

PUREX 流程还原性介质中⁹⁹Tc的测量

魏 艳, 王 辉, 周常新*, 王孝荣, 刘 方, 郑卫芳, 矫海洋

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:提出了一种从 PUREX 流程还原性介质(以 1BP 料液为例)中分析测量⁹⁹Tc 的方法,分析过程包括钚的萃取分离、钚的氧化、定量萃取及液闪法测量。首先将样品中钚调为+4 价,用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(PMBP)将钚快速萃取分离;然后用重铬酸钾在 50 °C 条件下将钚氧化为+7 价,并将样品调为碱性后,用 2,4,6-三甲基吡啶在碱性介质中定量萃取,用液闪法进行有机相中 Tc 浓度的测量。采用该方法,可在 20 min 内完成 PUREX 流程还原介质中钚的分析,相对标准偏差为 0.6%(n=3)。

关键词:PUREX; 钚; 钚

中图分类号:TL277; TL941.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)03-0278-05

doi:10.7538/hhx.2019.YX.2018064

Measurement for ⁹⁹Tc in Reducing Medium of PUREX Process

WEI Yan, WANG Hui, ZHOU Chang-xin*, WANG Xiao-rong,
LIU Fang, ZHENG Wei-fang, JIAO Hai-yang

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

Abstract: This paper presents a method for measuring ⁹⁹Tc from reductive medium in PUREX process. Taking 1BP as an example, the measurement process includes removal of plutonium, oxidation of technetium, extraction of technetium, and liquid scintillation measurement. The plutonium in the sample is first adjusted to valence of +4, and extracted with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5(PMBP). Then, the technetium is oxidized to +7 valence with potassium dichromate at 50 °C. After that, the sample is added to potassium carbonate solution, and then technetium is quantitatively extracted with 2,4,6-trimethylpyridine in the alkaline medium, and measured by liquid scintillation method. With this method, technetium from reductive medium of PUREX process can be analyzed within 20 minutes, and the relative standard deviation is 0.6%(n=3).

Key words: PUREX; technetium; plutonium

PUREX 流程是目前国际上主要的乏燃料后处理工艺流程,其主要特点是采用磷酸三丁

酯从乏燃料的硝酸溶解液中选择性地萃取钚和钚,然后使用还原剂将钚还原为不被萃取的低

收稿日期:2018-08-13;修订日期:2018-10-10

作者简介:魏 艳(1979—),女,四川射洪人,硕士,副研究员,核燃料循环与材料专业,E-mail: hr625@126.com

* 通信联系人:周常新(1981—),男,河北承德人,副研究员,核燃料循环与材料专业,E-mail: zhouchangxin2005@126.com

网络出版时间:2019-05-29;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190528.1420.002.html

价,实现铀钚分离,再经过后续纯化工艺得到铀、钚产品。⁹⁹Tc是裂变产额(约6%)较大的长寿命β放射性核素,在铀钚萃取过程中大部分钨会进入有机相^[1],进入到后续钚还原反萃工艺和钚纯化工艺。

在后处理实验和生产中需要测量多个液流中⁹⁹Tc的含量。⁹⁹Tc在+7价时一般可采用吡啶类衍生物从碱性介质中定量萃取,然后用液闪法进行测量。对于还原性介质(如钚反萃初产品(1BP))中⁹⁹Tc的分析测量,有两个重要的影响因素:大量钚的干扰和低价钨不被吡啶萃取。现有的分析方法^[2-5]采用α噻吩三氟丙酮(TTA)来萃取分离钚,再以双氧水氧化低价钨后采用吡啶萃取分析样品中的钨,这种方法分离样品中的钚过程较慢,并且双氧水氧化低价钨测量结果不够准确。为此,本工作拟考虑采用萃取动力学和分配比更好的钚萃取剂1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶酮-5(PMBP)来去除钚的干扰,并优化低价钨的氧化条件,提出可以相对快速、准确测量还原性介质中⁹⁹Tc的方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

甲基胂(MMH),纯度为98.7%,中国航天科工集团第三研究院生产;二甲基羟胺(DMHAN),自制,纯度97.8%;高钨酸铵(⁹⁹Tc),分析纯,美国橡树岭实验室生产;硝酸钚,通过离子交换法自制;四价钚,自制;2,4,6-三甲基吡啶,分析纯,Fluca公司生产;硝酸钚酰、PMBP及其他试剂均为国产分析纯。

