

## 萃取色层法分析废树脂中的<sup>55</sup>Fe

徐 琛<sup>1,2</sup>, 姜 涛<sup>1</sup>, 龙浩骑<sup>1</sup>, 蒋 婧<sup>2</sup>, 刘新华<sup>2</sup>, 赵立飞<sup>1</sup>, 赵永刚<sup>1,\*</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 生态环境部 核与辐射安全中心, 北京 100082

**摘要:** 为了获得低放废物处置过程中重点关注放射性核素的活度浓度信息, 选择 TRU 树脂作为分离纯化材料, 结合液闪测量法, 建立了废树脂样品中<sup>55</sup>Fe 的快速分析方法。该方法 Fe 的化学回收率为 87.23%, 最小可探测比活度为 11.43 mBq/g。

**关键词:** 废树脂; <sup>55</sup>Fe; TRU 树脂; 液闪测量

**中图分类号:** O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)02-0116-05

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2019026

## Measurement of <sup>55</sup>Fe in Spent Ion-Exchange Resin by Extraction Chromatography

XU Chen<sup>1,2</sup>, JIANG Tao<sup>1</sup>, LONG Hao-qi<sup>1</sup>, JIANG Jing<sup>2</sup>, LIU Xin-hua<sup>2</sup>,  
ZHAO Li-fei<sup>1</sup>, ZHAO Yong-gang<sup>1,\*</sup>

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

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and  
Environment of the People's Republic of China, Beijing 100082, China

**Abstract:** In order to obtain the radioactivity concentration information of the nuclides in the process of disposal of low level waste, an analytical method for the determination of <sup>55</sup>Fe in spent ion-exchange resin was established by using TRU resin as the separation and purification material and liquid scintillation spectrometry method. The chemical recovery of Fe for this method is approximately 87.23%, and the minimum detectable specific activity is approximately 11.43 mBq/g.

**Key words:** spent ion-exchange resin; <sup>55</sup>Fe; TRU resin; liquid scintillation spectrometry

随着我国核电机组不断投入运行, 产生了大量的放射性废树脂, 当废树脂在低放废物处置场处置时, 低能  $\gamma$  核素及  $\beta$  核素的活度浓度成为处置场进行安全评价的主要信息, 也是对其放射性

总量进行限制的重要依据, 因此核电厂放射性废树脂中低能  $\gamma$  核素及  $\beta$  核素活度浓度成为处置时关注的重要问题。

铁作为不锈钢材质的主要组成元素, 在包壳

收稿日期: 2019-03-08; 修订日期: 2019-04-12

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2018ZX06002005)

作者简介: 徐 琛(1990—), 女, 北京人, 工程师, 主要从事放射性废物管理工作, E-mail: xuchen\_smiley@163.com

\* 通信联系人: 赵永刚(1966—), 河南永城人, 博士, 研究员, 从事核保障技术研究, E-mail: zhaoyg@ciae.ac.cn

和堆本体中广泛存在,当热中子撞击反应堆结构材料时,稳定的<sup>54</sup>Fe(天然丰度为5.845%)通过中子活化反应生成放射性<sup>55</sup>Fe。<sup>55</sup>Fe放射性半衰期为2.73 a,通过电子俘获(EC)衰变成稳定的<sup>55</sup>Mn,其衰变过程会发射低能X射线和俄歇电子,属于低能EC核素<sup>[1]</sup>,因其相对含量较高且具有一定的化学毒性,对处置场安全影响较大,成为处置场安全评价重点关注的核素。由于<sup>55</sup>Fe发射的β射线在固体样品中自吸收严重,同时由于射线能量较低,受其他核素的干扰大。虽然<sup>55</sup>Fe也可以通过X射线光谱进行测量,但受其他核素的干扰和检测限高的限制,通过桶外γ测量技术获得准确的<sup>55</sup>Fe含量也很困难<sup>[2]</sup>。因此研究制定放射性废树脂中<sup>55</sup>Fe的测量方法成为了亟待解决的问题。本研究旨在开发一种准确、灵敏、简单的放射化学分析方法,用于测定放射性废树脂中的<sup>55</sup>Fe。

