

环境水样中铀同位素的 α 谱仪测量 ——一个放射化学本科专业实验的设计

陈宗元^{1,2,*}, 史春盛², 李逸文², 祖甘霖², 靳强^{1,2}, 王海山³, 王福军³, 闫德坤³,
郭治军^{1,2}, 吴王锁^{1,2}

¹ 兰州大学稀有同位素前沿科学中心, 兰州 730000

² 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000

³ 甘肃省核与辐射安全中心, 兰州 730022

摘要: 基于辐射环境监测的实际工作, 我们设计了一个基于 α 谱仪测定环境水样中铀同位素的本科专业实验。该实验包含铀的分离纯化、电镀制源、谱仪测量及数据分析三个部分。通过该实验, 学生亲身体验了实际环境监测工作的流程, 加深了对阿尔法谱仪的理解, 提升了操作能力, 促进了学生理论知识与实践经验的融合。

关键词: 放射化学实验; α 谱仪; 电镀; 铀同位素

Measurement of Uranium Isotopes in Environmental Water Samples by Alpha-Spectroscopy: Design of an Undergraduate Radiochemistry Experiment

Zongyuan Chen^{1,2,*}, Chunsheng Shi², Yiwen Li², Ganlin Zu², Qiang Jin^{1,2}, Haishan Wang³,
Fujun Wang³, Dekun Yan³, Zhijun Guo^{1,2}, Wangsuo Wu^{1,2}

¹ Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

² School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

³ Nuclear and radiation Safety Center of Gansu province, Lanzhou 730022, China.

Abstract: Based on the practical work of radiation environmental monitoring, we have designed an undergraduate experiment to measure uranium isotopes in environmental water samples using alpha-spectroscopy. This experiment comprises three parts: uranium separation and purification, preparation of the electroplating source, and spectrometer measurement with data analysis. Through this experiment, students gain hands-on experience in the actual environmental monitoring process, deepen their understanding of alpha-spectrometers, enhance their operational skills, and promote the integration of theoretical knowledge with practical experience.

Key Words: Radiochemical experiment; Alpha-spectroscopy; Electroplate; Uranium isotope

1 引言

放射化学是研究放射性物质及其相关效应的化学分支学科, 在核能利用、核技术开发、核医学诊疗、环境辐射监测等方面均发挥重要的支撑作用, 是一门与国家重大需求紧密相关的前沿学科。近10年以来, 随着我国核工业的飞速发展, 社会对放射化学专业人才的需求量不断增大, 对人才的

收稿: 2024-06-25; 录用: 2024-08-12; 网络发表: 2024-10-24

*通讯作者, Email: zychen@lzu.edu.cn

基金资助: 甘肃省科技计划项目(22JR5RA480); 国家自然科学基金项目(22176079); 兰州大学中央高校基本科研业务费(lzujbky-2023-stlt01, lzujbky-2022-sp05, lzujbky-2022-kb01)

专业素养也提出了更高的要求。我国放射化学的高等教育步入了一个新的发展时期^[1]。

放射化学专业人才的培养高度依赖实验教学^[2]。放射化学实验的测量结果往往要求精确到核素，不同于普通化学实验仅达到区分元素的要求。通过放射性测量来确定样品的核素组成与浓度，是放射化学特有的分析方法，即能谱方法。能谱方法与传统化学分析方法相互补充，已广泛用于环境监测等领域。然而，由于辐射安全操作许可^[3]、能谱仪(如 α 谱仪，高纯锗 γ 谱仪等)价格昂贵等限制因素，国内放射化学专业实验教学中尚无基于能谱测量的实验设计。此外， α 谱仪的测量首先要对待测核素进行电镀制靶，涉及到元素的纯化以及电镀工艺，这也是 α 谱仪测量实验的难点。

