

四种电沉积体系对 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 沉积效果的初步探讨

马俊杰 周世贤

(辽宁省劳动卫生研究所)

引 言

环境样品超铀 α 元素的监测,除了需将待测元素高度富集、纯化外,还需要制备几乎无重量的薄源,这种薄源通常由电沉积法制备。

一种或几种元素同时电沉积的方法报道较多,但实用者较少^[1]。近年来,在弱酸性体系中以不锈钢片为阴极材料的电沉积方法,由于材料的廉价易得而受到人们的重视。主要有: I. 硝酸-草酸体系^[2]; II. 硝酸-硝酸铵体系^[3]; III. 硫酸铵体系^[4]; IV. 氯化铵-草酸体系^[5]。由于食品中超铀元素分析的需要,就上述四种体系对 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的电沉积效果进行了实验研究。结果表明: 氯化铵-草酸体系可在 90 分钟定量沉积了上述三种元素;硝酸-草酸和硫酸铵体系可在 2 小时里定量沉积 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 。诸体系的沉积条件由条件实验确定。同时对各体系的抗干扰能力进行了探讨。

实 验 方 法

一、器材和主要试剂

1. 电沉积槽 由壁厚 3mm 的有机玻璃制成,最大容积 20ml^[2]。阳极为 $\phi 1\text{mm}$ 铂丝,阴极为厚 0.5mm 不锈钢片,圆片直径 25mm,镀源活性区直径 20mm,洗去油污后抛光,贮于蒸馏水中备用。

2. 仪器 WYJ-4 型直流稳压电源; FH-

408 定标器;低本底 α 谱仪装置^[6]

3. 放射性示踪剂 ^{237}Np 、 ^{241}Am 为英国进口, ^{239}Pu 由国家剂量院提供,经 α 谱鉴定均为放化纯。实验中使用的示踪剂 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 每毫升强度分别为 13.8、12.6、9.7pci。

二、四种体系电沉积液的配制

体系 I: 硝酸-草酸 (0.2N HNO_3 -0.1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.023M NaNO_3)

称取分析纯草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)12.6 克、硝酸钠 1.95 克用水溶解后加入浓硝酸 12.5 ml,用 1:1 氨水调 pH 至 2,稀释至 1 升。

体系 II: 硝酸-硝酸铵 (0.1N HNO_3 -0.4M NH_4NO_3)

称取硝酸铵 32.0 克用水溶解后,加入 6.3 ml 浓硝酸,用 1:1 氨水调 pH 至 2,稀释至 1 升。

体系 III: 硫酸铵溶液 (0.8M)

称取硫酸铵 105.7 克用水溶解后,用 6N 硫酸调 pH 至 2,稀释至 1 升。

体系 IV: 氯化铵-草酸 (0.4M NH_4Cl -0.15M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

称取氯化铵 21.4 克、草酸 18.9 克,用水溶解后,用 1:1 氨水调 pH 至 2,稀释至 1 升。

三、实验程序

将不锈钢片装入沉积槽中,放好垫圈、旋紧,加入 13ml 沉积液和 2ml 示踪剂,再调 pH 至 2,然后装上阳极,极距 5mm,接通电流。在 40 伏(其它条件见表 1)电沉积 2 小时。沉积结束前 5 分钟加入 0.5ml 1:1 氨水。沉积片用水、乙醇冲洗、干燥后,测量 α 放射性。

表 1 各种体系的电流、温度控制范围

电沉积体系	电流强度 (A)	沉积槽内温度 (°C)
I $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.1—1.2	80—85
II $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$	1.2—1.3	75—80
III $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.3	70—75
IV $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.1—1.2	75—80

结 果 与 讨 论

一、电流对 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 电沉积

的影响。

实验结果见表 2。可见硝酸-草酸体系电流强度达 1.2A、硫酸铵体系达 1.3A 时,可达较高沉积率。电流强度再增加,沉积槽内温度过高,放出气泡太多过度地扰动沉积液而不利沉积。硝酸-硝酸铵体系在 1.2—1.3A 时定量沉积了 ^{237}Np ; 氯化铵-草酸体系在 1.1—1.2A 时定量地沉积了三种核素,比文献[5]的 3.6A 电流降低很多。

表 2 电流对沉积率的影响

电流强度 (A)	电流密度 (mA/cm ²)	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系沉积率*(%)		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系沉积率(%)		
		^{237}Np	^{239}Pu	^{237}Np	^{239}Pu	^{241}Am
1.0	320	94±1	50±0	97±1	99±1	55±1
1.1	350	95±1	98±1	—	—	—
1.2	380	97±3	96±1	—	—	—
1.3	420	99±1	98±1	98±2	100±2	83±3
1.5	480	—	—	100±1	95±1	77±2

