

CNIC-01136

IAE-0161



CN9701594

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定钠中锂

DETERMINATION OF LITHIUM IN SODIUM BY
VACUUM DISTILLATION-GRAPHITE FURNACE
ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre

Atomic Energy Press

VOL 28 No 22



谢淳：中国原子能科学研究院助理研究员，1986年毕业于湖南湘潭大学化学系化学专业。1989年在中国原子能科学研究院获分析化学专业硕士学位。

XIE Chun; Researcher of China Institute of Atomic Energy. Graduated from Chemistry Department of Xiangtan University in 1986, majoring in chemistry and received MS degree in analysis chemistry at China Institute of Atomic Energy in 1989.

真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定钠中锂

谢 淳 孙世平 贾云腾 文希孟

(中国原子能科学研究院, 北京)

摘 要

快堆用钠冷却剂中锂的含量对堆的核性能有较大影响, 为了检测核级钠中锂的含量, 建立了真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定金属钠中微量锂的方法。在氩气氛下取 4.0 g 左右钠于钽坩埚中, 在 360℃ 及 0.01 Pa 真空度下蒸馏除钠, 残渣用硝酸 (1:2) 溶解后, 在 671.0 nm 波长处, 用石墨炉原子吸收光谱法测定锂。实验中对蒸馏条件、石墨炉原子吸收测试条件及来自于基体钠、酸及共存元素的干扰等进行了一系列研究, 用氯化锂和硝酸锂做加钠回收实验, 回收率分别为 96.8% 及 97.4%, 相对标准偏差小于 5%。该方法满足了核级钠中杂质锂 ($<1 \times 10^{-5}$) 的质量监测要求, 达到了国际上同类分析方法的水平, 已用于国产工业钠原料和净化后的高纯钠中锂含量的分析。

Determination of Lithium in Sodium by Vacuum Distillation- Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

(In Chinese)

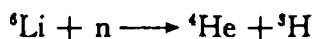
XIE Chun SUN Shiping JIA Yunteng WEN Ximeng
(China Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

When sodium is used as a coolant in China Experimental Fast Reactor, the lithium content in sodium has an effect on the nuclear property of reactor. A method has been developed to determine the trace lithium in sodium metal at the level of less than ten parts per million. About 0.4 g sodium is placed into a high-purity tantalum crucible, then it is placed in a stainless-steel still to distill at 360°C under vacuum (0.01 Pa). After the sodium has been removed, the residue is dissolved by nitric acid (1 : 2) and analyzed with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy at 671.0 nm wavelength. The distillation conditions, working conditions of the instrument and interferences from matrix sodium, acid and concomitant elements have been studied. Standard addition experiments are carried out with lithium chloride and lithium nitrate. The percentage recoveries are 96.8% and 97.4% respectively. The relative standard deviation is less than $\pm 5\%$. The method has been used to determine lithium content in high pure sodium and industrial grade sodium.

前 言

中国实验快堆 (CEFR) 选用金属钠作为冷却剂, 为了保证它的质量, 必须对其中的有害杂质进行监测和控制。杂质锂在金属钠中的存在虽然不会影响它的传热性能, 因为除氢和氦外, 在所有元素中锂具有最大的比热, 但锂的核性能差, 当用中子轰击时, 锂的两种同位素 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 均能产生氚, 即:



放射性同位素氚的半衰期为 12 年, 它的存在对堆操作人员和环境居民的安全产生危害, 因此有必要通过分析冷却剂钠中杂质锂的含量来大致估算由锂产生的氚的剂量, 以便采取适当的防护措施, 我国也因此制定了堆用钠中杂质锂的含量 (质量分数) 标准为锂低于 1×10^{-5} 。

目前, 研究快堆起步较早的国家, 均根据自己堆的要求和实验室的特点, 分别建立了钠中杂质的暂行分析方法, 但无统一的标准化分析方法, 我国研制快堆起步较晚, 因而仅对钠中主要的有害杂质碳、氢、氧、硼、硅、镉、钙、钴等^[1~5]的分析方法进行了研究, 有关钠中杂质锂的分析工作尚未开展。L. Silverman^[6]利用比色法测定了钠中含量低至 1×10^{-6} 的锂; 文献^[7]报道, 钠中的锂可采用真空蒸馏-火焰发射光谱法测定, 检测限低至 5×10^{-9} , 分析线性范围为 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$; 元歪妹等^[8]介绍用水分解钠样, 用盐酸中和后, 用氢-空气火焰原子吸收法测定钠中 2×10^{-6} 以上的锂。有关真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定钠中的微量锂的分析方法国内外未见报道。

