

CN9000 316

CNIC-00157

BRIUOP-0007

# 中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

核纯铀化合物中微量氯的测定



中國核情報中心

China Nuclear Information Centre

**CNIC-00157**

**BRIUOP-0007**

# 核纯铀化合物中微量氟的测定

杨淳庆 刘福云 黄殿凡

(北京铀矿选冶研究所)

中国核情报中心

北京·1988.1

## 摘 要

本文叙述了核纯铀化合物中微量氯的测定。在800~900°C高温炉中通入氧气，氯经高温水解后从铀氧化物中分离出来，氯以HCl形式蒸馏出来，用稀氨溶液吸收，用氯离子选择电极测定。

该方法测定铀氧化物中10~500ppm的氯，精密度优于±10%，回收率为85~108%。

**关键词** 铀化合物 高温水解  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 型氯电极

# THE DETERMINATION OF CHLORINE IN NUCLEAR-GRADE URANIUM COMPOUNDS

Yang Chunqing Liu Fuyun Huang Dianfan

(Beijing Research Institute of  
Uranium Ore Processing)

## ABSTRACT

This paper described the determination of chlorine in nuclear-grade uranium compounds. Chlorine is separated from uranium oxide pyrohydrolytically with stream of wet oxygen in a furnace at 800~900°C. Chlorine is volatilized as hydrochloric acid, absorbed in a dilute alkaline solution and measured with chlorine-selective electrode. This method covers the concentration range of 10~500ppm chlorine in uranium oxide. Precision of at least  $\pm 10\%$  and recovery of 85~108% have been reported.

## 一、前 言

核纯铀化合物中的微量氯是必须控制的指标之一。尽管氯的测定早有各种方法,文献中不断提出新方法以及对老方法的改进,但建立既简单又准确的测定方法还有困难。离子选择电极的出现,为解决这些问题提供了有利条件。

测定核纯铀化合物中氯的方法有光度法<sup>[1-4]</sup>,比浊法<sup>[3,4]</sup>,离子选择电极法<sup>[5]</sup>,离子色谱法<sup>[6]</sup>。

测定氯离子的选择性电极,现有两种类型:一种为 $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ 电极,另一种为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 电极<sup>[7]</sup>,前者由于受到氯化银溶度积的影响,其灵敏度低于 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 电极,二者相差一个数量级,但前者比后者稳定性好,干扰少。基于核纯铀化合物中氯含量很低,要求测定下限为 $2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ,所以选用 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 电极。

核纯铀化合物中含有微量氯离子,直接用氯电极测定,灵敏度低,电极易受污染,若将氯离子从铀中分离出来,对测定是有利的。一般采用的分离方法有三种:1. 蒸馏法<sup>[8]</sup>,这种方法现已基本上不用。2. 载银阳离子交换法<sup>[9]</sup>,该法手续繁琐,结果偏低。3. 高温水解法<sup>[10]</sup>,即样品在高温炉中,通入氧气和水蒸气,使氯以 $\text{HCl}$ 形式水解出来,用碱吸收,该方法需要一套高温水解设备,但操作简单,一次可将氯与大量不挥发性金属、非金属分离,1981年ASTM推荐用高温水解法分离,用氯离子选择电极进行测定。

本工作采用高温水解分离, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 氯电极测定。对高温水解及 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 氯电极测定的条件进行了试验,对原方法水解温度、氧气流速及吸收液作了改进。用 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 氯电极测定这样的体系还是第一次。该方法可测 $10 \sim 500 \text{ ppm}$ 的氯,精密度优于 $\pm 10\%$ ,回收率为 $86 \sim 108\%$ 。

## 二、方法原理

铀化合物样品在 $850^\circ\text{C}$ 高温炉中,通入氧气和水蒸气,使氯以 $\text{HCl}$ 形式蒸馏出来,用 $\text{KOH}$ 吸收,经加热处理消除 $\text{SO}_3^{2-}$ 的干扰,在 $\text{pH}$ 值为2.5左右的条件下,用双液饱和甘汞电极作参比, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 电极进行测定。

