

放射性同位素及輻射的应用

应用同位素稀释萃取法测定微量铁的研究

李木天 迟锡增

(北京大学)

本文研究了应用同位素稀释法测定微量铁的问题。研究了下列五种萃取体系:(1)7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸-过量碘代四丁胺-氯仿;(2)8-羟基喹啉-氯仿;(3)铜铁试剂(亚硝基苯胍胺)-醋酸乙酯;(4)TTA-二甲苯;(5)乙酰丙酮-氯仿。本文实验结果表明:以应用铜铁试剂为最好。

本文还较详细地研究了应用铜铁试剂测定铁的方法。在我们的实验条件下可测出 10^{-6} 克 Fe, 而误差小于 10%。提高所用放射性指示剂的比度和应用高纯度的试剂, 可进一步提高灵敏度和准确度。研究了 27 种离子对测定的影响, 发现: K, Mg, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Mn (II), Pb, La, Ce (III), Cr (III), Al, Bi (III), Th (IV), U (VI), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_3^- , CrO_4^- , MoO_4^- , WO_4^- 皆不干扰本法对 Fe 的测定; Cu (II), Hg (II), Sb (III), Sn (IV), Zr (IV) 有干扰作用。

一、引言

应用示踪原子测定微量物质, 已发展了数种方法^[1,2,9,11], 其中放射性同位素稀释法近年来在无机分析方面的应用有了较大的发展^[3,11]。齐马柯夫(Зимаков)等^[10]提出的平行稀释法^[11], 避免了同位素稀释法中测定放射性比度的手续, 因而大大提高了这一分析方法的灵敏度。应用此法曾实际测出过 1 克物质中的 10^{-5} — 10^{-7} % 的杂质。鲁泽卡(Ruzicka)等^[4-6]近来对这种方法又做了进一步的研究。

齐马柯夫法的原理如下: 设试液中含有 x 毫克待测元素, 加入 m_1 毫克该元素的放射性同位素, 其放射性比度为 a_0 , 则混合后的放射性比度为

$$a_1 = \frac{a_0 m_1}{m_1 + x} \quad (1)$$

另取一份同样的试液, 加入 m_2 毫克的放射性同位素, 其放射性比度也是 a_0 , 则混合后的放射性比度为:

$$a_2 = \frac{a_0 m_2}{m_2 + x} \quad (2)$$

如果从两份试样中各分离出一部分待测物(其量相等, 设都为 y 毫克), 并分别测量其放射性 A_1 和 A_2 , 则

$$A_1 = a_1 y = \frac{a_0 m_1}{m_1 + x} y \quad \text{或} \quad y = \frac{A_1(m_1 + x)}{a_0 m_1}; \quad (3)$$

$$A_2 = a_2 y = \frac{a_0 m_2}{m_2 + x} y \quad \text{或} \quad y = \frac{A_2(m_2 + x)}{a_0 m_2}; \quad (4)$$

故

$$\frac{A_1(m_1 + x)}{a_0 m_1} = \frac{A_2(m_2 + x)}{a_0 m_2}, \quad (5)$$

$$x = \frac{m_1 m_2 (A_2 - A_1)}{A_1 m_2 - A_2 m_1} = \frac{m_2 (A_2 - A_1)}{B A_1 - A_2} \quad (6)$$

式中 $B = \frac{m_2}{m_1}$.

由(6)式可知,只要知道加入的放射性物質的量 m_1 和 m_2 , 并測出分出部分的放射性強度 A_1 和 A_2 , 即可算出 x . 此法在 $m_1 = x$ 和 $m_2 \gg x$ 时, 有較大准确度^[10,11].

从两份不同浓度的溶液中分出等量的待測物是本法的关键性問題. 解决这一問題可以通过各种不同的途径. 我們采用了等量萃取分出的方法. 該法是在两份試样中加等量的、但是不足量的萃取剂, 然后进行萃取分离.

我們对下列体系做了研究: (1) 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸-过量碘代四丁胺-氯仿; (2) 8-羟基喹啉-氯仿; (3) 銅鉄試剂(亚硝基苯脒銨)-醋酸乙酯; (4) TTA-二甲苯; (5) 乙酰丙酮-氯仿.

