

# 极谱法联合测定反应堆回路清洗液中的 Fe、Co、Ni、Cr

李开华 王学振

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文以  $0.5 M NH_4ClO_4 + 1.5 M NH_4OH + 0.01 M Na_2tar$  (酒石酸钠, 下同) 为底液, 同时测定了堆回路清洗液中的 Cr(VI)、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{3+}(Fe^{2+})$ 、及  $Cr^{3+}$ 。其峰电位分别为  $-0.25$ 、 $-1.01$ 、 $-1.18$ 、 $-1.40$  及  $-1.57 V(V.S.Hg)$ 。测定浓度范围分别为  $0.50-7$ 、 $0.7-10$ 、 $0.5-7$ 、 $0.5-6$  及  $0.5-8 ppm$ 。本方法简单, 勿需分离, 适用于三种不同的放射性清洗液。本工作为了解堆回路去污情况及堆回路管道的腐蚀情况提供了数据。

**关键词** 示波极谱, 联合测定, 堆回路清洗液, 正交实验。

## 一、引言

本工作是为了解决大修改建中的堆回路清洗液里的 Cr、Fe、Co、Ni 四元素的含量测定问题, 以便了解对管道的去污情况及腐蚀程度。

极谱法分别测定此四元素的报道很多, 但一次同时测定尚未见报道。

石井大道<sup>[1]</sup>曾使用底液  $0.42 M NH_4ClO_4 + 1.25 M NH_4OH + 0.01 M Na_2tar$ , 一次同时测定了  $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  及  $Mn^{2+}$ 。据此, 我们通过实验, 找到了合适的底液组成, 使之实现一次同时测定  $Fe^{3+}(Fe^{2+})$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、Cr(VI) 及  $Cr^{3+}$ 。

为了达到良好的去污效果, 实际去污时曾使用了多种清洗液, 主要的有: (I)  $7\% H_3PO_4$ , (II)  $3\% HNO_3 + 0.7\% KMnO_4$ , (III)  $6.3\% H_2C_2O_4 + 10\% H_3cit$  (柠檬酸, 下同)。

## 二、实验部分

### 1. 仪器

A-1660 示波极谱仪, 英国南方仪器公司制。电解池是自行设计制作的, 其特点是产生放射性废汞少, 易防护。

### 2. 试剂

(1) 标准  $Co^{2+}$  溶液 将光谱纯  $Co_3O_4$  272.0 mg 溶解于  $HCl + HNO_3$  中, 再用  $HClO_4$  将  $HCl + HNO_3$  赶走, 最后配成  $0.1 M HClO_4$ 、200 mg/ml  $Co^{2+}$  溶液。

(2) 标准  $Ni^{2+}$  溶液 配制法同  $Co^{2+}$ , 用光谱纯的金属 Ni。

(3) 标准  $Fe^{3+}$  溶液 称光谱纯 Fe 丝 89.00 mg, 溶于  $HCl$  中, 加几滴  $H_2O_2$ , 蒸干, 加少许  $HClO_4$ , 用水稀至 100 ml。

(4) 标准 Cr(VI) 及 Cr<sup>3+</sup> 溶液 称光谱纯 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 282.7 mg, 用水溶至 100 ml, 得 1.00 mg/ml Cr(VI) 溶液。取此液 50 ml, 加 HCl 和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 稍加热, 以水稀 100 ml, 得 0.50 mg/ml 的 Cr<sup>3+</sup> 溶液。

(5) 其他试剂 0.1 M Na<sub>2</sub>tar 溶液, 5 M NH<sub>4</sub>OH, 5 M HClO<sub>4</sub>, 均为分析纯。

(6) N<sub>2</sub> 纯度为 99.999%。

### 3. 操作步骤

在 5 ml 容量瓶中, 依次加入: 0.1 M Na<sub>2</sub>tar, 标准溶液(或样品), 5 M HClO<sub>4</sub>, 5 M NH<sub>4</sub>OH, 加水至刻度。移取此液于电解池中, 水封通 N<sub>2</sub> 5 min, 在 -0.05~1.8 V 范围记录极谱图。

## 三、结果和讨论

### 1. 底液组成的选择

用正交实验法选择底液各成分的合适浓度。选用了 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 表。由表 3 可知, D 列是未安排实验因素的列, 故其极差可作为试验精度的度量。Cr(VI)、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 的 D 列极差很小, 说明试验的随机误差很小。Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>)、Cr<sup>3+</sup> 的 D 列极差较大, 这可能是由于某些实验号的 Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>)、Cr<sup>3+</sup> 波有不同程度的重合的缘故。考虑到不同位级的三因素对 Cr(VI)、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 的波高影响不很大, 故主要根据对 Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>)、Cr<sup>3+</sup> 两波分离的影响, 决定选用底液为: 0.01

