

催化极谱法测定 反应堆回路清洗液中微量钴、镍

李开华 王学振 李集福

(中国科学院原子能研究所)

本工作采用 $0.5M NH_4OH + 0.7M NH_4ClO_4 + 0.01M$ 酒石酸钠 + 0.04% 丁二酮肟乙醇溶液为底液, 直接测定重水堆内壳活性区沉积物、反应堆主冷却回路中各种清洗液中的微量钴、镍。测定浓度范围: 钴 5—250ppb; 镍: 7—380ppb。反应堆内壳沉积物、裂变产物、 3H 、清洗液各体系及杂质元素 (Si, Al, Ti, Mg, Cu, B 等) 不影响测定。方法精密度为 $\pm 7\%$ 。经十一种体系的不同放射性强度的样品分析, 证明本方法具有灵敏、简便、快速、经济、易防护等优点。

一、引言

本文是解决重水反应堆运行二十年后, 进行大修改建时提出的各种样品和清洗液中微量钴、镍的测定方法。

反应堆主冷却回路清洗液中铁、钴、镍、铬含量的测定是极为重要的, 它不仅能指出各种不同组成的去污剂的效能, 更重要的是提供了金属阳离子流失量的数据, 依次算出被去污的不锈钢表面单位面积上的腐蚀量、腐蚀深度, 从而判断大修改建后反应堆继续运行时, 使用这些管道是否安全。测定堆内沉积物中钴, 求得钴-60 的比度, 可以了解堆内壳中放射性分布情况。

由于重水反应堆运行年数已久, 而且发生过元件破损事故^[1], 采用的清洗液体系不同于斯拉夫 RA 堆^[2] 和东德的 WWR-S 堆^[3], RA 堆采用磷酸加三氧化铬溶液去污; WWR-S 堆采用草酸溶液循环去污。而重水反应堆采用了四种不同的清洗液浸泡去污, 最后产生样品 (清洗液) 共十一种体系。(I) 7% 磷酸; (II) 3% 硝酸 + 0.7% 高锰酸钾; (III) 10% 柠檬酸氢二铵 + 6% 草酸; (IV) 3% CrO_3 + 7% 磷酸; (V) I + III + 漂洗液* (体积比 = 1:1:2); (VI) III + IV + 漂洗液(1:1:2); (VII) 堆内壳沉积物的 3N 硝酸溶解液; (VIII) 6.5% 草酸 + 12.5% 柠檬酸; (IX) 重水; (X) 磷酸去污后的漂洗液; (XI) II + III + IV (4:1:1)。清洗体系复杂、放射性强, 一循环清洗液 3 毫升样品的剂量率达 25 微伦/秒, 含有 ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{137}Cs , 3H 等放射性核素。所以测定方法要求快速、简便。而极谱法较原子吸收法、光谱法易于防护, 较分光光度法灵敏, 显示了它的优越性。

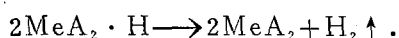
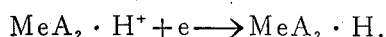
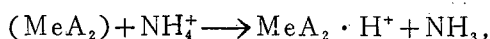
1980年4月2日收到。

* 漂洗液是浸泡去污后用水漂洗所得的溶液。

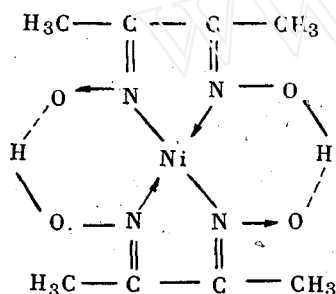
由于要求测定低于 10^{-7} 克/毫升的钴、镍，所以选定催化极谱法。虽然钴、镍在盐酸、硝酸、硫酸溶液中的硫氰酸盐有很好的催化波^[4]，但其灵敏度比丁二酮肟催化波低，所以本工作采用后者。

E. H. Виноградова^[5]研究了在氨性介质中于静止汞极上钴、镍丁二酮肟的极谱催化波，得到了平滑的、近于对称的催化尖峰，测定浓度范围是 $4 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7} M$ ，并用于天然水中微量钴、镍的测定。后藤^[6]用阴极射线示波极谱仪测定了镍中微量钴、钴中微量镍，其下限是0.03微克/毫升。张进才^[7]、俞德先^[8]先后分别建立了催化极谱测定钴、镍的方法。在放射性溶液中，催化极谱测定钴、镍尚未见有报道。