經過研究发现: 利用銅鉄試剂-醋酸乙酯体系測定微量鉄, 可以获得較好的結果.

二、实 驗

1. 仪器

国产定标器; 钟罩型 β 計数管; 鉛室; 停表; 紅外灯; 25 毫升萃取平衡管; 直径为 3 厘米的鋁制測量盘.

2. 試剂

(1) 鉄标准溶液: 准确称取一定量的純鉄絲溶于少量王水中, 蒸至近干, 再用蒸餾水稀释到一定浓度(微克 Fe/毫升).

(2) 放射性 Fe^{59} 指示剂溶液: 将已知量的放射性 Fe_2O_3 (实验开始时比度 ~ 240 毫居里/克, 实验結束时比度 ~ 45 毫居里/克) 溶于浓 HCl, 蒸至近干, 用蒸餾水稀释到一定浓度(微克 Fe/毫升).

(3) KCl-HCl 緩冲溶液: $\text{pH} = 1.86$; 于 50 毫升 0.2M KCl 中, 加 16.6 毫升 0.2 M HCl, 用蒸餾水稀释到 200 毫升.

(4) CH_3COONa -HCl 緩冲溶液: $\text{pH} = 3.05$; 于 50 毫升 1 N CH_3COONa 中, 加入 48.5 毫升 1N HCl, 用蒸餾水稀释到 250 毫升.

(5) 8-羟基喹啉-氯仿溶液: 称取一定量的 8-羟基喹啉, 溶于氯仿中(微克/毫升).

(6) 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸水溶液; 碘代四丁胺水溶液; 銅鉄試剂水溶液: 称取一定量試剂, 溶于蒸餾水中, 配制成所需浓度(M) 的上述各水溶液.

以上一般試剂皆用国产分析純試剂.

3. 实验方法

在萃取平衡管中加入实验所需各种試剂水溶液, 用緩冲溶液稀释到 5 毫升, 搖匀. 加入有机溶剂, 使有机相总体积共 5 毫升. 振蕩萃取 10 分钟, 靜置片刻. 分层后取部分有机相于測量盘中, 在紅外灯下烘干, 測量放射性強度. (以上为一般方法, 不同情况另有說明.) 根据公式(6)計算出鉄的含量.

測量时, 应尽可能地減少几何位置对測量的影响. 为了提高計数率而又減少几何位置的影响, 我們选用的測量盘直径与計数管直径相同, 并在測量时将測量盘靠近了計数管云母窗. 对每一样品測量两三次(轉动測量盘角度), 取其平均值. 除个别样品放射性強度太低以外, 測量誤差皆准确到 1%. 对測量結果做了死時間校正.

三、实验结果

1. 分析方法的研究

以下所有实验数据,均是在加入不足量萃取剂的条件下进行萃取的。当含铁量小于和等于3微克时,萃取剂用量为 $\frac{2}{3}(3m_1/55.85 \times 10^6)$ 克分子;当含铁量大于3微克时,萃取剂用量为 $\frac{1}{2}(3m_1/55.85 \times 10^6)$ 克分子。

1. 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸-过量碘代四丁胺-氟仿体系 在KCl-HCl缓冲溶液中(pH=1.86),加入2.5毫升浓度为 $3 \times 10^{-2}M$ 的 $(C_4H_9)_4NI$,在水相总体积为6毫升、有机相总体积也为6毫升的情况下进行萃取。

表1 应用7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸测定铁的结果

Fe含量,微克	放射性Fe的加入量,微克		萃取出的放射性强度,脉冲/分·毫升		Fe的测出量,微克	误差	
	m_1	m_2	A_1	A_2		绝对,微克	百分,%
3.00	3.00	6.00	1200	1627	3.31	+0.31	10.3
10.0	10.0	20.0	3084	4122	10.2	+0.2	2
50.0	50.0	100	3193	4334	55.6	+5.6	11.2

