

文章编号:0253-9950(2012)01-0021-06

1AW 样品的预处理方法

邓惟勤, 谈树苹, 陶苗苗, 吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了以包覆有机物的二氧化硅为支持体, TBP、CMP 和 CMPO 等萃取剂为固定相, 通过萃取色谱法共萃取样品中待测的铀、镎、钚, 分离绝大部分放射性裂片。结果表明:采用硅基 TBP 溶剂浸渍树脂进行预处理后, 铀回收率接近 100%, 镎和钚总的回收率为 99.6%;通过裂变核素去污因子可以估算, 样品总 γ 放射性可以降低 1.3×10^3 倍, 总 β 放射性可以降低 1.18×10^3 倍。

关键词:1AW; 高放废液; 萃取色谱

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A

Pretreatment of 1AW Sample

DENG Wei-qin, TAN Shu-ping, TAO Miao-miao, WU Ji-zong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: In order to separate U, Np, and Pu from other radionuclides in 1AW high level liquid waste, an extraction chromatography method using silica-based polymeric materials resin coated with TBP, CMP, or CMPO as stationary phase was studied. After pretreatment with silica-based TBP-impregnated resin column the recovery of U is about 100%, the total recovery of Np and Pu can reach 99.6%. According to the decontamination factor of fission products, the total γ radioactivity and β radioactivity can be reduced by 1.3×10^3 times and 1.18×10^3 times, respectively.

Key words: 1AW; high level liquid waste; extraction chromatography

在后处理厂的工艺控制分析中,为了及时了解流程中铀、钚的含量及镎的走向,监控工艺运行状态,需要准确测定 1AW 中铀、镎、钚的量。1AW 溶液组成极其复杂,几乎含有所有的放射性裂片元素,放射性活度浓度很高,总 γ 放射性达到 1.7×10^{12} Bq/L。但铀、钚和镎的含量低^[1],它们的质量浓度分别约为 0.15 、 2×10^{-3} 、 0.075 g/L。

由于 1AW 样品均需送至热室外的薄壁手套箱中分析,如果通过高倍稀释样品以达到降低放

射性的目的,将使得样品中铀、钚和镎含量达到或低于检测下限。为了减少分析人员的照射剂量并保证分析结果的准确可靠,在热室内进行 1AW 样品的预处理、去除绝大部分 β 、 γ 放射性核素是必要的。当去污因子足够高时,预处理后的样品不用再大量稀释,样品可送至薄壁手套箱进行分析。

动力堆乏燃料(^{235}U 富集度 3%, 燃耗 33 000 MWd/tHM)在放置 5 a 后, ^{90}Sr 和 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 是主要的中长寿命放射性核素,且在溶液中放射性活度大、

含量高。同时 ^{90}Sr 的子体 ^{90}Y 半衰期为 64.1 h, ^{137}Cs 的子体 $^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$ 半衰期为 2.552 min。虽然 ^{90}Y 是纯 β 放射性元素,但其高能强 β 放射性所产生的韧致辐射所造成的伤害不能被忽视。100 kg U 辐照后裂变产物组成中 ^{90}Sr - ^{90}Y 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs - $^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$ 占总放射性活度的 74%。因此,为了达到通过预处理降低放射性的目的,必须确保铈、铈、钇等几种裂变产物的去污效果。

法国原子能委员会(CEA)在分析 MOX 乏燃料溶解液时,在 8 mol/L HNO_3 环境下使用 Ce(IV)将铈、镎、钚均调价到六价后使用 UTEVA 萃取柱(戊基膦酸二戊酯浸渍树脂,专用于 U 和四价锕系元素的吸附)进行共萃取,成功实现了铈、钚、镎的快速分析^[2],目前国内尚未见相关报道。但由于 Ce(IV)在萃取柱上也易被吸附,所以需要严格控制 Ce(IV)的加入量以避免萃取柱吸附容量的饱和。同时 Ce(IV)氧化钚、镎的反应比较慢,需要 15 min 以上。因此该法依然值得深入研究。

