

金属钪中微量杂质元素的 化学光谱测定

姜延林 姬俊英 杜安道 刘正春* 王选仁* 曹慧英*

编者按 本文所介绍的方法原已建立多年了,但是过去受修正主义科研路线的影响,科研与生产相脱离,科技人员不了解生产实际的情况以及生产上急需解决的问题,致使这个方法长期没有在生产上得到应用。

在无产阶级文化大革命的推动下,在开门办科研的过程中,从事这个方法研究的科技人员,走出研究所,深入工厂调查研究,看到了生产上的急需,受到了教育,他们急工人所急,和工人相结合,学习工人的革命精神,鼓足干劲,努力克服困难,在有关工厂的工人、干部、科技人员的大力支持配合下,短期内就在现场进一步完善了这个方法,并直接应用于生产,得到了工人的好评。

这个方法的进一步完善和推广应用,是对那些反对开门办科研的奇谈怪论的有力批判。实践证明,方法再好,不与生产结合,等于无用。只有坚持科研为无产阶级政治服务,为工农兵服务,与生产劳动相结合的正确方向,才能使科研多快好省地为社会主义事业服务。

本文叙述了用 TBP-聚偏氟乙烯粉作固定相,反相色谱法分离钪中下述杂质元素: Ag, Al, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Li, Mg, Mn, Mo, La, Ni, Pb, Sc, Si, Ti, V, P, Ca, 然后用溶液干渣法火花激发进行光谱联合测定。

取样量为 25—30 毫克,各杂质元素测定含量的下限分别为: $(1.2 \times 10^{-2}—8 \times 10^{-6})\%$, 方法的回收率在 75—125% 之间,方法的相对标准偏差在 $\pm 35\%$ 以内。

一、引言

在文献[1]中,已经拟定了钪中 26 个杂质元素的化学光谱测定程序,随后我们又将此

* 工厂工人及科技人员。

方法应用于金属钪中杂质元素的化学光谱测定,也可使钪同杂质元素很好地分离。由于采用聚偏氟乙烯粉的细短色层柱($\phi 4 \times 100$ 毫米),淋洗体积为 1 毫升,可不经浓缩直接进行溶液干渣法光谱激发。本方法已用于生产中,取得了良好的效果。

这项研究工作所以能在较短的时间内取得成果并推广运用于生产中,主要是在学习无产阶级专政理论群众运动的推动下,实行开门办科研的结果。在党组织的领导下,通过下厂调查,我们了解到这项工作是生产实践中急需解决的课题,一定要尽快完成。科研必须坚持与生产劳动相结合,我们在实验室中得到一定结果后,立即到工厂去进行考验,在工人师傅的热情帮助和共同努力下,仅用了一个多月时间对原方法进行了补充和验证,在实践中进一步完善,使研究工作成果很快在生产中得到了应用。工人师傅反映,“这个方法对钪的分离系数高,降低了背景,提高了工效,当班即可摄谱。方法简便、安全、实用。”

二、实 验 部 分

1. 仪 器 与 试 剂

(1) 摄谱仪 中型石英棱镜摄谱仪(狭缝 15 微米,单透镜照明系统)与大型玻璃棱镜摄谱仪(狭缝 15 微米,单透镜照明,中间光栏用 20% 光圈;或狭缝 12 微米,满光圈)联合使用。

(2) 光源 HFO-1 火花发生器。电感 1.5 毫亨,电容 24 微法,次级电压为 10.7 千伏。曝光时间 50 秒,直径 6 毫米平头石墨电极。

(3) 照相干板 2300—2900 埃(国产Ⅲ型或 UV-1); 2900—3500 埃(国产Ⅰ型); 5000—8000 埃(国产 750 或 I 750)。

(4) 菲-B 显影液^[1] 显影 3 分钟,温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

(5) 色层柱 内径 3.5—4.0 毫米石英柱,高 10 厘米,色层床高 6.5 ± 0.5 厘米,下部填塞聚四氟乙烯丝。

(6) 石英萃取管 6 支。

(7) 聚四氟乙烯烧杯 6 个(直径 20 毫米,高 30 毫米)。

(8) 石墨电极及封闭式石墨电炉。

(9) 热室特殊设备 有机玻璃手套箱一个,用于色层分离、溶样及烘烤电极;封闭式激发燃烧室,用于光谱激发。

(10) 试剂 各杂质元素——采用光谱纯之金属、氧化物(用硝酸溶解之)或其硝酸盐(分析纯)。TiO₂——光谱纯,用 HCl 溶解,配成 100 微克/毫升稀溶液保存。V(NH₄VO₃, 分析纯)。CeO₂——用硝酸溶解并加入少量 H₂O₂。单个杂质溶液皆贮于聚乙烯塑料瓶中。

