

文章编号:0253-9950(2007)04-0220-06

三氧化铀中微量氟、氯、溴的测定

张耀玲¹, 牛俐珺¹, 许君政¹, 杨掌众², 汪南杰², 吴王锁^{1,*}

1. 兰州大学 放射化学与核环境研究所, 兰州 730000; 2. 兰州核燃料厂, 兰州 732850

摘要:为了准确测定三氧化铀中氟、氯、溴的含量,建立了用高温水解法处理样品、离子选择电极法同时测定三氧化铀中 F^- , Cl^- , Br^- 的方法。对影响高温水解反应的因素:水解温度、水解时间、水浴温度、空气流量、馏分体积等进行了条件实验。结果表明,用本法分析三氧化铀中的 F^- , Cl^- , Br^- 的相对标准偏差均优于 10%, F^- , Cl^- , Br^- 的重加回收率分别为 85%~100%, 90%~100%, 45%~55%。

关键词: 测定; 三氧化铀; 高温水解反应; 离子选择性电极; 氟; 氯; 溴

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

Determination of Trace Amounts of Fluoride, Chloride, Bromide Ions in Uranium Trioxide

ZHANG Yao-ling¹, NIU Li-jun¹, XU Jun-zheng¹, YANG Zhang-zhong²,
WANG Nan-jie², WU Wang-suo^{1,*}

1. Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Lanzhou Nuclear Fuel Factory, Lanzhou 732850, China

Abstract: In order to determine trace amounts of fluoride, chloride, and bromide in uranium trioxide accurately, a determination method by using ion-selective electrode combined with pre-treating the samples with combustion-hydrolysis was established. The influence factors on combustion-hydrolysis, such as temperature and time of hydrolysis, water bath temperature, flow rate of air, volume of distilled water were studied. As a result, all of the relative standard deviations are lower than 10%. The recovery of F^- , Cl^- , Br^- is 85%-100%, 90%-100%, 45%-55%, respectively.

Key words: determination; uranium trioxide; combustion-hydrolysis; ion-selective electrode; fluoride; chloride; bromide

杂质元素在核纯级铀产品及反应堆材料中的最大允许浓度是根据其中子吸收截面来确定的。对于某些中子吸收截面不大的一般元素,如 F^- , Cl^- , Br^- 等,也规定了总杂质的最大允许量和单

个杂质的浓度极限值,因为它们对核材料的物理性质或机械强度及其它方面都会产生影响。所以,在核纯级 UO_3 生产的质量控制中,对 F^- , Cl^- , Br^- 等的含量有严格要求^[1]。

收稿日期:2006-11-21; 修订日期:2007-02-09

基金项目:国家自然科学基金人才培养基金资助项目(J0630962)

作者简介:张耀玲(1980—),女,青海西宁人,硕士研究生,放射化学专业。

* 为通讯联系人

目前,测定铀样品中 F^- , Cl^- 的方法主要有高温水解-离子色谱法^[1]和高温水解-离子选择电极法^[2-4]等。其中高温水解-离子选择电极法是分别单独测定铀样品中的 F^- 和 Cl^- , 采用此种方法同时测定三氧化铀产品中 F^- , Cl^- , Br^- 的报道未曾见到。本工作拟采用高温水解法^[1-5]对样品进行预处理,使 UO_3 样品中的卤素元素以氟化氢、氯化氢、溴化氢的形式水解,以消除样品的基体干扰,而后再依次置于氯离子、氟离子、溴离子选择电极上同时测定各种卤素离子的含量。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用水均为去离子水。

缓冲溶液:溶解 0.1 g 乙酸钾(分析纯,天津市光复精细化工研究所)于水中,加入 0.05 mL 冰乙酸(分析纯,天津市光复精细化工研究所),移至 1 000 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度。

氟标准溶液:称取 2.210 2 g 经 105~110 °C 下烘干 2 h 的优级纯氟化钠(天津市科密欧化学试剂开发中心),溶于少量水中并移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。取上述溶液 10 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,储于聚乙烯瓶中备用。该标准溶液中氟的质量浓度为 10 mg/L。

氯标准溶液:称取经 400~500 °C 灼烧至恒重的优级纯氯化钠(成都临江化工厂)0.164 9 g 溶于水中,移入 100 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度,摇匀,该标准溶液浓度为 1 g/L。取上述溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,该标准溶液中氯的质量浓度为 100 mg/L。

溴标准溶液:称取 4.766 0 g 经 110 °C 烘干 2 h 以上的优级纯溴化钾(北京化工厂),定容于 1 000 mL 容量瓶中,该溶液中溴的质量浓度为 3.2 g/L;移取上述标准储备液 12.5 mL,定容于 1 000 mL 容量瓶中,该溶液中溴的质量浓度为 40 mg/L。

