

# 磁助捕集分离制样/X 射线荧光测量微量 Tc

张 彤, 常志远, 郑维明, 谈树苹, 吴继宗, 邓惟勤

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**建立了磁助捕集分离制样(MASP)/X 射线荧光分析微量 Tc 的方法,使用磁化树脂作为固相捕集剂捕集溶液中的锝,利用外加磁场快速分离制样,实现捕集、分离及制样同时完成,可直接使用 X 射线荧光测量样品 Tc 含量。研究并分析了反应时间、磁化树脂用量、液相体积及酸度等因素对测量的影响,给出了推荐测量分析流程。使用磁助捕集分离制样,对 Tc 的检出限为 0.33 mg/L,满足 PUREX 流程 1AW 工艺点测量 Tc 的要求。

**关键词:**磁助分离制样;微量锝;X 荧光分析

**中图分类号:**TL271.7 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)03-0151-08

**doi:**10.7538/hhx.2017.YX.2017011

## Determination of Trace Technetium by Magnetically Assisted Sample Preparation/X-Ray Fluorescence Spectrometer

ZHANG Tong, CHANG Zhi-yuan, ZHENG Wei-ming, TAN Shu-ping,  
WU Ji-zong, DENG Wei-qin

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

**Abstract:** A magnetically assisted sample preparation(MASP) process for capturing and separating trace Tc has been established by X-ray fluorescence spectrometer. By using TEVA paramagnetic capture, the sample can be prepared quickly while concentration and separation are all done. The influences of reacting time, the mass of capture used, the volume and acidity of aqueous phase on this sample preparation have been studied. The detection limit is 0.33 mg/L, which meets the requirements of analyzing Tc by XRF at 1AW in PUREX.

**Key words:** magnetically assisted sample preparation; trace Tc; X-ray fluorescence spectrometer

在燃耗为 33 000 MWd/t(以 U 计)的压水堆乏燃料中,锝的含量高达 0.86 kg/t(以乏燃料计),而其最主要核素<sup>99</sup>Tc 的半衰期较长,为  $2.11 \times 10^5$  a<sup>[1]</sup>。在后处理过程中锝与锆、铀、钚等有共萃的行为,被 TBP 以较高的分配系数萃入有机相

中,锝的存在既能催化硝酸氧化肼,同时直接消耗  $U^{4+}$ <sup>[2]</sup>。因此,在铀钚分离过程中,需严格控制锝的含量,对关键工艺点进行测量监控,其中 1AW 中锝含量测量难度较大。1AW 为高放废液,  $HNO_3$  浓度约为 2~4 mol/L,除微量 Tc 外还含

收稿日期:2017-02-21;修订日期:2017-03-30

作者简介:张 彤(1990—),男,宁夏中卫人,博士研究生,核燃料循环与材料专业,E-mail: 460587753@qq.com

网络出版时间:2018-01-11;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180110.1631.002.html

有少量 U、Np、Pu 以及几乎所有的放射性裂片元素,体系组成极其复杂,总  $\gamma$  放射性大于  $10^{12}$  Bq/L,放射性极强。

目前国内 1AW 中锝的测量方法是 将 1AW 样品在热室内稀释 100 倍,随后转入手套箱中进行液液萃取分离,最后用液闪测量。该方法需要预处理消除其他放射核素对测量的影响,操作繁琐,人员受照剂量较大,液闪测量产生的废液难于处理。国外使用质谱进行分析,但需要预处理减少其他核素干扰,测量放射性物质需要对仪器进行密封,操作复杂,仪器使用及维护成本高。

在众多微量元素分析方法中,X 射线荧光法(XRF)在后处理样品金属元素含量分析中有一定优势,相比于放射性测量方法、质谱等,不需要知道元素丰度即可测出元素含量。X 射线荧光法快速、精密度高,操作步骤简单,处理多元素共存复杂样品时受干扰较小,可同时分析多种元素。特征 X 射线来自于原子内层电子跃迁,谱线简单,且谱线仅与元素的原子序数有关,与其化合物的状态无关,所以方法的特征性强。但相比于其他测量方法,X 射线荧光检出限高,在方法推广中存在一定局限性。因此可以通过适当分离富集技术,降低方法检测下限,使用 XRF 分析 1AW 中的微量 Tc。

