

氟化物熔盐体系中碘元素含量测定

耿俊霞^{1,2}, 何淑华^{1,2}, 赵中奇^{1,2}, 窦强^{1,2}, 李文新¹, 付海英^{1,2,*}, 李晴暖^{1,2}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:使用 NaClO 氧化-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术测定了氟化物熔盐中碘元素含量, 拟用于模拟熔盐反应堆环境中碘的行为研究。结果表明: 含 CsI 的 FLiNaK 熔盐经 NaClO 氧化前处理, 可使用 ICP-MS 有效测量其中的碘含量(以 IO_3^- 形式存在的碘), 当 FLiNaK 盐取样量为 0.1 g 时, 方法检出限为 0.066 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为 103.1%~104.3%, 相对标准偏差(s_r) $<6\%$ ($n=6$)。使用该方法与直接使用离子色谱法测量的结果一致, 且该方法具有测量速度更快、检出限更低的优势, 证实 NaClO 氧化-ICP-MS 测量法可用于氟化物熔盐中低含量碘的有效测量。

关键词:碘; 定量分析; 电感耦合等离子体质谱; 氧化

中图分类号: O652.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)02-0158-05

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020086

Determination of Iodine Content in Fluoride Molten Salt

GENG Jun-xia^{1,2}, HE Shu-hua^{1,2}, ZHAO Zhong-qi^{1,2}, DOU Qiang^{1,2},
LI Wen-xin¹, FU Hai-ying^{1,2,*}, LI Qing-nuan^{1,2}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Iodine content in fluoride molten salt was determined by using NaClO oxidation-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) analysis technology, which is intended to be used to study the iodine behavior in simulated molten salt reactor environment. The results show that ICP-MS can measure the iodine content(in the form of IO_3^-) in FLiNaK salt correctly and reliably after oxidization by NaClO. When the mass of FLiNaK is 0.1 g, the detection limit of the methodology is 0.066 $\mu\text{g/g}$, the recovery are from 103.1% to 104.3%, and the precisions are less than 6% ($n=6$). Furthermore, the measurement results obtained by ion chromatography(IC) and ICP-MS followed by NaClO oxidation are consistent, and the latter has the advantages of faster measurement speed and lower detection level. The method of NaClO oxidation-ICP-MS can effectively measure the low content of iodine in fluoride molten salt.

Key words: iodine; quantitative analysis; ICP-MS; oxidation

收稿日期: 2020-09-11; 修订日期: 2020-11-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(NSFC 21771188); 中国科学院战略性科技先导专项(XDA02030000)

作者简介: 耿俊霞(1987—), 女, 河南郑州人, 博士研究生, 工程师, 无机化学专业, E-mail: gengjunxia@sinap.ac.cn

* 通信联系人: 付海英(1973—), 女, 湖南祁东人, 研究员, 从事放射化学研究, E-mail: fuhaiying@sinap.ac.cn

碘是一种重要的裂变产物,其放射性和部分化合物的强挥发性使之在反应堆运行和环境放射性影响研究领域受到了广泛的关注^[1-3]。中国科学院上海应用物理研究所承担了钍基熔盐核能系统(thorium-based molten salt reactor, TMSR)研发项目,近期正在开展非放射性 FLiBe 体系中碘的稳定性和模拟反应堆环境中碘的释放行为研究。由于目前关于裂变产物碘的定量分析手段主要涉及水、大气或土壤环境等^[4-5],而熔盐体系中碘含量的分析方法尚未见报道,因此在 TMSR 研发的现阶段需开发碘的非放射性定量分析方法,为有关碘的行为评估提供依据。

目前已有多种方法可用于测量非放射性碘的含量^[6-8],其中色谱法可测量 $\mu\text{g/g}$ 级的元素含量,但无法同时测量阴离子和阳离子的含量;质谱法可快速定量 ng/g 含量水平的元素,研究指出真实乏燃料中裂变产物碘的含量极低,如美国阿贡国家实验室的 Krumpelt 等^[9]研究指出,能耗为 51.5 GWd/t 的快中子增殖堆燃料经 30 d 冷却后,堆芯燃料和再生燃料混合物中¹³¹I的化学含量约为 $1\text{ }\mu\text{g/g}$,因此质谱法在检测痕量元素含量时准确性更高。且质谱法兼具可同时测量多种元素含量的另一优势,目前已被广泛用于裂变产物去污的研究领域中。

