

文章编号:0253-9950(2010)02-0089-04

# MIPR 燃料硝酸铀酰溶液中 痕量氟、氯离子的测定

孙金库, 王树安

中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041

**摘要:**采用水蒸气蒸馏法分离出硝酸铀酰溶液中的痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$ , 并用离子色谱对  $F^-$ 、 $Cl^-$  进行测定, 对  $F^-$ 、 $Cl^-$  分离条件和测定条件进行了讨论。该法的线性范围为 0.04~0.3 mg/L, 线性相关系数大于 0.999, 相对标准偏差小于 10%, 样品的加标回收率为 94%~97%。

**关键词:**  $UO_2(NO_3)_2$ ; 痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$ ; 离子色谱法

中图分类号: O612.7 文献标志码: A

## Determination of Trace Fluoride and Chloride in Uranyl Nitrate of MIPR's Fuel

SUN Jin-ku, WANG Shu-an

National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material, Nuclear Power Institute of China,  
Chengdu 610041, China

**Abstract:** The trace fluoride and chloride were separated from uranyl nitrate solution by steam distillation, determined by ion chromatography, and the separation conditions and measurement conditions were discussed in this paper. The linear range of the method is between 0.04 mg/L and 0.3 mg/L, the linear correlation coefficient is more than 0.999, the relative standard deviation is less than 10%, and the sample added recovery is between 94% and 97%.

**Key words:** uranyl nitrate; trace fluoride and chloride; ion chromatography

医用同位素生产堆 (medical isotope production reactor, MIPR) 拟用  $^{235}U$  富集度为 90% 的硝酸铀酰溶液为燃料, 为了保证堆芯容器和燃料溶液输运系统不被严重腐蚀, 必须对  $F^-$ 、 $Cl^-$  的含量严格限定, 要求当铀质量浓度为 50 g/L 时,  $F^-$ 、 $Cl^-$  含量须小于 0.1 mg/L, 因此必须对  $F^-$  和  $Cl^-$  的含量进行准确测定, 确保其含量在可控范围内。

目前, 对水中痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  的测定报道较多, 一般采用离子选择电极法或离子色谱进行测定, 尤其是离子色谱法具有检出限低、快速准确、精密度高等优点, 在环保和核电水质监测中得到广泛应用。崔海容<sup>[1]</sup>曾利用水蒸气蒸馏-离子色谱法对磷矿石中  $F^-$ 、 $Cl^-$  的测定进行了研究。张黎辉<sup>[2]</sup>曾利用高温水解-离子色谱法对核级二氧化铀中痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  进行了测定。但是对于强

放射性样品硝酸铀酰溶液中痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  的测定,目前国内外尚未见报道。

由于硝酸铀酰溶液具有很强的放射性和腐蚀性,因此无法利用仪器直接测定其中的  $F^-$ 、 $Cl^-$  含量。本工作拟采用水蒸气蒸馏法除去放射性基体,使痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  分离出来,然后利用离子色谱仪进行测定,从而消除放射性基体的影响,避免放射性物质沾污仪器,腐蚀色谱柱,以解决强酸、强放射性体系中痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  的测定问题。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

组装的水蒸气蒸馏装置示于图 1。

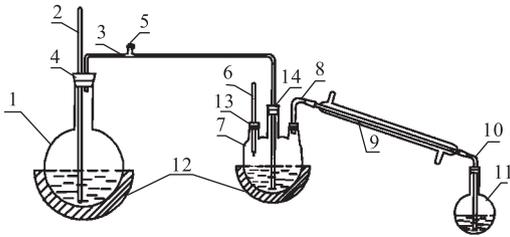


图 1 水蒸气蒸馏分离装置

Fig. 1 Separate device of vapor distillation

- 1——蒸汽发生器(Vapor generator),  
 2——安全管(Bursting tube), 3——玻璃管(Glass tube),  
 4, 13, 14——橡皮塞(Rubber stopper),  
 5——三通和螺丝夹(Three-way tube and screw clamp),  
 6——温度计(Thermometer), 7——烧瓶(Flask),  
 8, 10——玻璃弯管(Glass bend tube),  
 9——冷凝器(Condenser), 11——容量瓶(Volumetric flask),  
 12——电热套(Electric jacket)

DX-300 型离子色谱仪;四元程控梯度泵、电导检测器、Al-450 离子色谱工作站、IonPac AS14 阴离子分离柱、IonPac AG14 阴离子保护柱、ASRS-ULTRA II 型自动连续再生阴离子膜抑制器,美国戴安公司。

$Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ , 优级纯,天津瑞金特化学制品有限公司;1 000 mg/L  $F^-$  标准溶液(GSB 04-1770-2004)、1 000 mg/L  $Cl^-$  标准溶液(GSB 04-1771-2004),国家有色金属及电子材料分析测试中心;标准溶液用超纯水(18.3 M $\Omega$ ·cm)逐级稀释成  $F^-$  和  $Cl^-$  质量浓度分别为 0.1 mg/L 的标准工作溶液。

