

拉曼光谱法直接测定模拟高放废液中硫酸根

邵少雄, 朱海巧, 张倩慈, 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: 对影响拉曼光谱测量硫酸根的主要因素, 如积分时间、叠加次数、激光功率等进行了研究, 确定了最佳测量条件, 建立了拉曼光谱测量模拟高放废液中硫酸根的分析方法。该方法利用拉曼光谱仪测定硫酸根与水拉曼峰的相对强度, 从而得到硫酸根含量。结果表明: 硫酸根质量浓度线性范围为 1~15 g/L, 线性相关系数为 0.999 6, 相对误差小于 $\pm 5\%$, 检测限为 0.05 g/L。此方法简单、快速、无需消耗任何试剂, 有望用于某高放废液样品中硫酸根的检测。

关键词: 拉曼光谱; 硫酸根; 高放废液; 直接测定

中图分类号: O657.37 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)02-0094-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.02.0094

Direct Determination of Sulfate in Simulated High Level Liquid Waste by Raman Spectroscopy

SHAO Shao-xiong, ZHU Hai-qiao, ZHANG Qian-ci, WU Ji-zong

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

Abstract: Various factors possibly influencing the measurement of sulfate in simulated high level liquid waste (HLLW) by Raman spectroscopy were studied, such as integration time, duplicate folds, laser power and so on, and then the optimum conditions for the determination of sulfate were obtained. A method for determination of sulfate in simulated HLLW by Raman spectroscopy was described. The concentration of sulfate could be determined based on detecting the relative intensity between sulfate and water. The measurement range of concentration is within 1-15 g/L, the linear correlation coefficient r is 0.999 6, the relative error is less than $\pm 5\%$, and the detection limit is 0.05 g/L. While the method is simple and rapid, it does not need much chemical reagents. Thus, it could be used for detecting sulfate in HLLW.

Key words: Raman spectroscopy; sulfate; HLLW; direct determination

在处理与处置高放废液之前, 需对其化学组成和放射性核素进行全面分析, 提供完整、准确的源项数据^[1]。高放废液中的硫酸根含量会严重影响玻璃固化体的质量。若硫酸根含量过高, 则会在玻璃固化体中形成“黄相”。“黄相”的存在将

严重影响玻璃固化体包容量和隔离核素的能力^[2]。因此在高放废液的处理与处置过程中, 硫酸根是必须重点监测的对象^[3]。

对高放废液中硫酸根的分析很长一段时间都在沿用容量法^[4]、重量法^[5]和离子选择电极法^[6]

等。这些方法大都操作步骤冗长、费时、灵敏度低且有干扰。

美国萨瓦纳河实验室在 20 世纪 80 年代用离子色谱法分析了高放废液中硫酸根浓度^[7],他们认为这种方法非常适合于高放射性样品分析,因为它的灵敏度高,可允许高倍稀释来降低辐射。我国目前也是采用离子色谱技术来分析高放废液中硫酸根离子^[8]。离子色谱法与传统分析硫酸根的方法相比,具有很明显的技术优势,但其分析时间仍较长,样品测量前仍需稀释等预处理。如能发展一种直接、快速、操作简便的分析技术来测定高放废液中硫酸根含量,将具有重要意义。

拉曼光谱法测量样品一般勿需预处理、测试速度快、分析效率高、重现性好、拉曼特征光谱稳定性高、便于实现在线分析和无损分析^[9-10]。因此拉曼光谱法很适合被开发应用于监测高放废液中硫酸根含量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

InVia 型激光显微共焦拉曼光谱仪,英国雷尼绍(Renishaw)公司;Ventana 785 型光纤拉曼光谱仪,美国海洋光学(Ocean Optics)公司;XP205 电子天平,感量 0.01 mg,瑞士 METTLER TOLEDO 公司。