<sup>55</sup>Fe虽然发射低能X射线,但使用X射线光谱(XRS)测量,其探测效率通常不足1%。针对β核素的测量,正比计数器或固体闪烁探测器探测效率较低,仅有2.6%~20%<sup>[3]</sup>。液体闪烁计数器(LSC)具有较高探测效率,特别是对于低能β发射体,包括射线强度的测量及核素活度的测定。在本研究中,使用LSC测量核素<sup>55</sup>Fe的放射性,并且通过在分离初始添加到样品中的稳定Fe载体的化学回收率对测量结果进行校正。

核电站运行过程中,包括<sup>55</sup>Fe在内的活化产物可迁移到冷却水中,采用树脂处理冷却水,这些树脂中会含有一定量的其他放射性离子。放射性废树脂从堆中卸出后,需在场外放置一段时间,大部分短寿命的裂变产物已衰变完,而其中的一些放射性核素与<sup>55</sup>Fe同为β发射体或发射β射线,且半衰期较长,含量相对较高,如<sup>54</sup>Mn、<sup>65</sup>Zn、<sup>60</sup>Co、<sup>63</sup>Ni、<sup>90</sup>Sr和<sup>137</sup>Cs,会在LSC测量<sup>55</sup>Fe时产生干扰,需要将以上放射性核素与<sup>55</sup>Fe进行分离。

针对<sup>55</sup>Fe的测量,国内外广泛应用阴离子树脂交换法和氢氧化物沉淀法<sup>[4-5]</sup>,但其分析测量过程比较繁琐,对分离条件要求较高,适用于大量核素的分离,同时针对废树脂中<sup>55</sup>Fe的分析方法还不完善。

TRU树脂是采用萃取剂辛基苯基-N,N-二异丁基甲酰甲基氧磷(CMPO)和磷酸三丁酯(TBP)协同萃取的萃淋树脂。在0.05~2 mol/L硝酸介质中,TRU树脂对Fe<sup>3+</sup>没有任何吸附,但随着硝酸浓度的增加,TRU树脂对Fe<sup>3+</sup>吸附能

力也逐渐增强。因此,可利用TRU树脂这种特性对Fe<sup>3+</sup>进行分离<sup>[6]</sup>,制备样品用于<sup>55</sup>Fe测量。

本工作拟研究一种测量核电厂放射性废树脂中<sup>55</sup>Fe的方法。TRU树脂经过预处理后,用于去除废树脂溶解液中干扰元素,实验中首先采用Fe的稳定同位素模拟<sup>55</sup>Fe化学行为,最后使用放射性核素<sup>55</sup>Fe对上述分离过程进行验证,通过LSC测量<sup>55</sup>Fe的放射性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

固相萃取柱(SPE),美国Eichrom公司,容量为2 mL;移液器,美国Millipore公司;AX205型精密分析天平,瑞士梅特勒公司,最小感量0.01 mg;Tri-Carb 1220 超低本底液闪谱仪,美国Perkin Elmer公司,仪器本底计数率约为min<sup>-1</sup>量级,对<sup>55</sup>Fe的探测效率约为43%;电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),美国TERMO公司。

TRU树脂,粒径100~150 μm,美国Eichrom公司;<sup>55</sup>Fe标准溶液(1.22×10<sup>7</sup> Bq/L, c(H<sup>+</sup>)=8 mol/L),中国原子能科学研究院计量测试站(国家计量一级站)标定;闪烁液,Optiphase“Hisafe”3,美国Perkin Elmer公司;其他试剂均为市售分析纯,纯度均大于99%。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 树脂的溶解** 准确称量一定量(0.5 g)经过80℃下干燥的树脂样品,在聚四氟乙烯烧杯中进行溶解:加入一定量Fe的标准溶液模拟<sup>55</sup>Fe,逐一加入少量其他元素Mn、Zn、Co、Ni、Sr、Cs和Y各20 μg。向样品中反复加入浓硝酸、30%过氧化氢和浓高氯酸,并在250~300℃范围内溶解样品,使样品充分溶解<sup>[7]</sup>。最后将样品蒸干后,用8 mol/L的HNO<sub>3</sub>溶解。