## 三、实 验

### (一) 试剂及仪器

#### 1. 氯离子标准溶液 ( $5 \text{ mg/mL}$ )

称取4.121g预先烘过的氯化钠(一级),用去离子水溶解,转入500mL的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

#### 2. 氯离子标准溶液 ( $500 \mu\text{g/mL}$ )

吸取25mL上述标准溶液于250mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

#### 3. $0.1 \text{ mol/L KOH}$

#### 4. $1:90 \text{ HNO}_3$

5. pH S-3型酸度计
6. CL-2型氯电极
7. 217型双液饱和甘汞电极, 内充 $1\text{mol/mL}$ 的 $\text{KNO}_3$
8. 气体流量计
9. 高温水解设备, 装置见图1

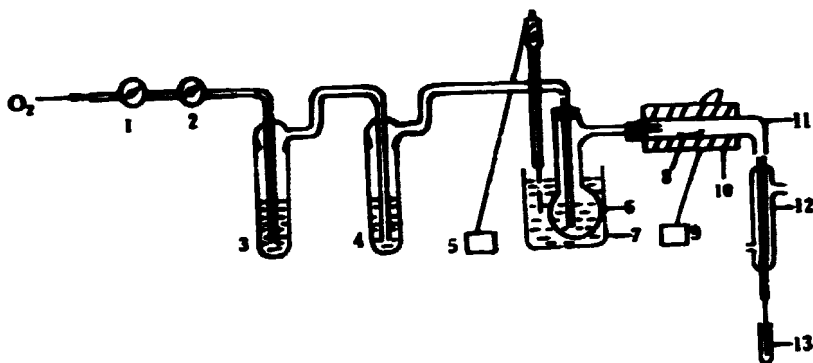


图1 高温水解装置示意图

1—氧气筒; 2—气体流量计; 3—氢氧化钠吸收瓶; 4—水洗瓶; 5—恒温控制器; 6—水蒸气发生器; 7—甘汞瓶; 8—石英舟(100mm×6mm); 9—高温控制器; 10—管式炉; 11—石英反应管( $\phi 25\text{mm}$ , L500mm); 12—冷凝管( $\phi 25\text{mm}$ , L150mm); 13—接收管。

## (二) 分析步骤

### 1. 标准曲线的绘制

移取0, 20, 50, 200, 500 $\mu\text{g}$ 氯标准溶液, 分别置于25mL的容量瓶中, 并分别加入1.2mL 0.1mol/L的KOH, 1mL 1:90的 $\text{HNO}_3$ , 用水稀释至刻度, 将溶液移入25mL烧杯中, 用双液饱和甘汞电极作参比, 用灵敏氯电极测定电位。

### 2. 高温水解操作步骤

- (1) 向石英舟中放入2g八氧化三铈, 按水解条件把八氧化三铈处理到稳定的电位值。
- (2) 移取1.2mL 0.1mol/L的KOH, 置于25mL吸收管中, 加入10mL水, 以备作吸收液。
- (3) 将管式炉的温度升到 $850 \pm 50^\circ\text{C}$ 。
- (4) 将水浴温度升到 $85 \pm 5^\circ\text{C}$ 。
- (5) 打开氧气瓶, 调节气体流量为 $0.2 \sim 0.3\text{L/min}$ 。
- (6) 打开石英管塞子, 将盛有样品的石英舟放入管内, 其位置为炉子的中部, 再盖紧塞子, 水解45min。
- (7) 高温水解完成后, 将吸收液转入25mL的容量瓶中, 加入1mL 1:90的 $\text{HNO}_3$ , 用水洗涤烧杯与吸收液合并, 用水稀释至刻度, 将溶液转入25mL烧杯中, 用灵敏氯电极与双液饱和甘汞电极测定电位10min。

