

文章编号: 1000-6931(2001)03-0211-06

## ICP-MS 测定低放废水中的<sup>99</sup>Tc

崔安智, 李金英, 刘峻岭, 李大明, 郭景儒,  
刘春秀, 孙宏清, 杜洪铭

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 针对中国原子能科学研究院的低放废水处理过程中<sup>99</sup>Tc的分析, 研究建立了甲乙酮萃取/ICP-MS 测量<sup>99</sup>Tc的方法。应用建立的方法首次测量了低放废水处理过程中原水、絮凝水、排放水中<sup>99</sup>Tc的含量, 并计算出絮凝工段、蒸发工段对<sup>99</sup>Tc的净化系数。作为比较, 还用反康普顿 Ge(Li) 谱仪测量了其它放射性核素和用切连科夫液闪直接计数法测量了<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y的含量。

**关键词:** <sup>99</sup>Tc; ICP-MS; 低放废水; 净化系数

**中图分类号:** O657.63      **文献标识码:** A

中国原子能科学研究院的低放废水处理流程的第一步是将低放废水中和至偏碱性, 第二步是进行化学絮凝和蒸发处理。向低放废水(原水)中加入絮凝剂 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 和助凝剂 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 在 pH = 10 条件下将常量元素 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等絮凝沉淀; 澄清液(絮凝水)转至蒸发工段蒸发; 排放冷凝液(排放水)。

<sup>99</sup>Tc 是软发射体, 寿命长, 放射性测量灵敏度低, 经复杂的化学分离才能去除其他放射性核素的干扰, 制源也有严格的要求。由于存在这些困难, 在低放废水处理的 30 多年中从未分析过<sup>99</sup>Tc。

近年来, 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)在分析化学领域已成为重要工具<sup>[1]</sup>, 这种方法已应用于环境中<sup>99</sup>Tc的测定<sup>[2~4]</sup>。ICP-MS的突出优点是探测限低, 分辨率高, 测量时间短。其探测限可比反符合屏蔽流气式计数法和液闪计数法低 2~3 个数量级<sup>[5]</sup>, 也比它们方便得多。

本工作研究建立甲乙酮(MEK)萃取/ICP-MS 测定<sup>99</sup>Tc的方法, 并在低放废水处理中各取样点取样测定<sup>99</sup>Tc含量。为进行比较, 用反康普顿 Ge(Li) 谱仪测定放射性核素和用切连科夫直接计数法测量<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y的含量。

收稿日期: 1999-12-09; 修回日期: 2000-09-05

作者简介: 崔安智(1939—), 男, 河北望都人, 研究员, 核化学与放射化学专业

## 1 $^{99}\text{Tc}$ 的分析流程

### 1.1 分离方法的选择

在铱的分离中采用最多和最简单易行的方法是萃取法。朱国辉等<sup>[6~9]</sup>针对核燃料后处理样品以及  $\text{UF}_6$  中  $^{99}\text{Tc}$  的测定建立了几个分离方法。方法分别选用 2,6-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶和季铵 7402-氯代正丁烷、MEK 作萃取剂,一步或两步萃取后,用液闪或比色法测量  $^{99}\text{Tc}$ 。在环境土壤样品和海水样品分析中,Morita<sup>[2]</sup>、Tagami<sup>[3]</sup>和 Momoshima<sup>[4]</sup>在分离步骤中均有一步萃取,萃取剂分别为环己酮和 MEK。以上这些萃取体系水相均是碱性介质。

本工作的分析体系较简单,感兴趣的干扰元素是 Ru,估计只需一步萃取分离。朱国辉研究了 2,6-二甲基吡啶、季铵 7402 和 MEK 对 Ru 的去污情况。MEK 明显好于前两个,去污系数达到  $3.1 \times 10^3$ 。Morita<sup>[2]</sup>提到,萃取前经氧化处理, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-1 \text{ mol/L K}_2\text{CO}_3$  体系对 Ru 的去污系数为  $1.9 \times 10^5$ ,未经氧化处理时为 726。该作者在另一篇文章<sup>[10]</sup>中又指出:在同一体系测得对 Ru 的去污系数为  $7.0 \times 10^4$ 。看来,环己酮萃取对 Ru 的去污最有利。但是,由于环己酮中存在某种杂质,导致 ICP-MS 测量的试剂空白本底计数率在  $A = 99$  处非常高,而 MEK 是唯一在  $A = 99$  处不显示干扰的试剂<sup>[4]</sup>。基于以上分析,本工作选用 MEK 作萃取剂。

