

国际核科学界 再战 云贵黔际核科学界

国际核科学界 再战 云贵黔际核科学界

员

国际核科学界

(第 四 卷)

中国核学会核化学与放射化学分会摇摇主办
中国原子能科学研究院摇摇承办
原子能出版社摇摇出版

核化学与放射化学
核化学与放射化学

第 10 卷 第 1 期

2012 年 1 月

研究报告

过氧化氢湿法氧化模拟有机污物的研究 刘丽君, 汤宝龙 (员)

二元比例⁶⁰Co射线荧光光谱法测定模拟²³⁵U燃料中²³⁵U和²³⁸U含量 宋摇游, 郑维明, 刘桂娇, 等 (苑)

从裂变产物中提取¹³⁷Cs的研究 钱丽娟, 张生栋, 郭景儒, 等 (员)

用预辐射接枝技术制备复合型离子交换纤维 白立峰, 齐摇鲁 (员)

晕, 晕, 晕, 晕 丁基氨基脒二酰胺辐解产物研究 I 援二丁胺的定性和定量分析 张晓岚, 包伯荣, 杨燕琴, 等 (员)

氨对不饱和和氧化铀吸气行为的影响 蔚勇军, 石摇岩, 常元庆 (员)

石墨涂层对铀抗蚀性能的影响研究 张广丰, 汪小琳, 杨维才, 等 (员)

毛细管法测定¹³⁷Cs在压实皂土中的吸附分配系数和表观扩散系数 章毛连, 王祥科, 陈摇磊 (员)

对¹⁴C-羟基硼酰苯丙氨酸的¹⁴C标记及其生物分布 肖摇艳, 屠摇荆, 唐凌天, 等 (猿)

乏氧显像剂¹⁸F-脱氧葡萄糖(¹⁸F-FDG)的自动化合成 唐刚华, 王明芳, 罗摇磊, 等 (源)

杂¹³⁷Cs和¹³⁴Cs稳定常数的测定及其在血浆模型中的平衡组分 蒋树斌, 陈晓军, 罗顺忠, 等 (源)

研究简报

¹³⁷Cs标记¹⁴C-葡萄糖的制备及其生物分布 张剑英, 朱摇霖, 刘摇锰, 等 (缘)

¹³⁷Cs标记¹⁴C-葡萄糖的制备及其生物分布研究 王文进, 罗顺忠, 何佳恒, 等 (缘)

灼烧温度对氦射气析出率的影响 庞荣华, 童纯茵, 刘晓辉 (远)

会议通知 (员)

新书介绍 (员)

[期刊基本参数] 悦 员 员 一 圆 缘 缘 缘 * 员 怨 怨 * 择 * 员 远 * 远 缘 * 操 * 孕 * 预 缘 缘 * 缘 缘 * 员 缘 * 圆 缘 缘 缘

《核化学与放射化学》编辑委员会

主 编 摇 林 漳 基

副 主 编 摇 朱 永 贻 摇 何 建 玉

委 员 摇 (以姓氏笔划为序, 有 * 者为常务编委)

王方定 * 摇 王祥云 * 摇 王旭辉 摇 王榕树 摇 毛家骏 摇 包伯荣

刘元方 * 摇 刘伯里 * 摇 孙兆祥 摇 李文新 摇 陈摇式 * 摇 严叔衡 *

宋崇立 * 摇 杨瑞瑛 摇 杨维凡 摇 林灿生 摇 周祖铭 摇 祝摇霖

赵爱民 摇 贺佑丰 摇 柴之芳 * 摇 顾忠茂 * 摇 郭景儒 * 摇 傅依备 *

责任编辑 摇 卞晓艳 摇 余耀仙 摇 陈春雪

《核化学与放射化学》投稿须知

来稿要求论点明确,数据可靠,文字简练,条理清楚。研究报告不要超过 5000 字,简报不要超过 1000 字。

来稿请提供激光打印样一式两份,务必做到清稿定稿。稿中外文字母必须分清大、小写;上、下角的字母、数码和符号等位置的高低,应区别明显;易混淆的外文字母、符号,请在第一次出现时用铅笔注明。

来稿须有中文摘要和对应的英文摘要(不超过本刊版面一页)。英文摘要中须写明题目、作者姓名(汉语拼音)、作者单位、地址及邮编。

来稿请注明图书分类号(按中国图书资料法分类)、第一作者的个人信(包括姓名(出生年原)、性别(民族,汉族可省略)、籍贯、职称、学位、研究方向)及获何种基金资助,并注明基金项目编号。

