

CL-7301 微色谱柱分离铀化合物中痕量镉的方法研究

李发亮*, 左丽华, 龚治湘, 陈 林
(东华理工大学, 抚州 344000)

摘 要: 采用 CL-7301 树脂微色谱柱研究了铀化合物中基体铀和痕量镉的分离条件, 并在线富集法测定了铀化合物中的痕量镉。通过试验选择 0.125 mol/L 的 HI 酸介质中, 镉的吸附率接近 100%, 而铀不被吸附, 分离效率达到 99.9% 以上。吸附在柱上的镉用 10 g/L EDTA 洗脱, 原子吸收光度法测定。利用在线富集技术, 镉的检出限降低至 2.3 $\mu\text{g/L}$ 。对八氧化三铀和分析纯醋酸双氧铀样品中痕量镉进行测定, 方法精密度为 1.5%, 加标回收率为 96% ~ 98%。

关键词: CL-7301 树脂; 镉; 在线富集

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2009)01-072-04

铀作为重要的核燃料, 其纯度是一个非常重要的指标, 因为镉对中子的截面较大, 影响中子的充分利用, 所以铀产品中镉量需严格控制, 一般核工程要求铀化合物中镉量不大于 2 $\mu\text{g/g}$ 。测定镉的方法通常有 ICP-MS 法^[1,2]、石墨炉原子吸收法^[3]、固体浮选法^[4]、催化动力学光度法^[5]等。因镉含量通常较低, 所以一般测定方法均需要富集后再进行测定, 常用的分离富集方法有: 液-液萃取^[6]、共沉淀^[7]、浊点萃取^[8]、固相萃取^[9,10]等。

微色谱柱技术由于其柱效高, 在微量元素的分离富集方面已取得很大的成功^[11,12]。本文旨在改变传统的让铀上柱的思路和方法, 在一定条件下, 将杂质元素吸附在柱上而让铀过柱。利用 CL-7301 季铵盐阴离子交换树脂易与含有金属的络阴离子结合而不与简单的阴离子结合的特点, 使镉离子在 HI 介质中与其形成 CdI_4^{2-} 络阴离子与树脂交换。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GGX-9 型原子吸收分光光度计; 721-E 型分光光度计; 色谱柱 $\Phi 2.5 \text{ mm}$, L20 ~ 70 mm; 萃淋树脂 CL-7301 (粒径 150 ~ 120 μm); 上柱液和淋洗液 (0.125 mol/L HI); 洗脱液 (10 g/L EDTA-(2.0 ~ 5.0

g/L) NaOH); 镉标准贮备溶液 (1.0 mg/L); 镉标准工作液 (0.1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 离线富集法 取一定量的萃淋树脂 CL-7301 以减压湿法装入色谱柱中, 柱床高约 7 cm, 用 3 ~ 5 mL 0.125 mol/L HI 酸平衡柱床后, 将镉标准工作液上柱, 并用 4 mL 0.125 mol/L HI 多次淋洗柱床后, 用 1 mL 10 g/L EDTA-5.0 g/L NaOH 溶液洗脱镉。用过的柱床, 用 3 ~ 5 mL 0.125 mol/L HI 平衡后继续使用。

1.2.2 在线富集法 取柱高为 4 cm 的一小型 CL-7301 色谱柱, 连接在原子吸收进样毛细管和蠕动泵的泵管间。先用洗脱液调节至 $T = 100\%$, 平衡 3 ~ 4 s 后, 吸入一定量的 0.1 ~ 1.0 mg/L Cd 试液, 并用少量 0.125 mol/L HI 淋洗柱床, 最后吸入 10 g/L EDTA-2.0 g/L NaOH 溶液在线洗脱镉, 测量洗脱过程中的峰高 A_{max} 。用过的柱床, 用 HI 平衡后继续使用。

1.2.3 测定方法 用 GGX-9 原子吸收光度计, 在波长 228.8 nm, 光谱带宽 0.2 nm, 灯电流 3 mA, 燃烧器高度 10 mm, 乙炔流量 0.4 mL/min 的最佳条件下, 对镉量进行测定; 铀量用偶氮胂 III 光度法测定。

