

同位素稀释法测定 稀土元素的研究

(II) 微量稀土总量的测定

毕木天 范 我

本文研究了利用 ^{144}Ce - ^{144}Pr 作为示踪剂,用均匀沉淀分离并与铀试剂I分光光度法结合的同位素稀释测定微量稀土总量的方法。9倍于稀土含量的Cu、Al、 VO_3^- 、 Cr^{3+} ,20倍的Ca、Zr、Ti、Fe和90倍的Zn、Pb对本法测定稀土无干扰。在1g铀样中稀土含量约100 μg 时,测定误差不超过10%。本法有可能用于工业生产中铀产品的微量稀土总量的测定。

关键词 同位素稀释法,微量稀土,铀试剂I分光光度法,铀产品。

一、引 言

我们已经研究过常量稀土总量的同位素稀释测定法^[1]。在生产和科研中,常常需要测定微量稀土含量,特别是因为稀土元素具有很高的热中子吸收截面,核燃料铀产品中微量稀土的测定更是十分需要。由于稀土元素彼此之间的化学性质很相近,所以进行各种稀土元素的分离和单独测定是比较复杂的,在很多情况下,并不需要知道每种稀土元素的含量,而只要求测出稀土的总量。

微量稀土元素的分析一般多用分光光度法或比色法^[2,4,5,7-10,12,13,16,17];其中以铀试剂(I或III)分光光度法应用较为广泛。铀试剂灵敏度虽然较高,但选择性不好;Zr、Ti、Cu(II)、Al、Fe(III)、Ga、V(V)、Th、In、Pd、Cr(III)、Ca、Mn(II)、U(VI)、 F^- 、 PO_4^{3-} 、 WO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等很多离子都干扰稀土的测定。因此在使用铀试剂测定稀土时,必须首先把铀等干扰离子分离掉。常用的分离稀土的方法有草酸钙和氟化钙载带法^[3]、草酸钍和氟化钍载带法^[4]、萃取法^[4,15]和离子交换法^[2,11]等。我们曾经应用上述各种载带法、萃取法,以及载带和萃取相结合的方法,进行了分离稀土的多种实验;发现分离效果很不理想,常常不是干扰离子分离不完全,就是稀土损失太大。此外,分离手续费时太长,不能达到快速测定的要求。

本文研究了用 ^{144}Ce - ^{144}Pr 作为示踪剂,用草酸钍载带分离稀土并与铀试剂I分光光度法相结合的同位素稀释法测定微量稀土总量的问题。本文所提出方法的特点在于不必定量分离稀土;因此,一方面可以反复纯化,易于完全去掉干扰离子,另一方面沉淀不必进行陈化,从而可以简化操作和大大缩短分离时间。用本文方法同时分析六个易溶样品,只需6—7小时即可完成。

二、实验和结果

1. 主要仪器及试剂

仪器：国产 72 型分光光度计 (2 cm 液槽)；国产雷磁 19 型 pH 计；国产定标器 (钟型计数管)。

试剂：(1) 各种稀土氧化物。CeO₂ 为国产分析纯试剂；La₂O₃、Pr₂O₃、Dy₂O₃、Gd₂O₃、Sm₂O₃、Nd₂O₃、Tb₂O₃、Yb₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃ 均为进口光谱纯试剂。

(2) 天然混合稀土氧化物，从独居石中提取、纯化而得。

(3) ¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr 示踪剂，无载体。

(4) UO₂(NO₃)₂·6 H₂O，进口保证试剂，用草酸钍载带法除去其中稀土后使用。

(5) Th(NO₃)₄·4 H₂O，国产分析纯试剂。

(6) 铈试剂 I，国产分析纯试剂，用水溶解后，加浓 HCl 重结晶纯化；配成 1.6 × 10⁻³ M 的溶液，并调节 pH 至 7.2 左右使用。

(7) 六次甲基四胺，分析纯试剂，配成 10% 和 20% 的溶液备用。

2. 吸取曲线 (1) Ce³⁺ 在不同 pH 条件下与铈试剂 I 的吸收曲线：由于在自然界稀土中 Ce 占的比例最大，其含量约为稀土总量的 23%，各种稀土元素与铈试剂形成的化合物的性质在很大范围内是一致的^[13]；因此，我们首先选用 Ce 作稀土代表，研究了用铈试剂 I 测定稀土的最佳条件，测定了不同 pH 条件下的吸收曲线，操作步骤如下：

