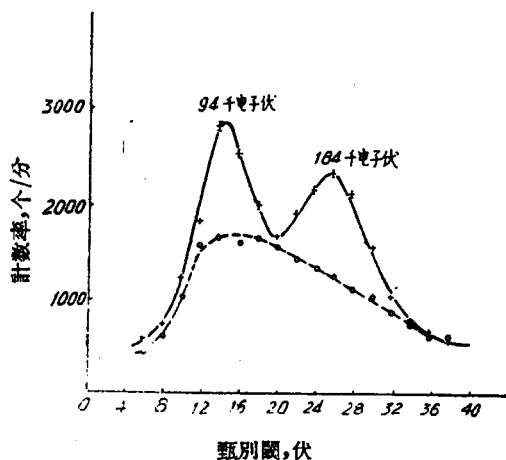


图 3 没有铅室屏蔽时除去 Th^{234} 后的天然铀的 γ 能谱
虚线表示本底。

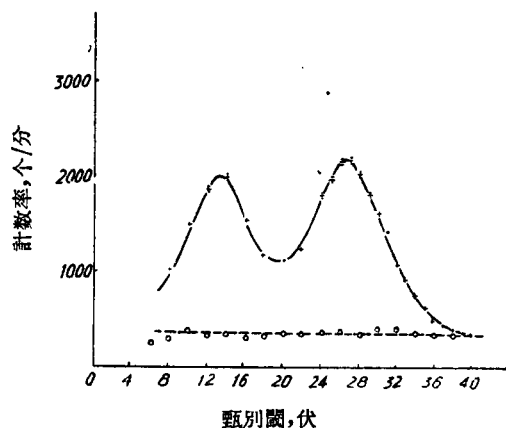


图 4 用厚为 3.5 厘米的铅砖屏蔽时除去 Th^{234} 后的天然铀的 γ 能谱
虚线为本底。

除了用天然鈾样品(N)作为标准¹⁾与待测样品同时进行测量外,还作了另一个“标准”,这个“标准”也是天然鈾,但它比样品重一些,使其U²³⁵的绝对含量相当于已浓缩了的鈾样品的U²³⁵含量。例如,重(0.76/0.714) × 500 = 532.2 毫克²⁾天然鈾,其U²³⁵的γ放射性强度应与500毫克浓度为0.76%的样品一样。将它也当作“标准”(T),同时与待测样品(A)进行测量。测量结果如图5所示。这样作一方面分析了样品的含量,同时也考验了仪器。如果仪器可靠,T应当与N很好地分开;比较其184千电子伏峯下右半边的面积,应得到T的浓度为0.76%,面积是用面积仪测定的。

考虑到谱线有可能随时间飘移,若是在待测样品谱线完全测量好以后再测标准样品,则二者面积的比值的误差很大。因此在进行测量时,是固定某个甄别阈,分别测量N, A 和 T的计数率。测完之后,换另一甄别阈,再分别测量N, A 和 T,以此类推。

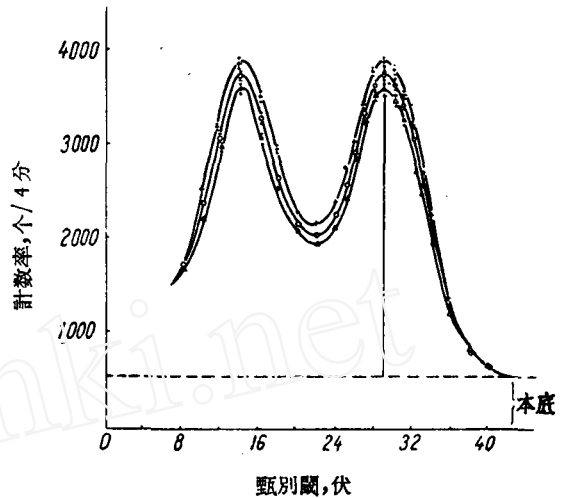


图5 样品的分析图
 +——U²³⁵“浓度”为0.764%的“标准”样品T,重319.2毫克;
 ○——待测样品A,重300毫克,U²³⁵浓度为0.758%;
 △——天然鈾样品N,重300毫克,U²³⁵浓度为0.714%。

结果与讨论

1. 对于含量为0.76%的“标准”样品(用增加重量的方法得到)曾进行了22次测量,结果列于表1。它们的平均值为(0.760 ± 0.002)%。对于个别一次测量的均方误差为 ± 0.011%,相对误差为1.5%。从表1数据看来,测量的系统误差是不大的。

表1 对“标准”样品测量的结果*

已知含量, %	样品重量, 毫克	分析结果, %	误差, %	已知含量, %	样品重量, 毫克	分析结果, %	误差, %
0.76	300	0.765	+0.7	0.76	600	0.755	-0.7
0.76	300	0.771	+1.4	0.76	600	0.764	+0.6
0.76	300	0.748	-1.6	0.76	300	0.762	+0.3
0.76	400	0.755	-0.7	0.76	300	0.760	0.0
0.76	400	0.766	+0.8	0.76	400	0.788	+3.7
0.76	400	0.757	-0.4	0.76	400	0.776	+2.1
0.76	310	0.743	-2.2	0.76	300	0.738	-2.9
0.76	500	0.758	-0.3	0.76	300	0.758	-0.3
0.76	500	0.757	-0.4	0.76	300	0.752	-1.1
0.76	500	0.757	-0.4	0.76	300	0.758	-0.3
0.76	350	0.769	+1.2	0.76	300	0.768	+1.1

