

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.06.016

惰气熔融-红外光谱法测定⁷LiF 中的氧含量

宗国强¹ 王荣荣¹ 崔振华¹ 陆人杰¹
安华英¹ 张婷¹ 肖吉昌^{1,2*}

(1. 中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室, 上海 200032;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 ⁷LiF 是制备熔盐堆冷却剂⁷LiF-BeF₂的基础原材料,其杂质含量的多少与熔盐纯度及应用性能直接相关。采用惰气熔融-红外吸收光谱法,建立了熔盐堆用⁷LiF 中杂质氧含量测定的新方法。考察了不同助熔剂和加热功率等条件对⁷LiF 中氧含量的影响,找到了较好的⁷LiF 中氧含量测定方法。在分析功率为 2 200 W,用银舟作助熔剂,称样量为 0.1 g 的条件下对⁷LiF 试样进行了测定,氧的相对标准偏差为 2.9%,加标回收率为 99.9%~107%。结果表明,方法易操作,速度快,能满足⁷LiF 生产过程中的质量控制要求,为第四代先进核能反应堆用⁷LiF 规模化制备提供了有力的技术支持。

关键词 惰气熔融-红外光谱法;⁷LiF;氧;熔盐堆冷却剂;核能反应堆

中图分类号:O657.33 TH744.12⁺3 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2021)06-0103-04

Determination of Oxygen Content in ⁷LiF by Inert Gas Fusing-Infrared Spectroscopy

ZONG Guoqiang^{1,2}, WANG Rongrong^{1,2}, CUI Zhenhua^{1,2}, LU Renjie^{1,2},
AN Huaying^{1,2}, ZHANG Ting^{1,2}, XIAO Jichang^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Organic Fluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract ⁷LiF is the basic raw material for preparing molten salt coolant ⁷LiF-BeF₂, and its impurity content is directly related to the purity and application performance of molten salt. A new method for the determination of impurity oxygen content in ⁷LiF for molten salt reactor was developed by inert gas fusing-infrared absorption method. The effects of different fluxes and heating power on oxygen content in ⁷LiF were investigated, and a better method for the determination of oxygen content in ⁷LiF was found. The relative standard deviation of oxygen is 2.9% and the recoveries are 99.9%—107%, under the condition of 2 200 W analytical power, silver boat as flux and 0.1 g sample weight. The results show that the method is

收稿日期:2021-04-19 修回日期:2021-08-25

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(XDA02010501, XDA02020105, XDA02020106)

作者简介:宗国强,男,高级工程师,主要从事氟化盐和熔盐制备和净化研究。

* 通信作者:肖吉昌,男,研究员,主要从事氟化熔盐化学,溶剂萃取分离,高性能含氟电解液等研究。E-mail:jchxiao@sioc.ac.cn

引用格式:宗国强,王荣荣,崔振华,等.惰气熔融-红外光谱法测定⁷LiF 中的氧含量[J].中国无机分析化学,2021,11(6):103-106.

ZONG Guoqiang, WANG Rongrong, CUI Zhenhua, et al. Determination of Oxygen Content in ⁷LiF by Inert Gas Fusing-Infrared Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 103-106.

easy to operate and fast, and can meet the quality control requirements in the production process of ${}^7\text{LiF}$, which provides a strong technical support for the large-scale preparation of ${}^7\text{LiF}$ for the fourth generation of advanced nuclear power reactors.

Keywords inert gas fusion-infrared spectroscopy; ${}^7\text{LiF}$; oxygen content; molten salt coolant; nuclear power reactors

