

TRN/IL7600h74

NRCN-423

שיטה מהירה לקביעה פלואוריד בתמיסה של אורניל-ניטרט  
מקונברסיות של אורניום ארבע פלואורי

ר' ליון, ר' פלדמן, א' סהר

אפריל 1976

(English title and abstract included)



חֶזֶדָה לֵאנֹרִיָה אֶטוֹמִית, קִוְיָה לְמַחֲקֵר גִּרְעִינִי-נֶנֶב  
ISRAEL ATOMIC ENERGY COMMISSION, NUCLEAR RESEARCH CENTRE - NEGEV

שיטה מהירה לקביעת פלואוריד בתמיסות של אורניל-ניטרט  
מקונברסיות של אורניום ארבע-פלואורי

ר' לוי, ד' פלדמן, א' סהר

אפריל 1976

(English title and abstract included)

הקציר :

כתהליך השבת אורניום מתוך אורניום ארבע-פלואורי פגום, נבחר השמוש  
בנתרן הידרוכסיד כהליך שוטף. פותחה שיטה מהירה לקביעת פלואורידים  
בתמיסה של אורניל-ניטרט. השיטה מבוססת על שיקוע אורניום כדיאורנט,  
הפרדה על ידי צנטריפוגציה וקביעת הפלואוריד בתסנין על-ידי  
טיטרציה עם תוריום ניטרטי. השיטה מתאימה לקביעת פלואוריד  
בתחום 0.15-2.5 גרם ל- 1 גרם אורניום, בדיוק של 5%<sup>±</sup>.  
משך תבדיקה הוא כ- 15 דקות.



RAPID DETERMINATION OF FLUORIDE IN URANYL NITRATE SOLUTION OBTAINED  
IN CONVERSION PROCESS OF URANIUM TETRAFLUORIDE

Reuben LEVIN, Reuven FELDMAN, and Eitan SAJJAR

April 1976

A B S T R A C T

In uranium production the conversion of impure uranium tetrafluoride by sodium hydroxide was chosen as a current process. A rapid method for determination of fluoride in uranyl-nitrate solution was developed. The method includes precipitation of uranium as diuranate, separation by centrifugation, and subsequent determination of fluoride in supernate by titration with thorium nitrate. Fluoride can be measured over the range 0.15-2.5 gr/gr U, with accuracy of  $\pm 5\%$ , within 15 minutes.

1. מבוא

בתהליך תיצור של האורניום המתכתי מתעורר, לעיתים, כשלבי התהליך הראשוניים, הצורך לקבוע פלואוריד בתמיסה של אורניל-ניטרט. חשיבות רבה נובעת לבריקות אלו, ביחוד במקרים של טיפול באורניום ארבע-פלואורי ( $UF_4$ ) פגום. טיפול זה כולל התקפת  $UF_4$  על ידי נתרן הידרוכסיד, הפרדת החסנין המכיל פלואורידים והמסת השארית בחומצה חנקתית. בתהליך זה דרוש מעקב אחרי סילוק יוני הפלואור עד לרמה מתקבלת על הרעה, כדי למנוע בשלב ההמסה בעיות קורוזיה חריפות. שיטה לאנליזה המוצעת עונה על הצרכים האלו הן מבחינת הדיוק והן מבחינת מהירות הביצוע שלה.

