

TIBO GA 萃取液闪法测定高放废液中的^{89,90}Sr

刘秀琴,梁俊福,郭一飞,焦荣洲

(清华大学核能技术设计研究院,北京 102201)

摘要:研究了二酰胺(TIBO GA)萃取液闪法快速测定高放废液中^{89,90}Sr的方法。将模拟高放废液酸度调节为1 mol/L HNO₃,加入适量Fe(NH₂SO₃)₂溶液,用TRPO-煤油溶液萃取2次,以去除模拟高放废液中的Y³⁺和其它相关杂质元素,于室温下以等体积的TIBO GA-正辛醇-煤油溶液定量萃取Sr,用液闪法测定^{89,90}Sr的活度。样品的分析周期为1 h,方法检测限为1.7 kBq/L,精密密度为2%(n=6),放化回收率为97%~104%。

关键词:高放废液; TRPO; TIBO GA; ^{89,90}Sr; 液闪法

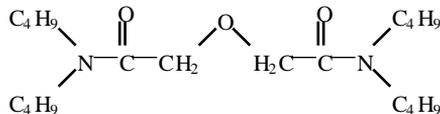
中图分类号:O611.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6931(2000)S0-0134-05

在核燃料后处理和放射性废液处理中,Sr的放射性活度测量是十分必要的。冠醚类萃取剂萃取Sr后可直接测量。但因萃取能力较差,限制了它们在分析中的应用。二酰胺化合物^[1]具有价格便宜和萃取能力强等优点,可用于从高放废液中除铯的工艺过程^[2]。在此基础上加以改进,合成了新的二酰胺化合物TIBO GA。本工作研究用TIBO GA-正辛醇-煤油溶液萃取液闪法测定^{89,90}Sr。对TIBO GA萃取Sr的条件,模拟高放废液的允许量及TIBO GA对Cs⁺、Co²⁺、Ru(NO)³⁺、NpO₂⁺、NpO₂²⁺、Np⁴⁺、PaO₂⁺的萃取分配比进行研究。观察PaO₂⁺、Ru(NO)³⁺、NpO₂⁺对TIBO GA萃取Sr的干扰,并探索消除干扰的方法。

1 实验

1.1 主要试剂

1) N,N,N',N'-四异丁基-3-氧杂-戊二酰胺(TIBO GA) 自制,分子结构式为:



经核磁共振等鉴定,TIBO GA的纯度大于98%;配制0.5 mol/L TIBO GA-40%正辛醇-煤油溶液,在相比1:1条件下,与2 mol/L HNO₃平衡3次,弃去水相,每次平衡10 min。

2) ⁹⁰Sr标准溶液 中国原子能科学研究院产品,活度不确定度小于1%。取一定量的上

收稿日期:2000-01-10;修回日期:2000-03-22

基金项目:国家“九·五”科技攻关项目(96-A18-02-02)

作者简介:刘秀琴(1939—),女(回族),北京人,工程师,分析化学专业

述溶液,在 1 mol/L HNO₃ 介质中,相比 1:1 条件下,用 30% TRPO-煤油溶液萃取 2 次去除⁹⁰Y 后立即使用。

3) ²³⁷Np 示踪剂 ²³⁷Np 溶液系中国原子能科学研究院产品,放化纯度大于 99.9%,使用前将溶液调整为 8 mol/L HNO₃,通过多孔高硅氧玻璃柱定量吸附去除子体²³³Pa^[3]。该 Np 溶液中 Np⁴⁺ 占 0.6%, NpO₂⁺ 占 55.4% 和 NpO₂²⁺ 占 44.0%。

4) ²³³Pa 示踪剂 用 0.6 mol/L H₂C₂O₄ 解吸高硅氧玻璃柱上的²³³Pa,加适量浓 HNO₃,加热蒸干,重复操作直至 H₂C₂O₄ 完全去除,用 8 mol/L HNO₃ 溶解残渣,得到²³³PaO₂⁺ 溶液。