前言

${}^7\text{LiF}$ 是制备熔盐堆冷却剂 ${}^7\text{LiF}\text{-BeF}_2$ 熔盐的基础原材料,其杂质含量的多少与制备得到的熔盐纯度息息相关。由于熔盐中一些氧化物通常会与核燃料反应,生成 UO_2 或 ThO_2 ,在堆内形成浆状物沉淀,造成堆运行不稳定甚至出现事故,原料氟化盐及其熔盐制备过程中氧含量的控制就显得尤为重要^[1-3]。制备高纯度 ${}^7\text{LiF}$ 最常用方法是氢氟酸沉淀法^[4-5]。即采用可溶性的 ${}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与电子级氢氟酸反应生成 ${}^7\text{LiF}$ 沉淀,经过滤、洗涤、烘干处理后获得核纯级 ${}^7\text{LiF}$ 。脱水不彻底,高温干燥会引起水解反应产生氟氧化物增加氧含量。为了保证熔盐堆用 ${}^7\text{LiF}$ 的质量,对其进行制备工艺优化和质量监控是非常必要的。惰气熔融-红外光谱法由于操作简单、快速、检测结果可靠等优点,已被应用于各种金属、合金材料中氧含量的测定^[6-8]。由于氟化盐具有易吸水和高温挥发等特点,惰气熔融-红外光谱法应用于高纯氟化盐中氧含量的测定相对较少^[9-10],参照 FLiNaK 熔盐中微量氧的测定方法进行分析后发现结果精密度较差^[9]。实验中采用惰气熔融-红外光谱法对优化工艺制备得到的 ${}^7\text{LiF}$ 中的氧含量进行测定,确定了方法的最佳实验条件,且用于多批次产品分析。 ${}^7\text{LiF}$ 中氧含量低于 0.2%,符合熔盐堆 ${}^7\text{LiF}\text{-BeF}_2$ 熔盐制备要求。该测试方法简单,同时具有更好的可靠性和准确性。

${}^7\text{LiF}$ 的制备反应方程式:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氦气($\geq 99.99\%$),氮气($\geq 99.99\%$),铜丝($\geq 99\%$),锡囊($> 99\%$),银舟($> 99\%$),稀土氧化铜(90%),卤素吸收剂(KI, $\geq 99\%$),无水高氯酸镁,碱石棉,玻璃棉,氧标准物质(LECO 公司),

石墨坩埚(美国 LECO 公司),O836 型氧分析仪(美国 LECO 公司),电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司),手套箱(德国布劳恩有限公司)。

1.2 仪器工作参数

脱气加热功率 3 500~4 500 W,分析试样功率 2 000~3 000 W,分析试样时间 20~40 s,坩埚脱气周期 3 次,脱气气流流速 450 mL/min,分析气流流速 450 mL/min。

1.3 试样和标准样的处理

参考标准样品为铜中氧标准样品^[8],可直接进样,无需处理。

试样需在手套箱中保存取样。取粉末样品装入银舟中,称重后折叠封口,注意封口过程中不要划破银舟,擦拭银舟,保持银舟外表面没有粉末。

1.4 分析方法

检查仪器和天平的电源、载气和动力气体压力,仪器预热 1 h,使恒温箱稳定为 50 $^\circ\text{C}$,入口催化剂加热器温度为 650 $^\circ\text{C}$,测量催化剂加热温度为 650 $^\circ\text{C}$ 。检查排气时间、比较水平、最短分析时间和分析功率等参数。仪器开机预热后平行三次测定系统中气路、助熔剂和石墨坩埚的空白,进行空白校正。然后将制备好的样品从加料口投入石墨坩埚。氦气氛围中,样品在脉冲炉里被加热熔融,样品中不同形式的氧在高温条件下与石墨坩埚反应生成 CO 和 CO_2 ,然后混合气体流入红外检测池,对样品中的氧元素含量进行检测^[6]。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂的选择

在惰气熔融法测定金属中的氧时,常用的助熔剂有 Ni、Sn、Pt、C 等^[7]。Pt 是目前已知的最好的金属助熔剂,能使很多难熔金属中的氧元素顺利释放,但应用于氟化盐熔点太高,且价格昂贵。而 Sn 的熔点又太低,用其作助熔剂会导致锡囊提早熔融,包裹的样品粉末漏出造成严重的挥发效应。银价格相对便宜,熔点与 ${}^7\text{LiF}$ 熔点接近,所以选择了市售银舟作为助熔剂,用于包裹 ${}^7\text{LiF}$ 容器进行试样分析。

