

# 化学光谱法测定 二氧化铈中八个杂质元素

朱道宏 張桂芹

本文介绍了测定二氧化铈中八个杂质元素(铁、锰、镁、镍、铬、铜、钠和钾)的化学光谱法。样品经溶解、还原后采用硝酸型阴离子交换树脂除去溶液中 99.9% 以上的铈,以交流电弧溶液干渣法光谱测定流出液中的杂质元素。测定范围:铁、镁  $5 \times 10^{-5}\%$ — $1.2 \times 10^{-3}\%$ ;镍、钴  $2.5 \times 10^{-5}\%$ — $6 \times 10^{-4}\%$ ;锰、铜  $2.5 \times 10^{-6}\%$ — $6 \times 10^{-5}\%$ ;钠、钾  $1 \times 10^{-4}\%$ — $2.4 \times 10^{-3}\%$ 。杂质元素的回收率为 82—110%,方法的精密度小于 20%。

有关化学光谱法测定二氧化铈中杂质元素的资料报道甚少,迄今仅见到 1962 年惠特(J. A. Wheat)的工作<sup>[1]</sup>。他用硝酸型阴离子交换树脂分离铈和七个杂质元素,并以直流电弧溶液干渣法进行杂质元素的光谱测定。惠特认为当用不含金属离子的还原剂还原铈至 Np(IV)时,企图经过一次离子交换树脂柱除去溶液中 98% 以上的铈是不可能的。他选用了氨基磺酸-胍为还原剂,在室温下将铈还原成 Np(IV)。然后连续两次通过阴离子交换树脂柱,可分离掉溶液中 99.96% 的铈。

我们认为惠特提出的分离步骤过于繁琐,且不利于常见元素的分析。在本实验条件下未能重复其实验结果,通过两次离子交换树脂柱仅能除去溶液中约 75% 的铈。

还原铈至 Np(IV)所采用的还原剂有硫酸亚铁-胍<sup>[2,3]</sup>、氨基磺酸亚铁-胍<sup>[4]</sup>、氯化亚锡-氯化亚铁<sup>[5]</sup>、盐酸羟胺-碘化铵<sup>[2,3]</sup>、抗坏血酸-对苯二酚<sup>[6]</sup>、氨基磺酸-胍<sup>[1]</sup>和过氧化氢<sup>[7]</sup>等。本工作选用 5%  $H_2O_2$  为还原剂,在 60°C 水浴中,将铈还原成 Np(IV)。经过一次离子交换树脂柱,能除去溶液中 99.9% 以上的铈。这样大大简化了分离铈的操作步骤。分离后的杂质元素以交流电弧溶液干渣法进行光谱测定。

## 实 验 部 分

### 1. 化学分离

(1) 试剂与仪器 硝酸铈溶液:称取 1—5 毫克二氧化铈于聚四氟乙烯烧杯中,加 0.25 毫升 15M  $HNO_3$ -0.1M HF 溶液,在沸水浴中加热溶解,溶液转入 2 毫升容量瓶中,以 7.5M  $HNO_3$  稀释至刻度。八个杂质元素的混合溶液:铁、镁各为 120 微克/毫升,镍、铬各为 60 微克/毫升,锰、铜各为 6 微克/毫升,钠、钾各为 240 微克/毫升,此是 A 液。用重蒸水将 A 液稀释 10 倍得 B 液。本实验所用的试剂均为分析纯或光谱纯;使用经石英蒸馏器重蒸的离子交换水和硝酸。硝酸型阴离子交换树脂柱:201×8 强碱性阴离子交换树脂(120—150 目)。树脂转型处理:水浸泡一天后,用 4M HCl 流洗,直至流出液中不含铁(以 KSCN 定性检验)。再用 4M  $HNO_3$  流洗直至流出液中无  $Cl^-$ (以  $AgNO_3$  定性检验)。装 120 毫克已转型树脂于

直径为 3 毫米的石英离子交换柱中,柱高 3 厘米。Q-01 千万分之一天平\*;  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三用闪烁探头-FH408 自动定标器(北京综合仪器厂)。

