

文章编号 : 0253-9950(2005)01-0011-04

从裂变产物中提取¹³⁵Cs 的研究

钱丽娟^{1,2}, 张生栋¹, 郭景儒¹, 崔安智¹, 杨 磊¹, 吴王锁²

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 为了制备适用于热中子截面测量用的¹³⁵Cs, 建立了用无机离子交换剂磷酸锆和阴离子交换树脂从裂变产物中分离无载体放化纯¹³⁵Cs 的方法。研究了在用磷酸锆色层柱分离 Cs 时, 温度对收率的影响。实验结果表明: 用磷酸锆色层柱从裂变产物中分离 Cs 时, Cs 的化学回收率为 90.0%, 对锆、铈、铀、钒等的去污因子为 10²; 结合阴离子交换树脂分离, U 的去污因子达 10⁴。分离出的¹³⁵Cs 为放化纯, 可供¹³⁵Cs 热中子反应截面测量用。

关键词: ¹³⁵Cs; 磷酸锆; 阴离子交换树脂; 裂变产物

中图分类号: O614.115 **文献标识码:** A

¹³⁵Cs 是一个长寿命裂变产物核素, 为了准确测定其热中子反应截面, 必须从裂变产物中分离、提取放化纯的¹³⁵Cs。目前从裂变产物中提取铯的方法较多^[1], 如经典的沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法。其中适于热中子反应截面测量所要求的方法多为离子交换法。

在离子交换法中, 无机离子交换剂具有很高的选择性和良好的辐照稳定性, 受到广泛重视^[1]。用于 Cs 分离的无机离子交换剂很多, 有杂多酸盐^[2,3]、过渡金属的络氰化物、锆的磷酸盐或碲酸盐等。磷酸锆是一个以磷酸根为官能团的无定形的或半结晶型的离子交换剂, 对铯具有特殊的选择性, 常用于分离提取铯^[4]。阎和信^[5]应用磷酸锆色层柱除去四苯硼钠以后, 萃取铯溶液中的钠离子, 但受测量条件限制, 没有详细给出 Na 的去除情况; 林灿生等^[6]在核燃料元件燃耗测定中, 应用磷酸锆分离¹³⁷Cs 作为主要步骤, 对其它裂变产物的去污效果都很好, 但为了校正收率, 在分离时加入了铯载体。

本文拟采用无机离子交换剂磷酸锆和阴离子交换剂从裂变产物中分离铯, 以建立一个制备无载体¹³⁵Cs 的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GEM70P-PLUS 型 HPGe 多道谱仪, 美国 Ortec 公司生产; 阱型 NaI(Tl) 单道谱仪, 北京核仪器厂生产。

磷酸锆, 天津德兰精细化工厂生产; DE-ACIDITE FF 阴离子交换树脂, 粒径为 150 ~ 178 μm, 英国 Permutit 公司生产; ¹³⁷Cs 指示剂为中国原子能科学研究院提供; 其它试剂均为市售分析纯。

1.2 实验装置

带夹套的玻璃交换柱, φ4 mm × 100 mm, 交换柱可通过夹套中的循环热水加热。流速可通过水柱加压调节。

1.3 实验方法

1.3.1 磷酸锆的处理 选择 0.18, 0.25 mm 两种粒径的磷酸锆固体, 用 6 mol/L HCl 浸泡一昼夜, 倾去溶液, 继续用 6 mol/L HCl 清洗 3 次以上, 至洗出液无色为止, 然后用蒸馏水清洗到 pH = 2 ~ 4, 于 110 °C 下烘 4 h, 备用。

1.3.2 磷酸锆的分离 将已处理的磷酸锆装柱, 柱体积分约 1 mL, 依次用 6 mol/L HCl 和 0.5 mol/L HNO₃ 各 5 mL 洗涤, 流速为 0.3 ~ 0.5

收稿日期: 2004-03-25; 修订日期: 2004-08-02

作者简介: 钱丽娟(1967—), 女, 江苏张家港人, 助教, 硕士, 放射化学专业。

mL/min。将待测样品调至 0.5 mol/L HNO₃ 约 1 mL 上柱。依次用 0.5 mol/L HNO₃-0.3 mol/L H₂C₂O₄ 以及 0.1 mol/L HCl 溶液各 10 mL 淋洗柱子。最后将柱温调节至一定温度,用 6 mol/L HCl 洗脱,洗脱液用阱型 NaI(Tl) 谱仪或 HPGe 谱仪测量,作淋洗曲线。

