

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.03.2014041704

刘波, 史克亮, 叶高阳, 等. 低水平放射性废水中钚的分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 545-554

LIU Bo, SHI Keliang, YE Gaoyang, et al. Investigation on the analytical methods of plutonium in low-level radioactive waste water[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 545-554

低水平放射性废水中钚的分析方法研究进展*

刘 波^{1,2} 史克亮¹ 叶高阳¹ 郭治军¹ 吴王锁^{1**} 王一鸥²
郭建锋³ 梁 勇³

(1. 兰州大学放射化学与核环境研究所, 兰州, 730000; 2. 环境保护部西北核与辐射安全监督站, 兰州, 730000;
3. 中核四〇四有限公司, 兰州, 732850)

摘 要 钚是重要的核燃料, 也是一种极毒的放射性核素, 在核燃料循环和放射性废物处置过程中占有重要地位. 近些年来, 钚在自然水体中的含量、分布引起人们的关注. 科研工作者针对低水平放射性废水, 核设施周围自然水体, 核试验、核事故情况下可能污染的自然水体等, 建立了一些钚的分析方法. 作者在对这些方法进行了比较的基础上, 提出了一种在盐酸体系中用 TEVA 树脂负压微色谱柱液闪法将水溶液中钚与其他锕系元素及金属离子分离并测量的新方法. 该方法有望在日常和应急监测中得到应用.

关键词 钚, 水样, 化学分离, 测量.

Investigation on the analytical methods of plutonium in low-level radioactive waste water

LIU Bo^{1,2} SHI Keliang¹ YE Gaoyang¹ GUO Zhijun¹
WU Wangsuo^{1**} WANG Yiou² GUO Jianfeng³ LIANG Yong³

(1. Radiochemistry Lab, School of nuclear Science and technology, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China;
2. Northwest Nuclear and Radiation Safety Supervision Station, Department of Environmental Protection, Lanzhou, 730000, China;
3. The 404 limited Company, China National Nuclear Corporation, Lanzhou, 732850, China)

Abstract: Plutonium is an important nuclear fuel, also an extremely toxic radionuclide. It plays an important role in the field of nuclear fuel cycling and radioactive waste disposal. In recent years, attention has been turned to the content and distribution of plutonium in low level radioactive waste water of nuclear facilities and natural water. Some analytical methods have been established for plutonium determination in low level radioactive waste water of nuclear facilities, natural water around nuclear facilities as well as the natural water contaminated by nuclear accident. In this paper, the reported analytical methods have been reviewed and compared, and a new method for the separation of plutonium from other actinides and metal ions using TEVA resin vacuum micro column and determination of plutonium using liquid scintillation counter was proposed. The developed method is expected to be used in the daily and emergency monitoring of plutonium in the future.

Keywords: plutonium, water sample, chemical separation, measurement.

2014 年 4 月 17 日收稿.

* 国家自然科学基金 (J1210001, 21301083); 国家自然科学基金人才培养基金 (J030932) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 13309318358; E-mail: wuws@lzu.edu.cn

1 钚的来源及性质

1.1 钚的来源

上世纪 40 年代的核武器爆炸,首次向自然界释放了大量的人工钚.随后,各国进行的核武器试验大约向环境排放了 1×10^{17} Bq 钚^[1].1968 年,美国一架轰炸机在格陵兰图勒附近的海冰上坠毁,携带的核武器破裂,约有 1×10^{13} Bq 钚泄露到环境中^[2].1973 年,英国塞拉菲尔德后处理厂发生事故,约有 2.2×10^{16} Bq 钚释放到环境中^[3].1986 年,前苏联切尔诺贝利核电站发生爆炸并引发大火,约 1×10^{15} Bq 钚释放到环境中^[4].2011 年,日本东北部沿海发生 9.0 级地震,地震引发海啸导致福岛核电站发生了核事故.日本经济产业省原子能安全保安院表示,从福岛核电站区域内土壤中检测出的钚-238、钚-239 和钚-240 可能与福岛核电站堆芯发生融堆有关,但目前没有关于总量的官方数据.除了事故状态下的非管控排放,随着核设施、核电站的发展,这些设施流出物中也含有不同数量的钚.这些钚随着大气和大洋环流可以漂移到世界的各个角落,并在土壤中迁移,对全球的地表水、地下水和土壤造成了不同程度的污染^[5-6].

1.2 钚的特性

钚具有很高的经济价值和战略用途,如钚-239 是重要核燃料并可用于制造核武器;钚的半衰期比较长,属于长寿命、高毒性的放射性核素,如钚-236、钚-238、钚-239、钚-240、钚-242、钚-244 的自发裂变半衰期分别为: 3.5×10^9 、 4.3×10^{10} 、 5.5×10^{15} 、 1.22×10^{11} 、 6.8×10^{10} 、 2.5×10^{10} 年,如果对其处置不当,将会给人类造成长期危害.

钚进入人体后有可能会滞留在骨骼中,对人体造成损害^[7].钚-238、钚-239、钚-240 都是不稳定的 α 放射性核素,放射出的高能 α 粒子以气溶胶的形式进入人体,会对人体造成损伤.如果进入人体内的钚达到 10^{-5} Bq,可能诱发骨癌^[8].常见钚的同位素核性质如表 1 所示.

