

文章编号:0253-9950(2011)05-318-03

后处理工艺过程中汞的测定

苏玉兰,赵立飞,应浙聪,吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:本工作建立了双硫脲萃取分离,冷原子荧光光谱法测定后处理工艺中汞的方法。研究了双硫脲萃取分离 Hg 的方法,优化了仪器的载气压力,方法的回收率在 93%~112%,相对标准偏差为 8.0%($n=6$)。

关键词:双硫脲;冷原子荧光;后处理工艺

中图分类号:O657.31 **文献标志码:**A

Measurement of Mercury in Reprocessing Process

SU Yu-lan, ZHAO Li-fei, YING Zhe-cong, WU Ji-zong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: A method for determining mercury(Hg) in reprocessing process was investigated with separation by dithizone extraction and determination by cold atomic fluorescence spectrometry. The separating condition and instrument operating condition were optimized. The recovery of Hg is from 93% to 112%.

Key words: dithizone; cold atomic fluorescence spectrometry; reprocessing process

乏燃料元件在后处理的溶解过程中需要加入汞作为催化剂,从而引入了汞离子。为了维持最佳的后处理工艺条件,需测定溶解液中汞的含量。元件溶解料液中含有铀、铝、稀土、裂片等元素,基体比较复杂且放射性水平很高,干扰汞的测量,因此,有必要建立一种汞的分离方法,以除去放射性元素和基体干扰元素^[1-3]。

本工作以 0.01% 双硫脲-二甲苯作为萃取剂,先将汞从燃料元件溶解液萃取到有机相,再用体积比 1:1 的 KI+HNO₃ 从有机相中将汞反萃到水相,然后用冷原子荧光法测定汞^[4-6]。通过实验,优化分离及测量条件,从而建立后处理工艺过程中汞的测定方法。

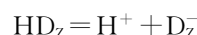
1 方法原理

螯合萃取剂在分析化学中有着广泛的应用,

在萃取过程中常生成具有环状的螯合物。形成的螯合物在水中溶解度降低,从而使萃取能力增强。

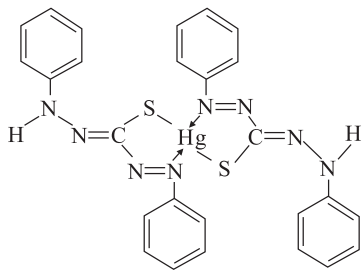
二苯基硫代卡巴腓, C₆H₅NHNHCSN₂NC₆H₅ 简称为双硫脲,是广泛采用的螯合萃取剂。它在水中溶解度极小,但溶于氯仿、四氯化碳等有机溶剂中和一些金属离子生成可被萃取的螯合物,因而可以把这些金属离子萃取到有机相,从而和其他金属离子分离。

通常用 HD_z 表示双硫脲分子,在水溶液中存在下列平衡

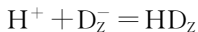
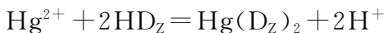


在适当的 pH 下, D_z⁻ 可以和金属离子生成螯合物。

其结构如下:



萃取平衡是:



反萃平衡过程如下式:



2 实验部分

2.1 仪器及工作参数

IRIS Advantage ICP-AES, 美国热电公司; XGY-1011A 原子荧光光谱仪, 中国地质科学院物化探研究所。仪器工作参数如下: 负高压 280 V, 灯电流 10 mA, 原子化器高度 7 mm, 载气压力 0.02 MPa, 载气流量 800 mL/min, 积分时间 8 s, 硼氢化钾进样量 1.6 mL, 进样体积 1 mL。

2.2 试剂

HNO_3 , MOS 纯, 北京化工厂; 双硫脲、二甲苯、碘化钾、氢氧化钾、硼氢化钾、NaAc、HAc, 分析纯, 北京化学试剂公司; 高纯水, 18 MΩ/cm。

0.5% 硼氢化钾的配制: 称取 1.0 g 硼氢化钾放入塑料瓶中, 再加入 0.1 g 氢氧化钾, 加入少量去离子水, 待溶解完全, 定容至 200 mL。保存使用期为一周。

