

铅铋合金蒸馏捕集物中痕量 Te 的测定

王 宇, 李 勇, 吴久伟, 葛 丁, 赵鹏飞, 官国英*

中国原子能科学研究院 核技术综合研究所, 北京 102413

摘要: 采用高温蒸馏捕集技术能有效提取铅铋冷却剂中大量的²¹⁰Po, 用 Te 替代²¹⁰Po 能高效研究²¹⁰Po 提取工艺, 测量蒸馏捕集物中痕量 Te 能为²¹⁰Po 提取工艺提供有力支持。硝酸浸取蒸馏捕集片上的 Te, 717 强碱性阴离子树脂对浸取液中的 Te 进行分离, 以排除杂质离子的干扰; SnCl₂ 在 HCl 介质中将 Te⁴⁺ 还原为 Te 单质, 于分光光度计上测量吸光度, 得到样品中痕量 Te 的含量。探究了浸取液中干扰离子对 Te 测量值的影响; 研究了上柱液酸度、洗脱剂浓度及用量、淋洗速率对 Te 分离效果的影响; 建立了铅铋冷却剂蒸馏捕集物中痕量 Te 的分光光度测定方法。结果表明: 室温下, 淋洗液 HCl 浓度为 4 mol/L, 超纯水为洗脱剂, 淋洗速率为 2 mL/min, 717 强碱性阴离子树脂对 Te 的分离效果理想; 在 Te 质量浓度 0~10 mg/L 范围内, 吸光度与 Te 的浓度呈良好的线性关系, 相关系数 $r^2=0.9999$, 测量相对标准偏差为 0.3%~2.7% (测量次数 $n=6$), 重加回收率为 96.0%~101.9%, 测定方法满足²¹⁰Po 提取工艺研究要求。

关键词: 铅铋合金; ²¹⁰Po; Te; 蒸馏捕集物; 阴离子树脂; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)06-0574-07

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2023010

Determination of Trace Tellurium in Lead-Bismuth Eutectic Distilled Catch

WANG Yu, LI Yong, WU Jiu-wei, GE Ding, ZHAO Peng-fei, GUAN Guo-ying*

Department of Nuclear Technology and Application, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: Lead-bismuth coolant in nuclear reactors generates and accumulates ²¹⁰Po during operation, which has strong toxicity and high volatility. When the coolant leaks or the reactor is opened, some of the ²¹⁰Po on the surface of the coolant and in the covering gas will diffuse out of the main system if not properly handled and released into the environment, posing a potential serious threat to the ecological environment and human health. The high-temperature distillation capture technology can effectively extract large amounts of ²¹⁰Po from the lead-bismuth coolant. Since ²¹⁰Po is an extremely toxic radioactive isotope with no stable isotope, and to facilitate the experimental study of the capture process, this study ultimately chose its isotopic cousin, Te, as a substitute for ²¹⁰Po for experimental research. Measuring the trace amount of Te in the distillation capture product can provide strong support for the ²¹⁰Po extraction process. In the experiment, Te was extracted from the distillation capture film using nitric acid, and the 717 strong basic anion resin was used to separate Te from the extraction solution to eliminate the interference of

收稿日期: 2023-02-06; 修订日期: 2023-06-01

基金项目: 中国核工业集团有限公司集中研发项目 (FA18000510)

* 通信联系人: 官国英

impurity ions. SnCl_2 reduced Te^{4+} to Te in HCl medium, and the absorbance was measured on a spectrophotometer to obtain the content of trace Te in the sample. The influence of interfering ions in the extraction solution on the measurement value of Te was investigated; the effects of the pH of the column liquid, the concentration and amount of the elution agent, and the washing rate on the separation of Te were explored; and a spectrophotometric method for the determination of trace Te in the distillation capture product of lead-bismuth coolant was established. The results show that at room temperature, the HCl concentration of the column liquid is 4 mol/L, the eluent is ultrapure water, the washing rate is 2 mL/min. The 717 strong basic anion resin demonstrates excellent separation performance for Te across a concentration range of 0 to 10 mg/L, where the absorbance shows a strong linear correlation with Te concentration. The correlation coefficient is $r^2=0.9999$, with a relative standard deviation of measurement ranging from 0.3% to 2.7% ($n=6$). The recovery rate is between 96.0% and 101.9%. This measurement method satisfies the requirements for researching the ^{210}Po extraction process.