于 25 ml 容量瓶中加入 0.0336 mg Ce³⁺ 及 0.4 ml 1.6 × 10⁻³ M 的铈试剂 I 溶液，用 HCl 和 NaOH 溶液调节酸度并稀释至 25 ml，用 pH 计测量 pH 值。以同样酸度的铈试剂 I 溶液作参比溶液；在 72 型分光光度计上测定并绘制吸光度对 pH 的变化曲线，结果如图 1 所示；另测定并绘制不同 pH 条件下的吸收曲线，结果如图 2 所示。从图 1 和图 2 可以看出；当 pH 为 6.8~7.2 时，曲线有最大的吸收峰，与文献值相符合^[2,13]。溶液吸收空气中的酸气和 CO₂ 会引起酸度变化，而影响吸光度的稳定性，在实验中发现选用稍高些的 pH 条件 (pH 7.2~7.5) 有利。

(2) 其它稀土元素的吸收曲线：实验方法同上，pH=7.2~7.5。实验结果见图 3。

由图 2 和图 3 中可看到各种稀土元素的吸收曲线是相似的，吸收峰均在 570 nm 左右。

3. 工作曲线 各种稀土元素吸收曲线的相似性给同时一次测定稀土元素的总量提供了可能性。我们研究了各种稀土元素的工作曲线，实验方法如下：

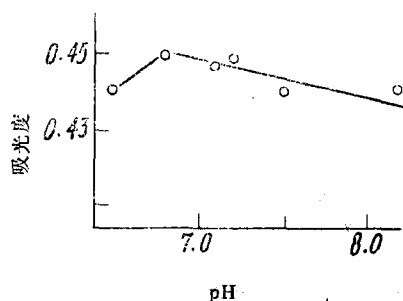


图 1 吸光度随 pH 值的变化
测定波长：570 nm。

在 25 ml 容量瓶中分别加入 10、20、...90 μg 的各种稀土和天然混合稀土 (从独居石中提取) 及 0.35 ml 20% 的六次甲基四胺和 1 ml 1.6 × 10⁻³ M 的铈试剂 I 溶液，调节酸度，用水冲稀至刻度，使溶液 pH 为 7.2~7.5。在分光光度计上测量吸光度；以稀土氧化物的重量表示稀土含量，结果见图 4。从该图中可看到 Ce(III) 的工作曲线居中，天然混合稀土的工作曲线与之十分靠近。因此，选用 Ce(III) 的工作曲线作

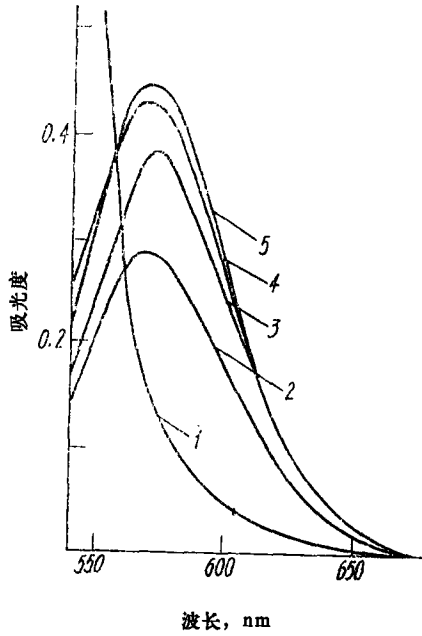


图 2 不同 pH 条件下 Ce^{3+} 与铈试剂 I 的吸收曲线

铈试剂 I 浓度: $2.7 \times 10^{-5} M$ 。1—铈试剂 I 吸收曲线(对照溶液: 蒸馏水); 2—pH=4.7; 3—pH=10.1; 4—pH=6.6; 5—pH=7.2 (pH=6.8, 7.1 与此线重合)。