对于水相介质的选择,Momoshima<sup>[4]</sup>用的是  $5 \text{ mol/L NaOH}$ ,朱国辉<sup>[9]</sup>用  $3.5 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 。后者的研究表明:MEK 对  $^{99}\text{Tc}$  的萃取分配系数  $D(\text{Tc})$  随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  浓度的提高而增大,在同样浓度下, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中的  $D(\text{Tc})$  比  $\text{K}_2\text{CO}_3$  中的  $D(\text{Tc})$  高, $3.5 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$  下的  $D(\text{Tc})$  为 150。从  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中用 2,6-二甲基吡啶萃取  $^{99}\text{Tc}$  的分配系数  $D(\text{Tc})$  以  $\text{NaOH}$  中的为最高,在  $4.5 \text{ mol/L}$  时有一最大值。因此,本工作选用  $\text{NaOH}$  为水相介质。

### 1.2 Tc 的萃取率测量

$\text{Tc}$  的萃取率测量用  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  作为示踪剂。 $^{99}\text{Mo}-^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  发生器为中国原子能科学研究院同位素研究所生产,用生理盐水溶液淋洗  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 。北京化工厂生产的化学纯甲乙酮 (MEK) 用  $4 \text{ mol/L NaOH}$  预平衡后备用。在  $10 \text{ mL}$  萃取管中定量加入  $6 \text{ mol/L NaOH}$ 、含几十微克  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  的生理盐水溶液和去离子水,配成不同浓度的  $\text{NaOH}$  溶液,使总体积为  $3.0 \text{ mL}$ 。加入  $3.0 \text{ mL}$  上述 MEK,萃取  $5 \text{ min}$ ,放置分相后,分别取有机相和水相于聚氯乙烯样品管中,在井型  $\text{NaI}(\text{TI})$  谱仪上测量  $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$  的  $140 \text{ keV}$  射线计数,计算出  $D(\text{Tc})$  和  $\text{Tc}$  的萃取率(表 1)。由表 1 可看出: $\text{NaOH}$  浓度对  $D(\text{Tc})$  略有影响, $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/L}$  时的  $D(\text{Tc})$  为最大值。

### 1.3 ICP-MS 测量样品制备

$\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等在 ICP-MS 测定中  $A = 99$  处的本底计数率以  $\text{HNO}_3$  为最低<sup>[4]</sup>,适宜用于 ICP-MS 制样。Momoshima<sup>[4]</sup>将萃取了  $^{99}\text{Tc}$  的 MEK 蒸干,溶残渣于  $1 \text{ mol/L HNO}_3$  中。MEK 的沸点比  $1 \text{ mol/L HNO}_3$  低,如果把 MEK 和  $\text{HNO}_3$  加入烧杯中一起蒸发,上层沸点低的 MEK 先蒸发,待 MEK 全部蒸发掉时, $^{99}\text{Tc}$  自然转入  $\text{HNO}_3$  中。因此,本工作用 MEK 与  $\text{HNO}_3$  一起蒸发的方法制备 ICP-MS 测量样品。结果表

表 1  $\text{NaOH}$  浓度对  $D(\text{Tc})$  的影响

Table 1 Effect of the concentration of  $\text{NaOH}$  on  $D(\text{Tc})$

$c(\text{NaOH})/\text{mol L}^{-1}$	$D(\text{Tc})$	$\text{Tc}$ 的萃取率/ %
2.0	63.6	98.45
3.0	78.9	98.75
4.0	84.8	98.83
5.0	81.0	98.78
6.0	67.4	98.54