八氧化三铀基准试剂,分析纯, $w \geq 99\%$, 兰州铀浓缩厂; UO_3 , 兰州铀浓缩厂。

1.2 仪器

pF-1 型氟离子选择电极,232 型饱和甘汞电极,上海电光器件厂;pHs-10c 数字酸度/离子计,萧山市科学仪器厂;pCl-1 型氯离子选择电极,pBr-1 型溴离子选择电极,pHs-3B 精密 pH 计,上

海雷磁精密科学仪器有限公司;217 型双盐桥式甘汞电极(外盐桥为 0.1 mol/L KNO_3 溶液,使用时当日更换),上海电光器件厂;AU220 型分析天平,感量为 0.1 mg,日本岛津公司。

1.3 实验方法

1.3.1 绘制标准曲线

(1) 氟离子标准曲线。在一系列 25 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 已配制好的缓冲溶液,分别加入氟离子的量为 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100 μg , 用水稀释至刻度,混匀。

将上述试液全部转入 50 mL 塑料烧杯中并放入搅拌子一支,以氟电极为指示电极,232 型饱和甘汞电极为参比电极,按浓度由低到高的顺序,依次插入电极,在电磁搅拌器上搅拌 3 min,静置 1 min,待读数稳定后于离子计上读取平衡电位值 E 。以电位值为纵坐标,以氟离子浓度的对数的相反数为横坐标,由计算机绘制标准曲线并示于图 1。

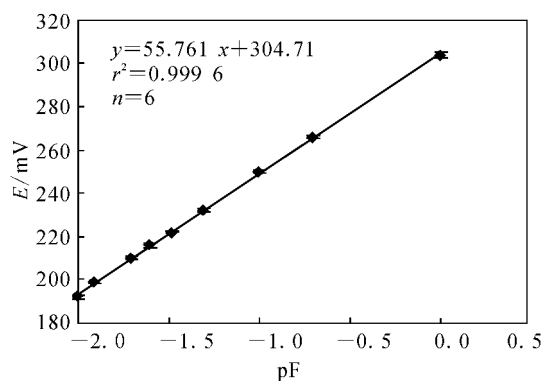


图1 氟离子标准曲线图

Fig.1 Standard curve of fluoride ion

(2) 氯离子标准曲线。在一系列 25 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 已配置好的缓冲溶液,分别加入氯离子的量为 50, 100, 200, 500, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 μg , 用水稀释至刻度,混匀。

将上述试液全部转入 50 mL 塑料烧杯中并放入搅拌子一支,以氯电极为指示电极,217 型双盐桥式甘汞电极(外盐桥为 0.1 mol/L KNO_3 溶液,使用时当日更换)为参比电极,按浓度由低到高的顺序,依次插入电极,在电磁搅拌器上搅拌 2 min,静置 1 min,待读数稳定后于离子计上读取平衡电位值 E 。以电位值为纵坐标,以氯离子浓度的对数的相反数为横坐标,由计算机绘制标准曲线示于图 2。

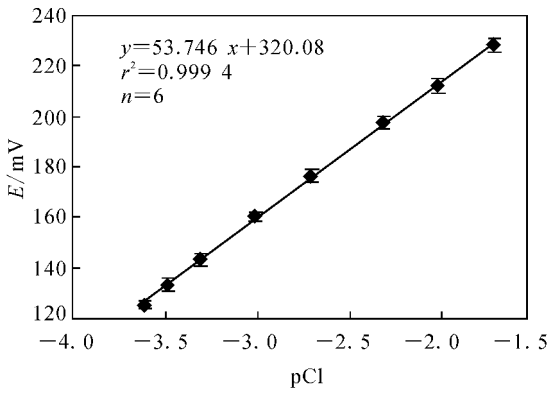


图 2 氯离子标准曲线图

Fig. 2 Standard curve of chloride ion

(3) 溴离子标准曲线。在一系列 25 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 已配制好的缓冲溶液,分别加入溴离子的量为 8, 16, 24, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 640, 1 280, 1 920, 3 200 μg , 用水稀释至刻度, 混匀。

将上述试液全部转入 25 mL 塑料烧杯中并放入搅拌子一支, 以溴电极为指示电极, 232 型饱和甘汞电极为参比电极, 按浓度由低到高的顺序, 依次插入电极, 在电磁搅拌器上连续搅拌约 2 min, 静置 1 min, 待读数稳定后于离子计上读取平衡电位值 E 。以电位值为纵坐标, 以溴离子浓