硫酸钠纯度标准物质(GBW(E)060319),国家标准物质中心,批号 20121009;八氧化三铀(GBW04205),核工业北京化工冶金研究院;硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、硝酸铝、硝酸铬、硝酸铁、硝酸钾、硝酸锰、硝酸镍、硝酸铈、硝酸铈,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(18 MΩ·cm),Milli-Q 纯水机制备。

1.2 实验方法

将不同浓度的硫酸根溶液吸入毛细管中,再将装有待测样品的毛细管置于激光显微拉曼光谱仪载物台的物镜视野下,通过计算机屏幕上的影像窗口调整焦距,使激光光斑聚焦于待测样品的溶液表面。设置好仪器参数和测量条件,测定不同浓度的硫酸根溶液的拉曼光谱。

2 结果和讨论

2.1 硫酸根拉曼特征峰

对一硫酸根溶液在 100~4 000 cm⁻¹ 范围内

作拉曼光谱动态扫描,图 1 为该硫酸根溶液的拉曼光谱图。从图 1 可以看出,硫酸根在 981 cm⁻¹ 处有一明显的拉曼特征峰,它是由硫酸根的对称伸缩振动产生的。这个特征拉曼峰是硫酸根结构特征的响应,是识别硫酸根的指纹式振动峰。此外图中 3 000~3 800 cm⁻¹ 的宽峰是由溶液中水的拉曼吸收产生,其特征吸收峰的峰位在 3 243 cm⁻¹ 和 3 421 cm⁻¹,但是 3 243 cm⁻¹ 的拉曼峰不如 3 421 cm⁻¹ 的峰型完整。

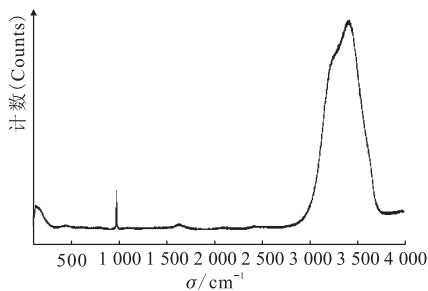


图 1 硫酸根溶液的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of sulfate solution

2.2 内标物和定量峰的选择

采用拉曼光谱的峰高来进行定量分析,由于受到激光光源功率的稳定性、样品的自吸收、溶剂中的背景噪音和仪器波动等各种难以控制的因素的影响,会对拉曼响应峰值带来不可预知的变化,作为定量分析使用具有一定的困难,需加入合适的内标物以消除影响。本方法在经过研究后,考虑到由于是水溶液环境,选用本底水峰(3 421 cm⁻¹)作为内标,既避免了加入物质对样品测量的影响,又可解决定量测量中存在的问题,是水溶液样品定量分析的一种方便的内标。选择水作内标,对放射性样品甚至是强放样品十分合适。在硫酸根定量峰选择中,选用 981 cm⁻¹ 拉曼特征峰作为测定硫酸根的峰信号,其与水拉曼峰的相对峰高比值作为测定其浓度的响应值。

2.3 扫描方式对峰高的影响

对一硫酸根溶液,改变扫描方式,其它测量条件不变,所得到的硫酸根特征拉曼吸收峰的峰高与扫描方式的关系列于表 1。表 1 结果表明:动态扫描比静态扫描方式要大得多,故选择动态扫描测量方式。

2.4 激光功率对峰高的影响

改变激光功率,硫酸根特征拉曼吸收峰的峰高与激光功率的关系示于图 2。在 0.5~500 mW

范围内,随着激光功率的增加,特征拉曼吸收峰的峰高增大,硫酸根的特征拉曼吸收峰的峰高与激光功率成正比关系。本实验选用 250 mW 为测定硫酸根的固定功率。当溶液中硫酸根的浓度较低时,可适当加大激光功率。

表 1 拉曼特征峰峰高与扫描方式的关系
Table 1 Relationship between peak height and scanning mode

扫描方式(Scanning mode)	峰高(Peak height)
静态扫描(Static scanning)	518.15
动态扫描(Dynamic scanning)	4 016.60