* 数据全部在除Th²³⁴后两天内做的。

2. Th²³⁴的存在对于分析的影响非常重要。我们曾作了下面一些补充实验。

(1) 如图6,二个样品都经过了除Th²³⁴处理,其中一个加入了少许Th²³⁴。比较两个γ谱,

1) 为了减少误差,应当使标准与待测样品的U²³⁵的γ放射性强度相接近。

2) 当用前述尺寸的样品盘和约500毫克的源的厚度时,完全可以忽略由于增加了32.2毫克鈾所引起的自吸收误差。

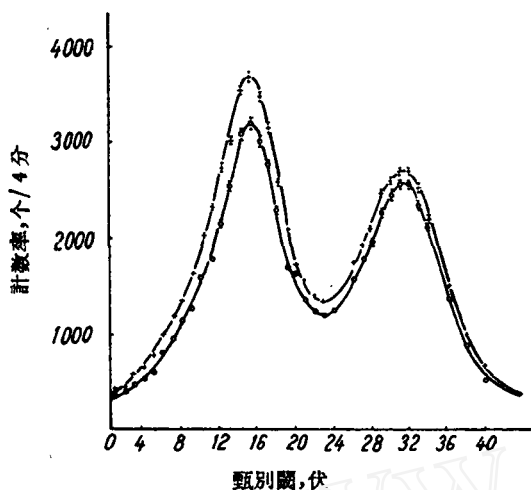


图6 Th^{231} 含量不同的样品的分析图
 +——去 Th^{234} 后又加少許 Th^{234} 的样品;
 o——去 Th^{234} 后的天然鈾样品。

含有 Th^{234} 的样品的放射性比不含 Th^{234} 的要強,表面上看来似乎它是被濃縮了的样品。

(2) 除 Th^{234} 之后二天内,分析結果較好,但經過時間愈长, Th^{234} 生长得愈多,則分析結果必定漸漸偏低,系統誤差定向增大。我們的工作表明,在除 Th^{234} 之后二天内进行測量,誤差不大。但在七天之后測量,則标准与样品的譜綫重合,不能分析。

(3) 由于样品有自吸收存在,因而測得的 γ 譜峯下的面积可能不与样品重量(毫克数)成正比。所以在分析时,样品应当薄到自吸收的影响可以忽略的程度。

在工作中得到虞福春老师和徐光宪老师的指导,也得到卢希庭同志在測量仪器方面的协助,特表感謝。

参 考 文 献

- [1] G. H. Morrison and J. F. Cosgrove, *Analytical Chemistry*, **29** (1957), No. 12, 1770.
- [2] L. A. Sarkes and N. L. Mackinnon, *Nucleonics*, **18** (1960), No. 3, 107.
- [3] R. B. Perry, *Nucleonics*, **18** (1960), No. 7, 6.
- [4] J. M. Hollander et al., *Table of Isotopes*, 1953; Б. С. Джелепов, Л. К. Пекер, *Схемы распада радиоактивных ядер*.

(編輯部收稿日期 1962年4月17日)

溶剂萃取的协同效应 I

鈳 的 萃 取

毛家駿 莊勉之

(复且大学)

近年来,在研究溶剂萃取时,发现两种或两种以上萃取剂的混合物萃取某一金属化合物时,其分配系数要比单独使用一种萃取剂时高很多,这就是所謂协同效应。

1958年首先由勃雷克(C. A. Blake)^[1,2]等人提出这个名詞,他們在使用二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)和磷酸三丁酯(TBP)煤油混合溶剂从硫酸体系中萃取 UO_2^{2+} 时,发现其萃取能力很大,并对此混合物的組成和产生协同的机理作了解释。但实际上早在1954年克宁哈姆(J. G. Cunningham)^[3]等人在用硫酮酰基三氟丙酮(TTA)和TBP与苯的混合溶剂萃取錯和鈳的硝酸化合物时就已发现了这种現象。肯尼迪(J. Kennedy)^[4]认为D2EHPA和TBP混合物对 PuO_2^{2+} 同样有协同效应的存在,并在以后很多工作^[5-7]中提出了对协同机构的解释。

最近欧文(H. Inving)^[8-12]发表的一系列工作,有力地証明了TTA和中性磷酸酯TBP及TBPO(三丁基氧化膦)的环己烷溶液对鈳系元素 UO_2^{2+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Am^{3+} , Th^{4+} , Np^{4+} 和錒系元素 Eu^{3+} , 以及第一过渡系的金属离子,均有协同效应的存在,并确定了各种被萃取化合物的組成和求算了它們的平衡常数,对协同效应产生的机理亦提出了較为全面的看法。

海萊(T. V. Healy)^[13,14]較广泛地研究了从盐酸体系中用不同中性磷試剂和TTA的混