

石墨中 ^{36}Cl 分析的溶样技术

文 炜, 但贵萍, 邱永梅, 孙 宇

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:在反应堆退役过程中, 为了使放射性废物最小化, 需对石墨中的 ^{36}Cl 进行分析。采用浓硫酸、浓硝酸和高锰酸钾的混合溶液溶解石墨样品, 建立了石墨的溶样方法。该溶样方法对 ^{36}Cl 的化学回收率大于 89.38%。

关键词:石墨; ^{36}Cl ; 溶解; 分析

中图分类号: O615.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2015)06-0452-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.06.0452

Dissolution of ^{36}Cl in Graphite Sample

WEN Wei, DAN Gui-ping, QIU Yong-mei, SUN Yu

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: In order to minimize radioactive wastes, it is necessary to analyse ^{36}Cl in graphite during reactor decommissioning. The dissolution method was set up. The mixed solution of H_2SO_4 , HNO_3 and KMnO_4 was used to dissolve graphite samples. The chemical recovery rate of the dissolution method was more than 89.38%.

Key words: graphite; ^{36}Cl ; dissolution; analysis

^{36}Cl 是一种长寿命($T_{1/2} = 3 \times 10^5 \text{ a}$)的放射性核素, 在自然界中广泛存在。从 1950 年开始, 环境中大部分 ^{36}Cl 是由人类活动产生的。核武器试验被禁止后, ^{36}Cl 主要来源于反应堆, 经 $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 反应生成。反应堆内石墨经辐照后, 含有大量放射性核素: ^3H 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{63}Ni 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等^[1]。国际原子能组织(IAEA)推荐大体积人为放射性废物中 ^{36}Cl 的活度限值为 1 Bq/g ^[2]。为了使放射性废物最小化, 在反应堆退役时, 需对堆内石墨中的 ^{36}Cl 进行取样分析。 ^{36}Cl 主要发射 β 粒子, 且在石墨中的含量相对较低, 高纯锗 γ 谱仪无法测量, 而 β 测量仪存在严重的自吸收, 为了准

确测量石墨中 ^{36}Cl 的含量, 可采用低本底液体闪烁谱仪测量。在液体闪烁谱仪测量前, 需将石墨中的 ^{36}Cl 进行分离纯化。

石墨中 ^{36}Cl 的分析方法最早在 1988 年就已经提出^[3], 但此后关于其分析方法的报道较少。在已报道的文献中, 均是先将石墨中 Cl 通过酸溶解、酸浸取等前处理方法转移至溶液中^[4-5], 再对溶液中的 ^{36}Cl 进行分离、测量; 采用混酸溶解石墨对 ^{36}Cl 的回收率可达 90% 以上, 而酸浸取后分离出的 ^{36}Cl 仅为混酸溶解后分离出的 ^{36}Cl 的 55%~70%^[5]。因此, 本工作拟选择混酸溶解作为石墨中 ^{36}Cl 分析的前处理方法。文献[5]中给出一种

对石墨中³⁶Cl 回收率较高的混酸,但其中含高氯酸,引入了氯元素,对石墨中³⁶Cl 分析方法中稳定 Cl⁻ 的测量有一定影响。因此,本工作拟寻找一种新的、对石墨中 Cl 回收率较高的溶解液。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

石墨,核级纯,中国工程物理研究院;浓硫酸、浓盐酸,优级纯,成都市科龙化工试剂厂;浓硝酸、NaCl,优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;KMnO₄,分析纯,西安化学试剂厂。

ICS-900 离子色谱仪,美国热电公司;CPA225D 型分析天平,精度:0.01 mg,德国 Satorius 公司;JJ1000 型电子秤,常熟市双杰测试仪器厂。

1.2 实验方法

称取一定量的石墨样品于三颈烧瓶内,加入溶解液,连接好实验装置(见图 1)。开启电加热装置,并通入 N₂,观察石墨样品的溶解情况。实验结束后,合并吸收瓶内的吸收液,加入足量的 NO₂⁻ 使吸收液中的 ClO⁻ 转变为 Cl⁻,再用离子色谱分析收集液中 Cl⁻ 的含量。