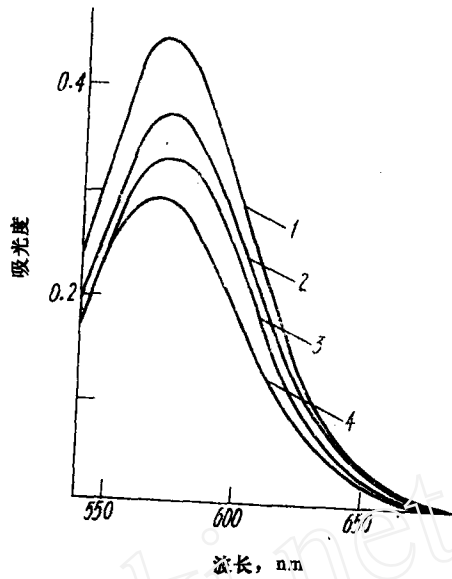


图 3 不同稀土元素与铈试剂 I 的吸收曲线

pH=7.4 ± 0.1, 铈试剂 I 浓度: $2.7 \times 10^{-5} M$ 。
1—1.2 μgSm/ml, 2—0.7 μgY/ml, 3—1.2 μgYb/ml, 4—1.2 μgLa/ml。

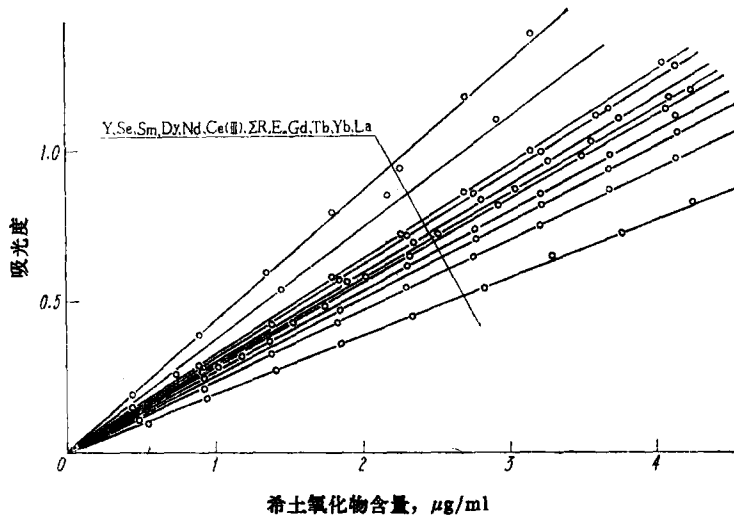


图 4 各种不同稀土元素与铈试剂 I 的工作曲线
测定波长: 570 nm, pH=7.4 ± 0.1; 铈试剂 I 浓度= $7 \times 10^{-5} M$ 。

为测定稀土总量的工作曲线是合理的; 以下的实验测定结果也证明是可行的。

4. 稀土元素的分离 我们曾根据文献^[9]试用 $CaCrO_4$ 和 CaF_2 载带法来分离铈和稀土, 但引进的大量 Ca^{2+} 不易去除, 而对稀土的光度测定有很大干扰。文献^[9]中曾提到加入

磺基水杨酸可掩蔽 Ca 的干扰，但我们在实验中发现此法不甚有效。我们还曾应用 100% 的 TBP 在 6 NHCl 中萃取分离掉铀^[17]，三次萃取可把铀全部分离掉，然而希土的损失却高达 43%，并且除铀以外的其他干扰离子单通过 TBP 萃取不能完全分离掉。我们还根据文献[4]用 8-羟基喹啉的氯仿溶液萃取分离其他元素，实验结果表明希土元素完全不被 8-羟基喹啉萃取。但是为了萃取掉大量的铀和钍等，需要在水相中加入大量的 8-羟基喹啉，以增加萃取容量；水相中残留的 8-羟基喹啉对以后的光度测定有干扰，必须用高氯酸和硝酸破坏 8-羟基喹啉以后方能进行希土的光度测定。