本工作对石墨炉原子吸收法测定微量锂时的最佳工作条件, 如灰化温度、原子化温度及狭缝宽度等做了选择实验; 通过蒸馏损失和回收实验考察了真空蒸馏法的可行性; 尤其对基体钠、酸及共存元素的干扰进行了研究; 用拟定的分析方法测定了工业钠和高纯钠中的锂, 得到了满意的结果。

1 实 验

1.1 仪器设备

Perkin-Elmer 1100 B 型原子吸收分光光度计	HGA-700 型石墨炉
Epson Ex-800 打印机	热解石墨管
AS-60 型自动进样器	高纯钠净化回路
惰气-真空操作箱	真空蒸馏装置 ^[1]

1.2 试剂和器皿

主要试剂: 碳酸锂、氯化钠、盐酸、硝酸, 纯度均为分析纯以上, 高纯钠 ($\text{Li} < 2 \times 10^{-9}$)

器 皿: 高纯金属钽坩埚 (上海合金厂加工)

1.3 最佳测试条件

波长: 671.0 nm	光谱通带: 0.2 nm
蒸干温度及时间: 120°C (10 s) 15 s	热解石墨管

灰化温度及时间: 600℃ (30 s) 35 s

原子化时氩气停气

原子化温度及时间: 2300℃ (0 s) 1 s

采用峰值读数方式

1.4 标准溶液配制与标准曲线绘制

锂标准溶液: 称取光谱纯 Li_2CO_3 0.2662 g 于玻璃小烧杯中, 加入少量去离子水润湿, 滴加硝酸 (1:2) 溶解, 转入 100 ml 容量瓶中, 用去离子水定容, 此溶液含 Li 0.5 mg/ml。再用去离子水稀释至 $1 \mu\text{g/ml}$, 贮于聚乙烯瓶中作为原始溶液。

标准曲线绘制: 取上述原始溶液, 用去离子水稀释成浓度为 5, 10, 20, 40, 80 ng/ml 的标准溶液, 自动进样 $20 \mu\text{l}$, 按上述测试条件测量并作图 (图 1)。