### 1.2 色谱条件

淋洗液为 3.5 mmol/L  $Na_2CO_3$ -1.0 mmol/L

$NaHCO_3$  溶液,等度淋洗,流速为 1.0 mL/min,进样量为 400  $\mu$ L,进样时间间隔为 15 min。以保留时间定性,峰高定量。

### 1.3 实验方法

移取 5.0 mL 硝酸铀酰溶液于三口烧瓶中,接通冷却水,加热至沸腾,通入水蒸气,保持蒸馏温度为 100  $^{\circ}C$ ,蒸馏产物用盛有 10 mL 吸收液的 50 mL 容量瓶吸收,持续水解大约 20 min,待容量瓶中馏出液体积大约为 40 mL 时停止蒸馏,用超纯水定容。在选定的色谱条件下进行峰高测量,将所得数据与工作曲线相比较,计算出  $F^-$ 、 $Cl^-$  的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的前处理

先后采用高温水解法和水蒸气蒸馏法对硝酸铀酰溶液中的痕量  $F^-$ 、 $Cl^-$  分离进行了试验。高温水解法处理样品时,样品在高温下马上挥发,四处飞溅,无法准确测定。水蒸气蒸馏法是在水蒸气作用下,硝酸铀酰溶液中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  分别以卤化氢、亚硝酸和硝酸的形式被蒸馏分离出来,使  $F^-$ 、 $Cl^-$  与基体分离,消除体系的放射性污染、减小了酸中大量阴离子对  $F^-$ 、 $Cl^-$  测量的干扰,所以本工作采用了水蒸气蒸馏法对样品进行前处理。

**2.1.1 蒸馏温度** 蒸馏温度的高低直接影响试样中  $F^-$ 、 $Cl^-$  分离的速度与完全程度。温度越高越趋于完全,但温度太高会使三口烧瓶内液体暴沸,引起样品飞溅,使回收率下降。在与硝酸铀酰溶液中酸度相同的条件下,分别移取 0.1 mg/L  $F^-$ 、 $Cl^-$  标准溶液 5 mL 于三口烧瓶中,分别在 90、95、100、105  $^{\circ}C$  下进行实验,测定不同温度下馏出液中  $F^-$ 、 $Cl^-$  的含量。以  $F^-$ 、 $Cl^-$  峰高为纵坐标,蒸馏温度为横坐标,绘制蒸馏温度( $t$ )与色谱峰高( $H$ )的曲线,示于图 2。实验结果表明,95  $^{\circ}C$  时  $F^-$ 、 $Cl^-$  分离较为完全,为了缩短蒸馏时间和便于温度控制,本实验选择在 100  $^{\circ}C$  下进行  $F^-$ 、 $Cl^-$  的分离。

**2.1.2 水蒸气流量** 水蒸气流量的增加可以加速蒸馏的进程,但水蒸气流量太大会使冷却不完全,吸收效果不好,回收率下降;而且水蒸气流量过大也会造成三口烧瓶中内压过大,可能会使烧瓶中的硝酸铀酰溶液飞溅于瓶外,造成放射性污染,因此必须控制好水蒸气的流量。

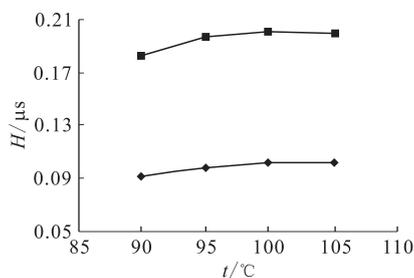


图 2 蒸馏温度曲线

Fig. 2 Vaporizing temperature curves

◆—F<sup>-</sup>, ■—Cl<sup>-</sup>

实验结果表明,调节水蒸气流量,使冷却过程中容量瓶中无气泡冒出,此时,水蒸气冷却完全,蒸馏时间适当(大约为 15 min),吸收效果好,回收率较高。

**2.1.3 馏出液体积** 分别承接不同体积的馏出液,然后测定每份溶液中的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 含量。以 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 峰高为纵坐标,馏出液体积为横坐标,绘制馏出液体积(V)与色谱峰高(H)的曲线,示于图 3。实验证明,当蒸馏时间为 15 min、水解产物约为 40 mL 时热解及吸收趋于完全,最后 5 min 让水蒸气清洗管道以免样品间相互沾污和产生管道记忆效应。

