

BR8715736

ISSN 0701-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

SEPARAÇÃO DE HALOGENÍOS DOS COMPOSTOS DE URÂNIO
POR PIROHIDRÓLISE E SUA DETERMINAÇÃO
POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS

María Aparecida Faustino Pires, David Brandão Filho e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 109

JULHO/1987

SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO DE HALOGÊNIO DOS COMPOSTOS DE URÂNIO POR
PIROHIDRÓLISE E SUA DETERMINAÇÃO POR
CROMATOGRÁFIA DE ÍONS**

Maria Aparecida Faustino Pires, David Brandão Filho e Alcídio Abrão

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

CHROMATOGRAPHY

HALOGEN

PYROLYSIS

URANIUM COMPOUNDS

SEPARAÇÃO DE HALOGÊNIOS DOS COMPOSTOS DE URÂNIO POR PIROHIDRÓLISE E SUA DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS

Maria Aparecida Faustino Pires, David Brandão Filho e Alcídio Abrão

RESUMO

Descreve-se um processo de separação e determinação dos halogênios em amostras de urânio no estado sólido. Os halogênios são separados do urânio por pirohidrólise em tubo de quartzo, por onde se passa uma corrente de oxigênio, aquecido a 900 °C. Os halogênios volatilizados são absorvidos em solução tampão ou em água sob banho de gelo e medidos por eletrodos seletivos para íons ou em cromatógrafo de íons. Pode-se trabalhar com 0,5 a 10,0g de compostos de urânio. Os limites de detecção são de 1µgF⁻/g amostra e 5µgCl⁻/g amostra.

Discute-se a separação de fluoreto em urânio por outros métodos e a presença perniciososa de zircônio.

SEPARATION OF HALOGENS FROM URANIUM COMPOUNDS BY MEANS OF PHYROHYDROLYSIS AND THEIR DETERMINATION BY ION CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT

This paper describes the determination of fluorine and chlorine in nuclear grade uranium compounds by means of pyrohydrolysis.

A stream of wet oxygen at a temperature of 900 to 1000°C is passed through a quartz tube where the powdered samples is put.

The halogens are volatilized as their respective acids that are absorbed in a buffer solution or water.

The measurements are made with ion-selective electrodes or by means of ion chromatography.

The sensitivity is of: 1µg F/g and 5µg Cl/g.

The separation of fluorine from uranium compounds by different methods is discussed.

Palavras chaves: pyrohydrolysis, uranium compounds impurities, fluorine, chloride, selective electrode, ion chromatography.

(*) Trabalho apresentado no XVI Congresso Latino Americano de Química, Realizado de 14 a 20 de outubro de 1984, Rio de Janeiro).

INTRODUÇÃO

A presença de fluoretos em compostos de urânio destinados ao uso nuclear é prejudicial devido ao efeito de corrosão nos equipamentos de dissolução (aço inoxidável), nos fornos e inconveniente no próprio combustível nuclear.

Especialmente a análise quantitativa de fluoreto é, via de regra, dificultada pela presença de cátions que complexam fortemente o íon fluoreto, entre eles o próprio urânio (UO_2^{2+}) e impurezas que o acompanham: Zr^{4+} , Th^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} e os lantanídeos. Algumas combinações com o fluoreto são muito estáveis: AlF_2^+ ($k = 7,4 \cdot 10^{-7}$), FeF_2^+ ($k = 5,2 \cdot 10^{-6}$), GdF^{2+} ($k = 8,34 \cdot 10^{-6}$), ThF^{3+} ($k = 2,0 \cdot 10^{-8}$), ZrF^{1+} ($k = 1,6 \cdot 10^{-9}$)⁽²⁾.

Dos diferentes métodos de determinação de fluoreto os mais recentes, práticos e sensíveis são os eletrodos sensíveis a íons e cromatografia de íons, cujos limites de detecção para F^- na solução a ser medida são $0,02 \mu\text{g/mL}$ e $0,05 \mu\text{g/mL}$, respectivamente.