在使用质谱法测量裂变产物含量时,常使用酸性测量体系以避免裂变产物发生沉淀。然而在酸性体系下测量碘,需将 I^- 转化为难挥发的 IO_3^- ,以避免测量系统因吸附酸性条件下形成的挥发性 HI 而造成的记忆效应^[10]。 I^- 常见的氧化方法包括超高压环境中的 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 微波消解^[11]、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解^[12]。另外也有文献报道使用 NaClO 将液体中的 I^- 氧化为 IO_3^- ^[13-14],而且处理条件相对温和,无需超高压力的氧化环境。

本工作通过对比 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化和 NaClO 常温氧化两种前处理方法将 I^- 氧化为 IO_3^- 的氧化效果,选择合适的前处理方法,联合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术开展含碘氟化物熔盐中碘含量的测量,以建立适用于 ICP-MS 在酸性条件下测量氟化物熔盐中碘含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NEXION 300D 型电感耦合等离子体质谱

(ICP-MS)分析仪,美国 Perkin Elmer 公司,其主要工作参数列于表 1;MARS6 型微波消解仪,美国培安 CEM;Dionex Ics-2100 型离子色谱分析仪,美国 Thermo Fisher 公司;AL104 型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司,精度为 0.1 mg 。

表 1 ICP-MS 的主要工作参数
Table 1 Operation parameters of ICP-MS

仪器工作参数	实验采用值
发生器功率 R_f	1 600 W
脉冲电压	1 100 V
等离子体气流量	17 L/min
雾化器流量	1.02 L/min
辅助气流量	1.2 L/min
扫描方式	跳峰
扫描次数	20
重复次数	3
积分时间	1 000 ms

CsI ,纯度 99.99% , Sigma-Aldrich 公司;硝酸(UPS 级),苏州晶瑞化学股份有限公司; $\omega = 30\%$ H_2O_2 (优级纯)、 NaClO 溶液(化学纯,活性氯质量分数 $\geq 5.2\%$),国药集团化学试剂有限公司; I^- 、铊标准溶液, $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$,百灵威公司; IO_3^- 标准溶液由 KIO_3 (基准试剂,质量分数 $99.95\% \sim 100.05\%$,国药集团化学试剂有限公司)经干燥处理后溶解、定量稀释而成; $46.5\text{LiF} - 11.5\text{NaF} - 42\text{KF}$ (FLiNaK)熔盐,纯度大于 99.9% ,由中国科学院上海应用物理研究所熔盐化学工程技术部提供^[15]。为防止因试剂吸水造成质量变化, CsI 和 FLiNaK 熔盐等试剂的保存、称量等操作均在水氧含量 $< 1 \times 10^{-6}\%$ (质量分数)的氩气气氛手套箱中进行。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理方法 在使用 ICP-MS 测量前,使用两种前处理氧化方法将 I^- 转化为 IO_3^- 。

(1) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化

称取约 0.015 g 的 CsI ,将其加入到聚四氟乙烯罐中,然后向罐中加入 10 mL HNO_3 和 2.5 mL H_2O_2 进行微波消解,消解温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,消解时间为 30 min 。将消解得到的溶液赶酸后定容至 250 mL ,继续稀释 10^4 倍,待测。

(2) NaClO 常温氧化

称量约 0.01 g 的 CsI ,使用去离子水溶解至 100 mL ,加入 1 mL NaClO 溶液,室温静置 72 h 后,使用稀硝酸调节溶液呈酸性。稀释 10^4 倍后

使用 ICP-MS 测量。

1.2.2 碘元素含量的测量 采用碘元素质量浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的 IO_3^- 标准溶液进行标准曲线的绘制,以 10 $\mu\text{g/L}$ 的铯为内标,使用 ICP-MS 测量溶液中的碘含量。

2 结果与讨论

在使用 ICP-MS 测量碘含量时,溶液中的碘已被氧化为 IO_3^- ,故本工作采用 IO_3^- 标准溶液进行了标准曲线的绘制,且以下实验中所指的碘含量均为以 IO_3^- 形式存在的碘元素含量。图 1 为用于 ICP-MS 分析的 IO_3^- 溶液标准曲线,其线性回归方程为 $y=5\,047x+1\,402(r^2=0.999\,5)$ 。

