

## 高放废液中 $^{126}\text{Sn}$ 的放化分析

张生栋 郭景儒

崔安智 刘大鸣 李大明

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

以甲基异丁基酮(MIBK)萃取为主要步骤,放化分离高放废液中的 $^{126}\text{Sn}$ 。全流程化学回收率约为60%。以 $\text{SnO}_2$ 形式制成测量源,用HPGe  $\gamma$ 谱仪测取 $\gamma$ 谱图,由 $^{126}\text{Sn}$ 的子体特征 $\gamma$ 能峰面积,经化学回收率、探测效率校正后,计算得到高放废液中 $^{126}\text{Sn}$ 的含量为 $371 \pm 29 \text{ Bq/ml}$ 。 $^{126}\text{Sn}$ 的放射性活度约为高放废液总活度的 $4 \times 10^{-7}$ 。

**关键词** 高放废液  $^{126}\text{Sn}$  MIBK 萃取

随着放射性废物处理处置研究日益深入, $^{126}\text{Sn}$ 、 $^{79}\text{Se}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 等长寿命裂变产物核素逐渐引起人们的密切关注。因为高放废物处置后放置上千年,对人类构成的辐射危害将超过铀系元素<sup>[1]</sup>。因此,从高放废液中放化分离 $^{126}\text{Sn}$ ,测定其含量,对核废物处理处置研究是有意义的。

从裂变产物中放化分离Sn的方法主要有沉淀法<sup>[2-4]</sup>、氢化物挥发法<sup>[5]</sup>、离子交换法<sup>[6]</sup>和萃取法<sup>[7-12]</sup>。萃取法操作方便,选择性好,实际应用得较多。赵欣等<sup>[13]</sup>采用甲基异丁基酮从0.5 mol/l HCl-1 mol/l  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 介质中萃取Sn(IV),本文以此流程为基础,进一步优选萃取步骤的分离条件,改进制源形式,从高放废液中放化分析 $^{126}\text{Sn}$ 含量。

### 1 实验部分

#### 1.1 放化分离流程

从高放废液中放化分离 $^{126}\text{Sn}$ 流程如下:

1) 在待分析的样品中,定量加入Sn载体和少许Ru、Sb、Eu、Ce、Cs、Te等反载体,在水浴中加热20 min,使同位素交换完全。加入浓氨水,不断搅拌,使 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀完全。离心分离,弃清液,用含氨水的去离子水洗涤沉淀一次。

2) 将沉淀用6 mol/l HCl溶解,调至0.5 mol/l HCl,加入3滴浓HF,搅拌,通入 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,离心分离,取清液,用水洗涤一次,合并清液。

3) 往清液中加入浓氨水,不断搅拌,使 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 完全沉淀。离心分离,弃清液,用含氨水的去离子水洗涤一次。

4) 用0.2 mol/l HCl将沉淀溶解,并转移到50 ml分液漏斗中,调成0.1 mol/l HCl-1.0 mol/l  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 介质,体积为10 ml。加入10 ml MIBK,萃取3 min,用0.1 mol/l HCl洗涤有机

收稿日期:1992-10-12 收到修改稿日期:1993-01-18

相一次。

5) 加入 10 ml 苯稀释有机相,用 20 ml 2.0 mol/l NaOH 反萃 3 min。

6) 将反萃液调至 0.5 mol/l HCl, 通入 H<sub>2</sub>S 气体, 至沉淀完全。离心分离, 弃清液, 用去离子水洗涤沉淀一次, 然后用 6 mol/l HCl 在水浴中溶解沉淀, 弃去不溶残渣, 并赶尽 H<sub>2</sub>S 气体。

7) 将赶尽 H<sub>2</sub>S 的溶解液转移到含滤纸的瓷坩锅中, 烘干, 在马福炉内于约 850℃ 灼烧成 SnO<sub>2</sub>, 将其转移至已称重的聚四氟乙烯测量盘中, 制源称重。

高放废液 HPGe  $\gamma$  谱分析结果表明, 废液中主要放射性核素为 <sup>134,137</sup>Cs、<sup>154,155</sup>Eu、<sup>106</sup>Ru-<sup>106</sup>Rh、<sup>144</sup>Ce-<sup>144</sup>Pr 等, 废液放射性总活度约为 10<sup>9</sup>Bq·ml<sup>-1</sup>[15]。全流程对以上主要核素的去污因子实验测定结果列于表 1。

表 1 一些核素全流程去污因子

Table 1 Decontamination factors of some nuclides in whole procedure

核素	<sup>137</sup> Cs	<sup>154</sup> Eu	<sup>144</sup> Ce- <sup>144</sup> Pr	<sup>106</sup> Ru- <sup>106</sup> Rh	<sup>125</sup> Sb
去污因子	1 × 10 <sup>6</sup>	2 × 10 <sup>4</sup>	2 × 10 <sup>4</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>

