

文章编号:0253-9950(2007)03-0135-06

## 铀基体中痕量钚的分离

李力力,李金英,赵永刚,张继龙,王同兴

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要:**为了从铀基体中分离痕量钚,采用由 TBP 色层柱和 7402 季铵盐色层柱组成的萃取色层法及低本底  $\alpha$  谱仪对模拟铀样品中铀钚分离方法进行了研究,并确定了分离流程的条件;对影响流程分离效果的主要因素,如料液和洗涤液酸度、流速、解吸液浓度等进行了研究,确定了最佳分离流程。当料液中铀和钚分别为 0.1 g 和 6 ng 时,对铀的去污因子大于  $10^7$ ,钚的收率大于 95%,满足了质谱法测量铀基体中杂质钚同位素丰度比值的的要求。使用该流程对后处理铀产品进行了铀钚分离及质谱测量。

**关键词:** 铀基体; 痕量钚; 分离

中图分类号: O614.353 文献标识码: A

## Separation of Trace Plutonium From Uranium Matrix

LI Li-li, LI Jin-ying, ZHAO Yong-gang, ZHANG Ji-long, WANG Tong-xing

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (8), Beijing 102413, China

**Abstract:** In order to separate trace plutonium from uranium matrix for subsequent mass spectroscopy determination of the former, an extraction chromatographic method composed of a TBP extraction resin column and a cationic exchange resin column was developed. Various factors that influenced the decontamination of uranium from plutonium were studied with simulating samples and a low-background alpha spectrometer. The studied factors included the concentration of  $\text{HNO}_3$  and flow rate for loading and washing, the uranium-to-plutonium mass ratio, and the eluent composition for plutonium. The optical experimental conditions were obtained. When the load of uranium and plutonium was 0.1 g and 6 ng respectively, the decontamination factor for uranium is more than  $10^7$  and the recovery for plutonium is more than 95%. The experimental results satisfy the demands of measuring the abundance ratio of impurity plutonium in uranium matrix by mass spectrometry. The separation procedure was applied and isotope abundance ratio of plutonium was measured for two kinds of the depleted uranium products.

**Key words:** uranium matrix; trace plutonium; separation

为提高核燃料的利用效率,实现核能可持续发展,我国选择乏燃料后处理的核燃料循环技术

路线。通过乏燃料后处理,不但可以净化回收铀和钚,还可以回收有价值的超铀元素和其它裂变

核素,如 $^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ 等<sup>[1]</sup>。近年来,人们对核燃料后处理过程中铀线尾端铀产品中的各种杂质的分析方法已进行了广泛而深入的研究,并在生产中得到应用。目前,铀产品中的锕系元素的分析研究依然较少。以杂质形式存在于铀产品中的钷,不仅是产品控制的重要核素,同时也是该铀产品的重要指纹核素,有助于判别产品来源,在防止核扩散、环境监测和铀产品的质量控制方面具有重要的意义<sup>[2-3]</sup>。

虽然文献<sup>[4,5]</sup>曾报道过模拟铀产品样品中痕量钷的测定,但后处理铀产品中痕量钷的准确测定仍是核工业分析检测中的难题之一。主要原因在于去除铀基体的分离流程较长,去污因子不稳定,没有稳定可行的分离方法。由于钷的军事敏感性,无法获得国外的完整资料<sup>[6]</sup>,国内的研究尽管提供了一些关于铀产品中杂质的分离方法,但主要是针对铀产品中杂质含量的测量<sup>[7]</sup>,铀产品中钷同位素的准确测定问题一直没有得到很好的解决。

核燃料后处理铀产品中钷的量非常低,小于 $10^{-9}$ 。为了用灵敏度较高的质谱法精密测量其中痕量钷的同位素丰度比,对化学分离流程有较高的要求,铀的去污因子应大于 $1 \times 10^6$ 。因此,建立一种稳定高效的分离方法以满足质谱法准确测量大量铀中痕量钷丰度比具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Isoprobe<sup>TM</sup>型多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS),英国GV公司;BH1216 II型低本底 $\alpha$ - $\beta$ 测量仪,北京核仪器厂;1220 Quantulus型超低水平液闪谱仪,芬兰Wallac公司;超纯水装置(18.2 M $\Omega$ ·cm),美国Millipore公司产品。