收稿日期: 2007-08-16; 修订日期: 2007-12-05

作者简介: 李发亮 (1978 -), 男, 助教; E-mail: lflianglian@sina.com.cn

2 结果与讨论

2.1 离线富集条件的选择

2.1.1 上柱液浓度的影响 分别使用不同浓度 HI 考察了其对测定的影响,测定结果见表 1。

表明 HI 浓度在 0.15 mol/L 以内对测定没有影响,试验选择 HI 浓度为 0.125 mol/L,既可保证铀不上柱,又不影响对镅的吸附。

表 1 HI 浓度的影响
Tab.1 Effect of the concentration of HI

$c_{HI}/(\text{mol/L})$	0	0.05	0.10	0.125	0.15	0.20	0.25	0.30
镅回收率/%	83.6	99.5	99.8	100	95.9	35.5	2	0
铀吸附率/%	0.002	0.004	0.002	0.003	0.001	0.004	0.003	0.003

2.1.2 洗脱液的选择 分别选用不同浓度的 EDTA 洗脱。以 $\Delta V = 0.2\text{ mL}$ 间歇洗脱柱床上的镅,试验表明,EDTA 浓度影响洗脱效果,质量浓度 10 g/L EDTA-5.0 g/L NaOH 能较好地洗脱镅。

2.1.3 淋洗液用量及铀的分离效果 实验将含 100 mg U 的醋酸双氧铀溶液流经色谱柱,分次用 HI 淋洗液,测定淋洗液中铀的浓度。经过每次 0.5 mL 共 28 次淋洗后,测定铀量为 26.33 μg ,约占上柱铀的 0.026%,铀在 CL-7301 柱上的分离效率超过 99.97%。

2.1.4 流速的影响 对减压微色谱柱来说,流速对柱效有一定的影响,当超过 5 mL/min 时将引起镅的穿漏。改变上柱和洗脱流速,考察流速对吸附的影响。当流速超过 4 mL/min 时,吸附率开始下降。为了保证分离效果,实验采用 1~2 mL/min。

2.1.5 共存离子的影响 按实验方法考察了共存离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的影响,发现只有 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 会被吸附,其余 3 种离子不被 CL-7301 吸附,所以 HI 介质的选择性的和部分阳离子生成络阴离子。实验表明 Pb、Zn 对 Cd 的测定没有影响。

2.2 在线富集条件的选择

2.2.1 柱长的影响 改变色谱柱柱长为 2、4、6 cm,在积分时间不变的条件下,进行在线富集,洗脱后测其峰高。结果表明柱长为 4 cm 时效果最佳。进行在线富集时首先要确定采用合适长度的微型柱,一方面不能因柱长过大使输液困难,另一方面柱长过短,将会因富集速度快引起穿漏。

2.2.2 流速的影响 分别用 0.5、1.0、2 mL/min 的流速进行富集,所获得的分离效果基本相同。这表明快速富集并不会引起镅穿漏,既保证了分

离效果,又可以提高分析速度。

2.2.3 方法精密度和检出限 每次取 2 mL 试液,经在线分离富集后测定镅的吸光度峰值,结果如表 2。

表 2 方法精密度的
Tab.2 Precision of method

$A_{\max}$	$\bar{A}$	S	RSD/%
0.367, 0.374, 0.371, 0.372, 0.382, 0.379	0.374	0.00549	1.5

按方法全程试剂空白 11 次,测定溶液的吸光度,计算得出本方法的检出限为 2.3 $\mu\text{g/L}$ 。

3 样品分析

3.1 工作曲线

根据镅量的不同可以采用一般工作曲线或在线工作曲线。

分别取 0、1、2、3、4、5 mL 1 mg/L Cd 的标准溶液上柱,用 10 g/L EDTA-5.0 g/L NaOH 洗脱后,定容至 10 mL 测定,绘制工作曲线,并与标准曲线比较,结果表明,两者的线性相关系数均为 0.999~1.000,并且几乎完全重叠,实际工作中,可直接用标准曲线。当镅量极低时,可使用在线工作曲线,每次用 2 mL 的 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 mg/L Cd 标准溶液进行在线富集和洗脱,测得 $A_{\max}$ 后,绘制在线工作曲线如图 1 所示,洗脱后峰值 $A_{\max}$ 和浓度呈良好的线性关系。

3.2 样品分析

分别准确称取 0.4 g 分析纯醋酸双氧铀和 0.4 g 八氧化三铀于烧杯中。前者可直接用 10 mL HI 溶解。 U_3O_8 则先用少量浓 HNO_3 ,加热使之完全溶