## 四、结果与讨论

### (一) 测定条件试验

#### 1. 电极的比较:

用 $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 两支氯电极测定同一标准曲线, 结果见表1。

表1 两种氯电极的比较 (mV)

$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}$ )	0	20	50	100	200	500
$\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$	-225	-220	-212	-204	-195	-176
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$	-356	-292	-269	-251	-234	-209

从表1看出 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{S}$ 型电极比 $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ 型电极线性关系好。

#### 2. pH值对测定的影响

改变溶液的pH值, 然后按标准曲线绘制程序进行, 结果见表2。

表2 不同pH值对测定的影响 (mV)

$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}$ )	pH					
	8.0	4.0	3.5	3.0	2.5	2.3
50	-250	-308	-286	-281	-281	-281
500	-222	-254	-230	-224	-223	-224

从表2看出, pH值在3.0~2.3之间电位值稳定。

#### 3. 0.1mol/L KOH用量的影响

改变0.1mol/L KOH的用量, 并用1:90的 $\text{HNO}_3$ 将pH值调至2.5左右, 然后按标准曲线的绘制程序进行, 结果见表3。

表3 0.1mol/L KOH对测定的影响 (mV)

$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}$ )	KOH (mL)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
50	-283	-283	-283	-283
500	-225	-226	-227	-227

从表3看出, 0.1mol/L KOH用量在0.5~2.0mL时, 对测定无影响。

#### 4. 温度对测定的影响

在测定过程中, 温度对电极影响很大, 因此配制样品时每天需制作标准曲线。

### (二) 高温水解条件试验

#### 1. 水解温度的影响

向已处理好的八氧化三铀的石英舟中, 加入50, 200 $\mu\text{g}$ 的氯, 在红外灯下烤干, 然后将石

石英舟放入反应管中，除改变高温炉的温度外，其它按高温水解操作步骤进行，结果见表4。

表4 不同温度对测得量的影响 (μg)

加入量 (μg)	温 度 (°C)				
	950	900	850	800	750
50		49	48	51	
200	150	195	210	205	120

从表4看出，950°C时水解太快，吸收不完全，结果偏低；750°C时水解不完全，结果偏低；在800~900°C时氯的水解完全。

### 2. 水蒸气温度对测定的影响

移取500μg氯，除改变水蒸气温度外，其它按高温水解操作步骤进行，结果见表5。

表5 水蒸气温度对测定的影响

水蒸气温度 (°C)	70	80	90	100	110
测得量 (μg)	290	470	510	460	530
回收率 (%)	58	94	102	92	106

从以上结果看出，水蒸气温度为80~110°C时结果较一致；温度偏高，反应管进气口处有水珠凝结，温度为90°C时较适宜。

### 3. 氯气流速对测定的影响

移取500μg氯，除改变气体流速外，其它条件同高温水解操作步骤，结果见表6。

表6 氯气流速对测定的影响

气体流速 (L/min)	0.1	0.2	0.3	0.4
测得量 (μg)	400	480	500	480
回收率 (%)	80	96	100	92

从以上结果看出，气体流速0.1L/min时，由于气流太小，氯不能全部出来，气流大于0.5L/min时，由于气流太大，粉末样品也能被吹出石英舟，不利于测定，气流0.2~0.4L/min为宜。

### 4. 水解吸收时间的影响

在水解吸收时间分别为30, 45, 60min时进行了试验，其结果是一致的。

### 5. 干扰试验

对于灵敏的氯电极，只有一些阴离子有响应，我们对一些阴离子直接及经高温水解分离后对测定的影响进行了试验，结果见表7、8。

从以上结果看出，500μg  $SO_4^{2-}$ 、10μg  $I^-$ 和3μg  $Br^-$ 对氯的直接测定无影响，而500μg  $SO_4^{2-}$ 和6μg  $Br^-$ 严重干扰测定。