萃取色谱法近年来在放化分析中得到越来越多的应用。很多萃取剂如 TBP^[3]、CMP 和 CMPO^[4]等对 U(VI)、Np(IV 和 VI)、Pu(IV 和 VI)都有较高的分配比,而对铈和铈等裂片元素的分配比很小。本研究拟选用包覆了聚合物的二氧化硅为支持体,二氧化硅支持体具有机械强度高、孔径较大且均匀、吸附容量大、吸附-解吸动力学性能好等优点,并在二氧化硅表面包覆一层甲酰基苯乙烯和二乙烯苯的共聚物进一步提高其化学稳定性。树脂平均粒径为 50 μm ,平均孔径 600 nm。采用不同的萃取剂 TBP、CMP 和 CMPO 为固定相,采用静态和动态的方法,研究上述 3 种溶剂浸渍树脂(solvent-impregnated resins,简称浸渍树脂)(下文简称树脂)对铈、镎、钚和铈、铈等放射性裂片元素的分离性能,以确定预处理的方法和技术条件。

1 实验部分

1.1 仪器

固相萃取设备,美国 Sulpeco 公司;ICP-AES,美国 Thermo 公司;PQ2 型 ICP-MS,英国 VG 公司;Dionex-4000i 离子色谱仪,美国戴安公司; α 计数器,北京核仪器厂。

1.2 试剂及主要料液

聚苯乙烯基 TBP 溶剂浸渍树脂,粒径为

0.177~0.210 mm;TBP、CMP 和 CMPO 硅基溶剂浸渍树脂,平均颗粒直径 50 μm ,平均孔径 600 nm,孔隙率 0.69,萃取剂质量百分数为 40%,浙江大学;钚溶液、镎溶液均使用 TTA-二甲苯溶液纯化。铈溶液为溶解的硝酸铈酰溶液。不含镎和钚的模拟样品为已知浓度的硝酸铈酰、硝酸铈、硝酸铈、三氧化二铈以及浓硝酸配制。含铈及其他裂片元素模拟样品按照相关数据,使用对应元素的盐溶解制成。其它试剂均为市售、分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 静态实验 取一定量样品溶液调节至一定酸度,加一定量树脂,振荡至吸附平衡,取部分上层清液测定所加各元素的含量,计算吸附分配系数 K_d :

$$K_d = \frac{c_0 - c}{c} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

其中: K_d , mL/g; c_0 , 溶液初始元素浓度; c , 吸附后溶液元素浓度; V , 水相体积; m , 树脂质量。

1.3.2 动态实验 制备色谱柱:取树脂用去离子水浸泡 12 h,湿法装柱。小萃取柱装入 0.5 g 树脂,树脂部分内径 7 mm,高 25 mm,自由柱体体积约 1 mL。用 3~5 mol/L HNO_3 平衡备用。分离程序:取一定量样品溶液,调至一定酸度上柱,流速约 0.5 mL/min。首先用相同酸度的 HNO_3 溶液淋洗色谱柱,收集流出液进行分析;再用一种或两种洗脱液淋洗色谱柱,收集流出液进行分析。

1.4 分析方法

铈及裂片元素采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析;镎、钚采用 α 计数测定。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附试验

2.1.1 振荡时间对铈分配系数的影响 称取约 50 mg 的树脂若干份于萃尿管中,加入含 1.8 mg 铈的 3 mol/L HNO_3 溶液,考察振荡时间对铈分配系数的影响,结果示于图 1。从图 1 可以看出,4 种树脂吸附铈的速度都很快,10 min 基本都达到了平衡;4 种树脂吸附铈的分配系数的大小顺序为聚苯乙烯基 TBP 树脂 $\approx$ 硅基 TBP 树脂<硅基 CMP 树脂 $\ll$ 硅基 CMPO 树脂。