铀是普遍使用的核燃料，核燃料的生产制备过程会产生大量含铀废水，从而给相关核设施周边环境带来潜在的放射性污染风险。²³⁸U、²³⁵U和²³⁴U是铀的三种主要的同位素，其中²³⁸U和²³⁴U的测量可通过 α 谱仪完成。测定核设施周边水体中铀同位素的含量，能够为这些地区的环境检测和管理提供重要的科学依据。铀的电镀极易受到其他共存离子的干扰，如何优化环境样品中铀的纯化及靶的制备流程，也是我国核与辐射安全监测部门的关切。因此，培养学生运用 α 谱仪测定铀同位素的能力具有重要的现实意义。

兰州大学是我国放射化学专业人才培养基地之一，近年来，兰州大学的核学科不断强化与涉核企事业单位的交流融合，根据实际需求调整人才培养体系，更新教学内容^[4]。在此背景下，笔者所在的放射化学专业实验教学团队基于辐射安全监测单位的实际工作，设计了新的本科生专业实验“环境水体中铀同位素的 α 谱仪测量”。新实验包含三个主要组成部分：环境水样品中铀的分离与浓缩、电镀法制备铀靶、铀同位素的 α 谱仪测量。新实验的分离与浓缩过程采用了目前最先进高效的UTEVA树脂，电镀制备铀靶时采用了更贴合实际条件的无机低浓铀体系($[U] \leq 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸铵-氯化铵水溶液)。从教学实践情况来看，该实验增强了书本知识与实验实践的联系，加深了学生对放射化学专业前沿的认识，提高了学生参与实验的积极性，增强了学生的专业自信心。

2 实验目的

掌握环境水体样品中铀分离纯化的实验技术；掌握用电镀法制备铀测量源的实验技术，明确电镀沉积率与实验条件的关系；掌握 α 谱仪的刻度(能量刻度、效率刻度)方法、使用方法和能谱数据的分析方法。

3 试剂与仪器

UTEVA树脂，硝酸(分析纯)，盐酸(分析纯)，草酸(分析纯)，草酸铵(分析纯)，氯化铵(分析纯)，氢氧化钠(分析纯)。模拟含铀水体样品(组成见表1)。

电沉积仪(中科诚仪e-sani1)，阿尔法谱仪(美国ORTEC，ALPHA-ENSEMBLE-8)，树脂柱(聚丙烯塑料，2 mL)，原子发射光谱(ICP-OES，德国Jena，PQ9000)。

表1 模拟含铀水体的阳离子组成

化合物	浓度/(mmol·L ⁻¹)
HNO ₃	3000
NaCl	20
MgCl ₂	10
CaCl ₂	10
Al(NO ₃) ₃	10
FeCl ₃	50
UO ₂ (NO ₃) ₂	0.5
Th(NO ₃) ₄	0.05

4 实验原理

本实验的流程如图1所示。本实验首先准备UTEVA树脂柱分离方法，对模拟含铀水样中的铀进行分离纯化；然后采用电沉积仪在草酸铵体系中制备铀测量靶，讨论电镀时间和铀浓度对电镀效率的影响；采用 α 谱仪测定 ^{238}U 和 ^{234}U 的浓度。

