

从 ^{237}Np 中分离高纯度的 ^{233}Pa 的新方法

郑爱榕 施文远 黄奕普

(厦门大学, 海洋学系)

关键词 ^{233}Pa , ^{237}Np , 分离。

一、引言

^{231}Pa 是 $\text{AcU}(^{235}\text{U})$ 天然放射系的一个重要成员。在海洋地球化学和地质年代学研究中, 它是一个非常重要的核素⁽¹⁻⁵⁾。但可作为 ^{231}Pa 分离用的产额示踪剂的核素只有 ^{233}Pa , 它是 β - γ 发射体, 半衰期短(27.0 d)。因此如果能够简便地制得示踪剂 ^{233}Pa , 对 ^{231}Pa 年代学的研究和应用以及对镭化学和放射化学的研究无疑是个促进。

制备 ^{233}Pa 示踪剂的方法不外有二种⁽⁷⁻¹²⁾: 一是中子照射 ^{233}Th , 经过(n, γ) 反应又经 β 衰变产生含 ^{233}Pa 的核反应产物后, 通过离子交换或萃取分离而制得。此法需要反应堆或高强度的中子源, 一般的实验室不具备这些条件。二是从其直接的长寿命母体 $^{237}\text{Np}(T_{1/2} = 2.20 \times 10^4 \text{a})$ 分离制得。大约经一个月的时间 ^{233}Pa 就可达到与其母体平衡活度的一半, 因此可以不断地从 ^{237}Np 分离制得 ^{233}Pa 。国外分离 ^{233}Pa 一般都用 DIBC(二异丁基甲醇) 萃取剂, DIBC 对 Pa 有很高的选择性。但国内未见有此萃取剂。我们根据在 1 mol/l HNO_3 中用 0.5 mol/l TTA 的苯溶液萃取 Np 时, 其分配系数达 10^4 , 而在 8 mol/l HNO_3 中萃取时, 仅为 0.01^[13] 以及 Pa(IV) 可被 TTA 萃取^[6] 的性质, 经过试验研究出一种用 TTA(2-噻吩甲酰基代三氟丙酮) 从 ^{237}Np 中萃取分离出高纯度的 ^{233}Pa 示踪剂的新方法。国内外未见有关这方面的报道。该法简便, 适合于铀系年代学上之用。

二、仪器和试剂

^{237}Np (1 mol/l HNO_3 溶液): 系中国原子能科学研究院提供, 放化纯度 $>99.9\%$ 。用 α 能谱仪检测表明在 ^{237}Np 能峰以外未发现其它核素的峰存在。

试剂: 硝酸、氢氟酸为优级纯, 其它均为分析纯, 用去离子水配制。

容器: 玻璃的分液漏斗(萃取时用)。 ^{237}Np 和分离制得的 ^{233}Pa 溶液均用聚乙烯容器贮存。

α 计数装置: 由 FJ-332 α 低本底探测仪(国营 262 厂产)的探头部份与美国 Canberra-2400 型 α/β 计数系统的定标记录部份联用。 α 本底为 0—3 计数/ 10^3min 。

β 计数装置: Canberra-2400 型 α/β 计数系统, 探头的有效探测面积的直径为 5.4 cm, β 道的本底约 1 计数/ min , 探测效率为 27%。

三、分离方法

将 ^{237}Np ($\sim 1 \text{mg}$) 调成 8 mol/l HNO_3 溶液后加入等体积(8 ml)的 0.5 mol/l TTA-苯溶液。在分液漏斗中振摇 10 min, 将 ^{233}Pa 萃取入有机相。静置 2 min 后分相。有机相用等体积的 8 mol/l HNO_3 溶液洗涤 3 次, 每次振摇 2 min。含 ^{237}Np 的母液(水相)贮于聚乙

烯瓶中留待下次分离用。将 8 mol/l HNO₃ 洗涤液收集在一起，蒸浓后加入母液回收。洗涤后的有机相加入等体积的 1 mol/l HNO₃-0.1 mol/l HF 溶液振摇 5 min，将 ²³³Pa 反萃取入水相。相分离后用等体积的 0.5 mol/l TTA-苯溶液洗涤水相一次，然后在铂坩锅中加热蒸发水相。为赶尽 HF，需分二次加入浓 HNO₃ 蒸干。用 8 mol/l HNO₃ 提取蒸干物，重复上述的操作循环，再纯化一次。最后用 25% HNO₃ 提取 ²³³Pa，贮于聚乙烯瓶中备用。萃取时分液漏斗套上塑料袋以防止 ²³⁷Np 的溅泄。