Key words: lead-bismuth eutectic; ^{210}Po ; Te; distilled catch; anionic resin; spectrophotometry

铅铋合金 (lead-bismuth eutectic, LBE: 44.5% (质量分数, 下同) $\text{Pb}+55.5\%\text{Bi}$) 具有优良的物理化学性质, 是第四代优选铅铋反应堆的冷却剂, 在反应堆中子辐照工况下, 产生大量 ^{210}Po ^[1]。 ^{210}Po 是一种重要的放射性物质, 自然界含量极少, 主要通过人工制备, 半衰期 $T_{1/2}=138.4$ d, 发射能量为 5.305 MeV 的 α 粒子和能量为 0.804 MeV 的 γ 粒子, γ 射线强度很弱 (γ/α 强度比为 1.22×10^{-5}), 可以看作是纯 α 发射体, 被广泛应用于多个领域: (1) 作为纯 α 放射体, ^{210}Po 可以制成多用途的高比活度 α 源, 应用于放射化学、工业等领域; (2) ^{210}Po 的 α 粒子与轻核元素作用发生 (α, n) 核反应, 产生大量中子, 制备 Po-Li、Po-B、Po-Be 等中子源, 应用于原子能工业、军工领域; (3) ^{210}Po 的 α 粒子与周围物质相互作用, 将射线动能转化为热能, 制作高功率密度放射性同位素热源、静电消除器, 应用于航天、深海领域。

高温蒸馏技术是提取 LBE 中大量 ^{210}Po 的有效手段, 已成为热点研发课题^[2-3]。由于 ^{210}Po 为 α 放射性物质, 没有稳定同位素, 通常选用与其理化和高温蒸馏性质相似的 Te 代替 ^{210}Po 进行模拟工艺研究^[4-5], 以蒸馏捕集片对 Te 的捕集率为工艺选择指标, 捕集片中 Te 捕集率可通过浸取液中 Te 含量来评价。浸取液中 Te 含量的测定易受多种杂质影响产生偏差, 对浸取液中的 Te 进行分离纯化, 能有效消除测量偏差。

Te 分离纯化的方法主要有沉淀分离富集法^[6]、溶剂萃取分离富集法^[7]、离子交换分离富集法^[8]、巯基棉分离富集法^[9]、液膜提取法等^[10]。其中离

子交换法因分离效率高、实验简单易操作等优点被广泛应用于化学、冶金、原子能工业和水处理等领域。Te 的测定方法主要有原子吸收光谱法^[11]、电感耦合等离子体质谱法^[12]、分光光度法^[13]等, 原子吸收光谱法和等离子体质谱法检出限低、线性范围宽, 但操作复杂、设备价格昂贵且运行成本高^[14], 不适用于大量快速工艺研究样品测定。分光光度法具有设备价格低、操作简单、检测快速等优点, 在 Te 含量测定中备受关注, 如黄兴德等^[15]用氯化亚锡分光光度法测定铅铋合金中的痕量 Te; 段永明^[16]用氢溴酸-溴化钾作为显色剂, 测定富集物酸泥中的 Te; 毛希敬^[17]用乙基罗丹明 B 分光光度法测定高温合金中痕量 Te。与上述测定方法中的分析样品相比, 模拟捕集 ^{210}Po 浸取液成分复杂, 含阳离子种类多, 干扰大, 采用分光光度法测定铅铋合金蒸馏捕集物中痕量 Te 未见公开报道。

本工作拟研究铅铋合金蒸馏捕集浸取液中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zr^{4+} 等杂质离子对 Te 元素测定的影响, 优化 717 强碱性阴离子树脂分离纯化 Te 条件, 建立 717 强碱性阴离子树脂分离纯化、分光光度法测定模拟捕集 ^{210}Po 浸取液中痕量 Te 的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-2450 紫外-可见分光光度计, 日本岛津; Hex10N1000G 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 美国 PerkinElmer 科技有限公司; MS7-H550-

Pro 集热磁力搅拌器,北京大龙兴创实验仪器有限公司; XPR204 电子天平,精度 10^{-4} g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; ASONE MCS-2P 型超声器,日本亚速旺公司;超纯水机,力德生物科技(上海)有限公司。

LBE(Pb: 44.5%, Bi: 55.5%), 郑州晟博达特种合金公司; Pb、Bi、Te 的单元素标准溶液, 1 000 mg/L, 国家有色金属和电子材料分析测试中心; 717 强碱性阴离子树脂, 粒径为 74 μm , 上海阿拉丁生物化学科技有限公司; 超纯水, 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 由 Milli-Q Advanced 系统制得; 实验所用浓硝酸、浓盐酸、无水 SnCl_2 均为市售分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 铅铋合金馏出物捕集片的浸取 将不含 Te 和含 Te 的 LBE 高温馏出物捕集片置于直径 $\phi=100 \text{ mm}$ 的培养皿中, 加入 9 mol/L HNO_3 浸取捕集片上的馏出物, 超声加速溶解, 馏出物完全溶解后取出捕集片; 浸取液 100~120 $^\circ\text{C}$ 蒸干, 冷却至室温, 用 4 mol/L HCl 溶液定容至 100 mL, 得到空白或样品浸取液。