图表选择最必要的列入。图中文字符号必须写清并与正文一致。照片务必黑白分明、层次清晰。请准备图份插图,一份贴在文稿的适当位置,并写明图号、图题和图注;另一份放在纸袋中,供描图用。表题、表身、表注、图题、图注以及图的纵横栏目应为中、英文对照。

计量单位一律采用法定计量单位。废弃单位务请换算成法定计量单位。

参考文献选择最主要的列入,未公开发表的资料请勿引用。文献序号以文中出现先后排列,并按本刊前年第一期封底上刊登的“《核化学与放射化学》参考文献著录格式”书写。

文稿引用他人研究成果时,务请按《著作权法》有关规定在参考文献中写明,否则由此引起的责任由投稿人自负。

来稿请请有关专家审阅,刊登与否均由编委最后审定,一般需 1 个月后作者收到录用与否的通知。

来稿经审阅通过,作者在收到修改意见通知单后,1 个月内必须将修改稿、原稿、意见单寄回编辑部。超过时间者,将以收到修改稿日期作为收稿日期。

来稿须附有作者单位(学术委员会或业务部门)的推荐信(证明文稿不涉及泄密,未一稿多投,作者署名、排名正确)。

来稿请勿一稿两投(包括在国外已发表的论文)。不宜刊登的稿件,当函告作者,来稿一般不再退还;来稿一经发表,即按规定支付稿酬。本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)、网络版》、《方正 电子期刊》、《中文科技期刊数据库》和入网“万方数据系统”、台湾中文电子期刊服务——思博网(www.thinknet.com.tw),所付稿酬包括上述服务项目,凡不同意纳入者请事先声明。

来稿请寄“北京市信箱 分箱《核化学与放射化学》编辑部”,邮政编码 100881,联系电话:(010) 57851111,投稿时,请提供作者详细通讯地址、邮政编码、联系电话和传真号码及联系地址。

核化学与放射化学

(季刊 1982 年创刊)

第 10 卷 第 1 期(总第 37 期) 2007 年 1 月

核化学与放射化学

(1982 年创刊)

第 10 卷 第 1 期(总第 37 期) 2007 年 1 月

主办:中国核学会核化学与放射化学分会

承办:中国原子能科学研究院

编辑:《核化学与放射化学》编辑部

中国原子能科学研究院 北京 信箱

分箱 邮政编码:100881

电话:(010) 57851111

100881 信箱

主编 林漳基

出版 原子能出版社

印刷 保定市印刷厂

国内发行 北京市报刊发行局

国内订购 全国各地邮局

邮发代号 82-100

国外发行与订购 中国国际图书贸易公司

北京市信箱 邮政编码 100881

邮发代号 82-100

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

100881 信箱

核能化工文章编号: 1674-8649(2023)01-0000-00

过氧化氢湿法氧化模拟有机污物的研究

刘丽君, 汤宝龙

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 用过氧化氢湿法氧化处理有机污物, 研究了过氧化氢的投加量和投加方式, 催化剂以及 反应值等对反应的影响。结果表明, 为提高 反应值的利用率, 反应应以间歇式投加, 选取 作为催化剂, 体系 反应值为 1-2。为保证反应快速启动和平稳进行, 反应时将催化剂总投加量的 提前与要分解氧化的物质混合一段时间, 剩余 在反应进行中连续定量滴加, 并于反应结束前半小时投加完毕。正交试验表明, 分解 的最佳实验条件为: 反应值 1, 反应液 1, 反应液 1。反应结束时, 反应釜底部的白色残余物经红外分析和元素分析表明主要是磷酸盐。湿法氧化能够有效分解 和 溶液和界面物。

关键词: 反应值; 湿法氧化; 有机污物

中图分类号: 661.1; 661.2 文献标识码: B

在核能化工流程中, 萃取剂 在萃取过程中, 在有机相和水相界面处经常会有界面污物产生。界面污物主要是有机相和水相与一些颗粒在混合搅拌过程中产生的一种稳定化合物^[1]。它的存在严重干扰萃取过程的进行, 应尽早将其消除掉。如果长时间放置, 由于强辐射降解和化学作用, 在水相上部会生成一层很厚的界面污物和乳化物的混合物, 简称有机污物。目前对于界面污物的形成机理研究很多, 但关于界面污物的处理方法的报道较少。