(2) 条件试验

①还原剂的选择: 我们仅比较了不含金属离子的且在硝酸体系中能将镎还原成 Np(IV)的还原剂——氨基磺酸-肼和过氧化氢对镎的还原效果。

用过氧化氢还原: 取含 50 微克镎的一份硝酸镎溶液于聚四氟乙烯烧杯中, 在电炉上缓慢蒸发至干。用 0.1 毫升 15M HNO<sub>3</sub> 溶解干渣, 加 0.1 毫升 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 搅匀, 水浴(60°C)加热 10 分钟后, 再加 0.1 毫升 15M HNO<sub>3</sub> 和 0.1 毫升 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 复于水浴(60°C)加热 10 分钟, 冷至室温。滴加此溶液于已用 4 毫升 7.5M HNO<sub>3</sub>-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 平衡过的硝酸型阴离子交换树脂柱上, 用 7.5M HNO<sub>3</sub>-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 流洗杂质元素, 流速为 1.5—2 毫升/分·厘米<sup>2</sup>。每 10 滴流出液收集在测量盘上, 于红外灯下烘干后,  $\alpha$  计数测量。

用氨基磺酸-肼还原: 取含 50 微克镎的一份硝酸镎溶液于聚四氟乙烯烧杯中, 以下按文献[1]操作步骤进行。结果见表 1。

表 1 不同还原剂对流出液中镎含量的影响

流 洗 体 积, 滴	流 出 液 中 <sup>237</sup> Np 的 含 量, 计 数 / 分	
	氨 基 磺 酸 - 肼	过 氧 化 氢
1—10	6	0
11—20	381	1
21—30	681	2
31—40	671	1
41—50	727	2
51—60	324	2
61—70	134	4
71—80	38	1
81—90	15	2
91—100	5	1

由表 1 可知, 本工作选用过氧化氢为还原镎至 Np(IV)的还原剂是合适的。

②杂质元素的流洗曲线: 操作步骤与上述过氧化氢还原-阴离子交换方法相同, 所不同的是取 119 微克镎, 在用 7.5M HNO<sub>3</sub>-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 流洗时, 每六滴流出液收集在一对电极上, 烘干后进行光谱测定, 结果见图 1, 2。由图可见诸杂质元素流洗曲线的高峰均在 20—30 滴之间, 80 滴(约 2 毫升)后基本流洗完毕。

③ Np(IV)的吸附与解吸: 由图 3 可见, 用过氧化氢还原后的 Np(IV)在 7.5M HNO<sub>3</sub> 体系中牢固地吸附在硝酸型阴离子交换树脂上, 经过一次离子交换柱能除去溶液中 99.9% 以上的镎[按  $(1 - \frac{A_1}{A_0}) \times 100\%$  计算], 当用 10 毫升 0.35M HNO<sub>3</sub> 解吸 Np(IV) 时能回收 95% 的

