核电厂液态流出物中^{55}Fe和^{63}Ni的联合分析

方春鸣，姜　冬，马元晨

山东核电有限公司，山东 烟台　265100

摘要：^{55}Fe和^{63}Ni的测量对核电厂液态流出物的排放监测具有十分重要的意义。本工作建立了一种核电厂液态流出物样品中^{55}Fe和^{63}Ni的联合分析方法，通过氢氧化铁和氢氧化镍沉淀富集^{55}Fe和^{63}Ni，再以 TRU 树脂和镍树脂分离^{55}Fe和^{63}Ni，用低本底液体闪烁谱仪进行测量，并对相关测量条件进行分析研究。当样品用量为 1.0 L、测量时间为 60 min 时，该方法对^{55}Fe的探测下限为 0.06 Bq/L，对^{63}Ni的探测下限为 0.02 Bq/L，满足核电厂液态流出物中^{55}Fe和^{63}Ni的分析要求。

关键词：液态流出物；^{55}Fe；^{63}Ni；液闪计数法

中图分类号：TL75.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253-9950(2023)04-0341-04

doi：10.7538/hhx.2023.YX.2022046

Combined Analysis of ^{55}Fe and ^{63}Ni in Liquid Effluents From Nuclear Power Plants

FANG Chun-ming, JIANG Dong, MA Yuan-chen

Shandong Nuclear Power Co., Ltd., Yantai 265100, China

Abstract: The measurement of ^{55}Fe and ^{63}Ni is of great significance for the monitoring of liquid effluents from nuclear power plant. In this paper, a combined analysis method of ^{55}Fe and ^{63}Ni in liquid effluent sample is established. ^{55}Fe and ^{63}Ni are enriched by precipitation of iron hydroxide and nickel hydroxide and separated by TRU resin and nickel resin, then measured by low-level liquid scintillation spectrometer. Also the relevant measurement conditions are analyzed and studied. When the amount of sample is 1.0 L and the measurement time is 60 min, the detection lower limit of this method is 0.06 Bq/L for ^{55}Fe and 0.02 Bq/L for ^{63}Ni, which meets the analysis requirements of ^{55}Fe and ^{63}Ni in liquid effluents of nuclear power plant.

Key words: liquid effluents; ^{55}Fe; ^{63}Ni; liquid scintillation counting method

为控制和评价核电厂对周围环境和居民产生的辐射影响，需要对核电厂环境和流出物中的放射性核素的活度浓度进行准确高效地监测[1]。铁和镍作为金属材料被广泛用于反应堆各种构件中，^{55}Fe和^{63}Ni是稳定铁、镍的主要活化产物，存在于核电厂一回路水体中，经三废系统处理后会有一部分通过流出物排入环境，并可能对公众造成辐射影响[2-4]。因此，^{55}Fe和^{63}Ni的测量对核电厂液态流出物的排放监测和评价具有十分重要的意义。

收稿日期：2022-06-23；**修订日期：**2022-09-07

^{55}Fe半衰期为 2.7 a,通过电子俘获衰变成稳定核素^{55}Mn,其衰变过程会发射低能 X 射线和俄歇电子。^{63}Ni半衰期为 101.2 a,是一种纯 β 辐射放射性核素,最大能量为 66.95 keV。液体闪烁计数法被广泛应用于低能 β 核素的测定,对^{55}Fe和^{63}Ni有较高的探测效率。由于 β 谱是连续的,且^{55}Fe和^{63}Ni的能量均较低,为避免其它低能 β 放射性核素的干扰,在进行液闪测量之前,需要将其与其它共存放射性核素完全分离。《GB/T 14502—93 水中镍-63 的分析方法》[5] 采用氢氧化镍沉淀富集^{63}Ni,三正辛胺萃取、丁二酮肟配位分离纯化,该方法操作步骤复杂、分析时间长。Gautier 等[6] 采用 TRU 树脂纯化^{55}Fe,能同时有效分离^{55}Fe和^{63}Ni。Corcho-Alvarado 等[7] 采用共沉淀富集、阴离子树脂分离,再用阴离子树脂和镍树脂纯化^{55}Fe和^{63}Ni,但该方法使用阴离子树脂的分离效果不够理想,且需对样品进行 3 次过柱。

本工作拟通过氢氧化铁和氢氧化镍沉淀富集液态流出物样品中的^{55}Fe和^{63}Ni,以 TRU 树脂和镍树脂分离纯化^{55}Fe和^{63}Ni,用低本底液体闪烁谱仪测量,只需 2 次过柱,以实现核电厂流出物中^{55}Fe和^{63}Ni的快速测定。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