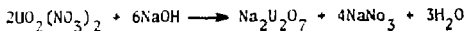
## 2. סקירת הנושא

קיימות שיטות רבות לקביעת פלואורידים בתמיסות אורגניל-ניטרט. רוב השיטות מחייבות הפרדה מוקדמת של הפלואוריד. השיטה המקובלת מבוססת על זיקוק באדים של חומצה פלואורוסיליצית, אשר נוצרה בהגזבה בין פלואוריד לבין סיליקה, בתמיסה חומצית. במקורות 1,2,3, כסיפרות מזכרות הרבה שיטות לקביעת הפלואוריד אחרי הפרדתו. השיטות מבוססות על טיטרציה, ספקטרופוטומטריה<sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> ובחקופה האחרונה משתמשים גם באלקטרודה ספציפית לפלואוריד<sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>. את הפלואוריד אפשר לטטר עם תמיסה מכויילת של תוריום ניטרטי בנוכחות אליזרין סולפונט כמחונן (indicator). נקודת סיום הטיטרציה מהווה שינוי צבע המחונן לצבע של הקומפלקס מחונן-תוריום בשעת הוספת עודף התמיסה המכויילת. שינוי הפוטנציאל  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  על אלקטרודה זהב בשעת הוספת פלואוריד משמש כביסל לשיטה פוטנציומטרית. שיטות ספקטרופוטומטריות מבוססות על החוררת קומפלקסים צבעוניים על ידי פלואוריד. הקומפלקסים המקובלים בשיטות אלו הם למשל: צידקוניום-אליזרין, תוריום- Chrom Azurol S או צידקוניום - Eriochrome Cyanine R, קביעת פלואוריד בעזרת אלקטרודה ספציפית אינה כל-כך ספציפית כפי שניתן להנחיה-משמה של האלקטרודה. האלקטרודה עשויה גביש של לנתנום פלואורי המכיל כמות קטנה של אירופיום ומודרת למעשה אקטיביות. לכן לשינויים בחוזק היוני יש השפעה על המדידות. כמו-כן כל היונים היוצרים קומפלקסים עם פלואוריד גורמים להפרעות. זיקוק מוקדם, שימוש בתמיסות מתריסות (buffer solutions) ושיטת החוספת הסטנדרטית מאפשרים שימוש באלקטרודה הספציפית לקביעת פלואוריד, במקרים מסוימים, אפילו בנוכחות אורניום. מקובל להשתמש בשיטה זו לקביעת פלואוריד ברכוזים 0.01-10 מג"ר לגרם אורניום. השיטה המוצעת מתיחסת לתהליך קונברסיה של אורניום ארבע-פלואורי. לתהליך זה מוחקפת התרכובת על-ידי נתרן הידרוקסיד ורוב הפלואוריד מודחק כתפנין, תחמט למשוואה:



בהמשך התהליך מומסת השארית בחומצה הנקחית. נחוץ לפקח על יעילות ההפרדה בעזרת שיטה מהירה ומרוייקת ריה כרי להבטיח שתכולת הפלואוריד בתמיסת האורניל ניטרט לא תעלה על 1%. הסיבה היא לא רק מניעת קורוזיה הנגרמת על ידי חומצה הידרופלואורית אלא בעיקר למנוע מיצוי בלתי מושלם בתהליך הייצור. (יוני פלואוריד מונעים מיצוי האורניום ל- Tributyl phosphate וכמות האורניום בפזה המימית, המיועדת לשפיקה לביוב, יכולה להיות ניכרת).

כמקום שיטת חזקוק הארוכה מפרידים את האורניום מהפלואוריד על ידי שיקוע בעזרת נתרן הידרוקסיד. מתכל נהרן דיאורנטי נקי מיוני פלואוריד.



המשקע של הדיאורנט מופרד בעזרת צנטריפוגציה וכחסנין נקבע הפלואוריד, אחרי הבאתו ל- pH המתאים, על-ידי טיטרציה עם תוריום ניטרט מכוילל כאשר תערובת של מתילן כחול ואלידרין אדום משמש כמחונן. במקרים שהכמות הנמוכה של פלואוריד מצריקה שימוש באלקטרודה ספציפית מוסיפים לתסנין תמיסה מתריסה (TISAB, ראה להכן) ומירדים או הפוטנציאל כהשואה לפוטנציאלים אשר התקבלו מתמיסות באותו הרכב עם כמויות משתנות של תמיסת פלואוריד סטנדרטית.