我们还试验过 Fe(OH)₃ 载带法、Th(C₂O₄)₂ 载带和 8-羟基喹啉联萃法，以及 TBP 和 8-羟基喹啉联合萃取法。结果不是希土分离损失太大，就是干扰离子分离不净；沉淀陈化也要花费很长时间；引进的 Fe³⁺ 妨碍希土的光度测定。根据我们对以上各种分离方法的试验，感到欲定量又纯净地分出希土元素是相当困难的，而且往往费时很长，手续繁复。对离子交换法我们没有进行实际研究，根据文献，估计用离子交换法分离掉大量铀和多种干扰离子，亦不易做到快速简便。最后我们采用草酸钍载带希土，而与大量铀及其他多种干扰离子分离；然后用六次甲基四胺均匀沉淀 Th(OH)₄^[4]，而与希土分离的方法。此法可保证与大量铀、钍及其他多种干扰离子分离完全；同时利用示踪剂¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr 进行同位素稀释，且克服了定量分离希土的必要性。具体操作步骤如下。

5. 铈的测定 在 100 ml 小烧杯中加入 100 μg Ce³⁺ 及放射性为 10000 cpm 的 ¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr 示踪剂，加入 20 mg Th⁴⁺，搅匀后，加入 0.5 M HCl，调节溶液的酸度约为 0.25 M HCl；加热，在不断搅拌下滴加热的饱和草酸溶液，立即产生白色草酸盐沉淀。煮沸数分钟，待溶液稍冷后倾出上层清液；将沉淀转移到离心管中，用稀草酸溶液洗涤 2~3 次，离心，弃去上层清液后，用浓 HCl 数滴加热溶解。将溶液转移到小烧杯中，用水冲稀至酸度为 0.25~0.5 M。在加热下，用饱和草酸溶液重新沉淀，必要时再如此进行第三次沉淀。然后用浓硝酸溶解沉淀；将溶液放在小烧杯中，盖上表面皿，在电炉上小火煮半小时，直至烧杯中只剩下极少量硝酸时溶液仍保持透明而不产生沉淀；此时草酸盐已被完全破坏。打开表面皿，蒸发至刚干，冷却后用 4~5 ml 水溶解。在溶液中加入约 1 g 固体 NH₄Cl，滴加 10% 的六次甲基四胺溶液沉淀钍和其他一些杂质，此时溶液的 pH 值应为 5.8 左右。在 30°C 下放置 0.5~1 小时，使钍沉淀完全；然后将溶液连同沉淀转移到有刻度的离心管中，离心（或转移至小容量瓶中，稀释至刻度，使沉淀自然沉下；这样做，可以提高一些准确度）。取上层清液 2.00 ml，测其放射性。另取适量的清液，放入 25 ml 容量瓶中，加入 0.35 ml 20% 的六次甲基四胺溶液和 1 ml 铀试剂溶液，调节 pH=7.2~7.5，稀释至刻度。以同样酸度的铀试剂溶液作对照，测量吸光度 (D_1)。在已显色的溶液中加入 1 滴 5% 的 EDTA 溶液，充分摇匀，使希土与 EDTA 全部络合后，测量吸光度 (D_2)。希土-铀试剂络合物的吸光度值应为 $D_r = D_1 - D_2$ 。如此测量吸光度可消除样品中残留杂质的干扰。根据吸光度和测得的放射性，按下式计算希土的含量：

$$x = \frac{y}{A} A_0$$

式中 x 为试样中希土含量，μg； A_0 为试样中加入的放射性，cpm； A 为每毫升希土清液的放射性，cpm； y 为每毫升希土清液中的希土含量，μg，系根据 D_r 值由图 4 中的工作曲线上查出。所得到的实验结果见表 1，误差小于 ±3%。

表 1 用Th(C₂O₄)₂载带法测定Ce含量的实验数据
(加入Ce³⁺112μg)

	加入放射性, cpm	取2ml试液 测出放射性, cpm	测量吸光度 取用试液量, ml	D ₁	D ₂	D ₁ 相应的希 土含量, μg	测出希土的 含量, μg	误差, %
1	9932±58	2159±27	3.00	0.635	0.167	33.5	109	-2.7
2	9932±58	1951±26	3.00	0.610	0.175	33.0	112	0
3	9932±58	2001±26	3.00	0.540	0.108	33.0	109	-2.7
4	9932±58	2029±26	3.50	0.610	0.095	39.5	110	-1.8
5	9932±58	2067±26	3.00	0.540	0.070	35.7	114	+1.8