(1) 溶液中Fe的测定 对一系列只含有Fe的溶液进行了测定,实验方法如上,测定结果见表1。由表1可见:当Fe含量为3—50微克时,误差小于11.2%。根据所用试剂规格(试剂KCl含Fe~0.0003%,HCl含Fe~0.0005%)估计由缓冲溶液引入的Fe~0.1微克(在表2中的实验结果有同样情况)。

表2 应用7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸测定Fe时,其他离子的影响

加入的离子		合成样品中Fe的含量,微克	放射性Fe的加入量,微克		萃取出的放射性强度,脉冲/分·毫升		Fe的测出量,微克	误差	
离子	加入的形式		m_1	m_2	A_1	A_2		绝对,微克	百分,%
U(VI)	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	3.00	3.00	6.00	1705	2293	3.16	+0.16	5.3
		10.0	10.0	20.0	5174	6997	10.9	+0.9	9
		50.0	50.0	100	5035	6811	54.5	+4.5	9
Th(IV)	$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	3.00	3.00	6.00	1537	2095	3.42	+0.42	13.9
		10.0	10.0	20.0	4933	6665	10.8	+0.8	8
		50.0	50.0	100	5736	7749	54.1	+4.1	8.2

(2) 其他离子的影响 在每次实验中,分别加入~1毫克的U(VI),Th(IV)离子,测定方法同上,结果见表2。由表2可见:当Fe含量为3—50微克时,U(VI),Th(IV)离子不影响Fe的测定。

2. 8-羟基喹啉-氟仿体系 在 $CH_3 \cdot COONa-HCl$ 缓冲溶液中,萃取5分钟。

(1) 萃取条件的研究 每个样品含Fe量为50微克,8-羟基喹啉用量为200微克,引入放射性强度 $\sim 1.12 \times 10^5$ 脉冲/分,水相和有机相皆为5毫升。实验结果见表3。由表3可看出:萃取率随pH值增高而增大。我们只做到pH ≈ 7 ,此时由于 Fe^{3+} 开始生成氢氧化物沉淀,故萃取率开始降低。从表3中的结果可以看到:在萃取剂(8-羟基喹啉)用量不足(约为1/2当量)的情况下,在pH=1—7的范围内不能全部萃取。

表3 8-羥基喹啉萃取Fe³⁺的pH条件試驗結果¹⁾

pH	共萃取出的放射性強度, 脉冲/分	萃取百分數, % (按8-羥基喹啉用量計算)
1.00	~1.55×10 ³	~0.3
1.86	~1.28×10 ³	~2.2
2.94	~2.43×10 ⁴	~42.4
4.00	~3.10×10 ⁴	~54.1
4.80	~3.33×10 ⁴	~58.1
5.97	~3.52×10 ⁴	~61.4
7.02	~2.11×10 ⁴	~36.8

1) 按8-羥基喹啉用量全部萃取时,放射性強度約为 5.73×10⁴ 脉冲/分。

(2) 溶液中Fe的測定 为了避免在高pH值下,多种离子对萃取的干扰^[7],我們选择了在pH=3.05的情况下进行萃取,測定結果見表4。从表4可以看出:当Fe含量为5—50微克时,有較好結果。Fe含量小于5微克时,誤差較大。根据所用試剂的規格(試剂CH₃COONa含Fe~0.0005%,HCl含Fe~0.0005%),估計由緩冲溶液引入的Fe~1微克。

表4 应用8-羥基喹啉測定Fe的試驗結果

Fe含量, 微克	放射性Fe的加入量, 微克		萃取出的放射性強度, 脉冲/分·2毫升		Fe的測出 量,微克	平均值, 微克	誤差	
	m ₁	m ₂	A ₁	A ₂			絕對,微克	百分, %
1.00	2.00	4.00	231	301	1.74	1.96	+0.96	96
			232	308	1.95			
			229	304	1.95			
			231	313	2.20			
3.00	3.00	6.00	308	418	3.32	3.34	+0.34	11.3
			304	413	3.36			
5.00	5.00	10.0	734	996	5.55	5.53	+0.53	10.6
			792	1073	5.50			
10.0	10.0	20.0	3200	4328	10.9	11.0	+1.0	10
			3165	4292	11.1			
20.0	20.0	40.0	3261	4340	19.8	21.3	+1.3	6.5
			3016	4112	22.8			
50.0	50.0	100	8921	12099	55.4	54.2	+4.2	8.4
			9687	13040	52.9			