本工作拟建立磁助捕集分离制样(MASP)/XRF 分析微量 Tc 的方法,通过少量固相捕集剂将溶液中 Tc 捕集至固相,降低浓度检测下限。而其他杂质组分基本全部在液相中,磁助固液分离后可减少溶液中其他组分对分析的影响,并且降低了样品放射性及人员受照剂量。相比于稀释/液液萃取分离/液闪测量的方法,该方法操作简单,人员受照剂量低,废液处理难度低。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所用试剂均为市售分析纯。25.5 mg/L Tc 溶液、0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质,中国原子能科学研究院放射化学研究所提供。固相捕集剂:自制磁化 TEVA 树脂。

S2 Ranger 型能量色散 X 射线荧光仪,美国 BRUKER 公司;Tri-Carb29/07R 型液闪仪,美国 PerkinElmer 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 磁助捕集分离制样 制样所用固相捕集

剂为自制磁化 TEVA 树脂。图 1 为 23 °C 下 TEVA 树脂对不同离子的吸附分配系数( $K_d$ )图。由图 1 可知,TEVA 树脂在低酸度下对高锝酸根的分配系数很高<sup>[3]</sup>,适用于低酸下捕集溶液中微量 Tc。TEVA 树脂制备方法如下:将 TEVA 树脂浸泡在氯化亚铁和三氯化铁的混合铁盐溶液中,通过滴加 NaOH,在 TEVA 树脂表面生成纳米级  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,经分离后用稀  $\text{HNO}_3$  和去离子水反复冲洗,低温烘干制得磁化 TEVA 树脂。TEVA 树脂和磁化树脂饱和吸附容量分别为 70、60 mg/g,磁化对其影响较小。磁化树脂中  $\omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 9\%$ ,且在稀硝酸溶液中较为稳定,可长时间保持磁性。在之前的工作中建立了磁助捕集分离制样/XRF 分析后处理料液中微量 Np 的分析方法<sup>[4]</sup>。在原有方法基础上进行优化,使用磁化 TEVA 树脂作为磁助捕集剂,化学分离性能更加优异;将原有圆柱直管样品杯的上半部分加宽以降低杯内溶液液面高度(如图 2 所示),减少固液分离时固相捕集剂的流失,更易于制得均匀稳定的样品。分析微量 Tc 的制样方法示于图 2,操作步骤如下:

(1) 取一测量杯;

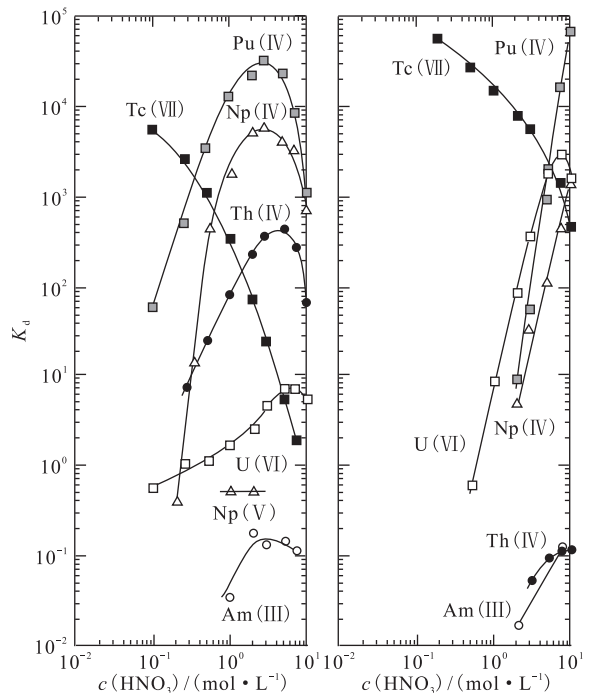


图 1 23 °C 下 TEVA 树脂对不同离子的吸附分配系数图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Acid dependency of  $K_d$  for various ions at 23 °C<sup>[3]</sup>

