

文章编号 : 0253-9950(2003)04-0235-05

高放废液和泥浆中 F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的测定

丁戈龙¹, 覃 波¹, 刘秦芳¹, 梁俊福²

1. 兰州核燃料厂, 甘肃 兰州 732850;

2. 清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201

摘要: 使用 $Y_2 \times 8$ 阳离子交换树脂柱除去高放废液和泥浆样品中可能存在的阳离子, 采用硼酸-葡萄糖酸钠作淋洗液, 改变了出峰顺序, 降低了大量 NO_3^- 对测定的影响。本方法已成功应用于高放废液及泥浆中 F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等阴离子的测定。

关键词: 离子色谱法; 高放废液; 高放泥浆; 阴离子测定

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A

分析高放废液和泥浆中的阴离子特别是易沉淀的阴离子含量, 可为研究高放泥浆的成因及处理处置方法提供基础数据。

离子色谱法测量普通水溶性的阴离子是既准确又迅速的分析技术。文献[1, 2]报道了我国高放废液中 F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等离子的测定结果。但由于其谱峰出峰顺序为 PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , 大量 NO_3^- 的存在对测定干扰较大。本文拟采用硼酸-葡萄糖酸钠作淋洗液, 使出峰顺序变为 NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , 且 NO_3^- 与 PO_4^{3-} 保留时间相差很大, 降低大量 NO_3^- 的存在对测定的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子色谱仪, 美国 Waters 公司产品, 由 515 型泵、7725i 手动进样器、IC-Pak A HR 阴离子色谱柱($\phi 4.6 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$, 填料系带有季铵官能团的聚甲基丙烯酸酯树脂)、432 型电导检测器和 PC800 数据处理系统组成。样品过滤膜, 孔径为 $0.20 \mu\text{m}$, 美国 Waters 公司产品。

乙腈、 NaNO_3 , 分析纯, 西安化学试剂厂产

品; 正丁醇、 KBr , 优级纯, 西安化学试剂厂产品; 硼酸(H_3BO_3), NaF , NaCl 均为优级纯, 北京试剂厂产品; 十水四硼酸钠, 优级纯, 北京益利公司产品; 丙三醇, 分析纯, 天津化学试剂厂产品; NaNO_2 , KH_2PO_4 , 优级纯, 天津市化学一厂产品; Na_2SO_4 , 分析纯, 北京双桥化工厂产品; 阳离子交换树脂, $Y_2 \times 8$ 型, 核工业北京化工冶金研究院产品。实验中所用其它试剂均为分析纯, 实验用水为亚沸蒸馏水。

1.2 淋洗液的配制

在 1 L 容量瓶中加入 18 g 硼酸(H_3BO_3)、16 g 葡萄糖酸钠和 25 g 十水四硼酸钠, 再加入约 500 mL 水, 充分搅拌直到所有固体溶解, 然后加入 250 mL 丙三醇, 用水稀释至刻度, 充分搅拌, 此为硼酸-葡萄糖酸钠浓溶液。在 1 L 容量瓶中加入约 500 mL 水, 再加入 20 mL 硼酸-葡萄糖酸钠浓溶液、20 mL 正丁醇和 120 mL 乙腈, 每加一种试剂后即搅匀, 用水稀释至刻度, 充分摇匀、过滤。配制成的淋洗液的电导约为 $270 \mu\text{S}$ 。

1.3 标准溶液的配制

在配制溶液前将试剂在 80°C 下烘干过夜, 并放在干燥器中贮存。按表 1 所列组成配制。

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-08-06

基金项目: 国家“九五”科技攻关资助项目(96-A18-02-03)

作者简介: 丁戈龙(1974—), 男, 陕西长武人, 工程师, 分析化学专业。

表 1 标准储备溶液的配制
Table 1 Preparation of anion standard solution

化合物 (Compound)	阴离子 (Anion)	m/ mg
NaF	F ⁻	221.0
NaCl	Cl ⁻	164.9
NaNO ₂	NO ₂ ⁻	150.0
KBr	Br ⁻	148.9
NaNO ₃	NO ₃ ⁻	137.1
KH ₂ PO ₄	PO ₄ ³⁻	141.8
Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	147.9