TBP萃淋树脂(粒径为0.15~0.17 mm, $w=60\%$ , $\rho=0.59$  kg/L),7402季铵盐树脂(0.13~0.17 mm, $w=60\%$ , $\rho=0.54$  kg/L),核工业北京化工冶金研究院;乙二胺四乙酸二钠(EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),色谱纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ),AR,北京益利精细化学品有限公司;氨基磺酸( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ),AR,国药集团化学试剂有限公司;铁粉,AR,中国医药公司北京采购供应站; $\text{HNO}_3$ ,BV-III级,北京化学试剂研究所;草

酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),AR,北京世纪红星化工有限责任公司。

$^{242}\text{Pu}$ 标准溶液,浓度为 $3.8060(57) \times 10^{-5}$  mmol/g, $^{238}\text{Pu}$ 指示剂,活度浓度为35 Bq/mL,由中国原子能科学研究院放射化学研究所分析测试中心提供; $\text{U}_3\text{O}_8$ 标准物质(GBW04201), $w=99.945\%$ (0.020),核工业北京化工冶金研究院。

### 1.2 铀料液的制备

在50 mL烧杯中称取 $\text{U}_3\text{O}_8$ 标准物质11.8337 g,加入20 mL浓 $\text{HNO}_3$ ,待 $\text{U}_3\text{O}_8$ 溶解后,加热将溶液体积浓缩至10 mL左右,将铀溶液转移至100 mL容量瓶中,用10%  $\text{HNO}_3$ 溶液定容,此溶液中铀的质量浓度为100.35 g/L。

### 1.3 TBP萃淋树脂和7402季铵盐树脂的处理

称取TBP萃淋树脂和7402季铵盐树脂,分别用去离子水多次洗涤后浸泡24 h以上。

### 1.4 TBP萃淋树脂柱的制备及预处理

用湿法将TBP萃淋树脂装入色层柱中,柱的上下两端用少量聚四氟乙烯丝填塞,柱内径10 mm,床高160 mm。用20 mL 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液洗柱,然后用去离子水将柱子洗至中性;再用20 mL 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$ 溶液洗柱,用去离子水将柱子洗至中性;用50 mL一定浓度的 $\text{HNO}_3$ 过柱,使之预平衡,备用。洗涤及预平衡过程中的流速保持在1 mL/min。

### 1.5 7402季铵盐树脂柱的制备及预处理

用湿法将7402季铵盐树脂装入色层柱中,柱两端用少量聚四氟乙烯丝填塞,柱内径3 mm,床高160 mm。用10 mL 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$ 溶液洗柱,用去离子水将柱子洗至中性;用15 mL与TBP柱平衡酸度相同的 $\text{HNO}_3$ 过柱,使之预平衡,备用。洗涤及预平衡过程中的流速为0.2~0.3 mL/min。

### 1.6 铀和钷初步分离

采用TBP和7402萃取色层柱对模拟铀样品中的铀钷进行分离。取1.2节中制备的1 mL铀料液,加入一定体积的 $^{242}\text{Pu}$ 溶液以及1 mL  $^{238}\text{Pu}$ (作为示踪剂)溶液,加入0.1 mL的1 mol/L氨基磺酸亚铁及一定体积的 $\text{HNO}_3$ 以保持水相酸度与柱平衡酸度相同,搅拌,放置10 min。将此料液加入到TBP色层柱上端,控制一定的流速,收集流出液;用15 mL与柱平衡酸度相同的 $\text{HNO}_3$ 淋洗TBP色层柱,控制流速,流出液收集在50 mL离心管中并与上述流出液合并。往合

并后的溶液中加入 0.1 mL 的 4 mol/L  $\text{NaNO}_2$ , 搅拌, 放置 10 min; 将此液作为料液加到 7402 季铵盐柱上, 控制流速为 0.2~0.3 mL/min, 收集流出液。用一定体积、一定浓度的 EDTA 与  $\text{HNO}_3$  的混合溶液作洗脱液, 收集洗脱液, 用 2% 的  $\text{HNO}_3$  稀释定容到容量瓶中, 加入内标 Th, 在 MC-ICP-MS 上测量铀浓度或钚浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 MC-ICP-MS 测量铀、钚的检出限和探测下限