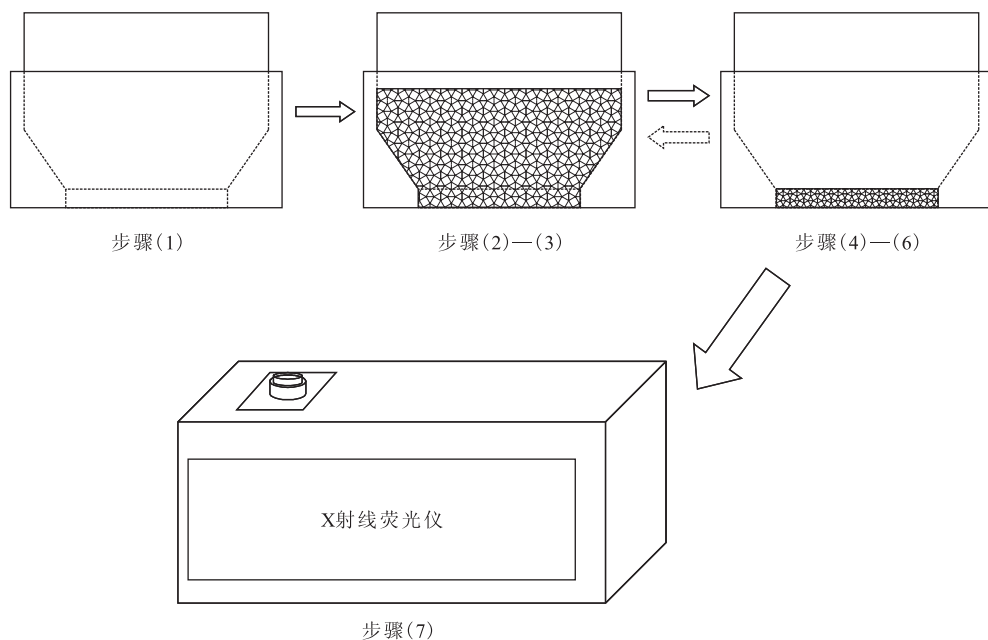


图 2 磁助制样示意图

Fig. 2 Concept diagram of MASP

- (2) 取一定量磁化树脂和样品溶液加入测量杯中;
- (3) 振荡混合均匀,反应时间为 5 min;
- (4) 在杯底部外加磁场,在磁场作用下磁化树脂聚集在杯底;
- (5) 保持磁场强度,将液相从杯口倒出;
- (6) 加入洗涤液重复(3)一(5)步骤洗涤磁化树脂;
- (7) 将测量杯直接放置在 XRF 仪器上进行测量。

**1.2.2 测量及谱图分析** 样品溶液经磁助捕集分离制样后使用 S2 Ranger 型能量色散 X 射线荧光仪进行测量,测量电压为 50 kV,电流 1 mA,测

量时间为 1 min。测得谱图示于图 3。不同元素具有不同特征 X 荧光能量,在谱图上对应道数不同。谱图中的元素荧光信号主要有 Fe、Tc 和 Pd。其中,Tc 的信号来自于固相捕集剂富集溶液中的 Tc;Fe 的信号来自于固相捕集剂中的铁氧化物;而本仪器 X 光管的靶元素为 Pd,因此仪器发出的激发 X 射线中含有 Pd 元素的特征峰,激发光照射到样品时激发样品中元素产生荧光信号(如 Fe、Tc 等),同时发生折射和康普顿散射形成 Pd 散射峰( $Pd_{\text{compton}}$ ),因此谱图中可以看到 Fe、Tc 和 Pd 的特征峰以及 Pd 的散射峰。由于谱图中 Pd 的信号来自于入射光,而入射光激发样品时同时发生反射和散射,因此使用 Pd 作为内标既可以