明:该方法方便, Tc 的转移定量。Momoshima<sup>[4]</sup>的方法难以做到 Tc 的定量转移, 转移率也不稳定, 其转移率的波动可能与蒸干程度难以控制有关。

#### 1.4 ICP-MS 测量<sup>99</sup>Tc 的操作条件选择

ICP-MS 测量采用 VGPQ2+ 型等离子体质谱仪。仪器的待优化工作参数主要是离子透镜电压和等离子体工作参数。透镜电压的最佳值随荷质比而改变。实验中, 通过<sup>98</sup>Mo 离子计数的变化来调节透镜电压和载气流量的最佳值。选择的操作条件如下。

入射功率: 1 350 W;	反射功率: < 5 W;
载气流量: 0.840 L/min;	进样量: 0.8 mL/min, Gilson 蠕动泵控制;
取样深度: 线圈以上 10 mm;	通道数/质量数: 25;
数据采集方式: 扫描;	每次测量时间: 30 s;
采集时间/通道: 160 s;	积分范围: 0.6 u;
寻峰范围: 0.25 u。	

在此条件下, 灵敏度为  $4\ 538\ \text{ng}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ , 检测限(多次空白测量平均值标准偏差的 3 倍, 即 3s)为  $0.4\ \text{ng}\ \text{L}^{-1}$ 。

在 ICP-MS 测量过程中, 一般情况下, 质量数 84 以上不存在显著的背景谱。影响测量准确度的主要干扰是同量异位素和可能存在的缔合离子。以  $500\ \mu\text{g}/\text{L}$  的 Mo 溶液测试了缔合离子的形成情况。结果表明: 在质量数 99 处无<sup>98</sup>MoH 缔合离子的干扰。用  $1\ \text{ng}/\text{L}$ – $100\ \mu\text{g}/\text{L}$  Tc 标准溶液测试了仪器线性。结果示于图 1。

#### 1.5 分离流程回收率测定

按以下分离流程分离<sup>99</sup>Tc 并测定流程回收率。向 50 mL 分液漏斗中加入去离子水、7 滴 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和预先配制好的含已知量<sup>99</sup>Tc 的标准溶液(从美国橡树岭国家实验室进口的 NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>, 称重后, 溶于去离子水, 稀释至一定浓度), 使总体积为 10 mL; 溶入 1.6 g 化学纯 NaOH, 此时的 NaOH 浓度为 4 mol/L, 加入 10 mL 用 4 mol/L NaOH 预平衡过的 MEK, 萃取 5 min; 转有机相于含 2 mL 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 的小烧杯中, 电炉上加热近沸至 MEK 挥发完毕, 并继续浓缩至 0.5 mL HNO<sub>3</sub> 溶液; 用 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 将蒸残液转入带塞的试管中, 使总体积为 5.0 mL, 供 ICP-MS 测量<sup>99</sup>Tc 用。10 个测量样品中<sup>99</sup>Tc 加入量为  $20\sim 10^3\ \text{pg}$ , 测得化学分离流程回收率为 84.5%~100.1%, 平均回收率( $n=10$ )为  $(92.1\pm 6.1)\%$ 。用此回收率对实测样品作 Tc 含量校正。

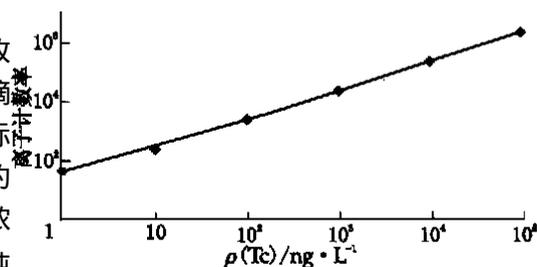


图 1 Tc 标准工作曲线

Fig. 1 Standard calibration curve for technetium nitrate system; flow rate, 0.8 mL/min; data acquisition time, 30 s

