

萃取色层法测定 UF_6 中裂变产物 总 β 和总 γ 放射性

林灿生 杨留成 黄美新 吕 锋 陈国安 纪力强 张增瑞

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章研究了在含 F^- 和 NO_3^- 的溶液中, ^{90}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{232}Th 和 U 在 $CL-TBP$ 柱上的淋洗行为。选择了 ^{90}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru 及 ^{144}Ce 等主要裂变产物与 ^{232}Th 及 U 分离的条件。建立了对 UF_6 样品中裂变产物的总 β 和总 γ 放射性的测定方法。对于总 β 放射性为天然铀 β 放射性 7.8% 的样品, 标准偏差为 $\pm 2.5\%$; 对总 γ 放射性为天然铀 γ 放射性 17% 的样品, 标准偏差为 $\pm 3.1\%$ 。

关键词 萃取色层, TBP , UF_6 , 裂变产物。

从反应堆辐照过的核燃料中回收的 UF_6 其裂变产物总 β 和总 γ 放射性的测定方法有: 放化法^[1,2]和综合 γ 谱直接测定法^[3]。文献[1, 2]推荐了经典方法, 文献[1]用加入已知量的 ^{232}U 校正 ^{232}U 子体的放射性, 文献[2]用已知量的 ^{232}Th 校正 ^{232}U 子体的放射性。这两种方法都采用高浓盐析剂和多达七次的液-液萃取, 保留在水相中可供测量的裂变产物的回收率低, 并残留有 ^{234}Th , 干扰测量。萃取过程易乳化, 有时使萃取操作难于进行。直接测定法的灵敏度和准确度均较高, 但对含纯 β 放射性裂变产物的样品则无法测定。

本工作在文献[1]和[2]的基础上, 建立了萃取色层法, 用来测定 UF_6 中裂变产物总 β 和总 γ 放射性, 精密度和准确度较高。

实 验 部 分

1. 试剂和设备

正比计数器: 2 mg/cm²云母窗。高压电离室: 不锈钢制, 圆柱形, 高 398 mm, 外筒内径 $\phi 207$ mm, 外径 $\phi 219$ mm, 内筒内径 $\phi 34$ mm, 外径 38 mm, 4 MPa。NaI(Tl)-单道 γ 谱仪。Ge(Li)-4096 道 γ 谱仪。萃取色层柱: 大柱 $\phi 14.7 \times 600$ mm, 小柱 $\phi 9 \times 355$ mm。老天然铀溶液: 称两份 11.792 g U_3O_8 于烧杯中, 加入 50 ml 4 mol/l HNO_3 , 稍加热使完全溶解, 冷却后分别转移到 1#, 2# 两个各 200 ml 容量瓶内, 用 4 mol/l HNO_3 稀释到刻度, 摇匀备用。 TBP 萃淋树脂($CL-TBP$): 45—60 目, 北京第五研究所产品。10% 盐酸羟胺溶液: 10 g $NH_2OH \cdot HCl$ 溶于 100 ml 蒸馏水中。淋洗液 1: 称取 500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ 溶于 500 ml 4 mol/l HNO_3 中。淋洗液 2: 称取 1.2 g 柠檬酸溶液于 60 ml 4 mol/l HNO_3 中, 使用时配制。淋洗液 3: 将淋洗液 1 取 250 ml, 用 4 mol/l HNO_3 稀释到 500

ml。 ^{228}Th 溶液：按文献[4]制备。 ^{95}Zr — ^{95}Nb ， ^{106}Ru 和 ^{144}Ce 溶液：本院产品。

2. CL-TBP 色层柱的制备和再生

按湿法装柱，大小柱内树脂床高度分别为 600 mm 和 355 mm。用约 5 自由柱体积的 5% Na_2CO_3 溶液洗后，再用蒸馏水洗至中性。串联两柱，用前将淋洗液 1 从大柱顶端加入经小柱流出，至流出液呈酸性。两柱的总自由柱体积约为 50 ml。每次分析样品后，用水洗脱柱上的铀和钍，再用 20 g/l 柠檬酸溶液 60 ml 洗柱子，然后分别经 5% Na_2CO_3 溶液及水洗，柱子即再生，可重新使用。