2.1.2 硝酸浓度对分配系数的影响 分别称取

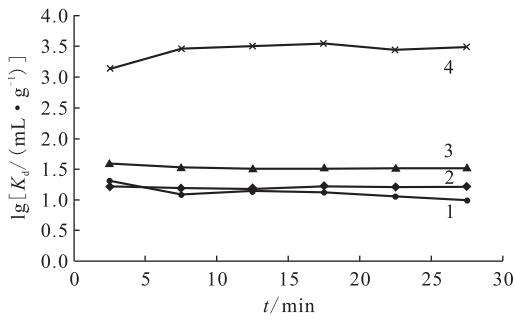


图 1 振荡时间对铀分配系数的影响

Fig. 1 Effect of shaking time on the distribution coefficient of uranium

1——聚苯乙烯基 TBP(TBP polystyrene-based resin),
2——TBP,3——CMP,4——CMPO

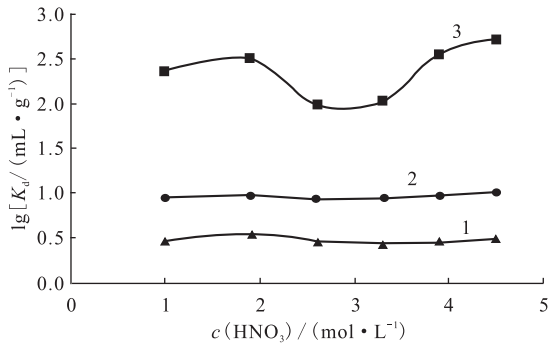


图 3 不同固定相、硝酸浓度对钇分配系数的影响

Fig. 3 Effect of nitric acid and stationary phase on the distribution coefficient of yttrium

1——TBP,2——CMP,3——CMPO

约 50 mg 的树脂若干份于萃取管中,加入一定量样品溶液,其中铈、钪溶液为经过 NaNO_2 及 NH_4VO_3 调价的溶液。改变硝酸浓度,考察硝酸浓度变化对分配系数的影响,结果示于图 2~4。由图 2 可知,在 1~6 mol/L 硝酸浓度范围内,铈、铈和钪在硅基 TBP 溶剂浸渍树脂的分配系数均随硝酸浓度的增大而增大。而不同金属离子的吸附顺序为 $\text{Np}^{6+} > \text{Pu}^{4+} > \text{U}^{6+} \gg \text{Sr}^{2+} > \text{Y}^{3+} > \text{Cs}^+$ 。由图 3 和图 4 可知,硅基 TBP、CMP 和 CMPO 溶剂浸渍树脂吸附金属离子的能力为 $\text{CMPO} > \text{CMP} > \text{TBP}$ 。总体来说,锶、铈和钪分配系数均较小且酸度对分配系数的影响也较小。

2.2 动态吸附实验

2.2.1 锶、铈、钪和铈的淋洗曲线 取一定量样品溶液,调酸至 3 mol/L 上柱,流速约 0.5 mL/min。然后使用 3 mol/L HNO_3 淋洗色谱柱,再用

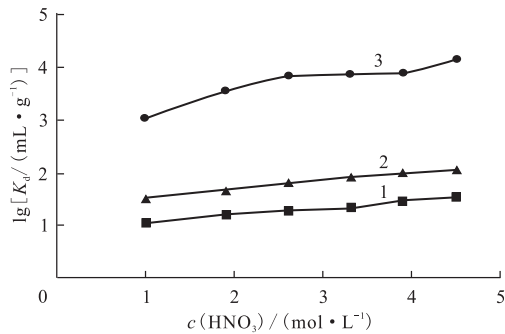


图 4 不同硅基溶剂浸渍树脂、硝酸浓度对 U(VI)分配系数的影响

Fig. 4 Effect of nitric acid concentration on the distribution coefficient of U(VI) for different solvent-impregnated resins