表 1 主要钚同位素的核性质
Table 1 Nuclear property of main plutonium isotopes

钚的同位素	半衰期/年	衰变方式		衰变能/eV
钚-238	87.7	α		5.495(69%); 5.716(31%); 5.610(0.18%)
钚-239	24110	α		5.147(72.5%); 5.134(16.8%); 5.096(10.7%); 5.064(0.037%)
钚-240	6561	α		4.999(0.013%); 4.917(0.005%); 5.162(76%); 5.118(24%)
钚-241	14.35	β 99+%	α 0.0024%	5.014(0.1%); 4.849(0.003%); 4.893(75%); 4.848(25%)

注:表中百分数表示该种衰变方式/衰变能所占百分比.

1.3 钚的氧化还原反应

人们对钚不同价态之间的转换进行了很多研究,这些研究对钚分离有重要指导意义.大多数钚的分离都利用钚有多种价态且各种价态钚的化学性质有明显差异这一特性进行^[9].钚价态的变化,除了其自身所引起的歧化作用和因电离辐射所引起的氧化还原作用外,主要是钚在溶液中与氧化剂或还原剂发生反应.一般情况下,钚从一种价态转换成另一种价态所需的条件可用钚的氧化还原电位进行计算.在钚的化学分离中,经常利用在酸性条件下 Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)之间的转化达到分离钚的目的.常用 Pu(Ⅲ)/Pu(Ⅳ)的氧化剂、还原剂见表 2 和表 3^[10].

H₂O₂作为常用的氧化还原剂,在 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ)的反应中作用较为复杂.该反应与体系的酸度、阴离子的性质和浓度、催化杂质的存在等条件有关.在钚的水溶液中,H₂O₂能将 Pu(Ⅲ)氧化为 Pu(Ⅳ),也能将Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ),实际上在这个反应中钚是 H₂O₂分解的催化剂^[11].如果分别在同样酸度的 Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)水溶液中加入稍过量的 H₂O₂,最终会在这两种溶液中形成 Pu(Ⅲ)和 Pu(Ⅳ)离子的混合溶液,并且两种离子的比例是恒定的,与钚离子的原始价态无关^[12].

在钚的分离过程中,NO₂⁻有重要作用,它可将 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ),也能将 Pu(Ⅵ)还原为 Pu(Ⅳ),所以在钚分离过程中,常用 NaNO₂作为价态调节剂,使不同的钚转变为Pu(Ⅳ)^[13-14].

将水溶液中高价态的钚还原为 Pu(Ⅲ)时,通常选用氨基磺酸亚铁,因为它有还原和价态稳定的双重作用.其中,Fe²⁺作为还原剂,在稀酸、室温条件下能很快将高价钚还原为 Pu(Ⅲ),同时氨基磺酸根具有将钚的价态稳定在三价的作用^[15].

表 2 常用于将 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ)的氧化剂

Table 2 Commonly used oxidants to convert Pu(Ⅲ) to Pu(Ⅳ)

氧化剂	反应体系	反应温度	反应速率
BrO ₃ ⁻	稀酸	室温	快
Cl ₂	0.5 mol·L ⁻¹ HCl	室温	慢
Ce ⁴⁺	0.5 mol·L ⁻¹ HClO ₄	室温	很快
Cr ₂ O ₇ ²⁻	稀酸	室温	很快
IO ₃ ⁻	稀酸	室温	很快
MnO ₄ ⁻	稀酸	室温	很快
NO ₃ ⁻	稀酸	室温	很慢
HNO ₂	酸性体系	室温	一般
O ₂	0.5 mol·L ⁻¹ HCl	97 ℃	很慢
Tl ³⁺	0.5 mol·L ⁻¹ HCl	室温	很慢

表 3 常用于将Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ)的还原剂

Table 3 Commonly used reducing agents to convert Pu(Ⅳ) to Pu(Ⅲ)

还原剂	反应体系	反应温度	反应速率
C ₆ H ₄ (OH) ₂	4.75 mol·L ⁻¹ HNO ₃	室温	快
C ₆ H ₈ O ₆	稀酸	室温	快
H ₂	硫酸	室温	快
CH ₃ N ₃ O	4.75 mol·L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	室温	很慢
NH ₃ OH ⁺	0.25 mol·L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	室温	很慢
H ₂ S	稀酸	室温	快
I ⁻	0.15 mol·L ⁻¹ HI 0.45 mol·L ⁻¹ HCl	室温	快
SO ₂	15 mol·L ⁻¹ HNO ₃	室温	快

2 钚的分离和测量

由于钚在核工业和环境中特殊的地位,人们对钚,特别是水中钚的分离做了大量研究,建立了许多不同的分离、分析方法.一般来说,水溶液中钚的分离分为以下 4 步,即样品前处理、化学分离和提纯、测量源的制备以及测量.具体流程见图 1.

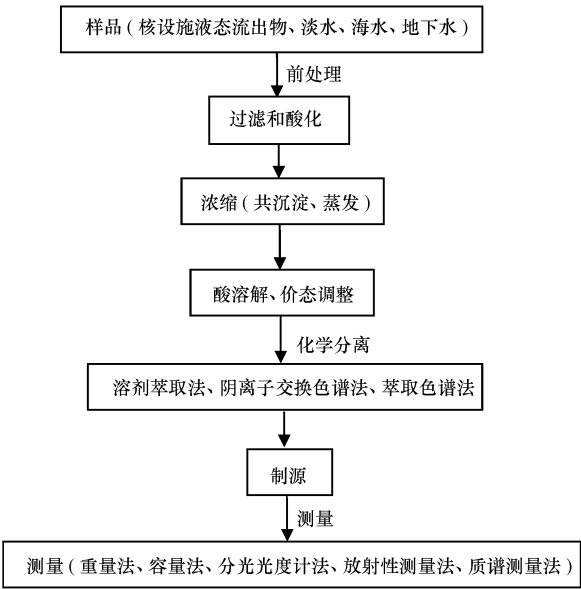


图 1 水溶液中钚分离测量的一般流程

Fig.1 General procedure for the separation and measurement of plutonium in aqueous solution

2.1 钚的预浓缩及价态调节

2.1.1 过滤和酸化

水中的钚大部分以游离态形式存在,小部分 Pu(IV)以胶体形式黏附在水中的悬浮物上,因此水样首先应进行过滤,过滤时滤纸孔径一般为 50 μm.在过滤之前,为防止游离态的钚离子吸附在样品容器的内壁上,先用浓硝酸或浓盐酸将溶液酸化至 pH 值在 1—2 之间.