2.2 分析功率的选择

分析加热功率是影响样品中熔融氧完全释放的关键因素,加热功率较低时,样品中的氧释放不完全,加热功率越高时,样品中的氧越容易释放^[10]。

但是加热功率过高会造成⁷LiF 挥发严重(⁷LiF 熔点 848 °C, 1 000 °C 以上易挥发),影响分析结果同时也会造成系统污染。

参照 FLiNaK 熔盐中微量样的测定方法^[9]进行测定后发现,结果精密度较差,相对标准偏差(RSD)为 10%。观察石墨坩埚内样品残留情况后发现,坩埚口内壁有大量挥发的⁷LiF。通过降低功率可以改善实验结果,提高方法精密度。在 2 000~2 600 W 的区间内考察功率对氧释放率的影响,通过观察峰形变化来确定合适功率。从图 1 中可知,当功率降低至 2 200 W 后峰形良好,信号仍能回归基线,不存在拖尾现象,而且坩埚口内壁挥发污染减少。所以,分析功率可以选择 2 200 W。

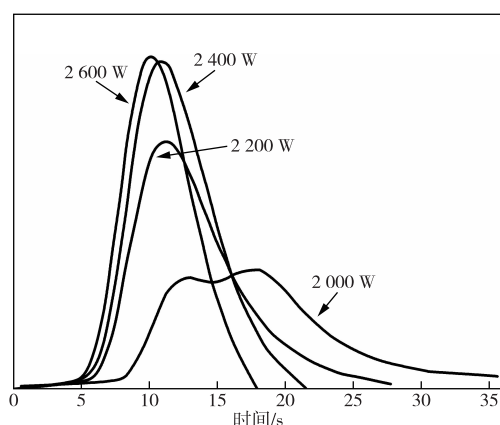


图 1 加热功率对氧释放率的影响
Figure 1 Effect of heating power on oxygen release rate.

2.3 标准曲线

因为没有⁷LiF 的氧标准物质,我们使用熔点较低的铜中氧标准参考物质。用铜中氧标准参考物质绘制标准曲线,标准参考物质的质量为 1 g 左右,氧含量分别为 150、323、489 $\mu\text{g/g}$,每个点测量 3 次,得出的标准曲线方程为 $y=0.8728x+0.000018$ (y 峰面积, x 氧质量分数),线性相关系数为 $R=0.9992$,线性关系良好。

2.4 方法检出限

将空白坩埚连续进行 10 次测定,计算出平均值和标准偏差。将 3 倍标准偏差定为方法检出限,将 10 倍标准偏差定为定量限(表 1)。

2.5 精密度实验

使用上述实验条件对⁷LiF 样品中的氧含量平行测定 8 次,称样量为 0.1 g(⁷LiF 密度小,接近包

裹容器最大体积),测定结果如表 2 所示,⁷LiF 中的氧含量在 0.1772%~0.1914%,相对标准偏差(RSD)为 2.9%,满足测试要求。

表 1 方法检出限和定量限

元素	Table 1 Method detection limit and quantification limit /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	空白平均值	标准偏差	检出限	定量限
O	2.73×10^{-4}	7.2×10^{-5}	2.16×10^{-4}	7.2×10^{-4}

表 2 精密度实验结果

Table 2 The result of the precision test			
试验批次	称样量/g	氧含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
1	0.100 9	1 803	
2	0.100 5	1 914	
3	0.099 8	1 862	
4	0.100 2	1 772	
5	0.099 7	1 793	2.9
6	0.100 4	1 885	
7	0.099 5	1 788	
8	0.100 7	1 902	

2.6 准确度实验

通过加标回收实验验证方法的准确性,向⁷LiF 中添加氧化铅(PbO)。因为没有⁷LiF 氧标准物质,氧化铅的熔点接近⁷LiF,是良好的加标物。取一定量的⁷LiF 样品,加入不同质量的氧化铅,充分搅拌,每个质量下制备三个样品进行测量。使用上述实验条件测定加标回收率,结果如表 3 所示,此方法的加标回收率 99.9%~107%。

表 3 加标回收实验

Table 3 Recovery tests and determine results				
元素	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/ %
O	1 840	358.41	2 198	99.9
		1 434	3 347	107

