

TRPO 处理高放废液过程中 α 核素的分离、测定方法

田国新 梁俊福

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

介绍了 TRPO-冠醚-亚铁氰化钾钛处理模拟生产堆高放废液流程中 α 核素的分离分析方法。根据料液成分的差异, 推荐了 3 种萃取分离方法。实验结果表明, 推荐方法消除了强 β 、 γ 核素及高盐分对 α 测量的影响, 回收率均在 98% 以上。

关键词 三烷基氧磷 高放废液 溶剂萃取 α 核素

用三烷基氧磷(TRPO)从高放废液中分离锕系元素的工艺流程, 经过冷、热试验、证明是一种从高放废液中分离超铀元素的有效、有前景的流程^[1]。在此基础上, 结合我国实际情况建立的 TRPO-冠醚-亚铁氰化钾钛流程, 用于处理生产堆高放废液^[2]。这一流程的热试验正在准备阶段。热试验所用高放废液的总盐分约为 370g/l, 总放射性浓度约为 10^{12} Bq/l, β 、 α 核素的活度之比大于 10^4 (以下以 β/α 表示), α 核素主要为 ^{239}Pu 、 ^{241}Am ^[3]。

α 核素分析工作主要在 TRPO 萃取段。冷试验结果及欧洲共同体超铀元素研究所热试验结果表明^[4], ^{237}Np 的萃取有效级为 6 级, 去污系数为 12.4, ^{239}Pu 的萃取有效级为 3 级, 去污系数 >950 ; ^{241}Am 的萃取有效级为 7 级, 去污系数 >3200 。由此看出, 料液经过 6—7 级萃取后, ^{237}Np 的 α 活度占总 α 的比例大大增加, β/α 由 10^4 上升到 10^7 。在强放射性、高 β/α 、高盐分、低 α 条件下, 如果不进行分离, 由于强 β 放射性和高盐分的影响, 很难直接取料液用 α 谱仪和液体闪烁探测器测量其 α 放射性。本文推荐 3 种萃取分离方法, 以验证这 3 种方法能将极少量的 α 核素从高盐分、强 β 和 γ 放射性料液中定量分离出来。

1 实验部分

1.1 TRPO 流程中高放废液的分类

根据 TRPO-冠醚-亚铁氰化钾钛处理流程的特点及对分析的要求, 将流程中的高放废液分为以下几类进行分离测量:

(1) α 核素含量较高 (TRPO 萃取段前几级及原始料液), 且 ^{237}Np 与 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的 α 活度相差倍数较大 ($>10^2$) 的高放废液。对此, 可直接稀释制源测量 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的 α 活度。而对于 ^{237}Np , 必须分步萃取分离 Np、Pu、Am 后进行测量。

收稿日期: 1995-09-28 收到修改稿日期: 1995-12-25

(2) α 核素含量较低,以致不能稀释或只能低倍数稀释的高放废液,将所有 α 核素一次萃取出来,然后根据不同情况分步反萃或统一反萃制源测量。

(3) 在高放废液的长期存放中,Np、Pu 等核素可能水解,生成水解或聚合产物,这些产物会影响萃取分离效果,特别是除去大量锕系元素的萃余液中这种影响可能更为明显。为此,将 TRPO 萃余液调节到高酸度,经一段时间破坏其水解或聚合产物后,再进行分离测量。