\* 也可采用十万分之一天平。

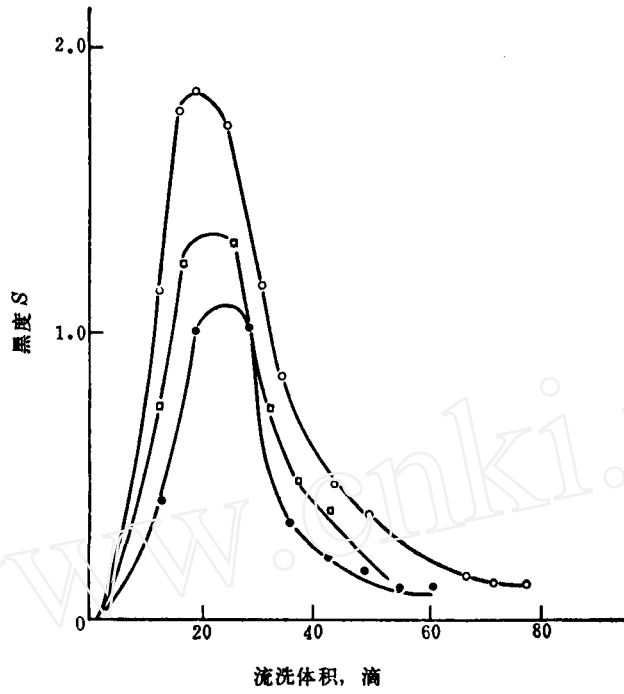


图1 铬、铜、钠的流洗曲线  
 Np 119 微克; Cr, Cu 6 微克; Na 24 微克。  
 ○—Cr; □—Cu; ●—Na。

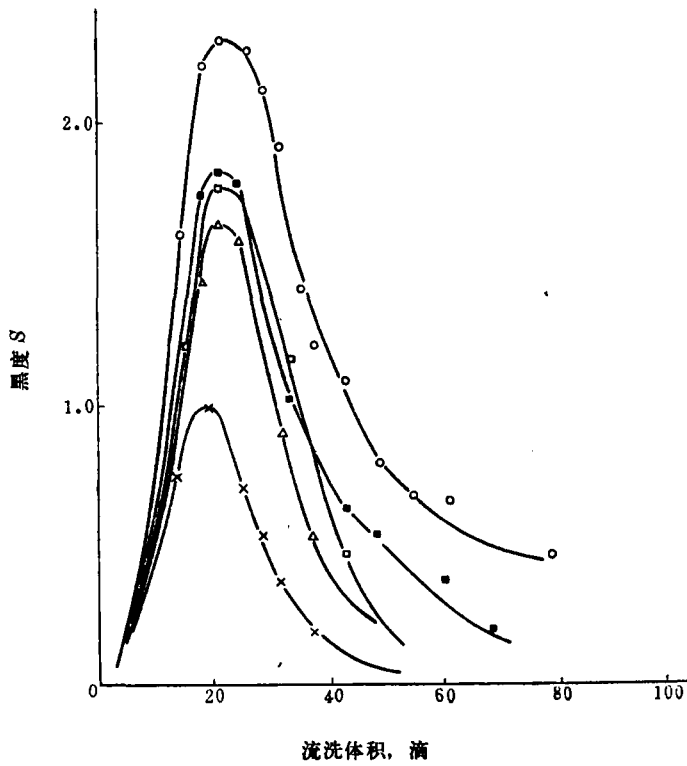


图2 镍、锰、镁、铁、钾的流洗曲线  
 Np 119 微克; Ni, Mn 6 微克; Mg, Fe 12 微克; K 24 微克。  
 ○—Ni; ■—Mn; □—Mg; △—Fe; ×—K。

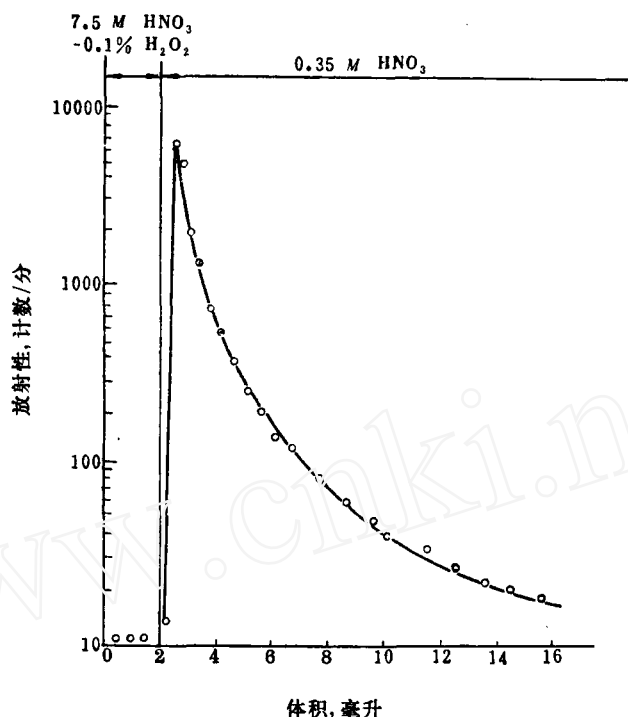


图3 Np(IV)的吸附与解吸

Np 104 微克; Fe, Mg 2.4 微克; Ni, Cr 1.2 微克; Mn, Cu 0.12 微克; Na, K 4.8 微克。

镎[按  $\frac{A_2}{A_0} \times 100\%$  计算, 式中  $A_0$  为上柱样品中镎的放射性,  $A_1, A_2$  分别为流出液中及 10 毫升解吸液中镎的放射性]。

④柱子的再生: 在用 10 毫升 0.35M HNO<sub>3</sub> 解吸柱上的 Np(IV) 后, 用 4 毫升 7.5M HNO<sub>3</sub>-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 平衡柱子, 此柱子即能再次使用。表 2, 3 结果表明, 当用 7.5M HNO<sub>3</sub>-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 流洗杂质元素时, 留在再生柱上的约 5% Np(IV) 不流失, 且对杂质元素的光谱测定结果无影响。

表 2 再生柱\* 的流出液中 <sup>237</sup>Np 的含量

7.5M HNO <sub>3</sub> -0.1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 毫升	<sup>237</sup> Np 的量, 计数/分
0—0.5	10
0.5—1.0	9
1.0—1.5	3
1.5—2.0	7
2.0—2.5	4
2.5—3.0	5

\* 本实验采用分离过 1 毫克镎后再生的交换柱, 表 3 同。

表3 再生柱和新装柱测定杂质元素结果比较\*

杂质	$S$ 或 $\Delta S$ 交换柱	再生柱	新装柱
Mn		0.89	0.87
Fe		0.92	0.89
Mg		1.38	1.39
Cr		0.89	0.88
Ni		1.22	1.14
Cu		1.68	1.39
Na		0.61	0.62
K		0.60	0.65