0.01% 双硫脲二甲苯储备液配制: 称取 25 mg 双硫脲, 研磨成粉末, 加入 50 mL 二甲苯溶解, 用滤纸过滤后, 定容至 250 mL。避光保存, 不宜长期放置。

0.1 mol/L 碘化钾溶液的配制: 取 8.3 g KI, 用去离子水溶解, 定容至 500 mL, 得到 0.1 mol/L KI 溶液。

HAc-NaAc 缓冲溶液的配制 (pH=4): 称取 NaAc 32 g, 加入 120 mL 无水 HAc, 用去离子水定容至 1 L。

0.1 mol/L HNO_3 配制: 取 1.56 mL 浓 HNO_3 , 用去离子水定容至 250 mL。

1:1 KI+ HNO_3 配制: 用 0.1 mol/L KI 和 0.1 mol/L HNO_3 配制体积比为 1:1 的 KI+ HNO_3 溶液 500 mL。

1.0 g/L GBW08617 汞标准溶液, $\varphi = 3\%$ HNO_3 介质, 国家标准物质研究中心研制。

Hg 标准溶液的配制: 取 0.1 mL 1 g/L Hg 标准溶液, 用去离子水定容至 100 mL, 得 1.0 mg/L Hg 储备液。取 1、2、3、4 mL 1.0 mg/L Hg 储备液, 用体积比 1:1 的 KI+ HNO_3 溶液分别定容至 100 mL, 得 10、20、30、40 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg 标准系列。

2.3 实验步骤

取 5 mL HAc-NaAc 缓冲溶液至分液漏斗, 加入 1 mL 样品, 摇匀, 加入 10 mL 双硫脲-二甲苯, 振摇 15 min, 弃去水相, 收集有机相 (墨绿色)。再取 10 mL 体积比 1:1 的 KI+ HNO_3 溶液至分液漏斗, 加入 1 mL 收集的有机相, 振摇 15 min, 静置至溶液分层。弃去有机相, 收集水相, 用体积比 1:1 的 KI+ HNO_3 溶液定容至 25 mL, 于原子荧光光谱仪上测定。

3 结果与讨论

3.1 溶剂的选择

双硫脲用作萃取剂时四氯化碳或氯仿是比较理想的溶剂。但是, 四氯化碳和氯仿的挥发性较强, 尤其是进行放射性实验时对有机玻璃及乳胶手套腐蚀比较严重。而采用二甲苯作溶剂进行实验, 对有机玻璃及乳胶手套不具有腐蚀作用, 因此实验中采用二甲苯作为溶剂。

3.2 萃取酸度的选择

萃取酸度对 $\text{Hg}(20 \mu\text{g/L})$ 萃取分离效果的影响示于图 1。由图 1 实验结果可知, 在双硫脲-二甲苯体系中, pH=3~7 萃取汞的效果较好, 实验中选择 pH=4。

3.3 反萃体系 KI 浓度的选择

在 0.05 mol/L 的酸性介质中, 用不同浓度的 KI (0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 mol/L) 对相同有机相中的 $\text{Hg}(20 \mu\text{g/L})$ 进行反萃, 实验

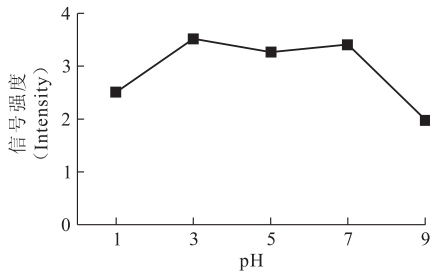


图 1 萃取酸度

Fig. 1 Acidity for extraction

结果示于图 2。图 2 结果证明少量的碘离子可以有效反萃汞。0.02 mol/L 的 KI 即可以有效的反萃汞。故采用 0.05 mol/L KI 做反萃液。

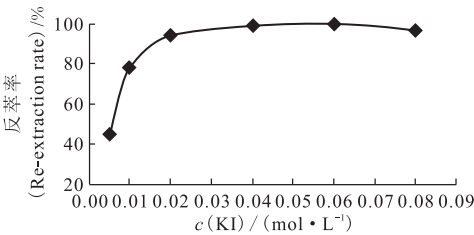


图 2 KI 浓度选择
Fig. 2 Selection of KI concentration

3.4 基体元素的去除效率

试样的放射性强度较高,需要有效的降低放射性强度,基体中一些元素的去除效率是很重要的,选择 Ce、Sr、Cs、U、Al、Th 等元素做条件实验,配制混合模拟料液,其组成列于表 1。