(3) 其他离子的影响 在样品中分别加入~1毫克的U(VI), Th(IV), Al, Pb, Bi(III)离子进行測定,发现这些离子对1—50微克Fe的測定皆有严重干扰作用。

3. 銅鉄試剂-醋酸乙酯体系 实验表明,应用这个体系能取得良好結果,因此,我們对这个体系做了比較詳細的研究。

(1) 萃取条件的研究 每个样品含Fe量为50微克,加入0.5毫升浓度为3×10³M的銅鉄試剂,引入的放射性強度~1.12×10⁵脉冲/分,水相和有机相各为5毫升,萃取10分钟。实验結果見表5。从表5可以看出:在1:2HCl介質中,萃取率接近于100%。

表5 应用铜铁试剂的萃取条件试验结果¹⁾

酸 度	共萃取出的放射性强度, 脉冲/分	萃取百分数, % (按铜铁试剂用量计算)
1:20 HCl	$\sim 1.5 \times 10^3$	~ 0.2
1:10 HCl	$\sim 4.8 \times 10^3$	~ 0.8
1:5 HCl	$\sim 3.6 \times 10^3$	~ 5.7
1:2 HCl	$\sim 6.29 \times 10^4$	~ 100

1) 按铜铁试剂用量全部萃取时的放射性强度为 6.3×10^4 脉冲/分。
萃取后有机相体积由原来 5 毫升减少到约 4 毫升。

(2) 溶液中 Fe 的测定 在酸度为 1:2 HCl 的介质中进行萃取, 测定结果见表 6。

从表 6 可以看出: 当 Fe 含量 ≥ 10 微克时, 误差 $< 10\%$; Fe 含量 < 10 微克时, 误差 $> 10\%$ 。根据所用试剂规格(试剂 HCl 含 Fe $\sim 0.00005\%$)估计, 由 HCl 引入的 Fe ~ 1 微克。我们做了空白实验, 但其结果本身的误差可能很大。

表6 应用铜铁试剂测定 Fe 的试验结果

Fe 含量, 微克	放射性 Fe 的加入 量, 微克		萃取出的放射性强度, 脉冲/分·毫升		Fe 的测出 量, 微克	平均值 微克	误 差		减去空白实验 值之后的误差	
	m_1	m_2	A_1	A_2			绝对, 微克	百分, %	绝对, 微克	百分, %
0	1.00	2.00	7525	9856	0.898	0.87	(空白实验)			
			8121	10530	0.843					
1.00	1.00	2.00	6679	9596	1.55	1.61	+0.61	61	-0.26	26
			6194	9005	1.66					
10.0	10.0	20.0	3780	5100	10.74	10.9	+0.9	9	+0.03	0.3
			3378	4578	11.02					
20.0	20.0	40.0	8520	11630	22.91	21.9	+1.9	9.5	+1.03	5.2
			8130	10920	20.90					
50.0	50.0	100	8620	11670	54.75	54.4	+4.4	8.8	+3.53	7.1
			8281	11190	54.01					

(3) 其他离子的影响 每个样品含 Fe 10 微克, 分别加入各种离子, 测定方法同上。实验结果见表 7。对 Pb, Al, Bi, Th, U, Cu, Hg, Sb, Sn 和 Zr 都做了两次重复实验。

4. TTA-二甲苯体系 我们参考应用过量萃取剂可以萃取的条件^[8], 选择了以下的一些条件进行了试验: 用不足量 TTA 二甲苯溶液对 50 微克 Fe 进行萃取, 在 10M NH_4NO_3 (pH=1-6, 用稀 HNO_3 调节) 介质中, 在 2M HNO_3 -9M NH_4NO_3 介质以及 1M HNO_3 饱和 NH_4NO_3 介质中, 发现皆不萃取 Fe, 而没有得到良好结果。

