

高放废液中微量 Am 的放化分析

陈耀中 谈炳美 林漳基

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

关键词 HEHEHP 萃淋树脂, Am, Pu, Np, Eu, TTHA-乳酸。

一、引言

为了对后处理厂储存的高放废液(1AW)进一步处理处置,需要对废液组分进行分析。Am 是重要的 α 放射体之一,因此,要求对废液中 Am 含量进行测定。高放废液中,除了 Am 之外,还有 U、Np、Pu、裂片元素以及大量的无机盐,Am 的含量极低,必须先进行 Am 的放化分离。

我们曾相继报道过有关 Am 的纯化工作^[1-5],本文着重介绍 Am 的分离纯化程序。全程序分为三个步骤:第一步采用萃取法将 Am 与 Np、Pu 及大部分 Zr、Nb、Ru 等分离;第二步用萃取色谱法将 Am 与稀土、Cs、Sr 等分离;第三步用萃取法将 Am 从络合剂溶液转入纯稀 HNO₃ 溶液中,以便制备 Am 的 α 放射性测量源。HEHEHP 较 HDEHP 有着更好的特性^[4-6],我们将 HEHEHP 萃淋树脂用于锕系与镧系的分离。以 HEHEHP 萃取剂对稀土元素或锕系元素进行萃取性能的研究工作已有报导^[7-10],但至今尚没见作为镧系与锕系分离方法的文章发表。

二、实验和仪器

- 1. HEHEHP 萃淋树脂** 核工业化工冶金研究院合成,HEHEHP 的含量为 50%。粒度为 100~200 目,交换容量为 1.82 mmol/g 干树脂。
- 2. HDEHP、TBP、PMBP、环己烷、二甲苯、TTHA、DTPA、乳酸和硝酸** 均为分析纯或化学纯试剂。
- 3. ²⁴¹Am、²³⁹Pu、²³⁷Np 和 ^{152,154}Eu** 由本所制备,经纯化鉴定后使用。
- 4. 放射性测量** α 放射性用 ZnS(Ag)探测器测量; γ 放射性用 NaI(Tl)探头测量。
- 5. 平衡实验和柱实验** 详情参见文献[3]。

三、结果和讨论

1. Pu 和 Np 的去除

HDEHP 萃取剂可从 1.0 mol/l HNO₃ 溶液中强烈地萃取 Pu(IV)和 Np(IV),而 Am 与三价

稀土不被萃取。为维持 Pu 和 Np 在四价态,先用 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 在室温下将 Pu 还原成 $\text{Pu}(\text{III})$ 、Np 还原成 $\text{Np}(\text{IV})$,然后,在水浴中加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$,将 Pu 氧化成 $\text{Pu}(\text{IV})$,Np 仍维持四价态。用 HDEHP/二甲苯萃取 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的结果列于表 1。结果表明,一次萃取可除去 99% 的 Pu 及 94% 的 Np,Am 留于水相。

表 1 HDEHP/二甲苯对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的萃取

Table 1 Extraction of $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{IV})$ and $\text{Am}(\text{III})$ by HDEHP/dimethyl benzene
有机相: 0.5 mol/l HDEHP/二甲苯;水相: 0.02 mol/l $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{-1.0 mol/l N}_2\text{H}_4\text{-1.0 mol/l HNO}_3$;相比: 1:1;平衡时间: 1 min。

元素	萃取率/%
$\text{Pu}(\text{IV})$	>99
$\text{Np}(\text{IV})$	94
$\text{Am}(\text{III})$	不萃

2. HEHEHP 萃淋树脂色层分离锕系和镧系

表 2 中列出了用平衡法测得的 Am 及 Eu 在 HEHEHP 萃淋树脂及不同水溶液(准备作为淋洗剂)中的分配系数 K_d 及分离因子 β 。结果表明,萃淋树脂对稀土 Eu 的吸附性显著地大于对 $\text{Am}(\text{III})$ 的吸附性,可以通过色层法实现其相互分离。