### 3. פרק נסיוני

#### 3.1. ציוד

לכצוע הכריקה דרושה, נוסף לציוד מעברתי רגיל, צנטריפוגה למבחנות של 10-25 מ"ל. כמו-כן השתמשנו באלקטרודה ספציפית משולבת ליוני פלואוריד, Model 96-09, ו-Ionalyzer -1 Model 801 digital pH/mV meter, שניהם מתוצרת Orion Research Inc., Cambridge, Mass., USA.

### 3. ראגנטים

3.2.1 נחרך היררוכסירי , 2N NaOH .

3.2.2 תמיסה מתריסה, pH=3 .

שוקליט 2.72 גרם נחרך אצטטי  $(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$  וממיסים במים .

מוסיפים 55 מ"ל חומצת חומץ . מעבירים לבקבוק כיוול בעל נפח של 1 ליטר וממלאים במים עד סימן הכיוול .

3.2.3 תוריום חנקתי  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ , תמיסה מימית 0.02M . ממיסים 11.0 גרם

תוריום חנקתי ב-1 ליטר מים ומכילים בעזרת תמיסה מכויילת של פלואוריד .

3.2.4 תמיסה מכויילת של פלואוריד .

#### הכנת תמיסת מלאי :

מיכשים 1 גרם נחרך פלואורי NaF בטמפרטורה  $120^\circ C$  במשך שעה .

מקורים ושוקלים 0.7736 גרם NaF לתוך כוס, ממיסים במים ומעבירים לבקבוק

כיוול שנפחו 100 מ"ל . משלימים את הנפח במים עד סימן הכיוול .

התמיסה מכילה 3.500 מג"ר פלואור ב-1 מ"ל .

#### הכנת תמיסה מהולה :

לפני השמוש מוהלים את תמיסת המלאי פי עשרה במים . התמיסה מכילה 0.350 מג"ר

פלואור ב-1 מ"ל .

3.2.5 עמילן, תמיסה מימית טריה 2% .

3.2.6 אליזריין סולפונט הנחרך (Sodium Alizarin Sulfonate), תמיסה מימית 0.1% .

3.2.7 מתילן כחול (Methylene Blue), תמיסה מימית 0.05% .

3.2.8 פנולפחלאיין (Phenolphthaleine), תמיסה כהלית 0.1% .

3.2.9 תמיסה TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) .

ממיסים בתוך 500 מ"ל מים: 57 מ"ל חומצת חומץ קרחית, 58 גרם נחרך כלורי

וכן 1 גרם CDTA (1,2-Diamino Cyclohexane Tetra-acetic Acid)

ומביאים ל- pH=5.5 בעזרת 6N NaOH; מוהלים עד ל- 1 ליטר .

### 3.3 בצוע

#### 3.3.1 מיטרציה

מעבירים 1.00 מ"ל של התמיסה הנבדקת למבחנת צנטריפוגה כעלת נפח 10 מ"ל. משקעים את האורניום על ידי הוספת 5 מ"ל 2N NaOH ומערכבים. מפרידים על ידי צנטריפוגציה במשך 4-5 דקות. מעבירים מהתמיסה הצלולה (Supernate) 2.0 מ"ל לארלנמאיר שנפחו 50 מ"ל. מוסיפים 3 טיפות תמיסת פנולפחלאין. סותרים בעזרת תמיסת נתרן הידרוכסיד מהולה (0.01N) עד לצבע ורוד של המחונן. מחמיצים על ידי הוספת טפות בודרות של חומצה חנקתית מהולה (0.01N) עד שהתמיסה בעשיה מחוסרת צבע, חוזרים לתמיסה במיסיט על ידי הוספת של סיפה אחת של תמיסת נתרן הידרוכסיד. מוסיפים 1 טיפה תמיסת מתילן כחול ו-7 טיפות תמיסת אליזדין סולפונט. מחמיצים על ידי חומצה חנקתית מהולה עד להופעת צבע ירקרק. מוסיפים 8 מ"ל מתמיסה מתריסה (pH=3) ו-7 מ"ל תמיסת עמילן 2%. מטטרים עם תמיסה מכויילת של תוריום חנקתי 0.02M עד לקבלת קומפלקס כחלחל.