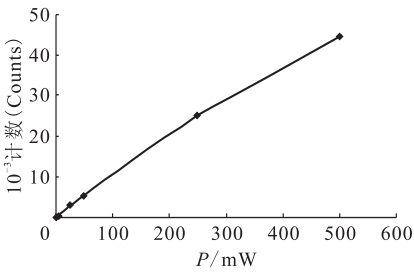


图 2 峰高与激光功率的关系
Fig. 2 Relationship between peak height and laser power

2.5 积分时间对峰高的影响

改变积分时间,硫酸根特征拉曼吸收峰的峰高与积分时间的关系示于图 3。由图 3 可知:在 10~60 s 范围内,随着积分时间的增加,特征拉曼吸收峰的峰高增大,硫酸根的特征拉曼吸收峰的峰高与积分时间成正比关系。根据本实验将要测量的样品浓度,本实验选用 30 s 作为测定硫酸根的积分时间。当溶液中硫酸根的浓度较低时,可适当加大积分时间。

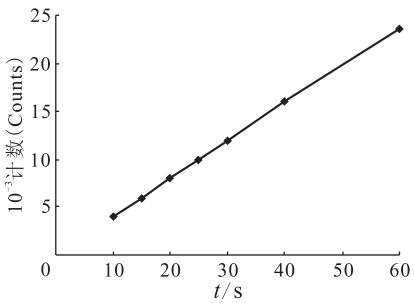


图 3 峰高与积分时间的关系
Fig. 3 Relationship between peak height and integration time

2.6 叠加次数对峰高的影响

改变叠加次数,硫酸根特征拉曼吸收峰的峰高与积分次数的关系示于图 4。由图 4 可知:在 1~5 次范围内,随着叠加次数的增加,特征拉曼吸收峰的峰高增大,硫酸根的特征拉曼吸收峰的峰高与叠加次数成正比关系。但是增加叠加次数,水的拉曼吸收峰也相应增大,对两者的比值变化不大、但有助于减小仪器的波动对测量信号的影响。本实验选用 3 次作为测定硫酸根的叠加次数。

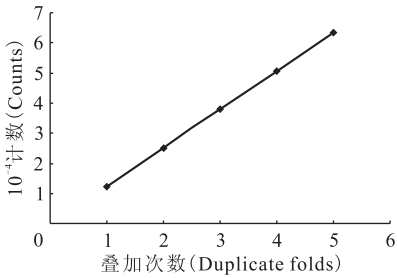


图 4 峰高与叠加次数的关系
Fig. 4 Relationship between peak height and duplicate folds

2.7 杂质(硝酸根和磷酸根)对硫酸根测定的影响

在某特定的高放废液中,除了硫酸根外,还有铀酰离子、硝酸根离子、磷酸根离子也具有拉曼活性。根据铀酰离子的浓度和拉曼位移 870 cm⁻¹,离硫酸根出峰的相对位置较远,可以不考虑。为了检验磷酸根和硝酸根会不会对硫酸根的测定产生干扰,配置了一混合溶液(磷酸根(10 g/L)-硫酸根(2 g/L)-硝酸根(200 g/L))。对该混合溶液作拉曼光谱扫描,拉曼光谱图示于图 5。图 5 中 1 049 cm⁻¹是硝酸根的特征拉曼散射峰,938 cm⁻¹是磷酸根的特征拉曼散射峰。当磷酸根和硝酸根