^{55}Fe标准溶液(140.0 Bq/L)、^{59}Fe标准溶液(366.0 Bq/L)、^{63}Ni标准溶液(87.4 Bq/L),中国计量科学研究院;铁、镍、铬、锌、钴、锶载体溶液(各为 2 g/L),北京万佳首化生物科技有限公司;TRU 色层柱(约 2 mL TRU 树脂粉)、镍色层柱(约 2 mL 镍树脂粉),法国 Triskem 公司;Ultima Gold AB 闪烁液,美国 PerkinElmer 公司;氢氧化钠、硝酸、氨水、柠檬酸铵,均为市售分析纯。

Quantulus 1220 低本底液体闪烁谱仪(LSC)、Optima 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国 PerkinElmer 公司;XS105 型精密分析天平,精度 0.1 mg,瑞士梅特勒公司。

1.2 实验方法

1.2.1 铁和镍的富集 取核电厂液态流出物样品 1.0 L,用 8 mol/L 硝酸溶液调节 pH 为 2.0,依次加入 1.00 mL 铁载体和镍载体溶液,搅拌 10 min。用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 为 9.0,搅拌,加热至溶液微沸,冷却。用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤,弃去滤液。用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀,烘干,除去^{3}H 和挥发性元素。用少量浓硝酸溶液湿润沉淀,溶解沉淀于 100 mL 烧杯中,直至不再产生气泡为止。向烧杯中加入 8 mol/L硝酸溶液,体积控制在 20 mL 左右,即为样品富集液。

1.2.2 铁和镍的分离 依次用 5 mL 8 mol/L 硝酸溶液、样品富集液、20 mL 8 mol/L 硝酸溶液以 2 mL/min流速通过 TRU 色层柱,流出液作为镍样品液。用 14 mL 0.05 mol/L 硝酸溶液以1 mL/min 流速解吸铁,收集铁解吸液于 50 mL 烧杯中。将镍样品液加热蒸发至近干,加入 10 mL 0.05 mol/L 硝酸溶液溶解。然后加入 1 mL 1 mol/L 柠檬酸铵溶液,用氨水缓慢调节 pH 为 8～9,制成镍上柱液。依次用 5 mL 0.2 mol/L 的柠檬酸铵溶液、镍上柱液、10 mL 0.2 mol/L 柠檬酸铵溶液以 2 mL/min流速通过镍色层柱,弃去流出液。用 12 mL 3 mol/L 硝酸以 1 mL/min 流速解吸镍,收集镍解吸液于 50 mL 烧杯中。

1.2.3 铁和镍的测量 将铁解吸液或镍解吸液分别加热蒸发至近干,用 7.0 mL 0.05 mol/L 硝酸溶液分多次溶解,称量获得铁或镍的溶解液质量,记为 m_1。称取 0.10 g 溶解液,用 0.05 mol/L 硝酸稀释 1 000 倍,用 ICP-AES 测量铁离子或镍离子浓度,计算铁或镍的化学回收率。称取6.00 g 溶解液于闪烁瓶中,记为 m_2,加入 14.00 mL Ultima Gold AB 闪烁液,加盖密封摇匀。用酒精棉擦拭瓶壁,放入 LSC(液体闪烁谱仪)中,暗化 30 min 后测量 β 谱计数率。测量时间为 60 min。

1.3 结果计算

液态流出物样品中^{55}Fe或^{63}Ni的活度浓度均按照式(1)进行计算。

$$C = \frac{(n_s - n_b) \times m_1}{60 \times E \times V \times Y \times m_2} \tag{1}$$

式中:C 为样品中^{55}Fe或^{63}Ni的活度浓度,Bq/L;n_s 为样品计数率,min^{-1};n_b 为全流程空白样品计数率,min^{-1};V 为样品体积,L;E 为液闪谱仪对^{55}Fe或^{63}Ni的探测效率,%;60 为单位转换系数;m_1 为铁或镍溶解液的总质量,g;m_2 为液闪测量用铁或镍溶解液的质量,g;Y 为铁或镍的化学回收率,%。

2 结果与讨论

2.1 方法探测下限

探测下限一般用于表征方法的最小可探测活

度浓度。液态流出物样品中^{55}Fe或^{63}Ni的探测下限按照式(2)进行计算。

$$\mathrm{MDC}=\frac{4.66\times m_1\times\sqrt{\frac{n_b}{t_b}}}{60\times E\times V\times m_2\times Y} \quad (2)$$