5. 乙酰丙酮-氯仿体系 我们参照应用过量萃取剂可以萃取的条件^[7], 选择了下列条件进行了试验: 在 Fe 含量为 50 微克时, 加入不足量的乙酰丙酮稀水溶液, 用氯仿萃取, 在 pH=1-6 的 CH_3COONa -HCl 缓冲溶液中及 0.5 N 与 1 N HCl 溶液中, 发现 Fe 并不被萃取, 没有得到良好的结果。

2. 提高准确度和灵敏度的研究

从以上的一些研究结果可以看到, 试剂引入的 Fe 为误差的主要来源, 对低含量 Fe 的测定

表7 应用铜铁试剂测定Fe时,其他离子的影响

加入的离子			放射性Fe的 加入量,微克		萃取出的放射 性强度,脉冲/ 分·毫升		Fe的测出 量,微克	平均值, 微克	误差	
离子	加入的形式	加入量*	m_1	m_2	A_1	A_2			绝对,微克	百分, %
K(I)	KCl	~1毫克	10.0	20.0	5088	6858	10.67		+0.67	7
Mg(II)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	”	”	”	4124	5578	10.89		+0.89	9
Ca(II)	CaCl ₂ ·2H ₂ O	”	”	”	4445	5003	10.79		+0.79	8
Ba(II)	BaCl ₂ ·2H ₂ O	”	”	”	4306	6503	10.91		+0.91	9
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	”	”	”	4687	6351	10.99		+0.99	10
Co(II)	CoCl ₂ ·6H ₂ O	”	”	”	4735	6468	10.84		+0.84	9
Ni(II)	NiSO ₄ ·7H ₂ O	”	”	”	4131	5565	10.64		+0.64	6
Mn(II)	MnSO ₄ ·4H ₂ O	”	”	”	4162	5624	10.82		+0.82	8
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	”	”	”	4685	6366	11.19	11.13	+1.13	11
					4565	6190	11.06			
Cu(II)	CuCl ₂ ·2H ₂ O	” ~10微克	”	”	4754	4041			有 干 扰	
					4825	7973				
					4742	8035				
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	~1毫克 ” ~10微克	”	”	2041	4586			有 干 扰	
					3901	9266				
					4586	8341				
La(III)	La ₂ O ₃ + HCl	~1毫克	”	”	5074	6874	11.0		+1.0	10
Ce(III)	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	”	”	”	4606	6263	11.24		+1.24	12
Cr(III)	Cr ₂ O ₃ + HCl	”	”	”	4225	5741	11.19		+1.19	12
Al(III)	AlCl ₃ ·6H ₂ O	”	”	”	4744	6431	11.04	10.94	+0.94	9
					4543	6139	10.83			
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	”	”	”	5013	6825	11.32	11.20	+1.2	12
					4585	6200	10.87			
Sb(III)	SbCl ₃	” ~10微克	”	”	5618	5002			有 干 扰	
					4225	8584				
					4490	7049				
Th(IV)	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	~1毫克	”	”	4196	5699	11.16	11.07	+1.07	11
					4416	5981	10.97			
Sn(IV)	SnCl ₄ ·3H ₂ O	” ~10微克	”	”	3921	1247			有 干 扰	
					4737	3254				
					4798	4104				
Zr(IV)	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	~1毫克 ” ~10微克	”	”	4187	2643			有 干 扰	
					4026	4592				
					3750	4521				
U(VI)	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	~1毫克	”	”	4230	5763	11.37	11.19	+1.19	12
					4461	6045	11.01			
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	”	”	”	3989	5412	11.09		+1.09	11
AsO ₄ ³⁻	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	”	”	”	4656	6302	10.93		+0.93	9
VO ₃ ⁻	NH ₄ VO ₃	”	”	”	5047	6844	11.06		+1.06	11
CrO ₄ ²⁻	K ₂ CrO ₄	”	”	”	4866	6600	11.08		+1.08	11
Mo ₇ O ₂₄ ⁴⁻	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	”	”	”	4900	6625	10.86		+0.86	9
WO ₄ ²⁻	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	”	”	”	5065	6864	11.02		+1.02	10