A determinação direta de fluoreto por eletrodo sensível a íon na presença de quantidades apreciáveis de urânio e de outros cátions interferentes requer a separação prévia dos mesmos⁽⁵⁾.

Na análise por cromatografia de íons não é conveniente introduzir soluções contendo massas relativamente grandes de íons, especialmente metálicos, que possam exaurir as colunas, pois estas são de resinas do tipo pelicular, de baixa capacidade de troca.

Em trabalhos anteriores^(5,6) estudou-se a separação e determinação de fluoreto em compostos de urânio de elevada pureza retendo-se o urânio e outros cátions interferentes numa resina catiônica.

Em continuação estudou-se no presente trabalho a determinação de baixos teores de fluoreto em pastilha sinterizada de dióxido de urânio, cujo maior problema é a solubilização sem perda do fluoreto. Fez-se também o estudo da interferência do zircônio em amostras de diuranato de amônio e óxidos de urânio com apreciáveis teores daquele elemento. Ensaiou-se a separação do fluoreto por troca iônica, por precipitação do urânio e outros metais em meio alcalino e, finalmente, por pirohidrólise. No primeiro método procurou-se fixar na resina os cátions UO_2^{2+} e ZrO^{2+} , determinando-se o fluoreto no efluente. No segundo método explorou-se a forte associação do zircônio e do urânio com a hidroxila⁽²⁾ para liberar o fluoreto. Concluindo-se que a separação do fluoreto por troca iônica e por precipitação dos hidróxidos na presença de zircônio não era satisfatória, estudou-se a separação por pirohidrólise.

PIROHIDRÓLISE

O método de pirohidrólise^(3,4,7,8) consiste essencialmente em passar vapor superaquecido (geralmente de $900 - 1000^\circ\text{C}$) sobre o composto de urânio contendo o haleto. O ácido halogenídrico é volatilizado, absorvido em solução tampão e determinado por diferentes métodos. O tubo de reação pode ser de platina, níquel, monel ou quartzo, este último o mais recomendado. A amostra é colocada em uma navícula de platina para combustão.

O método de pirohidrólise é essencialmente usado para amostras sólidas, fazendo-se a separação direta do haleto sem tratamento prévio (fusão, destilação, troca iônica) e, em presença de interferentes que formam complexos com os haletos. Esta técnica é facilmente aplicada em análises de fluoretos e cloretos facilmente hidrolisáveis, entre eles os fluoretos e cloretos de urânio, tório, alumínio, bismuto, magnésio, zinco e de terras raras. Para os compostos dificilmente hidrolisados (fluoretos e cloretos de lítio, sódio, hário e cálcio) pode-se usar U_3O_8 como acelerador. São aceleradores para pirohidrólise: WO_3 , Al_2O_3 , CrO_3 e V_2O_5 . Uma separação por pirohidrólise pode ser completada em 60 minutos para a maioria dos compostos e os erros são menores que 0,05%. O método adapta-se à microanálise.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

- Analisador específico para íons "ORION", modelo 407 A;
- Eletrodo sensível a fluoreto "ORION", modelo 94-09-00;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples "ORION", modelo 90-00-01, operando com solução interna de KCl saturado;
- Cromatógrafo de íons DIONEX, modelo 10 equipado com colunas para análise de ânions.

Equipamento para Pirohidrólise (Figura 1)

- regulador e medidor de fluxo;
- balão de fundo redondo usado como gerador de vapor envolto em uma manta de aquecimento;
- forno Tubular de 2 Kw (220 V);
- tubo de quartzo - de dimensões 585 mm por 27 mm de diâmetro interno;
- Navícula para combustão feita de platina, com 39 mm de comprimento, 12 mm de largura e 9 mm de profundidade;
- frasco de coleta: em polietileno de 50 mL de capacidade.