钴、镍与丁二酮肟催化反应的机理可用下式表示^[4]：



其中 Me 为金属离子，A 代表丁二酮肟。镍的丁二酮肟螯合物结构式如下：



可以设想是两个丁二酮肟的—N—OH基上的H被催化还原，形成氢的催化波。

在采用了武内次夫^[9]所建立的方法后（其底液组成是0.42M 高氯酸铵+1.25M 氢氧化铵+0.01M 酒石酸），曾解决了铬、铁、钴、镍四个元素的联合测定。但由于该方法钴、镍测定下限是500ppb，不能满足本工作实际样品分析的要求。我们根据上述的丁二酮肟与镍、钴螯合的性能，在氨性底液中加入丁二酮肟，实验证明得到了氢放电催化波，波形呈平滑的尖峰，使测量下限由500ppb降到5ppb，在此浓度时，精密密度为 $\pm 7\%$ 。

由于被测定的体系复杂，我们采用工作曲线法，以消除基体对测量的影响，得到了满意的结果。在有大量铬存在时，可以加入过氯酸钡，使铬形成 $BaCrO_4$ 而沉淀。这样，消除了Cr(VI)对测定钴的影响，得到了较好的结果。

二、实验部分

1. 仪器 A1660 差示示波极谱仪，电压扫描速度为每秒0.25伏。

电解池：采用图1所示的电解池，其特点是所产生的强放射性汞废液少，易于防护。

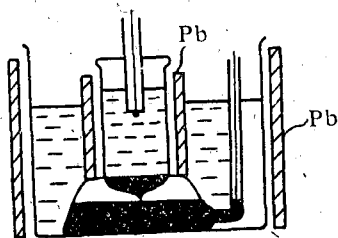


图1 分析放射性溶液电解池

2. 试剂 标准钴溶液：称光谱纯 Co_3O_4 272.2毫克，溶解在盐酸加硝酸的溶液中，并加少量 $HClO_4$ ，蒸干，加 $HClO_4$ 溶解，用水稀释到100毫升， $HClO_4$ 浓度为0.1M左右，钴的浓度为2.00毫克/毫升。吸取此标准溶液，配制成实验所需浓度的钴溶液。

标准镍溶液：称光谱纯金属镍147.1毫克，溶解在盐酸加硝酸的溶液中，蒸干，加少许高氯酸溶解，用水稀释到100毫升，镍的浓度为1.47毫克/毫升。吸取此溶液，配

成实验所需浓度的镍溶液。

0.1M 酒石酸钠溶液; 5M HClO₄ 溶液, 用标准 NaOH 标定; 5M NH₄OH 溶液, 用标准盐酸标定。

1% 丁二酮肟溶液: 称取分析纯 100 毫克丁二酮肟, 溶解于 10 毫升酒精溶液中。

高纯氮气, 99.999% 纯氮; 蒸馏水均为二次石英重蒸水。

3. 操作步骤 在若干个 5 毫升容量瓶中, 首先加入 0.5 毫升 0.1M 酒石酸钠溶液, 再分别加入标准溶液 (Co²⁺ 2.50 微克/毫升, Cr(II) 2.50 微克/毫升, Ni²⁺ 3.68 微克/毫升, Fe³⁺ 2.23 微克/毫升) 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.50 毫升 (作样品分析时, 加入样品溶液), 然后加入 0.7 毫升 5.0M HClO₄, 1.2 毫升 5.0M NH₄OH 和 5 滴 1% 丁二酮肟溶液, 用水稀释到刻度, 摇匀, 转移部分溶液于盛有阳极汞的电解池中, 在水封的情况下, 通氮气 3—5 分钟, 在起始电位 -0.8 伏处, 记录钴、镍的示波极谱图。

