

文章编号:0253-9950(2010)01-0017-05

高放废液中⁹³Zr的放化分离

杨金玲,张生栋,丁有钱,崔安智

中国原子能科学研究院放射化学研究所,北京 102413

摘要:本工作建立了以硅胶吸附法为主的与 TBP 萃取相结合的从高放废液中分离⁹³Zr 的放化流程。该流程对 γ 核素¹³⁷Cs、²⁴¹Am、¹⁵⁴Eu 的去污因子均大于 10^5 ,对¹³⁷Cs 的去污因子大于 10^8 ,通过低本底液闪谱仪和 MC-ICP-MS 对样品的测量,没有发现⁹⁰Sr-⁹⁰Y 和 Pu 的高能峰及¹⁵¹Sm 的质量峰,证实得到了放化纯的⁹³Zr 样品。整个流程的化学回收率稳定在 70%左右。

关键词:⁹³Zr;硅胶吸附;TBP 萃取

中图分类号:O615.11 **文献标志码:**A

Radiochemical Procedure for Separation of ⁹³Zr From HLLW

YANG Jin-ling, ZHANG Sheng-dong, DING You-qian, CUI An-zhi

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: A radiochemical procedure for the separation of ⁹³Zr based on silica gel separation and TBP extraction was developed. The HLLW solution was first loaded to a silica gel column and was washed with 1 mol/L HNO₃ and then desorbed with 10 mol/L HNO₃. The eluent was extracted with 100% TBP two times. The kerosene was added into the loaded TBP. The ⁹³Zr was stripped with 0.2 mol/L HNO₃ twice from TBP-kerosene solution. Subsequently, the 0.2 mol/L HNO₃ solution was loaded on the second fresh silica gel column and the separation procedures was repeated. The product ⁹³Zr was measured by HPGe γ spectrometer and liquid scintillation analyzer. The results show the highly effective decontamination of the γ -emitting nuclides. The comparison of liquid scintillation spectra between ⁹³Zr and ⁶³Ni indicates that the separated ⁹³Zr sample is radiochemical pure. The whole recovery of ⁹³Zr is about 70%.

Key words: ⁹³Zr; silica gel separation; TBP extraction

⁹³Zr 是一个纯 β 低能的长寿命裂变核素^[1], 能量为 60.6 keV (97.5%)^[1] 和 91.4 keV (2.5%), 由于它产额高(²³⁵U 的热中子裂变产额值为 6.396 3%)^[2]、寿命长, 考虑到长时间存放后对环境的潜在威胁, 在高放废物处理处置过程

中⁹³Zr 成为人们日益关注的重点对象之一。但是国内外有关⁹³Zr 的核数据测量研究报道很少, 仅知其半衰期为 1.53×10^6 a^[1], 其分析和分离方法无法考察。因此, 为了开展⁹³Zr 的核数据测量工作, 需要提供放化纯的⁹³Zr 样品。

收稿日期:2008-08-26;修订日期:2008-11-25

基金项目:国防预研基金资助项目(GA0579-063901)

作者简介:杨金玲(1981—),女,辽宁庄河人,硕士,研究实习员,核燃料循环与材料专业

目前对⁹³Zr 的放化分离研究很少, Espartero 等^[3]用 TTA-二甲苯溶液萃取、HNO₃-HF 反萃, 使⁹³Zr 最终进入水相。但由于其使用了 HF, 不便于质谱测量。