四、结果与讨论

从 ²³⁷Np 中分离 ²³³Pa 主要是 ²³⁷Np 的沾污。Np 是一个变价元素，化学性质与 Pa, U, Th 有很多相似之处，²³⁷Np 的 α 能量又与 ²³¹Pa, ²³⁴U, ²³⁰Th 很相近，因此在样品的分离过程中会构成对这些核素的沾污，干扰其测定。因而 ²³³Pa 的分离应尽量避免 ²³⁷Np 的沾污。我们按照上述分离方法分别在 8 mol/l HNO₃，6 mol/l HCl 以及 6 mol/l HCl + 0.05 mol/l HF 的体系中萃取 ²³³Pa，将分离制得的 ²³³Pa 都进行了 α 计数检测，检测其中残留的 α 计数。方法是将 ²³³Pa (25% HNO₃ 溶液) 直接滴在磨光的不锈钢片上或滴在塑料测量盘上 (6 mol/l HCl)，用红外灯烘干后用 α 计数装置计数。结果表明 (表 1)，在 8 mol/l HNO₃ 中萃取得到的 ²³³Pa 每 1.5 × 10³ β 计数/min 中 α 计数都不大于 α 计数装置的本底 (0-3 计数/10³ min)。这样的纯度是可以满足用 α 能谱和 α 计数法测量之用的，适合于年代学上的应用。

表 1 在各种酸的介质中 TTA-苯溶液萃取 ²³³Pa

Table 1 Extraction of ²³³Pa from aqueous solution of variety acid into TTA in benzene

TTA 浓度/mol·l ⁻¹	水相中酸的浓度/mol·l ⁻¹	α 的去污系数(相对 ²³³ Pa的β而言)
0.50	HNO ₃ , 8	1 × 10 ⁵
0.50	HCl, 6	4 × 10 ³
0.50	HCl, 6+HF, 0.05	7 × 10 ³

Anderson^[14] 曾报道在制源和计数的过程中由于 ²³³U 的生长使 α 计数不断增加。理论计算^[15] 指出一个含有 10⁴ 蜕变数/min 的 ²³³Pa 源经过二个 ²³³Pa 的半衰期后有 75% 的 ²³³Pa 衰变掉。产生的 ²³³U 为 3 个计数/10³ min (探测效率为 25%)。我们将制好的源 (每份约 1.5 × 10³ β 计数/min) 放置 15 d 后重复进行 α 计数，未发现任何可测得出的高于仪器本底的计数。实验表明衰变产生的 ²³³U 是微不足道的。所以可以不必考虑 ²³³Pa 中残留的 α 计数的校正。

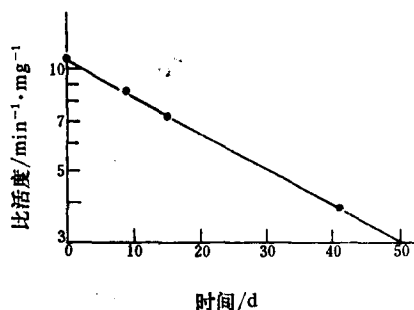
为得到最佳的提取效率，我们改变 HNO₃ 和 TTA 的浓度以及萃取时振摇的时间，观察其对 TTA-苯溶液萃取 ²³³Pa 效率的影响。方法是将硝酸与 TTA-苯溶液混合振摇，两相分离后分别在井型的 NaI 闪烁探测器 (FJ-603, 国营 261 厂产) 中直接测其水相和有机相的 γ 放射性。结果示于表 2。由表可知，增加 TTA 浓度和降低 HNO₃ 浓度均可提高 ²³³Pa 的萃取效率，但前者更显著。延长振摇时间并不改变萃取效率。考虑到降低酸度将会使得 Np 在 TTA 中的分配系数增大^[13]，故不宜降低硝酸的浓度。所以用 0.5 mol/l TTA 的苯溶液在 8 mol/l HNO₃ 中萃取 ²³³Pa 是可取的。经二个循环纯化 ²³³Pa 的总提取效率约为

表 2 HNO₃, TTA 浓度和振摇时间对 TTA-苯溶液萃取²³³Pa 效率的影响Table 2 The effect of HNO₃ concentration, TTA concentration and shaking time on percent ²³³Pa extracted