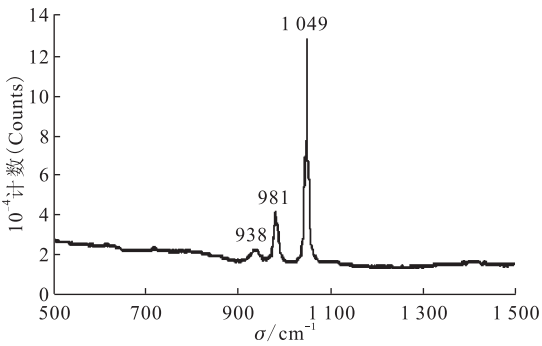


图 5 混合溶液的拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectrum of mixed solution

与硫酸根之比达到 5 : 1 和 100 : 1 时不会对硫酸根的测定产生干扰,证明该方法的抗干扰能力强。

2.8 硫酸根浓度与相对峰高的关系

测定了不同浓度硫酸根的标准溶液,其激光拉曼光谱图示于图 6。由图 6 可以看出,其特征峰的强度随硫酸根浓度的增加而显著增加,而水峰强度几乎无变化。将硫酸根的 981 cm^{-1} 特征峰强度 I_s 与水的 $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 峰强度 I_w 的比值作为相对强度 $R=I_s/I_w$,特征峰强度数据由软件直接读出。结果表明,拉曼光谱特征峰组成的相对强度 R 与硫酸根浓度有着很好的线性关系,可以用于定量分析测定。

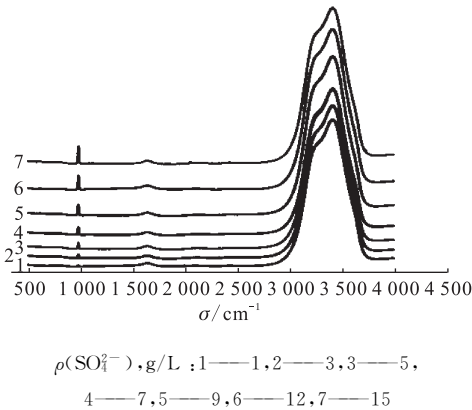


图 6 不同浓度硫酸根溶液的拉曼光谱图
Fig.6 Raman spectra of sulfate solutions at different concentrations

2.9 标准工作曲线及其工作范围

不同硫酸根溶液的拉曼光谱数据列于表 2,以硫酸根的不同质量浓度(ρ)与拉曼特征峰相对强度

表 2 硫酸根与水拉曼特征峰峰高及比值数据表
Table 2 Characteristic peak heights and their ratios between sulfate and water

标准样品 (Standard sample)	I_s	I_w	$R=I_s/I_w$
$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			
1	2 022.29	314 410.76	0.006 432 0
3	7 237.15	333 649.13	0.021 690 9
5	12 227.1	346 624.22	0.035 274 8
7	15 524.9	317 934.49	0.048 830 5
9	22 087.3	345 523.83	0.063 924 1
12	29 076.2	349 029.30	0.083 305 9
15	37 201.7	345 951.30	0.107 534 5

R 作工作曲线,其质量浓度线性范围在 1~15 g/L,线性回归方程为 $Y=0.007\,12X-0.000\,450\,8$,线性相关系数为 $r=0.999\,6$ 。

3 模拟样品的测量

3.1 模拟高放废液的配制

模拟高放废液的成分、浓度及配制方法参考文献[11]进行并稍有调整。所需的配料列入表 3。

表 3 模拟高放废液的配制
Table 3 Preparation of simulated HLLW

成分 (Components)	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
	(Sample 1)	(Sample 2)	(Sample 3)	(Sample 4)
U	17	17	17	17
Al	6	6	6	6
Ni	0.4	0.4	0.4	0.4
Cr	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe	24	24	24	24
Na	25	26	29	34
K	0.1	0.1	0.1	0.1
Mn	0.2	0.2	0.2	0.2
Sr	1	1	1	1
Cs	2	2	2	2
SO_4^{2-}	1	2	5	10
PO_4^{3-}	10	10	10	10
NO_3^-	200	200	200	200