1.3.3 阴离子树脂分离 用已处理过的阴离子交换树脂装柱,柱体积约 1 mL,用 5 mL 6 mol/L HCl 淋洗平衡柱子。将待测样品配制成 6 mol/L HCl 溶液 1 mL 上柱,用 6 mL 6 mol/L HCl 淋洗,收集淋洗液,测量,作淋洗曲线。

2 结果和讨论

2.1 磷酸锆分离铯

2.1.1 磷酸锆颗粒度的选择 由于 0.18 mm 的磷酸锆颗粒太细,柱的流速太慢,仅为 0.1 mL/min 左右,且流速无法控制。而 0.25 mm 的磷酸锆柱可以通过水位压差控制流速在 0.1 ~ 0.8 mL/min。因此实验中选用 0.25 mm 磷酸锆。

用 0.5 mol/L HNO₃ 通过柱子时,流速较稳,可以控制在 0.1 ~ 0.8 mL/min 范围内。若 0.5 mol/L HNO₃ 中含 H₂O₂ 时,柱内产生气泡,流速降至 0.03 mL/min。因此,在选择淋洗液时,应避免使用 H₂O₂。

2.1.2 温度对淋洗 Cs 的影响 林灿生等^[6]在测定核燃料元件的燃耗时,采用磷酸锆分离¹³⁷Cs,并研究了温度对磷酸锆解吸铯的影响,但只有 3 个温度点,即 13, 50 和 90 °C,实验结果表明温度对 Cs 的淋洗影响很大。本文采用恒温水槽控制温度,研究了温度对铯淋洗的影响,选择了 30, 40, 50, 60, 70 °C 5 个温度点,淋洗曲线示于图 1。从图 1 可以看出,温度变化对铯的解吸影响很大,从 70 °C 降至 30 °C 时,随着温度的降低,峰高逐渐降低,淋洗曲线的拖尾现象也越来越严重。在 Cs 回收率相同的情况下,所用的淋洗液体积增加,淋洗时间也增加。因此,温度升高有利于铯的解吸。以下实验选用 60 °C 作解吸温度。

2.1.3 主要裂变产物核素的去除 为了减少实验次数,提高效率,实验选择辐照过的高浓铀裂变产物溶液作为多重示踪剂,研究了磷酸锆色层柱对主要裂变产物的吸附情况。此溶液中含有的主要裂变核素有⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁴¹Ce, ¹⁰³Ru 等,它们的活度比较大,而¹³⁷Cs 的活度比较小,为了研究¹³⁷Cs 与其它裂变产物的分离情况,在原有的裂变

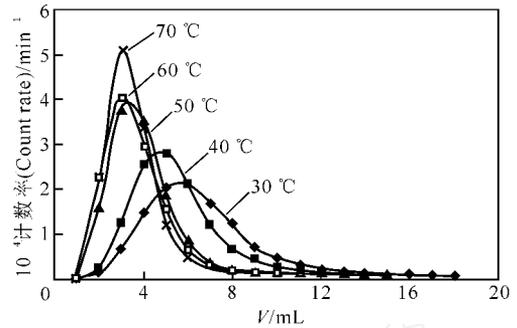


图 1 不同温度下铯的淋洗曲线

Fig. 1 Elution curves of cesium at different temperature on zirconium phosphate

产物溶液中加入了一定量的¹³⁷Cs 指示剂。磷酸锆色层柱对¹⁴¹Ce 等裂变产物的吸附示于图 2。从图 2 可以看出,Ce, Ru 的淋洗峰在料液流出液中出现,说明在 0.5 mol/L HNO₃ 介质中,磷酸锆对 Ce, Ru 基本不吸附。Zr, Nb 的淋洗峰是在用 0.5 mol/L HNO₃-0.3 mol/L H₂C₂O₄ 淋洗后出现,说明草酸对 Zr, Nb 有配合作用,使它们解吸下来。从铯的淋洗曲线看,在 0.5 mol/L HNO₃-0.3 mol/L H₂C₂O₄ 淋洗时,铯的淋洗曲线上有一个小峰,铯在草酸作用下有少量流出,而铯的淋洗峰在加热且用 6 mol/L HCl 洗脱时出现,说明铯能与其它核素很好的分离。