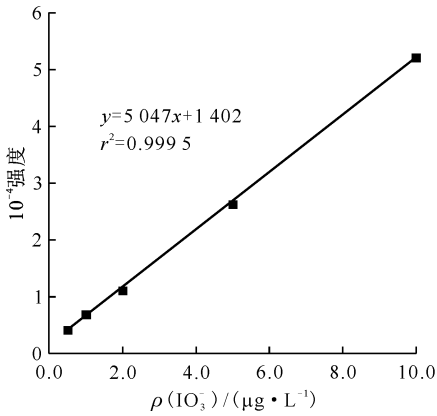


图 1 IO_3^- 溶液的标准曲线
Fig. 1 IO_3^- calibration curve

2.1 样品前处理方法的选择

根据文献报道的将 I^- 转化为 IO_3^- 的方法^[12-13],按照 1.2.1 节实验方法,开展两种前处理方法探索。

(1) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化探索结果
准确称量 3 份 CsI 固体,使用 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化。将氧化后的 CsI 溶液样品进行定量稀释,然后使用 ICP-MS 测量其中碘和铯的含量,测量结果列于表 2。从表 2 可知,铯的测量值与理论值基本吻合,说明该处理过程中操作无误;而碘的测量值与理论值存在明显差异,甚至可高达理论值的近 2 倍。基于使用 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化方法无法准确分析碘含量的实验结果,在样品的前处理中不选择此方法。

(2) NaClO 常温氧化探索结果
准确称量 3 份 CsI 固体,使用去离子水将其溶解。将溶解后的 CsI 溶液使用 NaClO 进行常

温氧化,定量稀释后使用 ICP-MS 测量,测量结果列于表 3。从表 3 可知,经 NaClO 常温氧化,CsI 中碘和铯的测量值均与理论值很好地吻合,且 3 个平行样的碘含量的 $s_r<4.6\%$ 。故在本工作中选择使用 NaClO 常温氧化作为样品前处理方法,用以将 I^- 转化为 IO_3^- ,继而使用 ICP-MS 进行碘的定量分析。

表 2 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解氧化后
ICP-MS 测量结果及计算结果
Table 2 Concentrations of I and Cs measured
by ICP-MS after acid digestion and
the expected values

样品	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			
	I		Cs	
	理论值	测量值	理论值	测量值
1	2.91	5.33 ± 0.71	3.05	2.86 ± 0.25
2	2.74	3.56 ± 0.44	2.86	2.65 ± 0.11
3	2.95	2.93 ± 0.27	3.09	2.87 ± 0.18

注: $n=3$

表 3 NaClO 常温氧化后熔盐中碘的 ICP-MS 测量结果
Table 3 Concentrations of I and Cs measured
by ICP-MS after NaClO oxidation and
the expected values

样品	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			
	I		Cs	
	理论值	测量值	理论值	测量值
1	4.60	4.61 ± 0.27	4.75	4.31 ± 0.20
2	4.77	5.05 ± 0.23	4.92	4.37 ± 0.14
3	4.56	4.92 ± 0.32	4.70	4.61 ± 0.21

注: $n=3$

2.2 分析方法比对

准确称量一定质量的 CsI,溶解于 20 mL 去离子水中(得溶液 A),使用 NaClO 常温氧化后定量稀释 10^5 ,将该样品使用 ICP-MS 连续测量 6 次,测量结果列于表 4。由表 4 可知,溶液中碘和铯的平均质量浓度分别为 8.04 $\mu\text{g/L}$ 和 8.06 $\mu\text{g/L}$,由碘和铯的测量结果分别计算得到 CsI 的质量为 32.9 mg 和 31.4 mg。

使用离子色谱法测量上述 CsI 溶液(溶液 A),并将其与 ICP-MS 分析结果进行对比。使用 I^- 标准液绘制标准曲线,线性回归方程为 $y=0.685\,7x-0.082\,4(r^2=0.999\,7)$ 。将溶液 A 稀释 200 倍后使用离子色谱法进行测量,5 次碘质量浓度测量结果的平均值为 3.81 mg/L,相对标

准偏差 s_r 为 1.3%,标准偏差的平方(s_r^2)为 0.162,计算得 CsI 的使用量为 30.96 mg。而 NaClO 氧化-ICP-MS 测量结果计算得到的 CsI 质量的标准偏差的平方(s_r^2)为 0.212。