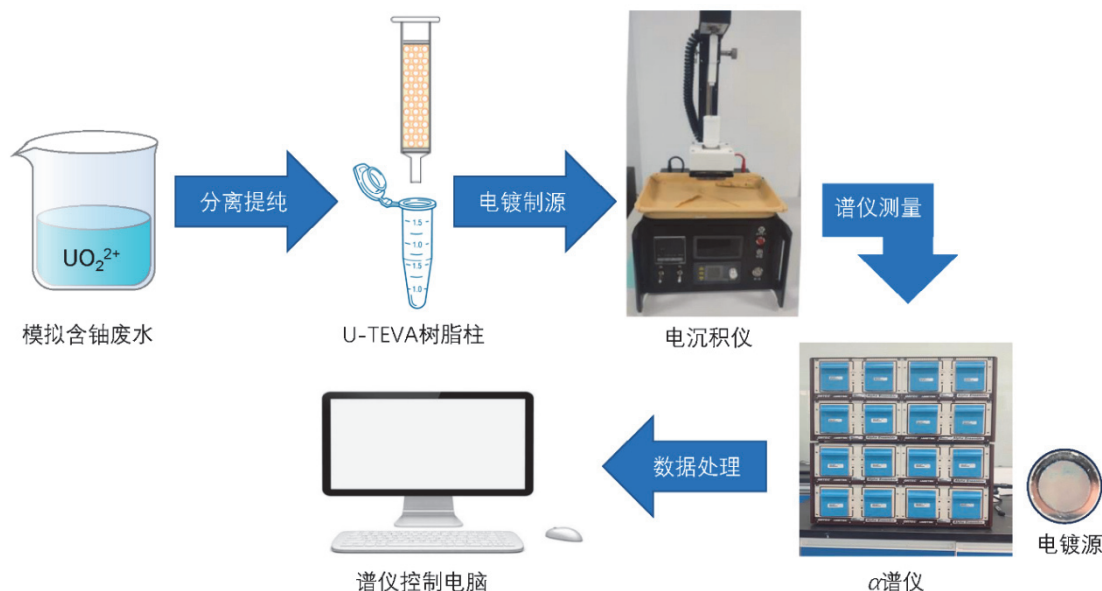


图1 实验流程

4.1 铀的分离纯化

(1) 树脂柱的准备

将树脂柱及柱筛板浸入水中，30 min后取出备用。称取650 mg UTEVA树脂于小烧杯，加5 mL水混匀放置30 min。用湿法将树脂装入柱中，用玻璃棒按压上筛板使上筛板接触树脂上表面。树脂柱即准备完毕。

(2) 柱分离纯化

首先向树脂柱加入 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸5 mL，使树脂性能达到稳定状态。然后移取1 mL模拟含铀水样加入树脂柱，控制流速 $1\text{--}2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，待含铀废水全部通过树脂后，再加入 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸3 mL洗脱低价态杂质离子(如 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等)。随后加入 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸5 mL使柱子由硝酸体系转换为盐酸体系。向柱中加入10 mL盐酸-草酸混合液($\text{HCl } 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，草酸 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)洗脱柱中的Th。最后，用10 mL去离子水洗脱铀，洗脱液即为分离纯化后的铀溶液。

4.2 电镀法制备铀靶

(1) 电镀前准备

称取2 g氯化铵和5 g草酸铵，溶解于100 mL水中，得到氯化铵-草酸铵饱和溶液，用盐酸调节溶液 $\text{pH} = 6$ ，作为电沉积液。将不锈钢镀片与电解槽先后用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH、乙醇、去离子水擦洗，除去镀片表面可能存在的有机物。

(2) 电镀操作

取适量分离后的铀溶液于电解槽，加入10 mL电镀液，调节铂电极位置后接通电源，调整电流为1 A、电解温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、调节镀片(阴极)与铂电极(阳极)距离为10 mm。电解过程中有氨气和水蒸气挥发，溶液 pH 会发生先升高后降低，当 pH 降低至酸性($\text{pH} \approx 3$)时，此时补入电沉积液并加入浓氨水三滴。到达拟定的电镀时间后，取出阴极片，去离子水冲洗后晾干编号待测。

(3) 电镀条件

分别在不同电镀时间和铀浓度下开展电镀实验, 讨论二者对电镀效率的影响。电镀时间选取15、30和45 min (铀浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 铀溶液浓度选取 5×10^{-5} , 5×10^{-6} 和 $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (电镀时间为30 min)。不同浓度的铀溶液通过调节加入电镀槽的纯铀溶液的量来调节。电镀结束后, 向电镀槽中补充背景溶液至电镀前电解液的体积, 通过原子发射光谱测定电镀前后溶液中铀的浓度, 计算电镀效率。