菲尼酮,上海试剂三厂出品;聚偏氟乙烯粉,70—80 目(上海曙光化工厂);金属钪,光谱纯;内标缓冲剂混合溶液,In 10 毫克/毫升和 Y 40 微克/毫升;重蒸水,将去离子水加入甘露醇后在石英蒸馏器中重蒸一次备用;硝酸,将优级纯 HNO₃ 在石英蒸馏器中进行重蒸。

2. 光谱条件的选择

(1) 分析线对及分析范围 所用的分析线对及其分析范围列于表 1 中。

表1 分析线对及其分析范围

分析线对, 埃	分 析 范 围	
	杂质含量 C, 微克/毫升 ¹⁾	百分含量, % ²⁾
Ag I 3280.7/Y II 3195.6	0.2—0.01	8×10^{-4} — 4×10^{-5}
Al I 3082.2/Y II 3195.6	2—0.1	8×10^{-3} — 4×10^{-4}
B I 2496.8/Y II 2422.2	0.2—0.01	8×10^{-4} — 4×10^{-5}
Ba II 2335.5/Y II 2422.2	4—0.2	1.6×10^{-2} — 8×10^{-4}
Be I 2348.6/Y II 2422.2	0.04—0.002	1.6×10^{-4} — 8×10^{-6}
Ca II 3179.3/Y II 3195.6	10—0.25	4×10^{-2} — 1×10^{-3}
Cd I 2288.0/Y II 2422.2	2—0.05	8×10^{-3} — 2×10^{-4}
Ge II 3201.7/Y II 3195.6	60—1.5	2.4×10^{-1} — 6×10^{-3}
Co I 2424.9/Y II 2422.2	4—0.1	1.6×10^{-2} — 4×10^{-4}
Cr II 2677.2/Y II 2422.2	2—0.05	8×10^{-3} — 2×10^{-4}
Cu I 3274.0/Y II 3195.6	0.4—0.01	1.6×10^{-3} — 4×10^{-5}
Fe II 2599.6/Y II 2422.2	2—0.10	2×10^{-3} — 4×10^{-4}
K I 7664.9	2—0.10	8×10^{-3} — 4×10^{-4}
La II 3104.6/Y II 3195.6	60—3.0	2.4×10^{-1} — 1.2×10^{-2}
Li I 6707.8	0.1—0.0025	4×10^{-4} — 1×10^{-5}
Mg I 2779.8/Y II 2422.2	4—0.10	1.6×10^{-2} — 4×10^{-4}
Mn II 2593.7/Y II 2422.2	0.4—0.005	1.6×10^{-3} — 2×10^{-5}
Mo II 2816.2/Y II 2422.2	2—0.05	8×10^{-3} — 2×10^{-4}
Na I 5889.9	6.5—0.16	2.6×10^{-2} — 6.4×10^{-4}
Ni I 3303.5/Y II 3195.6	4—0.20	1.6×10^{-2} — 8×10^{-4}
P I 2553.2/Y II 2422.2	20—0.5	8×10^{-2} — 2×10^{-3}
Pb I 2833.1/Y II 2422.2	2—0.05	8×10^{-3} — 2×10^{-4}
Sc II 2552.4/Y II 2422.2	4—0.10	8×10^{-3} — 2×10^{-4}
Si I 2435.2/Y II 2422.2	4—0.10	1.6×10^{-2} — 4×10^{-4}
Ti II 3088.0/Y II 3195.6	3—0.075	1.2×10^{-2} — 3×10^{-4}
V I 3185.4/Y II 3195.6	4—0.10	1.6×10^{-2} — 4×10^{-4}

1) 为标准溶液的分析范围; 2) 以取样量为 25 毫克计算。

(2) 火花光源与电弧光源性能比较 本工作采用火花光源。一般说来电弧光源之灵敏度较火花光源为高, 而对 Ca, Ge, Cr, Mn, Mo, Ti 等元素, 采用火花光源激发较电弧光源灵敏。此外, 某些元素用火花做光源时标准曲线的斜率高(如 Cd, Si 等), 直线性好, 又因电弧光源激发时炽热的电极头的热辐射产生的背景较深, 常常需要扣除背景, 而用火花光源时, 背景较小, 可以用 ΔW 座标, 测光计算较方便。故选用火花光源。

(3) 燃烧曲线 研究了火花激发条件下各元素的燃烧行为(见图 1)。大部分元素均在 45 秒前燃烧尽, 少部分元素有拖尾现象, 故曝光时间选用 50 秒。

(4) 钇对杂质元素测定的影响 文献[2]研究了钇对杂质元素光谱测定的影响, 指出以火花做光源时, 50 微克钇/毫升对各杂质元素测定影响不大, 用能谱和分光光度法测定淋洗液中钇含量, 一般均检测不出或小于 1 微克, 故未予考虑。