* 按元素量计算。

表8 溶液中低含量铁的测定结果

Fe含量, 微克 x	放射性Fe的加入量, 微克		萃取出的放射性强度, 脉冲/分·毫升		Fe的测出量, 微克 y	测出值与平 均值的偏差, 微克 $\Delta = y - \bar{y}$	偏 差 ¹⁾
	m_1	m_2	A_1	A_2			
0.0100 ¹⁾	0.0200	0.0400	45	66	0.035	-0.011	$\bar{y}=0.046$ $\delta=\pm 0.0083=\pm 83\%$ $\sigma=\pm 0.019=\pm 190\%$ $\bar{y}-x=+0.036$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+360\%$
			53	71	0.021	-0.025	
			38	62	0.069	+0.023	
			41	65	0.056	+0.010	
			37	57	0.047	+0.001	
0.100 ²⁾	0.200	0.400	288	396	0.240	+0.029	$\bar{y}=0.211$ $\delta=\pm 0.0103=\pm 10.3\%$ $\sigma=\pm 0.0229=\pm 22.9\%$ $\bar{y}-x=+0.111$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+111\%$
			308	413	0.207	-0.004	
			325	434	0.202	-0.009	
			312	425	0.227	+0.016	
			347	455	0.181	-0.030	
0.500	1.00	2.00	969	1213	0.673	+0.047	$\bar{y}=0.626$ $\delta=\pm 0.0133=\pm 2.6\%$ $\sigma=\pm 0.0297=\pm 5.9\%$ $\bar{y}-x=+0.126$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+25\%$
			985	1221	0.630	+0.004	
			948	1174	0.626	0	
			985	1212	0.599	-0.027	
			964	1187	0.602	-0.024	
1.00	1.00	2.00	2188	2954	1.08	0	$\bar{y}=1.08$ $\delta=\pm 0.008=\pm 0.8\%$ $\sigma=\pm 0.0212=\pm 2.12\%$ $\bar{y}-x=+0.08$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+8\%$
			2010	2712	1.07	-0.01	
			1713	2320	1.10	+0.02	
			1822	2451	1.05	-0.03	
			1802	2434	1.08	0	
			1837	2492	1.11	+0.03	
			1808	2435	1.06	-0.02	
3.00	3.00	6.00	5891	7925	3.16	-0.01	$\bar{y}=3.17$ $\delta=\pm 0.00975=\pm 0.33\%$ $\sigma=\pm 0.0219=\pm 0.73\%$ $\bar{y}-x=+0.17$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+5.7\%$
			5559	7478	3.16	-0.01	
			5565	7504	3.21	+0.04	
			5420	7295	3.17	0	
			5622	7561	3.16	-0.01	
5.00	5.00	10.0	2690	3608	5.18	-0.01	$\bar{y}=5.19$ $\delta=\pm 0.0161=\pm 0.32\%$ $\sigma=\pm 0.036=\pm 0.72\%$ $\bar{y}-x=+0.19$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+3.8\%$
			2651	3560	5.22	+0.03	
			2623	3524	5.23	+0.04	
			2668	3575	5.15	-0.04	
			2648	3557	5.15	-0.04	
10.0	10.0	20.0	4460	5992	10.5	+0.01	$\bar{y}=10.4$ $\delta=\pm 0.00316=\pm 0.032\%$ $\sigma=\pm 0.00707=\pm 0.071\%$ $\bar{y}-x=+0.4$ $\frac{\bar{y}-x}{x}=+4\%$
			4325	5808	10.4	0	
			4288	5751	10.4	0	
			4304	5789	10.5	+0.01	
			4253	5712	10.4	0	

1) 放射性强度测量误差小于3%。

2) 放射性强度测量误差小于2%。

3) 算术平均值 $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$; 平均值均方偏差 $\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$; 单次值均方偏差 $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{(n-1)}}$ 。

造成很大的誤差,因此限制了灵敏度的提高。为了进一步提高灵敏度和准确度,我們將用量大的試剂和蒸餾水进行了純化。純化方法如下: 1. 蒸餾水——將一次蒸餾水(加些錫屑)进行再蒸餾; 2. 盐酸——將国产分析純 HCl 放入蒸餾瓶中,用分液漏斗滴入国产分析純 H_2SO_4 , 以二次蒸餾水吸收氯化氫气体而制成(比重为 1.175)。