式中：MDC 为样品中^{55}Fe或^{63}Ni的探测下限，Bq/L；t_b 为全流程空白样品测量时间，min；其他同式(1)。

对于^{55}Fe，全流程空白样品测量时间为60 min，计数率为 0.81 min^{-1}，样品体积为1.0 L，m_1 为 6.10 g，m_2 为 6.00 g，仪器探测效率为18.2%，铁的化学回收率为 80.0%，计算得^{55}Fe探测下限为 0.06 Bq/L。对于^{63}Ni，全流程空白样品测量时间为 60 min，计数率为 1.19 min^{-1}，样品体积为 1.0 L，m_1 为 6.10 g，m_2 为 6.00 g，仪器探测效率为 65.3%，镍的化学回收率为 80.0%，计算得^{63}Ni探测下限为 0.02 Bq/L。满足《核电厂流出物放射性监测技术规范(试行)》[8] 中关于^{55}Fe和^{63}Ni探测下限的要求(1.0 Bq/L)。

2.2　去污因子

某核电厂排放源项中没有 Np 和 Pu 等元素，故无需考虑低能 β 核素^{241}Pu的影响；正常运行过程中液态流出物中存在的^{51}Cr、^{65}Zn、^{58}Co、^{60}Co、^{89}Sr、^{90}Sr等核素，为 β 发射体或发射 β 射线且半衰期较长，在 LSC 测量低能^{55}Fe和^{63}Ni时会产生干扰，需要对干扰核素进行分离。为验证该方法对上述干扰核素的去污能力，开展去污因子实验。具体实验方法如下：取 1.0 L 去离子水用硝酸溶液调节pH 至 2.0，加入1.00 mL铁载体、镍载体、铬载体、锌载体、钴载体、锶载体溶液混合均匀后，得到混合溶液；其它步骤与 1.2 节相同。用 ICP-AES 测量样品溶解液中铬离子、锌离子、钴离子、锶离子的浓度，去污因子的测试结果列于表 1。由表 1 可知，干扰元素的去污因子均大于1 000，在^{55}Fe和^{63}Ni联合分析的测量过程中，铬、锌、钴、锶这些干扰元素的放射性同位素不会对^{55}Fe和^{63}Ni的液闪测量产生影响。

表 1　去污因子实验结果

Table 1　Decontamination factor experimental results

溶解液	干扰元素	去污前质量/mg	去污后质量/μg	去污因子
Fe 溶解液	铬离子	2.000	1.3	1.5×10^3
	锌离子	2.000	1.0	2.0×10^3
	钴离子	2.000	0.1	2.0×10^4
	锶离子	2.000	0.1	2.0×10^4
Ni 溶解液	铬离子	2.000	1.2	1.7×10^3
	锌离子	2.000	0.2	1.0×10^4
	钴离子	2.000	1.8	1.1×10^3
	锶离子	2.000	0.4	5.0×10^3

注：去污因子为去污前干扰离子量与去污后干扰离子量之比

2.3　准确度实验

取一系列 1.0 L 液态流出物样品，加入不同活度的^{55}Fe和^{63}Ni，实验结果列于表 2。由表 2 可知，通过不同活度的^{55}Fe和^{63}Ni加标实验，得出加标样的加标回收率为 90%～110%，满足《HJ 61-2021　辐射环境监测技术规范》[9] 中关于放射性核素加标控制指标的要求(85.0%～115.0%)。

表 2　方法准确度实验结果

Table 2　Method accuracy experimental results

样品编号	加标量/Bq		测量值/Bq		淬灭指数(SQP(E))		加标回收率/%	
	^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni
1	4.56	15.23	4.32	15.29	743.15	746.32	94.7	100.4
2	14.69	16.85	14.79	17.11	745.39	742.88	100.7	101.5
3	17.22	5.38	16.98	5.12	741.09	743.95	98.6	95.2

注：测量值已扣除实际样品测量平均值

2.4　^{59}Fe对^{55}Fe测量的干扰

^{59}Fe主要来源为反应堆中腐蚀产物被中子活化产生，其可能的反应类型为^{58}Fe(n,γ)^{59}Fe，它可以发射 β 和 γ 射线。^{59}Fe的最大 β 射线能量为465.7 keV，大于^{55}Fe的电子俘获 β 粒子能量(5.9 keV)。由于 β 射线谱为连续谱，^{59}Fe的存在将会对^{55}Fe的测量产生干扰。而普通的化学分离操作，无法分离^{55}Fe和^{59}Fe。

^{55}Fe的能量区间取 0～5.9 keV，^{59}Fe的能量区间取 0～500 keV。通过^{59}Fe放射源的效率刻度和加标样实验，绘制^{59}Fe的峰形图，计算^{59}Fe在0～5.9 keV 中的净计数率与 5.9～500 keV 中的净