2.1.2 预浓缩

一般情况下,核设施液态流出物或自然水体中钚的含量都比较低.每升水中钚的含量一般在飞克量级上,即 $10^{-15} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.对水溶液中钚进行测量之前,浓缩是必不可少的步骤.目前,浓缩的方法主要有两种:共沉淀和蒸发.对于体积大于 5 L 或含盐量较高的样品用共沉淀的方法进行富集,对于体积小于 5 L 的低盐度样品用蒸发的方法比较简单易行.

(1) 样品共沉淀

低水平放射性废水中的钚自身不会沉淀,只有在加入共沉淀剂作为载体的情况下才能形成沉淀.共沉淀是一个沉淀夹带溶液中可溶物质的复杂过程,可能包含混晶、表面吸附和包藏等过程.钚的共沉淀是把常量的盐类加入含钚的溶液中,通过调节溶液的酸度,使盐类形成沉淀,将微量的钚与常量盐类一起沉淀下来.常见用于低水平放射性废水中钚浓缩的共沉淀剂见表 4^[16].

表 4 常见水溶液中钚的共沉淀剂

Table 4 Co-precipitation agents of plutonium in aqueous solution

共沉淀剂	Pu(Ⅲ)	Pu(Ⅳ)	共沉淀剂	Pu(Ⅲ)	Pu(Ⅳ)
氢氧化铁	√	√	磷酸铋	—	√
氟化镧	√	√	草酸钍	√	√
硫化钾	√	√	草酸铀(Ⅳ)	√	√
磷酸铋	√	√	氯化镁	√	√
磷酸锆	√	√	氯化钙	√	√

注:√表示共沉淀效果良好,—表示无数据.

常用钚的共沉淀剂有氟化物、氢氧化铁、磷酸盐等,低价钚的氟化物在水溶液中不溶,可以用稀土氟化物对水溶液中的钚进行载带.稀土氟化物一般使用氟化镧,这种方法具有载体用量少、效率高,并且在测量钚的 α 放射性时,沉淀的自吸收小等优点.氢氧化铁在水中的溶解量小,没有明显地两性行为,能在较宽的 pH 范围产生沉淀.对于自然水体,在使用氢氧化铁共沉淀时控制合适的 pH 值,水中的钙、镁等不能形成沉淀.该方法更适合富集自然水体中的微量钚.采用氢氧化铁作为水溶液中钚的共沉淀剂的缺点是它形成的沉淀为细小的胶体,沉降缓慢,过滤难度大,要克服这个缺点,必须在沉淀过程中使用助凝剂加速胶体的沉淀.

(2) 样品蒸发

少量的钚溶液可以采用蒸发的方法对钚进行浓集.该方法利用了金属离子在水溶液中难以挥发的性质与溶液中易挥发的物质进行分离,该类方法的优点是在沉淀中没有引入其他杂质,特别是没有引入可能影响钚的后续测量的重金属离子,所以该方法在小体积(小于 5 L)样品浓缩中得到了广泛的应用,但对于含盐量较高的样品(如海水),一般不采用该法进行预浓缩.

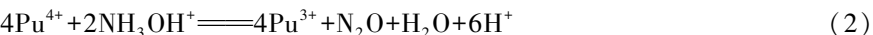
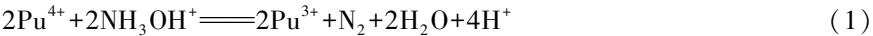
2.1.3 钚的价态调节

在水溶液中,钚以 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)、Pu(Ⅴ)、Pu(Ⅵ)和 Pu(Ⅶ)等 5 种价态的水合离子形式存在,其中 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)、Pu(Ⅴ)和 Pu(Ⅵ)的离子可在同一种溶液中共存,形成稳定的热力学平衡体系.在该体系中,各种价态的钚离子之间的浓度比取决于溶液酸度、温度和其他电解质浓度等因素.在酸性条件下,Pu(Ⅳ)离子最稳定.但酸度很低时,Pu(Ⅳ)有较强的歧化和水解能力.在 HNO₃溶液中,Pu(Ⅲ)在低酸度条件下稳定,酸度较高且溶液中没有还原剂存在的情况下,Pu(Ⅲ)容易被氧化为 Pu(Ⅳ).Pu(Ⅴ)在 pH 2—5 的溶液中较稳定,酸度较高时,可较快地歧化为 Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ).Pu(Ⅳ)在稀酸条件下最为稳定,其稳定性随着溶液酸度的提高而降低^[17].在碱性溶液中,使用强氧化剂可以得到 Pu(Ⅶ),但不稳定.

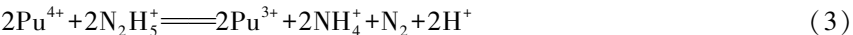
常见的 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)的化学性质有很大的不同,研究人员就是利用钚的这种特性来探索钚离子的分离、提纯和测量.在钚离子的分离过程中,通常需要将钚离子的化合价调整为单一价态,但根据钚的化学平衡理论,让钚离子处于完全的单一价态是不可能的.在实际研究工作中,得到的单一价态钚溶液是相对的,是以某种价态为主的钚溶液.