表 2 HEHEHP 萃淋树脂萃取 Eu 和 Am 的分配系数和分离因子

Table 2 Distribution coefficient and separation factor of Am and Eu on HEHEHP-Levextrel

溶液组成	pH	K_d (Eu)	K_d (Am)	β (Eu/Am)
0.005 mol/l TTHA- 1.0 mol/l 乳酸	2.46	1.5×10^2	28	53
	2.96	1.2×10^2	12	97
	3.24	1.2×10^2	8.2	1.4×10^2
0.005 mol/l DTPA- 1.0 mol/l 乳酸	2.24	3.7×10^2	7.2	52
	2.44	2.2×10^2	4.4	10
	2.60	1.7×10^2	4.1	40

表 3 列出了 Am 与 Pu 在 HEHEHP 萃淋树脂和不同 pH 值的 TTHA-乳酸及 DTPA-乳酸溶液之间的分配系数。在两种溶液中, $\text{Pu}(\text{IV})$ 的分配系数都随 pH 的增加而下降, $\text{Am}(\text{III})$ 的分配系数则随 pH 增加先是上升,而后下降,其中含 TTHA 的溶液在 pH 为 2 左右, $\text{Pu}(\text{IV})$ 几乎不被萃取,而 $\text{Am}(\text{III})$ 则还有相当高的分配系数,这显然是 Pu, Am 的最佳分离条件。用色层柱法分离 Am 与 Pu 时 Pu 峰有拖尾,造成对 Am 峰的污染(图 1)。实验表明,用 20 个柱体积的 50% (m/m) $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ 溶液预先淋洗色层柱,上述拖尾现象可以消除。为了防止在淋洗 Pu 的过程中 Am 的损失,在 Pu 的淋洗液中添加适当的甲醇,即选用 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸-30% (m/m) CH_3OH ($\text{pH}=2.0$) 溶液,使 Pu 及 Am 的 K_d 值适当提高,此时 Am 在 Pu 峰中的损失可降低到 $\sim 1\%$, Pu 的去除率仍可达 90%。Pu 峰过后,用 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸 (pH

= 3.0) 溶液淋洗 Am, 有较好的峰形。Am 峰流份收集到占 Am 总量的 98% 时, 进入 Am 中的 Eu 约占 Eu 总量的 0.16%, Cs 约占其总量的 0.56%, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 约占其总量的 11.3%。Am 峰过后, 用 2.0 mol/l HNO₃ 淋洗稀土及残留放射性。萃淋树脂柱经 50% (m/m) CH₃OH-H₂O 再生处理后, 可以反复使用。

表 3 Am(III), Pu(IV) 在 HEHEHP 萃淋树脂上的分配系数
Table 3 Distribution coefficient of Am(III) and Pu(IV) on HDEHP-Levextrel

溶液组成	pH	K _d (Pu)	K _d (Am)
0.005 mol/l TTHA- 1.0 mol/l 乳酸	1.00	37.5	27.2
	1.49	1.6	49.2
	2.03	0	57.5
	2.50	0	25.2
	3.00	0	12.1
	3.25	0	8.4
0.005 mol/l DTPA- 1.0 mol/l 乳酸	1.00	2.93	11.4
	1.50	0.41	37.2
	2.02	0.38	15.5
	2.49	0	4.6
	3.02	0	2.3

3. 将 Am 从络合剂溶液转入纯 HNO₃ 溶液

由 HEHEHP 萃淋树脂色层柱上淋洗下来的 Am 流份中含有 TTHA-乳酸络合剂溶液, 为了便于制备无盐的 Am α 放射性测量源, 需将 Am 流份转成纯酸溶液。选用 PMBP-TBP-环己烷作萃取剂, 调节 TTHA-乳酸-Am 流份的 pH 在 1.5—2.0 之间进行萃取, 结果列于表 4。结果表明, 不论是 PMBP-TBP-环己烷对 Am 的萃取, 还是 2.0 mol/l HNO₃ 对 Am 的反萃取, 都是定量的。同时说明, 如果还有残留的 Pu、Np 与 Am 共存, 这一步有相当大的补充净化作用。显然, 如果有 Eu 共存时, 是不能除去的。