1.2 分离方法

根据上述高放废液的特点,推荐 3 种分离方法,流程图分别示于图 1-3。

(1) P204 分离法

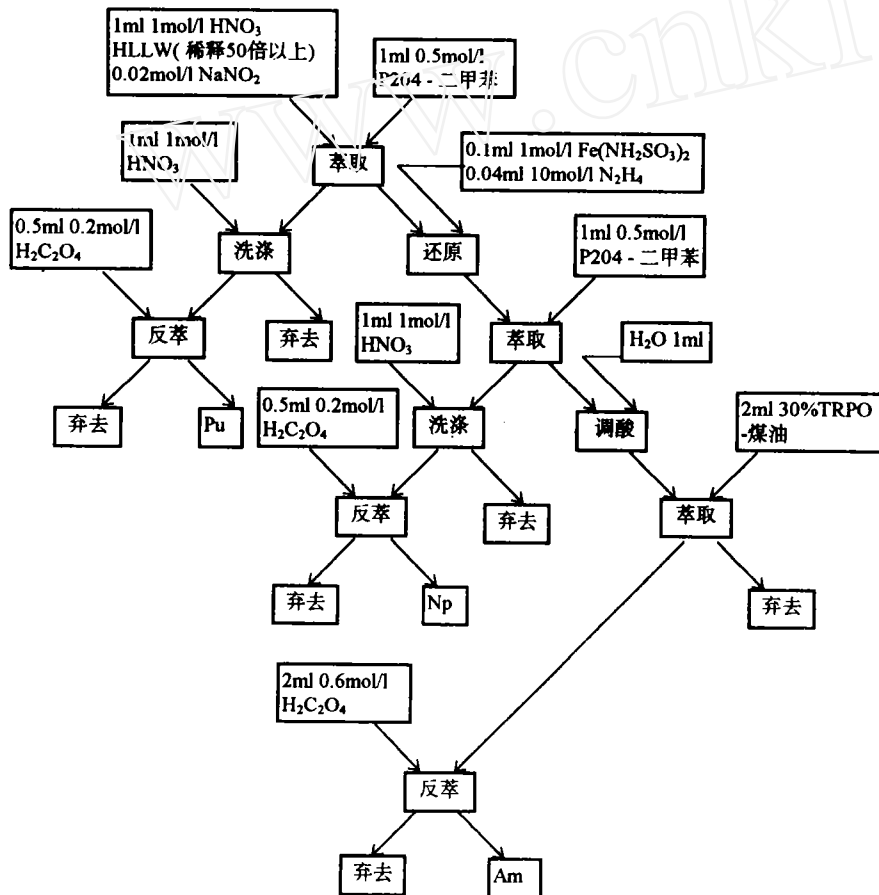


图 1 P204 分离镅、钚和镎的流程图

(2)TRPO 全萃取 Np、Pu、Am 法

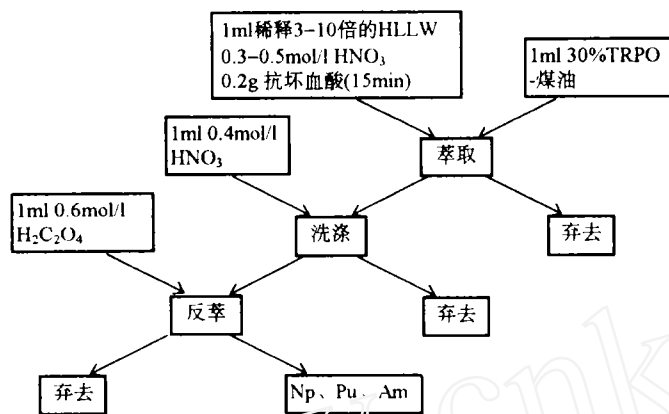


图 2 30%TRPO-煤油萃取镎、钚、镅流程图

(3)TRPO 高酸萃取分离 Np、Pu 法

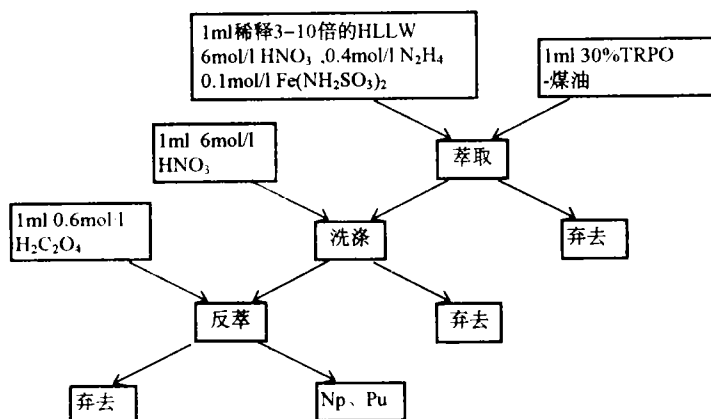


图 3 高酸条件下 TRPO 萃取镎、钚流程图

1.3 仪器和试剂

FJ367-FH463A 型 ZnS 脉冲幅度分析器,北京核仪器厂产品;FH445B α 探头(北京核仪器厂产品)-ORTEC 线性放大器-PCA 多道分析系统(美国 EG & G 公司产品),对 ^{241}Am 5486keV 峰的分辨率为 0.5%;TRI-CARB-2200CA 液体闪烁计数器,美国 PARCARD 公司产品。