(1) Pu(Ⅲ)溶液的制备

Pu(Ⅲ)溶液可以通过将Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)还原得到,在常温常压条件下常用的还原剂有肼、盐酸羟胺、硫酸羟胺、亚铁盐、二氧化硫和硫化氢、锌汞齐和连二亚硫酸钠等.盐酸羟胺是一种很强的还原剂,在酸性条件下,可将高价态的钚离子还原为 Pu(Ⅲ),相应的化学方程式为^[18]:



肼也是一种常见的还原剂,可将水溶液中高价态的钚还原为 Pu(Ⅲ),在室温条件下反应速度比较慢,反应速度随着肼浓度的增高、酸度的降低和温度的升高而增大,因此,该反应适于在较高温度和低酸度条件下进行,反应的化学方程式可为^[18]:



(2) Pu(Ⅳ)溶液的制备

Pu(Ⅳ)溶液一般通过先将钚还原为 Pu(Ⅲ),然后用氧化剂将 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ)得到.在正常情况下,高锰酸钾、溴酸钾、重铬酸钾和氯气等强氧化剂都能将 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ),Pu(Ⅳ)再被氧化为更高价态的钚离子反应速度很慢,可以忽略.亚硝酸钠经常被用来调整钚的价态,在一定的实验条件下,亚硝酸钠既可将 Pu(Ⅲ)氧化为Pu(Ⅳ),也可将 Pu(Ⅵ)还原为Pu(Ⅳ).亚硝酸钠与钚的反应与酸度、温度、氧化剂浓度和杂质离子浓度有关.Moore 推荐的方法为:在 10 mL 的烧杯中加入 1 mL 钚标准溶液,3 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹的硝酸和 1 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹盐酸羟胺,搅拌均匀后在 80 ℃下加热5 min,将钚还原为 Pu(Ⅲ),然后加入 2 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹亚硝酸钠,放置至无气泡,即得到Pu(Ⅳ)溶液^[19].

在实际工作中,TTA 萃取法也常用来得到Pu(Ⅳ)溶液.在硝酸体系中,Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)在噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)中的分配系数很低,Pu(Ⅵ)的分配系数却很高,并且 Pu(Ⅵ)可被浓硝酸洗脱且能稳定存在,因此可用 TTA 萃取法得到无氧化还原剂支持的Pu(Ⅳ)溶液.

2.2 钚的化学分离及纯化

核设施的外排低水平放射性废水和自然水体一般都含有多种放射性核素,这些核素对于钚离子的准确测量会产生干扰,如 Am-241 的 α 衰变能量为 5.443 MeV 和 5.486 MeV,会对 α 谱仪测量 Pu-238 产生影响(Pu-238 的 α 衰变能量为 5.456 MeV).所以必须在测量之前对钚离子进行分离和纯化.水溶液中钚的化学分离方法在早期一般采用共沉淀法,后来采用选择性好的溶剂萃取法和纯化效率高的离子交换色谱法.

2.2.1 钚的萃取分离

萃取分离是利用不同物质在同一溶剂中溶解度的差异即不同元素(核素)在两种互不相溶的溶剂之间的不平衡分配将它们分离.萃取分离方法因其使用的设备简单,分离速度快,适用钚的浓度范围宽,分离效果好等特点而在实际中得到广泛应用.在萃取分离过程中,根据共存元素的种类和数量,钚的含量,钚的价态分布等选择合适的萃取剂和萃取方法,可以得到较好的分离效果.萃取分离可用于痕量钚的分离.Ruhela 等人研究了在酸性介质中用新型配体萃取剂(Benzododa)对Pu(Ⅳ)的萃取能力,取得了较好的效果^[20].

(1) 中性磷类萃取剂

中性磷类萃取剂是磷酸的衍生物,是磷酸分子中的羟基被烷基脂化或取代的产物.比较常见的中性磷类萃取剂有磷酸三烷基脂、烷基磷酸二烷基脂、二烷基磷酸烷基脂和三烷基氧磷等,该类物质具有化学性能稳定,耐强酸、强碱、强氧化剂和强辐照,闪点高、萃取容量大、合成方便和操作安全等特点,在实际工作中得到广泛的应用.最常用的中性磷类萃取剂为磷酸三丁酯(TBP)和三正辛基氧磷(TOPO).

磷酸三丁酯宜于制备和纯化,价格便宜,萃取时容易达到平衡,适合在硝酸介质中选择性地萃取铀

和钷,是一种性能优良的中性磷类萃取剂.TBP 是一种黏稠液体,用它直接萃取时分层较为困难,在实际应用中都采用 TBP-稀释剂的方式应用.稀释剂的加入使钷的分配比虽然有所减少,但萃取的选择性得到了提高.常用的稀释剂有煤油、苯、四氯化碳和其他的脂肪烃或芳香烃.在萃取过程中钷与 TBP 结合,形成中性配合物进入有机相, Pu(III) 、 Pu(IV) 和 Pu(VI) 分别以 $\text{Pu(NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ 、 $\text{Pu(NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ 和 $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 的形式被萃取出来^[21].

三正辛基氧磷萃取能力约为 TBP 的 10^5 倍,能从硝酸、盐酸、硫酸和磷酸等介质中萃取金属离子,是萃取钷、铀、钍等核素的优良萃取剂,也是一种应用广泛的中性磷酸萃取剂.用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TOPO-环己烷在 $8\text{--}11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 中萃取 Pu(IV) 的萃取率可达到 99%;在 $5\text{--}10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 中能完全萃取 Pu(IV) .TOPO 的萃取率较高,但其反萃比较困难,价格昂贵.三烷基氧磷(TRPO)是另一种较为常用的萃取剂,其萃取性能与 TOPO 相似,但价格便宜,在溶剂萃取方面有着潜在的应用前景.

