

高盐份强放废液中痕量 Np 、 Pu 的测定

江 浩 朱国辉 王效英 王孝荣

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

建立了 1 个在高盐份强放废液中测定痕量 Pu 、 Np 的方法。全程由阴离子交换、TTA 萃取及电沉积制源 3 部分组成。对影响测定准确度的关键问题进行了研究。用推荐程序测定了 1AW 萃残液中 Pu 和 Np 的含量。

关键词 Np Pu 阴离子交换 TTA 萃取 电沉积

中图法分类号 O 614. 352 O 614. 353

高盐份强放废液中痕量 Pu 、 Np 的测定是高放废液综合提取的难题之一, 各国都没有很好地解决这一难题^[1-4]。为对高放废液及早地处理, 已全面分析了 1AW 化学成份及核素组成^[5]。TRPO 分离锕系元素综合提取流程^[6,7]萃残液中的总盐份高达 370 g/L, 总放射性浓度为 10^{11} Bq/L, β 放射性浓度与 α 放射性浓度比 $> 10^7$, Np 、 Pu 的含量 < 10 Bq/mL。在这种条件下准确测定痕量 Pu 和 Np 是一难题。本研究工作将针对这一复杂体系建立 1 个准确测定痕量 Pu 和 Np 含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

电动定时振荡机, 济南第二医疗器械厂产品(装有自制的控温夹套); LS6000LL 型低本底液闪谱仪, 美国 Beckman 公司产品; Gp-1 型单道 γ 谱仪, 核工业部北京核仪器厂产品; JW -1 型直流稳压稳流电源; 铂电极 ($\phi 1.0$ mm) 自制, 底部呈盘香形。 ^{239}Pu 、 ^{237}Np 由中国原子能科学研究院同位素所提供, 并经进一步纯化; 2606 阴离子交换树脂, 核工业化工冶金研究院研制; 萃残液模拟料液, 由清华大学提供; 流气式平行板屏栅电离室 α 能谱仪, 自制。

1.2 Pu 的推荐分析程序

(1) 阴离子交换纯化

1) 在 $\phi 3$ mm (内径) 的离子交换柱中装填粒径为 0.15—0.2 mm 2606 型阴离子交换树脂, 高约 12 cm。然后用 50 mL 7 mol/L HNO_3 洗柱。

2) 准确移取 0.5 mL 待分析 1AW 萃残液样品于 25 mL 烧杯中, 蒸干。用 5 mL 浓 HNO_3

江 浩: 男, 59 岁, 放射化工专业, 研究员

收稿日期: 1997-01-21 收到修改稿日期: 1997-03-11

溶解,再蒸干。如此反复3次。然后用2.5 mL 7 mol/L HNO_3 溶解,并仔细移至10 mL 离心试管中。加入55 mg $NaNO_2$,混匀后,在80 °C左右的水浴中加热20 min。

3) 冷却后,上柱吸附。流速0.5—0.7 mL/(cm²·min)。收集流出液于50 mL 磨口锥形瓶中作 Np 的分析。

4) 用15 mL 7 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L $NaNO_2$ 洗柱。流速0.5—0.7 mL/(cm²·min)。洗涤流出液与上述吸附流出液合并作 Np 的分析。

5) 用15 mL 0.1 mol/L HNO_3 -0.02 mol/L HF 洗脱 Pu ,流速0.5—0.7 mL/(cm²·min)。将洗脱液收集在50 mL 聚四氟乙烯烧杯中。

(2) TTA 萃取纯化

1) 将上述 Pu 洗脱液蒸干。加入5 mL 浓 HNO_3 及5滴30% H_2O_2 溶解后,再蒸干。

2) 将残渣溶于1.5 mL的1 mol/L HNO_3 -0.32 mol/L $Al(NO_3)_3$ 中,然后再用1.5 mL 1 mol/L HNO_3 洗杯。一并转入10 mL 萃取管中。加入35 mg $NaNO_2$,放置20 min。每次用3 mL 0.5 mol/L TTA-二甲苯萃取2次,每次振荡15 min。离心分相,有机相收集在25 mL 分液漏斗中。