三、实验结果

氨性底液中的钴、镍极谱波 在体积为 5 毫升的 0.7M NH₄ClO₄ + 0.5M NH₄OH + 0.01M 酒石酸钠溶液中, 钴浓度为 50ppb, 镍浓度为 73ppb 时, 示波极谱仪上观察不到钴、镍的还原电流。当加入 3—5 滴 1% 丁二酮肟酒精溶液时, 电流突增, 呈尖峰状。图 2 是在该介质中, 有丁二酮肟和没有丁二酮肟时钴、镍的示波极谱图, 镍的峰电位 $E_p = -0.93$ 伏, 钴的峰电位 $E_p = -1.10$ 伏 (相对静汞)。图 3 是导数峰, 镍的检出下限由 730ppb 下降到 7.3ppb; 钴由 500ppb 下降到 5.0ppb, 其峰电流随 NH₄ClO₄ 和 NH₄OH 浓度而改变。

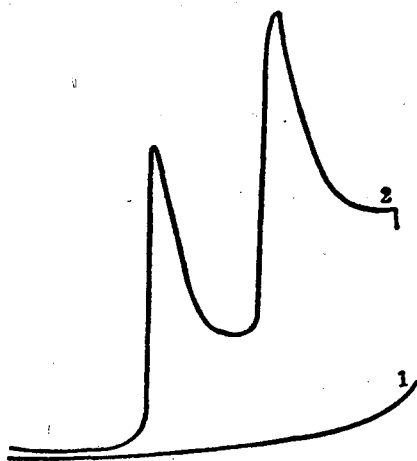


图 2 镍、钴的示波极谱图

底液: 0.7M NH₄ClO₄ + 0.5M NH₄OH + 0.01M 酒石酸钠;

1—Ni 73ppb, Co 50ppb, 无丁二酮肟;

2—Ni 73ppb, Co 50ppb, 有 0.04% 丁二酮肟。

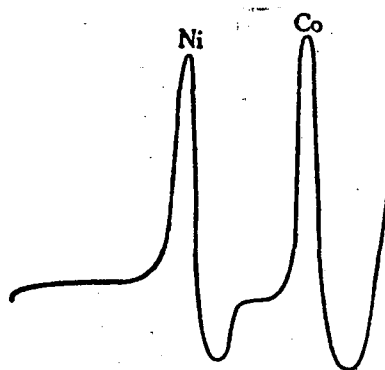


图 3 镍、钴的导数极谱图

底液: 0.7M NH₄ClO₄ + 0.5M NH₄OH +

0.01M 酒石酸钠 + 0.04% 丁二酮肟; Ni 73ppb, Co 50ppb。

1. NH₄ClO₄ 浓度对峰电流的影响 在钴的浓度为 50ppb, 镍的浓度为 73ppb, NH₄OH 浓度为 0.8M 时, NH₄ClO₄ 浓度与镍钴峰电流的关系如图 4 所示。

在 $0.1M NH_4ClO_4$ 中, 镍的还原还好, 但钴的波形不好, 峰高很低 (见图 5)。在 $0.3M NH_4ClO_4$ 中, 镍钴的波形就很好, 峰电流也增高, 随 NH_4ClO_4 浓度的增加, 波高稳定。由此结果, 选定 NH_4ClO_4 浓度为 $0.7M$ 。

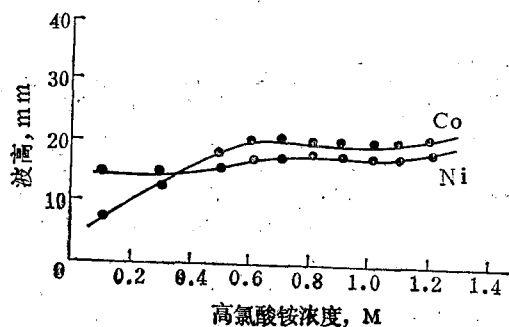


图 4 高氯酸铵浓度与镍、钴峰电流关系
底液: $0.8M$ 氢氧化铵+ 0.04% 丁二酮肟; 镍 $73ppb$, 钴 $50ppb$; 波高 $\times 4 \times 1 \times 10$ 。