3. 推荐程序

(1) 天然铀参考标准 (i) 取 1*老天然铀溶液 2 份各 100 ml，注入高压电离室的测量管内，密封管口，作为常备 γ 参考标准源。(ii) 从 2*老天然铀溶液中准确取 0.5 ml 3 份分别放进 β 测量盘内，于红外灯下烘干，封上一层 3 μm 厚的聚酯薄膜 (502 胶粘合)，于正比计数器上测量。每次分析样品时都这样制备 β 参考标准源。

(2) 从 UF_6 样品中分离出裂变产物和除 ^{228}Th 以外的 ^{232}U 子体 (i) 取 UF_6 水解溶液约 40 ml (含 10 g U，若体积大应浓缩到 50 ml 以内) 于塑料杯内，加入 2 ml 10% 盐酸羟胺溶液，红外灯下 (温度计压在杯底约 50°C) 烘 10 分钟。(ii) 往杯里加入 70 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体，红外灯加热溶解。(iii) 加入 1 g 柠檬酸固体，搅匀，冷却到室温 (有部分氟化铝固体析出)。(iv) 将上层清液转移到大柱顶端，以约 1.3 ml/min 的流速通过柱子，最先从小柱流出的 30 ml 溶液弃去，再用 200 ml 容量瓶接收小柱流出液。(v) 加完料液后，用 30 ml 淋洗液 1，分 3 次洗杯子，逐次加到大柱上，第三次将浑浊液一起转移到柱上。(vi) 将 60 ml 淋洗液 2 逐渐加到大柱上，然后用淋洗液 3 继续洗柱子，直至收集 200 ml 为止。(vii) 移开 200 ml 容量瓶，盖好塞子摇匀，准确取出 0.5 ml 3 份于 β 测量盘内，红外灯下烘干，封上 8 μm 厚聚酯膜，正比计数器上测 β 放射性，取平均值。(viii) 容量瓶内余下的 198.5 ml 溶液于 $\text{Ge}(\text{Li})$ - γ 谱仪上测 2616 keV 光电峰面积；然后将此溶液平分成 2 份注入高压电离室测量管内，测总 γ 放射性，测得两管的数据相加。

(3) 从铀和钍中分离出 ^{228}Th 的子体以求得 ^{232}U 子体放射性的校正系数^[2,4] (i) 在含有 10 g 老天然铀的 4 mol/l HNO_3 溶液中加入相当于天然铀放射性 20% 左右的 ^{228}Th 溶液，加入 45 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，红外灯下加热溶解，然后按 3(2) 中 (iii) — (vi) 步骤操作。(ii) 得到 200 ml ^{228}Th 子体溶液，摇匀后准确取 0.5 ml 3 份于 β 测量盘内，红外灯下烘干，封一层 8 μm 聚酯膜，于正比计数器上测 β 放射性，取平均值。(iii) 余下 198.5 ml 溶液于 $\text{Ge}(\text{Li})$ - γ 谱上测 2616 keV 光电峰面积。(iv) 将余下溶液平分成 2 份注入高压电离室测量管内测量总 γ 放射性，两管数字相加。(v) 按下式计算 ^{232}U 子体放射性的校正系数：

$$\beta_c = \frac{A_{\text{Th}-228}}{A_{\text{Ti}-208}}$$

$$\gamma_c = \frac{A'_{\text{Th}-228}}{A_{\text{Ti}-208}}$$

其中： β_c 为 ^{228}Th 以外的 ^{232}U 子体 β 放射性的校正系数； γ_c 为对 ^{228}Th 以外的 ^{232}U 子体 γ

放射性的校正系数; A_{Th-228} 为 ^{228}Th 子体溶液中测得的 β 放射性, 单位为每分钟计数; A'_{Th-228} 为 ^{228}Th 子体溶液中测得的 γ 放射性, 单位为 mV; A_{Ti-208} 为 ^{228}Th 子体溶液中测得 2616 keV 的光电峰面积, 单位为每分钟计数。