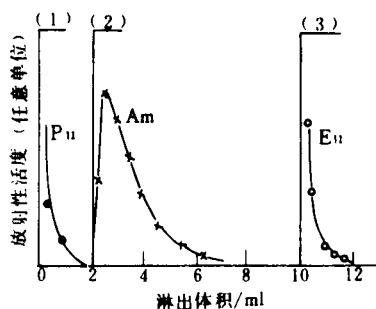


图 1 Pu(IV), Am(III), Eu(III) 的淋洗图

Fig. 1 Elution curve of Pu(IV), Am(III) and Eu(III)

(1) — 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸-30%CH₃OH (pH = 2.0); (2) — 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸 (pH = 3.0); (3) — 2.0 mol/l HNO₃.

4. 1AW 废液中 Am 的分析条件及操作程序

(1) HDEHP 萃取除 Pu 和 Np 萃取剂为 0.5 mol/l HDEHP/二甲苯, 0.5 ml; 萃取水相: 0.02 mol/l Fe(NH₂SO₃)₂-0.10 mol/l N₂H₄-1.0 mol/l HNO₃, 含 1AW 样品 0.5 ml; Pu 与 Np 还原温度: 20~30℃; 还原时间: 10 min; Pu 氧化温度: 70~80℃; 氧化时间: 10 min; 萃取时间: 2

min. 萃取后分去有机相,用 0.5 ml 二甲苯洗涤水相,将洗涤后的水相转入小烧杯中,再用数滴 1.0 mol/l HNO₃ 洗萃取管,合并到烧杯中,为的是使萃余水相转移得更为完全。将萃余水相蒸干后,加入少量去离子水反复蒸干,以除尽 HNO₃。

(2)HEHEHP 萃淋树脂的淋洗色层分离 树脂层高度:5.0 cm;截面积:0.045cm²;树脂:50% (m/m) HEHEHP 萃淋树脂,100~200 目;温度:25℃;流速:1 ml/(cm²·min)。将上述含 Am 的蒸干物用数滴 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸-30%CH₃OH(pH=2.0)溶液溶解并上柱吸附,反复洗涤烧杯并入进料吸附。淋洗分三步进行。第一步用 2 ml 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸-30%CH₃OH(pH=2.0)淋洗液淋洗残留的 Pu、Np 及 Zr-Nb、Cs 等裂片;第二步淋洗液是 0.005 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸(pH=3.0)淋洗 Am,收集 8.0 ml;第三步淋洗 Eu 等裂片元素,淋洗液是 2.0 mol/l HNO₃,收集 4 ml(图 1)。

(3)用 PMBP-TBP-环己烷萃取 Am 往 8.0 ml Am 淋出液中加入 0.15 ml 8.3 mol/l HNO₃ (此时 pH 在 1.5~2.0 之间),用 4.0 ml 0.050 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷萃取 5 min,重复萃取 1 次,将有机相合并。用 4.0 ml 2.0 mol/l HNO₃ 反萃并重复一次,反萃液合并。取样 0.5 ml 置于不锈钢小盘中,在红外灯下烘干后用 ZnS(Ag)探头测量 Am 的 α 放射性。整个分析过程 Am 的总收率为 94%,Pu、Np、Eu 的去污系数分别为 1.7×10³,1.0×10⁴,2.7×10³。

表 4 PMBP-TBP-环己烷对 Am(III)、Eu(III)、Pu(IV)和 Np(IV)的萃取及 HNO₃ 反萃

Table 4 Extraction of Am(III), Eu(III), Pu(IV) and Np(IV) by PMBP-TBP-Cyclohexane and stripping by HNO₃

萃取剂:0.05 mol/l PMBP-0.25 mol/l TBP-环己烷;萃取水相:0.05 mol/l TTHA-1.0 mol/l 乳酸(pH=1.5);反萃取剂:2.0 mol/l HNO₃;萃取与反萃取时间:5 min;相比:1:1。