将表 1 中各化合物分别用水溶解在 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度。每种溶液中含有的阴离子质量浓度均为 1 000 mg/L,以此作为标准储备溶液。

配 100 mL 含有 1.0 mg/L F⁻, 2.0 mg/L Cl⁻, 4.0 mg/L NO₂⁻, 4.0 mg/L Br⁻, 4.0 mg/L NO₃⁻, 6.0 mg/L PO₄³⁻ 和 4.0 mg/L SO₄²⁻ 的混合溶液作为标准溶液。

1.4 实验方法

1.4.1 预处理柱 采用刘开录等^[3]推荐的 Y₂ ×₈ 阳离子交换树脂柱 (φ5 mm ×100 mm) 除去样品中的金属离子。

(1) 预处理柱的准备

预处理柱填料为粒径 0.12 ~ 0.15 mm 的 Y₂ ×₈ 阳离子交换树脂。树脂在装柱前先用甲醇浸泡过夜,过滤后,用 5% 盐酸浸泡数小时,再用水洗至无氯。湿法装柱,在树脂床的上下两端塞入一小团聚四氟乙烯纤维丝,防止树脂漂浮和漏出,用水淋洗预处理柱,直至流出液中无氯离子为止。

(2) 预处理柱对阴离子的吸附

取配制好的标准溶液 1.0 mL 上柱,使其流过预处理柱,并用 5.0 mL 水淋洗,收集上述流出液,10 mL 定容后进行色谱分析,测定阴离子回收率。

1.4.2 试样分析

(1) 高放废液分析

准确移取 2.0 mL 高放废液样品于 50 mL 石英容量瓶中,用水稀释至刻度。取此溶液 0.5 mL,让其流过预处理柱,用 2 mL 水洗涤,收集流出液和洗涤液于 25 mL 容量瓶中,用硼酸-葡萄糖酸钠淋洗液稀释至刻度。用样品过滤膜对样品进行过滤,进样测定(流动相为硼酸-葡萄糖酸钠淋

洗液),摄取离子色谱图,按其峰面积进行定量分析。

(2) 高放泥浆分析

用 5 mL 王水将高放泥浆样品分几次转入 50 mL 的石英烧杯中,加入 1 mL HF 酸,微热,高放泥浆溶解后,蒸至近干,用 0.2 mol/L 的硝酸定容至 100 mL 石英容量瓶中,取此溶液 0.5 mL,让其流过预处理柱,用 2 mL 水洗涤,收集流出液和洗涤液于 25 mL 容量瓶中,用硼酸-葡萄糖酸钠淋洗液稀释至刻度。用样品过滤膜对样品进行过滤,进样测定(流动相为硼酸-葡萄糖酸钠淋洗液),摄取离子色谱图,按其峰面积进行定量分析。

2 结果和讨论

2.1 预处理柱对阴离子的吸附

预处理柱对阴离子的回收率列入表 2。由表 2 可见,各种阴离子的回收率均在 100% 左右,说明样品经预处理柱处理对阴离子的测定没有影响。

表 2 预处理柱对阴离子的回收率

Table 2 Recovery of anions after passing through pretreatment column

阴离子 (Anions)	$\rho_1 / (\text{g L}^{-1})$	$\rho_2 / (\text{g L}^{-1})$	R/ %
F ⁻	1.00	0.98 ± 0.02	98 ± 2
Cl ⁻	2.00	2.00 ± 0.11	100 ± 5
NO ₂ ⁻	4.00	3.80 ± 0.20	95 ± 5
Br ⁻	4.00	3.80 ± 0.20	95 ± 5
PO ₄ ³⁻	6.00	6.00 ± 0.30	100 ± 5
SO ₄ ²⁻	4.00	4.00 ± 0.04	100 ± 1