HNO ₃ 浓度/mol·l ⁻¹	TTA 浓度/mol·l ⁻¹	振摇时间/min	萃取效率/%
8	0.25	5	55
8	0.50	5	80
4	0.25	5	56
4	0.50	5	85
4	0.50	10	86

50%。整个分离过程²³³Pa 的损失主要有(1) 萃取后 8 mol/l HNO₃ 洗涤含²³³Pa 的有机相；(2) 反萃取后 0.5 mol/l TTA-苯溶液洗涤含²³³Pa 的水相；(3) TTA 对²³³Pa 的萃取不完全；(4) 两相分离不完全和器皿的吸附损失。在本实验中，第一项的损失约为17%，第二项的损失约为5%左右。如果分相时操作细心，技术娴熟，则第四项的损失可以降至最低。

由于Pa极易水解生成不溶的胶体或聚集体，或被容器吸附，除非与F⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻等生成络合物。但我们根据 Sill^[6]提出的用 25% HNO₃ 作为²³³Pa 的贮备溶液，不但²³³Pa 可以保持稳定，而且 HNO₃ 溶液可以直接滴在不锈钢上，制得²³³Pa 的标准片源。图 1 是定期吸取一份²³³Pa 贮备溶液制成片源后进行β测量的结果。由图可见²³³Pa 放射性比度的对数与时间^{lg}成直线关系。这说明该²³³Pa 示踪剂的纯度和稳定性是良好的。由图上直线求得的²³³Pa 的半衰期为 27.2 d 也与理论值(27.0 d)是吻合的。

图 1 ²³³Pa 溶液中²³³Pa 比活度随时间的变化($T_{1/2}=27.2$ d)Fig.1 The activity of ²³³Pa in solution varies as time ($T_{1/2}=27.2$ d)

参 考 文 献

- [1] Ku, T. L. et al., *Deep Sea Res.*, **16**, 625(1969).
- [2] 库兹涅佐夫著, 夏明译, 海洋放射年代学, 北京, 科学出版社, 1981年。
- [3] Anderson, R. F. et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62**, 7(1983).
- [4] Roe, K. K. et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **60**, 39(1982).
- [5] Veech, H. M., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **57**, 278(1982).
- [6] Sill, C. W., *Anal. Chem.*, **50**, 1559(1978).
- [7] Golden, J. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 46(1955).
- [8] Kirby, H. W., National Academy of Science, Nuclear Science Series, NAS-NS 3016(1959).
- [9] Brown, D. et al., *Quart. Rev.*, **17**, 289(1963).
- [10] Seddet, J., *Interscience*, Part II, **6**, 555(1964).
- [11] Sill, C. W., *Anal. Chem.*, **38**, 1458(1966).

- [12] 陈洛娜等, 中国科学院上海原子核研究所年报, 1981—1982, 111 页。
[13] 米哈依洛夫著, 张心祥等译, 铀的分析化学, 北京, 原子能出版社, 1978年, 123页。
[14] Anderson, R. F. et al., *Anal. Chem.*, **54**, 1142(1982).
[15] Sill, C. W., *Anal. Chem.*, **46**, 1426(1974).

(编辑部收到日期: 1987年9月28日)

THE SEPARATION OF HIGH PURITY ^{233}Pa FROM ^{237}Np

ZHENG AIRONG SHI WENYUAN HUANG YIPU

(*Department of Oceanography, Xiamen University*)

ABSTRACT

A new method is presented for high purity ^{233}Pa separation from ^{237}Np using TTA (2-thenoyltrifluoroacetone) as extractant. ^{233}Pa is extracted with an equal volume of TTA in benzene from 8 mol/l HNO_3 solution containing ^{237}Np , then washed the organic phase with 8 mol/l HNO_3 three times. Subsequently, ^{233}Pa is reextracted into an equal volume of 1 mol/l HNO_3 -0.1 mol/l HF from organic phase. The aqueous phase is washed by 0.5 mol/l TTA in benzene. After all HF is removed by evaporation, and the residue was dissolved in 8 mol/l HNO_3 , the above procedure is repeated once again. The purity of ^{233}Pa obtained by this method is high enough for study in geochronology of uranium series isotopes.

Key words ^{233}Pa , ^{237}Np , Separation.