

原子吸收光谱法测定模拟高放废物玻璃 固化体浸出液中的元素锂、钠、铁和铯

李楷君 龙会遵 姜耀中

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

报道了原子吸收光谱法测定模拟高放废液玻璃固化体浸出液中的钠、锂、铁和铯元素的方法, 确定了各元素分析的最佳操作参数, 研究了各干扰元素对待分析元素的影响, 测定了各待分析元素的回收率(93%—125%)。

关键词 原子吸收光谱法 高放废液玻璃固化体 浸出液 钠 锂 铯 铁

长期处置高放废物最有前途的方法之一是将废物包容在玻璃或其它极难熔的材料之中。为此必须对玻璃固化体的性能进行测试和评价, 以便选取能满足所要求性能的固化体^[1]。废物玻璃固化体(简称固化体)与水作用时, 放射性核素通过在静止水中的扩散或在流动水中的传递从固化体中浸出, 因而抗水性是评价固化体在事故情况下和长期贮存条件下安全可靠性的主要指标。为此应研究最适宜的基础玻璃配方, 使放射性核素从固化体中浸出的量在高温和长期贮存条件下非常小。由于浸出液具有基体成分复杂、组分可变、浓度很低和量少等性质, 因此在测定浸出液时, 采用的分析技术必须满足高灵敏度、好的选择性、可接受的准确度和精确度、最少样品量和最少的样品预处理等要求^[2]。

本工作用日立 180/80 型偏光塞曼原子吸收光谱仪分析了固化体浸出液中锂、钠、钾、铯和铁等元素的浓度, 做了火焰法和石墨炉法操作参数及石墨炉法和热参数选择试验, 探讨了影响吸光度的各种因素, 确定了蒸馏水体系中测定浸出液中上述各元素的最佳实验条件及方法, 测定了锂、钠、铁和铯元素的回收率及实际模拟高放废液玻璃固化体浸出液中这 4 种元素的浓度。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

日立 180/80 型偏光塞曼原子吸收光谱仪。试剂均为光谱纯, 酸为 mos 纯, 水为石英亚沸蒸馏水。

1.2 贮备液及标准溶液

贮备液浓度为 1mg/ml, 以适当的酸度保存在聚乙烯瓶中。分析用标准溶液一般为新鲜配

收稿日期: 1991-10-31 收到修改稿日期: 1992-06-08

制,按试验需要将贮备液用 0.1%—0.5%硝酸水溶液稀释。各元素贮备液和标准溶液的浓度均列入表 1。

表 1 贮备液和标准溶液

方法	元素名称	贮 备 液		标准溶液/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$			HNO_3 稀释剂/%
		浓度/ $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$	$\text{cHNO}_3/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	
火焰法	Li	1000	0.01	0.5	2.0	4.0	0.5
	Na	1000	0.02	0.2	0.4	1.0	0.05
	Fe	1000	0.1	0.4	2.0	4.0	0.5
	Sr	1000	1.0	0.4	2.0	4.0	0.5
石墨炉法	Sr	1000	1.0	0.01	0.02	0.05	0.5

1.3 原子化方法的选定

根据待测元素在浸出液中的浓度选择原子化方法。Li、Na、Fe 等为 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 级,选用火焰原子化法;Sr 为 $10^{-3}\mu\text{g}/\text{ml}$ 级,选用石墨炉法。

1.4 最佳操作参数的选择

仪器的操作参数直接影响测定的灵敏度、精密度及干扰程度。本实验对火焰法作了灯电流、燃烧器高度、助燃气体与燃料气体的流量比、狭缝宽度和吸收波长等操作参数的变化对吸光度的影响;对石墨炉法做了灯电流和狭缝宽度条件实验,结果表明,该法采用较大的电流强度比较有利,可以得到较高的信噪比^[3]。在尽可能提高测定的灵敏度同时又保证测定的稳定性原则下^[4],选择了本工作的最佳操作参数,列入表 2。