(2) 酸性磷类萃取剂

这类磷类萃取剂分子中含有 1 个或 2 个氢离子,其萃取机理与阳离子交换树脂相似,通过氢离子与金属离子交换进行萃取.这些萃取剂在萃取过程中与金属形成的配合物比较稳定,并容易发生聚合,是一种优良的萃取剂.常见的酸性磷类萃取剂有二正丁基磷酸、二(2-乙基己基)磷酸、二正辛基磷酸、十二烷基磷酸等.

二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)是应用比较广泛的一种酸性磷类萃取剂,它化学性质稳定,易溶于有机溶剂,合成方便,价格便宜,能在较宽的酸度范围内进行萃取,与被萃取的金属离子形成的配合物在稀释剂中溶解度高.但其萃取选择性差,反萃难度较大.HDEHP 对金属离子的萃取能力与体系的酸度大小呈反比, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HDEHP-异辛烷溶液在硝酸体系中对 Am(III) 、 Pu(IV) 和 Np(V) 的萃取分配比如表 5 所示^[22-23].

表 5 HDEHP-异辛烷溶液对部分金属离子的萃取分配比
Table 5 Extraction distribution ratio of HDEHP-isooctane solution for some metal ions

$\text{HNO}_3/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Am(III)	Pu(IV)	Np(V)
0.1	4.3	2.8×10^4	1×10^{-3}
1.0	3.7×10^{-2}	5.8×10^4	3.5×10^{-2}
3.0	5.6×10^{-3}	4.9×10^3	8×10^{-2}
4.0	4.6×10^{-3}	4.9×10^3	—
6.0	3.8×10^{-3}	—	83

注:—表示无数据.

(3) 螯合萃取剂

螯合萃取剂是含有—OH、—SH 等酸性基团和=CO、=N—等配位基团的有机弱酸,在萃取过程中,螯合剂中的氢与金属离子在交换的同时与配位原子形成疏水性的稳定环状螯合物.这种螯合物难溶于水,易溶于有机溶剂,在溶液中金属离子浓度低的情况下,也能将金属离子完全萃取.常见的萃取剂有:噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)、N-苯甲酰-N-苯胍(BPHA)等.TTA 是一种常用的螯合萃取剂,它有酮式、烯醇式两种异构体,在萃取过程中,以烯醇式与金属离子形成螯合物.TTA 是高价金属离子的强螯合剂,可以在酸性体系中萃取 Th(IV) 、 U(IV) 和 Np(IV) .在控制体系酸度的条件下,可以从诸多金属离子中分离出 Pu(IV) .此外,TTA 对 4 价锕系元素离子有很好的选择性,适用于从裂变产物中将钷和镆分离出来^[24].

(4) 胺类萃取剂

胺类萃取剂中含有的孤对电子能与无机酸形成稳定的铵盐离子对,与金属络合阴离子交换达到萃取金属的效果.氨分子中的氢原子被烷基取代后,产生推电子的诱导效应,使得萃取剂的电负性增加,碱性增强,萃取能力提高.铀、钍、钷、镅和稀土等大多数金属离子在水溶液中络合成阴离子,有些金属离子在水溶液能形成含氧酸根(TeO_4^- 、 RuO_4^- 、 RuO_5^{2-}).而碱金属和碱土金属在水溶液中很难形成络合阴离子,因此可以用胺类萃取剂将铀、钍、钷与碱金属和碱土金属分开.胺类萃取剂具有萃取平衡时间短,选择性高等特点,它的萃取容量比磷酸类萃取剂高,辐照稳定性好,在硝酸溶液中对钷离子的选择性高.常用的

胺类萃取剂有三正辛胺(TNOA)和三异辛胺(TIOA)。

TNOA 易溶于有机溶剂,可以在甲苯、二甲苯中稀释,通常用来萃取和分离锕系元素.TNOA 对不同价态锕系元素的萃取能力有很大的差别,对 3 价的锕系元素几乎不萃取,对 4 价的锕系元素萃取能力很强,并随元素原子序数的增加而增加.用 TNOA-二甲苯体系萃取锕系核素时,金属离子在有机相和水相中的分配比随着体系酸度的增加而变大,一般在体系酸度达到 4—6 mol·L⁻¹时,分配系数达到最大.另外,TNOA 对钚的萃取能力远大于铀,最高可以达到对铀萃取能力的 200 倍^[25].所以,TNOA 适合分离铀、钚的混合溶液。

(5) 协同萃取剂

协同萃取体系一般含有两种或两种以上的萃取剂,金属离子在其中的分配比远远大于单一萃取剂体系.一般认为,协同萃取体系的萃取机理为两种萃取剂与金属离子生成一种含有两种以上配位体的络合物,该络合物的疏水性强,在有机溶剂中的溶解性高,萃取效果好.常用的协同萃取剂有螯合剂萃取剂和中性磷酸萃取剂、酸性磷酸萃取剂和中性磷酸萃取剂、螯合剂萃取剂和亚砷萃取剂等。

2.2.2 钚的离子交换分离

由于钚的离子电势比较高,很容易被吸附到阳离子交换树脂上去.同时,钚容易形成络合阴离子,容易被阴离子交换树脂富集.因此,水溶液中的钚不但可以用阳离子交换树脂来分离,也可以通过阴离子交换树脂来分离.这两种方法在实际工作都被广泛应用,特别是阴离子交换树脂,被经常用来分离水溶液中的钚。