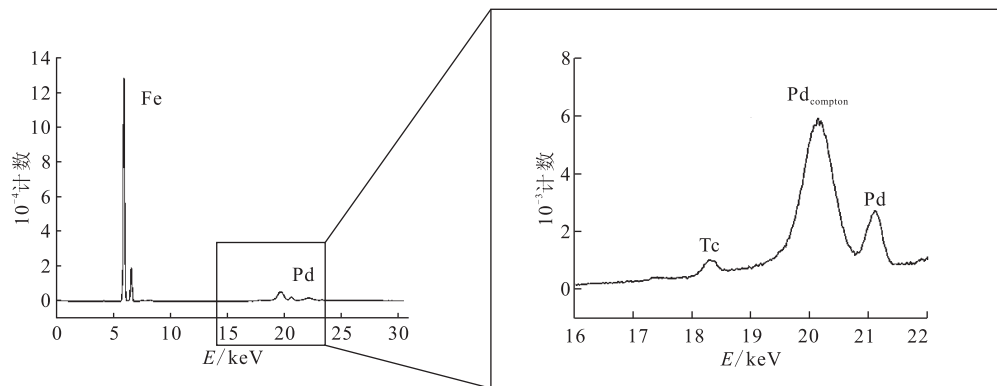


图 3 XRF 测得信号谱图

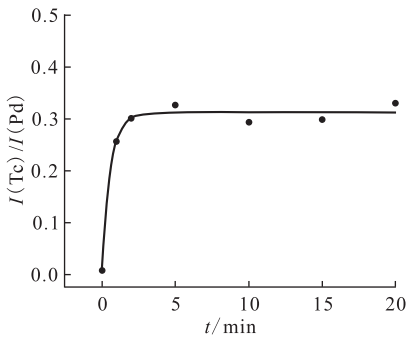
Fig. 3 XRF spectrometry of samples

校正仪器 X 光源波动引入的误差,同时可以校正样品中颗粒分布不均等引入的误差。数据处理时,记  $I(\text{Tc})$ 、 $I(\text{Pd})$  分别为 Tc、Pd 特征峰面积,二者的比值  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  表示以 Pd 作为内标时 Tc 的观测值;建立  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  与样品溶液中 Tc 浓度的工作曲线,利用该工作曲线进行测量计算。测量中观测值  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  的统计误差为 2% 左右,无特殊说明实验中所得数据均为 3 次测量平均值,在观测值  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  或计算得到 Tc 浓度中给出测量结果 2 倍标准偏差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间

将 0.1 g 磁化树脂加入到 5 mL Tc 质量浓度为 2.55 mg/L 的 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中进行磁助捕集分离制样,研究不同反应时间对测量的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,当反应时间超过 2 min 时,分析结果基本保持一致。考虑到实际操作可行性,统一反应时间为 5 min。



磁化树脂  $m=0.1\text{ g}$ ,  $V=5\text{ mL}$ ,  
 $\rho(\text{Tc})=2.55\text{ mg/L}$ ,  $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$

图 4 反应时间对测量的影响

Fig. 4 Effects of reacting time on analysis

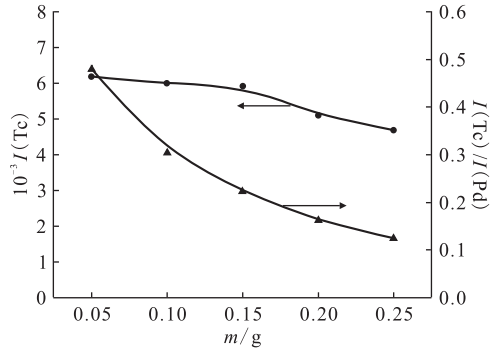
### 2.2 磁化树脂用量

待测液样品体积为 5 mL、Tc 质量浓度为 2.55 mg/L 时,研究磁化树脂的用量不同对测量的影响,结果示于图 5。

图 1 显示 TEVA 树脂在  $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$  时对  $\text{TcO}_4^-$  的吸附分配系数为  $5 \times 10^3$  [3]。由图 5 可知,树脂用量为 0.05~0.15 g 时,用量增加而  $I(\text{Tc})$  基本没有增加,即样品中总 Tc 的量不变,说明磁化树脂对样品中 Tc 基本全部捕集。当磁化树脂用量超过 0.15 g 时,体积增大,源厚度增加,样品中总 Tc 的量不变,X 射线荧光的自吸收

增强,因此 Tc 信号降低。

Pd 信号是样品反射入射光中 Pd 特征射线所产生的。随着磁化树脂用量增加,样品对 Pd 射线反射增加,得到 Pd 特征信号增强,而 Tc 信号因自吸收降低,故观测值  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  降低。



$V=5\text{ mL}$ ,  $\rho(\text{Tc})=2.55\text{ mg/L}$ ,  $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$

图 5 磁化树脂用量对测量的影响

Fig. 5 Effects of mass of capture on analysis

使用磁化树脂进行制样时,树脂加入量过少会导致磁化树脂不能平铺满样品杯底面,影响测量结果,因此制样时磁化树脂统一用量 0.1 g。

### 2.3 液相体积

使用 0.1 g 磁化树脂,对不同体积、Tc 含量为 12.75  $\mu\text{g}$  的溶液进行磁助捕集分离制样,研究溶液体积变化对测量的影响,结果列于表 1。当溶液量增加时,液面升高,磁助固液分离时对磁化树脂的磁性要求增加。当溶液量超过 10 mL 时,磁化颗粒不能完全吸附至样品杯底面,固液分相时颗粒流失严重,不利于制样测量。由表 1 可知,当待测样品溶液体积在 3~10 mL 范围内变化时,测量结果基本一致,溶液体积对测量结果影响很小。