## 2 低放废水处理样品中<sup>99</sup>Tc 的分析

分别测定了低放废水处理过程中的原水、絮凝水和排放水中的<sup>99</sup>Tc, 给出了絮凝工段和蒸发工段对放射性核素的净化系数。排放水中的放射性比活度很低, 必须加大取样量。为此, 取 1 L 排放水于烧杯中在电炉上低于 90 °C 下蒸发浓缩至 10 mL 后再行分析。Tagami 等<sup>[11]</sup>的工作表明, 在此条件下进行溶液的蒸发浓缩, Tc 无损失。

## 2.1 ICP-MS 测量<sup>99</sup>Tc

取原水和絮凝水 10 mL,取排放水 1 000 mL 浓缩至 10 mL,加入 7 滴 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,溶入 1.6 g NaOH 于分液漏斗中。按 1.5 节所述测量<sup>99</sup>Tc。结果列于表 2。3 个排放水样品中<sup>99</sup>Tc 的含量有两个低于空白值,说明<sup>99</sup>Tc 含量很低,已无法给出准确值。因此,只能根据高于空白值的一个样品给出<sup>99</sup>Tc 的量为  $1.5 \times 10^{-12}$  g,即约 1 mBq。如此低的放射性水平若用 正比计数器或用液闪计数器是无法测量的。图 2 示出了排放水、原水和絮凝水的扫描图,图 3 给出了空白样品、1 mol/L HNO<sub>3</sub> 和去离子水的扫描图。可以看出:在 A = 99 处,排放水和空白样品、1 mol/L HNO<sub>3</sub>、去离子水的谱图间无区别。从图 2 可看出:所有样品中 A = 98 和 100 的峰都很高,说明样品中 Mo 的含量很高,但它对<sup>99</sup>Tc 的测量没有干扰。样品中 A = 101 和 102 的峰也比较高,但两峰高度比与天然<sup>101</sup>Ru 和<sup>102</sup>Ru 丰度比不一致。因此,认定这里测到的 101 和 102 两峰不属于<sup>101</sup>Ru 和<sup>102</sup>Ru。理由有两点:第一,供 ICP-MS 测量的样品是经过分离纯化的,分离流程对 Ru 有良好的去污;第二,从排放水和样品空白的扫描图中可以明显看出 101 和 102 的峰,而没有 99 的峰。因此,认定质量数 99 的计数仅属于<sup>99</sup>Tc,而没有<sup>99</sup>Ru 的贡献。至于 101 和 102 的峰是如何形成的,还不能给出明确的解释。Ihsanullah<sup>[12]</sup>也报道过类似的情况。作者认为,在浓度很低时,<sup>99</sup>Ru 和<sup>101</sup>Ru 之比不是常数,因而,不能根据 A = 101 峰的大小来扣除<sup>99</sup>Ru 对 A = 99 峰的贡献。

表 2 ICP-MS 测量<sup>99</sup>Tc 的结果

Table 2 The measurement results of <sup>99</sup>Tc contents by ICP-MS

样品	取样量/mL	<sup>99</sup> Tc 本底/pg	测得 <sup>99</sup> Tc 的量 <sup>1)</sup> /pg	( <sup>99</sup> Tc)/g L <sup>-1</sup>
空白	0	10.0		
排放水	1 000		< 1.5 <sup>2)</sup>	< 1.5 × 10 <sup>-12</sup>
絮凝水	10		458.3	4.6 × 10 <sup>-8</sup>
原水	10		516.2	5.2 × 10 <sup>-8</sup>