表 2 最佳操作参数

方 法	元素名称	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	燃烧器高度/mm	乙炔压力/Pa	空气压力/Pa
火焰法	Li	670.8	0.4	10.0	7.5	0.196	1.57
	Na	589.0	0.4	10.0	7.5	0.245	1.57
	Fe	248.4	0.2	12.5	7.5	0.294	1.57
	Sr	460.7	1.3	10.0	7.5	0.245	1.57
石墨炉法	Sr	460.7	1.3	10.0			

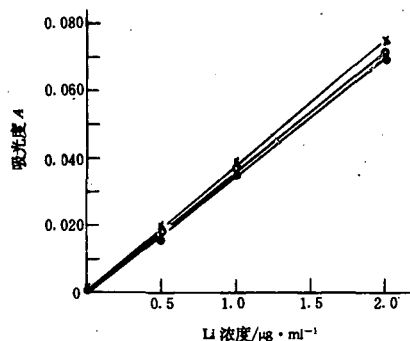


图 1 酸度对 Li 吸收灵敏度的影响

●——去离子水；×——0.1% HNO₃；○——0.5% HNO₃。

2 结果和讨论

2.1 火焰法

2.1.1 酸度的影响 贮备液和标准溶液都应保持一定的酸度,以防止元素形成氢氧化物沉淀和在容器壁上吸附^[2,4]。因此在制备标准溶液时,应以 1/10—1/100 mol · l⁻¹ 的酸(或碱)来稀释,以保持化学稳定性。图 1 给出溶液酸度对吸收灵敏度的影响。从图 1 可见,酸度对 Li 吸收灵敏度的影响不大。

2.1.2 化学干扰 化学干扰是原子

吸收分析中经常遇到的和影响最大的干扰。其产生原因是待测元素不能从它的化合物中全部解离出来^[4-6]。实验时在 4 种待测元素 Li、Na、Fe 和 Sr 的标准溶液中分别加入干扰元素 K、Na、Li、Fe、Sr 和 Al,测定每一个干扰元素对待测元素吸光度的影响。

(1)对 Li 的影响 表 3 给出干扰元素对 Li 吸光度的影响。由表 3 可见,加入钾盐,随其浓度增加,Li 的吸光度稍有增加并趋于稳定。碱金属 K 作为电离剂,它优先于 Li 被电离,故可抑制元素 Li 的电离干扰。Li 的吸光度随 Na 和 Fe 的浓度增加而减少。Sr 和 Al 的浓度增加,Li 的吸光度增加,在某一浓度时出现最大值,然后随 Sr 和 Al 的浓度增加,Li 的吸光度降低。

表 3 干扰元素对 Li 吸光度的影响

Sr 浓度/μg · ml ⁻¹	0	2.0	20	100	500	1000
Li 吸光度	0.071	0.071	0.071	0.080	0.076	0.063
K 浓度/μg · ml ⁻¹	0	2.0	20	100	500	1000
Li 吸光度	0.071	0.079	0.075	0.074	0.074	0.075
Al 浓度/μg · ml ⁻¹	0	0.1	1.0	10	100	1000
Li 吸光度	0.076	0.074	0.071	0.082	0.070	0.065
Na 浓度/μg · ml ⁻¹	0	50	500	1000	5000	
Li 吸光度	0.076	0.077	0.075	0.069	0.067	
Fe 浓度/μg · ml ⁻¹	0	50	500	1000	5000	
Li 吸光度	0.076	0.068	0.066	0.064	0.046	

注:锂浓度为 2.0 μg/ml,用 0.1% HNO₃ 水溶液配制。

(2)对 Na 的影响 在空气-乙炔火焰中 Na 产生电离,可以加入易电离的钾盐和锂盐来抑制这种影响,如表 4 所示。表 4 也显示 Sr、Al 和 Fe 对 Na 吸光度的影响,当它们的浓度较高时,对 Na 吸光度有增感作用。

