

分光光度法测定高放废液中的稀土总量

夏峰林, 孔雪艳, 史秀梅

中核四 0 四有限公司 第二分公司, 甘肃 兰州 732850

摘要:采用冠醚-杯冠-正辛醇萃取剂在适宜酸度条件下萃取高放废液中的铯、钡, 萃余水相调节酸度后, 用三正辛基氧化磷(TOPO)-环己烷将铀、钚、钍等萃入有机相, 萃余水相在一定酸度条件下, 可以采用偶氮氯膦 mA 与稀土元素直接显色, 进而采用分光光度法测定其稀土总量。对冠醚-杯冠-正辛醇萃取剂萃取高放废液中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 进行了条件实验, 确定了 TOPO 萃取不影响稀土元素测定的实验条件, 对偶氮氯膦 mA 显色测定稀土元素的显色条件进行了研究, 最终建立了此分析方法。结果表明, 在 4.5 mol/L 硝酸体系中, 冠醚-杯冠-正辛醇萃取剂可以萃取高放废液中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs , 而不影响稀土元素的测定。在 0~10 mg/L 范围、670 nm 处, 偶氮氯膦 mA 与稀土元素显色, 吸光度与稀土元素的质量呈线性关系。采用此方法测定模拟高放废液中总稀土含量, 相对标准偏差为 2.3% ($n=6$), 重加回收率为 89.9%~97.7%; 真实高放废液中稀土元素总量测定的相对标准偏差为 6.3% ($n=3$)。

关键词:分光光度法; 高放废液; 稀土; 偶氮氯膦 mA

中图分类号: TL241.1; O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2020)05-0371-07

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019054

Determination of Total Rare Earth in HLLW by Spectrophotometry

XIA Feng-lin, KONG Xue-yan, SHI Xiu-mei

The 2nd Branch of the 404 Ltd., China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

Abstract: In this paper, ^{90}Sr and ^{137}Cs were extracted into the organic phase from high level liquid waste(HLLW) by crown ether-calixarene crown ether in suitable acidic conditions. Then, U, Pu, Th, etc. were also extracted into the organic phase by TOPO-cyclohexane. The water phase was colored by chlorophosphonazo mA in suitable conditions in order to obtain the content of RE in HLLW. The extraction conditions of ^{90}Sr and ^{137}Cs by crown ether-calixarene crown ether and that of TOPO-cyclohexane were investigated. The coloring conditions of chlorophosphonazo mA were studied and determined. The results show that ^{90}Sr and ^{137}Cs are extracted into the organic phase from HLLW by crown ether-calixarene crown ether in 4.5 mol/L HNO_3 , while RE are not extracted. The absorbance is linear with the quality of RE during the 0-10 mg/L at 670 nm. The relative standard deviation of RE in the simulated-HLLW is 2.3% ($n=6$), and the recovery rate is 89.9%-97.7%, while, the relative standard deviation of RE in real HLLW is 6.3% ($n=3$) using this method.

Key words: spectrophotometry; HLLW; RE; chlorophosphonazo mA

在高放废液的物理化学性质和放射性源项分析研究实践中,20世纪90年代,中国原子能科学研究院的叶玉星^[1]、张丕禄^[2]、清华大学核能科学与技术研究院的张丽英等^[3]均对高放废液中稀土(RE)含量的测定进行了深入的研究,考察了多种分离技术和测量技术,代表性的有采用N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯(DHDECMP)、三正辛基氧化膦(TOPO)等有机萃取剂,分离出铀系元素和锶、铯后用分光光度法或光谱法进行测定,其中分光光度法给出了稀土总量,光谱法仅给出了钆等个别元素的含量。自此以后,高放废液中稀土测量的相关研究很少。

稀土元素的分析方法有很多种,一般有分光光度法、容量法、重量法、质谱法、原子发射光谱法等。其中容量法和重量法属于常量分析方法,故不适用于高放废液中稀土含量的测定;等离子体质谱法和等离子体光谱法检出限低,线性范围宽,具有多元素检测能力,但设备价格昂贵且运行成本高,并没有得到广泛的推广应用;分光光度法因其具有仪器价格低廉、简便、快速、选择性高、灵敏度高等优点,常用于测定样品中的稀土含量。