元素	萃余液中的放射性 分数/%	反萃后有机相中的放 射性分数/%	2.0 mol/l HNO ₃ 反萃液中的 放射性分数/%	净化系数
Am(III)	~0	~0	100	
Eu(III)	~0	~0	100	
Np(IV)	63.4	38.7	0.298	213
Pu(IV)	45.0	56.0	0.915	49.2

5. 在 1AW 样品分析中用加入法检查 Am 的收率和样品测定的精密度

(1)加入法检查 Am 的收率 用上述分析程序分析某一序号的 1AW 样品,得到 Am 含量 (7.2×10² 计数/min),再把比测得值大 10 倍 (7.2×10³ 计数/min) 和 20 倍 (1.4×10⁴ 计数/min) 的 Am 加到该序号的 1AW 样品溶液中,按上述分析方法测量加入的 Am,求出其收率为 94%。

(2)1AW 样品测定精密度 以 2 个 1AW 样品分析结果为例,每个样品平行测取 4 个数据,结果列于表 5,两个样品平均值的相对偏差皆小于 3.5%。

表 5 1AW 样品中 Am 量分析的精密度

Table 5 Determination precision of Am in 1AW sample

样品号	Am 含量/计数·min ⁻¹ ·ml ⁻¹	平均值及均方差/计数·min ⁻¹ ·ml ⁻¹	相对偏差/%
1	1.30×10 ⁷ 1.24×10 ⁷ 1.26×10 ⁷ 1.31×10 ⁷	(1.28±0.03)×10 ⁷	2.3
2	1.21×10 ⁷ 1.21×10 ⁷ 1.27×10 ⁷ 1.18×10 ⁷	(1.22±0.04)×10 ⁷	3.3

参 考 文 献

- [1] 庄维新等,原子能科学技术,(4),433(1983)。
 [2] 陈耀中等,核化学与放射化学,3(2),117(1981)。
 [3] Navratil J. D., Schulz, W. W., Transplutonium Elements—Production and Recovery, ACS, Washington, D. C., 1981, p243。
 [4] 袁承业等,中国科学,B3,193(1982)。
 [5] 蒋法顺等,原子能科学技术,(6),651(1980)。
 [6] Harwitz, E. P. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 35,271(1973)。
 [7] 黄少平等,核化学与放射化学,9(2),93(1987)。
 [8] 李玲颖等,分析化学,11(8),629(1983)。
 [9] 冯正凤等,第二次全国化学会议资料,5,1984。
 [10] Peppard, D. F. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 18,245(1961)。

(编辑部收到日期:1989年11月8日)

THE RADIOCHEMICAL ANALYSIS METHOD OF Am CONTENT IN HIGH-LEVEL LIQUID WASTE(1AW)

CHEN YAOZHONG TAN BINGMEI LIN ZHANGJI

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

ABSTRACT

It is suggested to analyse Am content in high-level liquid waste (1AW) using radiochemical method. The chemical separation process is divided into three steps. The first step is to remove Pu and Np from Am using HDEHP extraction. The second one is to separate Am from RE, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr using HEHEHP-Levextrel-TTHA-lactic acid complex elution chromatography. Finally, the above Am frac-

tion is purified with PMBP-TBP extraction and with HNO_3 stripping to remove TTHA-lactic acid agent and become salt-free solution. After that the detector of $\text{ZnS}(\text{Ag})$ is used to measure the α activity of Am. The recovery of Am for the whole process is about 94%, $DF_{\text{Pu}} = 1.7 \times 10^3$, $DF_{\text{Np}} = 1.0 \times 10^4$, $DF_{\text{Eu}} = 2.7 \times 10^3$. This method was used successfully to analyse Am content in high-level liquid waste in reprocessing plant.

Key words HEHEHP-Levextrel, Am, Pu, Np, Eu, TTHA-lactic acid.

www.cnki.net