三烷基氧膦(TRPO),工业纯,济南磷肥厂生产;240#煤油,经蒸馏处理,锦州炼油厂生产;30% TRPO-煤油,使用前分别用 1mol/l HNO_3 、5% Na_2CO_3 洗涤 2-3 次,再用蒸馏水洗至中性;二-(2-乙基己基)磷酸(P204),分析纯,北京化工厂生产。其它试剂均为分析纯。

1.4 实验方法

在 5ml 磨口离心试管中加入 1ml 料液和萃取剂振荡一定时间,采用上述推荐流程操作,经

离心分相,定量取两相样品,分别测量其 α 放射性活度。

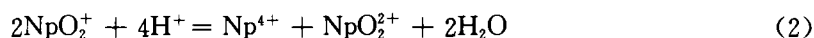
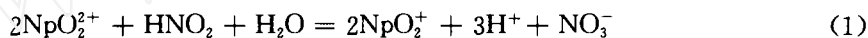
ZnS脉冲幅度分析器和Au(Si)面垒 α 多道分析仪所用测量源片是直径27mm,厚0.30mm的不锈钢圆片。使用前每片均画直径为1.0cm的同心防扩散圈(用0.4g聚苯乙烯、0.1g石蜡、5g苯调制而成的憎水液),测量水相用的源片,其防扩散圈内还应涂有分散剂(1.5%聚乙烯吡咯烷酮)。水相样品在距500W红外灯25cm处烘干后,在1000W电炉上加热30min。有机相样品必须在空气中室温下放置一段时间,等溶剂挥发后在空心加热体上加热,使萃取剂挥发、分解,然后在电炉上加热30min,最后测量。

液闪测量是在10ml闪烁液中,加入0.10ml水相或有机相样品进行测量。

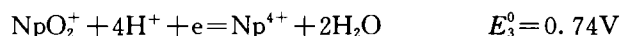
2 结果与讨论

2.1 P204萃取法

高放废液在长期存放过程中,由于 HNO_3 的辐照分解等原因,生成一定量的 HNO_2 ,其中,Fe也因被 HNO_3 氧化而以 Fe^{3+} 存在。在这种条件下,Np主要以 NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+} 存在,Pu主要以 Pu^{4+} 存在。在1mol/l HNO_3 中,Np的主要反应为:



在标准状况下, $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad E_1^0 = 0.94\text{V}$



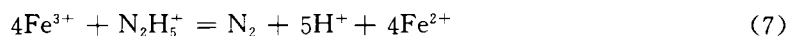
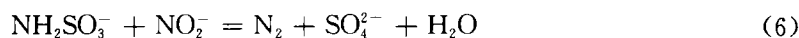
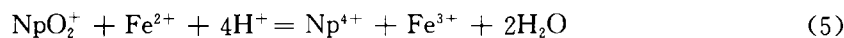
根据文献[5],在1mol/l HNO_3 中,几种反应物的活度系数分别为 $\gamma_{\text{HNO}_2} = 1, \gamma_{\text{H}^+} = 0.961, \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0.603$,则:

$$K_1 = \frac{c_{\text{NpO}_2^+}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^3 \cdot c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{NpO}_2^{2+}}^2 \cdot c_{\text{HNO}_2}} = e^{\frac{nF}{RT}(E_2^0 - E_1^0)} \cdot \frac{\gamma_{\text{HNO}_2}}{\gamma_{\text{H}^+}^3 \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}} = 9.4 \times 10^6 \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{Np}^{4+}} \cdot c_{\text{NpO}_2^{2+}}}{c_{\text{NpO}_2^+}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^4} = e^{\frac{nF}{RT}(E_3^0 - E_2^0)} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^4 = 1.6 \times 10^{-7} \quad (4)$$

从式(4)可知,在1mol/l HNO_3 中 NpO_2^+ 的歧化率小于0.1%。而从式(3)可知,要使Np(V)占总Np的99.5%以上,则 HNO_2 的浓度必须大于0.005mol/l,实验中所用 HNO_2 浓度为0.02mol/l。在此情况下,用0.5mol/l P204-二甲苯萃取,Np的萃取率约1%。Pu的萃取率几乎100%,Am不萃取。