**1.2.2 铁与干扰元素的分离** 称取740 mg TRU树脂,在水中充分溶胀,采用湿法装柱,将树脂装入容量为2 mL的固相萃取柱中,先用10 mL去离子水清洗分离柱,再用10 mL 8 mol/L的HNO<sub>3</sub>平衡分离柱。将树脂溶解液样品在平衡好的分离柱中过柱,完成对Fe的吸附,然后用10 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub>淋洗分离柱,去除柱中残留的除Y以外的其他干扰元素。再用8 mol/L HCl对分离柱进行转型后,用10 mL 3 mol/L HCl洗脱去除树脂上吸附的Y,最后用10 mL 0.25 mol/L HCl洗脱树脂上吸附的Fe。该色层柱的自然流速为0.5~

0.7 mL/min, 收集此流出液, 定容至 10 mL, 用 ICP-AES 和 LSC 分别测量 Fe 的含量和  $^{55}\text{Fe}$  的放

射性活度。

实验流程示于图 1。

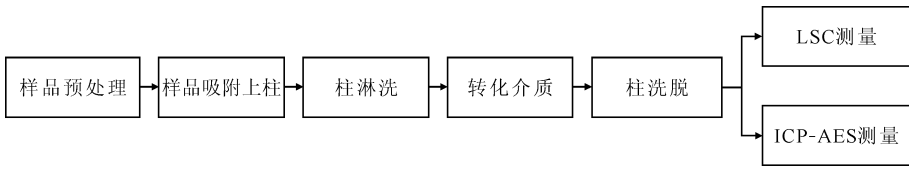


图 1 树脂中  $^{55}\text{Fe}$  的分析流程图

Fig. 1 Analysis scheme of  $^{55}\text{Fe}$  in resin

## 2 结果与讨论

干扰核素的选取主要参考了美国压水堆核电厂 PALO VERDE 一年所产生的湿废物中的主要放射性核素。选取的原则主要考虑  $\beta$  衰变体核素, 以减少在使用 LSC 测定过程中对结果造成影响的可能。鉴于放射性废物均需要在核电厂贮存一段时间, 仅考虑半衰期  $\geq 0.5$  a 的放射性核素作为选取对象。同时在核电厂正常运行过程中, 回路中存在的大部分放射性核素为活化腐蚀产物。综合以上原因最终选定活化腐蚀产物  $^{63}\text{Ni}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{60}\text{Co}$  和  $^{65}\text{Zn}$ , 以及裂变产物  $^{90}\text{Sr}$  和  $^{137}\text{Cs}$  作为干扰核素, 选取它们的稳定同位素作为示踪, 在化学分离过程中将其去除, 以减少在 LSC 测量过程中对测量结果产生的影响。

实验主要干扰核素的性质列于表 1。

表 1 分析过程中的主要干扰核素

Table 1 Major interfering nuclides involved in analysis process

核素	半衰期	衰变类型
$^{63}\text{Ni}$	100 a	$\beta^-$
$^{54}\text{Mn}$	312.5 d	EC
$^{60}\text{Co}$	5.270 a	$\beta^-$ 、 $\gamma$
$^{65}\text{Zn}$	244.1 d	EC
$^{90}\text{Sr}$	28.6 a	$\beta^-$
$^{137}\text{Cs}$	30.17 a	$\beta^-$ 、 $\gamma$