计数率的占比，记为 f。

若样品中存在 ^{59}Fe，则 ^{55}Fe 的净计数率修正为：

$$n = n_1 - f \times n_2 \quad (3)$$

式中：n 为样品中 ^{55}Fe 的净计数率，min^{-1}；n_1 为样品在 0～5.9 keV 中的总净计数率，min^{-1}；n_2 为样品在 5.9～500 keV 中的总净计数率，min^{-1}。

2.5 核电厂液态流出物样品分析

在建立了完整的核电厂液态流出物中 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的联合分析方法后，使用该方法分析了某核电厂液态流出物样品。样品测量谱图示于图 1。如图 1 所示，^{55}Fe 峰存在明显的右侧拖尾，为 ^{59}Fe 的影响导致，在计算中须将 ^{59}Fe 产生的计数扣除。核电厂液态流出物样品 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的计算结果列于表 3。由表 3 可知，核电厂液态流出物样品中 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的测量结果在同一数量级，且均大于方法探测下限。

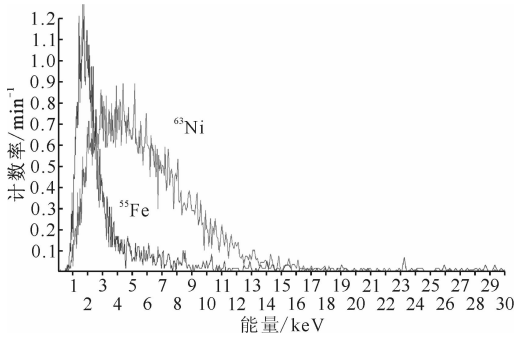

图 1 液态流出物样品测量的 β 能谱图

Fig. 1 β spectrum of liquid effluent samples

表 3 液态流出物样品计算结果

Table 3 Calculation results of liquid effluent samples

探测效率/%		化学回收率/%		猝灭指数(SQP(E))		核素的活度浓度/(Bq·L⁻¹)	
^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni	^{55}Fe	^{63}Ni
18.2	65.3	78.9	81.2	742.99	744.38	4.73	2.96

3 结 论

1）建立了一种核电厂液态流出物中 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的联合分析方法，以常量铁和镍溶液为载体，通过氢氧化铁和氢氧化镍沉淀富集液态流出物中 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni，以 TRU 树脂和镍树脂分离 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni，用 ICP-AES 测量化学回收率，用低本底闪烁谱仪测量样品计数率。

2）当样品用量为 1.0 L、测量时间为 60 min 时，经本底计数率、探测效率和化学回收率的校正后，该方法对 ^{55}Fe 的探测下限为 0.06 Bq/L，对 ^{63}Ni 的探测下限为 0.02 Bq/L，实现了对 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的快速分析，有良好的应用前景。

3）用该方法对某核电厂液态流出物样品中 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 进行联合分析，得到 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 的活度浓度分别为 4.73 Bq/L 和 2.96 Bq/L，均大于方法探测下限。

参考文献：

[1] 王萍，谭昭怡，邱咏梅，等. 放射性核素 ^{55}Fe 和 ^{63}Ni 测定方法研究进展[J]. 理化检验-化学分册，2010，46(12)：1280-1477.

[2] Song L, Ma L, Ma Y, et al. Method for sequential determination of ^{55}Fe and ^{63}Ni in leaching solution from cement solidification[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 319(3): 1227-1234.

[3] Leskinen A, Salminen-Paatero S, Räty A, et al. Determination of ^{14}C, ^{55}Fe, ^{63}Ni and gamma emitters in activated RPV steel samples: a comparison between calculations and experimental analysis[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 323(1): 399-413.

[4] Jiang H, Cui Z, Hu Y, et al. Cross-section measurements for $^{58,60,61}Ni(n,\alpha)^{55,57,58}Fe$ reactions in the 4.50-5.50 MeV neutron energy region[J]. Chinese Physics C, 2020, 44(11): 138-149.

[5] 中国原子能科学研究院. GB/T 14502-93 水中镍-63 的分析方法[S]. 北京：国家技术监督局，1993.

[6] Gautier C, Laporte E, Lambrot G, et al. Accurate measurement of ^{55}Fe in radioactive waste[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2020, 326(1): 591-601.

[7] Corcho-Alvarado J A, Sahli H, Rollin S, et al. Validation of a radiochemical method for the determination of ^{55}Fe and ^{63}Ni in water and steel samples from decommissioning activities[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2020, 326(1): 455-463.

[8] 国家核安全局. 国核安发(2020)44 号 核电厂流出物放射性监测技术规范(试行)[S]. 北京：国家核安全局，2020.

[9] 生态环境部. HJ 61-2021 辐射环境监测技术规范[S]. 北京：生态环境部，2021.