注 (Notes): ρ_1 为分离前的离子浓度 (Anionic concentration before separation), ρ_2 为分离后离子浓度 (Anionic concentration after separation), R 为平均回收率 (Average recovery), n = 6

由于高放废液和泥浆的放射性主要来自⁹⁰Si-⁹⁰Y, ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am 等阳离子的贡献,通过预处理柱对这些阳离子的吸附,大大降低了废液的放射性。离子交换前后样品的放射性浓度由 1.2×10^6 Bq/mL 降至 1.0×10^2 Bq/mL,降低了 4 个数量级。离子交换柱在去除上述放射性核素之外,还可以清除试样中的 Fe³⁺, Zr⁴⁺, Na⁺, Ni²⁺ 等金属离子,而对 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子不发生吸附,有效地减小了测定干扰、放射性对仪器的污染及操作人员所受的辐射剂量。

2.2 NO_3^- 浓度的影响

在高放试样中,含有大量的 NO_3^- 离子,为了检验 NO_3^- 浓度对离子色谱测定的影响,本文在不同浓度的硝酸溶液中配制阴离子混合标准溶液,以检验 NO_3^- 浓度对阴离子测定的影响。图1是标准离子色谱图,图2是大量 NO_3^- 存在下典型的离子色谱图。由图1,2可见,采用硼酸-葡萄糖酸钠作淋洗液时,出峰顺序改为 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} ,且 NO_3^- 与 PO_4^{3-} 保留时间相差约 2.3 min,即使在大量 NO_3^- 存在下,对 PO_4^{3-} 测定也影响不大。

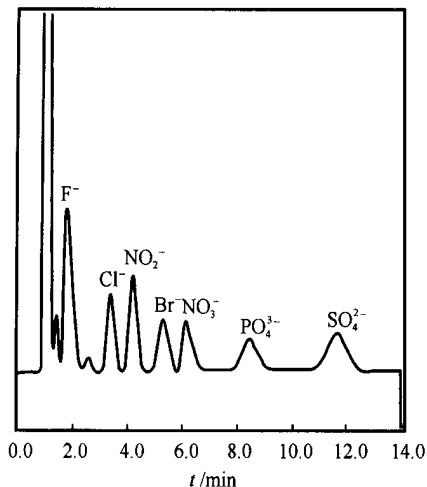


图1 标准离子色谱图

Fig. 1 Chromatogram of anions standard

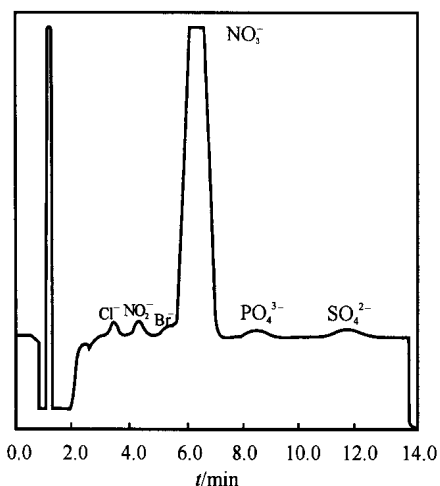


图2 大量 NO_3^- 存在下典型的离子色谱图

Fig. 2 Chromatogram of anions in the presents of a large amount of NO_3^- ion

在 NO_3^- 浓度为 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 7.0, 9.0 mmol/L 时,测定 NO_3^- 浓度对 F^- 、 Cl^- 、

NO_2^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的影响。结果表明,在 NO_3^- 浓度小于 2.0 mmol/L 时,所有阴离子都将得到满意的分离。在 NO_3^- 浓度不大于 10 mmol/L 时, Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 将得到满意的分离。

2.3 样品过滤膜对阴离子测定的影响

样品过滤膜可以滤掉样品中粒径大于 0.2 μm 的颗粒,因此在进样前用其过滤样品,以保护色谱柱,经实验验证,样品过滤膜对各种阴离子的回收率均在 100 % 左右,对阴离子的测定没有影响。