5) 不同价态 Np 溶液 取²³⁷Np 示踪剂,加入适量 5 mol/L NaNO₂ 溶液,还原 30 min,还原 NpO₂²⁺ 为 NpO₂⁺,在相比 1:1 条件下,用 30% TRPO-煤油溶液萃取 2 次,去除其中少量 Np⁴⁺ 和 NpO₂²⁺,水相为 NpO₂⁺ 溶液。取²³⁷Np 示踪剂,在 70~80℃ 水浴中,滴加 0.1 mol/L KMnO₄ 溶液至红色不消失,溶液为 NpO₂²⁺。取²³⁷Np 示踪剂,加入适量的 1 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂,放置 20 min 以上,溶液为 Np⁴⁺。

6) Ru(NO)³⁺ 溶液制备详情参见文献[4]。

7) 模拟高放废液、闪烁液和其它试剂的配制按文献[5]进行。

1.2 主要仪器

1) TRF-CA KB 2200CA 型液体闪烁分析仪,美国 PACKARD 公司产品。

2) THERMO JARRELL ASH 型等离子体光谱仪,美国 IRIS ADVANTAGE 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 TRPO 对 Y 和有关杂质元素的萃取分离^[5] 在 1 mol/L HNO₃ 稀释一定倍数的高放原始料液中,加入一定量 1 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂ 溶液,放置 20 min,再用一倍体积的 30% TRPO-煤油错流萃取两次,每次 5 min。记录 Sr-Y 分离时刻 t_1 。U、Th、Pu、Np、Zr、Tc、Pa、Am 及 RE(包括 Y) 等元素均被 TRPO 萃取去除,Sr、Co 与 Cs 留在水相,TRPO 对 Ru(NO)³⁺ 萃取能力较差,它的大部也保留在水相。

1.3.2 TIBOGA 萃取 Sr 与 Cs、Co、Ru 分离 往上述 0.5 mL 水相中加入 0.5 mL 3 mol/L HNO₃(含 4 mol/L NaNO₃),用 0.5 mol/L TIBOGA-40% 正辛醇-煤油溶液等体积萃取 5 min。^{89,90}Sr 被 TIBOGA 定量萃取,Cs、Co 保留在水相。Ru(NO)³⁺ 被 TIBOGA 少量萃取,用 1 mL 0.01 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂-2 mol/L HNO₃ 洗涤有机相 2 次,以去除 Ru 对测定的干扰。

1.3.3 ^{89,90}Sr 的液闪法测定 分取上述有机相 50~100 μL 于含 10 mL 测量有机相的闪烁液中,在液体闪烁分析仪上测量^{89,90}Sr 的能谱。记录 Sr 的测量时刻 t_2 、计数率(min^{-1}) 和外标准反谱指数 TSIE 值。从 Sr 的淬灭校正曲线上查出 Sr 的探测效率。根据样品量、计数率和 Sr 的探测效率,计算出 Sr 的活度(当 $t_2 - t_1 = 1$ h 时,Sr 中⁹⁰Y 的生长可忽略不计)。

2 结果与讨论

2.1 TIBOGA 萃取 Sr 的条件

2.1.1 Sr 的淬灭校正曲线绘制 由一系列⁹⁰Sr 标准溶液液闪测量的 TSIE 值与对应的 Sr 探测效率 绘制出的 Sr 的淬灭校正曲线示于图 1。由图 1 可见:当 TSIE = 450 时,Sr 的探测效率 = 100%。

2.1.2 TIBOGA 浓度 在 21℃ 下,以不同浓度 TIBOGA-40% 正辛醇-煤油溶液萃取 Sr 的分

配比关系示于图 2。由图可见:选用 0.5 mol/L TIBOGA-40 %正辛醇-煤油萃取 Sr,其 $D(\text{Sr})$ 160,1 次萃取率近乎 100 %。