表 4 NaClO 氧化-ICP-MS 测量结果及计算结果

Table 4 Concentrations of I and Cs measured by ICP-MS after NaClO oxidation and the calculated mass of CsI

No.	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	Cs	I
1	8.06	8.13
2	8.18	8.18
3	8.06	8.00
4	8.07	8.03
5	7.86	7.86
6	8.15	8.01
平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	8.06	8.04
$s_r/\%$	1.3	1.4
元素质量/mg	16.07	16.07
$m(\text{CsI})/\text{mg}$	31.4	32.9

使用 F 检验法检验两种方法间的测量结果是否一致。经计算并查 F 表知,在置信水平为 95%时,两组数据间无明显差异,认为使用两种仪器测量出的 CsI 质量基本一致。由于使用 ICP-MS 测量方法可快速测量溶液中的碘含量,且可测量的浓度

较离子色谱法更低,故 ICP-MS 法在测量低含量碘时更具优势。

2.3 碘检出限的测定

采用空白对照组的 3 倍标准偏差所对应的浓度为方法检出限^[16]:准确称量(0.100 0±0.000 2) g FLiNaK 熔盐,使用适量的去离子水溶解,得到 FLiNaK 基体溶液,向其中加 0.5 mL NaClO,氧化 72 h 后,调节溶液呈酸性并使用去离子水定容至 100 mL,连续测量 11 次该溶液中的碘含量,结果表明,FLiNaK 基体溶液中碘质量浓度的平均值为 0.067 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 0.022 $\mu\text{g/L}$ 。按 0.1 g FLiNaK 熔盐溶解稀释至 100 mL 换算,碘的方法检出限为 0.066 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 方法精密度和加标回收率

取 24 份(0.100 0±0.000 2) g FLiNaK 熔盐,使用适量去离子水溶解。分别向其中加入 0、0.2、0.5、1.0 mL 的 1.0 mg/L 的 I^- 标准溶液各 6 份,使用 0.5 mL NaClO 进行氧化,调节溶液呈酸性后加去离子水至溶液总质量为 100 g,相当于试样添加 0、2、5、10 ng/g 碘元素,使用 ICP-MS 测量碘元素含量,测量结果列于表 5。由表 5 可知,该方法的加标回收率为 103.1%~104.3%,平均回收率为 103.8%, $s_r<6\%(n=6)$ 。

表 5 碘的精密度和加标回收率

Table 5 Precision and recovery of adding amounts

样品	本底值/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	加标量/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	测定平均值/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	加标回收率/%	$s_r/\%$
1	0.094	2	2.18	104.3	5.9
2		5	5.29	104.0	1.2
3		10	10.4	103.1	1.9

注: $n=6$

2.5 含碘氟化物熔盐中碘的定量分析

由于真实乏燃料中碘含量极低,若在非放射性实验中使用此碘含量水平的氟化物熔盐体系进行碘挥发行为和分布研究,则可能由于实验工艺和取样位置等原因无法获取正确结论,故在本工作中使用了碘含量较高的氟化物熔盐体系,测量了该氟化物熔盐中的碘元素的含量。

分别称量质量分数约为 0.1%、1%和 5%的 CsI 的 FLiNaK 熔盐各 5 份,将以上含碘化物的 FLiNaK 熔盐按照 1.2.1 节实验方法,经 NaClO 氧化,ICP-MS 测量熔盐中碘的浓度,通过计算获得了熔盐中碘的含量,其对应的 CsI 质量分数列于表 6。由表 6 可知,3 个含 CsI 质量分数约为

表 6 NaClO 氧化-ICP-MS 测量结果
计算得熔盐中的 CsI 含量

Table 6 Concentrations of CsI calculated from measurement results of ICP-MS after NaClO oxidation

熔盐	$\bar{w}(\text{CsI})/\%$	$s_r/\%$
0.1% CsI-FLiNaK	0.10	5.2
1% CsI-FLiNaK	0.94	3.3
5% CsI-FLiNaK	4.77	2.8