4.3 α 谱仪测量与数据分析

测量前首先对谱仪进行校准, 能量刻度采用Am/Pu混合源, 效率刻度采用 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 混合源。采用软件设备自带的MAESTRO软件控制 α 谱仪并采集数据信息, 测量要求样品仓真空度 $< 100 \text{ mtorr}$, 样品测量时间设定为4 h。测量结束后, 依据设备自带数据库选取峰位、读取计数并计算 ^{238}U 、 ^{234}U 的浓度及比值。

5 实验结果讨论与思考题设计

5.1 电镀时间和铀浓度对电镀效率的影响

实际工作中, 铀电镀靶的制作工艺对于电镀效率和后续谱仪测量结果具有显著影响。因此, 有必要明确影响电镀效率的主要因素。由于本科实验时间所限, 仅测定了两个主要因素电镀时间和铀浓度对电镀的影响。从图2可以看出, 电镀时间达到30 min后, 即可获得稳定的电镀效率。考虑到电镀时间的增长, 要涉及到补充电沉积液等问题, 30 min是一个对于铀-氯化铵-草酸铵电镀体系的合理电镀时间。三个不同浓度梯度下, 均显示出较高的铀电镀效率。无法从电镀效率来确定合适的铀电镀液浓度。

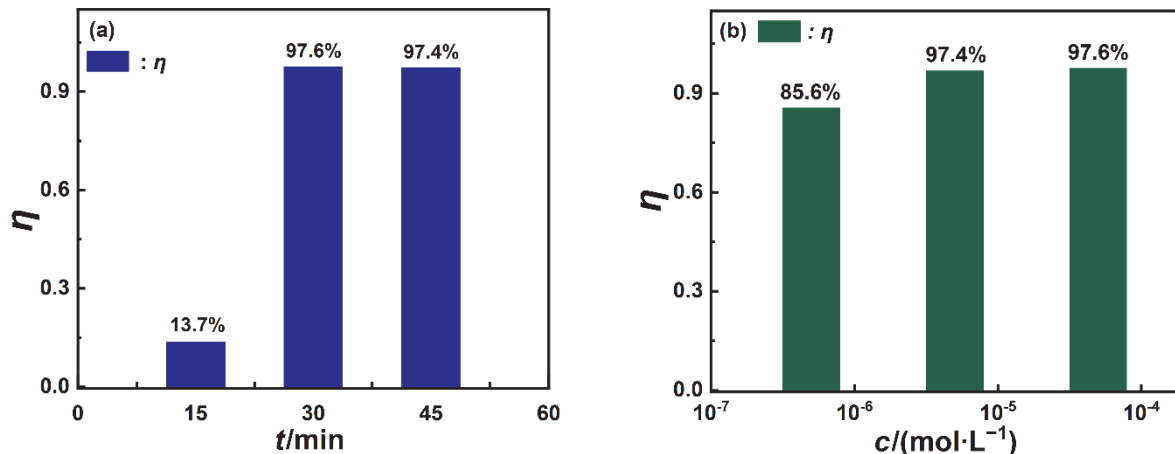


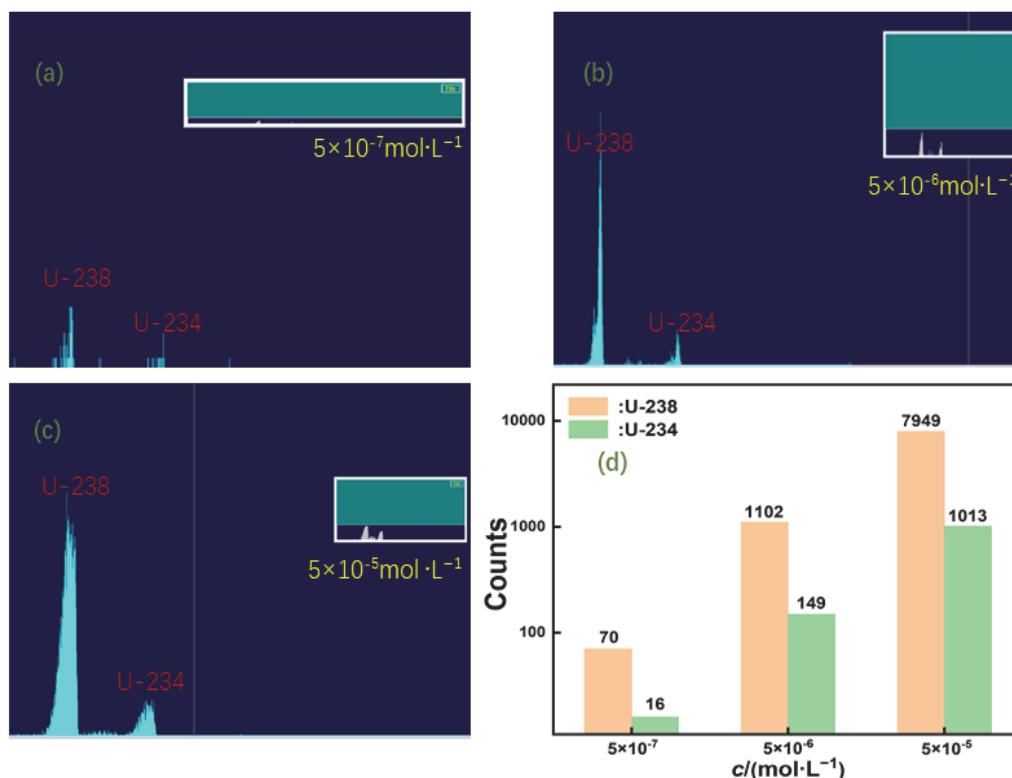
图2 电镀时间和铀浓度对电镀效率的影响

(a) 不同电镀时间下的电镀效率; (b) 不同铀浓度下的电镀效率

图3为不同浓度铀电镀靶的 α 能谱图, 5×10^{-5} 和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的靶有较为明显的 ^{238}U 和 ^{234}U 的峰, $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 靶的 ^{234}U 峰不明显。由于确定计数时需要选定峰的范围, $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 靶的 ^{234}U 峰由于计数过低, 与背景融合, 无疑会对峰范围选定带来较大误差。因此, $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不是合适的制靶浓度。 5×10^{-5} 和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 可以根据实际工作中对误差及测量时间的要求进行优化。

5.2 ^{238}U 与 ^{234}U 活度比及结果标准偏差