### 2.1 树脂溶解结果

将吸附不同 Fe 含量的树脂样品 1 g 进行溶解条件的研究, 其结果列于表 2。由表 2 可以看出, 分别吸附 200、500、1 000  $\mu\text{g}$  Fe 的树脂溶解后, 其 Fe 的平均回收率为 96.51%。

表 2 废树脂溶解液中 Fe 的回收

Table 2 Recycling of Fe from spent ion-exchange resin solution

序号	Fe 的加入量/ $\mu\text{g}$	Fe 的测量值/ $\mu\text{g}$	Fe 的回收率/%
1	200	235.63	95.76
2	500	521.96	95.58
3	1 000	1 025.99	98.19

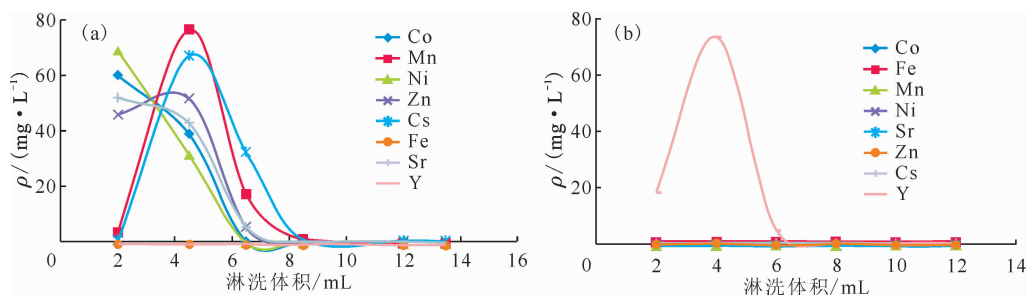
### 2.2 铁与干扰元素的分离结果

**2.2.1 铁分离方法的选择** 采用 Fe 的标准溶液模拟  $^{55}\text{Fe}$ , 对样品的柱分离条件进行了优化。将 1 000  $\mu\text{g}$  的铁上柱, 同时加入一定量的 Mn、Zn、Co、Ni、Sr、Y 和 Cs 作为干扰元素一同上柱, 在选定 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液淋洗的前提下, 转换成 HCl 体系后分别用 3、5、8 mol/L HCl 溶液对 TRU 柱进行二次淋洗, 考察三种浓度 HCl 溶液洗脱对 Y 元素去除的效果, 最后用 0.25 mol/L HCl 溶液解吸 Fe, 流速为 2 mL/min, 计算 Fe 元素的回收率以及 Y 元素的去除率。实验结果列于表 3。由表 3 可知, 在 3~8 mol/L HCl 的淋洗条件下, 干扰元素 Y 的去除率随着淋洗液浓度的降低而升高, 而 Fe 元素的回收率随着淋洗液浓度的降低而降低, 综合考虑淋洗对 Fe 吸附和对 Y 的去除影响, 选择 3 mol/L HCl 作为去除 Y 时 TRU 柱的淋洗液, 这样既可保证淋洗液对 Y 有较高的去除率, 也可保证对 Fe 的较高回收率。同时也考察了淋洗溶液对于干扰元素的去除效果, 先用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液淋洗 TRU 柱, 去除杂质 Co、Mn、Ni、Zn、Sr 和 Cs, 再用 3 mol/L HCl 溶液淋洗 TRU 柱, 去除 Y, 将每个柱体积的淋洗液依次收集于一个 10 mL 的测量管中定容, 用 ICP-AES 测量样品中各组分的含量, 得到 TRU 柱的淋洗曲线, 结果示于图 2。由图 2 可以看出, 2 mL 的 TRU 柱在采用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  淋洗到第 4 个

表3 不同淋洗条件下对 Fe 的回收率及 Y 的去除率  
Table 3 Recovery of Fe and removal of Y under different eluents