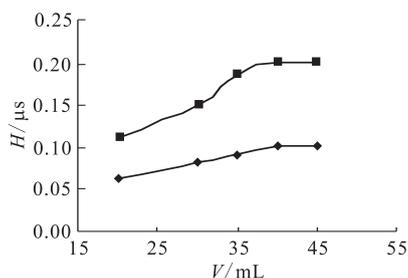


图 3 馏出液体积曲线

Fig. 3 Distillate volume curves

◆—F<sup>-</sup>, ■—Cl<sup>-</sup>表 1 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 工作曲线的线性回归方程、相关系数、线性范围和检出限Table 1 Linear regression equations, correlation coefficients, linearity ranges and detection limits of the calibration curves of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>

阴离子 (Anions)	回归方程 (Regression equations)	相关系数 (Correlation coefficients)	线性范围 (Linearity ranges) $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限 (Detection limits) $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
F <sup>-</sup>	$H=10.288\rho+0.0083$	0.9995	0.04~0.3	0.002
Cl <sup>-</sup>	$H=27.473\rho+0.0143$	0.9997	0.04~0.3	0.001

## 2.2 淋洗液及流速

本工作选择 IonPac AS14 阴离子分离柱推荐的淋洗液(3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>)作为实验用淋洗液,采用此淋洗液可以使 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有效分离,色谱峰形较好。增加淋洗液流速可以缩短洗脱周期,但会使柱压升高,系统压力增大。考虑到既要缩短分析周期,又要兼顾柱子的寿命和分析泵的磨损,选定洗脱液流速为 1.0 mL/min。

## 2.3 水负峰的消除

由于试样溶液和淋洗液的电导不同,F<sup>-</sup> 峰之前有一个较大负峰,由于水所呈现的负峰与 F<sup>-</sup> 峰位置接近,F<sup>-</sup> 峰会受到水峰的干扰,从而影响 F<sup>-</sup> 的测定。因此,在测定 F<sup>-</sup> 时,应注意水负峰的消除。避免水峰干扰的方法有 2 个:一是改变淋洗液的组成;二是在待测样品中加入相应的淋洗液。本工作采用第二种方法来消除水负峰的影响,即采用 5 倍于淋洗液浓度的溶液(17.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>)作为吸收液,使待测试样的电导与淋洗液的电导相当。

## 2.4 工作曲线和检出限

在与硝酸铀酰溶液中酸度相同的条件下,分别移取 0.1 mg/L 的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 标准溶液 0.0、2.0、5.0、10.0、15.0 mL 于三口烧瓶中,按实验方法操作,测定每份溶液中的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 含量。以峰高(H)为纵坐标,质量浓度( $\rho$ )为横坐标做工作曲线。其回归方程、线性相关系数、测量范围和检出限列于表 1。

## 2.5 精密度与回收率实验

对两批样品平行测定 6 次,并加入 0.1 mg/L 的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 标准溶液 10 mL 进行回收率实验,其测定结果列于表 2。

表 2 精密度与回收率试验结果  
Table 2 Results of test for precision and recovery

样品 (Samples)	阴离子 (Anions)	本底含量 (Original value) $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_r/\%$	$\rho_{\text{add}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{det}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 (Recovery)/%
1	$\text{F}^-$	0.066	7.5	0.1	0.163	97
	$\text{Cl}^-$	0.081	3.2	0.1	0.177	96
2	$\text{F}^-$	0.052	8.6	0.1	0.148	94
	$\text{Cl}^-$	0.062	4.5	0.1	0.158	96

注(Note):  $n=6$

由实验结果可知,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  测定的相对标准偏差优于 10%, 样品的加标回收率为 94%~97%。

## 2.6 其它影响因素

实验中对  $\text{Cl}^-$  的沾污问题应引起足够的重视。实验室中  $\text{Cl}^-$  的沾污主要来自: (1) 环境, 盐酸是实验室常用试剂, 会使空气中的  $\text{Cl}^-$  含量较高; (2) 实验中使用的自来水中  $\text{Cl}^-$  的含量很高; (3) 器皿; (4) 人体, 特别是操作者手上的汗液。因此在分析过程中应尽量避免引入上述沾污。

## 3 结 论

本工作为测定硝酸铀酰溶液中痕量  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  提供了一种新的方法体系。水蒸气蒸馏-离子色谱法测定放射性液体样品或者其它复杂液体中的

阴离子, 与传统的电位滴定法、离子选择电极法等分析方法比较, 具有简单、快速、灵敏、准确和干扰少且可同时测定  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的优点, 适用于硝酸铀酰溶液中痕量  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的测定, 也可用于其它强放射性液体或固体样品中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的测定。

## 参考文献:

- [1] 崔海容, 陈建华, 谢建峰. 电导检测-离子色谱法测定磷矿石中氟和氯的研究[C]//第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集. 山东威海: 中国仪器仪表学会分析仪器学会, 2004.
- [2] 张黎辉, 陈贵福. 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.