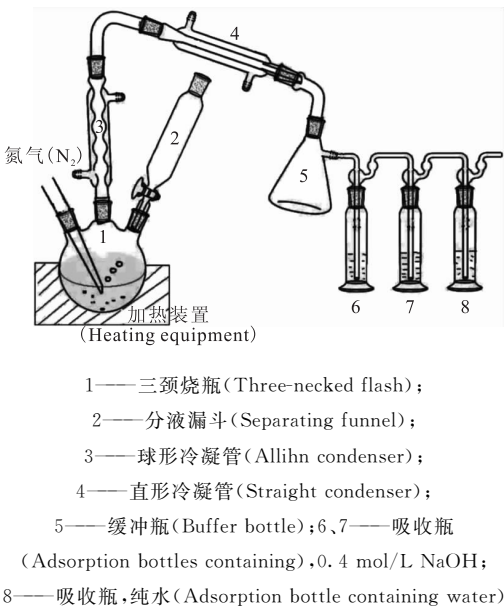


图 1 石墨样品溶样装置示意图

Fig. 1 Scheme of graphite sample dissolution equipment

2 结果与讨论

2.1 无机酸的选择

称取 0.1 g 的石墨样品,与不同类型的无机酸反应,其结果列于表 1。由表 1 可知,在加热条

表 1 石墨与不同酸的实验结果
Table 1 Reaction results of graphite and acids

石墨质量 (Mass of graphite)/g	酸的种类及用量 (Types and amounts of acid)	实验条件 (Experimental conditions)	结果 (Results)
0.10	王水(Aqua regia), 20 mL	≈200 ℃	样品不溶(Undissolved)
0.11	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 5 mL	≈200 ℃	样品不溶(Undissolved)
0.11	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 4 mL, H ₂ O ₂ : 1 mL	≈200 ℃	样品不溶(Undissolved)
0.10	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 4 mL, 浓 HClO ₄ : 1 mL	室温(Room temperature)	样品不溶(Undissolved)
0.10	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 4 mL, 浓 HClO ₄ : 1 mL	≈200 ℃	加热 30 min, 样品溶解, 溶液呈黄绿色 (Dissolved after heating 30 min and the solution became yellow-green)
0.10	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 4 mL, KMnO ₄ : 1 小粒(A small)	≈200 ℃	样品溶解, 溶液呈深黄色 (Dissolved and the solution became deep yellow)
0.10	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, 浓 HNO ₃ : 2 mL, KMnO ₄ : 0.015 g	≈200 ℃	加热 30 min, 样品溶解, 溶液呈淡黄色 (Dissolved after heating 30 min and the solution became light yellow)
0.10	浓 H ₂ SO ₄ : 15 mL, KMnO ₄ : 0.037 g	≈200 ℃	样品不溶(Undissolved)

件下,石墨在浓硫酸、浓硝酸和高氯酸或高锰酸钾的混合溶液中才溶解,在王水、浓硫酸、浓硝酸和 KMnO_4 的一种或两种混合物中均不溶解。浓硫酸、浓硝酸和高氯酸的混酸能够较快的溶解石墨,但高氯酸在反应后给体系引入 Cl^- ,影响吸收液中 Cl^- 的测量,因此,本工作采用浓硫酸、浓硝酸和 KMnO_4 的混合液作为石墨样品的溶解液。

2.2 无机酸用量的选择

根据文献[5]的结果,称取一定量的石墨与不同量的无机酸反应,实验结果列于表 2。根据表 2 结果,为确保 0.2 g 石墨样品完全溶解,本实验选择 20 mL 浓硫酸、5 mL 浓硝酸作为无机酸。

2.3 石墨溶解温度的选择

在不同温度下,考察加热温度对石墨溶解的影响,结果列于表 3。由表 3 实验结果可知,石墨溶解需在加热条件下进行,加热温度须大于 150 ℃。当温度过低时,分子运动不够剧烈,发生有效碰撞的分子数较少,反应无法进行。

2.4 KMnO_4 用量的选择

在相同实验条件下,考察 KMnO_4 用量对石墨溶解的影响,结果列于表 4。由表 4 可知,约 0.2 g 石墨溶解所需 KMnO_4 的质量约为 0.02 g。 KMnO_4 在本实验中主要起氧化剂的作用,将石墨和 Cl^- 分别氧化成 CO_2 和 Cl_2 ,可能存在下列反应:

表 2 无机酸用量的实验结果
Table 2 Results of graphite dissolution with different volume acids