第二步的分离过程是用 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 和 N_2H_4 将Np调为Np(IV),用0.5mol/l P204-二甲苯萃取Np,而与 Am^{3+} 分离,主要反应为:



在标准状况下, $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+} \quad E_4^0 = 0.77\text{V}$,则:

$$K = \frac{c_{\text{Np}^{4+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{NpO}_2^+} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{H}^+}^4} = e^{\frac{nF}{RT}(E_3^0 - E_4^0)} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^4 = 0.265 \quad (8)$$

从式(8)可知,要使 Np(IV) 占总 Np 的 99% 以上,则必须使 $c_{\text{Fe}^{2+}}/c_{\text{Fe}^{3+}} \geq 370$, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 的加入量应至少能与前一步操作加入的 NaNO_2 完全反应, N_2H_4 的摩尔浓度是 Fe^{3+} 的摩尔浓度的 2-3 倍为宜。为确保 Np 与 Am 的分离,萃取 Np 后的有机相用含 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 的 1mol/l HNO_3 洗涤一次,此过程 Np 的回收率大于 99%, Am 不被萃取。

在稀释 100 倍的模拟料液中,分别外加已知活度的 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am ,用 P204 分离法分离,所得结果列入表 1。

表 1 P204 分离法的分离结果

样 品	计 数 率 / min^{-1}		
	Np	Pu	Am
原始料液	1324	5325	6786
萃 Pu 有机相洗涤液	4	21	28
Pu 反萃液	10	5343	3
反萃 Pu 后有有机相	2	5	3
萃 Np 有机相洗涤液	5	1	34
Np 反萃液	1298	2	2
反萃 Np 后有有机相	1	0	0
Am 反萃液	2	6	6840
反萃 Am 后有有机相	0	3	5
回收率 /%	98.0	100.3	100.8

结果表明,整个过程 Pu、Am 的回收率在 99% 以上, Np 的回收率为 98%。对于真实高放废液,将 Np 和 Pu 分离后,水相中的 α 核素主要为 ^{241}Am 。其放射性活度的分析方法要根据高放废液的盐份确定。根据我们的 α 谱仪的探测极限和固体源的厚度标准 ($< 50\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 知道, α 活度和含盐量的比值应不小于 500Bq/g。如果小于 500Bq/g,则必须用 30% TRPO-煤油将 ^{241}Am 分离出来,再进行测量。

2.2 TRPO 萃取法

料液经过 12 级 30% TRPO-煤油萃取后, α 核素的放射性浓度为 $10^4 - 10^5\text{Bq}/\text{l}$, ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的 α 活度在一个量级, α 活度和盐分的比值约为 100Bq/g,不能直接制源测量。此时,料液中的 Np 主要以 Np(V) 存在,由于 α 活度很低,不能进行高倍稀释, Fe^{3+} 浓度约为 0.1mol/l,根据前面的讨论,不能再用 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 作还原剂将 Np 完全还原为 Np(IV)。为此,选用更强的还原剂抗坏血酸,在 0.4mol/l HNO_3 条件下,用 30% TRPO-煤油萃取,将 Np 和流程中由于相夹带等非化学原因而未分离出来的 Pu、Am 从料液中分离出来再进行测量。在稀释 3 倍的模拟料液中,外加已知活度的 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 进行试验,结果列入表 2。

表 2 TRPO 分离法的分离结果

样 品	计 数 率 / min^{-1}			
	Np ¹⁾	Np	Pu	Am
原始料液	1234	1234	5325	6786
萃余液	18	68	17	20
有机相洗涤液	10	11	13	16
反萃液	1302	1247	5308	6742
反萃后有有机相	7	5	15	14
回收率 /%	98.3	94.2	99.7	99.4

注:1)为萃取 5min 后放置 15min,再萃取 5min 的结果

上面结果表明,加入 0.2g 的抗坏血酸 15min 后,用等体积 30% TRPO-煤油萃取 5min, Pu、Am 的萃取率大于 99%,而 Np 的萃取率只有 93%—95%,萃取 5min,分相后放置 15min,再萃取 5min, Np 的萃取率大于 98.5%。这主要是 $Np(V) \rightarrow Np(IV)$ 的反应进行得较为缓慢,还原过程需要一定时间。