1——TBP,2——CMP,3——CMPO

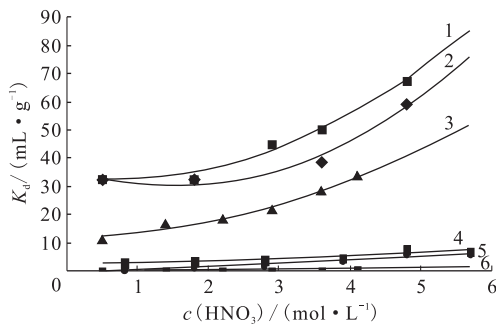


图 2 硅基 TBP 溶剂浸渍树脂上硝酸浓度对各离子分配系数的影响

Fig. 2 Effect of nitric acid on the distribution coefficient of various ions on silica-based TBP-impregnated resin

1—— Np^{6+} , 2—— Pu^{4+} , 3—— U^{6+} ,
4—— Sr^{2+} , 5—— Y^{3+} , 6—— Cs^+

去离子水淋洗色谱柱,最后采用 0.7 mol/L 甲酸铵淋洗色谱柱。绘制淋洗曲线示于图 5。从图 5 可知,硅基 CMP 树脂对锶、铈、钪和铈的分离效果比较好,但 3 mol/L HNO_3 淋洗锶、铈、钪时稍有拖尾;硅基 CMPO 树脂的吸附性能过于强烈,在 3 mol/L HNO_3 淋洗时只能洗脱锶、铈,而钪必须使用去离子水才能洗脱,同时铈在甲酸铵淋洗下才能完全洗脱;硅基 TBP 树脂对锶、铈、钪和铈的分离效果也比较好,5 mL 3 mol/L HNO_3 可以完全洗脱锶、铈、钪,铈被 5 mL 去离子水完全洗脱,效果良好;而聚苯乙烯基 TBP 溶剂浸渍树脂对锶和钪洗脱稍有拖尾,去离子水并不能完全洗脱铈,部分在甲酸铵中被洗脱。