#### 3.3.2 מידות בעזרת אלקטרודה ספציפית

הפוטנציאלים נמדדים בעזרת אלקטרודה העשויה מחד-גביש של לנתנום פלואורי (מתוצרת Model 94-09, Orion Research Inc.) ה-pH של התמיסה חייב להיות בתחום בין 5 ל-7. רכוזי הפלואוריד המתאימים למדידות הם בין  $10^{-1}$  מול עד  $10^{-6}$  מול. כדי למנוע השפעות משינוי החוזק היוני משתמשים בתמיסה מתריסה TISAB, נוכחות אורניום עד 1 מג"ר אינה מפריעה.



המדידות מחלקות לשני שלבים :

(א) הכנת גרף כיוול.

לכוס של 50 מ"ל העשויה פוליאתילן מעבירים 10 מ"ל תמיסת TISAB ו- 10.0 מ"ל תמיסת נתרן פלואורי 0.1M. טובלים אלקטרודה משולבת לתוך התמיסה, מערבכים חצי דקה וקוראים את המתח המתקבל. חוזרים על המדידות כתמיסות בעלות ריכוז NaF של  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  מול. משרטטים גרף (על נייר חצי לוגריתמי) של ריכוז הפלואוריד לעומת המתח. כתחום הריכוזים  $10^{-1}$  עד  $10^{-4}$  מתקבל קו ישר.

(ב) קביעת פלואוריד ברגם הנבדק.

לכוס של 50 מ"ל העשויה פוליאתילן מוסיפים 10 מ"ל תמיסת TISAB ו- 10 מ"ל מתמיסה אחרי צנטריפוגציה, שהיא בעלת pH כמעט ניטרלי. אם מוסיפים מהתמיסה האחרונה הזאת מנה מדודה קטנה יותר, יש להשלים כמים עד 10 מ"ל. קוראים את המתח המתקבל ב- pH-meter וקובעים ממנו את ריכוז הפלואוריד ברגם הנבדק כשטה המקובלת.

#### 4. דיון ומסקנות

לתשגת ההפרדה הטובה ביותר בין אורניום ופלואוריד נבחנו מגיבים שונים כגון : אשלגן יודטי ( $KIO_3$ ), אמוניה, נתרן הידרוכסיד ושלגן הידרוכסיד. אשלגן יודטי ואמוניה הביאו אומנם להפרדות טובות אך כטיטרציה גרמו למעבר צבע לא ברור. בהפרדה בעזרת אמוניה התקבלו תוצאות גבוהות מהמצופה, שימוש כנתרן הידרוכסיד לשיקוע האורניום הביא להפרדה טובה וגם תוצאות הטיטרציה חשביעו רצון. בבדיקה נהדן דיאורבטי לא נמצאו כמוליות משמעותיות של פלואוריד.

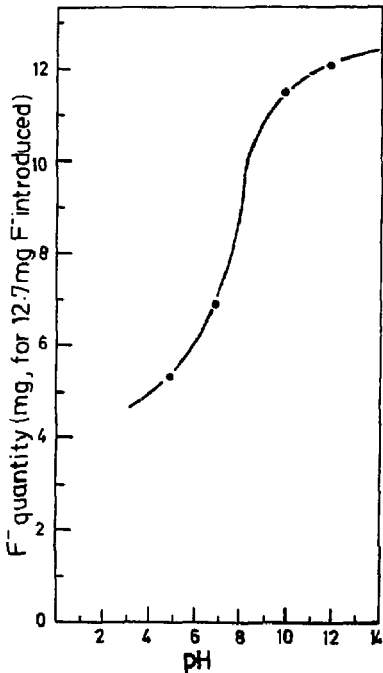
יש לציין כי היימת השפעה רצינית של pH החמיסות בשעת ההפרדה על תכולת הפלואוריד בתסנין (ציור 1). בסידרת הנסויים הנ"ל כמות הפלואוריד שהוכנס

לחמיסות אורניל-ביטרט היחה ככל המקרים 12.7 מג"ר. מהפרדה בנקודת מעבר

הצבע על פנולפתהלאין התקבלו 11.5 מג"ר  $F^-$ . נוכחות יוני סידן מפריעה לקביעת

הפלואוריד, במקום 12.7 מג"ר  $F^-$  התקבלו רק 0.5 מג"ר, כאשר בחמיסה לפני שיקוע היו

10 מג"ר סידן (כ-  $CaCl_2$ ).