3) 有机相用6 mL 1 mol/L HNO_3 洗涤。振荡3 min。静置分相。

4) 有机相用6 mL 8 mol/L HNO_3 反萃2次,每次振荡15 min。静置分相,将水相收集在另一个25 mL 分液漏斗中。

5) 水相用6 mL 二甲苯洗1次,振荡1 min。静置分相,将水相收集在50 mL 烧杯中。

(3) 电沉积法制备 Pu 源

电沉积装置示于图1。其内径为20 mm,高为10 cm,不锈钢片(厚0.3 mm;直径为26 mm)做阴极。Pt丝(ϕ 1 mm)作阳极。两极间距5 mm。采用此装置制备 Pu 源前的样品处理及制源过程如下:

1) 将上述反萃水相蒸干,加5 mL 浓 HNO_3 及5滴30% H_2O_2 溶解,再蒸干;

2) 加5 mL 浓 HCl 溶解,蒸干;

3) 用2 mL 5 mol/L 及2.8 mL 2 mol/L HCl 溶解残渣,用浓氨水及2 mol/L HCl 调至pH 1,转至电沉积槽中。再用0.2 mL 蒸馏水分2次洗烧杯一并转至槽中。

4) 在1.5 A下(电流密度1.3 A/cm²)电沉积60 min。

5) 电沉积结束后,立即将溶液倾出。再用少量蒸馏水洗槽3次,洗涤液倾去。

6) 取下电沉积源,用少量蒸馏水及乙醇洗源后,在红外灯下烘干,再在电炉上灼烧后,在 α 能谱仪上测量。

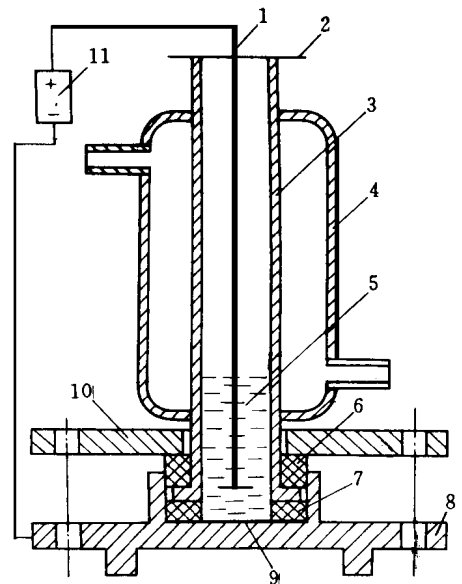


图1 电沉积装置

Fig 1 Schematic diagram of electrodeposition apparatus

- 1——铂电极; 2——玻璃纸; 3——玻璃电沉积槽;
4——冷却水夹套; 5——溶液; 6——橡皮垫圈;
7——聚乙烯垫圈; 8——不锈钢底座; 9——不锈钢片;
10——不锈钢上盖; 11——稳压稳流电源

1.3 Np 的推荐分析程序

(1) 阴离子交换纯化

1) 在 $\phi 5$ mm (内径) 的离子交换柱中装填粒径为 0.15—0.20 mm 2606 型阴离子交换树脂, 高约 12 cm。然后用 50 mL 7 mol/L HNO_3 洗柱。

2) 往 Pu 分析过程中收集的 Pu 吸附及洗涤流出液 (约 20 mL) 中加入 5 mL 7 mol/L HNO_3 -5 mol/L $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 混匀后在沸水浴中加热 40 min。

3) 冷却后, 补加 2 mL 7 mol/L HNO_3 -5 mol/L $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 并上 2606 阴离子交换柱吸附。用 15 mL 7 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 洗柱。流速 0.5—0.7 mL/($\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)。