3.2 模拟样品的测量

对模拟样品,按 1.2 节方法进行测定,测量结果列于表 4。根据硫酸根与水拉曼特征峰峰高及比值,计算出硫酸根浓度(ρ'),再跟已知值(ρ)相比较,计算出相对误差来检验该方法的准确度,测量结果的相对误差均小于 $\pm 5\%$ 。

表 4 模拟样品的测量结果
Table 4 Analytical results of simulated HLLW

样品 (Samples)	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho' / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	相对误差 (Relative error)/%
1	1	1.03	3.0
2	2	2.07	3.5
3	5	4.96	-0.8
4	10	10.16	1.6

3.3 检出限

在化学分析中,普遍采用“3 倍本底标准偏差与灵敏度的比值”计算检出限。基本公式如下:

$$c_m = 3s_b/k \tag{1}$$

其中: c_m ,检出限; s_b ,空白试样测量 6 次的标准偏差; k ,灵敏度,即工作曲线的斜率。

对模拟样品的空白溶液进行 6 次平行测量,以空白溶液相对强度的 3 倍标准偏差代入公式(1)中,计算得到检出限,列于表 5。表 5 测定结果表明,在激光功率 250 mW、积分次数 3 次、积分时间 30 s、动态扫描、500~4 000 cm^{-1} 的条件下,该分析方法对模拟样品中硫酸根的检出限约为 0.05 g/L。

表 5 空白及检出限
Table 5 Blank and detection limit

No.	I_s	I_w	$R=I_s/I_w$
1	154.70	135 938	0.001 138
2	198.22	148 869	0.001 332
3	142.75	141 722	0.001 007
4	153.58	140 448	0.001 093
5	165.03	149 167	0.001 106
6	146.84	145 790	0.001 007
			$s=0.000\ 119\ 3$
			$3s=0.000\ 357\ 9$
			$c_m=0.050\ 2\ \text{g/L}$

4 结 论

本工作为快速、直接测量高放废液中硫酸根提供了一种新的技术思路和测量方法。建立了拉

曼光谱测量模拟高放废液中硫酸根的分析方法。当模拟样品中硫酸根质量浓度在 1~10 g/L,该分析方法的测量值与已知值之间的相对误差低于±5%。

参考文献:

[1] 金立云,张怀礼,陈连仲. 高放废液化学成分分析[J]. 原子能科学技术,1992,26(5):1-5.

[2] 刘丽君,周慧,鄢东生,等. 硼硅酸盐废物玻璃中硫形态的拉曼光谱[J]. 原子能科学技术,2009,43(2): 103-107.

[3] 罗上庚,蒋耀中,曲志敏,等. 高放废液固化过程中硫走向的实验室研究[J]. 核化学与放射化学,1987, 9(3):22-27.

[4] 张红霞,孙晓娜,冷晓巍. 容量法测定硝酸盐中硫酸根含量[J]. 黑龙江冶金,2009,29(4):32-34.

[5] 陈洪,王学华. 浅谈硫酸根的重量法和容量法测定[J]. 中国井矿盐,2005,36(4):41-42.

[6] 李集福,段世蓉. 用铅离子选择性电极测定高放废液中的硫酸根[J]. 原子能科学技术,1992,26(5): 56-60.

[7] Wilson B L. Determination of sulfate in high level liquid waste by ion chromatography[J]. Micro Chem, 1984, 29(1): 74-78.

[8] 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):48-50.

[9] 刘文涵,杨未,吴小琼,等. 激光拉曼光谱内标法直接测定乙醇浓度[J]. 分析化学,2007,35(3):416-418.

[10] 刘文涵,秦延平,滕渊洁,等. 激光拉曼光谱直接测定维生素 C 含量[J]. 徐州工程学院学报,2013,28 (1):24-28.

[11] 罗上庚,蒲诗刚,蒋耀中,等. 含高浓硫酸根的高放废液之玻璃固化配方研究[J]. 核科学与工程,1987, 7(3):238-240.