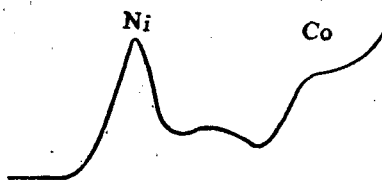


图 5 底液中有 $0.1M NH_4ClO_4$ 时的波形
灵敏度 $4 \times 1 \times 10$ 。

2. 氢氧化铵浓度对镍钴峰电流的影响 在钴的浓度为 $50ppb$, 镍的浓度为 $73ppb$, 高氯酸铵浓度为 $0.7M$ 时, 氢氧化铵浓度与镍、钴峰电流的关系如图 6 所示。

在氢氧化铵浓度为 $0.2M$ 时, 镍峰很高, 但波形不好, 钴峰很高, 但不尖突, 见图 7。在 $0.2M$ 以后, 镍钴的波形都很好。随着氢氧化铵浓度增高, 峰电流慢慢降低, 见图 6。所以选定氢氧化铵浓度为 $0.5M$ 。

3. 标准曲线 在上述选定的实验条件下, 即在 $0.7M NH_4ClO_4 + 0.5M NH_4OH + 0.01M$ 酒石酸+ 0.04% 丁二酮肟中, 按所述操作步骤, 作标准曲线, 其峰电流和浓度的关系见图 8。

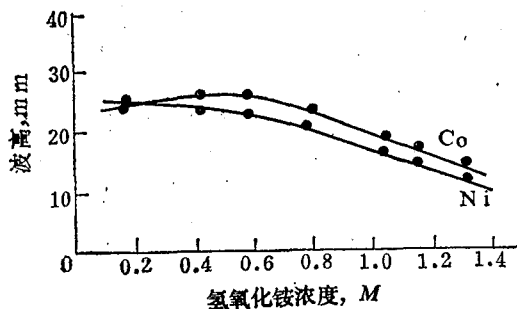


图 6 氢氧化铵浓度与镍、钴峰电流关系
底液: $0.7M$ 高氯酸铵+ 0.04% 丁二酮肟; 镍 $73ppb$, 钴 $50ppb$; 波高 $\times 4 \times 1 \times 10$ 。

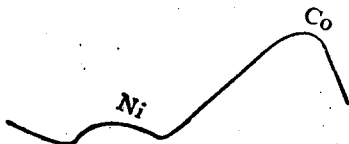


图 7 底液中有 $0.2M NH_4OH$ 时的波形
灵敏度 $1 \times 10^2 \times 10$ 。

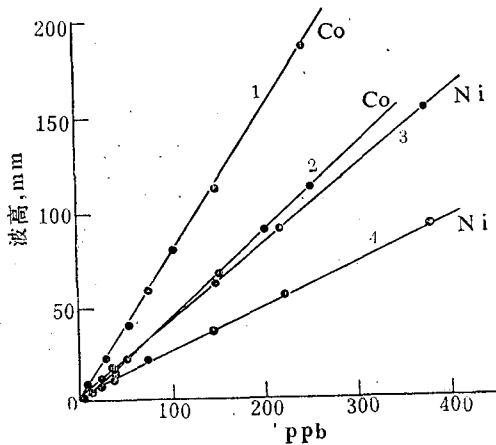


图 8 镍、钴标准曲线
1——钴导数峰; 2——钴极谱峰;
3——镍导数峰; 4——镍极谱峰;
导数峰波高 $\times 1 \times 1 \times 10$;
极谱峰波高 $\times 4 \times 1 \times 10$ 。

镍浓度在 7.3—370ppb, 钴浓度在 5—250ppb 范围内, 均有很好的直线关系。

4. 杂质元素的影响 在上述产生钴、镍催化波的条件下, 试验了其它离子的干扰情况, 其结果列入表 1 中。

表 1 杂质元素的影响

镍含量, ppb	钴含量, ppb	金属离子	金属离子加 入量, ppb	测得镍量, ppb	镍的误差, %	测得钴量, ppb	钴的误差, %
73	50	Mg ²⁺	2000	74.6	+2.2	50	0
		B(Ⅳ)	8000	74.6	+2.2	49.1	-1.8
		Cu ²⁺	800	74.5	+2.1	50	0
		Mn ²⁺	2000	76.2	+4.4	47.7	-4.6
		Pb ²⁺	4000	74.6	+2.2	50	0
		Ti ⁴⁺	8000	74.5	+2.1	50	0
		Cd ²⁺	40000	74.5	+2.1	50	0
		Cr(Ⅵ)	2000				
110	75	Ce(Ⅳ)	1100	113	+0.9	75	0
		Cs ⁺	4000	114	+3	75	0
		Ru(Ⅵ)	1500	113	+2	77	+2
		Zr(Ⅳ)	9000	113	+2	72	-4