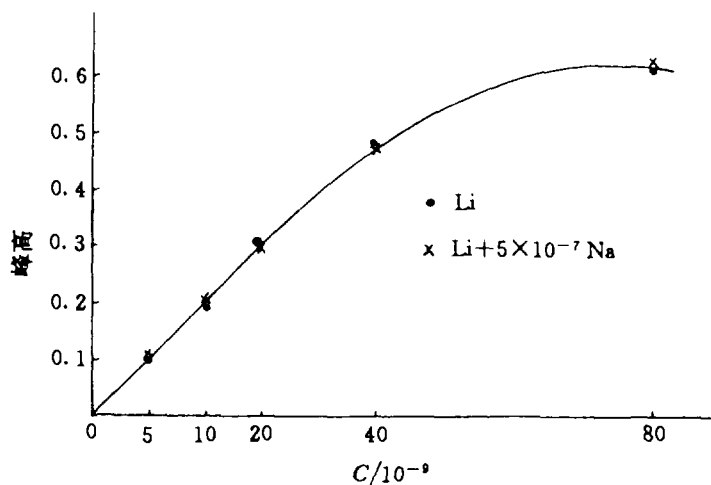


图 1 Li 的标准曲线

1.5 蒸馏损失实验

根据工业制造金属钠的生产过程推测: 锂在钠中主要以单质、 Li_2O 及少量的 LiCl , LiNO_3 几种形式存在, 据文献报道^[9,10], 在每一个蒸馏温度下, 锂的蒸气压比钠的蒸气压低得多, 且常压下锂的沸点 (1342°C) 比钠的沸点 (881.4°C) 高, 因此利用真空蒸馏法来分离钠基体时, 单质锂不会随钠一起蒸出。而 Li_2O 的熔点 ($>1700^\circ\text{C}$) 比 Na_2O 高 500 多度, 像 Na_2O 一样^[1], 应更稳定地留在残渣内, 勿需重复实验。至于 LiCl , LiNO_3 是否同钠一起蒸出, 只能通过实验得出结果。工作中用标准碳酸锂配成 LiCl , LiNO_3 溶液, 取含锂 $5\sim 20 \mu\text{g}$ 的标准溶液于钽坩埚中, 在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下烘干后, 在 360°C 及 0.01 Pa 真空下, 蒸馏 $2\sim 3 \text{ h}$, 真空下冷却至室温, 按分析操作溶解, 提取后, 用原子吸收法测得锂的回收率如表 1, 表 2 所示。结果表明, 蒸馏时间小于 3 h 时, LiCl 及 LiNO_3 不会造成锂的明显损失。

表 1 LiNO_3 标准蒸馏损失实验

样品	蒸馏锂量/ μg	蒸馏时间/h	测得锂/ μg	回收/%
1	5	2.5	5.50	110.0
2	10	2.5	10.00	100.0
3	20	2.5	18.40	92.0
4	5	3.0	4.95	99.0
5	10	3.0	9.20	92.0
6	20	3.0	18.0	90.0

表 2 LiCl 标准蒸馏损失实验

样品	蒸馏锂量/ μg	蒸馏时间/h	测得锂/ μg	回收/%
1	5	2.5	4.9	98.0
2	10	2.5	8.82	88.2
3	20	2.5	19.62	98.1
4	5	3.0	4.75	95.0
5	10	3.0	9.30	93.0
6	20	3.0	17.30	86.5

1.6 酸度干扰实验

H_2SO_4 , H_3PO_4 有很强的吸收光谱, HNO_3 , HCl 的分子吸收较小。因此在原子吸收分析中, 试样处理一般采用 HNO_3 , HCl 。实验中对 HNO_3 , HCl 介质进行了比较, 发现 HNO_3 介质优于 HCl 介质, 灵敏度好, 且能改善真空蒸馏后残存的钠对锂测定的影响, 如图 2 所示。图 3 给出了硝酸的浓度对锂的峰高值的影响, 由图可见, 随着硝酸浓度增加, 峰高值急剧下降。为了保存溶液及保持高的灵敏度, 经综合考虑, 选用体积分数为 0.5% (V/V) 的硝酸为测试条件, 并使空白、标准和样品溶液的酸度一致以消除酸的干扰。

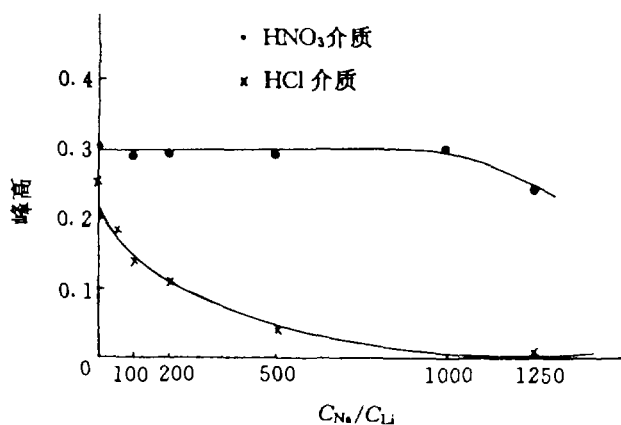


图 2 Na 对 Li 的干扰

1.7 基体钠干扰实验

采用真空蒸馏法来分离基体钠已消除了大量钠的负干扰, 据文献 [11] 报道, 钠蒸馏后残渣中仍有以氧化钠形式为主的残留钠, 每克高纯钠蒸馏后约残留 $50 \mu\text{g}$, 工业钠最多为 $700 \mu\text{g}$ 。根据图 2 计算, 在硝酸介质中, 高纯钠蒸馏后残留钠的干扰已得到消除, 工业钠蒸馏后残留钠的干扰部分得到消除, 如果剩余钠过多, 尚可采用补偿标准的办法, 即在标准中加入相同量的钠盐来消除。