ציור 1: יעילות הפרדת הפלואוריד על ידי שיקוע בחמיסות בעלות 100 שונה.

בנוכחות 30 מג"ר חומצה בורית התקבלו 10.0 מג"ר  $F^-$  חוצאה זו נמצאת בתחום התוצאות אשר נחקלו מתמיסות ללא חומצה בורית(בתחום מ-9.6 עד 12.8 מג"ר) כיון שמדובר בתמיסות סקונברסיה, אין להפרעות אלו משמעות. יהיה צורך להתחשב בעובדות אלו, באם טפול ב"עוגות ערר" יהיה אקטואלי. טבלה 1 מתארת תוצאות אשר התקבלו מתמיסות שונות כאשר קביעת הפלואוריד בוצעה, א. כשיטה הזיקוק, ב. כשיטה המוצעת.

טבלה 1 : השואת תוצאות בקביעת פלואוריד בתמיסות לאחר קונברסיה של  $UF_4$ .

רכוז יוני $F^-$ (mg / liter)		סמול התמיסה
כשיטה המוצעת בעבודה הנוכחית	בשיטת הזיקוק (1)	
3.8	3.3	74-02
28.9	26.4	81-04
9.4	9.0	81-02
10.5	11.0	81-15-1
8.5	9.0	81-15-2
10.3	10.2	81-15-3
2.43	2.55	101
2.52		
2.60		
10.6	10.51	102
10.8	10.58	
10.7		

## 5. סיכום

השיטה היא מהירה ונוחה ואפשר להשתמש בה באותם מקרים שררושה תוצאה מהירה ללא דיוק רב. היות וקיימת השפעה של ה- pH בשעת שיקוע האורניום, צריך להכטיח מראש שחומציות התמיסה בשעת השיקוע לא תהיה גבוהה מדי ותאפשר שיקוע אחרי הוספת המנה המדודה של נתרן הידרוכסיד בתמיסה בסיסית מתאימה.

## הבעת תודה

ברצוננו להודות למר א' כרמל על כתיבת ההקדמה ועל עידודו בביצוע העבודה, לד"ר מ' הלחמי על ההענינותו בנושא ועל עידודו הרב לפדסום העבודה, למר מ' שמעוני על עזרתו בסקר הסיפרותי, ולגב' א' כרמלי על הרומחה בכצוע האנליזות.

## הקדשה

עבודה זו מוקדשת לשמעון בן-איסטי שנפטר בטרם-עת.

REFERENCES

1. שיטה סטנדרטית של קמ"ג, 9-F-Vol-1 (פרסום פנימי, יולי 1963).
2. Dosage volumétrique du fluor, in Méthodes d'Analyse CETAMA-1962, No. 16, CEA, Presses Universitaires de France, Paris, 1962.
3. C.J. Rodden, Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials, USAEC, New-Brunswick Laboratory, 1964, p. 811
4. Dosage spectrophotométrique du fluor, in Méthodes d'Analyse CETAMA-1962, No.98, CEA, Presses Universitaires de France, Paris, 1962.
5. E.W. Baumann, "Trace fluoride determination with specific ion electrode", Anal. Chim. Acta 42, 127 (1968).
6. Analytical Method for the direct determination of fluorine/uranium ratio in uranium dioxide, uranoso-uranic oxide and uranyl nitrate liquor using an ion-selective electrode, PG Report 928(S), UKAEA, April 1970
7. D. Ertel, G. Knittel, und I. Herling, "Bestimmung von Fluorid in Purex-Prozesslösungen", Z. anal. Chem. 268, 26 (1974).