

辐照后核燃料中镅的放化分析

陈佩贤 王效英 张丕禄 高玉兰

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 PMBP-TBP 协同萃取, 镅, 辐照后核燃料。

一、前言

在我们另一份工作^[1]中已较详细地研究了 Am 与辐照核燃料溶解液中 U, Np, Pu 及主要裂片元素的分离条件, 建立了 HDEHP 萃淋树脂色谱法的预分离程序。本文研究了在预分离后进一步纯化镅的条件并实测了一根辐照元件各切片中 ²⁴¹Am 的含量。

由于料液中 Am 的含量很小, 所以预分离程序对 ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr 的去污仍不够好, 而且预分离后的含 Am 溶液中含有大量的 DTPA、乳酸等, 对 α 测量有影响, 为此有必要进一步分离纯化。Umyrova 等^[2,3]提出用 PMBP 加上某些活性添加剂作萃取剂可从弱酸性介质中定量萃取 Am, 但在 DTPA 和乳酸浓度较高时能否定量萃取, 尚需进行一些条件试验。国内多用 TOPO, 我们试用了 TBP 作添加剂。结果表明浓度高至 0.15 mol/l DTPA-1 mol/l 乳酸的含 Am 溶液, pH 调至 1.5 后, 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷可定量萃取 Am。再用 ≥ 2 mol/l HNO₃ 反萃即可除去溶液中的盐份, 还可以使整个程序对 Pu, Np, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs 的去污均提高 10³。通过萃取和反萃时相比的变化使产品浓集 ~ 2 倍。合成样品的分析表明, 包括预分离在内的整个分离程序 ²⁴¹Am 的回收率为 95.6 \pm 0.6%。

二、结果与讨论

1. 水相 pH 值及 DTPA-乳酸浓度对 Am 萃取的影响 图1曲线1, 2 分别给出了用 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷和用 0.05 mol/l PMBP-环己烷自 DTPA-乳酸溶液中萃取 Am 时与水相 pH 值的关系。可以看到水相 pH 为 1.23~1.7 时, PMBP-TBP 混合液能定量萃取 Am, 不加活性添加剂 TBP 萃取率 $< 0.2\%$, 说明加入 TBP 后有明显的协同效应。表 1 给出水相为 pH 1.5 条件下不同浓度的 DTPA-乳酸对 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷萃取 Am 的影响。结果表明浓度高至 0.15 mol/l DTPA-1 mol/l 乳酸时, 该协萃剂仍可定量萃取 Am。我们预分离后含 Am 溶液的介质是 0.07 mol/l DTPA-1 mol/l 乳酸, 所以只要将它调至 pH ~ 1.5 , 就可定量萃取 Am。

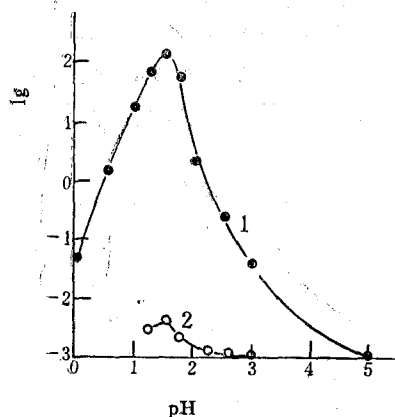


图 1 从 DTPA-乳酸中萃取 ²⁴¹Am 时分配系数与水相 pH 值的关系
曲线 1——萃取剂为 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷;
曲线 2——萃取剂为 0.05 mol/l PMBP-环己烷。

2. 萃取和反萃相比及反萃水相酸度的选择 为浓集最终产品, 希望所用的萃取剂和反

萃取剂的体积都尽量小。萃取和反萃相比对 ^{241}Am 收率的影响实验结果列于表 2, 3。由表可知, 萃取相比对萃取率是有影响的; 反萃相比的影响较小。我们选用萃取相比为 2:2.5(有机相:水相, 下同), 反萃相比为 2:1.5(或 2:1), 这样既能保证回收率, 又能使整个产品浓集约 2 倍。不同酸度对 ^{241}Am 反萃的影响之实验结果(表 4)表明, 2 mol/l HNO_3 就可定量反萃, 因酸度低对制源有利, 故选用 2 mol/l HNO_3 。

3. 萃取时间及温度对 ^{241}Am 萃取的影响 不同萃取时间对 ^{241}Am 萃取率的影响列于表 5。实验表明萃取半分钟就达平衡。在不同室温下 (14~30°C) 的实验结果是一致的, 说明温度影响不大, 可在一般室温下操作。

表 1 DTPA-乳酸浓度对 ^{241}Am 萃取的影响

[DTPA-乳酸]/mol·l ⁻¹	0-0	0.045-0.63	0.066-0.94	0.093-0.93	0.15-1.0
萃取率/%	99.9	99.2	99.0	99.0	98.9

表 2 萃取相比对 ^{241}Am 萃取率的影响

有机相体积: 水相体积	2:5	2:4	2:3	2:2.5	2:2
萃取率/%	95.7	96.7	97.6	98.4	99.2

表 3 反萃相比对 ^{241}Am 反萃率的影响

有机相体积: 反萃水相体积	2:2	2:1.5	2.5:1.5	2:1
反萃率/%	99.3	99.1	98.7	98.5

* 反萃剂为 mol/l HNO_3 , 反萃 5 分钟。

表 4 反萃水相酸度对 ^{241}Am 反萃率的影响

[HNO_3]/mol·l ⁻¹	5.0	4.0	3.0	2.0
反萃率/%	99.9	99.9	99.7	99.1

表 5 萃取时间对 ^{241}Am 萃取率的影响

萃取时间/min	0.5	1	2	3	5
萃取率/%	98.9	98.8	99.0	99.9	98.9

表 6 萃取纯化步骤对主要杂质元素的去污因数

元 素	U(VI)	^{238}Pu	^{239}Np	^{95}Zr - ^{95}Nb	^{103}Ru	^{90}Sr	^{137}Cs
DF	20	2.2×10^3	1.1×10^4	1.8×10^5	1.2×10^5	1.9×10^5	2.4×10^5

** ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{103}Ru 数据是由预处理程序后的样品实验得来。

4. 去污实验结果 “萃取-洗涤-反萃”纯化步骤对共存杂质元素的去污实验结果列于表6。说明经过萃取分离后,不但除去了DTPA、乳酸等大量盐份,满足了 α 测量的要求,而且共存杂质元素都得到了进一步的去除。包括预分离在内全程序对各共存杂质元素的总去污可达: $U(VI)$, ^{239}Np , $^{239}Pu > 10^6$; ^{95}Zr - $^{96}Nb \geq 10^4$; $^{103}Ru \geq 10^5$; $^{90}Sr \geq 10^5$; $^{137}Cs \geq 10^6$; $^{144}Ce \geq 4 \times 10^4$; $^{147}Nd \geq 10^4$ 。

三、推荐的分析程序

预分离步骤列于文献[1]。下面只介绍萃取纯化的操作步骤。

(1) 取预分离后的含Am流出液(0.07 mol/l DTPA-1 mol/l 乳酸, pH 3.20) 5 ml, 加入 0.38 ml 5 mol/l HNO_3 。此时溶液 pH 即为 1.5。取 2.5 ml 于 10 ml 磨口离心管中, 加入 2.0 ml 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷, 萃取 2 分钟, 弃水相。

(2) 用 2 ml pH 1.5 的 HNO_3 溶液洗 2 分钟, 弃水相。

(3) 用 1.5 ml 2 mol/l HNO_3 反萃 5 分钟。取适当量反萃水相制源于 α 谱仪上, 测 ^{241}Am 的含量。

四、程序的回收率和实际样品的分析

模拟元件溶解液的酸度和成份配制了三批合成样品(内含 $HCl:HNO_3=1:4$, 总酸度 6.5 mol/l; U : 47.6 mg; Nd : 200 μg ; ^{241}Am)。在不同室温(14~25 $^{\circ}C$)下分别按全程序进行分析, 结果表明包括预分离和萃取纯化在内, 整个程序对 ^{241}Am 的回收率为 95.6 \pm 0.6%(表7)。在分析实际样品时, 用该回收率数据校正所得结果。

表7 推荐的全程序镅的回收率

实验批号	^{241}Am 的加入量/ 计数 \cdot min $^{-1}$	反萃水相中的 ^{241}Am /计数 \cdot min $^{-1}$	回收率/ %	平均回收率/ %	相对标准偏差/ %
I	29932	28628	95.6	95.6	± 0.6
		23617	95.6		
		28418	94.9		
		28717	95.9		
II	30188	28676	95.0		
		29009	96.1		
		29131	96.5		
		28933	95.8		
III	36811	35449	96.3		
		35116	95.4		
		34873	94.7		
		35076	95.3		

将一根辐照后铀元件各切片溶解, 用本程序分离 Am 以后, 用 α 电离室和 α 能谱测定了 ^{241}Am 的绝对量。得到的 α 谱和 γ 谱表明分离出来的镅样品中, 除了 Cm 的同位素外没有检出 U, Np, Pu 及其它裂片同位素。说明尽管样品中 Am 的相对含量很小, 但分离出的产品是很纯的而且不含肉眼可观察到的盐份, 程序的分离效果很好。测得各切片中 ^{241}Am 的绝对量给出了 ^{241}Am 在辐照后元件中的轴向分布, 其值符合规律性。

α 电离室和 α 能谱测量是由乔盛忠、刘亨军同志完成, 特此致谢。

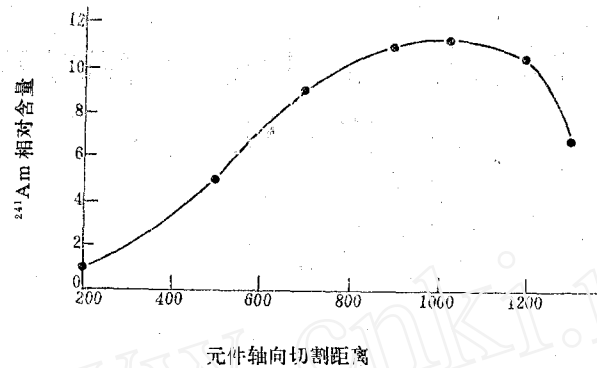


图 2 ²⁴¹Am 在辐照元件的轴向分布

参 考 文 献

- [1] 陈佩贤等, 原子能科学技术, 23(3), (1989)待发表.
 [2] Чмутова, М. К. и др, ЖАХ, 24, 1757(1969).
 [3] Чмутова, М. К. к др, ЖАХ, 25, 710(1970).

(编辑部收到日期: 1986年5月31日)

RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF Am IN IRRADIATED FUEL

CHEN PEIXIAN WANG XIAOYING
ZHANG PILU GAO YULAN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

A method for the determination of Am in irradiated fuel is reported. After preliminary separation by HDEHP Levextrel. Am is separated and purified by synergistic extraction with 0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP. A stable chemical yield of (95.6±0.6)% for Am is obtained. The decontamination factors for U, ²³⁹Pu are all over 10⁶ and those for ⁹⁵Zr-⁹⁵Nd, ¹⁴⁴Ce and ¹⁴⁷Nd all over 10⁴; for ⁹⁰Sr over 10⁵; for ¹³⁷Cs over 10⁶.

Key words PMBP-TBP, Synergistic extraction, Americium, Irradiated fuel.