注:1) 已扣除本底值并经过回收率校正

2) 根据所测 3 个排放水样品中<sup>99</sup>Tc 的量高于空白值的 1 个样品的测量结果给出的估计值

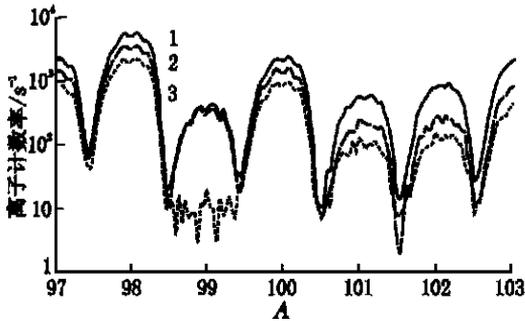


图 2 样品扫描图

Fig. 2 Scan graph of samples

1——原水; 2——絮凝水; 3——排放水

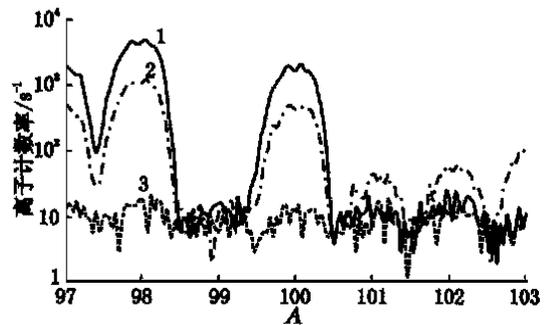


图 3 溶液空白扫描图

Fig. 3 Scan graph of blank

1——1 mol/L HNO<sub>3</sub>; 2——样品空白; 3——去离子水

## 2.2 其它核素的测量

应用一台探测效率预经刻度的反康普顿 Ge(Li) 谱仪测量样品中的放射性核素。在 Beckman LS-6000 LL 液闪谱仪上,应用本实验室建立的切连科夫液闪直接计数法<sup>[13]</sup>测量样品中<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 含量。

## 2.3 结果和讨论

低放废水中<sup>99</sup>Tc 及其他放射性核素的测量结果以及计算出的絮凝工段和蒸发工段各核素的净化系数  $D_f$  和  $D_v$  列于表 3。从表 3 所列结果可以看出以下两点。

1) 排放水中<sup>99</sup>Tc 的含量很低,虽已将取样量加大到 1 L,但仍仅能给出它的含量上限和净化系数下限。原水中<sup>99</sup>Tc 以  $TcO_4^-$  形式存在,絮凝工段形成的氢氧化铁、磷酸钙、镁沉淀对它无絮凝沉淀作用,该工段对<sup>99</sup>Tc 无净化作用;蒸发工段<sup>99</sup>Tc 的净化系数大于  $3 \times 10^4$ ,使得排放水中<sup>99</sup>Tc 含量达到 1.5 pg 以下。

表 3 低放废水中的放射性核素含量及絮凝工段和蒸发工段的净化系数  $D_f$  和  $D_v$

Table 3 The contents of radionuclides in lowlevel liquid wastes and  $D_f$  and  $D_v$

核素	$C/Bq \cdot L^{-1}$			$D_f$	$D_v$
	原水	絮凝水	排放水		
<sup>137</sup> Cs	$1.97 \times 10^6$	$1.89 \times 10^6$	3.92	1.04	$4.8 \times 10^5$
<sup>134</sup> Cs	$2.52 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	<0.027	1	$>1 \times 10^5$
<sup>141</sup> Ce	$3.29 \times 10^4$	$5.1 \times 10^2$	<0.015	64.5	$>3 \times 10^4$
<sup>144</sup> Ce	$1.14 \times 10^5$	$1.9 \times 10^3$	<0.081	60	$>2 \times 10^4$
<sup>103</sup> Ru	$1.17 \times 10^5$	$7.5 \times 10^3$	<0.017	15.6	$>4 \times 10^5$
<sup>106</sup> Ru	$3.08 \times 10^4$	$3.2 \times 10^3$	<0.22	9.6	$>1 \times 10^4$
<sup>95</sup> Zr	$7.13 \times 10^3$	$9.8 \times 10^1$	<0.027	73	$>4 \times 10^3$
<sup>95</sup> Nb	$1.16 \times 10^4$	$1.8 \times 10^2$	<0.015	64	$>1 \times 10^4$
<sup>125</sup> Sb	$2.0 \times 10^3$	$4.9 \times 10^2$	<0.079	4.1	$>6 \times 10^3$
<sup>90</sup> Sr	$4.39 \times 10^5$	$1.88 \times 10^5$	<0.4	2.34	$>4 \times 10^5$
<sup>99</sup> Tc	$3.3 \times 10^1$ ( $5.3 \times 10^{-8}$ )	$3.2 \times 10^1$ ( $5.0 \times 10^{-8}$ )	$1.0 \times 10^{-3}$ ( $1.5 \times 10^{-12}$ )	1.06	$3.1 \times 10^4$