2.3 TRPO 高酸萃取 U、Np、Pu 分离法

在高放废液的浓缩和存放过程中,一些锕系元素如 U、Np、Pu 的离子可能会发生一定程度的水解和聚合。温度的升高、局部酸度的降低及辐照的影响,都会使这种水解和聚合倾向加速。在一般情况下,这种水解和聚合产物的含量是很小的,在高放废液的处理工艺中, Np、Pu 可能去除 3 个量级以上,此时,在萃余液中的水解和聚合产物就必须考虑了。P204 和 TRPO 的萃取分离法都基于对非水解和非聚合离子的萃取,水解和聚合产物会造成萃取率下降,严重影响分析的精度和可靠性。为了克服这一点,调整料液酸度为 6mol/l HNO_3 ,放置 1—2 星期,此时绝大部分水解和聚合产物会被破坏,然后用 30% TRPO-煤油萃取 Np 和 Pu,有机相用 6mol/l HNO_3 洗涤 2 次,可直接用液闪法测量 α 的总量,再用 α 谱仪测量,用几何级数法求得二者的比例,从而得到 Np 和 Pu 各自的量。此方法得到的结果和 TRPO 全萃取流程得到的结果对照,可以知道萃余液中水解和聚合物的量。在稀释 3 倍的模拟料液中加入已知量的 Np、Pu,放置 3 个月,将酸度调到 6mol/l HNO_3 ,再放置 2 个星期后,用等体积 30% TRPO-煤油萃取 Np 和 Pu,结果列入表 3。由于无法模拟真实高放废液中 Np、Pu 水解或聚合物的存在状况,用模拟料液外加 α 放射性核素试验,只能得到回收率结果。

表 3 TRPO 高酸分离法分离结果

样品	计数率 / min^{-1}	
	Np	Pu
原始料液	1324	5325
萃余液	5	14
有机相洗涤液	8	23
反萃液	1317	5290
反萃后有机相	2	34
回收率 / %	99.5	99.3

3 结 论

根据 TRPO 流程中模拟高放废液组分不同,推荐了 3 种不同的分析分离方法。这些方法能将 α 核素定量地分离、测量,消除了强 γ 、 β 放射性及高盐分的影响,从而提高了高放废液中 α 核素的分析灵敏度。本文推荐方法可根据下面 3 种情况进行选择:

(1) α 活度较大、盐份相对较低的高放废液,几种核素的 α 活度相差不大时,可以稀释一定倍数后,直接制源测量;如果几种核素的 α 活度相差较大时,可用 P204 流程分离后进行测量。

(2) α 活度低、盐份高的高放废液,用 TRPO 萃取 Np、Pu、Am 法,将 α 核素从高放废液中分离出来后测量。

(3) 含有 Np、Pu 等核素的水解物和聚合物的高放废液,可用高酸 TRPO 萃取流程,将 Np、Pu 分离出来后测量。

参 考 文 献

- 1 朱永贇, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧磷从强放废液中去掉铯系元素. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141.
- 2 宋崇立. 从中国高放废液中分离超铀元素. 清华大学核能技术设计研究院未发表资料, 1992.
- 3 乔盛忠, 刘亨军, 佟伯庭, 等. 高放废液中铯、锶含量及总 α 放射性活度的测定. 原子能科学技术, 1992, 26(5): 61.
- 4 宋崇立, Glatz JP. TRPO 萃取从高放废液中去掉超铀元素研究——TRPO 热实验, 清华大学核能技术设计研究院未发表资料, 1994.
- 5 П. П. 鲍林, А. И. 卡列林. 铯系元素氧化还原热力学. 朱永贇等译. 北京: 原子能出版社, 1980, 122—143.

THE SOLVENT EXTRACTION SEPARATION FOR ANALYSING α -NUCLIDES IN HLLW

Tian Guoxing Liang Junfu

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201*)

ABSTRACT

The solvent extraction methods of separating α -nuclides from high level liquid waste (HLLW) treated by TRPO process are recommended. Different separation processes are applied according to the various compositions of HLLW. The influence of high salt concentration and high level β , γ radioactivity are eliminated. The measurement accuracy of α -nuclides is improved and the determination limit is lowered.

Key words Trialkylphosphine oxide HLLW Solvent extraction α -nuclides