本工作根据⁹³Zr 半衰期长、在裂变产物中比活度低、分离时对其他裂变产物核素的去污要求高(如对¹³⁷Cs、⁹⁰Sr 等去污要求高达 10⁷ 以上)等特点, 经调研选择了硅胶柱吸附法^[4-5]作为 Zr 的主要分离手段。因为硅胶柱对强放射性来说易于操作, 特别是对 Zr 有很好的选择性^[5], 可以低酸吸附、高酸解吸, 但一次柱分离要达到 10⁷ 以上的去污也较困难。TBP 对 Zr 的萃取, 高酸时分配系数高, 低酸时分配系数大大降低, 因而, 可利用 TBP 萃取, 从硅胶柱的高酸解吸液中萃取 Zr, 低酸时反萃, 再经过第二次硅胶柱分离, 建立从高放废液中分离⁹³Zr 的流程, 使由该流程分离出的⁹³Zr 能很好地满足液闪和质谱的测量要求, 为测量核数据提供样品。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 HNO₃、HCl, 分析纯, 北京化学试剂公司。BV-Ⅲ级纯 HNO₃, 北京化学试剂研究所。柱层层析硅胶, 粒径 0.094~0.105 mm, 青岛裕民源硅胶试剂厂。将硅胶用蒸馏水洗涤数次, 然后用 6 mol/L HNO₃ 浸泡 24 h 后用蒸馏水冲洗至中性, 放置于表面皿中自然晾干, 备用。混合裂变产物溶液: 取 30 μL 高浓铀溶液(37.6 g/L, 其中²³⁵U 丰度为 90%)放入石英管中, 在红外灯下烘干, 封好后放入微堆内辐照, 中子注量率 7×10¹¹/(cm²·s), 照射时间 6 h, 出堆后冷却 2 个月。将铀靶用 HNO₃ 溶解, 调节酸度为 1 mol/L, 在 HPGe γ 谱仪上测量后备用。⁹⁵Zr 指示剂: 将混合裂变产物, 经一次硅胶柱分离, 先用 1 mol/L HNO₃ 洗涤 20 mL, 再用 10 mol/L HNO₃ 解吸得到 Zr 产品后, 在电炉上加热调节酸度为 1 mol/L, 备用。¹⁵²Eu 指示剂, 由 Eu₂O₃ 在中国原子能科学研究院的重水反应堆中辐照得到, 中子注量率 1×10¹³/(cm²·s), 辐照 7 d, 出堆冷却后, 用 1 mol/L HNO₃ 溶解后备用。其它指示剂, 如¹³⁷Cs、²⁴¹Am 由中国原子能科学研究院放射化学研究所提供。TBP, 市售分析纯, 将 TBP 用 5% Na₂CO₃ 洗涤 2 次, 静置分层, 弃去水相, 再用清水洗涤静置 48 h 后弃水相, 备用。

1.1.2 仪器 HPGe 多道 γ 谱仪, 美国 GEM70P-PLUS ORTEC 公司, 对 1.3 MeV γ 的分辨率为 1.8 keV; DSP-Scint 型 NaI(Tl) γ 谱仪, 美国 ORTEC 公司, 本底计数率约为 16/s; BP211D 型电子天平, 德国 Sarorius 公司, 感量 10⁻⁵ g; Tri-Carb CR-3170 型低本底液闪谱仪, 美国 Parkin Elmer 公司, 在测量的能量范围内本底为 6/min; MC-ICP-MS, 英国 GV 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 硅胶柱 用 1 mol/L HNO₃ 浸泡处理好的硅胶, 除去气泡后, 装 1 mL 入 φ4 mm×100 mm 的玻璃柱, 用 1 mol/L HNO₃ 淋洗 5 个柱体积以上, 备用。

1.2.2 淋洗曲线、收率及去污因子 将⁹⁵Zr 指示剂上柱后用一定浓度的 HNO₃ 淋洗一定体积, 用浓 HNO₃ (10 mol/L) 解吸, 控制溶液在一定的流速下通过硅胶柱, 流出液以一定体积逐份收集, 分别在 HPGe γ 谱仪上测量, 将解吸液中⁹⁵Zr 的量除以总上柱量, 即得到收率。高放废液中除⁹³Zr 以外, 还有以下几种主要的放射性核素, 如¹³⁷Cs、²⁴¹Am、⁹⁰Sr、¹⁴⁷Pm、¹⁵¹Sm 以及 Pu, 为了测量方便, 分别采用指示剂和混合裂片, 其中⁹⁰Sr 用⁸⁵Sr 代替, 稀土元素用¹⁵²Eu 代表, Pu 使用 Pu 的混合同位素指示剂,¹³⁷Cs 和²⁴¹Am 由混合裂片提供, 另外,⁹⁵Nb 由短期冷却的辐照铀溶液提供, 溶液均以 1 mol/L HNO₃ 介质上柱, 用 1 mol/L HNO₃ 洗涤 20 mL, 然后用 10 mol/L HNO₃ 淋洗 10 mL, 流出液以一定体积逐份收集, 用 NaI(Tl) γ 谱仪分析⁸⁵Sr, 用液体闪烁谱仪分析 Pu, 用 HPGe γ 谱仪分析其余核素, 得到淋洗曲线, 用各核素的总上柱量除以 10 mol/L HNO₃ 中对应核素的量得到去污因子。