表4 干扰元素对Na吸光度的影响

K 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	1.0	10	50	500	2000	5000
Na 吸光度	0.067	0.068	0.080	0.087	0.077	0.102	0.102
Li 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	1.0	10	50	500	2000	5000
Na 吸光度	0.072	0.069	0.072	0.084	0.087	0.090	0.091
Sr 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	20	200	1000	5000		
Na 吸光度	0.067	0.059	0.061	0.077	0.092		
Al 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	20	200	1000	5000		
Na 吸光度	0.067	0.067	0.067	0.070	0.095		
Fe 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	20	200	1000	5000		
Na 吸光度	0.067	0.067	0.078	0.093	0.078		

注:钠浓度为 $0.4\mu\text{g}/\text{ml}$,用 $0.1\%\text{HNO}_3$ 水溶液配制。

(3)对Fe的影响 干扰元素对Fe吸光度的影响列入表5。表5表明,加入Li、Na、K和Sr时,Fe的吸光度增加,当它们的浓度达到某一值时,Fe的吸光度趋于恒定。铝盐的加入明显提高Fe的吸光度,随Al浓度增加,Fe吸光度急剧增加。

表5 干扰元素对Fe吸光度的影响

Li 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	0.05	0.5	1.0	10	50	500	2000
Fe 吸光度	0.080	0.082	0.092	0.095	0.094	0.098	0.098	0.099
K 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	1.0	2.0	20	100	500	1000	
Fe 吸光度	0.078	0.089	0.089	0.087	0.098	0.098	0.098	
Na 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	1.0	2.0	20	100	500	1000	
Fe 吸光度	0.080	0.085	0.085	0.094	0.099	0.098	0.097	
Sr 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	50	500	1000	5000			
Fe 吸光度	0.080	0.097	0.090	0.096	0.100			
Al 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	0.5	1.0	50	500	2000		
Fe 吸光度	0.077	0.095	0.098	0.108	0.231	0.548		

注:Fe浓度为 $2.0\mu\text{g}/\text{ml}$,用 $0.5\%\text{HNO}_3$ 水溶液配制。

(4)对Sr的影响 在空气-乙炔火焰中Sr产生电离,加入碱金属盐,如Na和Li等可抑制Sr的电离,但当Li的浓度高于 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 后,它阻碍Sr化合物的离解,导致Sr吸光度下降。表6给出这一影响规律。Al和Fe抑制Sr的吸收,Al的影响尤其显著,这是由于Al和Sr化合形成难离解的化合物。

表 6 干扰元素对 Sr 吸光度的影响

Al 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	5.0	10	50	200
Sr 吸光度	0.067	0.068	0.065	0.060	0.049	0.032	0.003	0.002	0.001	0.000
Fe 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	5.0	20	100	500	1000	2500	5000		
Sr 吸光度	0.067	0.068	0.072	0.066	0.068	0.056	0.046	0.032		
Na 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	10	50	200	1000	5000				
Sr 吸光度	0.072	0.072	0.075	0.077	0.076	0.086				
Li 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	1.0	20	100	500	1000	5000			
Sr 吸光度	0.072	0.070	0.073	0.080	0.087	0.064	0.022			

注: Sr 浓度为 $2.0 \mu\text{g}/\text{ml}$, 用 $0.5\% \text{HNO}_3$ 水溶液配制。

2.2 石墨炉法

2.2.1 加热参数的选择 作了干燥、灰化、原子化各阶段的时间和温度变化对 Sr 吸光度的影响试验。干燥和灰化时间(以 s 计)正比于进样体积, 一般为进样体积(以 μl 计)数的 1.5—2.0 倍^[8]。其温度的选择应以保证吸光灵敏度和测量重现性好为原则。原子化阶段采用能给出最大吸光度的最低原子化温度; 原子化时间必须使吸收信号在此阶段内能回到基线^[9]。本实验选择的 Sr 加热参数列入表 7。