用  $\varphi = 2\%$  的  $\text{HNO}_3$  空白溶液连续测定 15 次, 其结果的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度值即为检出限。测得  $^{238}\text{U}$  和  $^{242}\text{Pu}$  的检出限分别为 0.172 ng/L 和 2.52 pg/L, 对应的探测下限分别是 2.49 ng/L 和 0.228 ng/L。对本工作中的模拟样品, 铀钚比例是  $10^9$  左右, 当铀的上柱量为 100 mg 时, 经过化学分离后, 假设钚的收率为 80%, 最终收得钚的质量浓度大约是 1.0~10.0 ng/L, 高于钚的检出限, 满足在 MC-ICP-MS 上测量钚同位素丰度比值的要求。

### 2.2 TBP 萃取色层柱分离铀和钚

本工作设计 TBP 色层柱的柱内径为 10 mm, 床高为 160 mm, 则色层柱的体积为 12.56 mL, 对 TBP 色层粉的最大装柱量为:  $12.56 \text{ mL} \times 0.59 \text{ g/mL} = 7.4 \text{ g}$ 。据文献[8]报道, TBP 萃淋树脂(干)的吸附容量为 163 mg/g(以铀计), 应能吸附的铀为  $7.4 \text{ g} \times 163 \text{ mg/g} = 1207 \text{ mg}$ , 因此, 装柱的 TBP 色层粉远过量于吸附上柱的 100 mg 铀所需的 TBP 色层粉的量。

取 1.2 节中制备的 1 mL 铀料液, 加入 0.5 mL 的 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  (保持水相酸度为 2 mol/L), 加入 400  $\mu\text{L}$   $^{242}\text{Pu}$  溶液以及 1 mL  $^{238}\text{Pu}$  溶液, 加入 0.1 mL 的 1 mol/L 氨基磺酸亚铁, 搅拌, 放置 10 min; 将调好的料液加到 TBP 柱上端, 用 15 mL 的 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  淋洗 TBP 柱, 上柱和洗涤过程中控制流速为 0.2~0.3 mL/min(约合每分钟 5 至 6 滴)。在 1220 Quantulus 型超低水平液闪谱仪上测量  $^{238}\text{Pu}$  的计数率并计算收率, 结果示于图 1。图 1 表明, 在 TBP 柱的流出液中,  $^{238}\text{Pu}$  的总含量为 99.4%。

在模拟的铀样品中, 铀量为 100 mg, 其中  $^{238}\text{U}$  发出的  $\alpha$  射线产生的活度大约为 1233 Bq。如果经过 TBP 色层柱分离后铀有穿透, 会干扰用 2 种  $\alpha$  谱仪测量  $^{238}\text{Pu}$  的活度。因此, 研究样品经

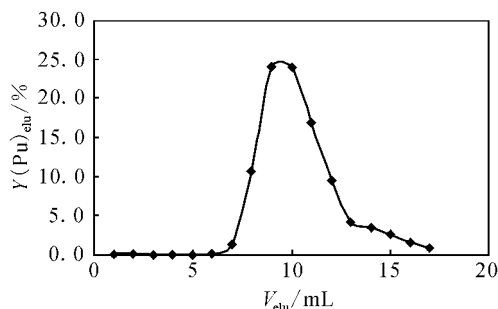


图1 TBP 萃取色层柱流出液中钚的含量

Fig. 1 Content of plutonium in eluent after transiting from TBP column

TBP 色层柱后铀是否有穿透是必须的。用 25 mL 容量瓶接取模拟样品经过整个分离流程后的流出液, 加入 Th 作内标, 并用 2%  $\text{HNO}_3$  定容, 在 MC-ICP-MS 上测得其中  $^{238}\text{U}$  的质量浓度为 101 ng/L, 产生的  $\alpha$  活度约为  $3.1 \times 10^{-5} \text{ Bq}$ , 说明样品经过 TBP 色层柱后, 铀没有穿透, 不会干扰钚的质谱测量。