表 1 液相体积对测量的影响

Table 1 Effects of volume on analysis

V/mL	$I(\text{Tc})$	$I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$	计算值 $\rho(\text{Tc})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
3	6 184	0.324	$2.72 \pm 0.14$
4	6 577	0.309	$2.60 \pm 0.26$
5	5 854	0.309	$2.60 \pm 0.17$
6	5 900	0.293	$2.48 \pm 0.29$
7	5 666	0.305	$2.58 \pm 0.14$
10	6 069	0.275	$2.35 \pm 0.31$

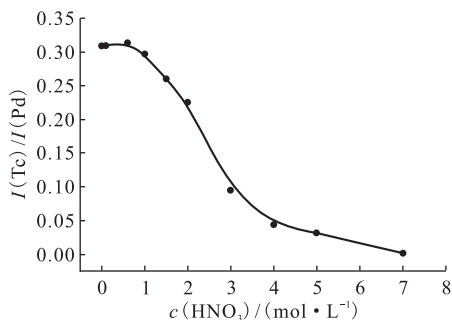
注:  $m(\text{磁化树脂})=0.1\text{ g}$ ,  $m(\text{Tc})=12.75\text{ }\mu\text{g}$ ,  $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$

所选用测量条件下磁化树脂对溶液中 Tc 的捕集性能很好,分配系数很大,使用磁化树脂对溶液中的 Tc 进行捕集分离,实际测量溶液中 Tc 的绝对量,改变溶液量对分配系数影响不大。考虑到溶液量增加影响磁助固液分离,因此推荐制样时样品溶液量约为 5 mL。

## 2.4 HNO<sub>3</sub> 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 影响

TEVA 吸附 Tc 是以阴离子交换机理吸附 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>,HNO<sub>3</sub> 中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在吸附时与 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 存在竞争关系。高锝酸为弱电解质,H<sup>+</sup> 浓度提高会抑制其电离,降低溶液中游离 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的浓度,因此 HNO<sub>3</sub> 浓度对测量有较大影响。

使用 0.1 g 磁化树脂对不同 HNO<sub>3</sub> 浓度、Tc 质量浓度为 2.55 mg/L 的 5 mL 稀 HNO<sub>3</sub> 溶液进行磁助捕集分离制样,研究不同 HNO<sub>3</sub> 浓度对测量的影响,结果示于图 6。



$m(\text{磁化树脂})=0.1 \text{ g}, \rho(\text{Tc})=2.55 \text{ mg/L}, V=5 \text{ mL}$

图 6 溶液酸度对测量的影响

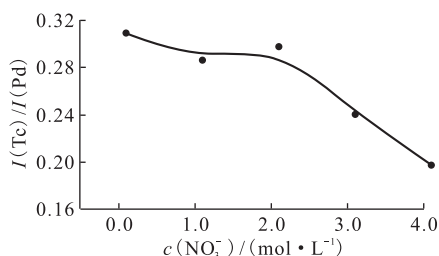
Fig. 6 Effects of acid on analysis

酸度较高时,5 min 反应时间后磁化树脂的磁性略有降低,在进行磁助固液分离时有少量颗粒流失,使用内标可基本消除其干扰。在所测酸度范围内,均可以使用磁化 TEVA 树脂进行磁助分离。

由图 6 可以看出,随着酸度升高,磁化树脂对 Tc 的吸附效果降低,酸度超过 1 mol/L 后降低效果显著。HNO<sub>3</sub> 浓度在 0.01~1 mol/L 时,酸度变化对磁助捕集分离制样影响较小,测量结果基本一致,因此分析样品时需将样品控制在该酸度范围内以得到稳定的分析结果。

控制溶液中  $c(\text{H}^+)=0.1 \text{ mol/L}$ 、溶液总量为 5 mL,通过添加浓 NaNO<sub>3</sub> 溶液研究不同 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对测量的影响,结果示于图 7。由图 7 可以看出,在溶液 H<sup>+</sup> 浓度不变时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度升高时