1.2.2 浸取液杂质离子对 Te 测定的干扰 浸取溶液中主要杂质离子有 Pb^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 六种, 以 Zn^{2+} 为例, 用 3 mol/L HCl 为溶剂, 配制 250 mL 2 mg/L Te 标准工作溶液、10 mL 100 mg/L Zn^{2+} 标准工作溶液。移取 5 mL Te 标准溶液 12 份, 并将其分为两组, 每组 6 份, 分别编号 1—6 和 I—VI, 向 1—6 中依次加入 5、10、50、250、500、1 000 μL Zn^{2+} 标准工作溶液, 向 I—VI 中依次加入对应体积的 3 mol/L HCl 溶液作为对照组, 用分光光度法测定两组溶液中的 Te 含量, 由公式 $\rho(\text{Te}) = \rho_0(\text{Te}) V_0/V$ 得到 Te 的实际质量浓度。式中 $\rho(\text{Te})$ 为溶液中 Te 实际质量浓度, mg/L; $\rho_0(\text{Te})$ 为 Te 标准溶液质量浓度, 即 $\rho_0(\text{Te}) = 2 \text{ mg/L}$; V 是加入干扰元素后待测溶液总体积, mL; V_0 为所移取的 Te 标准溶液体积, 即 $V_0 = 5 \text{ mL}$ 。对比实际值与测定值, 分析杂质离子 Zn^{2+} 对 Te 测定结果的干扰。重复上述实验, 依次探究杂质离子 Pb^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 对 Te 测定结果的干扰。

1.2.3 浸取液中 Te 的分离纯化 常温下用质量分数 10% 的 NaOH 溶液浸泡 717 强碱性阴离子树脂 48 h, 取出, 水洗至中性; 用 4 mol/L HCl 溶液浸泡 8 h, 取出, 水洗至中性, 此时树脂已转型为氯型树脂, 阴干。色谱柱规格 $\phi=0.8 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$, 称取 1.00 g

干树脂, 采用湿法装填色谱柱, 取适量玻璃棉置于树脂顶端, 防止流动相将顶层树脂冲起。用适量超纯水和 4 mol/L HCl 溶液淋洗色谱柱, 调整流速为 2 mL/min。向色谱柱中准确移取 10 mL 空白或样品溶液, 用 10 mL 4 mol/L HCl 溶液分 2 次淋洗层析柱, 将残留的杂质离子冲洗干净; 用洗脱剂洗脱色谱柱上吸附的 Te, 收集洗脱液, 低温蒸干, 冷却, 加入 10 mL 3 mol/L HCl 溶液, 超声 5 min, 得到空白溶液或样品溶液。

1.2.4 分光光度法测定样品溶液中 Te 的含量 将 Te 标准溶液用空白溶液逐级稀释, 依次配制质量浓度为 0.0、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 mg/L 的 Te 标准工作溶液。移取 2.5 mL 标准工作溶液和样品溶液于 1 cm 比色皿中, 加入 0.4 mL 0.1 kg/L SnCl_2 溶液, 混匀, 室温下放置 15 min, 以空白溶液为参比, 测定 410 nm 波长下样品液吸光度, 以吸光度为纵坐标, Te 质量浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线, 计算得到样品溶液中 Te 含量。

2 结果与讨论

2.1 馏出物浸取效率

经实验验证, 铅铋合金馏出物主要成分为 Pb、Bi、Te, 馏出物在捕集片上的最大吸附量为 3.0 g, 其中 Te 的最大吸附量为 60 μg 。实验选用 3.0 g Te 含量为 20 $\mu\text{g/g}$ 的 LBE 样品模拟馏出物进行浸取实验, 实验方法同 1.2.1 节, 验证 9 mol/L HNO_3 溶液对馏出物中 Te 的浸取效率, 实验结果列于表 1。如表 1 所示, 用 9 mol/L HNO_3 对样品进行溶解, HNO_3 对馏出物中 Te 的浸取效率 $> 99\%$ 。

表 1 9 mol/L HNO_3 对馏出物中 Te 的浸取效率

Table 1 Leaching efficiency of Te from distillate with 9 mol/L HNO_3

样品编号	样品中 Te 总质量/ μg	浸取液中 Te 总质量/ μg	浸取效率/%
1	60	59.71	99.52
2	60	59.58	99.30
3	60	59.44	99.06