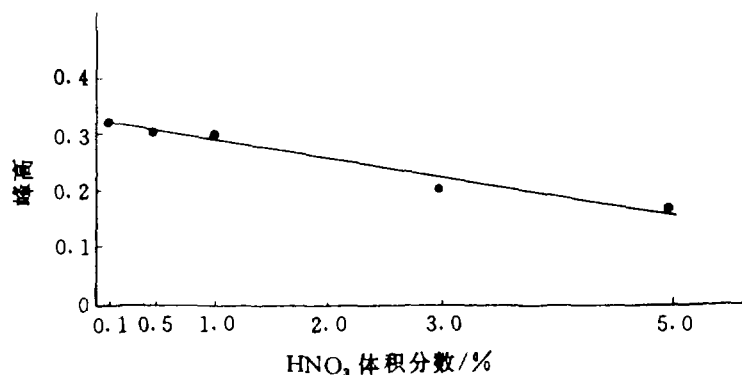


图 3 HNO_3 浓度的影响

1.8 共存元素干扰实验

据文献 [11] 报道, 在钠中可能引入的约 20 种共存元素里, 其中存在量较大的元素不同程度地干扰钠中钙的测定。实验中重点对共存元素, 如 Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn

的干扰进行了研究，图 4，图 5 表明：共存元素单独存在时，以 Ca, Co, Cr, Fe 的干扰较严重，Mg, Ni, Mn 不干扰锂的测定；按不同元素、不同量共同存在时可能存在的量级做混合元素干扰实验，表 3 的结果表明它们的存在不干扰杂质锂的测定。因此在测定堆用钠中的锂时，可以不考虑共存元素的干扰。