1.2.3 萃取和反萃实验 用与萃取介质相同浓度的 HNO₃ 预平衡 TBP, 以⁹⁵Zr 为指示剂作萃取实验, 萃取 5 min 后静置分层, 取等量的水相和有机相, 用 HPGe γ 谱仪测量, 计算分配比。将含有⁹⁵Zr 的 TBP 用煤油稀释后, 分别用不同浓度的 HNO₃ 反萃 5 min, 静置分层, 分别取等量的水相和有机相在 HPGe γ 谱仪上测量。计算分配比和反萃率。

2 结果与讨论

2.1 Zr 在硅胶柱上吸附解吸条件的选择及验证 以⁹⁵Zr 为指示剂, 1 mol/L HNO₃ 上柱并洗

漆, 10 mol/L HNO₃^[6]解吸, 得到淋洗曲线示于图 1。

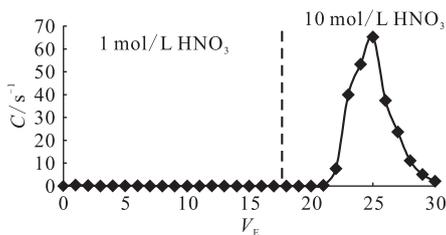


图 1 ⁹⁵Zr 淋洗曲线

Fig. 1 Elution curve of ⁹⁵Zr on silica gel column

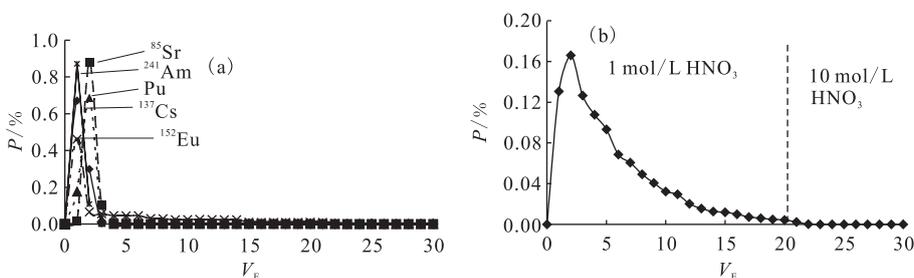


图 2 ¹³⁷Cs、⁸⁵Sr、Pu、¹⁵²Eu、²⁴¹Am (a) 和 ⁹⁵Nb (b) 的淋洗曲线

Fig. 2 Elution curves of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, Pu, ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am (a) and ⁹⁵Nb (b) on silica gel column

由图 1、2 可以看出, 在 1 mol/L HNO₃ 洗涤过程中, Zr 可吸附在硅胶柱上, 而其他的干扰核素则被洗涤下来, 从而达到了分离目的。计算一次硅胶柱分离后的去污因子并且与需要达到的去污因子进行比较, 结果列于表 1。表 1 中去污因子的计算方法如下: 假设溶液中 ⁹³Zr 的放射性活度为 1, 根据其它放射性核素的半衰期和裂变产额与 ⁹³Zr 的半衰期和裂变产额的比值关系, 计算得到出堆时这些放射性核素的放射性活度, 然后按照冷却 30 a、去污后它们的放射性活度低于 ⁹³Zr 放射性活度的 1‰ 计算出去污因子的期望值。