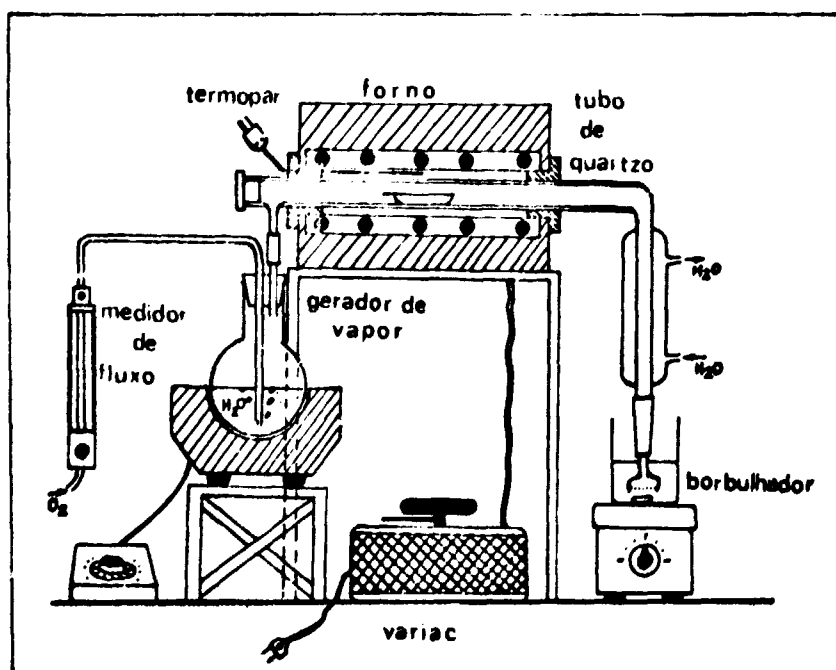


Figura 1 – Equipamento para Pirohidrólise

REAGENTES

Cilindro de Oxigênio com manômetro

Todos os reagentes usados são de grau analítico: Água destilada, fluoreto de sódio, cloreto de zirconilo octa-hidratado, ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidróxido de amônio, óxido de urânio (U_3O_8) isento de fluoreto, ácido acético glacial e acetato de sódio.

Padrão de Fluoreto 1g/L: Pesar 2,2100g NaF anidro, dissolver em água destilada e diluir a 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.

Padrão de Zircônio: Pesar 0,250g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, dissolver em água destilada e diluir a 250 mL adicionando 0,5mL de HCl concentrado para evitar hidrólise.

Solução estoque

- Pesar 2,5987 de U_3O_8 , dissolver em 2,5 mL de nítrico concentrado, adicionar 2 mL de NaF 1g/L e diluir a 100 mL.
- Pesar 2,5987g U_3O_8 , dissolver em ácido nítrico concentrado, adicionar 0,5 mL de solução de NaF 1g/L e diluir a 100 mL.
- Pesar 2,5987 de U_3O_8 , dissolver em ácido nítrico concentrado e diluir a 100 mL.

Solução tampão: Dissolver 0,1g de acetato de sódio em água, adicionar 0,050 mL de ácido acético e diluir a 1 litro.

SEPARAÇÃO POR TROCA IÔNICA

Montar uma coluna de troca iônica de 8 mm de diâmetro interno contendo cerca de 10 mL de resina catiônica (Dowex 50W-X12). Condicionar e regenerar a resina com H_2SO_4 2M, aproximadamente 50 mL, lavar com água destilada até o efluente não apresentar mais acidez. Pipetar uma alíquota da solução de urânio a ser analisada, que contenha no máximo o equivalente a 1 g de UO_2^{++} e percolar. Lavar a coluna com água destilada. Reunir o efluente e a lavagem em balão volumétrico de 50 mL. Consegue-se assim eliminar totalmente a interferência do urânio⁽⁵⁾.