2.4 淋洗液流速对分离的影响

淋洗液的流速会影响两相间的平衡移动,对分离有一定影响。本文分别在流速为 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 mL/min 下试验流速对分离的影响,结果发现流速降低,峰显著变宽。但在所有流速下,均能达到完全分离。为缩短操作时间,选择流速为 1.0 mL/min。

2.5 工作曲线

依据 1.3 方法配制不同浓度的标准溶液,进样测定。以浓度对峰面积作图,并示于图3。由图3可知, F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 等阴离子的工作曲线均为直线关系。

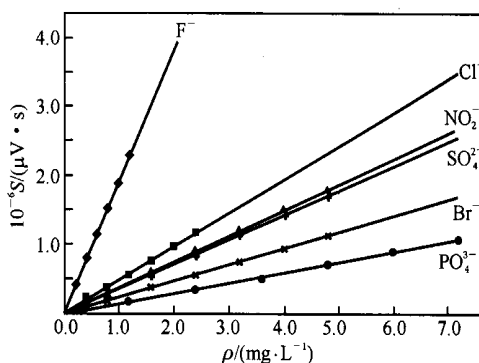


图3 工作曲线

Fig. 3 Working curves of anions standard

2.6 样品分析结果

高放废液和高放泥浆的阴离子色谱图分别示于图4和图5,样品分析结果列入表4。由表4可见,样品中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 离子的质量浓度实际上是方法的检出限。高放泥浆为取自距罐底 1 cm 处并经离心后的沉淀物。由于沉淀经王水和 HF 酸溶解,所以其 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 含量无法给出。

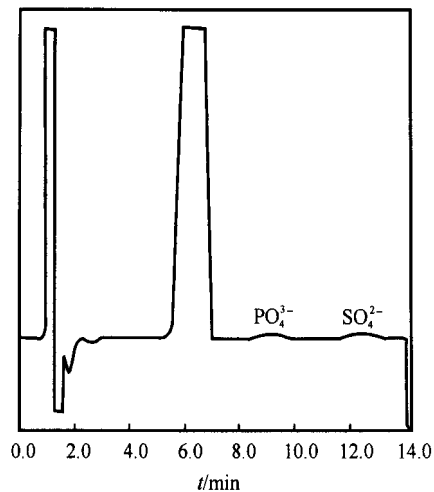


图 4 高放废液阴离子色谱图
Fig. 4 Anionic chromatogram of HLLW

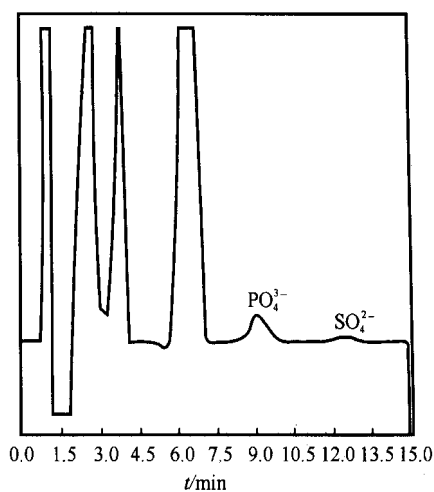


图 5 高放泥浆阴离子色谱图
Fig. 5 Anionic chromatogram of HLRS

表 4 样品分析结果

Table 4 Anionic concentration of HLLW and HLRS		
阴离子 (Anion)	$\rho_{\text{HLLW}} / (\text{g L}^{-1})$	$10^3 w_{\text{HLRS}}$
F ⁻	< 0.005	-
Cl ⁻	< 0.005	-
NO ₂ ⁻	< 0.009	-
Br ⁻	< 0.02	< 0.1
PO ₄ ³⁻	5.1	191
SO ₄ ²⁻	3.6	13.5

2.7 重加回收率

把已知量的 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 加入到试样中,按其样品分析步骤进行测定,分析结果列入表 5。