6. 混合希土含量的测定 实验方法同上,天然混合希土样品(从独居石中提出,Ce的含量较大)的分析结果见表2。我们还参照文献^[6]所列出的自然界中希土的相对含量值合成了混合希土样品,其成分为:La₂O₃ 147 μg; Ce₂O₃ 328 μg; Pr₂O₃ 58 μg; Nd₂O₃ 175 μg; Sm₂O₃ 58 μg; Gd₂O₃ 58 μg; Dy₂O₃ 57 μg; Yb₂O₃ 57 μg; Y₂O₃ 191 μg; Sc₂O₃ 179 μg。分析结果见表3。

表 2 天然混合希土总量的测定结果
(加入混合希土氧化物143μg)

	加入放射性, cpm	取2ml试液 测出放射性, cpm	测量吸光度取 用试液量, ml	D ₁	D ₂	D ₁ 相应的希土 氧化物含量, μg	测出希土氧化物 含量, μg	误差, %
1	8436±53	1606±23	4.00	0.695	0.125	50.0	131	-8.4
2	7602±50	1590±23	1.00	0.240	0.053	16.5	157	+9.8
3	8436±53	2065±26	3.00	0.675	0.117	47.5	130	-9.2
4	7602±50	1906±25	1.00	0.228	0.030	17.5	139	-2.8
5	7602±50	1600±23	1.50	0.308	0.052	22.5	142	-0.7

表 3 合成希土混合物试样的分析结果
(加入希土氧化物130μg)

	加入放射性, cpm	取2ml试样测 出放射性, cpm	测量吸光度 取用试样量, ml	D ₁	D ₂	D ₁ 相应的希土 氧化物含量, μg	测出希土氧化物 含量, μg	误差, %
1	1076±60	1969±26	4.00	0.680	0.175	44.5	122	-6.1
2	1076±60	2119±27	4.00	0.705	0.174	46.7	119	-8.5
3	9726±57	2179±27	3.00	0.615	0.135	41.5	123	-5.4
4	9726±57	1941±25	3.00	0.600	0.140	40.0	134	+3.1
5	9726±57	1976±26	3.00	0.580	0.130	39.2	129	-0.8

从表2和表3中的数据可看到,用¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr作为示踪剂,以钍作为载体,利用Ce(Ⅲ)的光度测定工作曲线来测定混合希土的含量,误差不超过±10%。

7. 铀样品中希土含量的测定 为了测定铀样品中的希土,必须把大量的基体元素铀和微量的希土分离。为了考验本文提出的方法能否适用于铀样品中希土的测定,我们在加入一定数量的铀的情况下进行了实验;方法同上,分析结果见表4。在有1g铀存在下,测定误差不超过±10%。

8. 各种离子对测定希土的干扰 由于很多离子都与铀试剂有显色反应,有可能干扰

希土的测定。为了检验本文提出的方法是否受干扰,我们选择了周期表中具有代表性的一些元素加入希土中,进行了实验,操作方法同前。分析结果见表5。

表4 铀中希土分析数据

〔加入希土(Ce^{3+})112 μg 〕

	加入铀量, g	加入放射性, cpm	取2ml试液测出放射性, cpm	测量吸光度取用试液量, ml	D_1	D_2	D_1 相应的希土含量, μg	测出的希土含量, μg	误差, %
1	0.05	15423 \pm 72	2527 \pm 29	2.50	0.413	0.096	24.0	117	+4.6
2	0.05	2065 \pm 83	4434 \pm 38	2.50	0.480	0.102	28.5	106	-5.3
3	0.05	15423 \pm 72	3385 \pm 34	2.50	0.478	0.107	28.0	102	-8.9
4	0.1	7539 \pm 50	1604 \pm 23	3.50	0.675	0.115	42.5	114	+1.8
5	0.1	7539 \pm 50	1617 \pm 23	3.50	0.655	0.105	42.0	112	0
6	1.0	10699 \pm 73	1501 \pm 22	3.00	0.505	0.175	25.1	119	+6.3
7	1.0	10699 \pm 73	1759 \pm 24	3.00	1.30	0.900	30.3	122	+8.9
8	1.0	10699 \pm 73	1554 \pm 23	3.00	0.498	0.147	26.5	121	+8.0