Para estudar a influência do zircônio na separação urânio (VI) – fluoreto por troca iônica foram feitos experimentos adicionando-se quantidades crescentes de zircônio à solução de nitrato de urânio contendo quantidade conhecida de fluoreto. Percolaram-se 10 mL desta solução na coluna catiônica determinando a concentração de fluoreto no efluente. Os resultados estão na Tabela I.

SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO CONJUNTA DE URÂNIO E ZIRCÔNIO

Procurouse como alternativa, a liberação e separação do fluoreto precipitando-se urânio e zircônio com hidróxido de amônio. Uma alíquota da solução de nitrato de urânio (0,1 – 10g U_3O_8) contendo zircônio e fluoreto (no mínimo $2\mu g$ de Fluoreto) era diluída com água e após leve aquecimento tratada com hidróxido de amônio até reação francamente alcalina. Continuou-se o aquecimento por cinco minutos, retirou-se da chapa de aquecimento e deixou-se sedimentar, observando se a precipitação foi completa. Deixou-se em repouso por algum tempo (20 a 30 minutos) para melhor coagulação do precipitado. Filtrou-se em papel faixa preta. Lavou-se o precipitado com cloreto ou nitrato de amônio e recolheu-se o filtrado em balão volumétrico de 100 mL. Acidificou-se o filtrado até pH 5 a 7 com ácido nítrico, completou-se o volume com água, e em seguida, fez-se a medida da concentração de fluoreto usando-se eletrodo sensível a F^- . Os resultados estão na Tabela II. Estudou-se também a reprodutibilidade desta separação, cujos resultados estão na Tabela III.

Tabela I

Influência do Zircônio na Separação do Fluoreto por Troca Iônica e Determinação com Eletrodo Sensível a Íons

Amostra Nº	Zr		F ⁻ (sol. de leitura)		F ⁻ recuperação (%)
	Zr/U (%)	Relação Massica (Zr/F)	esperado (µg/mL)	encontrado (µg/mL)	
Zr-0	—	0:1	—	3,8	100,0
Zr-2	0,01	1:8	3,8	3,7	98,7
Zr-4	0,02	1:5	3,8	3,7	98,7
Zr-20	0,08	1:1	3,8	3,5	92,1
Zr-40	0,15	2:1	3,8	3,5	93,4
Zr-50	0,19	2,5:1	3,8	3,5	92,1
Zr-60	0,23	3:1	3,8	3,3	88,2
Zr-80	0,31	4:1	3,8	3,1	78,9
Zr-100	0,39	5:1	3,8	2,4	63,2
Zr-150	0,58	7,5:1	3,8	2,3	60,5
Zr-200	0,77	10:1	3,8	1,4	36,8
Zr-250	0,97	12,5:1	3,8	0,9	26,1

Tabela II

Recuperação do F⁻ após Separação do Zr e U por Precipitação com Hidróxido de Amônio e Determinação por Eletrodo Seletivo

Amostra Nº	Zr		F ⁻		
	adiciona- do (mg)	(Zr/U ₃ O ₈) (µg/g)	esperando (µg/mL)	encontrado (µg/mL)	recuperação (%)
branco	—	—	—	0,10	—
Sol. - C	3,0	1,16	—	0,10	—
Sol. - C	3,0	1,16	1,9	1,70	89,5
Sol. - A	3,0	1,16	1,9	1,65	86,9
Sol. - B	0,0	0,0	0,5	0,50	100,0
Sol. - B	0,0	0,0	0,5	0,53	106,0
Sol. - A	3,0	1,16	1,9	1,70	89,5
Sol. - A	6,0	2,30	1,9	1,80	95,0
Sol. - A	6,0	2,3	1,9	1,70	89,5
Sol. - A	6,0	2,3	1,9	1,76	93,0
Sol. - B	6,0	2,3	0,5	0,46	92,0
Sol. - B	6,0	2,3	0,5	0,44	96,0