国际上对有机废物的处理方法各异, 当前以焚烧和裂解及其变体流程等高温氧化工艺居多^[2]。自上世纪 70 年代起, 以 为基础的湿法氧化工艺引起了人们的兴趣。该工艺系低温常压操作, 节省能量, 运行费用低, 放射性核素均存留于反应残液中, 不存在尾气净化处理等二次污染问题, 弥补了高温氧化工艺的缺陷^[3]。

在核能化工流程中, 萃取剂 在强辐照条件下发生降解, 与 生成界面污物。因此, 有机污物中不仅含有 游离 的降解产物, 而且还含有 和 与 生成的界面污物。本文拟采用过氧化氢分解 和 和界面物, 为处理核能化工流程中有机污物提供依据。

实验部分

实验装置和试剂

实验装置是由一个 四口烧瓶、电磁搅拌器、油浴锅、调压器、冷凝管及尾气吸收装置组成。该反应体系示于图 1。

磷酸二丁酯(固定液, 北京化工厂生产; 磷酸混丁酯(和 混合物), 天津化学试剂研究所生产; 磷酸三丁酯() 等试剂均为分析纯, 北京化工厂生产。

模拟界面物的制备

取等体积有机相和水相于玻璃容器中混合, 搅拌 后产生稳定的界面物。静置一定时间后, 将其转移至离心管中, 离心 后, 用滴管小心吸出有机相和水相, 收集界面污物, 并于 干燥, 备用。在 界面物在收集前用蒸馏水和石油醚分别洗涤 2 次, 混合界面物不洗涤。

(1) 在 界面物的生成体系: 水相 1, 有机相 1, 反应液 1, 反应液 1。

(2) 混合界面物的生成体系: 水相 1, 有机相 1, 反应液 1, 反应液 1。

因此,综合评估指数(CAI)为:

$$CAI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_{max}}$$

从CAI的表达式可看出,CAI越大,废溶剂氧化分解的效益产出比越好,即用较低的费用能达到较高的氧化分解效果。

界面物的分解正交试验示于图 3。根据表 3,第 3 号试验的 CAI 值最大。但从图 3 看,在选定的因素水平范围内,存在着一组未曾试验的“可能最好搭配”,即: A₂B₁C₁D₁。进行这组试验验证结果表明,上述搭配更有利于界面物的氧化分解,其 CAI 值较 A₃B₁C₁D₁ 高。

由极差分析不难知道,在界面物氧化分解反应的各个影响因素中,过氧化氢的投加量是最显著的影响因素。

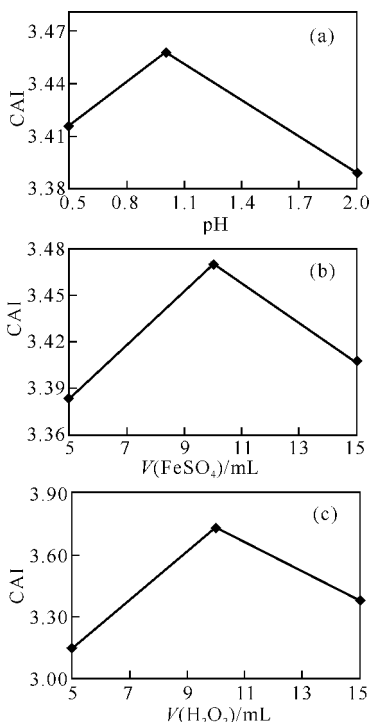


图 3 降解界面物的正交试验趋势图

3.2 界面物分解残余物的分析

对界面物分解后的残余物进行元素分析得到,不论是 Fe 配合物还是 Fe 与 Fe²⁺ 的降解产物形成的混合物,当 Fe 早界面物的过氧化氢加入量超过 10 mL 时,残余物中没有检测到 Fe 和 Fe²⁺

元素,仅含有 Fe 和少量 Fe 元素,因此,残余物可能是 Fe 和 Fe 的磷酸盐沉淀。

对界面物分解后的残余物进行红外光谱分析,结果示于图 4。由图 4 看出,硝酸根的特征峰已经消失,而且随着过氧化氢加入量的增加,羟基峰越来越不明显,最后只剩下 Fe-O 附近的 Fe-O 双键的吸收峰。此外就是在 Fe-O 左右出现了一个羟基峰。由此可知,过氧化氢湿法氧化界面物实际是将配合物中的有机基团 Fe 或 Fe 氧化,最终生成无机的 Fe 或 Fe,羟基峰的出现说明残余物为磷酸氢盐的可能性比较大。