从表 1 可以看出, <sup>137</sup>Cs、<sup>154</sup>Eu、<sup>144</sup>Ce-<sup>144</sup>Pr、<sup>106</sup>Ru-<sup>106</sup>Rh 的去污因子皆在 1 × 10<sup>3</sup> 以上。<sup>125</sup>Sb 的去污因子为 1 × 10<sup>3</sup>, 与文献[13]相比, Sb 的去污得以进一步改善。全流程化学回收率大于 60%。耗时约 3 h。

## 1.2 从高放废液中放化分离测定<sup>126</sup>Sn

将高放废液稀释 40 倍后, 定量移取 1 ml, 加入已知量 Sn 载体和少许 Ru、Sb、Eu、Ce、Cs 等反载体, 用上述流程放化分离 Sn, 制成 SnO<sub>2</sub> 源, 烘干后称重, 测定化学回收率。从<sup>126</sup>Sn 的衰变链<sup>[14]</sup> (图 1) 可知, <sup>126</sup>Sn 与其子体平衡约需 75 d, 待母子体平衡后, 用 HPGe/S-90 多道分析器系统测取  $\gamma$  谱, 由其子体 666.3 keV 特征  $\gamma$  能峰净面积计算<sup>126</sup>Sn 含量。

所用 HPGe 探测器由中国原子能科学研究院应用所制造, 探测器活性体积 142.9 cm<sup>3</sup>, 对 <sup>60</sup>Co 1332 keV  $\gamma$  射线的分辨率为 1.90 keV。

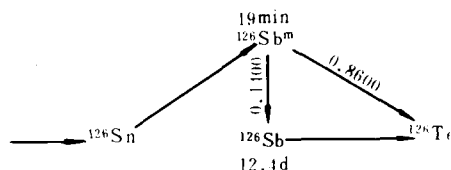


图 1 A = 126 衰变链

Fig.1 The decay chain of A = 126

## 2 结果与讨论

### 2.1 <sup>126</sup>Sn 含量测定结果

<sup>126</sup>Sn 的含量  $\mu_0$  按下式计算:

$$a_0 = \frac{(A/t) \cdot C \cdot D}{Y_c \cdot \epsilon_\gamma \cdot P} \quad (1)$$

式中:  $a_0$ ——<sup>126</sup>Sn 含量, Bq/ml; A——666.3 keV  $\gamma$  能峰净面积; t——计数时间, s; C——级联符合校正系数; D——高放废液的稀释倍数;  $Y_c$ ——化学回收率;  $\epsilon_\gamma$ ——666.3 keV  $\gamma$  射线的探测效率; P——666.3 keV  $\gamma$  射线的分支比。

由 666.3 keV 特征能峰面积按式(1)计算得出的高放废液中<sup>126</sup>Sn 含量列于表 2。作为对比检验, 同时用  $E_\gamma = 414.8$  keV 能峰面积计算<sup>126</sup>Sn 含量, 两者很好符合。

由表2可见,<sup>126</sup>Sn含量为371 Bq·ml<sup>-1</sup>,在废液中的相对含量(<sup>126</sup>Sn γ放射性活度与废液γ总活度比)约为4×10<sup>-7</sup>。

表2 高放废液中<sup>126</sup>Sn含量  
Table 2 The content of <sup>126</sup>Sn in high-level liquid waste

样品序号	A	t/min	a <sub>0</sub> /Bq·ml <sup>-1</sup>
1	5005	1200	356
2	3684	833.3	366
3	6583	1045	394
4	8727	1393.3	368
			$\bar{a}_0 = 371$

## 2.2 <sup>126</sup>Sn含量测定误差分析

1) 高放废液中<sup>126</sup>Sn含量很低,放射性的计数统计涨落很大。4个平行样品的含量测量值a<sub>0</sub>离散较大。

2) 对于666.3 keV γ射线,其探测效率ε<sub>γ</sub>从预经刻度好的探测效率曲线上查出,其值为2.54%,相对标准偏差σ<sub>ε<sub>γ</sub></sub> = 2.5%。

<sup>126</sup>Sn的子体<sup>126m</sup>Sb和<sup>126g</sup>Sb发射的666.3和414.8 keV二条γ射线可能发生级联反应。对此,必须进行级联符合校正。经计算<sup>[16]</sup>,上述γ射线级联校正系数C = 1.11,其相对标准偏差σ<sub>C</sub>约为6%。

3) 不计γ射线分支比P和稀释倍数D引入的误差,<sup>126</sup>Sn含量测定相对误差σ<sub>a<sub>0</sub></sub>按下式计算:

$$\sigma_{a_0} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_{Y_c}^2 + \sigma_\epsilon^2} \quad (2)$$

式中:σ<sub>A</sub>——放射性测量误差;σ<sub>Y<sub>c</sub></sub>——化学回收率测量误差;σ<sub>ε</sub>——经级联符合校正后的γ射线测量效率误差,

$$\sigma_\epsilon = \sqrt{\sigma_{\epsilon_\gamma}^2 + \sigma_C^2} \quad (3)$$

式中:σ<sub>ε<sub>γ</sub></sub>——666.3 keV γ射线探测效率刻度误差;σ<sub>C</sub>——级联符合校正系数误差。

将诸项误差值代入式(2)得出的总误差列于表3。

表3 <sup>126</sup>Sn含量测定误差  
Table 3 Errors in measurement of the content for <sup>126</sup>Sn