表 1 一次硅胶柱分离后及理论要求的去污因子

Table 1 Required and real decontaminations on silica gel column to some nuclides

核素 (Nuclides)	DF	
	理论值(Theory)	实验值(Experiment)
¹³⁷ Cs	$>4.9 \times 10^6$	2.13×10^4
⁸⁵ Sr	$>5 \times 10^6$	9.99×10^3
Pu	$>10^4$	4.3×10^2
²⁴¹ Am	$>10^4$	4.9×10^3
¹⁵² Eu	$>10^4$	1.37×10^2

从图 1 可以看出, ⁹⁵Zr 在 1 mol/L HNO₃ 中在硅胶柱上可以定量吸附, 10 mol/L HNO₃ 中, 又可以被定量解吸下来, 在转换介质后的 3~4 个淋洗体积(V_E)内就能达到峰值, 10 个柱体积后, 基本上洗脱完全。经过计算, 该流程 ⁹⁵Zr 的化学收率达到 99.5%。

2.2 干扰核素的淋洗曲线及去污因子

为便于比较, 以每份收集液中的测量计数占总计数的百分比(P)为纵坐标, 以淋洗体积(V_E)为横坐标, 得到 Cs、Sr、Pu、Eu、Am、Nb 的淋洗曲线, 示于图 2。

根据表 1 数据可知, 硅胶法对主要沾污核素的去污效果不错, 考察硅胶法对 Nb 的去污是因为高放废液中的 ⁹³Nb 会对 ⁹³Zr 的质谱定量测量产生干扰, 但由于其含量较低, 10^2 的去污系数完全满足要求。但一次柱分离还不能满足核数据测量的去污要求, 因此还需要进行第二次柱分离, 需要考虑介质转换问题, 即将第一步分离得到的产品由 10 mol/L HNO₃ 介质转化成低浓度 HNO₃ 介质进行第二次柱分离。

2.3 介质转换

TBP 萃取法对 Zr 满足高酸萃取、低酸反萃^[7]的条件。首先测得 0.2、0.5、1、3、10 mol/L HNO₃ 体系中 100% TBP 萃取 Zr 的分配比 D , 结果示于图 3。

从图 3 可以看出, 随 HNO₃ 浓度的增加, 分配比随之增加, 在所选择的 HNO₃ 浓度中, 10 mol/L HNO₃ 介质中 100% TBP 对 Zr 的萃取分配比最大, 为 140.8。

把 Zr 萃入有机相后, 需要把它反萃出来, 才能进行第二次柱分离。反萃的条件尽可能与第二次上柱的条件相近, 且体积不宜过大。选择了 3 种条件进行比较, 结果列入表 2。

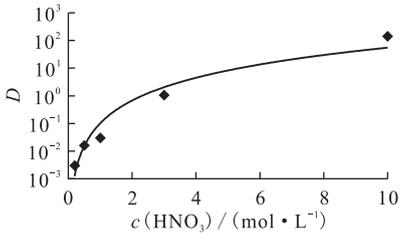


图 3 硝酸体系中锆的分配比

Fig. 3 Distribution ratio of Zr in nitric acid

表 2 不同稀释剂和反萃试剂的反萃结果

Table 2 Back extracted results

有机相 (Organic phase)	水相 (Aqueous phase)	反萃率 (Back extraction ratio)/%
30% TBP-煤油(Kerosene)	0.2 mol/L HNO ₃	89.8
	0.5 mol/L HNO ₃	88.7
	1 mol/L HNO ₃	83.9

从表 2 数据可以看出,随着酸度的增加,30% TBP-煤油中的 Zr 含量也随之增加。实验选用 0.2 mol/L HNO₃ 作为反萃试剂,因为该条件下 Zr 在硅胶上的分配比较高,可以作为第二次上柱的条件。

综上所述,最终确定用处理过的 100% TBP 直接从第一次柱分离产品中萃取 Zr,然后将有机相用煤油稀释成 30% TBP-煤油,用 0.2 mol/L HNO₃ 反萃 5 min,为减少第二次上柱的料液体积,萃取时有机相与水相的体积比为 1 : 2,反萃时为 6.6 : 1。萃取与反萃均进行 2 次,以提高回收率。该过程的收率为 81.5%。