磁化树脂对 Tc 的吸附效果降低,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度超过 2.0 mol/L 后降低效果显著。 $c(\text{NO}_3^-)=0.1 \sim 2.0 \text{ mol/L}$  时,对磁助捕集分离制样影响较小,测量结果基本一致。当样品中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度超过 2.0 mol/L 时对测量结果有较大影响。相同浓度下 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对测量的影响小于 HNO<sub>3</sub> 浓度对测量的影响,这是由于 HNO<sub>3</sub> 浓度提高,其中 H<sup>+</sup> 浓度提高会抑制高锝酸电离。



$m(\text{磁化树脂})=0.1 \text{ g}, c(\text{H}^+)=0.1 \text{ mol/L},$   
 $V=5 \text{ mL}, \rho(\text{Tc})=2.55 \text{ mg/L}$

图 7 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对测量的影响

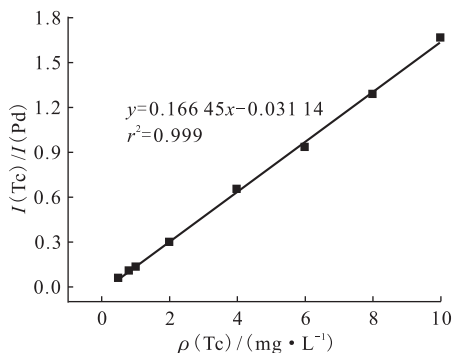
Fig. 7 Effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on analysis

分析 1AW 样品时,样品  $c(\text{HNO}_3)=2 \sim 4 \text{ mol/L}, c(\text{NO}_3^-) \approx 4 \text{ mol/L}$ ,可通过去离子水稀释 10 倍以消除 HNO<sub>3</sub> 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对测量的影响。

## 2.5 工作曲线的建立

使用磁助捕集分离制样方法,溶液 HNO<sub>3</sub> 浓度调至 0.1 mol/L,取样 5 mL,磁化树脂质量为 0.1 g,反应时间为 5 min,内标物为 Pd。测量值为 Tc 与 Pd 的信号比值,得到工作曲线示于图 8。

对 6 个空白样品进行同条件下制样分析,分析结果列于表 2。由 3 倍本底标准偏差原则计算



$c(\text{HNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}, V=5 \text{ mL},$

$m(\text{磁化树脂})=0.1 \text{ g}, t=5 \text{ min}$ ,内标物为 Pd

图 8 Tc 的工作曲线

Fig. 8 Working curve of analyzing Tc

出 Tc 的检出限为 0.33 mg/L, 而直接测量溶液的检出限为 7.0 mg/L, 磁助捕集分离制样方法可有效降低 XRF 测量 Tc 的检出限。

表 2 空白样品测量结果

Table 2 Analyzation of blank samples

No.	$10^4 I(\text{Pd})$	$I(\text{Tc})$	$10^{-3} I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$
1	2.355	200.2	8.501
2	2.226	51.03	2.293
3	2.224	18.31	0.823
4	2.167	59.78	2.758
5	2.124	81.40	3.833
6	2.077	27.38	1.318
			2.782 <sup>1)</sup>
			86% <sup>2)</sup>

注:1) 平均值

2) 相对标准偏差  $s_r$

## 2.6 方法精密度

取 6 组 5 mL Tc 质量浓度为 2.55 mg/L 的 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液作为平行样品, 分别加入 0.1 g 磁化树脂进行磁助捕集分离制样, 反应时间为 5 min。使用靶元素 Pd 作为内标物, 测量 6 组  $I(\text{Tc})$ 、 $I(\text{Pd})$  以及  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$ , 计算溶液中 Tc 浓度。测量结果列于表 3。

本方法使用外加磁场吸附磁化树脂完成制样, 相比于熔融制样、滴薄膜源制样等方法, 制得样品表面不均匀, 由表 3 数据对比可知, 只测量 Tc 信号的  $s_r = 7.2\% (n=6)$ 。使用 Pd 作为内标既可以校正仪器 X 光源波动引入的误差, 同时可以校正样品中颗粒分布不均等引入的误差, 因此观测值  $I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$  的  $s_r = 3.6\% (n=6)$ , 测量精密度明显提高。