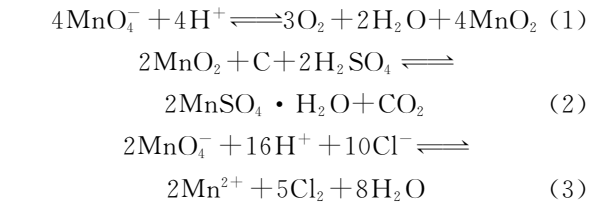
石墨质量 (Mass of graphite)/g	V(浓 H_2SO_4)/ mL	V(浓 HNO_3)/ mL	实验条件 $m(\text{KMnO}_4)/\text{g}$ (Experimental conditions)	结果 (Results)
0.20	15	2	0.037 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	加热 1.5 h,样品不溶 (Undissolved after heating 1.5 h)
0.20	15	4	0.037 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	约 1/4 样品未溶 (One quarter of sample wasn't dissolved)
0.20	15	5	0.020 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	样品不溶(Undissolved)
0.20	20	4	0.038 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	加热 1 h,极少量样品未溶,溶液无色 (Little sample wasn't dissolved after heating 1 h and the solution was colorless)
0.20	20	4	0.035 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	加热 2 h,一小粒未溶 (A small grain sample wasn't dissolved after heating 2 h)
0.20	20	5	0.039 $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	加热 1 h,样品溶解,溶液呈黄色 (Dissolved after heating 1 h and the solution became yellow)

表 3 石墨溶解温度实验结果
Table 3 Results of graphite dissolution under different temperature

石墨质量 (Mass of graphite)/g	V(浓 H_2SO_4)/ mL	V(浓 HNO_3)/ mL	加热温度 $m(\text{KMnO}_4)/\text{g}$ (Temperature)/ $^\circ\text{C}$	加热时间 (Heating time)/min	结果 (Results)
0.20	20	5	0.037 120~140	60	样品不溶 (Undissolved)
0.20	20	5	0.037 150~200	40	样品完全溶解 (Dissolved)
0.20	20	5	0.037 150~200	70	样品完全溶解 (Dissolved)

表 4 KMnO₄ 用量的实验结果
Table 4 Results of graphite dissolution with different KMnO₄ mass

石墨质量 (Mass of graphite)/g	V(浓 H ₂ SO ₄)/ mL	V(浓 HNO ₃)/ mL	m(KMnO ₄)/ g	加热温度 (Temperature)/ ℃	加热时间 (Heating time)/ min	结果 (Results)
0. 20	20	5	0. 012	≈200	120	约 1/4 样品不溶 (One quarter of sample wasn't dissolved)
0. 20	20	5	0. 010	≈200	90	约 1/6 样品未溶 (One sixth of sample wasn't dissolved)
0. 20	20	5	0. 020	≈200	60	样品完全溶解 (Dissolved)
0. 20	20	5	0. 031	≈200	100	样品完全溶解 (Dissolved)



根据反应式(2)计算出,反应 0. 2 g 石墨约需 5 g KMnO₄,但实验中只约需 0. 02 g KMnO₄,这可能是因为反应体系中存在强氧化剂浓硝酸,从而减少了 KMnO₄ 的用量。

2. 5 N₂ 流速的选择

为了避免载气在载带过程中与反应物或生成

物发生反应,选择惰性气体做载气,再从经济效益考虑,N₂ 比 Ar 等惰性气体便宜,因此,本工作选择 N₂ 作为载气。在相同实验条件下,改变 N₂ 流速(*v*(N₂)),实验结果列于表 5。N₂ 在本实验中的作用是载带反应生成的 Cl₂ 进入吸收瓶内,提高 Cl⁻ 回收率。由表 5 结果可知,如果 N₂ 流速过大,反应过程中产生氧化性蒸汽随 N₂ 进入吸收瓶内或排出,从而减少三颈瓶内酸溶液的氧化性,使得石墨不能溶解或不能完全溶解。因此,石墨溶解过程中应缓慢通入 N₂ 或者石墨溶解后再通入 N₂。本工作选择 N₂ 流速约为 0. 1 L/min。

表 5 N₂ 流速对石墨溶解的影响
Table 5 Effect of N₂ speed on graphite dissolution

石墨质量 (Mass of graphite)/g	V(浓 H ₂ SO ₄)/ mL	V(浓 HNO ₃)/ mL	m(KMnO ₄)/ g	加热温度 (Temperature)/ ℃	<i>v</i> (N ₂)/ (L · min ⁻¹)	加热时间 (Heating time)/ min	结果 (Results)
0. 20	20	6	0. 019	≈200	≈2	120	约 1/5 样品未溶 (One fifth of sample wasn't dissolved)
0. 20	20	6	0. 019	≈200	≈0. 1	90	样品溶解 (Dissolved)