* 表中“—”为未做,其他数据为四次实验的平均值±标准差(下同)。

二、沉积槽内温度对沉积率的影响

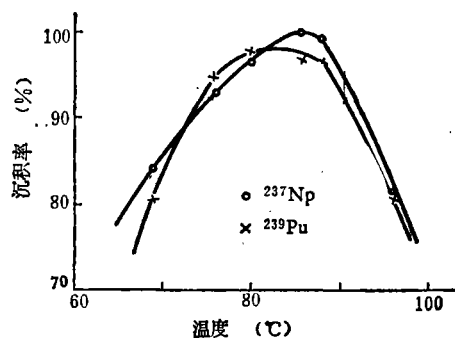
四种体系在沉积时,沉积槽内的适宜温度由表 1 给出。以硫酸铵和硝酸-草酸体系为例说明其影响,实验结果见表 3 和图 1。硫酸铵体系和硝酸-草酸体系的适宜温度范围分别为 70—75、80—85°C。温度再低,沉积率下限是由于离子的迁移速度较慢所致;温度再高,沉积槽内扰动严重而不利沉积,至使沉积率有所下降。

表 3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系、沉积槽内温度对沉积率的影响

温度范围, °C	电 沉 积 率 %		
	^{237}Np	^{239}Pu	^{241}Am
55—60	85±3	79±1	71±2
70—75	98±2	100±2	83±3
80—85	83±2	72±1	55±3

三、电沉积时间对沉积率的影响

实验结果见图 2、3、4、5。由图可见,氯化铵-草酸体系对 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的沉积

图 1 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系沉积室温度对沉积率的影响

效果最佳,可在 90 分钟里同时定量电沉积;硝酸-草酸和硫酸铵体系在 2 小时里可定量沉积 ^{237}Np 、 ^{239}Pu ;而硝酸-硝酸铵体系只定量沉积了 ^{237}Np 。由此可见三种元素电沉积的易难顺序是 $^{237}\text{Np} > ^{239}\text{Pu} > ^{241}\text{Am}$ 。

影响电沉积效果的因素很多,其中与沉积过程中沉积液酸度的变化关系很大。该四种体系对超铀元素的沉积均要求在弱酸性介质中进行,各体系在沉积过程中 pH 的变化

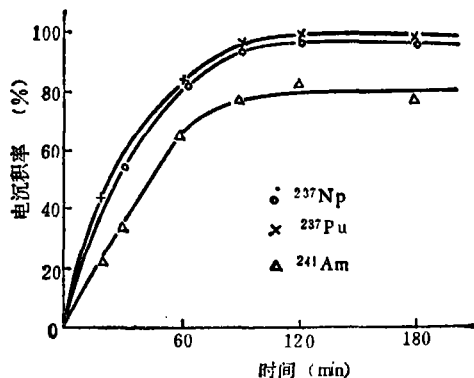


图 2 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系,
沉积时间与沉积率的关系

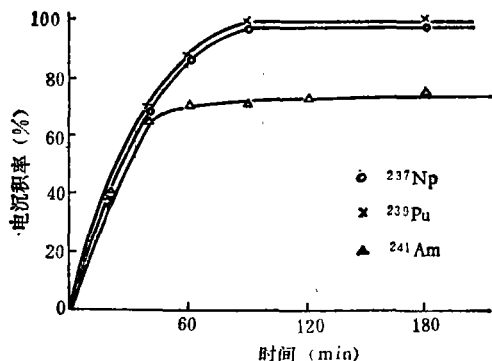


图 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系
沉积时间与 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 沉积率的关系