表 1 因素位级表

位级	Na <sub>2</sub> tar, M	NH <sub>4</sub> OH, M	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , M
I	0.01	1.5	0.7
II	0.03	1.0	0.3
III	0.005	2.0	0.5

0.5 M NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> + 1.5 M NH<sub>4</sub>OH。

表 2 正交试验结果

试验号	波高, mm					波形 Fe <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>
	Cr(VI)	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
1	10.0	14.4	11.0	5.5	13.3	
2	9.0	14.4	9.8	5.1	16.0	
3	10.9	12.8	10.0	7.0	16.5	
4	11.8	13.8	10.9	10.5	7.6	
5	11.2	14.5	11.3	5.9	15.4	
6	11.2	14.1	11.0	10.0	22.8	
7	10.3	13.4	10.9	6.2	15.3	
8	11.0	13.2	9.7	4.9	14.7	
9	10.2	14.0	11.1	7.0	18.2	

表3 极差计算表 (波高, mm)

离子	因素	位级 I	位级 II	位级 III	极差
Cr(VI)	Na <sub>2</sub> tar	11.0	10.4	10.8	0.6
	NH <sub>4</sub> OH	10.2	11.6	10.5	1.4
	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	10.0	11.7	10.5	1.7
	D	10.7	10.7	10.8	0.1
Ni <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> tar	13.9	13.9	13.6	0.3
	NH <sub>4</sub> OH	13.8	11.0	14.3	2.4
	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	13.7	14.1	13.5	0.6
	D	13.9	13.9	13.6	0.3
Co <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> tar	10.9	10.3	10.7	0.6
	NH <sub>4</sub> OH	10.6	10.2	11.1	0.9
	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	10.3	11.1	10.6	0.8
	D	10.6	10.6	10.7	0.1
Fe <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> tar	7.7	5.3	8.0	2.7
	NH <sub>4</sub> OH	7.1	7.5	6.1	1.4
	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	8.8	6.0	5.9	2.9
	D	7.3	6.8	6.4	0.9
Cr <sup>3+</sup>	Na <sub>2</sub> tar	13.4	15.4	19.2	5.8
	NH <sub>4</sub> OH	18.0	12.9	17.0	5.1
	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	16.6	15.3	16.1	1.3
	D	13.9	18.3	15.7	4.4

## 2. 杂质元素的影响

在上述底液中, 试验了共存离子的影响, 结果见表4。表4说明, 表中所列八种元素在所测浓度范围内, 对所测四元素均无明显影响。

表4 杂质元素的影响

杂质	离子	Zr(IV)	Cs <sup>+</sup>	Ru(VI)	Ce(IV)	Mg <sup>2+</sup>	Ti(IV)	Si(IV)	Al <sup>3+</sup>
	加入量, μg/ml		18.0	2.8	4.4	8.0	2.0	0.4	0.4
误差, %	Cr(VI)	+2.6	—	-2.6	—	+2.7	+4.7	+2.6	+1.1
	Ni <sup>2+</sup>	-0.7	0	+5.2	-2.3	0	+1.6	-1.6	+2.3
	Co <sup>2+</sup>	-1.0	0	-1.6	-2.0	-1.0	+4.3	-1.3	+2.3
	Fe <sup>2+</sup>	+1.8	4.5	+1.9	-6.0	+3.3	+1.5	-4.5	-3.7
	Cr <sup>3+</sup>	-3.6	-8.6	-8.6	+3.7	-5.3	-2.6	-2.2	0

## 3. 清洗液对测定的影响

试验了不同浓度的清洗液对测定的影响。结果表明, 在清洗液 I、II、III 分别取 0.2—0.4, 0.1—0.4, 0.1—0.6 ml 范围内, 测定的各元素波高基本无变化, 只有 Cr<sup>3+</sup> 的波高随清洗液(3)量的增加而线性增高。在制作工作曲线时, 取固定量的清洗液即可。

#### 4. 标准曲线与工作曲线

在上述条件下, 制作了标准曲线与工作曲线。制作工作曲线时, 清洗液 I、II、III 分别取 0.2、0.1、0.1 ml。结果表明, Cr(VI)、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)及 Cr<sup>3+</sup> 在各清洗液中, 浓度分别在 0.5—7、0.7—10、0.5—7、0.5—6 及 0.5—8 ppm 范围内, 其波高与浓度一般都有良好的线性关系。只有 Fe<sup>2+</sup> 在其浓度大于 4.45 μg/ml 时, 标准曲线及清洗液 I 的工作曲线上翘; Cr<sup>3+</sup> 的标准曲线在其浓度大于 5 μg/ml 时上翘。这可能是因为当浓度大时, Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)与 Cr<sup>3+</sup> 波有部分重叠。