取 1 mL 模拟料液,加入缓冲溶液 5 mL,按 2.3 节实验步骤进行操作,收集反萃后的水相在 ICP-AES 上测定。结果列于表 1。

表 1 模拟料液组成
Table 1 Composition of simulated liquid materials

元素 (Elements)	$m/\mu\text{g}$	分离后试样中含量 (Content of samples separation)/ μg	去污系数 (Decontamination factor)
Ce	500	0.16	3.1×10^3
Cs	500	0.20	2.5×10^3
Sr	500	0.35	1.4×10^3
U	1 000	0.30	3.3×10^3
Al	500	0.40	1.2×10^3
Th	500	1.40	0.3×10^3

3.5 载气压力对测定的影响

载气压力对汞测量结果的影响示于图 3。由图 3 可知,载气压力在 0.01~0.04 MPa 间变化对汞测

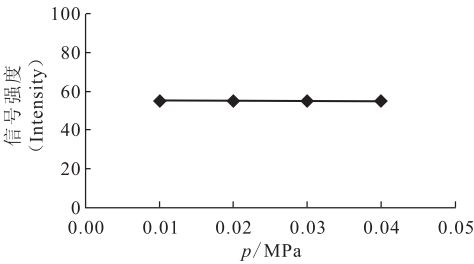


图 3 载气压力影响
Fig. 3 Influence of carrier gas pressure

量没有影响。实验中选用载气压力为 0.02 MPa。

3.6 重加回收实验

按实验操作进行重加回收实验,结果列于表 2。由表 2 可知,汞样品重加回收率在 90%~112%,相对标准偏差为 8.0%($n=6$)。

表 2 样品的重加回收实验
Table 2 Result of recovery of adding weighed
amounts of sample

$m_{\text{add}}(\text{Hg})/\mu\text{g}$	$m_{\text{mea}}(\text{Hg})/\mu\text{g}$	回收率 (Recovery)/%	$s_r/\%$
0.60	0.54	90	8.0
0.60	0.67	112	
0.60	0.58	96	
0.60	0.61	102	
0.60	0.58	96	
0.60	0.56	93	

注 (Note): $n=6$

4 结 论

本工作通过对萃取分离条件及仪器测量条件的选择,建立了双硫脲-二甲苯萃取、KI+HNO₃ 反萃分离、冷原子荧光法测定后处理工艺中汞的方法。汞的重加回收率在 90%~112% 之间,相对标准偏差为 8.0%($n=6$)。本方法具有灵敏度高、取样量少的特点,是一种适合后处理分析实验室使用的分析方法。

参考文献:

[1] 索有瑞,隋一良,王丽梅. 无火焰非色散原子荧光光谱法测定化探样品中的微量汞[J]. 光谱学与光谱分析,1985,5(2):36-39.

[2] 段秀琴. 硼氢化钾还原-无色散原子荧光法测定大气颗粒态汞[J]. 分析化学,1991,19(4):502-504.

[3] 刘 一,骆桂法,张怀溪. 藏成药“佐志达协”中汞含量的测定[J]. 西南民族学报:自然科学版,1999,25(2):166-168.

[4] Sang Mi Park. Sensitized Spectrophotometric Determination of Trace Hg (II) in Benzalkonium Chloride Media[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, (459): 75-81.

[5] Stoichev T. Application of Cryofocusing Hydride Generation and Atomic Fluorescence Detection for Dissolved Mercury Species Determination in Natural Water Samples[J]. J Environ Monit, 2002, 4(4): 517-521.

[6] Chen Yu-Wei. Determination of Total Mercury in Hydrocarbons and Natural Gas Condensate by Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Analyst, 2002, 127(11): 1 541-1 546.