针对高放废液乃至所有放射性溶液中稀土元素总量的分析方法均较少,1989年,魏启慧等^[4]研究了硝酸-双氧水介质中,用TOPO-环己烷萃取除去铀、钚、钍等,再用1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)-二甲苯定量萃取萃取水相中稀土元素,有机相经磷酸、草酸反萃后,反萃液经三溴偶氮氯膦显色后用分光光度计测定高放废液中的稀土总量,全流程稀土回收率为 $(97.1 \pm 1.1)\%$,稀土总量不少于 $2 \mu\text{g}$ 时,测量误差小于4%。张丕禄等^[2]也研究了三溴偶氮氯膦比色测定1AW中的总稀土,以三溴偶氮氯膦作为显色剂,直接比色测定比分离后测定的结果偏高8%~41%。萃取分离过程需经过两次萃取、两次洗涤、一次反萃使稀土元素进入测量体系,分离相当复杂,并且三溴偶氮氯膦不易获得。

其他分光光度法测定样品中的稀土含量,其测定对象绝大部分为非放射性样品,相关的文献资料也比较多,偶氮氯膦mA应用也比较广泛^[5-7],《钢铁及合金化学分析方法 萃取分离-偶氮氯膦mA光度法测定稀土总量》^[5]用乙酰丙酮-三氯甲烷萃取分离铁;pH=5.5时,在硫氰酸铵和磺基水杨酸存在下,用PMBP-苯萃取稀土元素,采用偶氮氯膦mA显色,在670 nm测定稀土

总量,测定范围为 $0.001\% \sim 0.20\%$ (质量分数,下同),测定水平在 $0.0026\% \sim 0.15\%$ (质量分数)之间时,精密度变化为3%~15%。《铁矿石稀土总量的测定 萃取分离-偶氮氯膦mA分光光度法》^[6]在pH=5左右,用PMBP-苯萃取稀土元素,采用偶氮氯膦mA显色,在672 nm测定稀土总量;测定范围为 $0.020\% \sim 1.00\%$,根据稀土氧化物含量不同,允许差不同,最大允许差为0.05%。

为准确分析高放废液中的稀土元素含量,需要降低样品中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的放射性强度,针对这项工作,何龙海^[8]、朱晓文^[9]、叶维玲等^[10]采用冠醚、杯冠萃取高放废液中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs ,效果很好。本工作拟研究冠醚-杯冠萃取 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的萃取条件,研究偶氮氯膦mA显色测定稀土元素的显色条件,以建立偶氮氯膦mA分光光度法测定高放废液中稀土元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

冠醚(二环己基18冠6)、杯冠(二(2-丙氧基)杯(4)芳烃-冠-6),清华大学合成;放射性标准溶液,原子高科股份有限公司;硝酸铈、硝酸钆、硝酸钷、硝酸钷、硝酸铈,优级纯,市售,配制成标准溶液。其他化学试剂均为市售分析纯。高放废液,中核四〇四有限公司提供。

722S分光光度计,上海精密科学仪器有限公司,波长320~900 nm,光谱带宽2 nm;GL2020低能 γ 谱仪,美国堪培拉公司;AJ204分析天平,感量为0.1 mg,瑞士Mettler Toledo公司。

1.2 实验方法

准确移取高放废液,调节酸度为4.5 mol/L,加入2.0 mL 0.3 mol/L冠醚-0.050 mol/L杯冠-正辛醇溶液,萃取两次,取水相用0.4 mol/L硝酸稀释10倍,待测。准确移取待测样品,调节酸度为2.0 mol/L,用2.0 mL 0.05 mol/L TOPO-环己烷萃取,水相加入显色剂等试剂,选用1 cm比色皿,在670 nm处测定吸光度,计算得到样品中的稀土含量。