根据测得的 ^{238}U 和 ^{234}U 的活度, 可以计算出二者的活度比值。通过与天然样品中二者的活度比进行比较, 可以对样品中铀的来源进行溯源。天然样品中, ^{238}U 丰度为99.275%, 半衰期为 $4.51 \times 10^9 \text{ a}$; 而 ^{234}U 丰度为0.005%, 半衰期为 $2.47 \times 10^5 \text{ a}$ 。


 图3 不同浓度铀电镀靶的 α 能谱图及U-238/U-234计数

 (a) $[U] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $[U] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $[U] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) U238/U234计数

电镀时间30 min

通过放射性活度 A 与放射性核数目 N 之间的关系(式(1))可以计算出天然样品中 ^{238}U 和 ^{234}U 的活度比约为1.1。

$$A = \lambda \cdot N \quad (1)$$

$$\lambda = 0.693/T_{1/2} \quad (2)$$

其中, λ 和 $T_{1/2}$ 分别为衰变常数和半衰期。

本实验中, 我们测得的 ^{238}U 和 ^{234}U 的活度比见表2。考虑到不同浓度样品的测量计数差异大, 我们还计算了活度比的相对标准偏差 σ , 计算公式如下:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\delta y}{y}\right)^2} \quad (3)$$

式(3)中, x 、 y 为 ^{238}U 、 ^{234}U 计数, δx 、 δy 为 \sqrt{x} 、 \sqrt{y} 。从表2中可以看出, 5×10^{-5} 和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时计算得到的 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 活度比较为一致, 相对标准偏差也在接受范围内, $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时计算得到的 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 活度比与前两个浓度下的结果相差很大, 相对标准偏差也较大。