2.2.2 锶、铈、钪和铈的分离 通过动态实验得到锶、铈、钪的去污因子和铈的回收率,结果列于表 1。由表 1 可以看出,每种色谱柱的锶、铈、钪

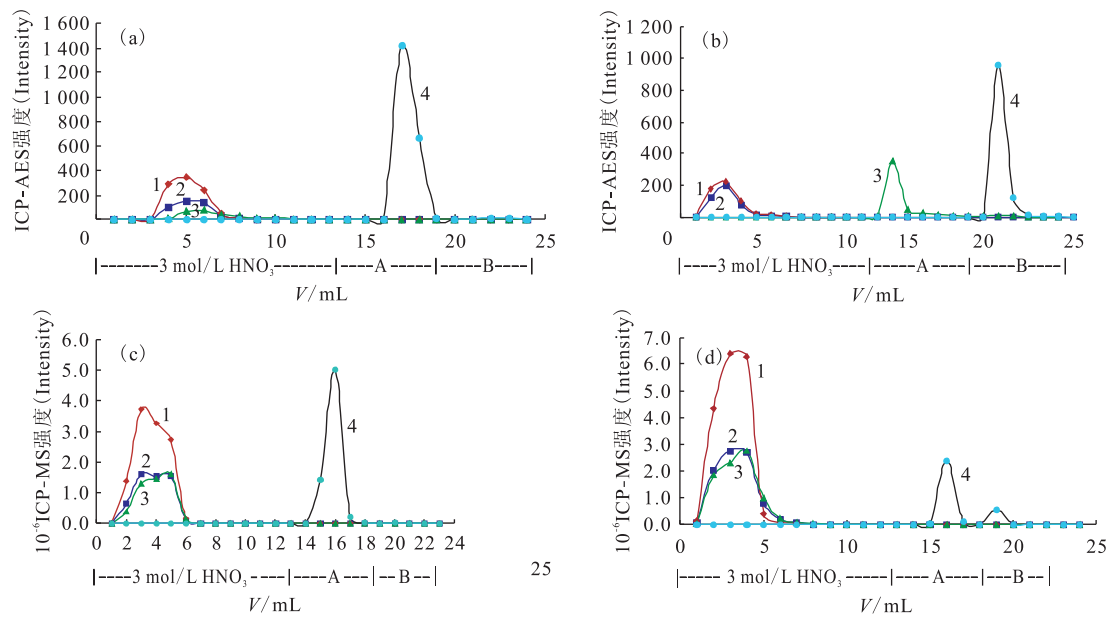


图 5 硅基 CMP 树脂(a)、硅基 CMPO 树脂(b)、硅基 TBP 树脂(c)和聚苯乙烯基 TBP 树脂(d)上各金属离子淋洗曲线
Fig. 5 Elution curves of Sr^{2+} , Cs^+ , Y^{3+} and U^{6+} on CMP silica-based resin(a), CMPO silica-based resin(b), TBP silica-based resin(c), and TBP polystyrene-based resin(d)
A——去离子水(Deionized water), B——甲酸铵(Ammonium formate)
1—— Cs^+ , 2—— Sr^{2+} , 3—— Y^{3+} , 4—— U^{6+}

表 1 锶、铯、钇的去污因子和铀的回收率
Table 1 Decontamination factor of Sr, Cs, Y and the recovery of U

树脂 (Resins)	去污因子(Decontamination factor)			U 回收率 (Recovery of U)
	Cs	Sr	Y	
聚苯乙烯基 TBP(TBP polystyrene-based resin)	2.1×10^4	1.9×10^4	2.6×10^3	99.80%
硅基 TBP(TBP silica-based resin)	1.5×10^4	7.6×10^3	2.1×10^3	99.82%
硅基 CMP(CMP silica-based resin)	2.3×10^4	1.2×10^4	2.6×10^3	99.75%
硅基 CMPO(CMPO silica-based resin)	2.6×10^4	6.9×10^3	2.0×10^3	99.50%

去污因子都大于 1 000、铀的回收率都大于 99.5%，但从淋洗曲线来看硅基 TBP 溶剂浸渍树脂性能最佳。

2.2.3 铀和其他主要放射性裂变元素的分离 为了考察各色谱柱对铀及其他裂变元素的吸附和解吸情况,进行了动态淋洗实验,洗脱液使用 ICP-AES 分析各元素浓度,淋洗曲线示于图 6,所有元素回收率及去污因子列入表 2。由图 6 可知,绝大部分裂变元素在前 5 mL 内已淋洗下来,在硅基 TBP 溶剂浸渍树脂上基本无保留,Ag、Cd 和 Sb 稍有拖尾,Te 稍有拖尾但在前 5 mL 也已被洗脱完全。由表 2 可知,裂变元素回收率均在 100%左右, U 回收率为 104.4%。根据各元素去污因子以及各元素在乏燃料(能耗 33 000 MWd/tHM,在放置

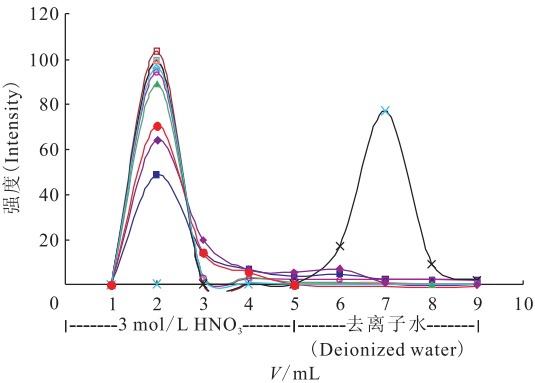


图 6 硅基 TBP 树脂上铀及其他裂变元素的淋洗曲线
Fig. 6 Elution curves of other fission products on TBP silica-based resin
×——U, ■——Ag, ◆——Sb, ●——Te, ▲——Ru, ○——Cd, □——Sm, △——Ce, □——Eu, ◇——Zr

表 2 其他裂片元素回收率及去污因子
Table 2 Decontamination factor of other fission products and the recovery of U