从以上实验结果可以看到,过氧化氢能够将 Fe 和 Fe 以及界面物氧化。因此可以考虑将其应用于 Fe 和界面污染物的处理。

4 结论

(1) Fe 湿法氧化废有机物的反应,Fe 以间歇式投加。当处理 Fe 有机试剂时投加速率控制在 Fe 对反应有利。

(2) 催化剂采用 Fe 溶液。为保证反应快速启动和平稳进行,将催化剂总投加量的 Fe 提前与要分解氧化的物质混合一段时间,其它 Fe 在反应进行中连续定量滴加,并于反应结束前半小时投加完毕。

(3) 用 Fe 湿法氧化分解 Fe 和 Fe 的 Fe 溶液,Fe 和 Fe 的分解速度基本一致。而 Fe 很容易被过氧化氢分解。

(4) Fe 湿法氧化 Fe 的反应,若用 Fe 溶液作催化剂,则 Fe 的浓度不能太高,否则会生成 Fe 或 Fe 沉淀。

(5) Fe 湿法氧化界面物的正交试验表明,对于 Fe 湿法氧化界面物的反应,当界面物为 Fe 时,最佳条件为: A₂B₁C₁D₁; 当界面物为 Fe 时,最佳条件为: A₂B₁C₁D₁。对反应残渣进行红外分析和元素分析得知,残余物主要是 Fe 的磷酸盐。

参考文献:

[1] 刘丽君, 陈瑶, 靖媛. 处理后萃取操作中界面物问题[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1): 10-13.

[2] 陈瑶, 刘丽君, 靖媛. 有机溶剂(Fe)减容固化工艺研究[J]. 北京: 清华大学核能和新能源技术研究院, 2010.

[3] 刘丽君, 陈瑶, 靖媛. 过氧化氢湿法氧化模拟有机污染物的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1): 10-13.

文章编号: 1674-4763(2012)01-0000-00

二元比例载射线荧光光谱法测定 模拟 铀燃料中 钍和 钚含量

宋 游, 郑维明, 刘桂娇, 金立云

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 建立了二元比例载射线荧光光谱法定量测定模拟 铀燃料中 钍和 钚含量的方法。采用粉末压片制样技术, 样品制备过程快速简便。校准曲线的回归系数(则)为 0.999, 钍测量结果的相对标准偏差(%)为 0.5, 钚测量结果的相对标准偏差(%)为 0.5, 满足了模拟 铀燃料元件测试的要求。

关键词: 载射线荧光光谱; 二元比例法; 模拟 铀燃料; 钍; 钚

中图分类号: O613.72 文献标识码: A

模拟 铀燃料芯块由 钍的粉末和 钚的粉末按一定比例混合后压制烧结而成。钍与钚的比例对 铀燃料烧结过程、铀燃料堆内行为、铀燃料后处理过程中的溶解等均有重要的影响。钍是极毒类放射性物质, 选用与钚性质相近的钚代替钍, 开展模拟 铀燃料的生产工艺条件实验, 需要一个快速简便的、并且适用于大量样品准确分析的方法。

载射线荧光光谱法制样过程简单, 且元素的化学状态不影响含量测定, 特别适用于难溶固体、粉末样品的直接快速分析。运等成功地采用二元比例载射线荧光光谱法测量 钍、钚、钍合金、钚的钍、钚及 钚的钍的粉末混合物中主元素含量。本工作拟选用上述方法以准确测定模拟 铀燃料中的 钍和 钚含量。

1 实验部分

1.1 方法原理

二元比例法^[1]是依据二元素谱线的强度比与元素浓度比的对数关系实现元素的定量分析的。特征载谱线的净强度和元素浓度的关系式为:

$$I_{\lambda} = K \cdot C_{\lambda} \cdot \mu_{\lambda}^{\lambda}$$

$$I_{\lambda} = K \cdot C_{\lambda} \cdot \mu_{\lambda}^{\lambda}$$

式中, I_{λ} 为谱线强度, C_{λ} 为元素的质量分数, K 为与待测元素有关的常数, μ_{λ}^{λ} 为与元素

特征载谱线(运系或 钍系)有关的常数, 对元素 钍有 钍越钍。对于同系元素的特征载谱线, 钍近似相等。

模拟 铀燃料样品的形式为氧化物, 只有钍和钚两种金属元素的质量分数可变。用原级载射线激发时皆产生 钍载射线, 样品中存在的氧不产生载射线, 因此模拟 铀燃料适宜用二元比例载射线荧光光谱法进行测定。