表 3 流程对 γ 放射性核素的去污因子Table 3 Total decontaminations to some γ nuclides

核素 (Nuclides)	分离前测量的计数率 (Count rate before separation)/s ⁻¹	分离后测量的总计数 (Counts after separation)	t/s	DF _{tot}
²⁴¹ Am	3 539.91	15 119		>2.23 × 10 ⁶
¹³⁷ Cs	254 234.20	2 919	232 890.38	>3.65 × 10 ⁸
¹³⁴ Cs	152.31	2 416		>2.41 × 10 ⁵
¹⁵⁴ Eu	419.34	15 180		>2.64 × 10 ⁵

因为在样品谱中看不出上述核素的 γ 能谱峰,所以不能给出表 3 中这些核素的去污因子,只能给出去污因子的下限,选择分析原始溶液时选择的能谱峰宽,读出在这区间的本底总计数,以

2.4 推荐流程

(1) 将一定量的高放废液调节至 1 mol/L HNO₃ 介质,上硅胶柱,用 1 mol/L HNO₃ 洗涤 23 mL,流速 0.1~0.3 mL/min,收集流出液于废液瓶中。

(2) 用 10 mol/L HNO₃ 作为解吸液,收集流出液 10 mL。

(3) 将 10 mL 解吸液转移至分液漏斗中,用 5 mL 处理过的 100% TBP 萃取 5 min,静置分层后,将水相转移至另一个干净的分液漏斗中,同样用 5 mL 处理过的 100% TBP 萃取 5 min,合并 2 次有机相。

(4) 在有机相中加入 23 mL 煤油,用 5 mL 0.2 mol/L HNO₃ 反萃 5 min,静置分层后,放出水相。在有机相中再加入 5 mL 0.2 mol/L HNO₃ 反萃 5 min,静置分层后,合并 2 次水相。

(5) 将 0.2 mol/L HNO₃ 介质的水相溶液通过另一个硅胶柱,柱体积为 1 mL,流速为 0.1~0.3 mL/min,待上柱溶液流至近干后,用 23 mL 1 mol/L HNO₃ 洗涤,用 10 mL 10 mol/L HNO₃ 解吸,收集在塑料瓶中待测。

2.5 化学收率

为了验证所建立的流程对 ⁹³Zr 的收率,选用 ⁹⁵Zr 指示剂按照上述步骤:柱分离-TBP 萃取-反萃-柱分离的流程进行验证,流程收率稳定,可达 70%。

2.6 纯度检验

将所得到的样品用 HPGe γ 谱仪测量,没有发现任何具有 γ 放射性的沾污核素。计算出主要核素的去污因子列于表 3。

3 倍的总计数的平方根除以测量时间作为计数率的探测限(DL=3 \sqrt{N} /t,其中,DL 为探测限,N 为时间 t 内的总计数),以此探测限作为分母,分离前测量的计数率为分子,得到相应的去污因子的

下限。

从表 3 数据可以看出,流程对这些 γ 核素达到很高的去污水平。

因为 ^{90}Sr - ^{90}Y 是纯 β 发射体, Pu 是 α 、 β 混合发射体,在实验中用液闪分析。图 4(a)是 ^{93}Zr 样品的液闪谱图。将该谱图与 ^{63}Ni 标准液闪谱图(图 4(b))比较可以发现(两者的淬灭指数均在 160 左右),两者的峰分布区及峰的形状都很相

似,说明得到的液闪谱很可能就是 ^{93}Zr 的;另外,将该谱图与纯 β 放射性核素 ^{90}Sr - ^{90}Y (图 5(a))和 α 放射性核素 Pu 的液闪谱(图 5(b))进行对比可以看出,产品谱在 高能部分很干净,而 ^{90}Sr - ^{90}Y 、 Pu 的能谱都在高能区,说明流程对 ^{90}Sr - ^{90}Y 、 Pu 的去污很好;通过质谱对产品进行测量,在 151、210~240 处没有发现质量峰,说明流程对 ^{151}Sm (β 能量约 79 keV)、 U 、 Pu 的去污很好。