元素	3 mol/L HCl 质量/ $\mu\text{g}$	去除率或回收率/%	元素	5 mol/L HCl 质量/ $\mu\text{g}$	去除率或回收率/%	元素	8 mol/L HCl 质量/ $\mu\text{g}$	去除率或回收率/%
Fe	898.41	89.84	Fe	905.04	90.50	Fe	946.68	94.66
Y	989.88	98.99	Y	829.30	82.93	Y	774.08	77.41

注:Fe 和干扰元素上样量均为 1 000  $\mu\text{g}$



Fe 和干扰元素上样量均为 1 000  $\mu\text{g}$   
(a)——8 mol/L HNO<sub>3</sub> 淋洗, (b)——3 mol/L HCl 淋洗

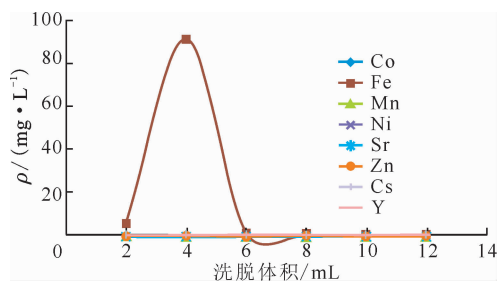
图2 TRU 柱的淋洗曲线

Fig. 2 Desorption curves of TRU resin column

柱体积的时候,除了 Y 元素以外的其他干扰元素均被依次淋洗下来,可选择 5 个柱体积作为 TRU 柱的第一次淋洗体积;第二次采用 3 mol/L HCl 淋洗,Y 元素在淋洗到第 3 个柱体积时被解吸下来,可选择 4 个柱体积作为 TRU 柱的第二次淋洗体积。采用 0.25 mol/L HCl 溶液对 TRU 柱进行洗脱,将每个柱体积的洗脱液依次收集于一个 10 mL 的测量管中定容,用 ICP-AES 测量样品中各组分的含量,得到 TRU 柱的洗脱曲线,结果示于图 3。由图 3 可以看出,2 mL 的 TRU 柱在经过洗脱后,Fe 元素在洗脱到第 3 个柱体积时被解吸下来,可选择 4 个柱体积作为 TRU 柱的洗脱体积。

**2.2.2 分离方法的回收率** 根据以上柱操作优化条件,对分离 Fe 操作过程的回收率进行验证,结果

列入表 4。由表 4 结果可以看出,当 TRU 柱分别吸附 200  $\mu\text{g}$  和 1 000  $\mu\text{g}$  Fe 时,Fe 平均回收率均约在 89% 以上,且相对标准偏差约为 4%~6% ( $n=3$ ),可以满足本工作对 Fe 回收率的要求。



Fe 和干扰元素上样量均为 1 000  $\mu\text{g}$ , 0.25 mol/L HCl 洗脱

图3 TRU 柱的洗脱曲线

Fig. 3 Elution curves of TRU resin column

表4 洗脱液中 Fe 的回收率  
Table 4 Recovery of Fe in eluate

Fe 上样量/ $\mu\text{g}$	洗脱液中 Fe 质量/ $\mu\text{g}$	回收率/%	$s_r$ /%	Fe 上样量/ $\mu\text{g}$	洗脱液中 Fe 质量/ $\mu\text{g}$	回收率/%	$s_r$ /%
200	170.93	86.45	5.97	1 000	947.11	94.71	4.89
	174.06	89.03			866.20	86.62	
	195.64	96.82			879.50	87.95	
	(90.77)				(89.76)		

注:1) 括号中数值为平均值

2) Fe 和干扰元素上样量均为 1 000  $\mu\text{g}$

**2.2.3 分离方法对杂质元素的去除效果** 将各杂质元素的原始含量与洗脱液中的量相比,可得到杂质元素的去除效果,结果列于表5。由表5可知,二者的比值均在1 500以上,其中洗脱液中Ni、Co的含量均在ICP-AES探测限以下,二者比值能达到7 000以上,杂质元素的去除效果良好,满足本工作去除基体杂质的要求。