表5 各种离子对测定希土的干扰

〔加入希土(Ce^{3+})112 μg 〕

干扰离子	加入量, mg	干扰离子量希土量	测得希土的量, μg	误差, %	干扰离子	加入量, mg	干扰离子量希土量	测得希土的量, μg	误差, %
Fe^{3+}	50	450	174	-55.0	Cu^{2+}	3	25	143	+27.7
Fe^{3+}	10	90	150	+33.8	Cu^{2+}	1	9	104	-7.2
Fe^{3+}	3	25	107	-4.5	Al^{3+}	1	9	115	+2.7
Ca^{2+}	10	90	173	+54.3	Zn^{2+}	10	90	104	-7.2
Ca^{2+}	2	18	123	+9.8	Pb^{2+}	10	90	120	+7.4
Zr^{4+}	2	18	122	+8.8	VO_3^-	1	9	120	+7.1
Ti^{4+}	2.5	22	124	+10.6	Mn^{2+}	1	9	124	+10.6
Cu^{2+}	4	36	163	+45.4	Cr^{3+}	1	9	123	+9.8

从表5中的数据可看到,所加入的离子量小于希土的9倍时,除 Mn^{2+} 以外,基本上都不干扰希土的测定(误差在 $\pm 10\%$ 以内)。 Fe^{3+} 的存在量为希土的25倍及 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 为90倍时,仍对希土的测定无干扰。

此外,根据我们的实验,阴离子中 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在测定希土的条件下不干扰铀试剂的显色反应, $C_2O_4^{2-}$ 虽然对铀试剂显色反应有干扰,但在分离过程中有破坏 $C_2O_4^{2-}$ 的操作,因而也不影响希土的测定。大量磷酸根因与Th发生沉淀而有干扰作用。

二、讨 论

1. 本文所提出的方法与一般分光光度法比较,精确度差不多;灵敏度主要受吸光度测量的限制,同时也受化学分离产率的影响,估计只能达到微克级。

2. 本法优点主要体现在分离程序的简便和能避免多种元素的干扰;有可能实际应用于核燃料工业生产中铀产品内的微量希土的测定。

3. 希土样品的来源不同,各种希土的相对含量有可能不同。如果样品中La或Y相

对含量占绝对优势时,根据图4的工作曲线,显然会增大误差。在一般情况下,各稀土的相对含量多数接近天然稀土成分,则误差不会很大,表2和表3的数据可证明此点。

4. 本法如果先用氟化钍沉淀一次,然后再转化成草酸钍,则可去掉更多种干扰离子。

参 考 文 献

- [1] 毕木天等, 原子能科技, 8, 672(1965).
- [2] C. V. Banks et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1792(1958).
- [3] A. П. Вхноградов, *Анал. Хим. Уран*, p. 394(1964).
- [4] M. W. Lerner et al., *Anal. Chem.*, **31**, 549(1959).
- [5] J. Herrinton et al., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 180(1960).
- [6] Д. И. Рябчиков, *Редкоземельные Элементы (Получение, Анализ, Применение)*, p. 10(1963).
- [7] Ф. В. Зайковский и др., *ЖАХ*, **16**, 29(1961).
- [8] T. Moeller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2649(1955).
- [9] Е. В. Фортова и др., *ЖАХ*, **18**, 1464(1963).
- [10] C. V. Banks et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1776(1958).
- [11] B. J. Vorpong et al., *Anal. Chem.*, **34**, 871(1962).
- [12] Л. С. Сердюк и др., *ЖАХ*, **14**, 88(1959).
- [13] А. Ф. Кутейников и др., *ЖАХ*, **14**, 686(1959).
- [14] В. Ф. Гилицрана и др., *Практическое Руководство по Неорганическому Анализу*, p. 549 (1962).
- [15] T. Ishimori et al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 636(1960).
- [16] V. Chandrashekar et al., *Indian J. Chem., Sect. A*, **16A** 12, 1073(1978).
- [17] M. P. Belopolskii, *Deposited Doc., VINTI*, 1975 (Pub. 1976), 2971-73, 49-56; **C. A.** 89:99204.

(编辑部收到日期: 1980年1月22日)