2.2 浸取液中杂质离子含量对 Te 测定的干扰

(1) 浸取液中杂质离子含量

铅铋合金馏出物捕集过程中, 系统内杂质随 LBE 蒸气一起被吸附到捕集材料表面。在馏出物浸取阶段, 杂质被 HNO_3 溶解进入到浸取液中, 对 Te 的测定产生干扰。以高温化学捕集 Te 为例,

当捕集材料为锆时,用 9 mol/L HNO₃ 浸取锆片上吸附的馏出物,将得到的浸取液过滤后低温蒸干,并用质量分数 2% 的 HNO₃ 溶液定容至 10 mL,利用 ICP-MS 测定浸取液中杂质离子含量,结果列于表 2。

表 2 浸取液中杂质离子含量

Table 2 Content of impurity ions in leaching solution

离子	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	离子	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	离子	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Pb ²⁺	23	Te ⁴⁺	5.4	Co ²⁺	0.02
Zr ⁴⁺	19	Si ⁴⁺	2.8	Ag ⁺	<0.001
Bi ³⁺	17	Ca ²⁺	1.7	Cr ³⁺	<0.001
Fe ³⁺	9.7	Ce ⁴⁺	0.5	Cu ²⁺	<0.001
Ni ²⁺	8.5	Mg ²⁺	0.3	Mo ⁶⁺	<0.001
Zn ²⁺	7.2	Sn ⁴⁺	0.02		

(2) 杂质离子对 Te 测定的干扰

由表 2 可知,浸取溶液中主要杂质离子有 Pb²⁺、Zr⁴⁺、Bi³⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺,在 3 mol/L HCl 体系中,浸取液中的 Pb²⁺以 PbCl₂ 形式沉淀出体系,对 Te 测定无干扰,按照 1.2.2 节中方法探究其它离子对 Te 测定的干扰,实验结果示于图 1。当溶液中 Zr⁴⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺质量浓度均低于 4 mg/L、Bi³⁺质量浓度低于 2 mg/L 时,在误差范围内认为杂质离子对分光光度法测量 Te 不产生影响;随着浓度的升高,杂质离子对 Te 测量干扰增大,当溶液中 Bi³⁺质量浓度 ≥ 2 mg/L、Ni²⁺质量浓度 ≥ 4 mg/L 时,受吸光质点增多影响,Te 测定值比实际值偏

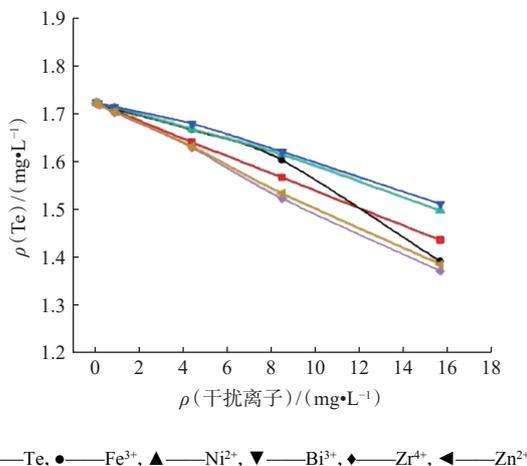


图 1 3 mol/L HCl 体系中浸取液杂质离子浓度对 Te 测定的影响

Fig. 1 Influence of impurity ion concentration on Te determination in 3 mol/L HCl system

高;当溶液中 Zr⁴⁺、Zn²⁺质量浓度 ≥ 4 mg/L 时,Te 浓度测定值比实际值偏低,且杂质离子浓度越高,对 Te 测量值的影响越大;当 Fe³⁺质量浓度 ≤ 12 mg/L 时,由于自身颜色影响,导致 Te 浓度测定值比实际值偏高,当 Fe³⁺质量浓度 > 12 mg/L 时,SnCl₂ 与体系中 Fe³⁺发生氧化还原反应被消耗,导致 Te 还原不充分,Te 测定值低于实际值。因此,当浸取液中多种干扰元素同时存在时,直接利用分光光度法对浸取液中的 Te 进行测量,所得测定结果与实际值存在较大偏差,必须选择合适的方法对浸取液进行分离纯化,排除杂质离子对 Te 测量的干扰。

2.3 树脂分离纯化 Te 条件优化

(1) 树脂饱和吸附容量

移取 3 份 100 mL 100 mg/L 的 Te 标准工作溶液,每份溶液中加入 1.0 g 经预处理的干树脂,室温下,静态吸附 2 h 后,用分光光度法测定上清液中 Te 的含量,实验结果列于表 3。利用式(1)计算树脂的静态饱和吸附容量:

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m \quad (1)$$

式中: Q 为树脂饱和吸附容量, mg/g; ρ_0 为初始溶液中 Te 的质量浓度, mg/L; ρ 为平衡时上清液中 Te 的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为所加入树脂质量, g。结果表明,树脂对 Te 的饱和吸附容量约为 6.2 mg/g。

表 3 树脂静态饱和吸附容量

Table 3 Static saturation adsorption capacity test of resin

No.	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	剩余Te质量/ μg	饱和吸附容量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
1	3.32	3 849.21	6 155.78
2	3.32	3 845.98	
3	3.31	3 837.54	
		(3 844.22)	

注: 括号中为平均值

(2) 浸取液酸度对树脂吸附 Te 的影响

不同酸度浸取液下树脂对 Te 的吸附结果示于图 2。如图 2 所示,Te⁴⁺在 HCl 溶液中与 Cl⁻形成配位离子 [TeCl_n]⁴⁻ⁿ, n 值主要取决于溶液中 Cl⁻ 的浓度,当 Cl⁻ 的浓度较低时,Te 主要以 Te⁴⁺形态存在,无法与树脂上的 Cl⁻发生离子交换,此时树脂对 Te 的吸附率低;随着溶液酸度增大,Cl⁻与溶液中的 Te⁴⁺生成 [TeCl₆]²⁻配位阴离子,与树脂上的阴离子交换基团进行交换吸附,提高树脂对 Te 的吸

附率; HCl 浓度继续升高, 溶液中存在大量游离的 Cl^- 对交换反应的抑制作用逐渐增强, 导致 Te 的吸附率逐渐下降。因此, 浸取液酸度对树脂吸附 Te^{4+} 有重要影响, 当 HCl 浓度小于 4 mol/L 时, 树脂对 Te 的吸附率随体系中 HCl 浓度的增加而升高; 当 HCl 浓度为 4~5 mol/L 时, 树脂对 Te 的吸附率 $\geq 95\%$, 达到最大; 当 HCl 浓度大于 5 mol/L 时, 树脂对 Te 的吸附率逐步下降。实验选择 4 mol/L HCl 浸取液。

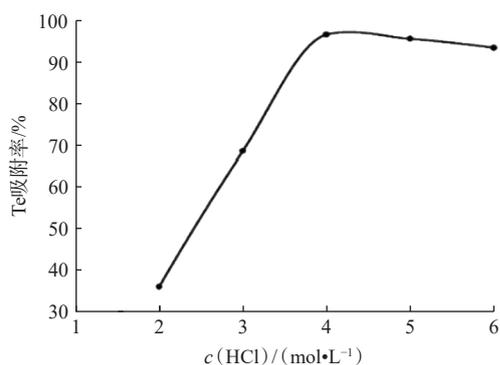


图2 浸取液中 HCl 浓度对树脂吸附 Te 的影响

Fig. 2 Effect of HCl concentration in leach solution on adsorption of Te by resin

(3) HCl 浓度对 Te 洗脱率的影响

控制流速 2 mL/min, 分别移取 10 mL 浓度分别为 0.0、0.1、0.2、0.4、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0 mol/L 的 HCl 溶液对吸附有 Te 的色谱柱进行洗脱, 实验结果示于图 3。浸取液流经树脂后, 杂质离子随溶剂从色谱柱底端流出, Te 被色谱柱上的阴离子树脂吸附, 选择合适的洗脱剂能将树脂上的 Te 洗脱。吸附-洗脱过程可由反应平衡式(式(2))表达:

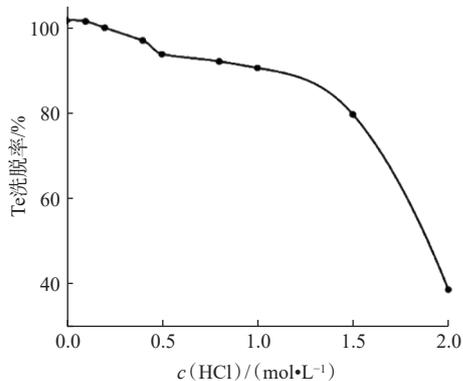
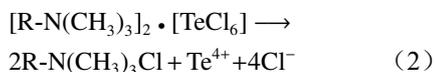


图3 HCl 浓度对 Te 洗脱率的影响

Fig. 3 Effect of HCl concentration on Te elution rate

降低体系中的 Cl^- 浓度反应向正向进行, 有利于 Te 的洗脱, 因此, 宜采用低浓度的 HCl 溶液对 Te 进行洗脱, HCl 浓度为 0~1.0 mol/L 时对 Te 的洗脱率 $\geq 95\%$; HCl 浓度 > 1.0 mol/L 时, 随着 HCl 浓度的升高, Cl^- 对上述平衡式的抑制作用不断增强, 平衡不断左移, 对 Te 的洗脱率降低。实验选择环保超纯水作为洗脱剂对 Te 进行洗脱。