2 结果与讨论

2.1 冠醚-杯冠萃取 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs

由于高放废液中的稀土元素含量较低,取样量较大,为了保证分析数据的可靠性,也保证人员受照剂量受控,需降低高放废液样品的放射性水

平。选择冠醚、杯冠萃取高放废液中的锶、铯,降低高放废液的放射性强度,同时又不影响高放废液中稀土元素的准确测定。

配制⁹⁰Sr、¹³⁷Cs活度浓度分别约为 500 kBq/L 的标准溶液进行此萃取条件实验。实际萃取条件实验中,⁹⁰Sr活度为 87 Bq,¹³⁷Cs活度为 680 Bq。

2.1.1 萃取酸度的选择 在不同酸度条件下,实验得到了 0.1 mol/L 冠醚-0.05 mol/L 杯冠-正辛醇对高放废液中⁹⁰Sr、¹³⁷Cs的萃取率,结果示于图 1。由图 1 可知,在硝酸介质中,¹³⁷Cs萃取的最佳酸度为 2~5 mol/L,而⁹⁰Sr萃取的最佳酸度为大于等于 4 mol/L,在后续实验中选择硝酸酸度为 4.5 mol/L。

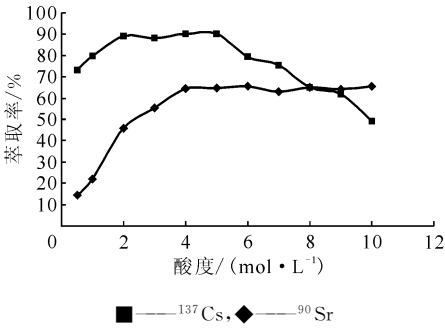


图 1 酸度对冠醚-杯冠-正辛醇萃取⁹⁰Sr、¹³⁷Cs的影响

Fig. 1 Effect of acidity on crown ether-calixarene crown ether extraction

2.1.2 萃取剂浓度的选择 控制酸度为 4.5 mol/L 不变,固定冠醚浓度为 0.1 mol/L,杯冠浓度对⁹⁰Sr、¹³⁷Cs萃取率的影响结果示于图 2;固定杯冠浓度为 0.025 mol/L,冠醚浓度对⁹⁰Sr、¹³⁷Cs萃取

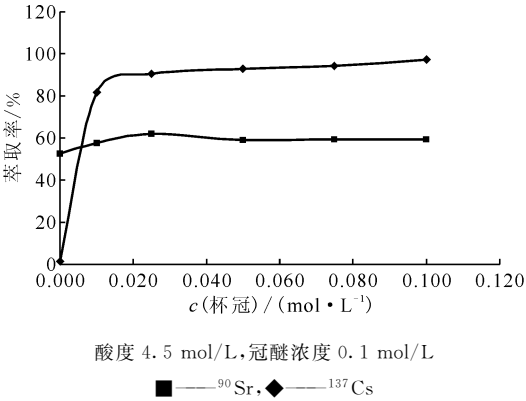


图 2 杯冠浓度对⁹⁰Sr、¹³⁷Cs萃取率的影响

Fig. 2 Effect on extraction rate of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs because of concentration of calixarene crown ether

率的影响结果示于图 3。由图 2 可知,¹³⁷Cs萃取率随着杯冠浓度的升高而增加,当杯冠浓度大于等于 0.025 mol/L 时,¹³⁷Cs的萃取率大于 90%。后续实验选择杯冠浓度为 0.050 mol/L。由图 3 可知,当冠醚浓度大于 0.2 mol/L 时,⁹⁰Sr的萃取率大于 90%。后续实验选择冠醚浓度为 0.3 mol/L。结合图 2 和图 3 可知,⁹⁰Sr的萃取率随着杯冠浓度的增加基本未发生变化,¹³⁷Cs的萃取率随着冠醚浓度的增加也基本不变,可认为冠醚不萃取¹³⁷Cs,杯冠不萃取⁹⁰Sr,冠醚-杯冠混合指示剂未发生协同萃取效应。