(1) 水溶液中钚的阳离子交换

在酸性介质中,以阳离子形式存在的钚可以被阳离子交换树脂吸附,钚在阳离子交换柱 Dower- 50 上的通过不同浓度盐酸洗脱的数据如表 6 所示^[26]。

表 6 常温下不同盐酸浓度对钚(5 Bq)洗脱的影响

Table 6 The effect of hydrochloric acid concentration on the desorption of 5 Bq plutonium at room temperature				
钚的同位素	3.0 mol·L ⁻¹ HCl/mL	6.0 mol·L ⁻¹ HCl/mL	9.0 mol·L ⁻¹ HCl/mL	12.0 mol·L ⁻¹ HCl/mL
Pu(Ⅲ)	>100	30	20	12
Pu(Ⅳ)	>1000	70	7	7
Pu(Ⅵ)	>10	3	2	2

由表 6 可知,在高浓度的盐酸溶液中,特别是用浓度高于 9 mol·L⁻¹的盐酸做洗脱液时,用很小体积的盐酸溶液就能将钚离子从阳离子交换树脂上洗脱下来.由于离子交换一般为可逆过程,因此可以采用阳离子交换树脂从稀酸溶液中富集钚离子,特别是Pu(Ⅳ)^[27]。

近些年来,研究人员发现锆的无机盐如磷酸锆、水合氧化钛和碱式碳酸锌等物质也有类似阳离子交换树脂的性质,能从碱性体系吸附钚离子.Wong 发现针铁矿对Pu(Ⅳ)的吸附过程速度快,吸附能力强,过程不可逆,并且随着针铁矿的老化,其对Pu(Ⅳ)的吸附能力逐渐增强^[28].Kumar 等人就蒙脱土对Pu(Ⅳ)的吸附动力学也进行了研究^[29]。

(2) 水溶液中钚的阴离子交换

不同价态的锕系元素离子的络合能力不同,并且许多元素不能形成阴离子络合物,所以使钚形成阴离子络合物,经阴离子交换树脂,通过控制体系的酸度可以有效实现钚的分离.由于Pu(Ⅳ)比 Np(Ⅳ)、U(Ⅴ)等更容易形成络合阴离子,在中等浓度的硝酸介质中,钚以阴离子络合物的形式吸附在树脂上,其他核素则以阳离子形式存在,不能被树脂吸附.对钚而言,阴离子交换树脂法比阳离子交换法的分离效果更好,Choppin 等认为阴离子交换法是将钚离子与锕系元素和其他金属离子分离的最有效方法^[30-31].用阴离子树脂交换柱分离钚时,一般在硝酸介质中进行,吸附在树脂上的Pu(Ⅳ)络合物其吸收光谱与[(C₂H₅)₄N]Pu(NO₃)₆²⁻的吸收光谱相似,一般认为,在硝酸溶液中Pu(Ⅳ)以 Pu(NO₃)₆²⁻的形式吸附在阴离子树脂上^[32-33].Surls 等在硫氰酸胺体系中对锕系和镧系核素在 Dowex-50 树脂交换柱上的交换进行了详细研究,发现在上述体系中锕系核素在镧系核素之前被洗脱出来,并且原子序数大的核素比原子序数小的核素更容易被洗脱^[34]。

随着社会的发展,人们对铀的分离、测量的要求越来越高.为了获得可靠的测量数据,必须将样品中的大量基体和杂质与铀分离.高压或负压离子交换色谱法的分离效率高,可以达到快速分离的效果,在铀同位素分离中有着广泛的应用前景.

2.3 铀的测量

铀的测量方法主要有重量法、容量法、分光光度法、电化学法、放射性法、X 射线法和质谱法.目前比较常见的是放射性测量和质谱测量法.

重量法测量铀所需的仪器设备和对操作的要求都比较简单,在铀的早期测量中应用广泛.但对于剧毒、强放射性的铀,重量测量法所需的样品量大,一般为毫克或克量级,比较容易沾污设备,对于安全防护的要求较高^[22-23].

铀的容量测量法随着显色剂、络合剂的改进和操作技巧的提高也在不断发展,有些容量法因选择了能够凭目测就能判断出指示终点的指示剂,在铀取样量为 30—40 μg 时,能够得到满意的测量结果^[22-23].

铀的分光光度法是利用铀的 4 种主要氧化态在可见光和近红外光区都有特征吸收谱的特点,对铀的价态进行分析,并对铀的总量进行测量^[22-23].

铀的电化学测量法建立在称量分析和高灵敏的电化学检出终点基础之上,通过准确获取调节铀的价态所消耗的标准溶液的量,或电解时所用的电量来确定铀的量^[22-23].

铀的放射性测量法是利用铀的放射性衰变来进行测量,如铀-238、铀-239、铀-240 和铀-242 主要为 α 衰变;铀-241、铀-243 和铀-245 主要为 β 衰变,并且铀的大多数同位素在发生 α 、 β 衰变的同时都伴随着 γ 、X 射线产生,因此可以用 α 谱仪、 γ 谱仪、X 射线探测器和低本底液体闪烁计数器(LSC)对铀进行测量^[35-36].同时,利用铀的放射性衰变,可以对铀进行绝对测量,如利用液体闪烁计数器、栅网电离室、量热计和小立体角装置可实现铀的绝对测量.放射性测量是目前铀测量中的主要方法.