(4) 淋洗速率对 Te 洗脱率的影响

移取 10 mL 超纯水对色谱柱上的 Te 进行洗脱, 控制柱底流速为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL/min, 实验结果示于图 4。淋洗速率是影响 Te 洗脱率的重要因素之一, 淋洗速率小于 3.0 mL/min 时, 树脂对 Te 的洗脱率在 95% 以上; 当淋洗速率大于 3.0 mL/min, 随着淋洗速率的加快, 洗脱剂对树脂上的 Te 洗脱不充分, 使 Te 的洗脱率不断下降。综合考虑效率和洗脱率, 实验选择淋洗速率为 2.0 mL/min。

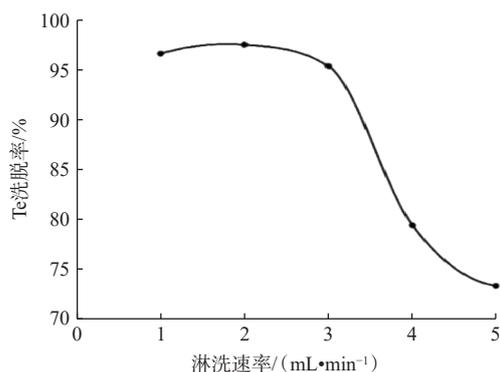


图4 超纯水淋洗速率对 Te 洗脱率的影响

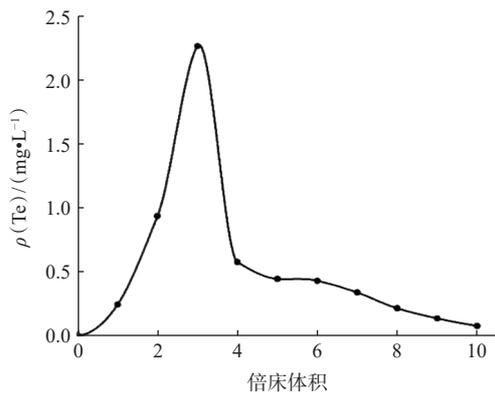
Fig. 4 Effect of excess water washing rate on Te elusiveness

(5) 淋洗曲线

控制淋洗速率为 2.0 mL/min, 用超纯水对树脂进行洗脱, 每收集 1.0 mL 洗脱液记为一个样品, 测定样品中 Te 含量, 绘制淋洗曲线, 实验结果示于图 5。如图 5 所示, 当洗脱剂用量 ≥ 10 倍柱床体积时, 洗脱液中 Te 含量为 0, 即树脂上吸附的 Te 完全洗脱。实验选用 10 倍柱床体积的洗脱剂对树脂上的 Te 进行洗脱, Te 的洗脱率大于 95%。

(6) 树脂对浸取液中各离子去除效果

以 4 mol/L HCl 为浸取液基质, 控制柱底流速为 2.0 mL/min, 超纯水为洗脱剂, 利用 717 强碱性阴离子树脂对 2.2 节中以锆片为捕集材料所得到的馏出物浸取液进行分离纯化, 利用 ICP-MS 对洗脱液进行半定量检测, 实验结果列于表 4。如表 4 所示, 浸取液经树脂纯化后, 其中杂质离子 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、



淋洗速率 2.0 mL/min

图5 717强碱性阴离子树脂淋洗曲线

Fig. 5 Washing curve of 717 strong basic anion resin

表4 717强碱性阴离子树脂对杂质离子去除率

Table 4 Remove rate of impurities ions used by 717 strong basic anion resin

离子	ρ/(mg·L ⁻¹)		去除率/%
	过柱前	过柱后	
Te ⁴⁺	5.4	5.3	1.9
Pb ²⁺	23	1.6	93.0
Zr ⁴⁺	19	0.1	99.5
Bi ³⁺	17	0.2	98.8
Fe ³⁺	9.7	2.7	72.2
Zn ²⁺	8.4	1.3	84.5
Ni ²⁺	7.2	1.2	83.3