(4) 计算裂变产物的放射性

$$A_{\beta} = \frac{[A_{s\beta} - (A'_{Ti-208} \times \beta_c)]}{\beta_n} \times 100$$

$$A_{\gamma} = \frac{[A_{s\gamma} - (A'_{Ti-208} \times \gamma_c)]}{\gamma_n} \times 100$$

其中: A_{β} 和 A_{γ} 为裂变产物的总 β 和总 γ 放射性, 单位表示为老天然铀放射性的百分数, $A_{s\beta}$ 为样品在正比计数器上测得总 β 放射性, 单位为每分钟计数; $A_{s\gamma}$ 为样品在高压电离室里测得的总 γ 放射性, 单位为 mV; A'_{Ti-208} 为样品在 $\text{Ge}(\text{Li})-\gamma$ 谱仪上测得 2616 keV 光电峰面积, 单位为每分钟计数; β_n 为天然铀参考标准在正比计数器上测得 β 放射性, 单位为每分钟计数。 γ_n 为天然铀参考标准在高压电离室测得的 γ 放射性, 单位为 mV。

结果与讨论

1. U 和 Th 在 CL-TBP 柱上的行为

用不含裂变产物放射性的 UF_6 水解液试验, 每个样品含 11 gU, 按前文 3(2) 中(i)~(v)操作, 用淋洗液 1 淋洗, 流出液每收集 2 ml 为 1 份于单道 γ 谱仪上测放射性。硝酸铝用量分别为 45 g、50 g 和 60 g, 结果示于图 1。淋洗过程铀在柱上不穿透, 但 45 g 硝酸铝不足以掩蔽 F^- , 使得 ^{234}Th 状态较复杂, 淋洗曲线有三个峰, 相当大量的 ^{234}Th 留在水相而穿过柱子。加入 50 g 硝酸铝, 大部分氟被掩蔽, 尚有部分 F^- 与少部分 ^{234}Th 络合不能分配到 TBP 相而穿透过柱子, 淋洗曲线出现一个峰; 加入 60 g 硝酸铝后, ^{234}Th 基本上不穿透。

2. 裂变产物在 CL-TBP 柱上的行为

试验了 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 在 CL-TBP 柱上的分配。溶液介质同淋洗液 1, 并用淋洗液 1 淋洗, 结果示于图 2。图中(a)和(b)表明 ^{144}Ce 和 ^{106}Ru 全部通过柱子; (c) 是 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的淋洗曲线, 大部分 ^{95}Nb 留在水相通过柱子, 少量 ^{95}Nb 和几乎全部的 ^{95}Zr 分配到 CL-TBP 相中, 用柠檬酸溶液才能洗脱。

3. ^{234}Th 和 ^{95}Zr 的分离

将 ^{95}Zr - ^{95}Nb 指示剂加入到含有 10.3 gU 的六氟化铀水解液中, 按推荐程序调节料液, 全部加到柱上后, 用淋洗液 1 淋洗, 再用淋洗液 2 淋洗, 流出液每份收集 2 ml 于单道 γ 谱仪上测放射性, 再将各部分流出液于 $\text{Ge}(\text{Li})-\gamma$ 谱仪上鉴定放射性核素, 如图 3 所示。淋洗液 2 可洗脱 ^{95}Zr 达到与 ^{234}Th 分离的目的, 但用量要严格控制, 本文推荐的柱条件, 用 60 ml 淋洗液 2 洗脱 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb , 再以淋洗液 3 将柱子内遗留的淋洗液 2 和进入水相的 ^{95}Zr 及 ^{95}Nb 淋洗下来, ^{234}Th 仍保留在柱子上, 结果示于图 4。