由表 5 可见,本方法可对 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子定量回收。

表 5 离子色谱测定阴离子重加回收实验结果

Table 5 Recovery of anions added to hot sample solution												
样品 (Samples)	F ⁻		Cl ⁻		NO ₂ ⁻		Br ⁻		PO ₄ ³⁻		SO ₄ ²⁻	
	HLL W	HL RS	HLL W	HL RS	HLL W	HL RS	HLL W	HL RS	HLL W	HL RS	HLL W	HL RS
<i>m</i> ₁ / μg	50.0	-	50.0	-	50.0	-	50.0	50.0	100.0	100.0	100.0	100.0
<i>m</i> ₂ / μg	49.0	-	51.0	-	52.0	-	48.5	51.0	99.0	102.0	102.0	100.0
<i>R</i> / %	98	-	102	-	104	-	97	102	99	102	102	100
$\overline{R}$ / %	98		102		102		100 ±3		100 ±2		101 ±1	

注(Notes): m_1 为加入量(Add weight), m_2 为回收量(Recovery weight), R 为回收率(Recovery), $\bar{R}$ 为平均回收率(Average recovery)

3 结 论

- (1) 采用硼酸-葡萄糖酸钠作淋洗液,出峰顺序改为 NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, 且 NO₃⁻ 与 PO₄³⁻ 保留时间相差很大,在大量 NO₃⁻ 存在下,对测定影响不大。
- (2) 采用 Y₂x8 阳离子交换树脂柱作为预处理柱,可除去样品中的金属离子,并使样品分离前后的比放降低了 4 个数量级,有效地减小了测定

- 干扰、放射性对仪器的污染及操作人员所受的辐射剂量。
- (3) 本法适于高放废液及泥浆中阴离子的分析。

参考文献:

[1] 陈连仲,马桂兰. 离子色谱法(IC)测定高放废液中若干阴离子浓度[J]. 原子能科学技术,1992,26(5): 52~55.

- [2] 郭魁生,吴佩丽. 离子色谱法测定高放废液中的硫酸根[J]. 原子能科学技术,1992,26(5):48~51. 水中和铀矿浸出液中的阴离子时的应用[J]. 铀矿冶,1983,2(1):38~46.
- [3] 刘开录,王秀凤,贺宝华,等. 离子色谱装置在测定

DETERMINATION OF F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} AND SO_4^{2-} IONS IN HIGH LEVEL LIQUID WASTE AND SLUDGE

DING Ge-long¹ , QIN Bo¹ , LIU Qir-fang¹ , LIANG Jun-fu²

1. Lanzhou Nuclear Fuel Complex, Lanzhou 732850, China;

2. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

Abstract: The determination of anions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} in high-level liquid waste (HLLW) and high-level radioactive sludge (HLRS) by ion chromatography (IC) is studied in detail. Potentially interfering cations are removed by pretreatment with a cation exchange resin column. A 10^4 times decrease in radioactivity is achieved by this step. Borate-gluconic acid solution is used as an eluent for IC to alter the peak sequence, and thus suppress the influence of NO_3^- ion. The method has been successfully used for determination of various anions HLLW and HLRS.

Key words: ion chromatography; HLRS; HLLW; anion

专利介绍

以碳纳米管辅助双液相沉淀 制备氧化锆纳米球堆积坯体的方法

公开日:2003.06.25 分类号:C01G25/03 公开号:1425614

申请号:03100569.1 申请日:2003.01.20 申请人:清华大学

文摘:本发明公开了属于催化剂制备范围的一种以碳纳米管辅助双液相沉淀制备氧化锆纳米球堆积坯体的方法。该工艺是以双液相沉淀法中先在含有 AOT 的不溶于水的相同体积有机溶液加入碳纳米管,经过超声分散、沉淀得到双液相反胶团包裹的氧化锆纳米颗粒,防止了氧化纳米粒子的团聚,得到大比表面积的氧化锆纳米球堆积坯体。得到的粉体能形成单分散的氧化锆纳米颗粒,原材料利用率高,工艺简单,工艺条件不苛刻。与微乳法制备的粉体类似,从几纳米到几十纳米的单分散粒径均可实现。该方法可应用于催化学工业,信息功能陶瓷,结构陶瓷等领域。