元素 (Elements)	去污因子 (Decontamination factor)	回收率 (Recovery)/%	元素 (Elements)	去污因子 (Decontamination factor)	回收率 (Recovery)/%
Ag	32.02	98.5	Zr	134.6	97.9
Cd	84.80	109.8	Ru	804.1	99.9
Ce	315.5	102.1	Sm	7 467	103.4
Eu	3 510	100.8	Sb	33.08	103.2
U	-	104.4	Te	1 018	105.3

10 a 后)中存在的放射性同位素的比活度,以 5 mL 铀、镅和钚洗脱液中裂片总量计算,总 γ 放射性活度浓度可以从 1.755×10^{12} Bq/L 降低至 1.35×10^9 Bq/L,降低了约 1.3×10^3 倍;总 β 放射性活度浓度从 1.045×10^{12} Bq/L 降低至 8.86×10^8 Bq/L,降低了约 1.18×10^3 倍。 ^{106}Rh 为 ^{106}Ru 子体, ^{144}Pr 为 ^{144}Ce 子体,且半衰期分别为 29.92 s 和 1 032 s,去污因子同母体计算。

2.3 铀、镅和钚的共萃取及洗脱

2.3.1 氧化剂选择 在酸性条件下,TBP 对于铀、镅、钚的最佳萃取价态组合是 $\text{U}(\text{VI})$ 、 $\text{Np}(\text{VI})$ 和 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。由于镅和钚电子壳层 5f 和 7s 电子能级的接近和不稳定性决定了镅、钚价态的多样性和化学行为的复杂性,很难寻找到适当的氧化剂和还原剂使铀、镅、钚均保持在可萃取状态,因此铀、镅、钚共萃取一直是后处理领域的难点之一。镅的氧化可以选择多种氧化剂,如偏钒酸胺(NH_4VO_3)、 KMnO_4 、 AgO 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等,由于 KMnO_4 、 AgO 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为强氧化剂,把 Np 氧化到 6 价的同时,钚也氧化至 6 价,不利于钚在 TBP 上的吸附。偏钒酸胺氧化还原电位较低,能以较快的速率将镅自 5 价氧化至 6 价。由于要生成 $\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$ 键,4 价钚氧化到 6 价的反应非常缓慢^[5]。综上所述,本实验选用偏钒酸胺作为调价试剂。

2.3.2 镅、钚单独萃取 由于镅、钚在不同酸度和氧化还原气氛中存在的价态不同,为了考察同样酸度和氧化剂存在状况下镅、钚的吸附情况,首先考察酸度、淋洗液以及氧化剂偏钒酸胺对单独存在的镅或钚的影响。

(1) 淋洗裂片的淋洗液对镅回收率的影响

由于镅的稳定价态为五价,六价镅在 HNO_3 淋洗裂片过程中会因 HNO_3 中存在一定量的亚硝

酸而把六价镅还原到五价。而四价钚在较浓的 HNO_3 中很稳定,实验中采用了 3 mol/L HNO_3 以及 3 mol/L HNO_3 -0.005 mol/L NH_4VO_3 淋洗裂片,经测定随裂片元素淋洗下来的镅质量分数分别为 15.2% 和 7.3%,说明向淋洗液中加入少量氧化剂有助于将镅稳定在 6 价,可减少镅的损失。

(2) 样品酸度对吸附的影响

通过上述实验可以看出,3 mol/L HNO_3 体系中仍有少量镅流失,本实验考察了体系酸度对镅、钚吸附的影响。取一定量镅或钚溶液分别加入一定量 0.05 mol/L 偏钒酸胺,用 8 mol/L HNO_3 调节不同酸度,震荡 20 min,取 0.5 mL 上柱。首先采用 5 mL 相应上样浓度 HNO_3 -0.005 mol/L NH_4VO_3 淋洗出裂片元素,最后用 5 mL 0.1 mol/L HF -0.1 mol/L HNO_3 淋洗出镅或钚,用 α 计数法测定镅或钚在后 5 mL 的回收率,结果列入表 3。由表 3 可知,随着样品中 HNO_3 浓度的增大,镅、钚回收率逐渐提高。在 HNO_3 浓度大于 5 mol/L 的条件下,镅、钚可定量回收。