度的对数的相反数为横坐标, 由计算机绘制标准曲线示于图 3。

1.3.2 高温水解反应 按图 4 所示, 将管式电炉水解装置装配好, 连接好电路、气路、水路各个系统, 将管式电炉升温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 打开空气瓶调节阀将空气流量调节至 1 L/min 左右, 将水蒸气发生器中的去离子水升温至 92 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 用饱和水蒸气-空气流连续清洗石英反应管。

按照下述步骤进行高温水解空白测试, 电位值须小于电极出厂规定的纯水空白电位值。

称取三氧化铀样品 1.0 g (取样量视样品中卤素离子的含量而定), 精确至 0.001 g, 均匀地分布

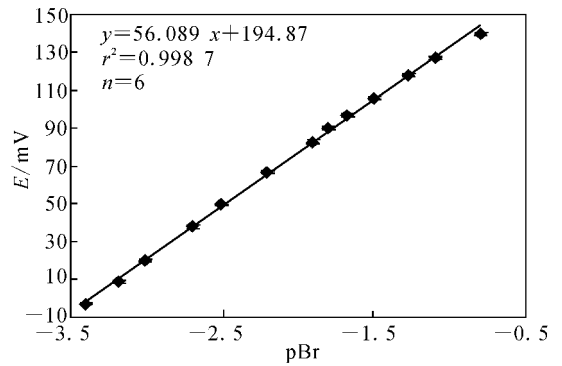


图 3 溴离子标准曲线图

Fig. 3 Standard curve of bromide ion

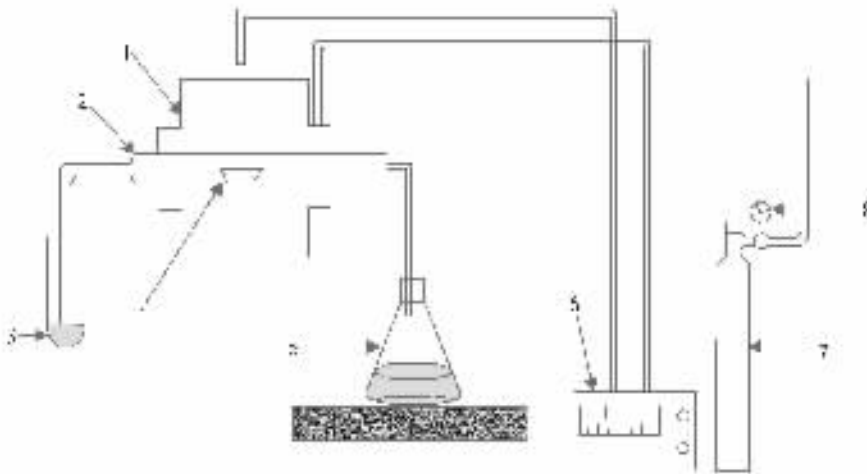


图 4 高温水解装置

Fig. 4 Combustion-hydrolysis apparatus

- 1——管式电炉 (Tube furnace), 2——石英管 (Quartz tube), 3——接收瓶 (Acceptor), 4——石英舟 (Quartz boat),
5——水蒸气发生器 (Vapor generator), 6——温控仪 (Temperature controller), 7——空气瓶 (Cylinder gas),
8——气体流量计 (Gas flowmeter)

在石英舟中。取 5 mL 已配制好的缓冲溶液于接收瓶中,使导出管端部浸入缓冲溶液中。打开石英反应管进样口塞子,迅速将装有样品的石英舟推至管式电炉最热位置处,塞好塞子,开始接收馏分。

使上述反应于 1 000 °C 反应 30 min,使接收馏分的体积略少于 25 mL,用少量水冲洗导出管端部,合并于接收馏分中,并用水稀释接收馏分至 25 mL。

打开石英反应管进样口塞子,取出石英舟,高温水解反应完成。

1.3.3 氟、氯、溴离子的测定 将上述样品溶液分别于氯电极、氟电极、溴电极上测得各自的平衡电位值,再由标准曲线求得各种离子的含量,结果按下式进行计算:

$$\omega = (m - m_b) / m(\text{UO}_3)$$

式中, ω 为三氧化铀样品中的氟、氯、溴的质量分数, 10^{-6} ; m 为由标准曲线求得的样品试液中氟(或氯、溴)的质量, μg ; m_b 为高温水解空白液测得氟(或氯、溴)的质量, μg ; $m(\text{UO}_3)$ 为三氧化铀样品的质量,g。