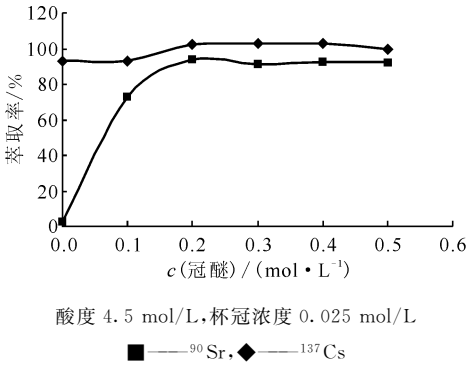


图 3 冠醚浓度对⁹⁰Sr、¹³⁷Cs萃取率的影响

Fig. 3 Effect on extraction rate of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs because of concentration of crown ether

2.1.3 冠醚-杯冠萃取对稀土元素的影响 由文献[8-9]可查得冠醚、杯冠对金属离子的萃取分配比,杯冠对 Nd、La、Pr 稀土元素几乎不萃取,推断杯冠不萃取稀土元素。但冠醚-杯冠-正辛醇是否萃取稀土元素未明确给出,对此,选用¹⁵⁵Eu标准溶液和 Ce、Sm、Eu、Nd、Y 混合标准溶液进行了此萃取实验。采用低能 γ 能谱仪测定萃余水相中¹⁵⁵Eu,分光光度法测定萃余水相中 Ce、Sm、Eu、Nd、Y,以确定冠醚-杯冠-正辛醇是否萃取稀土元素,实验结果列于表 1、表 2。由表 1、表 2 可知,0.3 mol/L 冠醚-0.050 mol/L 杯冠-正辛醇不萃取

表 1 冠醚-杯冠-正辛醇萃取对¹⁵⁵Eu的影响
Table 1 Effect of crown ether-calixarene crown ether extraction on ¹⁵⁵Eu

序号	$A(^{155}\text{Eu})_{\text{理论}}/\text{Bq}$	测量净计数(N)	$A_{\text{测量}}/\text{Bq}$
1	34.00	150	34.09
2		160	36.36
3		148	33.64

注:选择 106 keV γ 射线作为¹⁵⁵Eu的特征能量峰

Ce、Sm、Eu、Nd、Y 元素,由于 17 种稀土元素的化学性质相近,故认为 0.3 mol/L 冠醚-0.050 mol/L 杯冠-正辛醇不萃取稀土元素。

表 2 冠醚-杯冠-正辛醇萃取对 RE 的影响
Table 2 Effect of crown ether-calixarene crown ether extraction on RE

序号	$m(\text{RE})_{\text{理论}}/\text{g}$	吸光度	$m(\text{RE})_{\text{实测}}/\text{g}$
1	5.00	0.137	4.85
2		0.143	5.09
3		0.140	4.96

2.2 TOPO 萃取对稀土的影响

TOPO 可萃取除去 U、Th、Pu,而对稀土萃取很少^[4],可用于稀土元素的萃取纯化。文献^[11]显示,在不同的萃取酸度条件下,TOPO-环己烷可以分离稀土元素 Sc、Y、Ce、Eu、Gd、Th、U、Yb 等。在 1~8 mol/L 硝酸体系中,TOPO 可以萃取铈和钪^[12]。但是 TOPO 萃取稀土元素的酸度暂时未查到,故进行酸度实验,目的在于确定在萃取铈和钪的酸度条件下,TOPO 对稀土元素是否萃取。不同条件下的两次平行测定结果列于表 3。

表 3 TOPO 萃取酸度的影响
Table 3 Effect of acidity on TOPO extraction

序号	萃取体系酸度/(mol·L ⁻¹)	$A_{670\text{ nm}}$	
1	不萃取,直接测定	0.239	0.239
2	1	0.220	0.219
3	2	0.243	0.238
4	3	0.223	0.229
5	3.88	0.190	0.189

由表 3 可知,在 1~3 mol/L 硝酸萃取体系中,标准溶液经过 TOPO-环己烷萃取后的吸光度与不经过萃取后的吸光度之差较小,认为测定结果一致,TOPO 萃取不影响稀土元素的定量测定。故选择 TOPO 萃取酸度为 2 mol/L。