表 3 平行样测量结果

Table 3 Measuring results of parallel samples

No.	$10^4 I(\text{Pd})$	$I(\text{Tc})$	$I(\text{Tc})/I(\text{Pd})$	计算值 $\rho(\text{Tc})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	2.050	6 308	0.308	2.60
2	1.755	5 403	0.308	2.60
3	1.923	6 280	0.327	2.74
4	1.806	5 666	0.314	2.64
5	1.835	5 371	0.293	2.48
6	1.990	6 044	0.304	2.57
	1.893 <sup>1)</sup>	5 854 <sup>1)</sup>	0.309 <sup>1)</sup>	2.60 <sup>1)</sup>
	6.0% <sup>2)</sup>	7.2% <sup>2)</sup>	3.6% <sup>2)</sup>	3.3% <sup>2)</sup>

注:1) 平均值

2) 相对标准偏差  $s_r$

## 2.7 制样回收率

取 3 组 5 mL Tc 质量浓度为 2.55 mg/L 的 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液作为平行样品, 分别加入 0.1 g 磁化树脂进行磁助捕集分离制样, 反应时间为 5 min。使用液闪对制样前平行样品及制样后上清溶液进行测量。测量时制样前平行样品取样 0.1 mL, 液闪测量结果记  $C_1$ ; 制样后上清溶液取样 1 mL, 液闪测量结果记  $C_2$ , 仪器空白测量计数率为  $51 \text{ min}^{-1}$ , 测量结果列于表 4。由表 4 结果可知, 磁助捕集分离制样的回收率为 99.5%。

## 2.8 其他阳离子干扰

使用 XRF 测量后处理样品中微量 Tc 时, 样品组成最为复杂的是 1AW, 参照 1AW 中的阳离

子组成<sup>[5]</sup> 配制模拟样品, 检测多种阳离子对测量的影响。模拟样品中阳离子浓度远高于实际样品中阳离子浓度, 酸度为 2 mol/L。阳离子模拟溶液组成列于表 5。

表 4 磁助捕集分离制样回收率

Table 4 Recovery of magnetically assisted sample preparation

No.	$C_1(\text{Tc})/\text{min}^{-1}$	$C_2(\text{Tc})/\text{min}^{-1}$	回收率/%
1	9 862	508	99.5
2	9 670	513	99.5
3	9 726	565	99.5
			99.5 <sup>1)</sup>

注:1) 平均值



制样时取模拟样品 0.5 mL,加去离子水稀释至 5 mL,加入 0.1 g 磁化树脂进行磁助捕集分离

制样,反应时间为 5 min。模拟样品与 2.6 节中 6 组平行样品测量平均值的对比结果列于表 6。

表 5 模拟样品阳离子组成  
Table 5 Components of metal ions in simulated sample

元素	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	元素	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	元素	$\rho/(g \cdot L^{-1})$
Na	3.2	Mo	0.5	Ce	0.64
Fe	0.49	Ru	0.54	Pr	0.282
Se	0.012	Rh	0.095	Nd	0.91
Sr	0.2	Te	0.133 4	Eu	0.042 8
Y	0.109	Cs	0.65	Gd	0.024
Zr	1.37	Ba	0.6		

表 6 模拟样品与对照样品测量结果  
Table 6 Analyzation of simulated and parallel samples

样品	$I(Tc)$	$I(Tc)/I(Pd)$	计算值 $\rho(Tc)/(mg \cdot L^{-1})$
表 3 平行样品平均值( $n=6$ )	5 854	0.309	$2.60 \pm 0.17$
模拟样品	5 944	0.292	$2.48 \pm 0.29$

由表 6 数据可以看出,1AW 中存在的阳离子对 XRF 测量样品中微量 Tc 的影响较小。

### 2.9 1AW 样品测量

对 1AW 模拟样品,取样 0.5 mL 直接使用 XRF 测量,谱图示于图 9 中谱线 I。对于 1AW 样品,取样 0.5 mL,用水稀释 10 倍后溶液体积为 5 mL,使用 0.1 g 磁化树脂对该溶液磁助捕集分离制样,反应时间为 5 min。测量谱图示于图 9 中谱线 II。用 5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的稀  $HNO_3$  对制得样品快速洗涤,洗涤 3 次后的样品测量谱图示于图 9 中谱线 III。由图 9 中谱线 I 可以看出,对于 1AW 模拟样品取样 0.5 mL 直接进