4) 用 15 mL 0.1 mol/L HNO_3 -0.02 mol/L HF 洗脱 Np, 流速 0.5—0.7 mL/($\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)。将洗脱液收集在 50 mL 的聚四氟乙烯的烧杯中。

(2) TTA 萃取纯化

1) 将上述洗脱液蒸干。加入 5 mL 浓 HNO_3 及 5 滴 30% H_2O_2 溶解后再蒸干。

2) 将残渣溶于 1.5 mL 1 mol/L HNO_3 -0.32 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 中, 再用 1.2 mL 1 mol/L HNO_3 洗烧杯, 一并移入 10 mL 萃取管中。加入 0.3 mL 2 mol/L 氨基磺酸亚铁, 放置 20 min。每次用 3 mL 0.5 mol/L TTA-二甲苯萃取 2 次, 每次振荡 15 min。离心分相, 有机相收集在 25 mL 分液漏斗中。

3) 有机相用 6 mL 1 mol/L HNO_3 洗涤。振荡 3 min。静置分相。

4) 有机相用 6 mL 8 mol/L HNO_3 反萃 2 次, 每次振荡 15 min。静置分相, 将水相收集在另一个 25 mL 分液漏斗中。

5) 水相用 6 mL 二甲苯洗 1 次, 振荡 1 min。静置分相, 将水相收集在 50 mL 烧杯中。

(3) 电沉积制源

操作步骤与电沉积制 Pu 源步骤相同。

2 实验结果和讨论

2.1 样品溶液的预处理

高放废液中的 Np、Pu 长期存放可能产生水解聚合, 为了消除其对阴离子交换吸附的不良影响, 在取样后加入浓硝酸, 蒸干, 反复数次。然后将残渣溶于 7 mol/L HNO_3 并用 0.3 mol/L NaNO_2 调节 Pu、Np 的价态。经此预处理后可确保 Np、Pu 各自的状态及价态一致。此时, Pu 被调节为 4 价, 同时 Np 被调节为 5 价。

2.2 Np 的价态调节

在 Np 的离子交换及 TTA 萃取纯化步骤中需要将它调为 4 价态。通常采用氨基磺酸亚铁还原。为避免引入铁离子, 用硝酸胍及抗坏血酸作为 Np 价态调节试剂进行了研究。用 0.5 mol/L HNO_3 -0.2 mol/L 氨基磺酸亚铁作为 Np 价态调节剂, 室温下 20 min, 可将 > 98% 的 Np 调为 4 价; 在 7 mol/L HNO_3 -0.3 mol/L 硝酸胍中, 于 100 °C 下, 40 min 有 99% 的 Np 被调为 4 价。

2.3 Np 和 Pu 的洗脱

吸附在阴离子交换树脂上的 Np 和 Pu 通常采用稀酸 (0.1—0.3 mol/L HNO_3) 作为洗脱液。实验证明, 在痕量情况下, 单用稀酸不能将它们完全洗脱, 必须结合采用络合剂 (表 1、图 2)。

表 1 洗脱剂组成对 Pu 洗脱率的影响

Table 1 Effect of constituent of stripping agent on efficiency of stripping for Pu

洗脱剂	洗脱剂体积 /mL	Pu 洗脱率 /%
0.35 mol/L HNO ₃	10	5.3
	15	7.1
	30	10.2
0.1 mol/L HNO ₃ -0.02 mol/L HF	10	90.3
	15	98.7

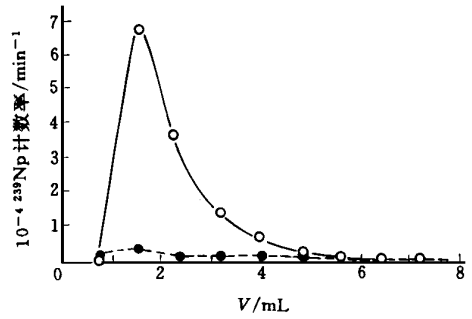


图 2 洗脱剂组成对 N_p 洗脱率的影响

Fig 2 Effect of constituent of stripping agent on efficiency of stripping for N_p