Ni²⁺、Zn²⁺含量均降至4 mg/L以下, Bi³⁺质量浓度低于2 mg/L, 解决了杂质离子在Te含量测量阶段造成干扰这一问题。

2.4 分光光度法测定痕量Te

(1) 标准工作曲线及检出限

Te的标准工作曲线示于图6。如图6所示, 在Te质量浓度为0.1~10.0 mg/L时, 吸光度与Te浓度呈良好线性关系, 线性方程为: $y=0.04434x+0.00026$, 相关系数 $r^2=0.9999$ 。在相同条件下对空白溶液连续测定11次, 以3倍标准偏差和10倍标准偏差分别计算方法检出限和定量限, 方法检出限为0.07 mg/L, 定量限为0.22 mg/L。

(2) 方法精密度

测定空白溶液及三个不同浓度的Te溶液, 进行精密度考察, 实验结果列于表5。由表5可知, 6次独立检测的相对标准偏差(s_r)为0.3%~2.7%, 满足工艺研究测量要求。

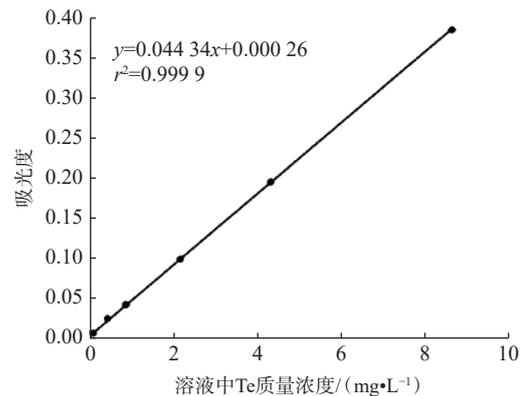


图6 Te的标准工作曲线

Fig. 6 Standard operating curve for tellurium

表5 精密度实验

Table 5 Precision experiment

样品	ρ(Te)/(mg·L ⁻¹)	$\bar{\rho}$ (Te)/(mg·L ⁻¹)	标准偏差/(mg·L ⁻¹)	s_r /%
1	0.018, 0.019, 0.018, 0.018, 0.019, 0.019	0.0187	0.0005	2.7
2	2.532, 2.528, 2.463, 2.476, 2.544, 2.554	2.515	0.033	1.3
3	5.108, 4.948, 5.007, 5.038, 4.979, 5.021	5.017	0.050	1.0
4	7.501, 7.523, 7.544, 7.489, 7.511, 7.493	7.510	0.019	0.3

(3) 重加回收率

移取1.0 mL浸取液6份, 将其平均分为两组, 向其中一组中加入Te标准溶液, 两组溶液按实验方法进行分离纯化和检测, 实验结果列于表6。由表6可知, 本方法的重加回收率在96.0%~101.9%, 满足工艺研究要求。

表6 加标回收实验结果

Table 6 Experimental results of labeling recovery

No.	$m_{\text{样}}(\text{Te})/\mu\text{g}$	$m_{\text{标}}(\text{Te})/\mu\text{g}$	$m_{\text{样+标}}(\text{Te})/\mu\text{g}$	回收率/%
1	30.33	2.000	32.25	96.0
2	30.33	6.000	36.30	99.5
3	30.33	20.000	50.71	101.9

(4) 与ICP-MS分析方法的比对

取3组不同捕集条件下所得馏出物浸取液, 经树脂分离纯化得到样品溶液, 利用ICP-MS和分光光度法分别对样品溶液中的Te进行测量, 得到样品中Te含量。同一样品溶液, ICP-MS与分

光光度法测得结果按照式(3)计算相对误差(S), 结果列于表7。由表7可知, 两种方法所得结果

相对误差为0.9%~1.5%, 相关性强, 说明本实验中利用分光光度法测得的Te浓度值准确可靠。

$$S = \left| \frac{\text{ICP-MS法所测Te含量} - \text{分光光度法所测Te含量}}{\text{ICP-MS法所测Te含量}} \right| \times 100\% \quad (3)$$

表7 样品检测结果

Table 7 Determination of Te in sample

样品	$\rho(\text{Te})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		$S/\%$
	分光光度法	ICP-MS法	
1	0.725	0.734	1.2
2	1.613	1.638	1.5
3	2.425	2.447	0.9

3 结论

用Te替代 ^{210}Po , 研究了铅铋合金蒸馏捕集物浸取液中 Pb^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 杂质离子含量对痕量Te测量的干扰, 优化了717强碱性阴离子树脂分离纯化Te条件, 建立了树脂分离-分光光度测量Te的分析方法, 得到如下结论:

(1) 分光光度法检测浸取液中痕量Te, Pb^{2+} 含量对Te测量无干扰; Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 质量浓度 $<4\text{ mg/L}$ 、 Bi^{3+} 质量浓度低于 2 mg/L 时, 对Te测量在误差范围内认为无干扰; Zr^{4+} 、 Zn^{2+} 质量浓度 $\geq 4\text{ mg/L}$ 、 Fe^{3+} 质量浓度 $>12\text{ mg/L}$ 时, Te测定值比实际值偏低; Bi^{3+} 质量浓度 $\geq 2\text{ mg/L}$ 、 Ni^{2+} 质量浓度 $\geq 4\text{ mg/L}$ 或 Fe^{3+} 质量浓度 $\leq 12\text{ mg/L}$ 时, Te测定值比实际值偏高;

(2) 717强碱性阴离子树脂对Te的饱和吸附容量约为 6.2 mg/g ; 淋洗剂为 4 mol/L HCl , 流速 2.0 mL/min , 10倍柱体积的超纯水洗脱, Te的回收率大于95%;

(3) SnCl_2 还原 Te^{4+} , 410 nm 波长测量吸光度, 建立痕量Te的分光光度测量方法, 线性方程 $y=0.04434x+0.00026$, 相关系数 $r^2=0.9999$, 检出限 0.07 mg/L , 定量限 0.22 mg/L , 重加回收率 $96.0\%\sim 101.9\%$, 相对标准偏差 $\leq 2.7\%$ ($n=6$), 与ICP-MS测量结果相对误差 $\leq 1.5\%$, 测量方法准确可靠, 满足铅铋合金高温蒸馏提取 ^{210}Po 工艺研究要求。

参考文献:

[1] Chen X, Chen X, Zeng X, et al. Removal of the homolog tellurium of polonium by SiO_2 nanofiber filter for lead alloy-cooled reactors[J]. *Toxics*, 2022, 10(6): 275.
[2] Rijpstra K, van Yperen-De Deyne A, Maugeri E A, et al.

Ab initio study of the trapping of polonium on noble metals[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 472: 35-42.

- [3] Karali T, Ölmez S, Yener G. Study of spontaneous deposition of ^{210}Po on various metals and application for activity assessment in cigarette smoke[J]. *Appl Radiat Isot*, 1996, 47(4): 409-411.
[4] Zhou X, Wang C, Huang H, et al. Extensive adsorption of the lighter homologue tellurium of polonium from wastewater using porous silver layer deposited stainless steel mesh[J]. *Prog Nucl Energy*, 2017, 98: 285-292.
[5] Ohno S, Kurata Y, Miyahara S, et al. Equilibrium evaporation behavior of polonium and its homologue tellurium in liquid lead-bismuth eutectic[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2006, 43(11): 1359-1369.
[6] 安中庆, 范兴祥, 毛莹博, 等. 碱熔-碲共沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定废弃环保催化剂中铂钨[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 368-373.
[7] 冯振华, 安莲英, 刘晓元. 用溶剂萃取法从碲铋矿盐酸浸出液中分离碲(IV)与铁(III)的试验研究[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(3): 165-169.
[8] 王吉苹, 吝涛, 李青松, 等. 强碱性阴离子交换树脂去除水中硝氮的动力学研究[J]. *水生态学杂志*, 2016, 37(1): 16-23.
[9] 黄兴德, 赵思倩, 李勇, 等. 巯基棉分离-电感耦合等离子体质谱法测定铅铋共晶合金中痕量碲[J]. *分析实验室*, 2021, 40(10): 1192-1196.
[10] 王献科, 李玉萍. 液膜分离富集微量碲[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2003, 1(3): 11-13.
[11] 刘名红, 毛小晶, 项建峰, 等. ICP-AES测定酸泥中硒碲含量[J]. *有色冶金设计与研究*, 2021, 42(1): 10-12, 43.
[12] Jeníková E, Nováková E, Hraníček J, et al. Ultra-sensitive speciation analysis of tellurium by manganese and iron assisted photochemical vapor generation coupled to ICP-MS/MS[J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1201: 339634.
[13] 李祖碧, 王加林, 杜超, 等. 碲钨杂多酸-罗丹明B测定痕量碲的研究[J]. *冶金分析*, 1998, 18(5): 1-4.
[14] 夏峰林, 孔雪艳, 史秀梅. 分光光度法测定高放废液中的稀土总量[J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(5): 371-377.
[15] 黄兴德, 李勇, 赵思倩, 等. 氯化亚锡还原-分光光度法测定铅铋合金中痕量碲[J]. *冶金分析*, 2021, 41(4): 81-85.
[16] 段永明. 分光光度法测定酸泥中碲[J]. *云南冶金*, 2018, 47(6): 81-85.
[17] 毛希敬. 乙基罗丹明B分光光度法测定高温合金中痕量碲[J]. *冶金分析与测试(冶金分析分册)*, 1983, 3(3): 159-162.