2.3 分光光度法测量条件的选择

2.3.1 稀土元素配比选择 分光光度法分析稀土总量时,由于单一稀土与偶氮染料类显色剂配合物的摩尔吸光系数存在差异,从而引起同一含量范围内、每个稀土元素的工作曲线斜率相差较大,造成溶液中稀土元素的配比和标准溶液中的稀土配比匹配时,测量结果的重复性存在显著性

差异。有效解决此问题的方法是:① 采用与样品中稀土元素比例相近的混合稀土标准进行曲线校正;② 研究显色反应条件,使各稀土元素吸光度相近,降低因单个稀土元素产生的曲线误差,给出其可靠的测量估计值^[11]。文献研究均未得出实际高放废液中各稀土元素的比例关系,为此,本工作在陈佩贤等^[12]研究的基础上,通过增加不同单一稀土元素实验,确定了以轻稀土组、重稀土组以及钇、钪代表元素 Ce、Nd、Sm、Eu、Y 五种稀土元素为测量基础的比例关系,并以此为基础,完成了高放废液中稀土元素的光度分析技术研究。

表 4 标准稀土溶液的组成
Table 4 Composition of standard RE solution

元素	$w/\%$	元素	$w/\%$
Ce	23.3	Eu	0.35
Nd	39.8	Y	5.70
Sm	8.16		

2.3.2 最佳吸收波长的选择 以 Ce、Nd、Sm、Eu、Y 五种稀土元素作为代表进行波长选择实验,以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制吸收波长曲线,结果示于图 4。由图 4 可知,五种稀土元素 Ce、Sm、Eu、Nd、Y 均在 665~675 nm 范围内有最大吸收,后续实验中以 670 nm 作为稀土元素测定吸收波长。在 670 nm 处测量各稀土元素的吸光度,计算各稀土元素的摩尔吸光系数,结果列于表 5。由表 5 可知,在选定的显色条件下,Y 元素由于原子量的缘故,摩尔吸光系数要小很多。但相同质量的稀土元素的吸光度基本一致。依据稀土元素之间物理化学性质的某些差异,分为难溶性钪组即轻稀土组包括 La、Ce、Pr、Nd、

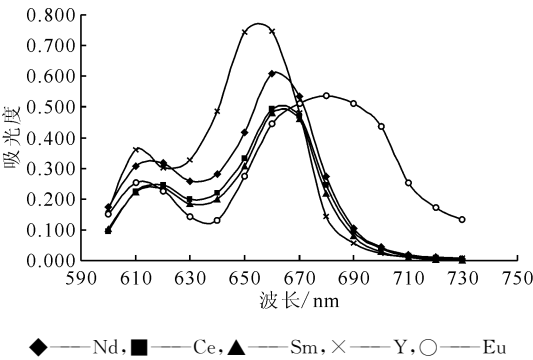


图 4 吸收波长曲线
Fig. 4 Absorbance-wavelength curves

表 5 稀土元素的摩尔吸光系数
Table 5 Molar absorption coefficient(ϵ) of RE

元素	$A_{670\text{ nm}}$	$m/\mu\text{g}$	相对原子质量	$c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
Nd	0.533	20	144.2	5.55	9.61×10^4
Ce	0.470	20	140.1	5.71	8.23×10^4
Sm	0.460	20	150.4	5.32	8.65×10^4
Y	0.481	20	88.9	9.00	5.35×10
Eu	0.510	20	152.0	5.26	9.69×10^4

Pm、Sm；微溶性铽组即中稀土组，包括 Eu、Gd、Tb、Dy；较易溶性的钇组即重稀土组包括 Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc。由于裂变产物中的稀土元素主要有 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Y，且 La、Ce、Pr、Nd 占总稀土含量 80% 以上，即高放废液中轻稀土所占的比例比较大，而 Ce 又是轻稀土元素中的代表元素，同时在稀土元素的配比条件实验过程和最大吸收波长的选择过程中，Ce、Sm、Eu、Nd、Y 均表现出近似的化学性质。故后续实验仅采用 Ce 标准进行后续分光条件实验。