2 结果和讨论

2.1 高温水解条件实验

2.1.1 高温水解温度的选择 改变水解温度,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行实验,结果示于图 5。从图 5 看出,当高温水解的温度在 1 000 °C 时,氟、氯、溴的水解挥发性较好。当温度高于 1 100 °C 时,不利于氟的水解挥发;当温度低于

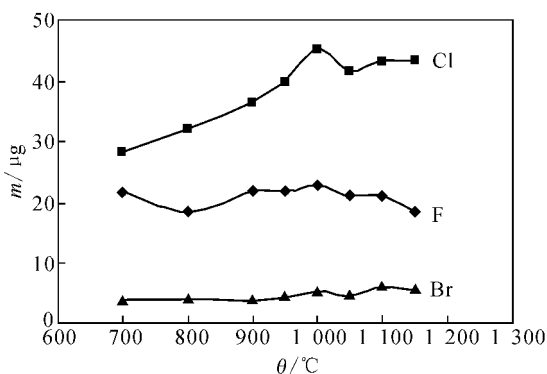


图 5 高温水解温度的影响

Fig. 5 Influence of temperature on combustion-hydrolysis of F, Cl, Br

900 °C 时,不利于氯和溴的水解挥发。故本实验选择 1 000 °C 进行高温水解。

2.1.2 高温水解时间的选择 改变高温水解的时间,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行实验,实验结果列入表 1。表 1 结果表明,当水解时间大于等于 30 min 时,样品中卤素的水解挥发量基本保持不变。故本实验确定 30 min 为高温水解时间。

表 1 高温水解时间的影响

Table 1 Influence of time on combustion-hydrolysis of F, Cl, Br

t/min	$m(\text{UO}_3)/\text{g}$	$m(\text{F}^-)/\mu\text{g}$	$m(\text{Cl}^-)/\mu\text{g}$	$m(\text{Br}^-)/\mu\text{g}$
20	0.999 5	21.00	39.97	4.57
30	1.000 1	22.79	45.45	5.37
40	1.000 4	23.75	45.45	5.83
60	1.000 1	22.79	43.54	5.37

2.1.3 水浴温度的选择 改变水浴温度,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行实验。结果表明,随着水浴温度的升高,水蒸气发生器提供给石英管中的水蒸气量不断增加,有利于卤化物的高温水解。在水浴温度为 (75 ± 5) °C 和 (92 ± 5) °C 时分别进行实验,结果表明,当水浴温度为 (75 ± 5) °C 时,在确定的水解时间内,收集到的馏分体积较少,不利于卤化物的水解;但在水浴温度为 (92 ± 5) °C 时,相同时间内收集的馏分约为 25 mL,其卤化物含量也相应增多,故选择水浴温度为 (92 ± 5) °C 为适宜水浴温度。

2.1.4 空气流量的选择 改变空气流量,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行实验,实验结果列入表 2。结果表明,当空气流量小于 1 L/min 时,不能完全载带出水解生成的卤化物;当空气流量大于 1 L/min 时, UO_3 样品粉末容易被吹溅,使高温水解反应不完全。故选择 1 L/min 为适宜的空气流量。

2.1.5 馏分体积的选择 改变馏分体积,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行实验。结果表明,在水解温度为 1 000 °C,水解时间 30 min,水浴温度为 (92 ± 5) °C,空气流量为 1 L/min 的条件下,所收集到的馏分体积一般约为 25 mL,故选择定容至 25 mL 的容量瓶中进行测量,与国家标准

中^[2-3]接收 50 mL 馏分进行比较,提高了单位溶液体积内卤素离子的含量,从而降低了电极的检测下限,提高了方法的准确性。

表 2 空气流量的影响

Table 2 Influence of gas-flow rate on combustion-hydrolysis of F, Cl, Br

Aq/ (L · min ⁻¹)	<i>m</i> (UO ₃)/ g	<i>m</i> (F ⁻)/ μg	<i>m</i> (Cl ⁻)/ μg	<i>m</i> (Br ⁻)/ μg
0.6	1.000 4	21.42	39.32	4.36
0.8	0.999 8	22.78	42.63	5.14
1.0	1.000 2	23.04	44.03	5.49

2.2 共存元素的影响

分别选取了不同浓度的几种干扰离子对待测的卤素离子进行共存元素影响实验。结果表明:1 000倍以下的 Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ 对 F⁻ 的测