3 样品分析

通过上述实验条件对 5 个批次氧含量不同的样品进行 3 次平行测量,结果见表 4。⁷LiF 中的氧含量 < 2 000 $\mu\text{g/g}$,明显低于市售商品高纯⁷LiF 中的氧含量(约 8 000 $\mu\text{g/g}$)。结合文献报道和原材料对比分析,通过后续制备⁷LiF-BeF₂熔盐过程中的 H₂-HF 法净化,熔盐中氧含量能进一步降低至 100 $\mu\text{g/g}$ 以下,符合第四代熔盐堆用盐要求^[3]。

表4 ${}^7\text{LiF}$ 中氧的测定Table 4 Determination of oxygen content in ${}^7\text{LiF}$

样品 编号	氧含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准偏差 SD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD/%
${}^7\text{LiF}$ -1	1686 1802 1703	1730	51.15	3.0
${}^7\text{LiF}$ -2	1902 1881 1998	1927	62.38	3.2
${}^7\text{LiF}$ -3	1919 1872 2031	1941	66.69	3.3
${}^7\text{LiF}$ -4	1891 1851 1783	1842	54.60	3.0
${}^7\text{LiF}$ -5	1986 1852 1903	1914	67.63	3.5

4 结论

采用惰气熔融-红外吸收光谱法测定熔盐堆用 ${}^7\text{LiF}$ 中的杂质氧含量。在分析功率为2 200 W,用银舟做助熔剂条件下对 ${}^7\text{LiF}$ 试样进行了测定,氧的相对标准偏差为2.9%;加标回收率为99.9%~107%。本测定方法精密度好、准确度高,能满足 ${}^7\text{LiF}$ 生产过程中的质量控制要求。

参考文献

- [1] 宗国强,陈博,张龙,等. FLiNaK 熔盐的制备[J]. 核技术, 2014, 37(5): 1-6.
ZONG Guoqiang, CHEN Bo, ZHANG Long, et al. Preparation of FLiNaK molten salt [J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(5): 1-6.
- [2] 宗国强,肖吉昌. 氟化物熔盐的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2455-2472.
ZONG Guoqiang, XIAO Jichang. Advances in the preparation and application of fluoride molten salts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(7): 2455-2472.
- [3] ZONG G, ZHANG Z B, SUN J H, et al. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2017, 197: 134-141.
- [4] 于剑昆. 高纯氟化锂的合成工艺进展[J]. 无机盐工业, 2011, 43(5): 15-17.
YU Jiankun. Progress in synthesis of high purity lithium fluoride [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(5): 15-17.
- [5] 刘海霞. 氟化锂生产工艺研究进展[J]. 轻金属, 2011(3): 11-13.
LIU Haixia. Lithium fluoride research progress of production[J]. Light Metals, 2011(3): 11-13.
- [6] 王宽,李波,孙宝莲,等. 惰气熔融-红外吸收法测定镍钛合金中的氧含量[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 47-49.
WANG Kuan, LI Bo, SUN Baolian, et al. Determination of oxygen content in nickel-titanium alloy by inert gas fusion-infrared absorption method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(4): 47-49.
- [7] 李岩,王强. 铝钒合金中氧含量测定方法的研究[J]. 分析实验室, 2010, 29(增刊1): 331-333.
LI Yan, WANG Qiang. Study on determination method of oxygen content in aluminum-vanadium alloy [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(S1): 331-333.
- [8] 国家标准化管理委员会. 铜及铜合金化学分析方法第8部分: 氧含量的测定: GB/T 5121.8—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of copper and copper alloys. Part 8: Determination of oxygen content: GB/T 5121.8—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [9] 宗国强,陈博,高敏,等. FLiNaK 熔盐中微量氧的测定[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 45-48.
ZONG Guoqiang, CHEN Bo, GAO Min, et al. Determination of trace oxygen in FLiNaK molten salt [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 45-48.
- [10] 邝静,林庆. 脉冲-红外吸收法测定氟化稀土中的氧量[J]. 江西有色稀土, 2010, 24(1): 43-45.
KUANG Jing, LIN Qing. Determination of oxygen content in fluorinated rare earth by pulse-infrared absorption method [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2010, 24(1): 43-45.