#### 5. 方法精度

对不同含量的五种离子进行了精度试验, 结果列于表 5。表中数据是六次实验结果。本方法精度为 ±6%。

表 5 方法精度试验结果

离 子	Cr(VI)			Ni <sup>2+</sup>			Co <sup>2+</sup>			Fe <sup>2+</sup>			Cr <sup>3+</sup>	
	加入量, μg/ml	0.50	3.00	7.00	0.74	4.4	10.3	0.50	3.00	7.00	0.45	2.67	6.23	3.00
相对标准偏差, %	3.5	1.3	1.8	3.6	1.2	3.2	5.7	2.3	1.8	5.1	3.2	5.5	2.2	3.4

#### 6. 样品重加回收试验

对部分样品作了重加回收试验, 结果列于表 6。表中结果是三次实验的平均值。由表 6 可知, 样品重加回收率在 94—102%。

表 6 样品重加回收试验结果

清 洗 液	I				II		
	测定离子	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr(VI)	Ni <sup>2+</sup>
加入量, μg/ml	2.00	1.78	2.00	2.94	2.00	2.94	2.00
回收率, %	97	94	98	102	102	102	95

#### 7. 样品分析

结果列于表 7。由于实际清洗液很多是几种清洗液混杂在一起, 有些还加了表面活性剂, 致使对某些样品中的某些离子无法定量测定。有关部门根据此表数据及其他数据, 估计了阳离子流失量, 从而认为管道腐蚀轻微, 可以继续使用。

## 四、结 语

本文用正交试验法找到了合适的底液组成: 0.01 M Na<sub>2</sub>tar + 0.5 M NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> + 1.5

表 7 样品分析结果 (ppm)

样品编号	Fe <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr(VI)
I-3	8.0×10 <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>3</sup>			
I-4	7.0×10 <sup>2</sup>	5.5×10 <sup>2</sup>	2.7×10		
I-5	3.7×10 <sup>2</sup>	2.2×10 <sup>2</sup>			
I-6	3.5×10 <sup>2</sup>	1.6×10	3.4×10		
II-1				4.5×10	1.5×10
II-2				1.0×10 <sup>2</sup>	2.0×10
II-3					1.1×10 <sup>2</sup>
II-4					1.2×10 <sup>2</sup>
III-1	2.0×10 <sup>2</sup>				
III-2	1.9×10 <sup>2</sup>				
III-3	2.4×10 <sup>2</sup>				
I'	6.5×10				5.7×10
II'+III'+II'+III'(1)				1.7×10 <sup>2</sup>	<1.3×10
II'+III'+II+III(2)				1.2×10 <sup>2</sup>	1.3×10
净化前重水				<3.6×10	<1.3×10
净化后重水				<3.6×10	<1.3×10

注: (1) 表中的空格是没有测出的或者用催化极谱法测得而未列出的<sup>[2]</sup>。

(2) 用清洗液 I, II, III 洗后再用水洗的溶液分别记为 I', II', III'。

M NH<sub>4</sub>OH。在此底液内, 可一次同时测定 Cr(VI)、Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 五种离子, 共存离子基本不干扰, 清洗液组分亦基本无影响。本方法不需分离、不需调价、为大量测定样品提供了方便。实验结果为了解大修改建中的堆迴路的去污情况及堆迴路管道的腐蚀情况提供了数据。

### 参 考 文 献

[1] 石井大道, 分析化学(日文), 11(3), 272(1962)。

[2] 李开华等, 核化学与放射化学, 3(1), 42(1981)。

(编辑部收到日期: 1983年3月17日)

(上接第 454 页)

我所原 90°分离器小组的许多同志曾参加了部分工作。

### 参 考 文 献

[1] Freeman, J. H., *Nucl. Inst. and Meth.*, 22, 306(1963).

[2] Freeman, J. H., AERE-R6138, July 1969.

[3] Aitken, D., *Nucl. Inst. and Meth.*, 139 125 (1976).

[4] Williams, N., *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(3) 1067(1978).

[5] Freeman, J. H., *Nucl. Inst. and Meth.*, 135 1(1976).

[6] Tokugama, T. et al., *Nucl. Inst. and Meth.*, 132/133, Part I. 241(1981).

[7] 裴天礼等, 离子束密度纵向分布的不均匀性, 原子能研究所年报, p. 134, 1979年。

[8] Chavet, I., *Nucl. Inst. and Meth.*, 139 47(1976).

[9] 戚昌文, 弗瑞曼源实验及钷的分离, 内部资料, 1972, 12.

[10] Hinkel, H., *Nucl. Inst. and Meth.*, 139 1(1976).

[11] 苏士俊等, 在 90°电磁分离器上分离九种元素的同位素, 原子能所内部资料, 原成 [74]-013.

(编辑部收到日期: 1983年1月7日)