定基本上不产生干扰;200 倍以下的 F⁻, 50 倍以下的 NO₃⁻, 10 倍以下的 NO₂⁻ 对 Cl⁻ 的测定不产生干扰,而较少量的 Br⁻ 就会对 Cl⁻ 的测定产生较大干扰。这主要是由于 AgCl 和 AgBr 的溶度积相差甚大,对于 AgCl /Ag₂S 构成的氯晶体膜电极,在氯电极表面发生了 Br⁻ 置换 Cl⁻ 的反应,从而使氯离子选择电极失去了原有的响应特性^[6]。但一般铀产品中要求存在的 Br⁻ 的含量是非常低的,故对 Cl⁻ 的测定不产生干扰;20 倍以下的 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ 对 Br⁻ 的测定基本不产生干扰。

2.3 方法精密度和重加回收试验

2.3.1 方法精密度 称取 5 份三氧化铀样品,每份取样量 1 g(精确至 0.001 g),按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行试验,试验结果列入表 3。结果表明,3 种离子的相对标准偏差均优于 10%。

表 3 方法精密度试验结果

Table 3 Accuracy testing results

离子(Ions)	<i>n</i>	<i>x_i</i>		\bar{x}	<i>s_r</i> /%			
F ⁻	5	22.79	22.79	21.00	21.00	23.75	22.27	5.48
Cl ⁻	5	45.45	45.45	47.44	43.54	49.51	46.28	4.83
Br ⁻	5	11.70	12.19	10.35	10.78	12.19	11.44	7.33

2.3.2 重加回收率 称取 0.5 g 八氧化三铀样品(精确至 0.001 g),加入已知量的卤素离子,按 1.3.2 和 1.3.3 节的实验方法进行试验,测得各种卤素离子的含量后,计算各种卤素离子的重加回收率,试验结果列入表 4。结果表明,氟、氯、溴 3 种离子的重加回收率分别为 85%~100%, 90%~100%, 45%~55%。

2.4 方法的最低检出限

在实际测定过程中,离子选择电极的电位值随被测离子活度降低到一定程度之后,便开始偏离能斯特方程。由校准曲线求得各电极的检测下限分别为:F⁻, 40 μg/L; Cl⁻, 1.76 mg/L; Br⁻, 80 μg/L。

表 4 重加回收率试验结果

Table 4 Recovery testing results for added standard samples

离子 (Ions)	<i>m_{add}</i> /μg	<i>m_{mea}</i> /μg	<i>Y</i> /%	<i>n</i>	<i>s_r</i> /%
F ⁻	55.83	52.04	93.21	4	6.50
	85.83	75.47	87.93	4	7.81
	105.83	100.76	95.21	4	5.84
Cl ⁻	84.00	76.09	90.58	4	4.19
	150.00	147.94	98.63	4	8.26
	176.00	168.98	96.01	4	7.02
Br ⁻	8.71	4.47	51.32	4	4.55
	19.71	10.80	54.79	4	8.85
	99.71	47.18	47.32	4	9.26

注(Note): $m(\text{U}_3\text{O}_8)_{\text{sam}} = (0.500 \pm 0.001) \text{ g}$

3 结 论

采用高温水解预处理样品,离子选择性电极法测定三氧化铀样品中氟、氯、溴离子的含量。该方法对氟、氯、溴 3 种离子的相对标准偏差均优于 10%;氟、氯、溴离子的重加回收率分别为 85%~100%,90%~100%,45%~55%;氟、氯、溴离子的最低检测限分别为 40 $\mu\text{g/L}$, 1.76 mg/L , 80 $\mu\text{g/L}$;在一般铀样品卤素离子含量的测量范围内,共存离子对氟、氯、溴离子的测量不产生影响。从本次实验结果来看,氟离子和氯离子的重加回收率较为满意,而溴离子的重加回收率较差,有待于找出原因所在,进一步提高其重加回收率。采用高温水解法处理铀样品,用离子选择性电极进行测量,对于同时准确测定样品中的氟离子和氯离子是一种较为理想的方法。

参考文献:

- [1] 张黎辉. 高温水解-离子色谱法测定核级二氧化铀中氟、氯、溴、硫[J]. 湿法冶金, 2000, 19(1): 51-56.
- [2] 郭志仁. GB11848.6-89 铀矿石浓缩物中氟的测定-离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [3] 卢鸿琏. GB11844-89 二氧化铀粉末和芯块中氟的测定, 高温水解-离子选择性电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 万明光. GB/T 13369-92 二氧化铀粉末和芯块中氯的测定, 高温水解-离子选择性电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [5] 冯福建. 环境样品中氟的测定[J]. 卫生研究, 2004, 33(3): 288-291.
- [6] 梅 朵. 离子选择性电极法测定溶液中 Br^- 时去除 Cl^- 干扰的研究[J]. 海湖盐与化工, 2004, 34(2): 12-14.