### 2.3 7402 季铵盐萃淋树脂柱对钚的吸附和洗脱

在 TBP 色层柱的流出液中加入  $\text{NaNO}_2$ , 将钚氧化到四价后, 将样品溶液转入 7402 柱(柱直径为 3 mm, 柱高为 160 mm), 收集流出液和洗涤液, 在低本底  $\alpha$ - $\beta$  测量仪上测量  $^{238}\text{Pu}$  的计数。测得的结果均为  $\alpha$  谱仪本底值。说明调价后的钚全部吸附在 7402 季铵盐萃淋树脂柱上。接着用 15 mL 的 0.1 mmol/L EDTA-0.01 mol/L  $\text{HNO}_3$  作洗脱液, 在超低水平液闪谱仪上测量  $^{238}\text{Pu}$  的计数率, 计算收率, 并示于图 2。图 2 表明, 钚的总收率为 96.7%。

### 2.4 分离流程因素分析

#### 2.4.1 料液和洗涤液酸度对铀去污因子和钚收

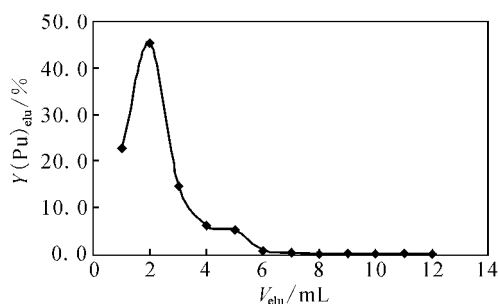


图2 钚在 TBP 色层柱-7402 季铵盐色层柱上的洗脱

Fig. 2 Recovery of plutonium in eluent after the whole flow

率的影响 应用 TBP 液-液萃取法分离铀时,  $U(VI)$  在一很宽  $HNO_3$  浓度范围内有较高的分配比<sup>[9]</sup>, TBP 对于  $Pu(IV)$  和  $Pu(VI)$  特别容易萃取<sup>[9]</sup>, 而且随着酸度增加, 铀的分配比增加, 对  $Pu(III)$  萃取的分配比较低; 胺类萃取剂对三价锕系元素的萃取能力很差, 对四价元素的萃取能力随原子序数的增加而增加, 即  $Th < U < Np < Pu$ , 对六价元素的萃取能力:  $U < Pu$ <sup>[9]</sup>。当分离流程确定后, 利用 MC-ICP-MS 研究了模拟铀样品经过 TBP 色层柱和 7402 季铵盐萃取色层柱后对铀的去污和铀的收率。

实验中分别用浓度为 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 mol/L 的  $HNO_3$  溶液作为柱平衡以及洗涤酸度, 结果列入表 1。从表 1 的 MC-ICP-MS 测量结果看出, 在  $HNO_3$  介质中, 模拟铀样品经过 TBP 色层柱和 7402 季铵盐色层柱后在有效吸附铀的同时实现了对铀的去污; 随着硝酸浓度增大, 对铀的吸附有所减弱。因此实验选择 2 根色层柱的上柱介质和洗涤酸度为 2.0 mol/L。

表 1 料液和洗涤液酸度对铀回收率和铀去污的影响

Table 1 Effect of concentrations of nitric acid of column on the results of separation

$c(HNO_3)/$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$Y(^{242}Pu)/\%$	$\rho(^{238}U)_{elu}/$ ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	DF(U)
0.5	96.9	1.68	$5.94 \times 10^6$
1.0	96.8	0.67	$1.50 \times 10^7$
2.0	100.1	1.63	$6.15 \times 10^7$
4.0	100.4	3.34	$3.00 \times 10^6$
6.0	98.7	2.87	$3.49 \times 10^6$
8.0	93.0	2.27	$4.40 \times 10^6$

2.4.2 TBP 色层柱料液和洗涤液流速对铀的去污和铀回收率的影响 料液和洗涤液流速对铀在 TBP 色层柱上的吸附影响列入表 2。从表 2 看出, 流速变化对分离影响不大。为了保证样品中铀与 TBP 的充分结合, 实验中对铀模拟样品的料液流速选择为 0.2~0.3 mL/min。

2.4.3 铀量对铀收率的影响 在后处理的铀产品中, 铀铀比例一般大于  $10^9$ 。因此, 研究在模拟铀样品中铀量对于铀收率的影响是必要的。在 100 mg 模拟铀样品中, 分别加入 0.5, 2.0, 6.0, 10.0, 15.0, 20.0 ng 的  $^{242}Pu$ , 经过流程分离后, 在 MC-ICP-MS 上测量经过 7402 色层柱的洗脱液