2. 6 固液比的选择

取不同量的石墨与等量的无机酸反应,其结果列于表 6。由表 6 结果可知,20 mL 浓 H₂SO₄ + 5 mL 浓 HNO₃ + 0. 02 g KMnO₄ 的无机酸最多可

溶解 0. 24 g 左右的石墨样品。因此,本工作选择约 0. 20 g 的石墨与上述无机酸进行实验。

2. 7 石墨溶解的回收率

加入一定量的标准物质 NaCl,进行石墨中 Cl

的回收率实验,实验结果列于表 7。由表 7 可知,采用浓硫酸+浓硝酸+ KMnO₄ 的混合溶液在加热条件下溶解石墨,对 Cl⁻ 的回收率为 89.38%~99.72%,与文献[5]的结果(Cl⁻ 的回收率大于 87%)一致。因此,在反应堆退役过程中,可采用该方法溶解石墨样品,从而分析石墨中³⁶Cl 的含量。

表 6 石墨与混酸的用量比结果
Table 6 Results of different proportion of graphite and liquid

石墨质量 (Mass of graphite)/g	V(浓 H ₂ SO ₄)/ mL	V(浓 HNO ₃)/ mL	m(KMnO ₄)/ g	m(NaCl)/g	是否加热 (Heating or not)	结果 (Results)
0.20	20	5	0.023	0.041	是 (Heating)	缓慢通入 N ₂ ,样品溶解 (Dissolved with passing into N ₂ slowly)
0.24	20	5	0.023	0.057	是 (Heating)	反应 1 h 后通 N ₂ ,有极少量石墨未溶, 反应 1.5 h 后停止加热,样品完全溶解 (Little sample wasn't dissolved when passing into N ₂ after reacting for 1 h. Sample was dissolved when stopping heating after reacting 1.5 h)
0.26	20	5	0.023	0.042	是 (Heating)	反应 1.5 h 后通 N ₂ ,样品不溶 (Passing into N ₂ after reacting for 1.5 h and sample wasn't dissolved)

表 7 石墨样品中 Cl⁻ 的回收率
Table 7 Recovery rate of Cl⁻ in graphite sample

No.	石墨质量 (Mass of graphite)/g	m(NaCl)/ mg	吸收液中 Cl ⁻ 质量浓度 (Mass concentration of Cl ⁻ in absorption solution)/(mg · L ⁻¹)	吸收液中 Cl ⁻ 含量 (Mass of Cl ⁻ in absorption solution)/mg	Cl ⁻ 回收率 (Recovery rate of Cl ⁻)/%
1	0.21	53.50	85.933 1	30.25	93.19
2	0.22	51.39	77.420 6	27.87	89.38
3	0.21	53.00	87.616 0	32.07	99.72

3 结 论

本文采用浓硫酸+浓硝酸+KMnO₄ 的混合液在加热条件下溶解石墨,该方法能够将石墨完全溶解,对 Cl⁻ 的化学回收率较高,同时避免引入氯元素到反应体系中。当反应体系的温度大于 150 ℃、N₂ 流速约 0.1 L/min 时,20 mL 浓 H₂SO₄ + 5 mL 浓 HNO₃ + 0.02 g KMnO₄ 的无机混酸对 0.2 g 石墨中 Cl⁻ 的化学回收率大于 89.38%。

参考文献:

[1] Fréchou C, Degros J P. Radiological inventory of irradiated graphite samples[J]. J Radioanal Nucl

Chem, 2007, 3(273): 677-681.
[2] IAEA. Derivation of activity concentration values for exclusion, exemption and clearance[R]. Viena: IAEA, 2005.
[3] Gry W J, Morgan W C. Leaching of ¹⁴C and ³⁶Cl from hanford reactor graphite; PNL-6769, UC-511 [R]. USA: Pacific Northwest Laboratory, 1988.
[4] 杨怀元,王治惠,刘卫,等. 反应堆退役废物中³H、¹⁴C、³⁶Cl、⁶³Ni 和⁵⁵Fe 的液闪计数测定[J]. 原子能科学技术,1996,6(30):509-515.
[5] Hou X L, Østergaard L F, Nielsen S P. Determination of ³⁶Cl in nuclear waste from reactor decommissioning[J]. Anal Chem, 2007, 8(79): 3126-3134.