3. 化学分离条件的选择

(1) 色层柱的准备和操作

① 装柱。取 0.4 毫升 TBP 于小烧杯中, 加入 0.2 毫升乙醚稀释后, 将预先称取的 400

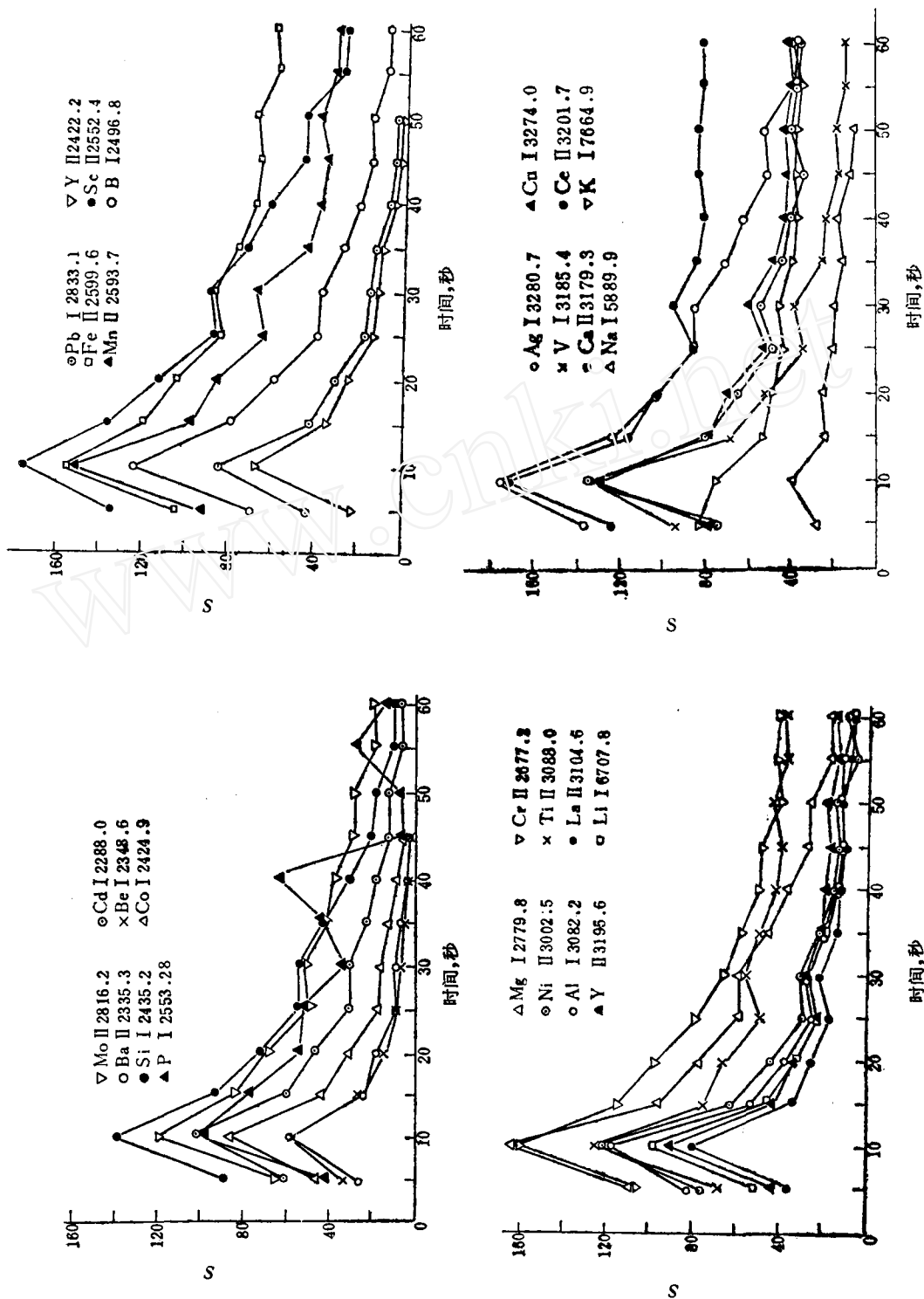


图 1 各杂质元素的燃烧曲线 (用表 2 中 N_1 样品制作)