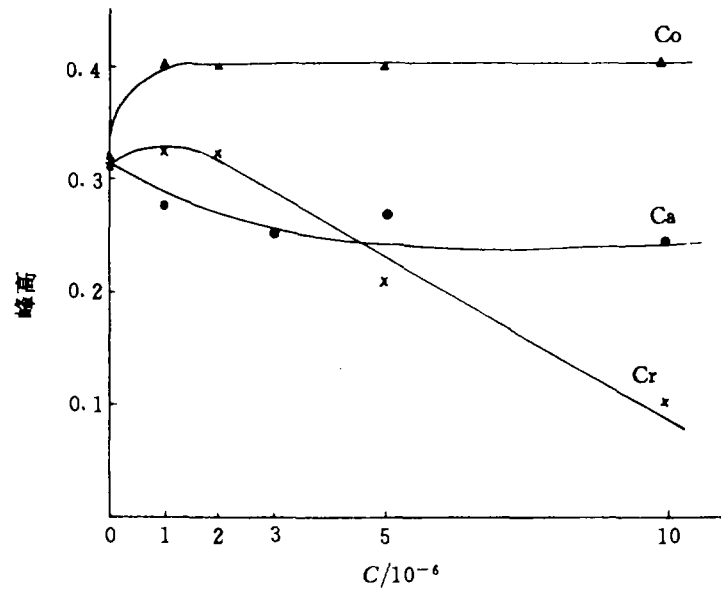


图 4 Ca, Co, Cr 对 Li 的干扰

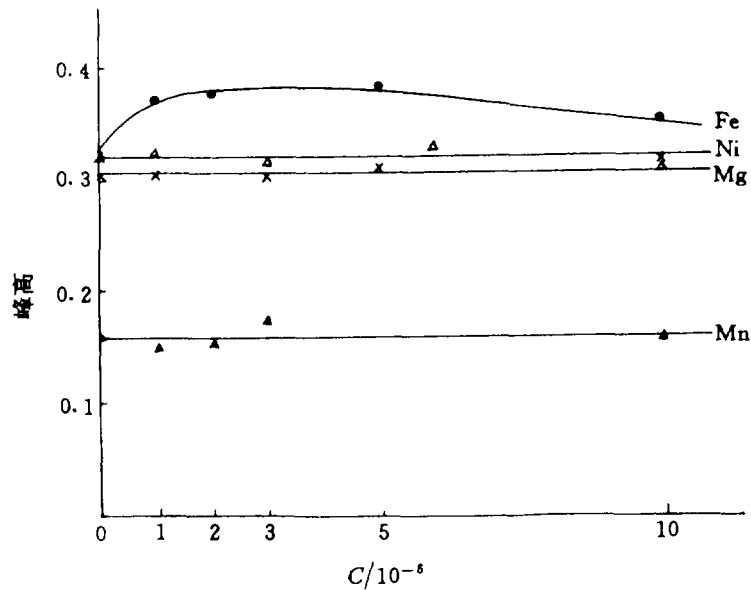


图 5 Fe, Ni, Mg, Mn 对 Li 的干扰

表 3 共存元素的混合干扰

混合干扰组编号	1	2	3	4
加入 Li 浓度 (10^{-9})	20	20	20	20
测得 Li 浓度 (10^{-9})	20.02	18.90	19.50	19.50

1. Mg, Co, Ni, Cr 1×10^{-11} ; Ca 1×10^{-6} ; Fe 1.5×10^{-10} ; Mn 5×10^{-10} ; Na 5×10^{-8} .

2. Mg, Co, Ni, Cr 1×10^{-10} ; Ca 1×10^{-7} ; Fe 1.5×10^{-9} ; Mn 5×10^{-9} ; Na 5×10^{-7} .

3. Mg, Co, Ni, Cr 1×10^{-9} ; Ca 1×10^{-6} ; Fe 1.5×10^{-8} ; Mn 5×10^{-8} ; Na 5×10^{-6} .

4. Mg, Co, Ni, Cr 1×10^{-8} ; Ca 1×10^{-5} ; Fe 1.5×10^{-7} ; Mn 5×10^{-9} ; Na 5×10^{-5} .

1.9 操作程序

钽坩埚用稀硝酸、去离子水清洗、烘干后,放在蒸馏釜内,于 360°C , 0.01 Pa 真空度下预处理 1 h 左右,然后转入气氛良好的惰性-真空手套箱内,在氩气氛下取熔化钠 4.0 g 于坩埚内,转入蒸馏釜密封后,移出手套箱与蒸馏系统相连,在 360°C , 0.01 Pa 真空度下蒸馏 2.5 h 左右,停止加热,真空下冷却至室温。

向坩埚内加入浓硝酸 1 ml,在 100°C 恒温水浴上蒸至近干,赶尽硝酸,加入 0.5% 硝酸温热提取,转入 25 ml 容量瓶中,用 0.5% 硝酸稀释至刻度,摇匀,用标准曲线法测得锂的含量。

1.10 回收实验

为了检验方法的准确度,采用标准加入法。为了计量准确,锂以氯化锂和硝酸锂的形式加入。取含 5~20 μg 锂的标准样品于钽坩埚内,在烘箱内,于 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下烘干后,按操作程序在手套箱内从高纯钠净化回路取高纯钠 4.0 g,仔细加入坩埚内,并按操作程序蒸馏、制样,测得锂的回收如表 4 所示。

表 4 高纯钠中加微量锂的回收实验

取钠量 g	加锂量 μg	标准物 形式	蒸馏温度 $^{\circ}\text{C}$	测得锂 μg	回收锂 μg	回收率 %	平均回收率 %
4.0	5	LiCl	360	4.90	4.69	93.8	96.8 \pm 4.9%
4.0	5	LiCl	360	5.00	4.79	95.8	
4.0	5	LiCl	360	5.20	4.99	99.8	
4.0	10	LiCl	360	9.40	9.19	91.9	
4.0	10	LiCl	360	9.20	8.99	89.9	
4.0	10	LiCl	360	10.20	9.99	99.9	
4.0	20	LiCl	360	21.40	21.19	106.0	
4.0	20	LiCl	360	20.25	20.04	100.2	
4.0	20	LiCl	360	19.10	18.89	94.5	
4.0	5	LiNO ₃	360	5.00	4.79	95.8	
4.0	5	LiNO ₃	360	4.95	4.74	94.8	
4.0	5	LiNO ₃	360	5.22	5.01	100.2	
4.0	10	LiNO ₃	360	9.75	9.54	95.4	
4.0	10	LiNO ₃	360	9.93	9.79	97.9	
4.0	10	LiNO ₃	360	9.25	9.04	90.4	
4.0	20	LiNO ₃	360	20.40	20.19	100.9	
4.0	20	LiNO ₃	360	20.60	20.39	102.0	
4.0	20	LiNO ₃	360	20.10	19.89	99.5	