σ <sub>A</sub>	σ <sub>Y<sub>c</sub></sub>	σ <sub>ε</sub>	σ <sub>a<sub>0</sub></sub>
4.3%	1.2%	6.5%	7.9%

由表2和3可以得到高放废液中<sup>126</sup>Sn的含量为371 ± 29 Bq/ml。

本文在测量和数据处理方面,得到唐培家、李学良同志的帮助,在此致谢。

## 参 考 文 献

- 1 刘元方. 当前核素迁移研究的若干问题. 核化学与放射化学, 1990, 12(1):1.

- 2 Seiler JA. Sn Procedure No.4. In: Nervik WE. NAS-NS-3023, The Radiochemistry of Tin. 1960, 44.
- 3 Cowan GA. Sn Procedure No.5. In: Nervik WE. NAS-NS-3023, The Radiochemistry of Tin. 1960, 45.
- 4 Cook GB. Sn Procedure No.3. In: Nervik WE. NAS-NS-3023, The Radiochemistry of Tin. 1960, 43.
- 5 Greendale AE, Love DL. A Rapid Radiochemical Procedure for Tin. Anal Chem, 1963, 35(11):1712.
- 6 Lawrence FO, Daniels WR, Hoffman DC. Radiochemical Purification of Tin and Half-lives of  $^{121}\text{Sn}$ ,  $^{123}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sn}$  and  $^{125}\text{Sb}$ . J Inorg Nucl Chem, 1966, 28(11):2477.
- 7 李泽,张春华,刘从贵,等. 8.3 MeV 中子引起 $^{238}\text{U}$ 裂变的质量分布. 原子核物理, 1985, 7(2):97.
- 8 Nervik WE. Sn Procedure No.1 In: Nervik WE. NAS-NS-3023, The Radiochemistry of Tin. 1960, 40.
- 9 White JC, Ross WJ. Separations by Solvent Extraction With Tri-n-octylphosphine Oxide. NAS-NS-3102, 1961, 19.
- 10 Hamaguchi H, Ikeda N, Osawa K. A New Compound of Tin(IV) With 8-Quinolindol and its Use in Gravimetric Analysis. Bull Chem Soc Japan, 1959, 32(6):656.
- 11 Bandyopadhyay S, Das AK. Atomic Absorption Spectrometric Determination of Tin in Various Sample After Extraction With Liquid Anion Exchange. J Indian Chem Soc, 1985, 63(6):623.
- 12 Goto H, Kakita Y, Furukawa T. Studies on Methyl Isobutyl Ketone Extraction and Determination of Metallic Salts, I: Extraction of Iron, Antimony, Tin, Arsenic, Selenium, Tellurium and Germanium from Hydrochloric Acid Solutions. Nippon Kagaku Zasshi, 1958, 79:1513.
- 13 赵欣,李学良,郭景儒,等.  $^{252}\text{Cf}$ 自发裂变电荷分布研究—— $^{127g}\text{Sn}$ 和 $^{128m}\text{Sn}$ 累积产额测定:中国核科技报告, CNIC-00423, IAE-0080, 北京:中国核情报中心, 1990.6.
- 14 Hitoshi I, Zynu-itiro M, Kanji T, et al. JNDC FP DECAY AND YIELD DATA: JAERI-M 9715. Japan Atomic Energy Research Institute, 1981, 66.
- 15 吕峰,林灿生,张先梓,等. 高放废液总 $\beta$ 放射性活度测量. 原子能科学技术, 1992, 26(5):86.
- 16 李泽,刘从贵,卢慧筠,等.  $^{252}\text{Cf}$ 自发裂变产物产额的绝对测量. 原子核物理, 1983, 5(3):226.

## RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF $^{126}\text{Sn}$ IN HIGH-LEVEL LIQUID WASTE

ZHANG SHENGDONG GUO JINGRU  
CUI ANZHI LIU DAMING LI DAMING

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

### ABSTRACT

In order to measure the content of  $^{126}\text{Sn}$  in high-level liquid waste, a method of determining  $^{126}\text{Sn}$  is developed. The principal step of method is extraction with methyl iso-butyl ketone (MIBK). The recovery of Sn is approximately 60%, and analysis can be performed in about 3 hours.  $^{126}\text{Sn}$  is separated from high-level liquid waste and measured by HPGe  $\gamma$  spectrometer system. The detected radioactivity of  $^{126}\text{Sn}$  in high-level liquid waste is  $371 \pm 29$  Bq/ml, the ratio of which to the total radioactivity of high-level liquid waste is about  $4 \times 10^{-7}$ .

**Key words** High-level liquid waste  $^{126}\text{Sn}$  MIBK Extraction