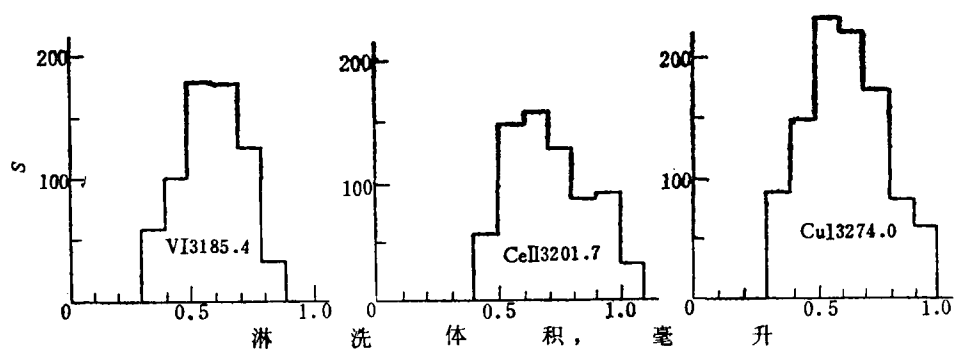
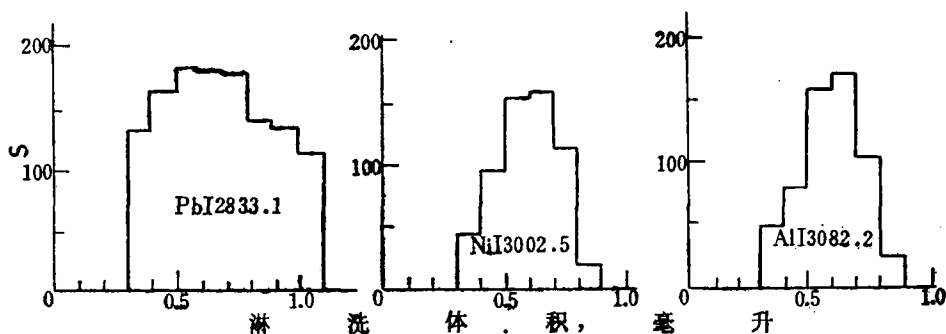
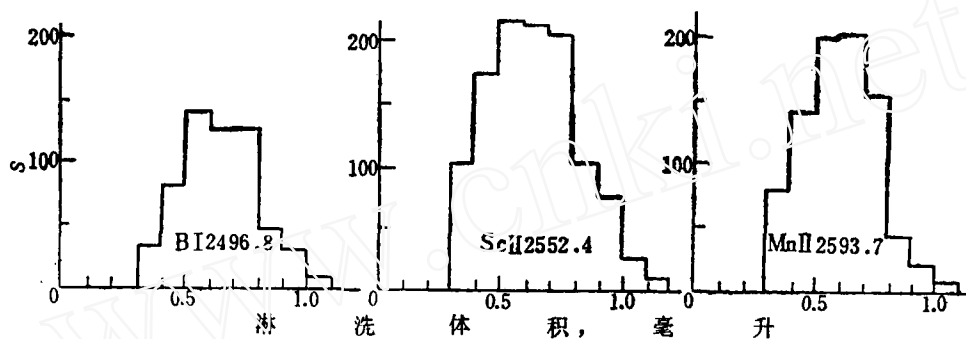
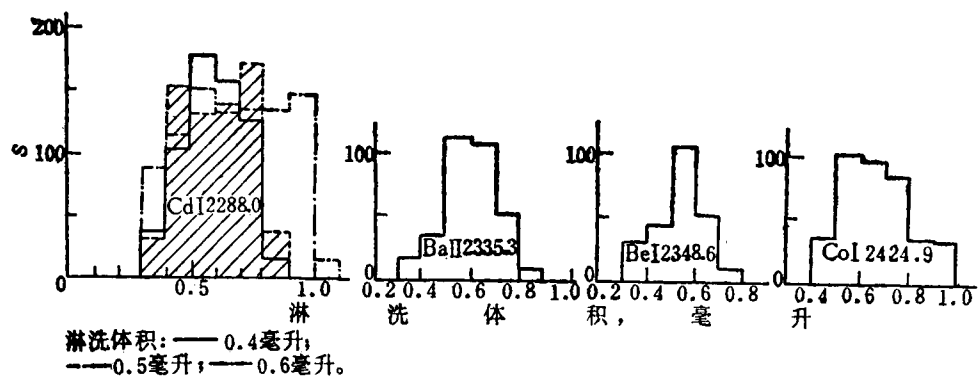