— 0.3 mol/L HNO₃;
— 0.1 mol/L HNO₃-0.02 mol/L HF

2.4 Al(NO₃)₃ 加入量的影响

由于 Pu 和 N_p 洗脱液中引入了氟离子, 因此需要在 TTA 萃取前用 Al(NO₃)₃ 络合氟离子。Al(NO₃)₃ 加入量对 TTA 萃取 N_p 的回收率有一定的影响, 实验结果表明: 水相中 $n(AI^{3+})/n(F^-) = 1.6-2$ 即可消除氟离子对 TTA 萃取 N_p (或 Pu) 的影响。

2.5 裂变产物的净化

Pu 和 N_p 分析程序的各步中裂变产物 γ 放射性分布及其净化系数的实验结果列于表 2。由表中实验结果可见, 在 Pu 和 N_p 的阴离子交换纯化中, 净化主要决定于吸附步骤。在 TTA 萃取-反萃纯化中, 净化的主要贡献是 TTA 萃取步骤。Pu 和 N_p 对裂变产物的全程总净化系数分别高达 1.37×10^7 、 2.11×10^7 , 从而免除了 α -能谱法测定中裂变产物 γ 放射性的干扰。

表 2 Pu 及 N_p 分析程序步骤中裂变产物的 γ 放射性分布及其净化系数 DF _{γ}

Table 2 Distribution of γ -radiation and DF _{γ} for fission product in analytical procedure of Pu and N_p

分析项目	钚分析程序中的裂变产物		镅分析程序中的裂变产物	
	γ 计数率/m in ⁻¹	DF _{γ}	γ 计数率/m in ⁻¹	DF _{γ}
原始样品液	2.98×10^9	—	2.98×10^9	—
阴离子交换吸附流出液	—	—	—	—
7 mol·L ⁻¹ HNO ₃ 洗涤液	—	—	—	—
HF 解吸液	2.12×10^6	1.41×10^3	2.77×10^5	1.08×10^4
TTA-二甲苯萃取萃余液	2.06×10^6	—	2.46×10^5	—
1 mol/L HNO ₃ 洗涤液	6.06×10^4	—	1.07×10^4	—
反萃后 TTA	3.07×10^2	—	30	—
反萃水相	5.53×10^3	3.83×10^2	8.59×10^2	3.22×10^2
电沉积源	2.17×10^2	17.6	14.1×10^2	6.1

2.6 全程回收率及样品测量结果

用本文推荐的痕量 Pu 和 N_p 分析程序进行了全程回收率测定。Pu 和 N_p 全程回收率的平均值及标准偏差 ($n=5$) 分别为 $(94.5 \pm 0.2)\%$ 及 $(80.8 \pm 0.2)\%$ 。

表 3 给出了几个典型真实样品中 Pu 和 N_p 含量测定的实验结果。典型真实样品中 Pu 和

Np 电沉积源的 α 能谱图示于图 3、4。由图可见, U、Np、Pu、Am 彼此分离效果较好。

表 3 典型样品中 Pu 和 Np 的测定结果

Table 3 Analysis of the typical samples of Pu and Np

样 品 号	^{239}Pu 含量/ $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$	^{237}Np 含量/ $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$
1	5.5	9.2
2	9.1	8.8
3 ¹⁾	10.7	8.1