 表2 不同浓度样品中 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 活度比

铀浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	计数时间/h	^{238}U 计数	^{238}U 探测效率*	^{234}U 计数	^{234}U 探测效率*	活度比	相对标准偏差
5×10^{-7}	4	70	0.36	16	0.14	1.79	27.70%
5×10^{-6}	4	1102	0.36	149	0.14	3.01	8.70%
5×10^{-5}	4	7472	0.36	1023	0.14	3.18	3.30%

*根据中国计量院提供的标准源活度与实测活度的比计算得探测效率

5.3 思考题设计

基于实验流程和实验所得数据,为加深学生放射化学与物理化学理论知识与实验实践的联系,同时拓宽学生对研究前沿的认识,设置下述课后思考题目。

(1) 本工作利用U-TEVA树脂对模拟含铀水样(表1)中的铀进行了前处理,如果不进行前处理,会对铀的电镀产生何种影响(结合废水中不同离子的氧化还原电势进行讨论)?

(2) 前述专业实验中,采用基于偶氮砷(III)显色的分光光度测定铀的浓度,而本实验测定电镀效率时采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。为什么本实验不采用分光光度法?如采用,会出现什么问题?

(3) 电镀到铀靶上的铀越多,谱仪计数越大,测量结果相对标准偏差越小。在实际环境监测工作中,是否应要求电镀液中浓度越大越好?如果不是,为什么(从分离纯化流程的角度进行讨论)?

(4) 本研究测得的 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 活度比与理论天然比值存在较大差异(约为天然活度比的3倍),为什么与天然值存在如此明显的差距(从核燃料制备的角度进行讨论)?

(5) 光谱法、能谱法和质谱法是测定元素/核素浓度的常见方法。若要验证本实验得到的 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 活度比的准确性,应采用什么方法进行平行测定?并讨论该方法与本实验方法的优劣。

6 实验教学组织建议

建议将该实验纳入放射化学、核化工与核燃料工程及相关专业本科生专业实验课中,实验安排5-7个学时,具体实验流程安排如下:

(1) 根据学生人数将学生分为2-3人实验小组,在实验开始前由任课教师进行应用背景、阿尔法放射性、电镀原理、天然铀同位素等相关知识的讲解。

(2) 实验教师制备已知浓度的模拟含铀水样,并完成ICP-OES的测量。由教师进行 α 谱仪能量刻度和效率刻度,并在演示过程中介绍 α 谱仪的操作及数据等。

(3) 由学生对模拟水样中的铀进行分离纯化,然后完成电镀制样、谱仪测量等工作。考虑到谱仪的测量室有限,可以在第一个电镀样进行测量后,再进行下一个样的电镀,从而优化实验所需时间。

(4) 学生拷贝测量结果进行课下分析。关于电镀效率的计算,实际教学中可以要求学生忽略自吸收的前提下,由谱仪计数进行反推计算。

(5) 根据教学课时安排,灵活安排实验流程。课时较少时,可以将电镀样品数量从5个减至3个,并缩短测量时间至1小时。课时充足时,可以组织学生进行不同电流密度、温度和电镀液下的电镀实验,并讨论这些因素影响电镀效率的原因。

7 结语

本文介绍了基于U-TEVEA树脂对环境水样品中铀进行分离纯化、电镀制源并进行 α 谱仪测量的完整实验流程。该实验设计紧贴实际工作需求,实验难度适中,适宜作为本科专业实验。此外,通过实验操作和课后讨论,进一步加强了专业理论与实践的联系,培养了学生解决实际问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 刘春立. 核化学与放射化学, 2015, 37 (5), 381.
- [2] 靳强, 牛智伟, 王寅, 严则义, 陈宗元, 郭治军. 大学化学, 2023, 40 (1), 39.
- [3] 于华伟, 首祥云, 郭俊鑫, 谭宝海. 大学物理, 2014, 33 (3), 47.
- [4] 吴王锁, 翟茂林, 李首建, 张俊波. 放射化学与辐射化学实验教程. 第1版. 兰州: 兰州大学出版社, 2015.