注: $n=5$

0.1%、1%和 5%的 FLiNaK 熔盐中 CsI 的含量与理论添加值基本一致, $s_r<6\%(n=5)$,说明使

用该方法可有效测量氟化物熔盐中的碘含量。

3 结 论

使用了两种前处理氧化方法将 I^- 转化为 IO_3^- : $HNO_3 + H_2O_2$ 微波消解和 $NaClO$ 常温氧化法,并进一步在酸性条件下采用 ICP-MS 测量碘化物或氟化物熔盐中的碘含量。实验结果表明:碘化物经 $HNO_3 + H_2O_2$ 微波消解氧化、ICP-MS 测量碘含量存在较大误差;而常温下经 $NaClO$ 氧化后,ICP-MS 分析技术可准确测量其中的碘含量;当 FLiNaK 熔盐取样量为 0.1 g 时,方法检出限为 $0.066 \mu g/g$,加标回收率为 $103.1\% \sim 104.3\%$,平均回收率为 103.8% , $s_r < 6\%$ ($n=6$),且使用该方法测得的结果与使用离子色谱法的测定结果相吻合。进一步使用该方法分析实际工艺中氟化物熔盐中的碘含量,测定值与理论添加值结果一致,说明 $NaClO$ 氧化-ICP-MS 分析方法适用于熔盐中碘的定量分析。在模拟熔盐堆环境条件下,该方法可用来定量评估氟化物熔盐中碘的行为与分布,为开展放射性碘的研究提供设备设计支持与指导。

参考文献:

[1] Hou X L, Fogh C L, Kucera J, et al. Iodine-129 and cesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation[J]. Total Environ, 2003, 308(1): 97-109.

[2] Chino M, Nakayama H, Nagai H, et al. Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere[J]. J Nucl Sci Technol, 2011, 48(7): 1129-1134.

[3] Krumpelt M, Heiberger J J, Maroni V A, et al. The containment of fission product iodine in the reprocessing of LMFBR fuels by pyrochemical reactions[J]. J Nucl Technol, 1972, 15(3): 391-395.

[4] Ohno T, Muramatsu Y, Miura Y, et al. Depth profile of radioactive cesium and iodine released from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in different agricultural fields and forests[J]. Geochem J, 2012, 46: 287-295.

[5] 谢波,胡胜,龙兴贵. 福岛核事故释放放射性气溶胶

的化学分析进展[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(2):129-137.

- [6] Shelor C P, Dasgupta P K. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices[J]. Anal Chim Acta, 2011, 702(1): 16-36.
- [7] 杜艳,王洋,郝艳君,等. 离子色谱法同时测定蛋白胨中氯离子、硫酸根离子、碘离子[J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 22-25.
- [8] 袁红战,武丽平,杨林. 电感耦合等离子体-质谱法测定固体盐中的溴和碘[J]. 化学工程师, 2018, 32(7): 39-41.
- [9] Krumpelt M, Heiberger J J, Maroni V A, et al. The containment of fission product iodine in the reprocessing of LMFBR fuels by pyrochemical reactions[J]. J Neurosci Res, 1972, 85(1): 391-395.
- [10] Kerl W, Becker J S, Dietze H J, et al. Determination of iodine using a special sample introduction system coupled to a double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Anal Atom Spectrom, 1996, 11(9): 723-726.
- [11] Larsen E H, Ludwigsen M B. Determination of iodine in food related certified reference materials using wet ashing and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spectrom, 1997, 12(4): 435-439.
- [12] Fujisaki K, Matsumoto H, Shimokawa Y, et al. Simultaneous quantification of iodine and other elements in infant formula by ICP-MS following an acid digestion with nitric acid and hydrogen peroxide[J]. Anal Sci, 2016, 32(2): 167-170.
- [13] Brix K, Hein C, Sander J M, et al. Simultaneous quantification of iodine and high valent metals via ICP-MS under acidic conditions in complex matrices[J]. Talanta, 2017, 167: 532-536.
- [14] 王佳翰,冯俊,杨秀玖,等. 次氯酸钠氧化碘-电感耦合等离子体质谱法同时测定地表水样品中的碘及铜、铅、锌、锰、铁的含量[J]. 理化分析-化学分册, 2019, 55: 840-845.
- [15] 宗国强,陈博,张龙,等. FLiNaK 熔盐的制备[J]. 核技术, 2014, 37(5): 050604.
- [16] 丛海霞,罗艳,崔荣荣,等. 阳离子交换树脂分离-ICP-MS 法测定核纯级二氧化钍中的痕量硼[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(4): 273-277.