图 2 各杂质元素的淋洗曲线

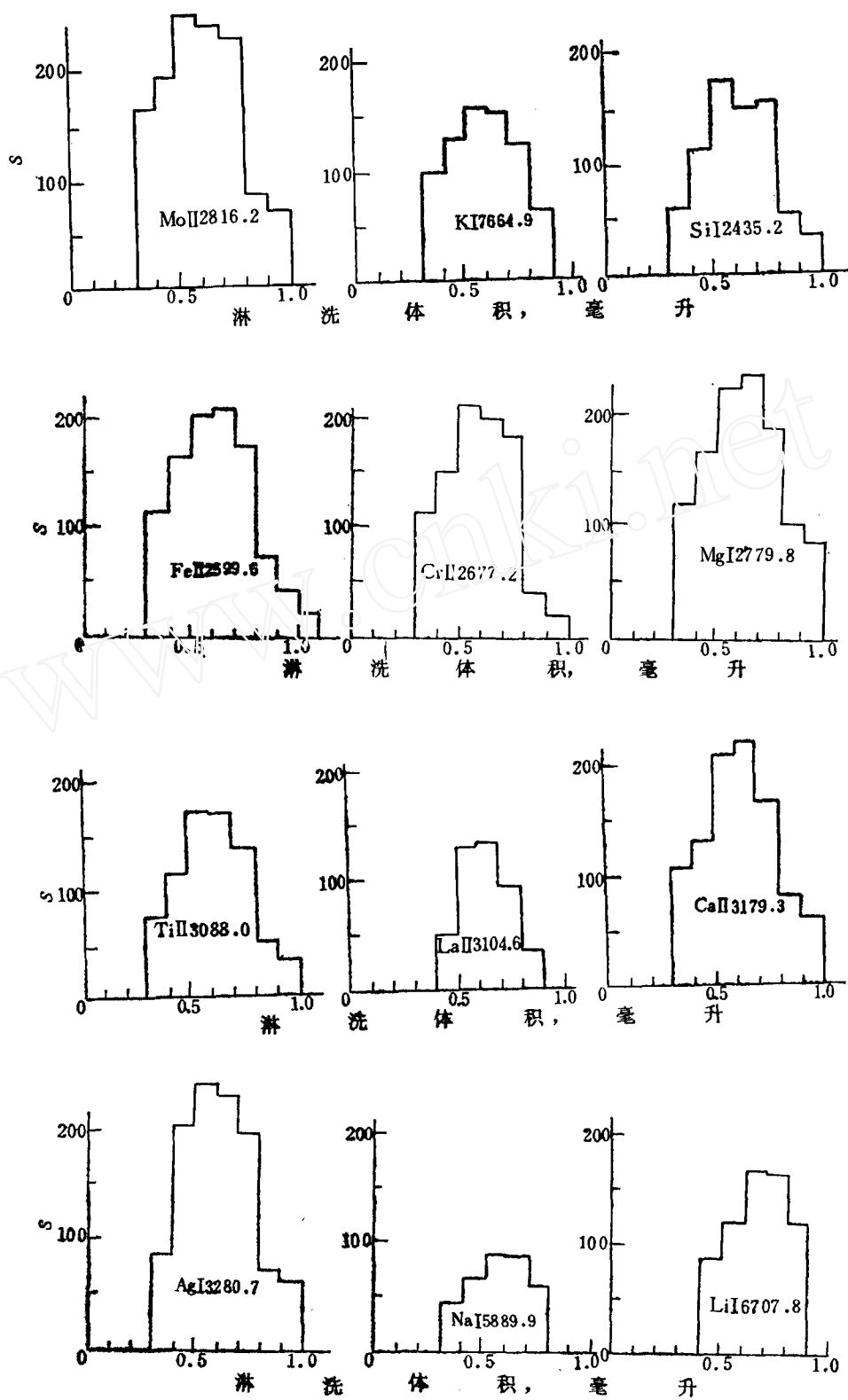


图 2(续) 各杂质元素的淋洗曲线

毫克聚偏氟乙烯粉倒入并搅匀, 在红外灯下令乙醚全部挥发尽, 制得均匀的色层粉, 用湿法装柱, 并将此柱置离心管中, 离心后使色层粉压紧, 柱高 6.5 ± 0.5 厘米, 流速调整到 0.14 毫升/分。

② 柱子寿命。根据钚带扩展情况, 或以 CCl_4 萃取 TBP 后用红外光谱法测定 TBP 的流失量, 来确定柱子是否需要重装, 按照实际情况一般可用 20 次以上。

③ 柱子平衡酸度试验。当以 6.5 N HNO_3 平衡柱子时, 色层床初始高度为 7.0 厘米, H^+ 开始穿透时的体积为 0.50 毫升, 一般用 1.0—1.1 毫升酸淋洗能达到平衡。本文采用 1.2 毫升 6.5 N HNO_3 来平衡柱子。

(2) 样品的溶解 金属钚的正电性高^[3], 它可溶于许多无机酸中, 但是在硝酸介质中, 由于钝化作用, 在任何浓度下均不起作用。用 0.2 毫升 6 N HCl 能很好地溶解金属钚, 溶解后基本上是三价钚的蓝色溶液。然后加入 0.2 毫升浓 HNO_3 及 2 滴 $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$, 溶液先转为棕色, 在电炉上缓缓加热赶走 H_2O_2 , 至溶液由棕色转成绿色的 Pu(IV) , 然后用 6.5 N HNO_3 调至 0.4 毫升后上柱。

(3) 样品上柱体积的确定

① 柱子的自由柱体积。在 TBP- HNO_3 体系中 Ag 的分配系数很小, 故可根据 Ag 谱线 Ag I 3280 用光谱法测定柱子的自由柱体积, 一般在 0.3 毫升以内, 所以弃去前 0.3 毫升溶液是妥当的(从图 2 也可以看出前 0.3 毫升溶液内不含有杂质元素)。