LS6000型液体闪烁计数器,美国贝克曼公司生产。

1.2 实验方法

PMBP对钨的萃取:在分析含钚和钨的样品时,采用PMBP萃取分离样品中的钚后,再采用液闪测量进行样品中钨浓度的分析。由于PMBP萃取四价金属离子,需考察PMBP对四价钨和其他价态钨的萃取效果,确定PMBP萃取分离钚对钨浓度分析的影响。本实验采用亚硝酸将样品中的钚氧化为四价,然后用PMBP萃取分离钚后,再液闪分析样品中的钨浓度。

低价钨氧化剂的选择:在含钨溶液中加入过量还原剂二甲基羟胺-甲基胂^[6],放置10 h以上,使钨被充分还原,然后考察重铬酸钾^[7]、双氧水

($\omega=30\%$)、偏钒酸氨、亚硝酸钠对低价钨的氧化效果,确定氧化效果较好的氧化剂作为分析方法中的氧化剂。

低价钨氧化时间的选择:在50℃条件下,采用氧化效果较好的氧化剂考察氧化时间对氧化剂氧化低价钨的影响,确定适当的氧化时间。

模拟样品分析验证:配制不同的模拟样品,包括四价钚-硝酸胂-钨溶液、钚-四价钚-硝酸胂-钨溶液,采用研究确定的分析流程分析钨的浓度,验证分析方法的可靠性。

本工作所有实验均进行3次平行实验,文中的实验数据为平行样品的平均值。

2 结果与讨论

2.1 PMBP对不同价态钨的萃取

2.1.1 PMBP对四价钨的萃取 取一定量四价钨溶液,加入等量PMBP进行萃取,实验结果列于表1。由表1可知,PMBP对四价钨基本不萃取,采用PMBP对样品中的钚进行萃取分离不影响四价钨的分析。

表1 PMBP对四价钨的萃取

Table 1 PMBP extraction of Tc(IV)

分析对象	$\rho(\text{Tc(IV)})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	萃取率/%
水相中钨	6.88×10^{-2}	
有机相(PMBP)中钨	1.44×10^{-5}	0.02

2.1.2 PMBP对不同价态钨的萃取 配制二甲基羟胺-甲基胂-钨反应液(液闪分析总钨质量浓度为 7.53×10^{-2} g/L、甲基胂浓度为0.15 mol/L、二甲基羟胺浓度为0.10 mol/L、硝酸浓度为0.75 mol/L),将该反应液放入55℃水浴锅中加热反应3 h后,取出一定量反应液,通过吡啶类萃取剂萃取分离后取样进行液闪测量得到Tc(VII)浓度。分析结果列于表2。由表2可见,经过还原反应后,反应液中Tc(VII)质量浓度仅为 1.60×10^{-2} g/L,其余钨均被还原为低价态钨,质量浓度为 5.93×10^{-2} g/L。再取一定量反应液,加入等量PMBP对样品进行萃取,分析结果列于表2。由表2可见,PMBP对钨溶液的萃取率仅为0.03%,可以忽略不计。由此可知,PMBP对还原体系中不同价态的钨基本不萃取,采用PMBP对样品中的钚进行萃取分离不影响钨浓度分析。

表2 PMBP对二甲基羟胺-甲基胍-锝反应液的萃取

Table 2 Extraction for DMHAN-MMH-Tc reaction solution by PMBP

编号	分析对象	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	萃取率/%
1	反应液中总锝	7.53×10^{-2}	
2	还原后反应液中 Tc(VII)	1.60×10^{-2}	
3	PMBP 中锝	2.06×10^{-5}	0.03

以上实验表明,在进行含铈、锝的样品预处理时,采用 PMBP 进行样品中铈与锝的萃取分离,不影响样品中锝浓度的分析。

2.2 氧化剂的选择

取 0.1 mL 二甲基羟胺-甲基胍-锝反应液,分别加入 0.2 mL 重铬酸钾溶液(0.1 mol/L 重铬酸钾-1 mol/L 硝酸)、0.2 mL 双氧水溶液($w = 30\%$)、0.3 mL 亚硝酸溶液(0.4 mol/L 亚硝酸钠-2 mol/L 硝酸)在室温(20 °C)条件下进行氧化,在不同时间取样分析,结果列于表 3—表 5。

取 0.05 mL 二甲基羟胺-甲基胍-锝反应液,加入 0.3 mL 偏钒酸氨溶液(0.19 mol/L 偏钒酸氨-3 mol/L 硝酸),在 50 °C 水浴锅中加热,在不同时间取样分析,结果列于表 6。

表3 重铬酸钾氧化实验(20 °C)

Table 3 Oxidation of technetium by potassium dichromate(20 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总锝百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	6.43×10^{-2}	85.4
30	6.44×10^{-2}	85.5
60	6.51×10^{-2}	86.4