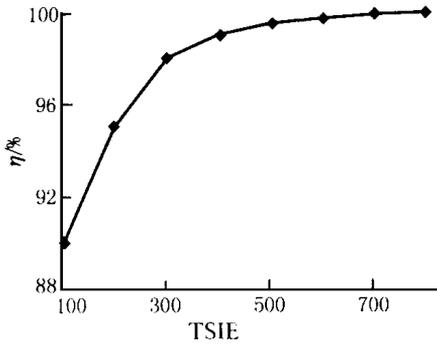


图 1 Sr 的淬灭校正曲线

Fig. 1 Quenching calibration curve of Sr^{2+}

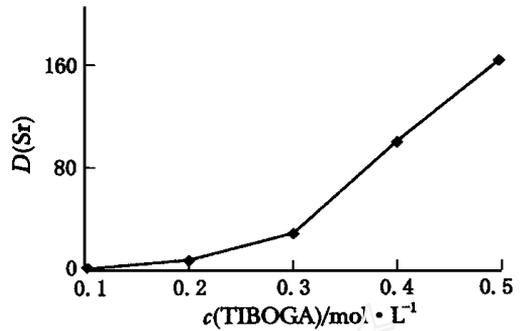


图 2 TIBOGA 浓度与 Sr 的分配比的关系

Fig. 2 Effect of TIBOGA concentration on $D(\text{Sr})$

2.1.3 HNO_3 浓度的影响 在 2~4 mol/L HNO_3 - 2.0 mol/L NaNO_3 介质中,用 0.5 mol/L TIBOGA-40 %正辛醇-煤油溶液萃取 Sr 的 1 次萃取率近乎 100 %。

2.1.4 盐析剂浓度的影响 盐析剂 NaNO_3 的存在有利于 TIBOGA 萃取 Sr,当 $c(\text{NaNO}_3) = 1.5 \sim 3.0$ mol/L 时,在 21 :1 相比下,0.5 mol/L TIBOGA 对 Sr 的 1 次萃取率近乎 100 %。

2.2 TIBOGA 与 DCH18C6 萃取 Sr 的分配比

在相比 1 :1 的条件下,分别用 TIBOGA 与冠醚 DCH18C6 萃取 Sr 的分配比 $D(\text{Sr})$ 列于表 1。结果表明:在实验条件下,二酰胺 TIBOGA 对 Sr 的萃取能力大于 DCH18C6。TIBOGA 价格便宜,更适于在 Sr 的分析中应用。

表 1 TIBOGA 与 DCH18C6 萃取 Sr 的分配比 $D(\text{Sr})$

Table 1 Distribution ratios of Sr with TIBOGA and DCH18C6 as extractant

萃取剂	不同水相介质下的分配比 $D(\text{Sr})$		
	1 mol/L HNO_3	2 mol/L HNO_3	2 mol/L HNO_3 -2 mol/L NaNO_3
0.5 mol/L DCH18C6-正辛醇	0.4	1.7	5.4
0.5 mol/L TIBOGA-40 %正辛醇-煤油	104	153	199

2.3 方法的检测限 MDL

以本底计数率的 3 倍标准偏差和取样量计算方法的检测限。6 批本底计数率测量的标准偏差 $s = 13.4 \text{ min}^{-1}$ (本底测量的 TSIE > 700, $\eta = 100 \%$) 和取样量为 0.4 mL,那么,MDL = 1.7 kBq/L。

2.4 模拟高放废液稀释倍数对 TIBOGA 萃取 Sr 的影响

研究了模拟高放废液稀释倍数对 TIBOGA 萃取 Sr 的影响。结果表明:不管模拟高放废液稀释与否,经 TRPO 萃取 2 次后,不影响 TIBOGA 对 Sr 的萃取率。