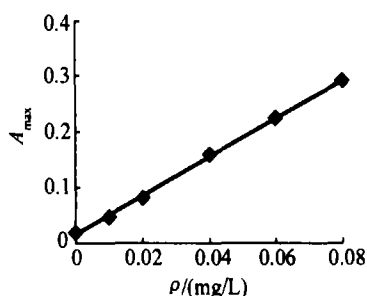


图 1 镉的在线工作曲线

Fig. 1 On-line working curve of Cd

解, 再加入少量浓 HCl, 低温蒸干除去余酸, 冷却后溶解于 10 mL HI 中。

平衡柱床后, 将试样移入色谱柱中, 用 HI 溶液淋洗柱床。用 2 mL 10 g/L EDTA-5.0 g/L NaOH 洗脱柱上吸附的镉, 定容至 5 或 10 mL, 直接测定吸光度或经在线富集测定 $A_{\max}$ 计算镉量。

测定结果列于表 3, 八氧化三铀中的镉量为 0.150 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率达 98%。醋酸双氧铀中镉量为 0.038 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为 96%。

表 3 样品分析结果

Tab. 1 Analytical results of samples ($n = 5$)

样品	测定值 m/ng		加入量 m/ng	回收率 /%	$w/(\mu\text{g/g})$	RSD /%
	直接法	在线法				
I	0	3	10	96	0.038	3.12
II	0	12	10	98	0.150	2.17

其中 I 为 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, II 为 U_3O_8

4 结论

本文利用微色谱柱的高效性, 提出在 HI 介质中用 CL-7301 微柱吸附镉而让铀过柱, 实现了铀化合物中基体铀与痕量镉的分离, 铀的分离效率和镉的富集效率均接近 100%。同时, 在分离富集条件的基础上, 用在线富集技术, 将镉的检出限降低至 2.3 $\mu\text{g/L}$, 可用于分析试剂铀化合物中镉的检测。方法具有分离效果好、灵敏度高、成本低、速度快的特点, 为铀化合物及铀元件中痕量镉的测定开辟了一条新的途径。

参考文献

- [1] 吕水源, 李小晶, 刘伟等. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1124
- [2] 谢华林, 李爱阳. 中国陶瓷工业, 2004, 11(4): 36
- [3] 蒋红梅, 秦永超, 胡斌等. 分析科学学报, 2006,

3(1): 88

- [4] 涂常青, 罗建中, 温欣荣. 分析试验室, 2004, 23(9): 77
- [5] 黄湘源, 陈永晖, 陈虹. 分析试验室, 2002, 21(6): 67
- [6] Anthemidis A N, Zachariadis G A, Charalampos G F *et al.* Talanta, 2004, 62(3): 437
- [7] Saracoglu S, Soylak M, Elci L. Talanta, 2003, 59(2): 287
- [8] Manzoori J L, Ghasem K N. Anal Chim Acta, 2004, 521(2): 173
- [9] Liang P, Qin Y, Hu B *et al.* Anal Chim Acta, 2001, 440(2): 207
- [10] 陈水平, 汪玉庭. 分析科学学报, 2004, 20(1): 9
- [11] 龚治湘, 宋金如. 高等学校化学学报, 1994, 4: 3
- [12] 罗明标, 戴晔晖. 中国环境监测, 1999, 4: 3

Study on separation of trace cadmium in uranium compounds by CL-7301 resin micro-chromatographic-column

LI Fa-liang*, ZUO Li-hua, GONG Zhi-xiang and CHEN Lin (East China Institute of Technology, Fuzhou 344000), Fenxi Shiyanshi, 2009, 28(1): 72 ~ 75

Abstract: The conditions of cadmium separated from matrix element uranium were studied by the CL-7301 resin micro-chromatographic-column, and trace cadmium in the uranium compounds was determined with on-line concentration

technique. The results indicated that in the medium of 0.125 mol/L HI, the adsorption efficiency of cadmium approached 100%, and uranium was not adsorbed at all, the separation efficiency achieved above 99.9%. The cadmium absorbed by the chromatographic-column was eluted by 1% EDTA, and then was determined by atomic absorption spectroscopy. With on-line concentration technique, the detection limit of cadmium was reduced to 2.3 $\mu\text{g/L}$. The method was used to determine the trace cadmium in U_3O_8 and $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The precision was 1.7%, and recoveries were from 96% to 98%.

Keywords: CL-7301 resin; Cadmium; On-line concentration

www.cnki.net