Tabela III

Reprodutibilidade do Método de Separação por Precipitação dos Hidróxidos e Determinação por Eletrodo Seletivo

F ⁻	
Encontrado (µg/mL)	Recuperado (%)
0,47	93,80
0,45	90,00
0,48	95,99
0,44	87,99
0,44	87,99
0,42	83,99
0,46	97,82

Amostra: 10 mL de solução estoque B - 6,0 mg Zr. concentração de F⁻: 0,5 µg/mL

% recuperação: 91,1 ± 4,9

desvio padrão relativo: 4,51%

valor médio: 0,45 ± 0,02

SEPARAÇÃO POR PIROHIDRÓLISE

Usando-se o equipamento de pirohidrólise indicado na Figura 1 estudaram-se as condições para se otimizar a recuperação de fluoreto em compostos de urânio.

Fizeram-se ensaios com amostras de U₃O₈ (1g) livre de fluoreto. A concentração de fluoreto foi determinada por eletrodo sensível a fluoreto e por cromatografia de íons. Na Tabela IV estão as condições de operação do cromatógrafo de íons.

Procedimento para a Pirohidrólise.

1. aquecer o forno a 950 ± 50°C;
2. abastecer o reservatório de água do gerador de vapor e aquecer até 80°C, aproximadamente;
3. ajustar o fluxo de O₂ para 2 litros por minuto;
4. o borbulhador deve estar mergulhado em 15 mL de solução tampão ou água, sob banho de gelo e agitação;
5. colocar aproximadamente 1g da amostra na navícula de combustão e introduzir a navícula no tubo de quartzo.

Mater a pirohidrólise durante uma hora. Deve-se fazer sempre uma pirohidrólise como prova em branco usando-se U₃O₈ isento de fluoreto.

Para se estudar a eficiência de recuperação fez-se uma série de separações com teores conhecidos de fluoreto em U₃O₈. Os resultados estão na Tabela V.

Na Tabela VI apresenta-se uma comparação entre a determinação de fluoreto por cromatografia de íons e por eletrodo sensível a fluoreto.

Fizeram-se determinações de fluoreto e cloreto em diferentes lotes de DUA (diuranato de amônio) (tabela VII) uma vez que o cloreto apresenta o mesmo comportamento que o fluoreto⁽¹⁾.

A Figura 2 representa um cromatograma típico de uma amostra de diuranato de amônio após separação por pirohidrólise.

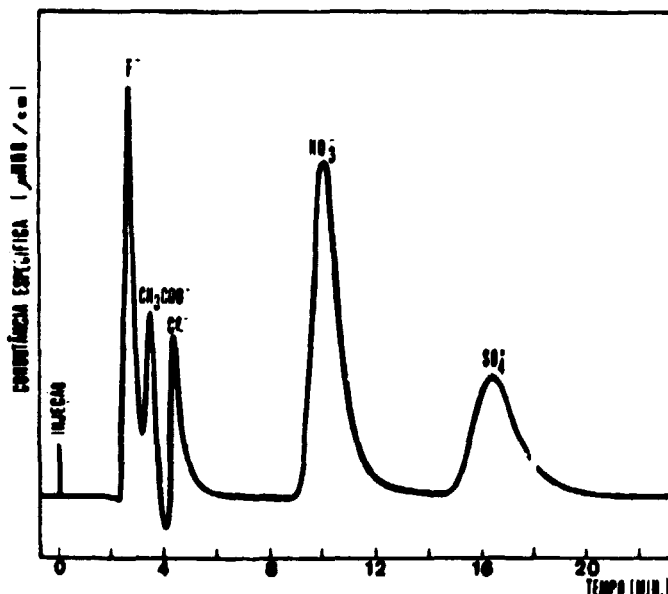


Figura 2 - Cromatograma de íons de uma amostra de DUA após separação por Pirohidrólise.