② 上柱体积的确定。分别将 1 毫升样品(杂质浓度相当于 N_1)浓缩成 0.4, 0.5, 0.6 毫升, 上柱液杂质元素的淋洗曲线, 每 0.1 毫升收集一份, 其淋洗曲线亦示于图 2 中, 以 Gd 为例(其余元素略去)可以看出, 样品上柱体积过大, 淋洗峰加宽, 不利于将杂质元素收集在 1 毫升以内。显然采用 0.3—0.4 毫升的样品体积是适宜的。

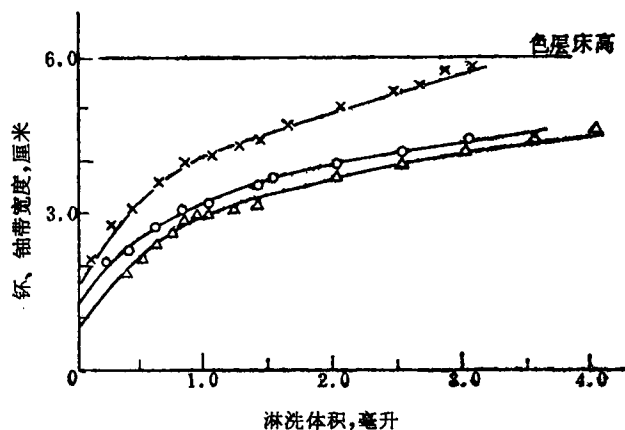


图 3 钚、铀带淋洗时的扩展情况

钚量, 38 毫克; 铀量, 30 毫克。x——聚三氟氯乙烯 (日本)(铀); ○——聚偏氟氯乙烯(铀); △——聚偏氟氯乙烯(钚)。

(4) 杂质元素之淋洗 各杂质元素的淋洗曲线示于图 2, 由图 2 可知用 0.7—0.8 毫升的 6.5 N HNO_3 可将杂质元素淋洗下来。

(5) 淋洗时钚和铀的行为 曾观察了淋洗时钚带扩展的情况, 绿色的钚带较黄色的铀带更为集中, 用国产的聚偏氟乙烯粉比日本的聚三氟氯乙烯粉钚带明晰整齐, 甚至用 4 毫升 6.5 N HNO_3 淋洗, 钚带也不会穿透, 结果示于图 3 中。此时对淋洗液中钚-241 及铀的含量进行了能谱及 α 测量, 结果示于图 4 中。由图 4 可知, 在前 2 毫升淋洗

液中仅含有微量的 ^{239}Pu , 而被洗下的 ^{241}Am 也在 1.5 微克以下, 因此淋洗时钚和少量铀均不会对测定元素引起干扰。

(6) 钚的洗脱 观察了用 0.1 N HNO_3 洗脱钚的行为, 2 毫升洗脱液即可将大部分钚洗脱下来, 完全洗脱则需 5 毫升(见图 5)。洗脱液中应再补加少许 HNO_3 以防止存放时钚

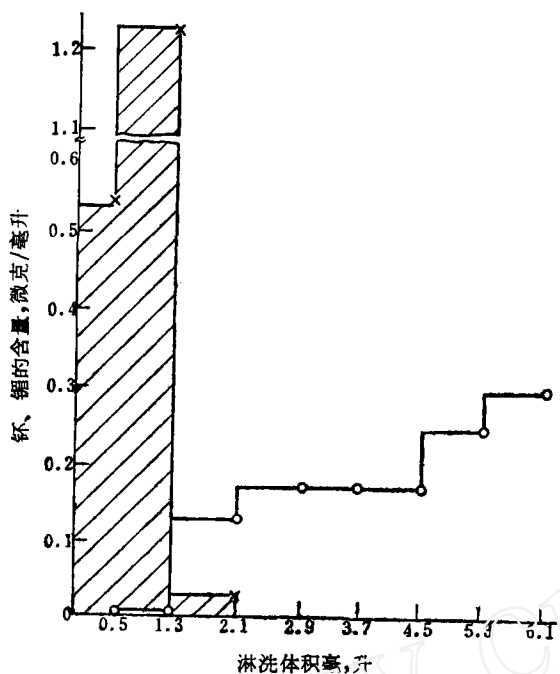
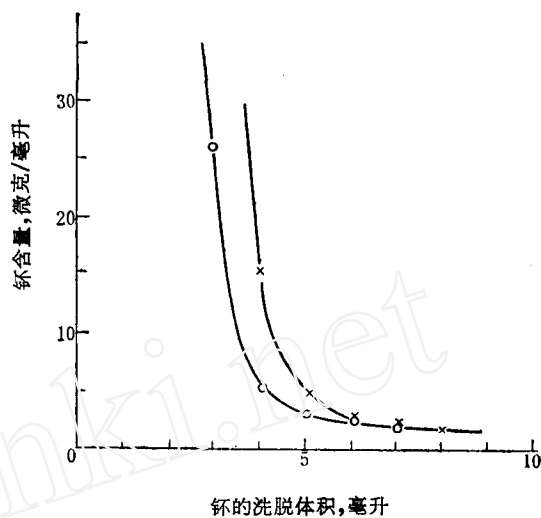