表 7 石墨炉原子化法 Sr 加热参数

加热阶段	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	终止温度/ $^{\circ}\text{C}$	时 间/s
干 燥	80	120	30
灰 化	700	700	30
原子化	2800	2800	10
清除	2900	2900	3.0

注: 波长 460.7nm , 狭缝宽度 1.3nm , 灯电流 10mA , 进样量 $20 \mu\text{l}$ 。

2.2.2 基体效应 基体效应主要指基体成分对被测量微量元素的“抑制”和“增感”作用^[9]。石墨炉原子化法基体效应的影响是很大的, 且某些干扰元素的影响与火焰法有较大的差异。因石墨炉法大多用于测定 10^{-9}g 的超微量元素, 其可能的干扰和沾污程度更为严重。此外, 许多元素能与石墨管中的碳生成碳化物, 它们的稳定性决定了它们对待测元素的干扰程度。表 8 给出基体元素对 Sr 吸光度的影响。

表 8 石墨炉法干扰元素对 Sr 吸光度的影响

Al 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	5.0	10	50
Sr 吸光度	0.207	0.242	0.233	0.231	0.237	0.228	0.243	0.231	0.241
Li 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	0.1	5	20	100	500	1000	2000	5000
Sr 吸光度	0.195	0.208	0.225	0.222	0.226	0.192	0.158	0.074	0.040
Na 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	2.0	50	200	500	1000	2500	5000	
Sr 吸光度	0.194	0.195	0.223	0.226	0.246	0.244	0.198	0.083	
Fe 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0	5	20	500	2000	2500			
Sr 吸光度	0.115	0.105	0.115	0.075	0.021	0.020			

注: 锶浓度为 $0.02 \mu\text{g}/\text{ml}$, 用 $0.5\% \text{HNO}_3$ 水溶液配制。

Li 和 Na 对 Sr 吸光度的影响与火焰法类同,但当它们的含量过大时,原子化阶段产生大量烟雾,使 Sr 吸光度明显下降。Fe 的浓度较低时,对 Sr 吸光度无明显影响,当 Fe 的浓度高于 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, Sr 吸光度迅速下降。

在两种测量方法中, Al 对 Sr 的影响呈现出很大的差异。在火焰法中,微量(0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) Al 就明显降低 Sr 吸光度;而在石墨炉法中, Al 的加入对 Sr 吸光度起增感和稳定作用。这是由于 Al 与石墨管中的碳形成碳化物,稳定的铝碳化合物在 Sr 的测定中起着基体改进剂的作用。

2.3 讨论

为考查分析方法的准确度和各干扰元素同时存在时对待测元素的影响,做了各元素的回收率,并且用标准加入法进行对比,还分析了模拟高放废物玻璃固化体浸出液。实验结果列入表 9 和表 10 中。

表 9 各种基体同时存在下待测元素回收率

待测元素	测量方法	加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收率/%
Li	石墨炉(标准曲线)	3.0	3.0	100
	火焰法(标准曲线)	3.0	3.0	100
	火焰法(标准加入)	3.0	3.0	100
Na	火焰法(标准曲线)	30	28	93.3
Fe	火焰法(标准曲线)	2.0	2.5	125
	火焰法(标准加入)	2.0	2.0	100
Sr	石墨炉(标准曲线)	0.5	0.49	98

注:共存元素——Li(3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Na(30 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Fe(2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Sr(0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Al(1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

表 10 模拟高放废物玻璃固化体浸出液分析结果(单位为 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

待测元素	测量方法 (标准曲线法)	90Nd 3-1-2	90Nd 3-1-3	90Nd 4-1-4	90Nd 4-1-2	90Nd 4-1-3	最大标准 偏差
Li	石墨炉	3.4	3.6	4.8	5.2	5.7	0.64
	火焰法	3.4	3.6		5.0	5.5	0.43
Na	火焰法	32	32	44	46	48	0.48
Fe	火焰法	1.2					0.16
Sr	石墨炉	0.020	0.020	0.026	0.023	0.022	0.0038