表7 干扰离子对直接测定的影响

加入离子	加入形式	加入量 (μg)	加入量 (μg)	测定量 (μg)	偏差 (μg)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	200	180	-20
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	500	200	450	+250
I <sup>-</sup>	KI	10	200	220	+20
I <sup>-</sup>	KI	6	200	220	+20
Br <sup>-</sup>	KBr	6	200	340	+140
Br <sup>-</sup>	KBr	3	200	210	+10

表8 干扰离子经高温水解后对测定的影响

加入离子	加入形式	加入量 (μg)	加入量 (μg)	测定量 (μg)	偏差 (μg)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	50	48	-2
I <sup>-</sup>	KI	5	50	55	+5
Br <sup>-</sup>	KBr	3	50	54	+4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500			
I <sup>-</sup>	KI	5	50	51	+1
Br <sup>-</sup>	KBr	3			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> *	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	200	550	+350

\*经高温水解后,用硝酸调节pH值为2.5左右,测定结果偏高,原因是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>经高温水解后生成SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,而严重干扰测定。其它是硫酸根,将溶液加热煮沸,使SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>生成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,然后测定的结果。

### (三) 样品分析

#### 1. 样品分析手续

称取1.0000~3.0000g样品置石英舟中,与原来已处理好的八氧化三铂混匀,当高温炉的温度升到850~900°C,水浴温度80~85°C时,调氧气流速至0.2~0.3L/min,将石英舟放入反应管中,用1.2mL 0.1mol/L的KOH与10mL水吸收,接收时间为45min,取下吸收管,将溶液转入烧杯中,进行加热浓缩使体积为5mL左右,然后将溶液转入25mL的容量瓶中,加入1mL 1:90的HNO<sub>3</sub>,以下操作同标准曲线的绘制。

结果的计算按下式:

$$C = \frac{A}{M}$$

式中: C——样品中氯的含量, μg/g;

A——从标准曲线上查得的氯含量, μg;

M——称样质量, g。

#### 2. 样品分析结果

按所拟样品分析手续进行样品测定,结果见表9。

表9 样品分析结果

样品编号	称样量(g)	测得量( $\mu\text{g}$ )	含量(ppm)
121-I	2.0000	44	22
121-II	3.0000	39	13
121-III	2.0000	< 20	< 10
181-I	2.0000	365	183

(四) 样品精密度和回收率

表10 样品精密度

样品编号	测得量( $\mu\text{g}$ )	标准偏差( $\pm$ )	精密度( $\pm\%$ )
121-I	47, 45, 43, 41, 45, 38	3.3	8.1
181-I	175, 205, 195, 165, 185, 175	14.7	8.4

表11 样品回收率

样品编号	加入量( $\mu\text{g}$ )	回收量( $\mu\text{g}$ )	标准偏差( $\pm$ )	回收率( $\%$ )
121-I	200	191, 196, 203, 186, 206, 225	14.3	93~108
121-II	50	47, 46, 46, 55, 43, 46	4.0	96~102

## 五、结 论

本工作采用高温水解法分离,灵敏的氯电极测定氧化物中10~500  $\mu\text{g}$ 氯,精密度优于 $\pm 10\%$ ,回收率为86~108%,方法简单、灵敏度高,在样品分离过程中,不引入杂质,这对样品的回收和再利用是有益的。

### 参 考 文 献

- [1] UKAEA, AERE-AM, 42 (1959) .
- [2] 服部只雄等, Japan Analyst, 13, 9, 853 (1964) .
- [3] J. Rodded, Analytical Chemistry of Manhattan Project, 278. McGraw-Hill N.Y. (1950) .
- [4] S. Saigar, J. Nucl. Mater., 81, 249 (1979) .
- [5] 杨修庆等,用离子选择性电极联合测定化学废物中氟和氯,内部资料(1979) .
- [6] Darryl, d. Shemer, Anal. Chem., 52, 12, 1874 (1980) .
- [7] 成岑等,南京大学学报, 3, 347 (1981) .
- [8] ASTM, Part, C698 (1981) .



**P.O.Box 2103**

**Beijing, China**