注:括号内的数值单位为  $g \cdot L^{-1}$

2) 低放废水中的主要放射性核素是<sup>137</sup>Cs 和<sup>90</sup>Sr,它们占总活度的 90% 以上。在蒸发工段,它们的净化系数大于  $4 \times 10^5$ ,在此工段<sup>137</sup>Cs 和<sup>90</sup>Sr 得以净化,从而保证了排放水达到小于 10 Bq/L 的排放标准。

## 参考文献:

- [1] Trautmann N. Ultratrace Analysis of Technetium[J]. Radiochimica Acta, 1993, 63: 37~43.
- [2] Morita S, Tobita K, Kwrabayashi M. Determination of Technetium-99 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Radiochimica Acta, 1993, 63: 63~67.
- [3] Tagami K, Uchida S. Separation Procedure for the Determination of Technetium-99 in Soil by ICP-MS[J].

- Radiochimica Acta ,1993 ,63 :69 ~ 72.
- [4] Momoshima N, Sayad M, Takashima Y. Analytical Procedure for Technetium-99 in Seawater by ICP-MS[J]. Radiochimica Acta ,1993 ,63 :73 ~ 78.
- [5] Holm E. Radioanalytical Studies of Tc in Environment : Progress and Problems[J]. Radiochimica Acta ,1993 ,63 :57 ~ 62.
- [6] 朱国辉 . 反应堆辐照元件中锝的测定[J]. 原子能科学技术 ,1989 ,23(4) :45 ~ 51.
- [7] 朱国辉 , 谢武成 . 用液闪计数法测定含铀、钚体系中的<sup>99</sup>Tc[J]. 核化学与放射化学 ,1996 ,18(3) :181 ~ 186.
- [8] 朱国辉 , 黄浩新 . 高放废液中锝的分析[J]. 原子能科学技术 ,1992 ,26(5) :27 ~ 30.
- [9] 朱国辉 . 六氟化铀中痕量<sup>99</sup>Tc的放化测定[J]. 原子能科学技术 ,1987 ,21(1) :51 ~ 55.
- [10] Morita S, Kim CK, Takaku Y. Determination of Technetium-99 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Appl Radiat Isot ,1991 ,42 :531 ~ 534.
- [11] Tagami K, Uchida S. Determination of <sup>99</sup>Tc in Rain and Dry Fallout by ICP-MS[J]. J Radioanal Nucl Chem Articles ,1995 ,197(2) :409 ~ 416.
- [12] Ihsanullah. Methods for Separation of Technetium From Ruthenium for Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry[J]. Sep Sci Technol ,1994 ,29(6) :781 ~ 797.
- [13] 李大明 , 郭景儒 , 张淑兰 , 等 . 切连科夫计数法直接测量放射性废水中的<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y[J]. 核化学与放射化学 ,1995 ,17(4) :248 ~ 251.

## Measurement of <sup>99</sup>Tc in Low-level Liquid Waste Treatment

CUI An-zhi , LI Jin-ying , LIU Jun-ling , LI Da-ming , Guo Jing-ru ,  
LIU Chun-xiu , SUN Hong-qing , DU Hong-ming

( Department of Radiochemistry , China Institute of Atomic Energy , Beijing 102413 , China )

**Abstract :** It is established a procedure which includes MEK extraction Tc from NaOH solution , vaporating MEK with 1 mol/L HNO<sub>3</sub> , then measuring <sup>99</sup>Tc with ICP-MS. Using this procedure the <sup>99</sup>Tc of varied samples in the low-level liquid waste treatment is first measured. In order to compare the  $\beta$ -radionuclides in samples are measured with anti-Compton Ge(Li)  $\beta$ -spectrometry and <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y with Cerenkov counting.

**Key words :** <sup>99</sup>Tc ; ICP-MS ; low-level liquid waste ; decontamination factor