1.2 元素测量条件的选择

在载射线荧光分析中, 元素测量条件选择的关键是寻找无干扰或干扰小的分析线, 并准确地扣除相应背景。为了准确选择分析线及相应的背景位置, 首先将样品在欲分析元素的特征载射线位置附近进行步进和脉冲幅度扫描, 然后按载射线分支比, 仔细考虑各分析线及相应背景位置可能存在的干扰。本文选定的元素分析条件列入表 1。

1.3 试剂和仪器

钍、钚试剂为 钍、钚粉末, 纯度大于 99.99%, 平均粒度为 1.0 μm , 包头核燃料厂生产。钚的粉末, 光谱纯, 平均粒度为 1.0 μm , 北京有色金属总院稀土材料国家工程中心生产。其它试剂均为分析纯。钍、钚仪器为日本理学 钍型载射线荧光光谱仪。测量条件: 端窗钍靶载射线管, 电压 200 kV, 电流 10 mA, 粗狭缝, 空气光路, 钍吸收片, 光栏直径 1.0 mm。

文章编号: 0253-3219(2018)01-0000-00

中子活化分析在当代无机痕量 分析计量学中的作用

III 用于多元素取样行为的定量表征

田伟之,倪邦发,王平生,陈细林,
黄东辉,张兰芝,张贵英,刘存兄,刘立坤

中国原子能科学研究院 核物理研究所,北京 102413

摘要: 讨论了研制适用于微分析质控的新一代有证标准物质(悦)的必要性,以及 悦 在新一代 悦 认证中的作用。归纳了 悦 在当代无机痕量分析计量学发展中的三个作用:悦 作为比较基准法的国际承认,将对现代 悦 质量的提高作出贡献;悦 的同时使用,将进一步增强相对法 悦 的基准法地位;悦 在适用于微分析质控的新一代 悦 认证中将发挥不可替代的作用。

关键词: 有证标准物质;取样常数;微量分析

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

“推荐最小取样量”(悦)通常是迄今所有固体粉末状有证标准物质(悦)证书中,描述取样行为的唯一能量。由于在非均质的固体粉末物质中不同元素赋存状态的差异,取样行为具有强烈的元素依赖性。上述的这个数值,悦,不能给出悦中单个元素取样行为的信息。实验证明,对现有的多数悦而言,悦的取样量对多数元素过于“保守”(一些元素甚至在几毫克乃至若干微克的取样量下就是均匀的);而对个别元素却仍不够大。此外,随着对超痕量分析需求的不断增长,极低含量元素的取样行为有待进一步研究。许多现代痕量分析技术只要求小的取样量(毫克或更低)。某些地质、环境、考古、法医等类样品可得到的样品量也仅有几毫克乃至若干微克。因此,悦的悦样品量显然不适用于这些分析技术和样品分析的质量控制。

由此,当前悦证书中给出的推荐最小取样量(悦)过大,无法满足现代微分析质量控制的要求,也不能反映取样行为的强烈元素

依赖。本文讨论研制对各认证元素分别给出取样参数的一代悦的必要性,以及 悦 在悦 单个元素取样行为定量表征中的特殊作用。

悦 单个元素取样行为研究的必要性

任何基于随机试样(悦)的固体粉末样品分析中,报道结果的不确定度,悦,总是由分析不确定度悦和取样不确定度悦这两部分组成。即,

$$悦_{总} = \sqrt{悦_{分}^2 + 悦_{取}^2} \quad (1)$$

与悦相比,悦一直受到较少的重视。事实上,取样不确定度(悦)不仅是总不确定度(悦)中不可分割的一部分,而且具有日益增长的重要性。这是因为:

(1) 对超痕量分析日益增长的需求。

在给定基体中,一种元素的含量很低,为保持好于给定水平的取样不确定度(如,悦),要求取样量很大。

(2) 痕量分析的技术进步。

由式(1)可见,随着痕量分析不确定度(悦)的减小,曾经可以忽略的取样不确定度(悦)可能