Condições: Detector: escala 10 MHO

Ajuste de sensibilidade do registrador 2V

Concentração encontrada: $F^- = 4,1 \mu\text{g/mL}$

$Cl^- = 3,5 \mu\text{g/mL}$

$NO_3^- = 38 \mu\text{g/mL}$

$SO_4^{2-} = 13 \mu\text{g/mL}$

Tabela IV

Condições de Operação do Cromatógrafo de Íons Dionex Modelo 10
para a Determinação de Fluoreto

Eluente: $NaHCO_3$ 0,003M + Na_2CO_3 0,024M;

Pressão da Bomba: 500 PSI;

Fluxo: 138 mL/h;

Colunas Analíticas: pré-coluna : 3 X 50 mm, nº 30825;

separadora aniônica : 3 X 250 mm, nº 30827;

Coluna Supressora: 6 X 100 mm, nº 30828;

Sensibilidade do Detector: variável de 3 a 30 MHO;

Volume de Injeção: 100 μL ;

Solução Regenerante: H_2SO_4 1M;

Velocidade do Papel Registrador: 0,5 cm/min.;

Ajuste de Sensibilidade do Registrador: 200 mV a 5 V.

Tabela V

Reprodutibilidade da Separação por Pirohidrólise e Determinação por Cromatografia de Íons

Massa U ₃ O ₈ (g)	F Esperado (μg)	F Encontrado (μg)	Recuperado (%)
0,9991	500	493	98,6
1,0020	500	400	80,0
1,001	500	475	95,0
1,000	500	499	99,8
0,5286	100	110	110,0
0,5641	100	95	95,0
0,5245	100	105	105,0

Tabela VI

Comparação entre as Determinações de Fluoreto em Diferentes Lotes de DUA, após Separação por Pirohidrólise, por Eletrodo Sensível a Fluoreto e Cromatografia de Íons

Amostra	F (%)	
	Eletrodo	Cromatografia de Íons
DUA - nº 4	0,034	0,031
	0,030	0,025
	0,032	0,024
DUA - nº 3	0,036	0,028
	0,037	0,034
	0,036	0,031
DUA - nº 12	0,035	0,033
	0,050	0,048
	0,043	0,044
	0,042	0,038

Tabela VII

Determinação de Fluoreto e Cloreto em Diferentes Lotes de DUA por Cromatografia de Íons e Separação por Pirohidrólise

Amostra	Massa analisada	% F	% Cl
DUA nº 24	0,5036	0,023	0,041
	0,5938	0,028	0,039
	0,5663	0,028	0,041
DUA nº 13	0,3967	0,038	0,045
	0,4952	0,027	0,038
	0,4539	0,031	0,045
	0,5381	0,031	0,041
DUA nº 23	0,4509	0,031	0,050
	0,5029	0,025	0,050
	0,5999	0,031	0,038
DUA nº 14	0,5151	0,032	0,042
	0,5016	0,032	0,041
	0,5444	0,029	0,041

APLICAÇÃO E COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS

Analisaram-se três amostras de DUA proveniente de Belo Horizonte, MG.

Para diminuir o efeito do complexo Zr-F na separação por coluna de troca iônica fez-se uma diluição maior da amostra antes desta ser percolada na coluna.

Os processos de separação por precipitação e pirohidrólise usados nas amostras foi o mesmo descrito anteriormente.

Os resultados estão na Tabela VIII.

Tabela VIII

Determinação de F⁻ em DUA por Diferentes Métodos

% F / DUA							
Amostra DUA nº	Zr/U* (%)	Mn/U* (%)	Troca Iônica		Pirohidrólise		Precipitação ES
			IC	ES	IC	ES	
492/2	2,5	0,7	0,017	0,018	0,044	0,039	0,020
492/3	2,4	0,6	0,019	0,019	0,037	0,030	0,019
492/4	2,3	0,6	0,027	0,025	0,033	0,027	0,016

Obs.: IC = Cromatografia de íons.