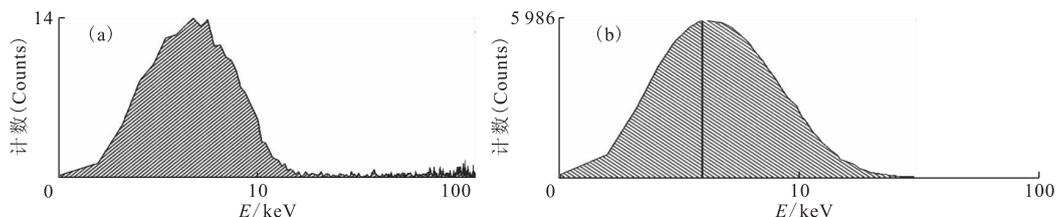


图 4 分离后得到的 ^{93}Zr 样品(a)和 ^{63}Ni 标准溶液(b)的液闪谱

Fig. 4 Scintillation-spectra of ^{93}Zr (a) separated from HLLW by whole produre and ^{63}Ni (b)

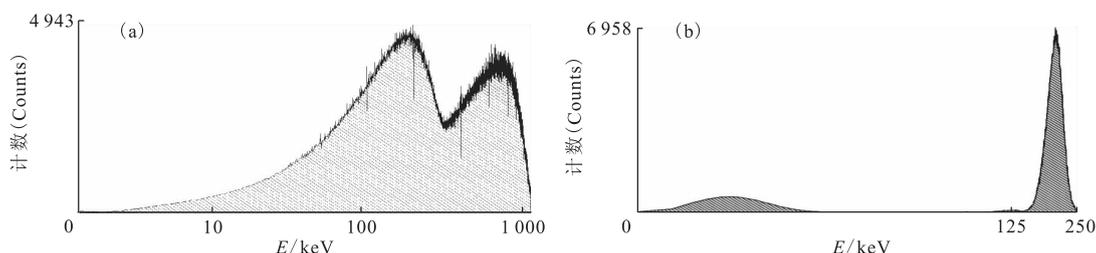


图 5 ^{90}Sr - ^{90}Y (a)和 Pu (b)样品的液闪谱

Fig. 5 Scintillation-spectra of ^{90}Sr - ^{90}Y (a) and Pu (b)

综合以上分析,认为得到的产品就是放化纯的 ^{93}Zr 。

3 结论

建立了一个从高放废液中以硅胶柱分离为主、结合 TBP 萃取、经两次柱分离后得到 ^{93}Zr 的放化分离流程。该流程对其他裂变产物和锕系元素的去污效果好,得到的 ^{93}Zr 样品既能满足低本底液闪谱仪的测量要求,同时也能满足 MC-ICP-MS 测量要求,为测量其半衰期数据奠定了基础。流程的放射化学收率稳定在 70% 左右。

参考文献:

- [1] 卢玉楷. 简明放射性同位素应用手册[M]. 上海: 科学普及出版社, 2004: 218.
- [2] Ihara H, Mayumoto Z, Tasaka K, et al. Nucleas Decay Data and Fission Yield Data of Fission Prod-

uct Nuclides, JAERI-M 9715[R]. Japan: JAERI, 1986.

- [3] Espartero A G, Suarez J A, Rodriguez M, et al. Radiochemical Analysis of ^{93}Zr [J]. Appl Radiat Isot, 2002, (56): 41-46.
- [4] 赵会明. 硅胶从酸性模拟高放废液中吸附 Zr 行为的研究[D]. 北京: 清华大学学士学位论文, 1998.
- [5] 张裕卿, 王榕树, 林灿生, 等. 高吸附活性硅胶的合成及其对锆的选择分离[J]. 核科学与工程, 2000, 20(4): 353-356.
- [6] Lin Hung-Chih, Ting Gann. The Separation of ^{95}Zr and ^{95}Nb From Irradiated Uranium by Silica Gel Adsorption[J]. Radiochimica Acta, 1976(23): 1-5.
- [7] Alcock K, Bedford F C, Hardwick W H, et al. Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates: I Zirconium Nitrate[J]. J Inorg Nucl Chem, 1957, 4(2): 100-105.