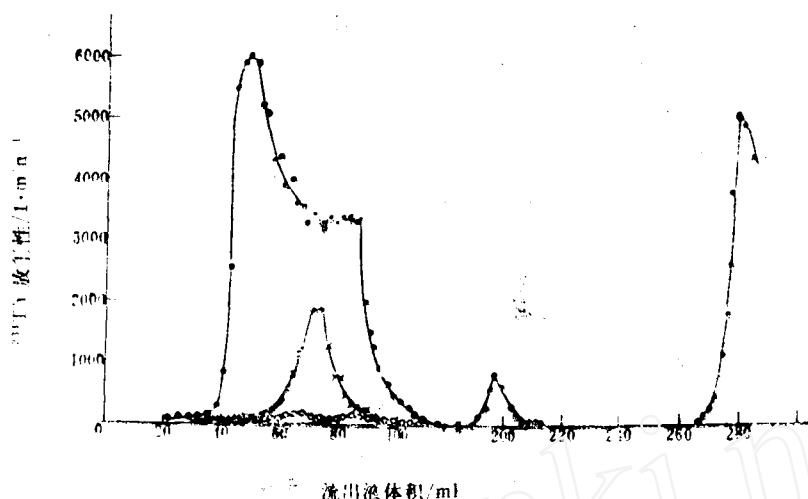


图 1 ^{234}Th 在 CL-TBP 柱上的行为与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 量的关系
柱子: $\phi 14.7 \times 600 \text{ mm}$ 和 $\phi 9.1 \times 353 \text{ mm}$ 串联; CL-TBP: 45—60 目; 水相: 含 11 gU 的 UF_6 水解液。——加入 45 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; ×——加入 50 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; ···加入 60 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 。

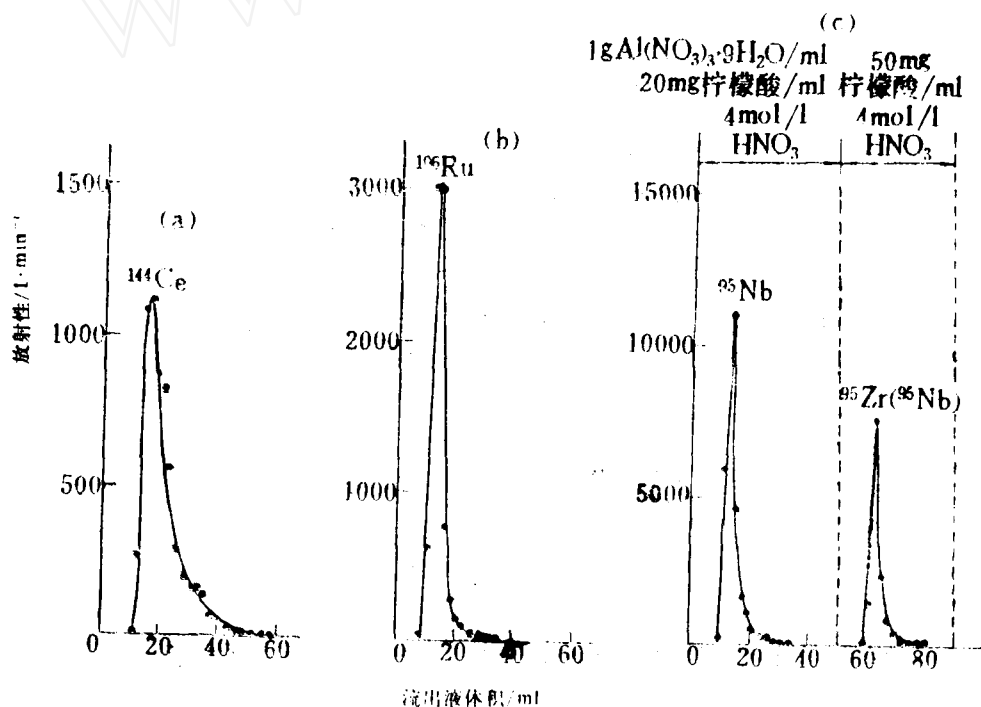


图 2 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 在 CL-TBP 柱上的行为
柱子: $\phi 9.1 \times 353 \text{ mm}$; CL-TBP: 45—60 目; (a) 和 (b) 水相: 4 mol/l HNO_3 、
1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}/\text{ml}$, 20 mg 柠檬酸/ml。