\*表3的样品溶液为0.2毫升混合杂质B液和104微克铀。

## 2. 光谱测定

(1) 工作条件 摄谱仪: ИСП-28 中型石英棱镜摄谱仪与 ИСП-51 型玻璃棱镜摄谱仪联合使用, 狭缝分别为 15 微米和 10 微米; 狭缝照明: 三透镜照明系统; 光源: ABR-3 型交流电弧发生器, 220 伏、7 安培; 电极: 国产光谱纯石墨电极, 直径 6 毫米, 长 20 毫米, 平顶, 预先滴上一滴含 2% 聚苯乙烯的苯溶液; 极距: 2 毫米; 曝光时间: 30 秒; 相板: 波段 2400—3050 埃用  $M_{\text{HPO}}-22$ , 波段 3050—3400 埃用  $T_{\text{H}}I-\Gamma_{\text{OCT}}1.4$ , 波段 5000—8000 埃用红外 760; 显影: D-19 显影液, 20°C, 3 分钟; 测定: CARL ZEISS I 型测微光度计; 三阶梯减光板, 钠用透过

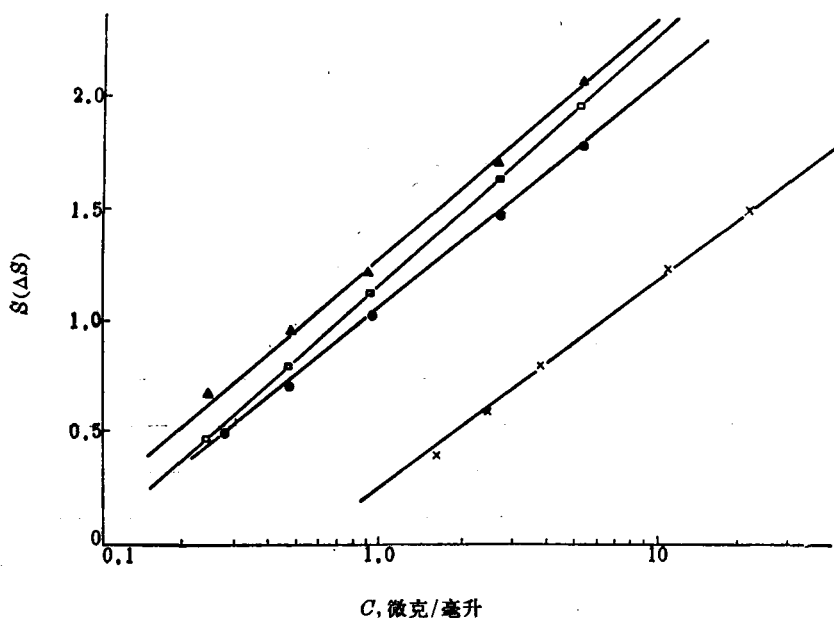


图4 镍、铜、铬、钾的工作曲线

▲ — Ni 3002.49 埃; □ — Cu 3273.73 埃 ( $\Delta S - \log C$ );  
● — Cr 2843.25 埃; × — K 7664.91 埃 ( $\Delta S - \log C$ ).

率100%阶,钾用透过率10%阶;铟(1毫克/毫升)为缓冲剂(除标准溶液外都外加缓冲剂)。

(2) 标准溶液 取一定量的八个杂质元素的混合溶液(A液)用重蒸水稀释到不同的浓度。各杂质元素含量分别为:镁,铁 $5 \times 10^{-5}\%$ — $1.2 \times 10^{-3}\%$ ;镍,铬 $2.5 \times 10^{-5}\%$ — $6 \times 10^{-4}\%$ ;锰,铜 $2.5 \times 10^{-6}\%$ — $6 \times 10^{-5}\%$ ;钠,钾 $1 \times 10^{-4}\%$ — $2.4 \times 10^{-3}\%$ 。