实验結果見表 8。实验条件及方法与以上相同,对每一含量范围重复了 5 次以上的实验。

四、討 論

1. 从本文的研究中,发现应用同位素平行稀釋法,以銅鉄試剂作萃取剂,用醋酸乙酯萃取,可以測定微量的鉄。在放射性指示剂的比度为 45 毫居里/克时,測定范围如下:在 Fe 含量为 5×10^{-5} — 1×10^{-6} 克/5 毫升时,誤差小于 10%; 而含 Fe 量小于 1×10^{-6} 克/5 毫升时,誤差大于 10%。当 Fe 含量为 10^{-7} 克/5 毫升时,尚能肯定数量級。至于溶液浓度尚可以稀一些,估計稀釋至 10^{-6} 克/100 毫升不致对測定有严重影响。

2. 測定誤差的主要来源是試剂等引入的鉄(即所謂“空白”)。鉄为最普通的元素,蒸餾水和一般試剂中皆含有較高量的鉄。由于測定低含量鉄的誤差特別大,因而限制了灵敏度的提高。將用量大的試剂經過一次提純,便可得到在鉄含量少到 10^{-6} 克时,其誤差小于 10% 的結果。在应用一般分析純試剂(不經提純)时,可測到 10^{-5} 克,其誤差小于 10%。由表 8 中的誤差皆偏高可以肯定:將試剂和蒸餾水再进一步提純,可以进一步提高灵敏度和准确度。

3. 提高灵敏度的另一措施是增大放射性指示剂的放射性比度。在进行最后实验时,我們应用的 Fe^{59} 指示剂的比度已由 240 毫居里/克降低到 45 毫居里/克。采用比度更高的放射性指示剂,无疑还可以大大提高本法的測定灵敏度。

4. 我們研究了 27 种离子对測定有无影响的問題。发现:在 Fe 含量为 10 微克时,含量 ~1 毫克的 K, Mg, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Mn(II), Pb, La, Ce(III), Cr(III), Al, Bi(III), Th(IV), U(VI), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_3^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} 皆不干扰 Fe 的測定。只有 Cu(II), Hg(II), Sb(III), Sn(IV), Zr(IV) 五种离子有干扰作用。

5. 根据本文的研究, U(VI), Th(IV) 及其主要蜕变子体元素 Pb, Bi 皆对測定 Fe 无干扰作用,因此有可能將本法应用于鈾鈷样品中的鉄的直接測定。

6. 本法設備簡單,操作簡易,分析快速;除需要示踪原子和放射性測量仪器以外,不需要任何其他大型設備。因此,完全可能应用于实际分析工作中。

(編輯部收稿日期 1962 年 10 月 12 日)

参 考 文 献

- [1] E. Broda, T. Schonfeld, *Handbuch der microchemischen methoden*, Band II, Wien, 1955.
- [2] P. Sue., *Bull. Soc. Chim. France*, D-9-D32, 1951.
- [3] I. P. Alimarin, G. N. Bilimovitch, *Intern. J. Appl. Radiation and isotopes*, 7(1960), 169—181; *化学通报*, 1(1961), 46.
- [4] J. Ruzicka, J. Stary, *Talanta*, 8 (4) (1961), 228.
- [5] J. Stary, J. Ruzicka, *Talanta*, 8 (5) (1961), 296.
- [6] J. Stary, J. Ruzicka, *Talanta*, 8 (11) (1961), 775.
- [7] G. H. Morrison and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, N. Y., 1957.
- [8] C. Testa, *Anal. Chim. Acta*, 25 (6) (1961), 525.
- [9] A. K. Лаврухина, *Зав. Лаб.*, 23(1957), 296.
- [10] И. Е. Зымаков, Г. С. Рожавский, *Тр. Комиссии по Анал. Химии*, Том IX (XII), 231, 1958; *Зав. Лаб.*, 24(1958), 922.
- [11] 毕木天, *化学通报*, 10(1959), 19; 11(1959), 14.