行测量,虽然样品中 Tc 质量浓度为 25.5 mg/L,但待测元素 Tc 以及内标元素 Pd 的信号很小。这是因为溶液中含有大量 Sr、Zr 等元素,产生了较强的信号,为保证仪器检测死时间一致,测量电流降低,只有 0.581 mA,故产生的 Tc 特征信号小。使用磁助捕集分离制样后(图 9 中谱线 II),制得样品中的 Sr、Zr 等元素大大减少,测量电流提升至 1 mA(50 kV 电压下的最大值),虽然模拟样品被稀释 10 倍,但谱图中可以明显看到 Tc 的特征峰。

在 1AW 实际样品中, $^{90}Sr$  等核素放射性很强,对 XRF 测量操作有较大影响,不利于测量分析。对比三条谱线可以看出,快速洗涤可进一步去除大量 Sr、Zr 等杂质,只有一定量的 Ru 残留。实际 1AW 样品中放射性最强的 Cs、Sr 等被大量去除,残留 Ru 放射性相对较弱,对测量影响较小,洗涤前后 Tc 的信号值变化很小,因此该方法显著降低了实际样品的放射性同时保证了测量的准确性。

1AW 样品直接测量(表 7 中 No. I)、磁助捕集分离制样(表 7 中 No. II)及快速洗涤后(表 7 中 No. III)的测量结果与表 3 中平行样品的测量平均值(表 7 中 No. IV)的数据对比列于表 7。由表 7 可以看出,对于 1AW 样品,相比于直接测量

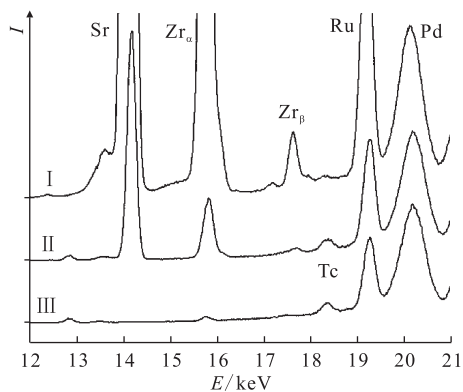


图 9 1AW 模拟样品 XRF 测量谱图

Fig. 9 XRF spectrometry of 1AW simulated sample

(表 7 中 No. I), 使用磁助捕集分离制样/XRF (表 7 中 No. II) 可有效减少溶液中其他组分对测量的影响, 相对偏差绝对值从 57% 下降至 3.2%。因此使用磁助捕集分离制样/XRF 可有效分析 1AW 样品中的 Tc。使用 5 mL 0.1 mol/L 的稀 HNO<sub>3</sub> 快速洗涤样品可进一步减少杂质对测量的影响(表 7 中 No. III)。

表 7 四种不同样品测量结果对比

Table 7 Measuring results  
of 4 different kinds of samples

No.	$I(\text{Tc})$	$I(\text{Tc})/$ $I(\text{Pd})$	计算值 $\rho(\text{Tc})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对 偏差/%
I	2 687	0.116	$1.13 \pm 0.09$	-57
II	5 940	0.298	$2.52 \pm 0.13$	-3.2
III	5 554	0.305	$2.57 \pm 0.14$	-1.2
IV	5 854	0.309	$2.60 \pm 0.18$	0.0

### 3 结 论

(1) 建立了磁助捕集分离制样/XRF 检测溶液中微量 Tc 的方法。使用自制磁化树脂在外加磁场的条件下, 实现捕集、分离及 XRF 制样同时完成, 操作简单快速。

(2) 通过少量固相捕集剂将溶液中 Tc 捕集至固相, 在降低了浓度检测下限的同时减少了溶液中其他组分对分析的影响, 并降低了实际样品放射性及人员受照剂量。对于 1AW 样品可取 0.5 mL, 去离子水稀释 10 倍后使用该方法测量, 浓度检测下限为 0.33 mg/L, 受其他离子干扰较小。

本工作有望用于实际工艺点样品的测量。

### 参考文献:

- [1] 章泽甫, 王俊峰, 张天祥. 动力堆核燃料后处理工学[M]. 北京: 原子能出版社, 2013.
- [2] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 原子能出版社, 2006.
- [3] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. Anal Chim Acta, 1995, 310(1): 63-78.
- [4] 张彤, 全葳, 郑维明, 等. 用于 XRF 测量微量 Np 的磁助分离制样方法[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(4): 215-219.
- [5] 翟虎刚, 马精德, 姜国柱, 等. 1AW 高放废液中 U、Np、Pu 的分离调研报告[C]// 2009 年后处理专业组研讨会文集. 2009: 128.