(3) 分析线与工作曲线 本工作选用的分析线列于表4。以 $S$ (黑度)或 $\Delta S - \log C$ (浓度)作图绘制工作曲线,见图4,5。

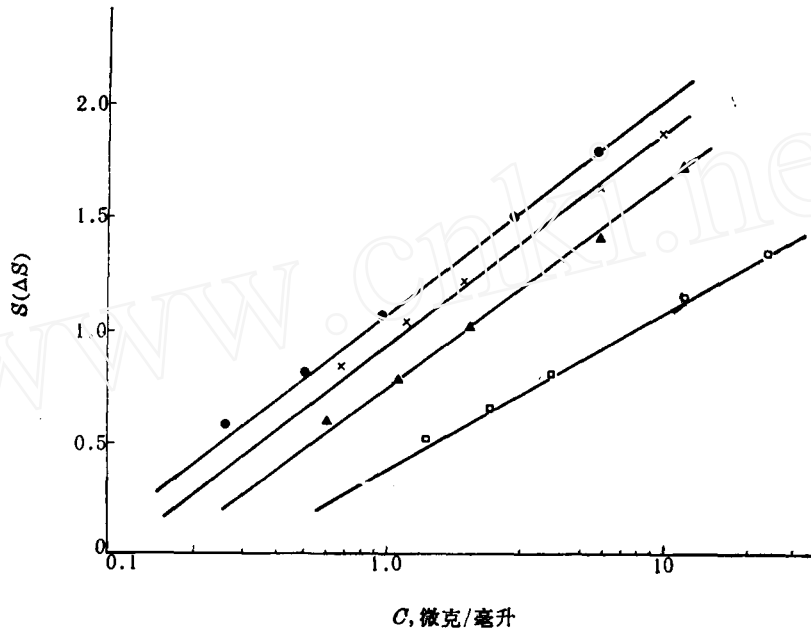


图5 锰、镁、铁、钠的工作曲线

●—Mn 2593.75 埃; ×—Mg 2779.83 埃;  
▲—Fe 2598.37 埃; □—Na 5889.95 埃( $\Delta S - \log C$ )。

表4 杂质元素的分析线

杂质元素	分析线, 埃	绘制工作曲线的座标
Mn	2593.72	$S - \log C$
Fe	2598.37	
Mg	2779.83	
Cr	2843.25	
Ni	3002.49	
Cu	3273.73	$\Delta S - \log C$
Na	5889.95	
K	7664.91	

### 3. 人工合成样品分析

取含有 119 微克镭的一份硝酸镭溶液, 0.1 毫升或 0.33 毫升八个杂质元素混合溶液 (B

液)于聚四氟乙烯烧杯中,搅匀,按前述的步骤进行过氧化氢还原,阴离子交换分离。收集2毫升流出液于石英烧杯中,在电炉上缓慢蒸发浓缩至1毫升。以前述的光谱工作条件进行摄谱。用同样的步骤制备空白(只是不加杂质元素)。结果见表5。

表5 人工合成样品分析结果

杂质元素 类别	Mn		Fe		Mg		Cr		Ni		Cu		Na		K	
	加入量,微克	0.06	0.20	1.2	3.9	1.2	3.9	0.6	2.0	0.6	2.0	0.06	0.20	2.4	7.8	2.4
测得量,微克	0.05	0.17	1.2	3.3	1.1	3.5	0.6	1.7	0.49	1.9	0.059	0.20	2.5	8.6	2.2	8.2
回收率*, %	83	85	100	85	92	90	100	85	82	95	98	100	104	110	92	105
精密度**, ±%	6.7	11	13	6	18	10	14	11	6.2	5	15	13	12	12	16	17

\*回收率 =  $\frac{\text{测得量}}{\text{加入量}} \times 100\%$ 。

\*\*精密度 =  $\frac{\sigma t}{\bar{X}\sqrt{n}} \times 100\%$ , 其中  $\sigma$  为均方偏差,  $n$  为测定次数(本实验  $n=6$ ),  $\bar{X}$  为测定平均值,  $t$  为置信度 95% 时的 Student  $t$  值。

## 结 论

1. 用硝酸型阴离子交换树脂柱分离除去溶液中的镱,以交流电弧溶液干渣法光谱测定了二氧化镱中的八个杂质元素(铁、锰、镁、铬、镍、铜、钠和钾)。杂质元素的回收率为 82—110%,方法的精密度小于 20%。

2. 本工作采用不含有金属离子的过氧化氢为还原镱至 Np(IV) 的还原剂。还原完全、操作简便,通过一次离子交换柱即可除去溶液中 99.9% 以上的镱。

## 参 考 文 献

- [1] J.A. Wheat, *Appl. Spectrosc.*, 16, 108 (1962).
- [2] W.V. Conner et al., RFP-1416 (1969).
- [3] W.V. Conner et al., RFP-1415 (1969).
- [4] J.L. Ryan, HW-59193 (1959).
- [5] J. Bubernak et al., *Anal. Chim. Acta*, 48, 233 (1969).
- [6] 中村永子,日本原子力学会志, 3, No. 7, 6 (1961).
- [7] G.A. Burney et al., *Progr. Nucl. Energy, Ser. II, Analytical Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, New York, 1966, pp. 181—211.