图 4 铈和钕的淋洗曲线

铈量为 25 毫克; ×—— ^{241}Am , ○—— ^{239}Pu 。



铈的洗脱体积,毫升

图 5 铈的洗脱曲线

色层柱内径为 4.0 毫米, 高为 7 厘米。

○——铈量为 20 毫克; ×——铈量为 30 毫克。

的进一步聚合和水解。

4. 分 析 手 续

(1) 标准溶液的配制 标准溶液按表 2 的含量配制, 工作曲线示于图 6 中。

表 2 标 准 溶 液*

杂质浓度, 微克/毫升	标样号	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
元 素						
B, Ag		0.2	0.06	0.02	0.01	0.005
Be		0.04	0.012	0.004	0.002	0.001
Co, Ba, Ni, Mg, V, Si		4	1.2	0.4	0.2	0.1
Mo, Al, Fe, K, Cr, Pb, Sc, Cd		2	0.6	0.2	0.1	0.05
Na		6.5	2.2	0.65	0.32	0.16
Li		0.1	0.03	0.01	0.005	0.0025
Ca		10	3	1	0.5	0.25
Cu, Mn		0.4	0.12	0.04	0.02	0.01
Ti		3.0	1.0	0.3	0.15	0.075
Ce, La		60	20	6	3	1.5
P		20	6	2	1	0.5

* 标准曲线的座标均采用 $\Delta W - \log C$ 。

此外, 每个标准系列中尚含有 In 1 毫克/毫升; Y 4 微克/毫升, 另单配一内标缓冲剂混合溶液 (In 10 毫克/毫升, Y 40 微克/毫升) 备分析样品时用, 皆贮于聚乙烯塑料瓶中。