2.3.3 0.05% (质量分数,下同)偶氮氯膦 mA 用量的选择 偶氮氯膦 mA 作为稀土显色剂,其用量至关重要。实验中进行了 0.05% 偶氮氯膦 mA 用量实验,实验结果示于图 5。由图 5 可知,在测量体系内,0.05% 偶氮氯膦 mA 的加入体积为 3.0~5.0 mL 时,吸光度达到最大并稳定,故选择 0.05% 偶氮氯膦 mA 的加入量为 4.0 mL。

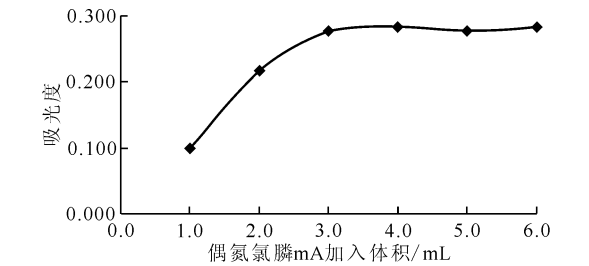


图 5 偶氮氯膦 mA 用量对吸光度的影响
Fig. 5 Influence of amount of chlorophosponazo-mA on absorbance

2.3.4 10% (质量分数,下同)草酸用量的选择 由于稀土元素中 Y 和 Sc 的相对原子质量相对于其他稀土元素而言小很多,相同质量的 Y 或 Sc 会引起吸光度增大很多,而高放废液中 Sr 衰变得到 Y,故需要选择合适的方法抑制 Y 的吸光度,使相同质量的 Y 和其他稀土元素的吸光度一致。由

文献[11]查得,KCl 与草酸根可抑制 Y 的显色,而草酸铵和草酸是应用较多的试剂,本工作亦采用草酸抑制 Y 的显色,并进行了条件实验,实验结果示于图 6。由图 6 可知,10% 草酸的加入体积为 1.0~3.0 mL 时对 10 μg Ce 的吸光度的影响可忽略不计,而对 Y 的吸光度的影响则很显著,Y 的吸光度随着草酸加入量增大呈降低趋势。而当 10% 草酸加入量为 1.5~2.5 mL 时,10 μg Y 的吸光度与 10 μg Ce 的吸光度基本一致,吸光度相差小于 0.03,可忽略不计。故选择 10% 草酸的加入量为 2.0 mL。

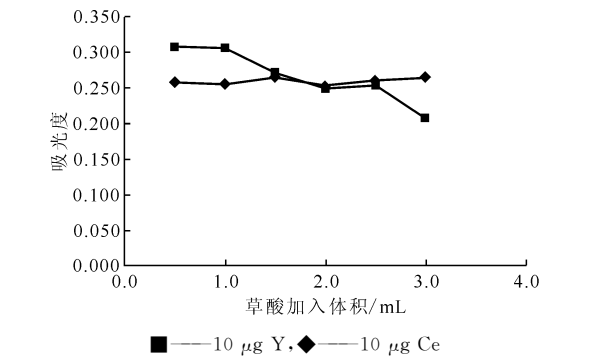


图 6 10% 草酸用量对吸光度的影响
Fig. 6 Influence of amount of 10% oxalic acid on absorbance

2.3.5 其他阳离子的干扰 文献[1]表明,偶氮氯膦 mA 与稀土元素的络合物由于氯离子的作用,许多共存元素的允许量均可达数十微克(表 6)。根据高放废液中可能的主要阳离子,以及表 6 所列元素含量,选择高放废液中阳离子浓度相对较大且有可能对稀土元素的测定有影响的离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 和 UO_2^{2+})进行干扰实验,实验结果列于表 7。由表 7 可知,在所选分光测定条件下,试样经过冠醚-杯冠以及 TOPO 萃取后,其萃余水相中残余