4. 程序的精密度和回收率

在含 10.3 gU 的六氟化铀水解液中, 加入 γ 放射性 (表示为老天然铀放射性百分数) 为: ^{144}Ce ——2.91、 ^{106}Ru ——6.25、 ^{95}Zr ——2.80 和 ^{95}Nb ——5.00; 总 γ 为 17.0; 总 β 为 7.80。按推荐程序操作, 测得: 总 β 放射性 7.83 ± 0.28 , 回收率 $(100.4 \pm 3.5)\%$; 总

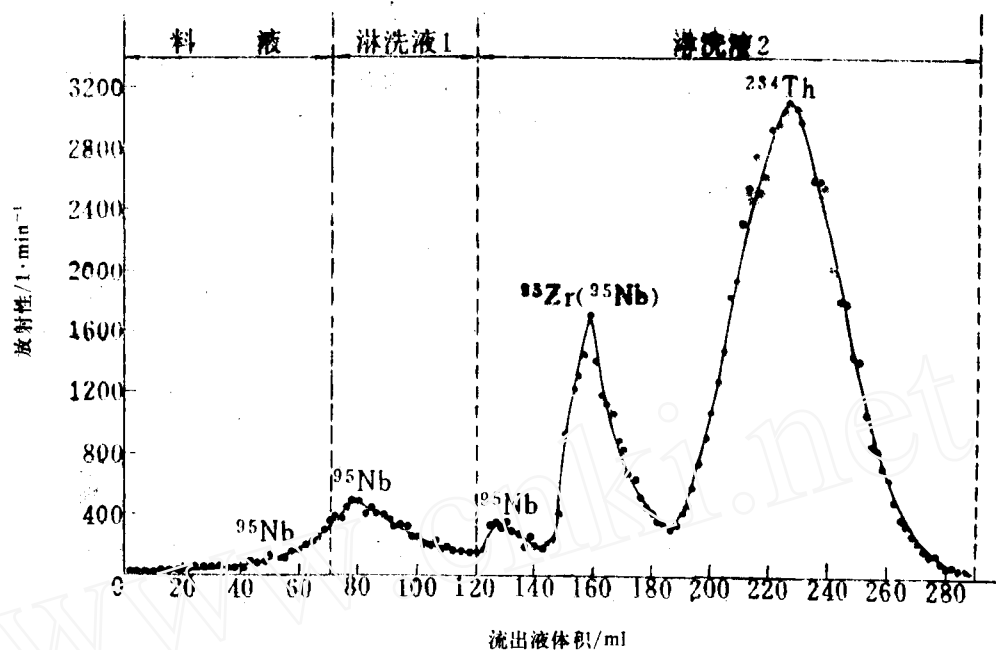


图3 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 和 ^{234}Th 在 CL-TBP 柱上的淋洗曲线
柱子: $\phi 14.7 \times 600 \text{ mm}$ 和 $\phi 9.1 \times 355 \text{ mm}$ 串联; CL-TBP: 45—60 目; 料液: 含 10.3 gU 的 UF_6 水解液, 70 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 1 g 柠檬酸, 2 ml 羟胺溶液。