重金属离子可利用质量差别采用质谱分析技术进行测量^[37-38].铀作为重金属离子,质谱分析的方法应用也日益广泛.铀的质谱分析方法是铀的同位素电离成离子,按其质荷比的不同实现分离,然后用离子探测器测量各种质荷比的离子束流强度,完成对不同同位素的测量.铀常用的质谱测量方法有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、热表面电离质谱法(TIMS)、加速器质谱法(AMS)、共振电离质谱法(RIMS)、次级离子聚合光谱法(SIMS)和辉光放电质谱法(GDMS)^[39-41].目前比较常用的是电感耦合等离子体质谱法.加速器质谱法是潜在的能够进行更低水平测量的新方法,但测量费用比较昂贵.

3 水溶液中铀的推荐分析流程

现行水中铀的分析方法(G11225-B89)一般步骤是将所取水样用钙、镁盐进行共沉淀;然后把所得沉淀用稀硝酸溶解后用氨基磺酸亚铁和亚硝酸钠将水溶液中铀调整为Pu(IV).调价后的铀溶液在常压条件下,用阴离子交换树脂(柱体积一般在 6—8 mL)在硝酸介质中上柱;最后用还原剂将Pu(IV)还原为Pu(III)后对铀进行分离.这种分离虽然能把铀与其他锕系元素及金属离子分开,但有以下不足:1)在共沉淀过程中引入的其他金属杂质,在上柱过程中很难保证全部与铀分离,有可能对后续的测量产生影响;2)交换柱一般在常压条件下装柱,导致交换柱理论塔板数比较低,交换效率不够理想;3)在利用还原剂对铀离子进行调价时,溶液在交换柱中易产生气泡,导致涡流、穿层等现象发生,使分离效率下降;4)在阴离子交换树脂中常用的Dowex系列树脂交换容量不够高,柱体积比较大,交换过程中产生的废液比较多,给后续废液处理带来压力;5)交换体系一般为硝酸介质,如体系中含有钍,则在该体系中钍不能与铀分开;6)交换反应在常温下进行,交换速率慢,分离效率低.

近期,作者从以下方面对上述方法进行改进:1)在样品浓缩阶段用电动搅拌器进行搅拌,加快了浓缩速度;2)将色谱柱设计为负压微色谱柱,能够进行零空床操作,有效减少了色谱柱的死体积;3)采用新型高效TEVA树脂,减少了柱体积,减少了废液产生量;4)装柱和交换过程在负压条件下进行,提高了色谱柱的密度和理论塔数;5)分离过程在 60—70 $^{\circ}\text{C}$ 下进行,可有效提高反应速率和效率;6)分离在盐酸体系中进行,可以将钍和铀完全分离;7)将还原剂改为盐酸羟胺或硝酸羟胺,避免在后续实验中引入金属离子和带有颜色的 I^{-} ;8)将测量装置改为低本底液体闪烁计数器,通过对铀的 α 同位素(近 100%

的探测效率)测量,得出所测水溶液中钚的含量.分析流程如图 2 所示.

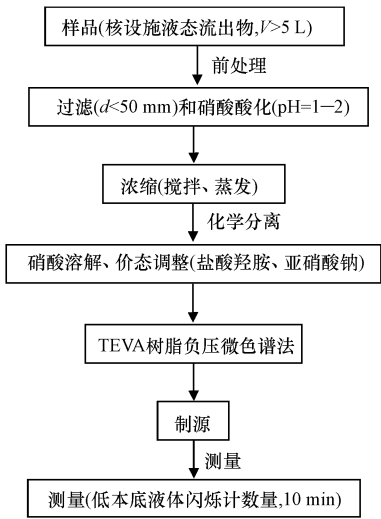


图 2 钚的分析流程
Fig.2 Analytical procedure of plutonium

4 结论和展望

本文对低水平放射性废水中钚的分析全流程各个阶段(水样的前处理、化学价态的调整、分离纯化和测量)的方法进行了分析、对比,认为目前该方法正朝着快速、便捷、可靠的趋势发展.根据实际工作的需要,本课题组提出了 TEVA 树脂负压微色谱柱液闪法分析低水平放射性废水中的钚.

经过初步实验,与 G11225-B89 所使用的方法相比,本课题组提出的 TEVA 树脂负压微色谱柱液闪法具有柱体积小(1.13 mL)、柱容小(0.41 mL)、萃取速率快、萃取容量高、制源要求低、探测效率高、分析测量时间短等特点,符合有关低水平放射性废水分析的要求,特别适用于核事故状态下的应急监测.该方法经进一步完善后,有望得到较为广泛的应用.

参 考 文 献

[1] Sroor A T, Darwish S M, M Samia, et al. Radiological hazards for marble and granite used at shak el thouban industrial zone in egypt[J]. Environmental Protection, 2013, 4(12):1-5

[2] Lind O C, Salbu B, Janssens K, et al. Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968[J]. Environmental Radioactivity, 2005, 81(1): 21-32

[3] Lindahl P, Roos P, Holma E, et al. Studies of Np and Pu in the marine environment of Swedish Danish waters and the North Atlantic Ocean[J]. Environmental Radioactivity, 2005, 82(3):285-301

[4] UNSCEAR. Source and effect of ionizing radiation[R].UNSCEAR 2000 report to the general assembly, 2000, I: 519-521

[5] 许彩燕,李志恩,刘星,等. 秦山核电站邻近海域海水中的放射性状况评价[J]. 环境化学, 2013, 32(3):518-519

[6] 司高华,于静,刘东旭,等. 核素迁移柱法实验和模拟计算[J]. 环境化学, 2013, 32(3):581-486

[7] Waylon W, Melanie D E, Dunstana R M. Whole-body distribution of plutonium in rats for different routes of exposuer[J]. International Journal of Radiation Biology, 2014, 1:56-57