2.5 TIBOGA 萃取 Cs⁺、Co²⁺、Ru(NO)³⁺、NpO₂⁺、NpO₂²⁺、Np⁴⁺ 及 PaO₂⁺ 的分配比

在 0.5 ~ 3.0 mol/L HNO₃ 介质中,研究了 0.5 mol/L TIBOGA-40 % 正辛醇-煤油萃取 Cs⁺、Co²⁺、Ru(NO)³⁺、NpO₂⁺、NpO₂²⁺、Np⁴⁺ 及 ²³³PaO₂⁺ 的分配比。结果表明:TIBOGA 几乎不萃取 Cs⁺、Co²⁺,对其它 5 种核素的萃取能力为 Np⁴⁺ > PaO₂⁺ > NpO₂²⁺ > NpO₂⁺ > Ru(NO)³⁺。在 0.5、1.0、2.0、3.0 mol/L HNO₃ 介质中,NpO₂⁺ 分配比分别为 0.02、0.05、0.22、0.24,Ru(NO)³⁺ 分配比分别为 0.12、0.23、0.22、0.12;溶液中引入 0.1 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂ 后,Ru(NO)³⁺ 的分配比则降为 0.02、0.05、0.05、0.01。

2.6 干扰元素的去除

2.6.1 TRPO 萃取去除干扰元素 30 % TRPO-煤油在 1 mol/L HNO₃ 下对 PaO₂⁺ 的分配比 80。在 1 mol/L HNO₃ 和相比 2:1 条件下,用 30 % TRPO-煤油萃取 2 次可将高放废液中绝大多数干扰元素去除^[6];TRPO 对 Ru(NO)³⁺ 和 NpO₂⁺ 萃取能力较差,而 TIBOGA 对 Ru(NO)³⁺ 和 NpO₂⁺ 仅有少量萃取,故 Ru(NO)³⁺ 和 NpO₂⁺ 对 TIBOGA 萃取测定 Sr 的结果产生正偏差;在萃取溶液中引入适量 Fe(NH₂SO₃)₂ 将 NpO₂⁺ 还原为 Np⁴⁺ 后再用 TRPO 萃取可消除其干扰,同时也减少了 TIBOGA 对 Ru(NO)³⁺ 的萃取。

2.6.2 Fe²⁺ 溶液洗涤去除有机相中的 Ru(NO)³⁺ 以等体积的 0.01 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂-2 mol/L HNO₃ 混合液将含 Ru 的 TIBOGA 有机相分别洗涤 1 ~ 4 次,Ru 在有机相的保留依次降为 0.18 %、0.09 %、0.08 % 和 0.06 %。

2.6.3 高放废液中的有关杂质元素的去污系数 在 1 mol/L HNO₃ 介质中,用 30 % TRPO-煤油和 TIBOGA 溶液对有关元素的萃取分配比及分析流程,计算出了干扰元素的总去污系数,结果为:UO₂⁺、Th⁴⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、Np⁴⁺、Co²⁺ 及 Cs⁺ 的总去污系数都大于 1 × 10⁶; NpO₂²⁺ > 3 × 10⁵;Zr⁴⁺ > 3 × 10⁴;TcO₄⁻、Pu³⁺ 及 PaO₂⁺ 2 × 10⁴;Ru(NO)³⁺ > 3 × 10³;RE(以 Nd³⁺ 代表,包括 Y³⁺) > 1 × 10³;Am³⁺ > 7 × 10²。

2.7 方法精密度与放化回收率

对用 1 mol/L HNO₃ 稀释 64 倍的 0.3 mL 模拟高放废液样品,本方法测定 Sr 的精密度为 2 % (n = 6),放化回收率为 97 % ~ 104 %。

3 结论

1) 在 1 mol/L HNO₃ 介质中存在 Fe(NH₂SO₃)₂ 和相比 2:1 条件下,用 30 % TRPO-煤油溶液萃取 2 次,可去除高放废液中锕系和镧系元素的干扰。调整水相 c(HNO₃) = 2 mol/L 和 c(NaNO₃) = 2 mol/L,在室温下继用 0.5 mol/L TIBOGA-40 % 正辛醇-煤油溶液定量萃取 ^{89,90}Sr,以等体积的 0.01 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂-2 mol/L HNO₃ 混合液洗涤有机相 2 次后,有机相中 Ru 的保留小于 0.1 %。