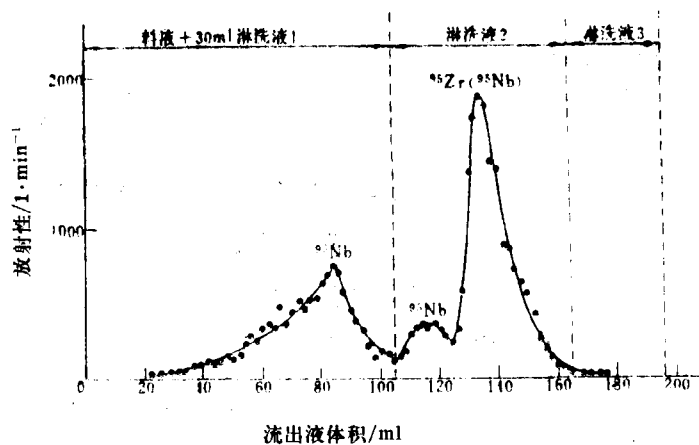


图4 ^{95}Zr - ^{95}Nb 与 ^{234}Th 的分离
柱子和料液同图3。

γ 放射性 16.1 ± 0.5 , 回收率为 $(94.8 \pm 2.9)\%$ 。程序对各核素的回收率分别为: ^{144}Ce ($104 \pm 4.8\%$), ^{106}Ru ($101 \pm 1.7\%$), ^{95}Zr ($92.1 \pm 4.5\%$), ^{95}Nb ($84.1 \pm 5.4\%$)。总 β 放射性取决于 ^{144}Ce 和 ^{106}Ru , 所以回收率高达 100%。 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的回收率低, 造成总 γ 的测得值偏低。对于 ^{95}Zr - ^{95}Nb 份额大或准确度要求高的特殊样品, 应对 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 作回收率校正, 方法如下:

$$a_1 = A_1 - A'_1 = \frac{A'_1}{\eta_1} - A'_1 = \frac{1 - \eta_1}{\eta_1} \times A'_1$$

$$a_2 = \frac{A_2 - A'_2}{\eta_2} = \frac{A_2}{\eta_2} - \frac{1 - \eta_2}{\eta_2} \times A'_2$$

其中: a_1 和 a_2 分别为 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的校正值。 A_1 和 A_2 为原样品中 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的放射性,未知。 A'_1 和 A'_2 分别为经程序操作后测得样品中 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的放射性。 η_1 和 η_2 为 ^{95}Zr 和 ^{95}Nb 的回收率。

5. 程序的比较

文献[1]提供分析程序的指标是: 95%置信度, 对含20% γ 放射性的样品, 误差 $\pm 10\%$; 对含4% β 放射性的样品, 误差20%。文献[5]针对无氟体系较简单, 文献[6]用于 UF_6 水解液。为了比较, 按文献[1]的程序分析了 UF_6 水解液中的裂变产物放射性, 加入总 γ 和总 β 放射性分别为21和7.0, 程序对总 γ 和总 β 的回收率分别为 $(66.7 \pm 5.7)\%$ 和 $(71.4 \pm 16.3)\%$ 。文献[2]和[6]均指出最后的萃余水相残留有 $(0-2)\%$ ^{234}Th β 放射性。可见按[1]的程序操作很难达到要求的指标。

本文推荐程序的精密度和准确度都比较高。对 ^{234}Th 去污好, 分离后测量的样品中未发现 ^{234}Th 和 ^{234}Pa 的 γ 放射性, 并且避免了液-液萃取时的乳化难分相问题, 不用大量TBP, 无有机相废液。

参 考 文 献

- [1] ASTM-C 761-75 (1975).
- [2] 林灿生等, 六氟化铀中裂变产物放射性的测定, 原子能院内部资料, (1981)。
- [3] 林灿生等, 六氟化铀中主要裂变产物总放射性的直接测定法, 原成-[83-002](1983)。
- [4] 林灿生等, 原子能科学技术, (5), 563(1984)。
- [5] Kienberger, C. A. et al., K 1078 (1953).
- [6] Flynn, A. R., K-1757 (1968).

(编辑部收到日期: 1985年4月5日)

DETERMINATION OF GROSS β - AND GROSS γ -RADIOACTIVITY OF THE FISSION PRODUCTS IN UF_6 BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY

LIN CANSHEG YANG LIUCHENG HUANGMEIXIN
LU FENG CHEN GUOAN JI LIQIANG ZHANG ZEGRUI

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

ABSTRACT

The elution behaviors of ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{234}Th and U in solutions containing F^- and NO_3^- on the CL-TBP column were investigated. Procedures were developed for the separation of ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru and ^{144}Ce from ^{234}Th and U. A method was established for the determination of gross β - and gross γ - radioactivity of fission products in UF_6 . The standard deviation is $\pm 3.5\%$ for the samples with a gross β -activity amounting to 7.8% of that of natural uranium, while the standard deviation is $\pm 3.1\%$ for the samples whose gross γ - activity amounts to 17% of that of natural uranium.

Key words Extraction chromatography, TBP, UF_6 , Fission products.