注: 1) 此样品中裂变产物 γ 放射性浓度是样品 1 的 1/200

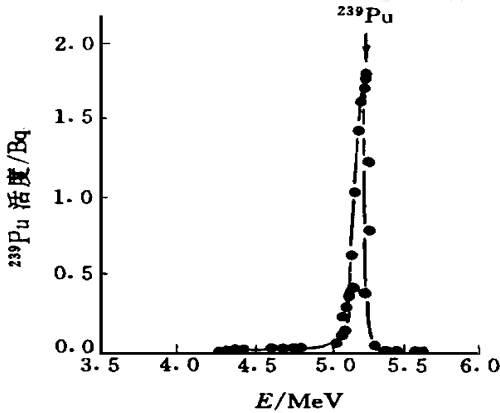


图 3 典型样品 Pu 的 α 能谱图

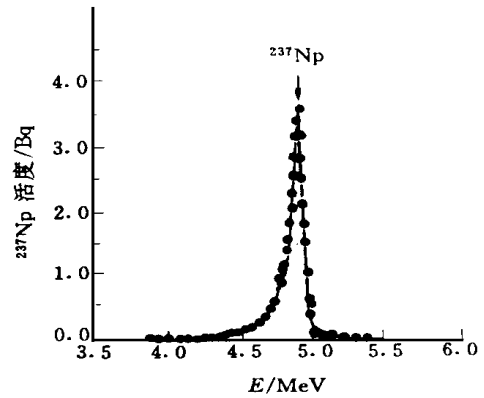


图 4 典型样品 Np 的 α 能谱图

Fig 3 Alpha-spectra of Pu from a typical sample

Fig 4 Alpha-spectra of Np from a typical sample

所推荐的上述分析方法可用于多种高盐份强放体系中痕量 Pu 和 Np 含量的精确测定。

参 考 文 献

- 1 兰州核燃料厂. 从铀线回收镅-237. 核燃料后处理会议资料选编 北京: 原子能出版社, 1974 106—108
- 2 秦忠宪, 胡怀忠, 孙忠汉, 等. 09 综合提取流程——镅的阴离子交换纯化与浓缩 核燃料后处理会议资料选编 北京: 原子能出版社, 1977. 51—55
- 3 James DB. A nion-exchange Processing of Plutonium: LA-3499. 1967.
- 4 Groh HJ, Schlea CS. Progress in Nuclear Energy Series III. Process Chemistry, 1970, 4: 505
- 5 金立云, 张怀礼, 陈连仲. 高放废液化学成分分析 原子能科学技术, 1992, 26(5): 1
- 6 梁俊福, 张 伟, 焦荣洲, 等. 三烷基(混合)氧膦的结构分析及其对 Np、Pu 的萃取 核化学与放射化学, 1982, 4(3): 129
- 7 焦荣洲, 王守忠, 樊诗国, 等. 用三烷基(C₆—C₈)氧膦(TRPO)从强放废液中萃取铀系、镅系元素的研究 核化学与放射化学, 1985, 7(2): 65

DETERMINATION OF TRACE Np AND Pu IN HIGH-LEVEL LIQUID WASTE WITH HIGH LEVEL OF SALT

Jiang Hao Zhu Guohui Wang Xiaoying Wang Xiaorong

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing, 102413)

ABSTRACT

A radiochemical method for determination of trace neptunium and plutonium in high-level liquid waste with high level of salt is developed. The analytical procedures involve anion exchange, thenoyltrifluoroacetone (TTA) extraction and electrodeposition steps. The key problems which effect on the accuracy of determination are studied in detail. The amount of plutonium and neptunium in the extractive raffinate of high-level liquid waste are determined by using the recommend analytical procedures.

Key words Neptunium Plutonium Anion exchange TTA extraction Electrodeposition

放射性废物处置概论

编者: 王志雄、周宏春。1996年科学出版社出版。

核能事业不断发展和人类对环境问题的重视,使放射性废物处理已成为世界各有关国家共同关注的问题。它是一项涉及核科学、地质学、环境科学以及工程技术等多学科的复杂系统工程,也是一项技术难度大、研究周期较长的综合性工作。

本书是根据国内外这方面的工作经验状况编写的。主要内容有:放射性废物的来源和种类;放射性废物处置、意义和研究现状;低、中放射性废物地质处置;高放废物地质处置;放射性废物地质处置场址选择;回填材料的研究;放射性废物处置地球化学;放射性废物处置的天然地质模式;放射性废物处置体系的环境影响和安全评价。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》