表5 洗脱液中干扰元素的去污  
Table 5 Decontamination of interference elements in eluate

元素	上样量 $m_0/\mu\text{g}$	洗脱液中含量 $m/\mu\text{g}$	$m_0/m$
Sr	1 000	0.494	2 024
Ni	1 000	<0.13	>7 690
Co	1 000	<0.13	>7 690
Cs	1 000	0.611	1 636
Mn	1 000	0.377	2 652
Zn	1 000	0.312	3 204
Y	1 000	0.416	2 403

注:Fe上样量为1 000  $\mu\text{g}$

### 2.3 最小可探测比活度

用该法分析树脂的放射性本底,Fe元素的化学回收率采用Fe上样量为1 000  $\mu\text{g}$ 的数据,即89.76%,测量时间30 min,所测量的树脂样品中本底计数率为4.5  $\text{min}^{-1}$ 。根据最小可探测比活度计算公式(1),计算得到该法的最小可探测比活度(MDA)为11.43 mBq/g。

$$\text{MDA} = \frac{k^2 + 2k\sqrt{2N_b}}{tR\epsilon m} \quad (1)$$

式中: $k$ 为常数,1.645; $N_b$ 为树脂的本底计数率, $\text{s}^{-1}$ ; $t$ 为测量时间, $\text{s}$ ; $\epsilon$ 为探测效率; $R$ 为化学回收率; $m$ 为样品质量,kg。

### 2.4 模拟废树脂样品的回收

采用已知含量的放射性模拟废树脂对该方法的可行性进行验证,并对化学回收率( $R$ )和放射性回收率( $R'$ )进行比较。

制备取样量为0.5 g的模拟废树脂样品,其

吸附了 $3.65 \times 10^3$  Bq的 $^{55}\text{Fe}$ 以及200  $\mu\text{g}$ 稳定的Fe元素<sup>[8]</sup>。使用本工作建立的方法对其进行分析,得到Fe的化学回收率( $R$ )为87.23%, $^{55}\text{Fe}$ 的放射性回收率( $R'$ )为89.74%。结果表明,Fe的化学回收率( $R$ )与放射性回收率( $R'$ )相对误差在5%以内。

## 3 结论

建立了一种放射性废树脂中 $^{55}\text{Fe}$ 放射性活度的分析方法,该方法Fe的化学回收率为87.23%,最小可探测比活度为11.43 mBq/g,具有准确、灵敏等特点,可为放射性废物处置场安全评价中 $^{55}\text{Fe}$ 放射性活度的测定提供方法。

### 参考文献:

- [1] 解向前,袁艳霞.放射性核素 $^{55}\text{Fe}$ 的纯化[J].同位素,1988,1(2):38-40.
- [2] 王萍,谭昭怡,邱咏梅,等.放射性核素 $^{55}\text{Fe}$ 和 $^{63}\text{Ni}$ 测定方法研究进展[J].理化检验-化学分册,2010,46(12):1477-1480.
- [3] Hou X L, Østergaard L F, Nielsen S P. Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting[J]. Anal Chim Acta, 2005, 535: 297-307.
- [4] Guérin N, Dai X X. Determination of  $^{55}\text{Fe}$  in urine by liquid scintillation counting[J]. Radioanal Nucl Chem, 2015, 304: 1059-1069.
- [5] Skwarzec B. Radioanalytical determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in the environmental samples[J]. Chem Anal, 2001, 46: 23-30.
- [6] Horwitz E P, Chiarizia R. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography[J]. Anal Chim Acta, 1993, 281: 361-373.
- [7] Taddei M H T, Macacini J F. Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{59}\text{Ni}$  in spent ion-exchange resin and activated charcoal from the IEA-R1 nuclear research reactor[J]. Appl Radiat Isotopes, 2013, 77: 50-55.
- [8] 赵清,张健,杜振霞. $^{55}\text{Fe}$ 液闪计数分析样品源制备方法[J].化学分析计量,2013,22(4):41-43,48.