[8] Glenn T. The transuranium elements[J]. Chem Educ, 1985, 62(6): 463-463

[9] John M H. Disproportionation of Pu(IV): A reassessment of kinetic and equilibrium properties[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 362(1):63-68

[10] Eric J B, Samuel O O, Wibe A, et al. Coordination and hydrolysis of plutonium ions in aqueous solution using car - parrinello molecular dynamics free energy simulations[J]. Phys Chem A, 2013, 117(47):12258-12261

[11] Jerry L S, Larson D T. Characterization of the plutonium-water reaction II: Formation of a binary oxide containing Pu(VI)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 202(1/2): 255-257

[12] Allred A L. Electronegativity values from thermochemical data[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961, 17(3/4):217-220

[13] Edelstein N M, Goffart J, Katz J J. et al. Chemistry of the actinide elements[J]. Radiochemistry and nuclear chemistry, 1986(II): 327-329

- [14] Balakrishnan P V, Ghosh M. Observations on the action of hydrogen peroxide on trivalent and tetravalent plutonium solutions[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1964, 26(5): 761-763
- [15] Wolf G R, Amanda C B. Structural characterization of the first hydrothermally synthesized plutonium compound, $\text{PuO}_2(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chemical Communications*, 2003, Issue 4:478-479
- [16] 史适武. 理化实验[M]. 北京:化工出版社, 1977:33-36
- [17] Barney G S. The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1977, 3(9): 1666-1667
- [18] Richardson G L. Plutonium partitioning in the Purex process with hydrazine-stabilized hydroxylamine nitrate; HEDL-TME-75-31[R]. USA: Hanford Engineering Development Lab, 1975
- [19] Moore F L. Liquid-liquid extraction of metal ions from aqueous solutions of organic acids with high-molecular-weight amines[J]. *Anal Chem*, 1965, 37(10): 1236-1238
- [20] Ruhelaa R, Panjab S, Tomarc B S. Liquid - liquid extraction studies for the separation and recovery of plutonium from acidic medium with novel ligand benzodioxodiamide[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124:50-52
- [21] 徐光启. 萃取化学原理[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1984:9-10
- [22] 何德明, 赵秀瑾. 超铀元素分析[M]. 北京:原子能出版社, 1977:132-133
- [23] 金琪新. 超铀元素分析[M]. 北京:原子能出版社, 1977:13-14
- [24] Rémi M, Nidhu L B, Christian M. Stabilization of polynuclear plutonium(VI) species by humic acid[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 131:293-295
- [25] Zakharchenko E A, Malikov D A, Molochnikova N P. Sorption recovery of U(VI), Pu(IV), and Am(III) from nitric acid solutions with solid-phase extractants based on taunit carbon nanotubes and polystyrene supports[J]. *Radiochemistry*, 2014, 56(1): 27-31
- [26] Frederick N, Takeo M, Kurt A K. Ion exchange procedures: I. Cation exchange in concentration HCl and HClO_4 solutions[J]. *Journal of Chromatography A*, 1964, 13: 513-515
- [27] Frederick N, Donna C M. Ion-exchange procedures:IX. Cation exchange in HBr solutions[J]. *Journal of Chromatography A*, 1966, 25: 414-441
- [28] Jennifer C W, Mavrik Z, James D C. Effect of aging on the reversibility of Pu(IV) sorption to goethite[J]. *Tigerprints Graduate Research and Discovery Symposium (GRADS)*, 2013, 1: 66-68
- [29] Kumar S, Kasar S U, Bajpai R K. Kinetics of Pu(IV) sorption by smectite-rich natural clay[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 300(1): 47-49
- [30] Choppin G R. Ion exchange behaviour of the actinide elements in hydrochloric acid[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1960, 15(3/4):378-380
- [31] Choppin G R. Solution chemistry of the actinides[J]. *Radiochimica Acta*, 1983, 32(1/3):5-10
- [32] Ryana J L, Jørgensen C K. Electron transfer and $5f \rightarrow 6f$ transitions in uranium(IV), neptunium(IV), plutonium(IV) hexahalides[J]. *Molecular Physics*, 1964, 7(1): 22-24
- [33] Nugent L J, Baybarz R D, Burnett J L. Electron-transfer and f-d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (II-III) oxidation potential for each member of the lanthanide and actinide series[J]. *J Phys Chem*, 1973, 77(12):1528-1531
- [34] Surls J P, Choppin G R. Ion-exchange study of thiocyanate complexes of the actinides and lanthanides[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1957, 4(1): 65-68
- [35] Vajda N, Kim C K. Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of analytical methodology[J]. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 283(1):203-223
- [36] Kwong L L W, La R J J, Lee S H, et al. Determination of ^{241}Pu in marine samples using co-precipitation with rare earth fluoride and liquid scintillation spectrometry[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 2001, 248:751-755.
- [37] 李剑, 孙友宝, 马晓玲, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定土壤中的多种金属元素[J]. *环境化学*, 2013, 32(6):1113-1114
- [38] 孙友宝, 马晓玲, 李剑, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定飞灰中的多种金属元素[J]. *环境化学*, 2014, 33(4):701-703
- [39] Lariviere D, Taylor V F, Evans R D, et al. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(8):877-904
- [40] Qiao J X, Hou X L, Roosa P, et al. Rapid isolation of plutonium in environmental solid samples using sequential injection anion exchange chromatography followed by detection with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 685(2): 111-119
- [41] Norisuye K, Okamura Ki, Sohrin Y, et al. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio in the ocean by using HR-ICP-MS[J]. *Analytical Sciences*, 2001, 17:29-32