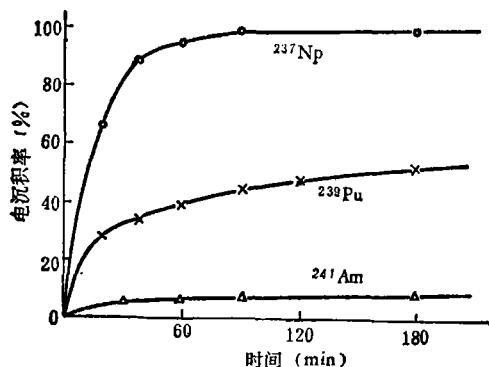


图 3 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 体系
沉积时间与沉积率的关系

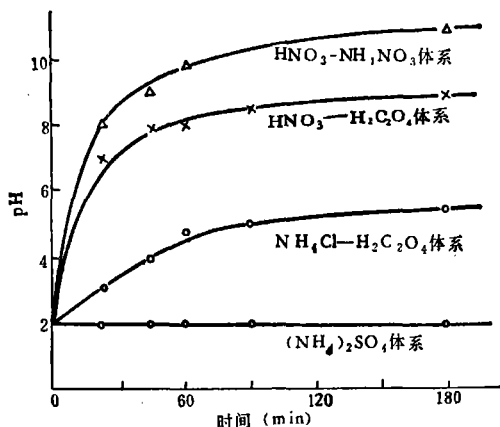


图 6 pH 随时间变化曲线

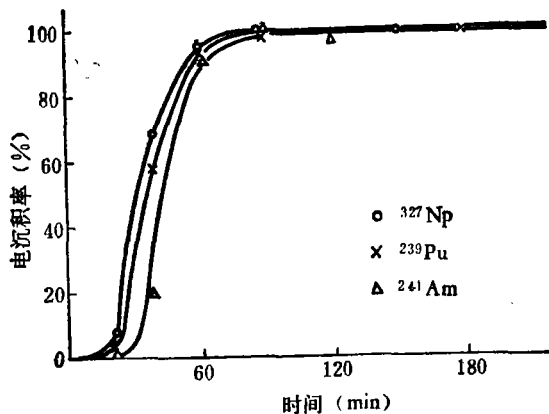


图 4 $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系
沉积时间与沉积率的关系

如图 6 所示,弱酸性介质的破坏将导致沉积率的下降。

四、阳离子对电沉积干扰的实验结果

由表 4 可见,对 ^{237}Np 的电沉积四种体系的抗干扰能力无显著差异;对 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的电沉积,其抗干扰能力的大小顺序为 III、IV > I > II。四种阳离子对电沉积的干扰大小顺序为 Fe^{3+} 、 Ce^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} 。即使干扰较小的 Ca^{2+} ,其允许存在量也小于 0.5 毫克, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的允许存在量在微克级,所以在沉积前样品的净化是十分必要的,或者向沉积样品中加入适当的掩蔽剂以减少对沉积的干扰。

表 4 阳离子对电沉积的干扰

阳离子	加入量 mg	体系 I 沉积率%*			体系 II 沉积率%*		体系 III 沉积率%*			体系 IV 沉积率%*		
		²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am
Ca ²⁺	0.50	92	87	37	92	—	89	95	74	73	81	96
	2.00	68	48	—	87	—	69	89	69	54	46	70
Al ³⁺	0.40	95	96	66	88	—	70	80	28	83	88	85
	2.00	87	92	—	83	—	64	55	12	80	65	80
Fe ²⁺	0.30	93	42	55	92	—	79	80	50	91	91	97
	1.00	89	33	—	91	—	64	72	16	88	75	91
Ce ³⁺	0.30	84	68	50	62	—	90	97	68	92	92	86
	1.00	67	27	—	—	—	63	87	18	60	58	61
无干扰时		98	96	74	98	42	98	100	83	100	100	100

* 表中数据为四次实验平均值,精密度在 3% 以内。

小 结

1. 氯化氨-草酸体系具有沉积速度快,抗干扰能力强等优点,可在 90 分钟内定量沉积 ²³⁷Np、²³⁹Pu、²⁴¹Am,不足之处是产生有毒气体(氯气放出);硝酸-草酸和硫酸铵体系可在 2 小时里定量沉积 ²³⁷Np、²³⁹Pu,对 ²⁴¹Am 的沉积率较低。

2. 用上述三种体系制备的电沉积源(单

一或同时)光亮、牢固,适用 α 放射性(或 α 谱)的测量。

参 考 文 献

- [1] 刘书田. 核防护. (4), 1(1980).
- [2] 李树棠等. 辐射防护. 3(1), 53(1983).
- [3] 朱震南等. 辐射防护通讯. (1), 30(1981).
- [4] Puphal K. W. and R. Olsen, *Anal. Chem.*, **44** (2), 284 (1972).
- [5] Talvite, N. A. *Anal. Chem.*, **44** (2), 280 (1972).
- [6] 战庆长等,核仪器与方法, 3(4), 54(1983).

热 能 分 析 仪 的 研 制

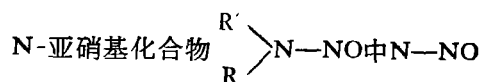
邵又雅 张文彬 王荣荣 秦文娟 彭美生

(中国科学院环境化学研究所)

N-亚硝基化合物是一类很强的致癌物,严重地危害着人的健康,因而受到环境部门与医学部门的高度重视。但是由于它们种类多,毒性强,分布广,浓度低,挥发性差别大,又易被紫外光光解,为检测和定量带来很大的困难,一般的化学方法及色谱法都难以达到所需的灵敏度和可靠性。而“热能分析仪”(TEA)是目前公认的检测 N-亚硝基化合物

最灵敏的仪器。

一、“TEA”的基本原理



键较弱,离解能大约为 8—40 千卡/克分子,而有机化合物中大多数键的离解能为 60—100 千卡/克分子,因此,可选用合适的