表4 双氧水氧化实验(20 °C)

Table 4 Oxidation of technetium by hydrogen peroxide(20 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总锝百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	5.32×10^{-2}	70.7
30	5.35×10^{-2}	71.1
60	5.51×10^{-2}	73.2

表5 亚硝酸氧化实验(20 °C)

Table 5 Oxidation of technetium by nitrous acid(20 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总锝百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	1.53×10^{-2}	20.3
30	1.66×10^{-2}	22.0
60	1.80×10^{-2}	23.9

表6 偏钒酸氨氧化实验(50 °C)

Table 6 Oxidation of technetium by ammonium metavanadate(50 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总锝百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	4.35×10^{-2}	57.8
40	4.43×10^{-2}	58.9
60	4.42×10^{-2}	58.7

由表 3—5 可知,在 20 °C 条件下,在同样时间内,重铬酸钾和双氧水对低价锝的氧化效果较明显,亚硝酸对低价锝基本不氧化。随着反应时间增加,重铬酸钾和双氧水作为氧化剂的样品中 Tc(VII)浓度增加不明显,说明该温度下反应时间对氧化反应影响较小。

由表 6 可知,在 50 °C 条件下,偏钒酸氨对低价锝有一定的氧化效果,但不如 20 °C 条件下重铬酸钾和双氧水对低价锝的氧化效果明显。随着反应时间增加,偏钒酸氨作为氧化剂的样品中 Tc(VII)浓度增加不明显。

根据以上实验结果,选定重铬酸钾和双氧水作为氧化剂开展后续氧化影响实验。

2.3 氧化时间和温度的影响

在常温条件下,重铬酸钾和双氧水均不能完全氧化样品中的低价锝。为此,考察了二甲基羟胺-甲基胍-锝反应液在 50 °C 条件下分别与重铬酸钾和双氧水的反应情况。

各取 0.05 mL 二甲基羟胺-甲基胍-锝反应液,分别加入 0.2 mL 重铬酸钾溶液(0.1 mol/L 重铬酸钾-1 mol/L 硝酸)、0.2 mL 双氧水溶液($w = 30\%$),在 50 °C 水浴锅中加热,在不同时间取样分析,结果列于表 7—表 8。

由表 7 和表 8 可知,样品在 50 °C 加热条件下

氧化 20 min,重铬酸钾对低价铈的氧化效果比双氧水的氧化效果好,双氧水氧化的样品中 Tc(VII) 占总铈的百分比为 82.1%,重铬酸钾氧化的样品中 Tc(VII) 占总铈的百分比为 97.2%。随着氧化时间增加,在 60 min 时,重铬酸钾氧化的样品中 Tc(VII) 占总铈的百分比为 97.7%,双氧水氧化的样品中 Tc(VII) 占总铈的百分比增加为 96.2%,均能达到定量氧化效果。由此可确定,在 50 °C 条件下重铬酸钾对样品氧化 20 min 即可达到定量氧化效果,更适用于样品中低价态铈的氧化。

表 7 重铬酸钾氧化实验(50 °C)

Table 7 Oxidation of technetium by potassium dichromate(50 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总铈百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	7.32×10^{-2}	97.2
40	7.37×10^{-2}	97.8
60	7.36×10^{-2}	97.7

表 8 双氧水氧化实验(50 °C)

Table 8 Oxidation of technetium by hydrogen peroxide(50 °C)

时间/min	$\rho(\text{Tc(VII)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总铈百分比/%
0	1.60×10^{-2}	21.2
20	6.18×10^{-2}	82.1
40	6.89×10^{-2}	91.5
60	7.26×10^{-2}	96.2

2.4 推荐分析流程

综合以上实验结果,确定样品的分析方法如下:采用 PMBP 对含铈样品进行萃取分离后,加入过量重铬酸钾在 50 °C 条件下加热 20 min 后进行样品中铈浓度分析。推荐分析流程如下:

(1) 分离铈:对于含铈样品首先分离铈(不含铈样品直接进行第二步操作),取一定量样品,加入过量 $\text{NaNO}_2\text{-HNO}_3$ 溶液,将酸度调为 1.5 mol/L 左右,放置 15 min,将 Pu 调为四价,加入 PMBP 萃取 3 min 以分离样品中的 Pu,离心分相后,取出萃余水相;

(2) 铈的氧化:取一定量萃余水相,加入过量重铬酸钾溶液,在 50 °C 水浴锅中加热 20 min;

(3) 铈的萃取:待样品冷却后,加入碳酸钾溶液,使样品中碳酸钾浓度为 2 mol/L,再加入一定量 2,4,6-三甲基吡啶萃取 3 min,离心分相;