中铀和铀的量, 结果列入表 3。当料液中铀大于 2 ng 时, 铀的回收率大于 80%。为保证铀的收率并鉴于铀的毒性, 在模拟铀样品中, 选择铀的加入量为 6 ng。

表 2 流速对 TBP 柱分离铀和铀的影响

Table 2 Effect of flow rate on the results of separation

$v/(mL \cdot min^{-1})$	$Y(^{242}Pu)/\%$	DF(U)
0.1	98.8	$7.03 \times 10^7$
0.3	99.1	$7.78 \times 10^7$
0.5	98.7	$4.76 \times 10^7$
0.8	97.4	$3.80 \times 10^7$
1.0	98.2	$1.53 \times 10^7$
1.5	97.3	$1.56 \times 10^7$
2.0	96.8	$1.01 \times 10^7$

表 3 铀量对铀回收率和铀去污的影响

Table 3 Effect of  $m(Pu)$  on the results of separation

$m(Pu)/ng$	$Y(^{242}Pu)/\%$	DF(U)
0.5	34.1	$1.73 \times 10^8$
2.0	81.2	$4.27 \times 10^7$
6.0	98.9	$6.42 \times 10^7$
10.0	99.2	$5.95 \times 10^7$
15.0	99.6	$1.08 \times 10^7$
20.0	99.6	$2.12 \times 10^7$

2.4.4 洗脱液的选择 采用不同浓度 EDTA-硝酸作洗脱液时, 铀的回收率列入表 4。从表 4 看出, 在 10 mmol/L  $HNO_3$  中, 随着 EDTA 浓度增加,  $Pu$  的洗脱效果也随之增加, 在选用 0.5 mmol/L EDTA-10 mmol/L  $HNO_3$  作洗脱液时,  $Pu$  的收率可达 99.3%。但为了避免质谱测量时盐分过高, 实验中选择 8 mL 0.1 mmol/L EDTA-10 mmol/L  $HNO_3$  作洗脱液。

## 2.5 分离流程的确定

通过对影响分离结果的主要因素的研究, 确定了如下模拟铀样品中铀、铀的分离流程, 并示于图 3。

## 2.6 对含有痕量铀的铀模拟样品的测量结果

对含有痕量铀的铀模拟样品进行铀铀分离实验, 样品溶液中含 100 mg  $U$  和 6 ng  $Pu$ , 在 MC-ICP-MS 上测量经过 7402 季铵盐色层柱后洗脱液中的铀和铀浓度。为研究是否有残留的铀, 在

全部流程结束后,继续用 8 mL 的 0.1 mmol/L EDTA-10 mmol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤 7402 季铵盐色层柱,收集洗涤液,用 2% 的 HNO<sub>3</sub> 稀释到 10 mL 容量瓶中,加入内标 Th,在 MC-ICP-MS 上测量

铀浓度,结果列入表 5。表 5 的结果表明,按照优化的实验条件,对“含有痕量钚的铀模拟样品”进行的 3 次平行实验中,钚的平均收率达到 98%,铀的平均去污因子大于 10<sup>7</sup>。

表 4 不同洗脱液对钚回收率的影响

Table 4 Effect of the types of eluent on the recovery of plutonium

洗脱液 (Eluent)	Y/%				Y <sub>total</sub> /%
	1st	2nd	3rd	4th	
0.1 mmol/L EDTA	83.1	5.69	0.87	0.066	89.7
1 μmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	42.4	18.6	9.33	1.49	71.8
10 μmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	69.7	10.3	4.41	1.80	86.2
30 μmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	77.1	9.03	2.44	0	88.6
60 μmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	85.6	4.12	0.92	0	90.7
0.1 mmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	95.2	3.28	0.11	0	98.6
0.5 mmol/L EDTA-10 mmol/L HNO <sub>3</sub>	96.6	2.39	0.33	0	99.3