的其它金属离子不影响总稀土的测定。

表 6 干扰离子的最大允许量^[1]
Table 6 Allowed $m_{\max}$ of interference ion^[1]

离子	最大允许量/mg	离子	最大允许量/mg
Ca ²⁺	0.02	Ni ²⁺	0.5
Mg ²⁺	0.5	Zn ²⁺	0.5
Fe ²⁺	20.0	Cr ³⁺	0.1
Al ³⁺	0.05	V ⁶⁺	0.1
Cu ²⁺	0.1	W ⁶⁺	0.1
Mn ²⁺	0.5	Mo ⁶⁺	1

表 7 干扰离子实验
Table 7 Interference ion experiments

干扰离子(M)	$m(M)/\mu\text{g}$	$A_{670\text{ nm}}$	
-	-	0.249	0.249
Fe ³⁺	50	0.251	0.256
Al ³⁺	50	0.266	0.260
Mg ²⁺	50	0.250	0.260
K ⁺	50	0.257	0.250
Na ⁺	50	0.255	0.259
Ca ²⁺	50	0.255	0.262
Sr ²⁺	50	0.254	0.249
Cs ⁺	50	0.255	0.252
UO ₂ ²⁺	104	0.248	0.258

注： $m(\text{Ce})=10\text{ }\mu\text{g}$

2.3.6 标准工作曲线 根据表 4 配制混合标准溶液,绘制标准工作曲线,结果示于图 7。由图 7 可知,吸光度与稀土元素质量呈线性关系,线性方程为 $y=0.024\ 6x-0.017\ 7$, $r^2=0.996\ 7$,其中 y 为吸光度, x 为每 25 mL 稀土质量。

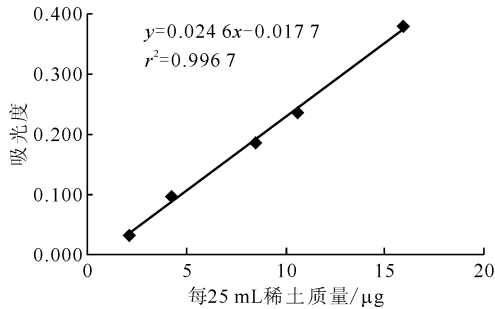


图 7 稀土元素标准曲线
Fig. 7 Standard curve line of Re

2.4 样品测定步骤

根据以上条件实验,确定高放废液中的稀土含

量的测定步骤如下:移取高放废液 0.2 mL 加入 4.5 mol/L 硝酸至 2.0 mL,加入 2.0 mL 0.3 mol/L 冠醚-0.050 mol/L 杯冠-正辛醇溶液,萃取两次,取 1.0 mL 水相,用 0.4 mol/L 硝酸稀释至 10.0 mL,待测。移取 0.5 mL 待测样品,加入 0.25 mL $\varphi=30\%$ 双氧水,摇匀,加入 0.5 mL 8.0 mol/L 硝酸,加水至 2.0 mL,加入 2.0 mL 0.05 mol/L TOPO-环己烷,萃取,有机相再用 2.0 mol/L 硝酸洗涤一次,合并水相,转入 25 mL 比色管中,依次加入 0.5 mL 2 mol/L 盐酸、3.0 mL 0.05% 偶氮氯膦 mA、2.0 mL 10% 草酸、1 滴双氧水,水定容,选用 1 cm 比色皿,在 670 nm 处测定吸光度,在标准曲线中查得溶液中稀土总量,计算得到样品中的稀土含量。

3 样品测定

3.1 模拟高放废液中的稀土总量

取 0.5 mL 模拟高放废液样品 6 份于 5 mL 萃取管中,按照实验方法操作,测定模拟高放废液(模拟高放废液中稀土元素配制质量浓度为 12.629 mg/L)中的稀土总量,测定结果列于表 8、9。