(1) 石墨炉法和火焰法分析 Li, 其回收率均为 100%, 可以确信两种方法对元素 Li 的分析准确度很高。两种方法分析固化体浸出液中元素 Li, 其结果相对标准偏差小于 5%, 因该浸出液中干扰元素 Na、Fe、Sr 和 Al 的浓度均低于对 Li 产生干扰的浓度范围。

(2) 石墨炉法分析 Sr, 其回收率为 98%, 对固化体浸出液中 Sr 的分析, 其结果最大标准偏差为 0.0038。火焰法不能检测出两种溶液中的 Sr。因为火焰法分析灵敏度低, 固化体浸出液中 Sr 的浓度在检出限值以下; 在回收率实验时, 虽然溶液 Sr 的浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 在火焰法检出限以内, 但由于溶液中 Al 的浓度为 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Al 的抑制作用严重干扰 Sr 的吸收。

(3) 火焰法分析 Na, 其回收率为 93.3%, 这是由于 Sr 的干扰引起的。该溶液中 Sr 浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 低浓度 Sr 抑制 Na 吸收。

(4) 测量 Fe 的回收率结果表明, 标准加入法可消除干扰元素的影响, 它的测量值等于实际加入值; 而标准曲线法, 其测量值高于实际加入值, 这是由于该溶液中 Li、Na、Sr 和 Al 对 Fe 吸

光度增感作用的结果。

3 结 论

(1)不同干扰元素对同一待测元素影响不同;同一干扰元素对不同的待测元素影响不同;同一干扰元素,由于其浓度不同,对同一待测元素影响亦不同。

(2)以标准加入法代替标准曲线法可以消除干扰元素的影响。

(3)高温难熔元素 Al、B 和 Si 的分析以及它们作为干扰元素对其它待测元素的影响,有待研究。

张恩琇等同志参加了部分实验工作,谨表谢忱。

参 考 文 献

- 1 A State of the Art Review of Materials Properties of Nuclear Waste Forms. PNL-3802 UC-70 Apr. 1981.
- 2 Rossi G. Analysis of Radioactive Waste Solutions by Atomic Absorption Spectrometry With Electrothermal Atomization. Atomic Spectroscopy, 1983, 4(4).
- 3 马怡载,何华焜,杨啸涛. 石墨炉原子吸收分光光度法. 第 1 版. 北京:原子能出版社,1989.
- 4 威尔茨 B. 原子吸收光谱法. 李家熙,陈耀惠,郭铁铮,等译. 第 1 版. 北京:地质出版社,1989.
- 5 杨啸涛,何华焜,彭润中,等. 原子吸收分析中的背景吸收及其校正. 第 1 版. 北京:北京大学出版社,1989.
- 6 保田和雄,广顺吉助之. 高灵敏度原子吸收光谱和发射光谱分析. 何华焜等译. 北京:原子能出版社,1982.
- 7 李超隆. 原子吸收分析理论基础. 第 1 版. 北京:高等教育出版社,1988.
- 8 日立制作所那河工厂. 石墨炉原子吸收光谱分析技术手册. 李镒生等译.
- 9 李梅主编. 原子吸收分析中的基体改进技术. 李梅,彭润中,杨啸涛,等译. 第 1 版. 北京:北京大学出版社,1989.

THE DETERMINATION OF ELEMENTS Li, Na, Fe AND Sr IN THE LEACHING SOLUTION FOR VITRIFIED WASTE FORM BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

LI KAIJUN LONG HUIZUN JIANG YAOZHONG

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

ABSTRACT

The determination methods of elements Li, Na, Fe and Sr in leaching solution for simulated vitrified HLW form by atomic absorption spectrophotometry are reported. The optimized operating parameters of individual elements are determined. The effects of interfering elements on object element are studied. The recovery rate of object elements is measured to be 93%—125%.

Key words Atomic absorption spectrophotometry Vitrified HLW form Leaching solution Sodium Lithium Strontium Iron