表5 高纯钠、工业钠中微量锂的分析结果

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
高纯钠中锂含量 (10^{-9})	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	3.0
工业钠中锂含量 (10^{-9})	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	125.0	250.0

2 结果与讨论

(1) 用本方法分析高纯钠、工业钠样品中的杂质锂，如表5所示。分析钠中 $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6}$ 锂时，相对标准偏差 $< \pm 5\%$ ，分析下限为 1.5×10^{-6} 。因此，利用此方法测定核级钠 ($\text{Li} < 1 \times 10^{-5}$) 中的微量锂是可行的，其准确度和精密度满足堆用钠中杂质监测要求。

(2) 用真空蒸馏法分离基体钠的干扰是可行的，但蒸馏温度和蒸馏时间必须控制，一般应尽量采用较低温度蒸馏，且蒸馏时间最好控制钠刚刚蒸完为好，实验中采用的较好蒸馏条件为：取 4 g 钠时，蒸馏时间 2.5 h，蒸馏温度 360°C 。

(3) 利用硝酸介质优于盐酸介质，能提高锂的灵敏度和改善真空蒸馏后残存钠对锂测定的影响，原因是：(1) 减小了分子吸收。碱金属的氯化物具有很强的连续一片的宽带分子吸收，而碱金属的硝酸盐的分子吸收较小。(2) 改变了基体钠与被测元素锂的相对挥发性。常压下，NaCl 的沸点 1413°C 与 LiCl 的沸点 1360°C 相差很近，即挥发性几乎相同，而 NaNO_3 的沸点 380°C 比 LiNO_3 (沸点 600°C) 低 220°C ，这样在原子化前部分基体钠以 NaNO_3 的形式挥发逸出石墨管。

(4) 为了降低背景，须对仪器的参数，如：灰化温度和时间、原子化温度和时间、狭缝宽度进行最佳化的选择，且为了增加锂测量的灵敏度，原子化时须停气和采用热解石墨管。

(5) 在工业钠中锂含量的分析结果中，最后两个数据偏高，这是因为取的钠样正好是大块工业钠的最冷区，根据锂杂质在钠中的溶解度随钠温的降低而升高的原理，锂在这里的含量相对比别的地方都高。

参 考 文 献

- 1 洪顺章，文希孟，孙世平. 反应堆化学. 北京：原子能出版社，1977. 190
- 2 周筠梅，李慎之，包云升. 分析化学，1981，(4)：388
- 3 文希孟，苏淑娟，洪顺章等. 分析化学，1982，(6)：347
- 4 文希孟. 分析化学，1984，(1)：56
- 5 陈宗璋，洪顺章，文希孟等. 金属钠. 长沙：湖南大学出版社，1990. 152
- 6 Silverman L. The Determination of Impurities in Nuclear Grade Sodium Metal. New York, 1971
- 7 美国 ASTM Designation, C997~83
- 8 元歪妹，刘和全. 快堆研究，1984，(4)：89
- 9 Mello J W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. I, F. Cl. Br. I. Li. Na. K. Rb. Cs, P451
- 10 《快堆研究》编辑部. 快堆研究，1983，(1)：60
- 11 文希孟，苏淑娟，孙世平. 光谱学与光谱技术，1991，(5)：50

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01136, IAE-0161: 真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定钠中锂/谢淳等著. —北京: 原子能出版社, 1996. 12

ISBN 7-5022-1638-3

I. 中… II. 谢… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 23087 号

真空蒸馏-石墨炉原子吸收光谱法测定钠中锂

谢淳等著

©原子能出版社, 1996

原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤春

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 12 千字

1996 年 12 月北京第一版 · 1996 年 12 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1638-3



9 787502 216382 >