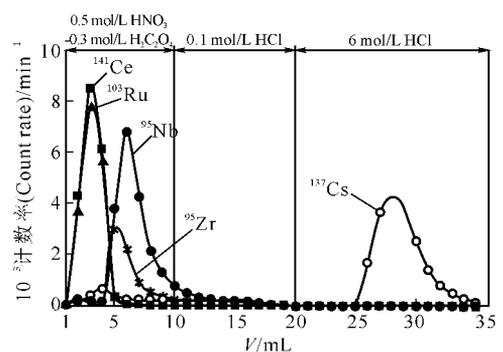


图 2 沾污核素和铯的淋洗曲线

Fig. 2 Elution curves of Nb, Ce, Ru, Zr and Cs on zirconium phosphate

2.2 阴离子交换树脂对铯的去污

为了测定¹³⁵Cs 的热中子反应截面,从裂变产物中分离¹³⁵Cs 时,必须考虑对 U 的去污。将含有 1.7 mg ²³⁸U 的 UO₂(NO₃)₂ 溶液配成 0.5 mol/L HNO₃ 溶液,通过磷酸锆色层柱,用 2.1.3 的淋洗液淋洗,收集各段淋洗液。从中各取 20

μL,分别滴于滤纸上,做成滤纸源,在中国原子能科学研究院微堆中照射,照射的中子注量率为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,照射时间 18 h。照射停止后,用 HPGe 谱仪测量²³⁹Np 的计数,计算出²³⁸U 的质量浓度,结果示于图 3。从图 3 看出,铀有 3 个淋洗峰。流出液中有 98% 的铀,草酸能使部分铀洗脱,铀的洗脱阶段有微量铀洗出,对铀的去污因子为 350。一次磷酸锆柱对铀的去污不够。

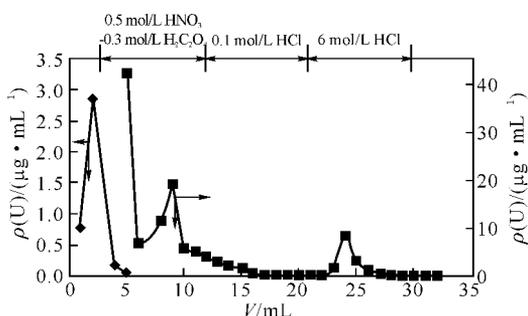


图 3 U 的淋洗曲线

Fig. 3 Elution curves of U on zirconium phosphate

秦启宗等^[7]在用阴离子交换树脂分离盐酸介质中的 U() 时指出,随着盐酸浓度增大,分配系数逐渐增大,而 Cs⁺ 在阴离子树脂上不吸附,利用这些性质就可以分离 U 和 Cs。磷酸锆柱分离 Cs 时采用 6 mol/L HCl 洗脱,为了便于衔接,采用 6 mol/L HCl 上阴离子交换柱。

将 UO₂(NO₃)₂ 溶液调节成 6 mol/L HCl 介质,上阴离子交换柱。收集淋洗液,制成滤纸源,密封后在中国原子能科学研究院微堆照射,照射条件和测量同上。结果显示,在 6 mol/L HCl 上柱后,U 被阴离子树脂吸附,与 Cs 分离很好。在 Cs 的流出液中,对 U 的去污因子达到 10⁴ 以上。

2.3 分离流程的验证

用建立的分选 Cs 的流程,实验分离了一个辐照 U 靶的捕集片。其溶解液的 谱示于图 4(a),分离后铯溶液的 谱示于图 4(b)。其裂变产物的去污因子分别为:¹⁴¹Ce, 6.2×10^2 ; ¹⁰³Ru, 1.1×10^3 ; ⁹⁵Zr, 9.4×10^3 ; ⁹⁵Nb, 4.7×10^3 。可以看出,对¹⁴¹Ce 的去污因子只有 6.2×10^2 ,不太理想,对¹⁰³Ru, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb 的去污因子超过了 10³。从图 4(b) 可以看出,分离后的铯溶液比较纯,除了¹³⁷Cs 外,还有少量的¹⁴⁴Ce, ¹⁴¹Ce, ⁹⁵Nb 沾污。

根据以上实验结果,建立了适合于从放射性

裂变产物中分离无载体铀的流程。

2.4 推荐流程

- (1) 用处理过的磷酸锆装柱,分别用 5 mL 6 mol/L HCl 和 0.5 mol/L HNO₃ 平衡柱子。
- (2) 将待测样品加入磷酸锆柱中,流速为 0.3 ~ 0.5 mL/min。
- (3) 分别用 0.5 mol/L HNO₃-0.3 mol/L H₂C₂O₄ 和 0.1 mol/L HCl 各 10 mL 淋洗。
- (4) 保持柱子温度 60 ,用 10 mL 6 mol/L HCl 解吸铀。收集解吸液并浓缩至 1 mL。
- (5) 浓缩液加入阴离子交换柱中,收集 5 mL 淋洗液,浓缩至 1 mL。将浓缩样品溶液通过一个新的阴离子交换柱,收集淋洗液。