注(Note): V<sub>elu</sub> = 5 mL

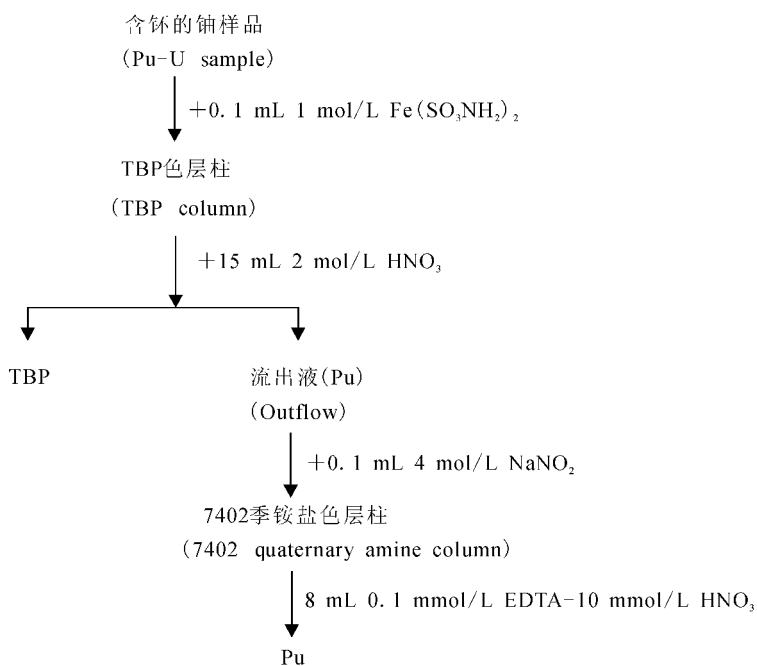


图 3 铀钚分离流程图

Fig. 3 Flow sheet of separation of Pu from U matrix

表 5 含有痕量钚的铀模拟样品的测量结果

Table 5 Measuring results of the simulated samples

No.	$\rho(\text{U})_{\text{clu}}/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pu})_{\text{clu}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U})_{\text{cle}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	DF(U)	Y(Pu)/%
1	232	0.585	1.74	$4.3 \times 10^7$	97.5
2	147	0.591	1.62	$6.8 \times 10^7$	98.5
3	119	0.588	1.80	$8.4 \times 10^7$	98.0

### 3 结 论

应用 MC-ICP-MS 对影响流程分离结果的主要因素进行了研究。最终采用的分离条件是:以 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 为料液吸附和洗涤介质, TBP 色层柱上流速为 0.2~0.3 mL/min, 铀的上柱量大于 2 ng, 以 8 mL 0.1 mmol/L EDTA-10 mmol/L HNO<sub>3</sub> 作洗脱液。当模拟样品中铀的含量为 100 mg、钚为 6 ng 时, 对铀的去污因子大于 10<sup>7</sup>, 钚的收率大于 95%。

#### 参考文献:

- [1] 吴华武, 崔秉懿. 核燃料化学工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1989; 1, 167.
- [2] Cooley J N, Kuhn E, Donohue D L. Proceedings of IAEA Symposium on International Safeguards, IAEA-SM-351/182[R]. Vienna, Austria; IAEA, 13-17, Oct. 1997.
- [3] Nishimura H, Magara M, Oda T, et al. Proceedings of IAEA Symposium on International Safeguards, IAEA-SM-351/98[R]. Vienna, Austria; IAEA, 13-17, Oct. 1997.
- [4] 姚继军. 增压(排空)色层技术的建立及其在铀中痕量钍和钚的 ICP-MS 快速分析中的应用[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2003.
- [5] 刘权卫. 大量铀中钍钚的分离与测定: 加压排空柱离子交换系统的设计及应用[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2005.
- [6] Molzahn D, Feige G, Ganz M, et al. Development of a Fast Method for the Determination and Analysis of Small Amounts of Neptunium and Plutonium in Uranium Solutions After Nuclear Fuel Reprocessing [C]// Working Meeting on Radioisotope Application and Radiation Processing in Industry. Leipzig (German Democratic Republic). Sep 23-27, 1985.
- [7] 王孝荣, 林灿生, 刘峻岭, 等. 铀中微量<sup>237</sup>Np 的分析[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(1): 16-25.
- [8] 董灵英, 孟宪厚, 康惟道. 核纯铀和铀化合物中微量和超微量杂质元素分析的新技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1996: 30.
- [9] 张文青, 罗文宗. 钚的分析化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991: 54, 70.