ES = Eletrodo sensível e fluoreto.

* = Impurezas excepcionalmente elevadas nos diuranatos brasileiros.

Podemos observar pela Tabela VIII uma grande diferença entre resultados obtidos por diferentes métodos de separação para amostras cuja concentração de zircônio é cerca de 2,5%. Somente na separação por pirohidrólise é que se tem uma recuperação total do fluoreto sem influência do zircônio.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Sabe-se por trabalho anterior⁽⁶⁾ que a separação do fluoreto do urânio por troca iônica é quantitativa e aplicada a compostos de urânio de grau nuclear (nitrato de urânio, diuranato de amônio, óxidos de urânio, tricarbonato de amônio e urânio, peróxidos de urânio). Porém o mesmo não acontece em presença de zircônio. Pode-se observar pela Tabela I que há uma interferência considerável na recuperação de fluoreto por troca iônica para teores de zircônio superiores a 0,15%.

Sendo a hidroxila um ligante inorgânico mais estável ao zircônio do que o fluoreto é de se esperar que uma precipitação com hidróxido de amônio deslocasse o complexo Zr-F deixando o fluoreto livre. Podemos observar pela Tabela II que a % de recuperação de fluoreto nas amostras é de 90% para concentrações em torno de 200 ppm. O método apresenta um desvio padrão relativo de 4,5%.

Na separação por pirohidrólise eliminam-se todos os problemas de interferentes e de dissolução da amostra, o fluoreto é totalmente volatilizado e recuperado por condensação como HF. Para que a recuperação do fluoreto seja total é preciso otimizar as condições do equipamento de pirohidrólise. O fluxo de O₂ não pode ser muito elevado, no máximo 2 L/min., o sistema de condensação deve ser eficiente para não haver perda de HF para o ambiente, o tempo de reação deve ser de aproximadamente 1 hora e deve-se sempre fazer uma pirohidrólise em branco e, de tempos em tempos, fazer a pirohidrólise com padrão para se saber se a separação continua sendo eficiente.

Uma das vantagens de se utilizar a pirohidrólise é a de se poder trabalhar com a amostra sólida e de utilizar quantidades maiores de massa (de 1 a 10 g) dependendo do tamanho da navícula de combustão e da quantidade de fluoreto na amostra. O limite de detecção para fluoreto é de 1 µg/g de amostra e, para cloreto de 5 µg/g amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets*. May 30, 1980. (ASTM C 696-80). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear Standards. p.212-57.
2. BRADLEY, D. C. & THORNTON, P. Zirconium and hafnium. In: CLARK, R. J. H. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, Pergamon, 1975. p.419-90. (Pergamon texts in inorganic chemistry, 19).
3. BRANDÃO F^o, D. *Obtenção de hexafluoreto de urânio por oxidação catalítica de tetrafluoreto de urânio*. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, IPEN/CNEN - SP).
4. ELINSON, S. V. & PETROV, K. I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium*. London, Ann Arbor, 1969. p.78-199.
5. PIRES, M. A. F. & ABRÃO, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. *An. Assoc. Bras. Quim.*, 33(1-4):47-54, 1982. (23^o Congresso Brasileiro de Química, Blumenau, 10-15 de outubro, 1982).

6. PIRES, M. A. F. & ABRÃO, A. Uso de eletrodos seletivos no controle de materiais nucleares. In: *Eletroquímica eletroanalítica: anais do 4º simpósio brasileiro . . . realizado em São Carlos, 15-18 de abril, 1984*. p.337-42.
7. SUSANO, C. D.; WHITE, J. C.; LEE JR., J. E. Apparatus for the pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides. *Anal. Chem.*, 27:453-4, 1955.
8. WARF, J. C.; CLINE, W. D.; TEVEBAUGH, R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. *Anal. Chem.*, 26:342-6, 1954.