2) 用液闪法测量有机相中 Sr 的放射性活度的分析周期为 1 h,TSIE 值大于 450 时,Sr 的探测效率近乎 100 %。方法检测限为 1.7 kBq/L,精密度为 2 % (n = 6),放化回收率为 97 % ~ 104 %。

3) 高放废液中相关元素的总去污系数为 UO₂⁺、Th⁴⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、Np⁴⁺、Co²⁺ 及 Cs⁺ > 1 × 10⁶; NpO₂²⁺ > 3 × 10⁵;Zr⁴⁺ > 3 × 10⁴;TcO₄⁻、Pu³⁺ 及 PaO₂⁺ 2 × 10⁴;Ru(NO)³⁺ > 3 × 10³;RE(以 Nd³⁺ 代表,包括 Y³⁺) > 1 × 10³;Am³⁺ > 7 × 10²。

田国新合成了 TIBOGA,辛仁轩用 ICP-AES 方法分析了 Ru,在此表示谢意。

参考文献:

- [1] 陈文浚,祝霖,丁颂东,等. 二酰胺结构对其萃取 Am()和 Eu()性能的影响[J]. 高等学校化学学报,1998,19(11):1724~1726.
- [2] 沈贻芳. 开链冠醚萃取铈和钷(镧)性能研究[D]. 北京:清华大学核能技术设计研究院,1999.
- [3] 朱永贻,李总成,陶家洵,等. 多孔高硅氧玻璃对镭的吸附[J]. 核化学与放射化学,1980,2(3):160~167.
- [4] 梁浚福,宋崇立,潘翠玲,等. 高放泥浆研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(1):37~44.
- [5] 梁俊福,刘秀琴,郭一飞. 萃取液闪法测定高放废液及其处理工艺中的⁹⁰Sr[J]. 清华大学学报(自然科学版),1996,36(11):86~92.
- [6] 焦荣洲,王守忠,樊诗国,等. 用三烷基(C₆-C₈)氧膦(TRPO)从强放废液中萃取锕系、镧系元素的研究[J]. 核化学与放射化学,1985,7(2):65~71.

Activity Determination of ^{89,90}Sr in HLLW by TIBOGA Extraction-liquid Scintillation Counting Method

LIU Xiu-qin, LIANG Jur-fu, GUO Yi-fei, JIAO Rong-zhou

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University,
Beijing 102201, China)

Abstract: Activity determination of ^{89,90}Sr in HLLW by N,N,N',N'-tetrakisobutyl-3-oxo-glutaramide(TIBOGA) extraction-liquid scintillation counting method is described. First, actinide elements and other related elements are removed from simulated HLLW by TRPO-kerosene extraction. Then, Sr²⁺ is extracted into TIBOGA-*n*-octyl alcohol-kerosene phase. The above organic phase is washed by mixed solution of 0.01 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂-2 mol/L HNO₃ in order to eliminate disturbance of Ru³⁺. Finally, activity of ^{89,90}Sr in the organic phase is determined by liquid scintillation counting method. The determination limit of the method is 1.7 kBq/L, the precision is 2%, the recovery is higher than 97%, respectively. Gross decontamination coefficient of related elements in simulated HLLW are as follows: > 1 × 10⁶ for UO₂²⁺, Th⁴⁺, Pu⁴⁺, PuO₂²⁺, Np⁴⁺, Co²⁺ as well as Cs⁺; > 3 × 10⁵ for NpO₂²⁺; > 3 × 10⁴ for Zr⁴⁺; 2 × 10⁴ for TcO₄⁻, Pu³⁺ and PaO₂⁺; > 3 × 10³ for Ru(NO)³⁺; > 1 × 10³ for RE; > 7 × 10² for Am³⁺.

Key words: HLLW; TRPO; TIBOGA; ^{89,90}Sr; liquid-scintillation counting method