铬(Ⅵ)峰电位 $E_p = -0.25$ 伏(相对静汞), 镉(Ⅱ)峰电位 $E_p = -0.65$ 伏(相对静汞), 在此介质中, 都有很好的波峰。如果测定的体系中, 同时存在 Cr(Ⅵ), Cd(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Co(Ⅱ)四种离子, 可以实现联合测定。其它杂质离子, Mg(Ⅱ), B(Ⅳ)等对钴镍催化波均无影响。

5. 被分析体系的影响 在上述产生钴、镍催化波的条件下, 试验了被分析的各种体系对测定的影响。结果列于表 2。

体系 I, 是在取标准溶液和被分析溶液后, 加入 0.5 毫升 5M HClO₄, 放置热水浴中, 加入一滴 0.6% H₂C₂O₄, 溶液很快由深红色变成无色, 再加入底液的其它成份, 用水稀释到 5 毫升, 此时溶液略带黄色, 但对极谱测定结果无影响。

体系 IV, 是在溶液按操作步骤配置就序后, 加入 1.0M 0.2 毫升 Ba(ClO₄)₂, 产生铬酸钡沉淀, 将溶液用水稀释到 5 毫升。取上面清液转入电解池中, 记录钴的峰电流。实验证明能消除 CrO₃的影响。用 0.6% 草酸滴定到 CrO₃退色, 也能得到满意的结果。

体系 VII, 以相当量氢氧化钠溶液中和, 然后按操作步骤配置溶液。对钴的测定结果无影响。

实验结果表明: 体系 I, II, VI 对测定结果无影响。体系 V, VI, 取样 0.15 毫升, 对测定结果无影响。6% 草酸对镍测定无影响, 而使钴的峰高逐渐下降。体系 III, VIII 对镍和钴的峰高都有影响, 但随取样的毫升数增大, 峰高逐趋平稳。

根据上述实验结果, 在分析样品时, 对测定无影响的体系, 取样 0.1 毫升, 采用体系 I 的工作曲线。对测定有影响的体系(III, VIII), 取样后, 加入底液, 最后用水稀释到 5 毫升, 以含有同体积该体系溶液的工作曲线, 分析样品, 抵消其基体造成的影响。

6. 工作曲线 按实验操作步骤, 分别加入不同体积的混合标准溶液。作体系 I 的工作

表2 各种浸泡溶液对测定的影响

各种浸泡液	镍含量, ppb	钴含量, ppb	取样毫升数, ml	测得镍量, ppb	误差, %	测得钴量, ppb	误差, %
I	110	75	0.05	110	0	73.0	-2.6
			0.10	110	0	70.0	-6.6
			0.15	108	-1.7	80.0	+6.6
			0.20	114	+3.6	73.0	-2.6
II	110	75	0.05	114	+1.8	72.0	-4
			0.10	114	+1.8	75.0	0
			0.15	110	0	72.0	-4
			0.20	114	+1.8	77.0	+2.6
III	110	75	0.05	106	-3	59.0	-21
			0.10	102	-6	48.0	-36
			0.15	83.6	-24	33.0	-55
			0.20	75.0	-30	33.0	-55
IV	110	75	0.05			47.5	-5
			0.10			50.0	0
			0.20			50.0	0
V	110	75	0.05	110	0	75.0	0
			0.10	108	-1	70.0	-6
			0.15	108	-1	63.3	-8
			0.20	105	-4	60.8	-14.3
VI	110	75	0.05	110	0	75.0	0
			0.10	109	-1	74.0	-1
			0.15	108	-1.1	75.0	0
			0.20	95	-13	75.0	0
VII		50	0.05			52.0	+4
			0.20			50.5	+1
VIII	73	50	0.2	73.0	-2.6	48.0	-4
			0.4	69.0	-8	36	-28
			0.6	68.0	-9.3	30	-40
			0.8	64.0	-13.6	30	-40
			1.0	64.8	-13.6	30	-40
IX	110	75	0.05	110	0	72.0	-4
			0.10	110	0	77.0	+2.6
			0.15	104	-5.5	77.0	+2.6
			0.20	110	0	80.0	+6.6
6% H ₂ C ₂ O ₄	73	5	0.2	77.0	+5.5	50.0	0
			0.4	73.0	0	46.5	-7
			0.6	73.0	0	42.0	-15
			0.8	73.5	+0.7	40.0	-20
			1.0	73.5	+0.7	36.5	-27