表 3 样品硝酸浓度对镅、钚回收率的影响
Table 3 Effect of nitric acid concentration on the recovery of Np and Pu

$c(\text{HNO}_3)/$ (mol · L ⁻¹)	Np 回收率 (Recovery)	Pu 回收率 (Recovery)
3	92.7%	95.6%
4	97.9%	98.1%
5	101%	99.6%
6	102%	99.6%

2.3.3 铀、镅、钚洗脱剂的选择 铀、镅和钚可以利用镅和钚价态变化采用单独洗脱,但考虑热室中操作需简便,因此采用 0.1 mol/L HF -0.1 mol/L

HNO₃同时洗脱铀、镅和钚。

2.3.4 铀、镅、钚共吸附和淋洗 配制元素浓度接近于1AW的样品模拟料液,其中 $\rho(\text{U})=0.15\text{ g/L}$ 、 $\rho(\text{Pu})=2\times10^{-3}\text{ g/L}$ 、 $\rho(\text{Np})=0.075\text{ g/L}$ 。先将料液加入一定量偏钒酸胺,调酸至5 mol/L,震荡后放置20 min,取1 mL调酸调价后的溶液上柱。首先采用5 mL 5 mol/L HNO₃-0.005 mol/L NH₄VO₃淋洗出裂片元素,最后用5 mL 0.1 mol/L HF-0.1 mol/L HNO₃洗脱出镅或钚。采用 α 计数测量,镅和钚总的回收率为99.6%。

3 结 论

验证了溶剂浸渍树脂对于放射性裂片元素的去污效果:在流速0.5 mL/min时,3种树脂都可满足镅、钚和钚去污因子都大于1 000、铀的回收率大于99.5%的要求。其中,硅基TBP溶剂浸渍树脂能在较少的淋洗体积内去除镅、钚和钚,铀淋洗较容易。经计算总 γ 放射性可以降低 1.3×10^3 倍,总 β 放射性可以降低 1.18×10^3 倍。

通过实验初步建立了1AW样品的预处理方法:样品料液采用0.05 mol/L NH₄VO₃调价,酸度调至5 mol/L,经硅基TBP溶剂浸渍树脂吸附,先采用5 mL 5 mol/L HNO₃-0.005 mol/L NH₄VO₃淋洗出裂片元素,最后用5 mL 0.1 mol/L

HF-0.1 mol/L HNO₃洗脱出镅或钚,铀回收率接近100%,镅和钚总的回收率为99.6%。

参考文献:

- [1] 翟虎刚,马精德,姜国杜,等. 1AW高放废液中U、Np、Pu的分离调研报告[C]//中国核学会核化工分会2009后处理专业组研讨会文集. 北京:中国核学会核化工分会,2009:127-136.
- [2] Crozet M, Guigue M. Separation of Actinides From Fission Products by Extraction Chromatography Prior to X-Ray Fluorescence Measurement for Analytical Control of a PUREX Test[J]. Radiochim Acta, 2007, 95:625-628.
- [3] 江浩,朱建民,吴浩. 高酸Purex流程镅走向控制及其回收纯化工艺研究[J]. 原子能科学技术,1992,26(3):28-34.
- [4] Wei Yuezhou, Kumagai Mikio, Takashima Yoichi. Studies on the Separation of Minor Actinides From High-Level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins[J]. Nucl Technol, 2000, 132(3): 413-423.
- [5] Martin Precek, Alena Paulenova. Kinetics of Oxidation of Pentavalent Neptunium by Pentavalent Vanadium in Solution of Nitric Acid[J]. Mater Sci Eng, 2010, 9(1):012074.