(4) 铈的测量:取出一定量有机相进行液闪测定。

2.5 模拟样品分析验证

为进一步验证该方法的可行性,配制了模拟样品(四价铈-硝酸胍-铈模拟样品和 1BP 模拟样品)进行分析。

配制四价铈-硝酸胍-铈反应液(铈质量浓度为 7.54×10^{-2} g/L、胍浓度为 0.1 mol/L、四价铈质量浓度为 20 g/L、硝酸浓度为 1.5 mol/L),在 50 °C 水浴锅中加热 2 h 后,测定 Tc(VII) 浓度,结果列于表 9。取一定量反应液,加入 0.2 mL 重铬酸钾(0.1 mol/L 重铬酸钾-1 mol/L 硝酸溶液)后在 50 °C 水浴锅中加热 20 min,测定其中 Tc(VII) 浓度,结果列于表 9。由表 9 可以看出,采用该方法分析模拟样品中的铈浓度与模拟样品原始浓度完全一致,满足工艺样品分析要求。

表 9 四价铈-硝酸胍-铈反应液中铈浓度分析

Table 9 Concentration of technetium in U(IV)-HN-Tc reaction solution

序号	分析对象	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Tc(VII)占总铈百分比/%
1	反应液中原始铈	7.54×10^{-2}	
2	反应液还原后 Tc(VII)	6.99×10^{-3}	9.27
3	样品氧化后 Tc(VII)	7.50×10^{-2}	99.5

配制 1BP 模拟料液(四价铈质量浓度为 23.7 g/L、胍浓度为 0.1 mol/L、铈质量浓度为 1.45 g/L、铈质量浓度为 0.103 g/L、硝酸浓度为 1.25 mol/L),将料液置于 50 °C 水浴锅中加热 30 min,然后取出放置 1 d 后分析 Tc(VII) 的质量浓度为 6.61×10^{-3} g/L。取一定量料液,加入 0.1 mol/L 亚硝酸钠-2 mol/L 硝酸溶液调价 15 min 后,加入等量 PMBP 萃取两次,每次萃取 3 min。取出一定量萃余水相,加入重铬酸钾溶液(0.1 mol/L 重铬酸钾-1 mol/L 硝酸溶液),在 50 °C 水浴锅中加热 20 min 后,取出样品分析 Tc(VII) 浓度,结果列于表 10。由表 10 可知,采用该方法可准确分析 1BP 模拟样品中铈的浓度,相对标准偏差为 0.6%($n=3$),满足工艺样品分析要求。通过以上验证实验可知,按照 2.4 节中的推荐分析流程对模拟 1BP 样品进

行分析,可得到样品中锔的浓度。

表 10 采用推荐分析流程分析 1BP 模拟样品

Table 10 Analysis results of 1BP simulated samples oxidized by recommendation analysis program

编号	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_r/\%$
1	0.104	0.6
2	0.103	
3	0.103	

3 结 论

对 PUREX 流程还原介质中的⁹⁹Tc 的测量,先采用 PMBP 对含铀样品进行萃取分离,然后通过加入过量重铬酸钾在 50 °C 条件下加热 20 min 对萃余水相中的低价锔进行氧化,再对萃余水相中的锔进行浓度分析,可以得到样品中锔的浓度。采用该方法对模拟 1BP 样品进行分析,可准确分析 1BP 模拟样品中锔的浓度,相对标准偏差为

0.6%($n=3$),满足工艺样品分析要求。

参考文献:

- [1] 王辉,贾永芬,魏艳,等. TBP-煤油从硝酸介质中萃取 Tc(VII)的动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 2010,32(4):193-198.
- [2] 张诸立,黄美新,冯光汉.⁹⁹Tc的放射化学分析[J]. 原子能科学技术,1975,9(1):25-29.
- [3] 张诸立,杨滢,黄美新. 锔的萃取性质的初步研究[J]. 原子能科学技术,1976,10(1):52-57.
- [4] 朱国辉,谢武成. 用液体闪烁计数法测定含铀、铀体系中的⁹⁹Tc[J]. 核化学与放射化学,1996,18(3):181-186.
- [5] 朱国辉,江浩. 锔的 TBP 萃取化学行为研究[J]. 核化学与放射化学,1997,18(1):28-34.
- [6] Liu Fang, Wang Hui, Wei Yan, et al. Modeling the autocatalytic reaction between Tc(VII) and methyl-hydrazine in HNO₃ solution[J]. Nucl Sci Tech, 2015, 2: S10304-1-S10304-5.
- [7] 刘啸天. 分析化学[M]. 第四版. 北京:高等教育出版社,1995:483-487.