曲线时,加入0.2毫升7%磷酸基体。作体系Ⅷ工作曲线时,加入0.5毫升6.5%草酸+12.5%柠檬酸基体。其浓度与峰电流的关系见图9。镍浓度在7—370ppb,钴的浓度在5—250ppb范围内,都有良好的直线关系。其它体系工作曲线的制作与此相同。

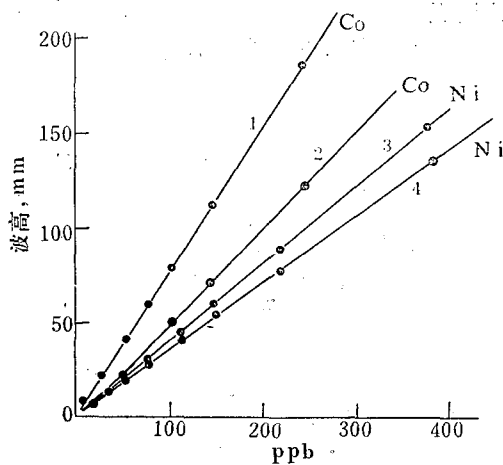


图9 镍、钴工作曲线

底液: 0.5M 氢氧化铵+0.7M 高氯酸铵+0.01M 酒石酸钠+0.04%丁二酮肟; 1为钴工作曲线, 有 0.2ml 7% H_3PO_4 ; 2为钴工作曲线, 有 0.5ml $H_2C_2O_4$ +12.5%柠檬酸; 3为镍工作曲线: 条件同 1; 4为镍工作曲线: 条件同 2; 导数波高 $\times 1 \times 10$ 。

7. 样品分析结果 在11个体系的样品分析中, 取样 0.1 毫升, 最后稀释到 5 毫升, 从相应工作曲线查出样品中镍、钴浓度, 样品分析结果见表 3。

表3 样品分析结果

分析体系	剂量率, 微伦/秒	由工作曲线查得结果 Ni, ppb	样品中含镍量, 微克/毫升	由工作曲线查得结果 Co, ppb	样品中钴含量, 微克/毫升
I	20	260	13	32	1.6
II	0.4	280	14	24	1.2
III	0.1	18.8	0.94	10	0.50
IV	0.6	80	4.0	26	1.3
V	0.2	170	8.5	<5	<0.25
VI	0.12	320	16	15	1.3
VII	0.1			15	
VIII	0.1	42	2.1	<5	<0.25
IX	0.02	14	0.7	<5	<0.25
X	0.3	300	15	24	1.2
XI	0.06	128	6.4	<5	<0.25

8. 方法精密度和回收率 作了三种不同量级的模拟样品, 5ppb 钴精密度为 $\pm 7.2\%$, 其它浓度的精密度好于 $\pm 5\%$ 。

表4 方法的精密度

元素	加入量, ppb	测得量, ppb	$\bar{X} \pm \sigma$	精密度, $\pm\%$
Ni	7.3	7.3, 7.3, 6.79, 6.79, 7.3, 7.01	7.08 ± 0.25	3.5
	73	75.2, 73.0, 73.0, 71.6, 75.2, 75.2	73.8 ± 1.5	2
	370	366, 377, 366, 370, 359, 366	367 ± 5.9	1.6
Co	5.0	5.5, 4.7, 4.7, 4.7, 4.5, 4.7	4.8 ± 0.35	7.2
	50	49.5, 49.5, 49.5, 52.0, 53.0, 52.0	51 ± 1.7	3.3
	250	245, 255, 255, 260, 255, 253	253.8 ± 4.9	1.9