表 8 模拟高放废液中稀土测定结果
Table 8 Results and precision of RE of simulated HLLW

序号	A	$\rho(\text{稀土})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	相对标准偏差/%	相对偏差/%
1	0.190	14.02	2.3	12.3
2	0.193	14.24		
3	0.189	13.94		
4	0.192	14.17		
5	0.201	14.85		
6	0.194	14.32		
		(14.25)		

注:括号中为平均值

表 9 重加回收率
Table 9 Recovery experiments

序号	$m_{\text{样}}(\text{稀土})/\mu\text{g}$	$m_{\text{标}}(\text{稀土})/\mu\text{g}$	$m_{\text{样}+\text{标}}(\text{稀土})/\mu\text{g}$	重加回收率/%
1	7.125	5.0	11.72	94.3
2	7.125	2.5	9.37	89.9
3	7.125	10.0	16.89	97.7

由表 8、表 9 可得,采用此方法测定模拟高放

废液中稀土总量的相对标准偏差为 2.3%($n=6$),相对偏差为 12.3%,重加回收率为 89.9%~97.7%。由于模拟高放废液样品中的稀土配比与标准溶液的配比不一致,故相对偏差偏大。

3.2 真实高放废液中的稀土总量

对真实高放废液中的稀土元素总量进行测试,测定结果列于表 10,测量相对标准偏差为 6.3%($n=3$)。

表 10 高放废液中稀土测定结果
Table 10 Results and precision of RE of HLLW

取样体积/mL	$\rho(\text{稀土})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准偏差/%
0.20	2.71	6.3
0.20	2.48	
0.20	2.40	
	(2.53)	

注:括号中为平均值

4 结 论

- (1) 建立了高放废液中稀土元素总量测定的分析方法;
- (2) 采用此方法测定模拟高放废液中总稀土含量,相对标准偏差为 2.3%($n=6$),重加回收率为 89.9%~97.7%;真实高放废液中稀土元素总量测定的相对标准偏差为 6.3%($n=3$)。

参考文献:

[1] 叶玉星,吴佩民,朱文彬. DHDECMP-TBP/煤油萃

取模拟高放废液中的稀土元素工艺研究[J]. 原子能科学技术,2003,35(3):242-245.

[2] 张丕禄,魏启慧. 三溴偶氮氯膦比色测定 1AW 中的总稀土[J]. 原子能科学技术,1992,26(6):54-59.

[3] 张丽英,王建晨,辛仁轩. PAIV 萃淋树脂色层分离-ICP-MS 法测定高放废液中的微量钆[J]. 稀土,2000(4):13-15.

[4] 魏启慧,张丕禄. 萃取光度法测定高放废液中稀土总量[J]. 原子能科学技术,1992,26(2):41-47.

[5] 国家技术监督局. GB 223. 49-94 钢铁及合金化学分析方法:萃取分离-偶氮氯膦 mA 光度法测定稀土总量[S]. 北京:中国国家标准出版社,1994.

[6] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6730. 24-2006 铁矿石稀土总量的测定:萃取分离-偶氮氯膦 mA 分光光度法[S]. 北京:中国国家标准出版社,2006.

[7] 李北罡,莎仁,噶日迪. 偶氮氯膦 mA 与稀土元素显色反应的双波长分光光度法研究[J]. 稀土,2002,23(4):67-68.

[8] 何龙海,翁锡珏,杨大助,等. 冠醚萃取法从高放废液中去除铈 III:二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对铈的萃取[J]. 核化学与放射化学,1994,16(1):18-22.

[9] 朱晓文. 二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-冠-6 从模拟高放废液中萃取铈的研究[D]. 北京:清华大学,2003.

[10] 叶维玲,王建晨,何千舸. 二环己基 18 冠醚-6/异丙氧基杯[4]冠-6-正辛醇共萃取 Sr 和 Cs[J]. 核化学与放射化学,2009,31(3):167-172.

[11] 江祖成,蔡汝秀,张华山. 稀土元素分析化学[M]. 第二版. 北京:科学出版社,2000.

[12] 陈佩贤,侯淑彬,王效英. 萃取光度法测定辐照后元件的稀土总量[J]. 原子能科学技术,1986,20(3):307-311.