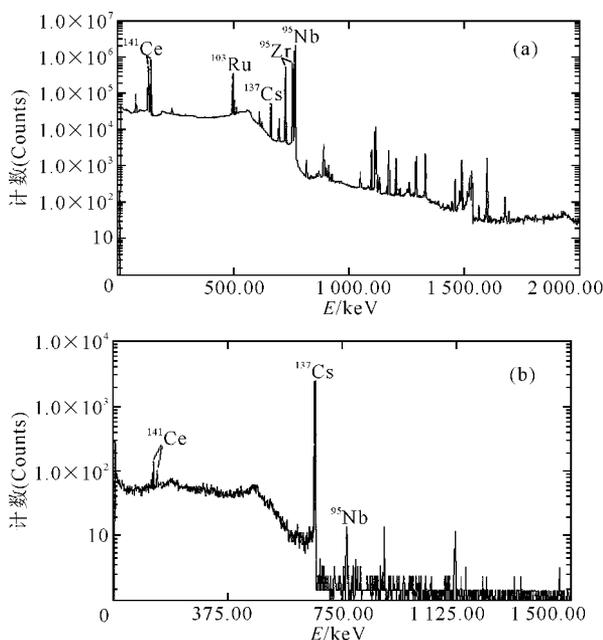


图 4 反冲靶溶解液 谱

Fig. 4 -spectra of the recoil target

- (a) ——分离前(Before separation),
 (b) ——分离后(After separation)

参考文献:

- [1] 郭景儒,黄浩新. 裂变产物分析[M]. 北京:原子能出版社,1985. 319 ~ 323.
- [2] Caletka R, Konecny C. Adsorption Properties of Ammonium Molybdophosphate Supported in Pores of Silica Gel[J]. Radiochem Radioanal Lett, 1972, 12:325 ~ 329.
- [3] Sebesta F, Dolezal J. Separation and Determination of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs Using Ammonium Molybdate-silica Gel System for the Burn-up Calculation of Nucle-

- ar Fuel[J]. Radiochem Radioanal Lett, 1976, 25: 237 ~ 243.
- [4] Baetsle L, Huys D. Ion Exchange Properties of Zircon Phosphates[J]. J Inorg Nucl Chem, 1961, 21: 124 ~ 140.
- [5] 阎和信. 无载体放射性¹³⁷Cs 的分离[J]. 原子能科学技术, 1964, 10: 169 ~ 173.
- [6] 林灿生, 朱国辉, 平佩贞. 用¹³⁷Cs 为监测体的放射法测定核燃料的燃耗[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5(3): 233 ~ 241.
- [7] 秦启宗, 毛家骏, 陆志仁, 等. 化学分离法[M]. 北京: 原子能出版社, 1984. 192 ~ 193.

Separation of Carrier-free ¹³⁵Cs From Fission Products

QIAN Li-juan^{1,2}, ZHANG Sheng-dong¹, GUO Jing-ru¹,
CUI An-zhi¹, YANG Lei¹, WU Wang-suo²

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: The separation of carrier-free cesium from fission products has been investigated using ion-exchange chromatography with zirconium phosphate inorganic exchanger and anion exchanger resin. The influence of temperature on the recovery of cesium and the eluting conditions of the main fission products using zirconium phosphate exchanger are examined in details. The decontamination of uranium and other fission products for the cesium sample through anion exchanger resin column are also measured. This results show that the chemical recovery of cesium from fission products is more than 90% and the decontamination factors of Zr, Nb, Ce, Ru are higher than 6.2×10^2 . When anion exchanger resin is employed, a decontamination factor of uranium can reach over 10^4 for the separation of cesium. The separated cesium sample is radiochemical pure, and can be used as a sample in the measurement of the thermal neutron cross section of ¹³⁵Cs.

Key words: ¹³⁵Cs; zirconium phosphate; anion exchanger resin; fission products

(上接第 6 页, Continued from page 6)

When the dosage of cruds is 2.00 g, the optimal conditions are pH = 1, 10 mL H₂O₂, 10 mL 0.1 mol/L Fe²⁺. The element analysis and infrared spectroscopic analysis shows that the main component of the residual from the reaction is phosphate.

Key words: H₂O₂; wet oxidation; simulated organic filth