将主冷却回路钢管样, 按去污清洗工艺条件, 在7%磷酸溶液中, 浸泡一昼夜, 取样0.1毫升, 重加标准钴、镍溶液, 按所述实验条件, 作六个平行样品, 镍精密度是 $\pm 1\%$, 钴精密度 $\pm 3\%$ 。

表5 钢样重加标准的精密度

元 素	加入量, ppb	测 得 量	$\bar{X} \pm \sigma$	精密度, $\pm\%$
镍	110	112.7, 114.4, 112.7, 111.1, 111.1, 112.7	112.6 ± 1.2	1
钴	75	72.7, 77.3, 75.0, 79.5, 75.0, 75.0	75.8 ± 2.3	3

反应堆活性区和堆内壳底沉积物样品, 重加标准钴作回收率实验。结果列于表6。

表6 样品回收实验

样 品 编 号	加入钴量, ppb	测得钴量, ppb	回收率, %
样 1	250	242	97
样 2	250	242	97

四、结 论

本工作采用的电解池具有便于放射性防护, 以及产生废汞少的优点。

本工作提出的介质中产生的钴、镍丁二酮肟催化波可以应用于放射性样品分析, 经十一种体系样品分析的考验, 证明方法简单、灵敏、快速、选择性好。所测定的结果为反应堆主回路的不锈钢表面腐蚀深度、堆内壳放射性分布与 ^{60}Co 比度提供了数据。

方法精密度为 $\pm 7\%$ 。

致谢: 本文得到高小霞先生帮助、特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 张鹏飞, 贾智勇, 研究性重水反应堆主冷却回路的去污, 内部报告 (1979).
- [2] B. B. Kidrich, *Inst. Nucl. Sci.*, **16**, 251 (1965).
- [3] H. Unger et al., *Kernenergie*, **11**, 285 (1968).
- [4] 高小霞、姚修仁, 铂族元素的极谱催化波, 科学出版社, 65—69 (1977).
- [5] E. H. Виноградова, *ЖАХ*, **23**, 711 (1968).
- [6] 后藤, 分析化学 (日), **15**, No. 2, 114 (1966).
- [7] 张进才, 理化检验, 化学分册 5, 28 (1978).
- [8] 俞德先, 冶金地质科技情报, 1, (1975).
- [9] 石井大道, 武内次夫, 分析化学 (日), **11**, No. 3, 272 (1962).

THE DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF COBALT AND NICKEL IN REACTOR LOOP WASHING LIQUIDS BY CATALYTIC POLAROGRAPHY

LI KAIHUA WANG XUEZHEN LI JIFU

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

ABSTRACT

A method has been developed for the determination of trace cobalt and nickel in heavy water and precipitates in reactor active region, as well as in several kinds of reactor loop washing liquids. The objective of this work is to analyse the samples collected during the period of the reconstruction of the HWRR which has served for 20 years.

1. Optimum conditions are found after testing the influences of several solutions on the determination of Co, Ni by catalytic polarography. Base solution consists of 0.5 M NH_4OH , 0.7M NH_4ClO_4 and 0.01 M $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$ (sodium tartrate) and 0.04% dimethylglyoxime (alcohol solution).

2. Impurities such as Zr, Ru, Cs, Cr, etc. do not interfere with the catalytic wave of Co, Ni.

3. Components in washing liquids used for decontamination such as H_3PO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{cit}$ (ammonium dihydric citrate) are tested to ascertain their effects on the catalytic wave of Co, Ni, and a working curve is constructed for the analysis of the actual samples.

4. This method is proved to be sensitive, simple, rapid and inexpensive. Besides, it has the advantage of easy shielding against radioactivity. It is also superior to general polarography or spectrophotometric method. The detection limits of the method for Co is 5—250 ppb, for Ni 7—380 ppb.

5. This method has been applied to the determination of samples which consist of 11 species of different constituents and radioactivities with satisfactory results. From the analytical results it can be seen that the impurities come from reactor washing and decontamination, corrosion and erosion of metal, depth of corrosion and the spread of radioactivity of ^{60}Co . The results of the determination provide an important basis for assessing whether the reactor loop can be continually operated with safety.