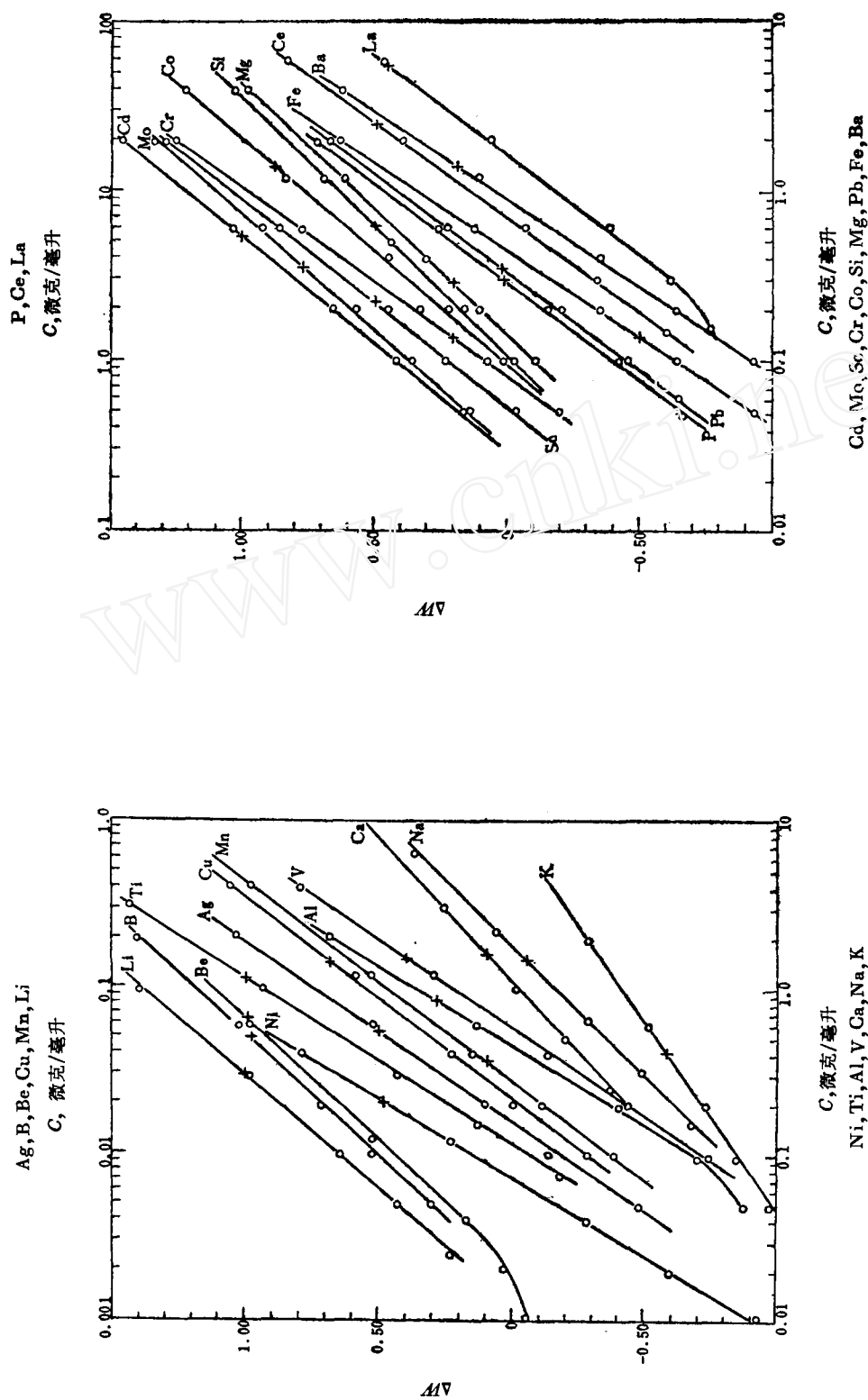


图 6 工作曲线
(图中各曲线为避免重合, 纵座标均作了平移, +号处表示 $\Delta W = 0$ 位置)

(2) 样品分析步骤 准确称取 25—30 毫克金属钪, 用 0.2 毫升 6 N HCl 溶解, 加入 2 滴 30% H₂O₂ 及 0.2 毫升浓 HNO₃, 加热驱尽 H₂O₂, 最后用 6.5 N HNO₃ 调整至 0.4 毫升上柱, 弃去前 0.3 毫升, 再用 0.7—0.8 毫升 6.5 N HNO₃ 淋洗(先用少许淋洗酸洗涤聚四氟乙烯烧杯), 共收集 0.8—0.9 毫升溶液于石英萃取管中, 并加入 0.1 毫升内标缓冲液, 然后用 1 毫升 CCl₄ 溶液萃取 1 分钟, 以除去流失的微量 TBP。

(3) 试样的滴烤 先于平头石墨电极上滴一滴 2% 的聚苯乙烯溶液, 待干后, 将 0.9—1.0 毫升的试样溶液及 1 毫升标准系列溶液依序分两次均匀地 分滴在 3 对平头石墨电极上, 缓慢加热将电极烘干, 并摄谱。

三 结 果 讨 论

现将本法测定金属钪中各杂质元素的精密度和回收率数据列于表 3 中, 个别元素如 Si、

表 3 实际样品的分析和“重加”回收*

测 定 元 素	加 入 值, 微克	扣除空白后的测得值, 微克	回 收 率, %	精 密 度, ± %
Ag	0.02	0.017	85	27
Al	0.20	0.19	95	26
B	0.02	0.016	80	25
Ba	0.40	0.41	102	17
Be	0.004	0.0038	95	15
Ca	1.0	沾污	92**	17
Cd	0.2	0.20	100	32
Ce	6.0	6.50	108	10
Co	0.4	0.31	77	16
Cr	0.2	0.24	120	19
Cu	0.04	0.043	108	24
Fe	0.20	0.20	100	30
K	0.20	0.22	110	24
La	6.0	6.3	88	7
Li	0.01	0.0089	89	14
Mg	0.40	0.34	85	14
Mn	0.04	0.05	125	30
Mo	0.20	0.15	75	27
Na	0.65	0.69	106	30
Ni	0.40	0.36	90	22
P	2.0	2.4	122	18
Pb	0.20	0.21	105	15
Sc	0.20	0.18	90**	11
Si	0.40	沾污	105**	23
Ti	0.30	0.35	117	12
V	0.18	0.21	116	12

* 表中数据为 7 个样品统计结果, 取样量为 25 毫克; ** 以钪为代基体时的测定结果, 以供参考。

Ca 被沾污(由于操作位置靠近运输小车通道), 如果烘烤电极时, 用塑料罩封闭起来, 这两个元素亦可能做好。

(下转 240 页)

在对高含氧量的样品用外监督法分析时, 重复性误差一般在 6—7% 范围内, 其中包括加速器运行中氘束的晃动等所引起误差。从表 1 的数据可以看出, 这个误差在内监督法中被消除了。

测得的六个高含氧量样品的含氧量平均值与按化学分子式计算的值相比较, 其相对偏差除硝酸钡、草酸胺外, 其余均小于 1%, 说明本方法对克服样品与标准之间中子自屏蔽效应是有效的。

改进照射装置或测量装置, 使样品在照射时或测量时转动, 使用内监督法将进一步提高分析精确度。

参 考 文 献

- [1] 加速器活化分析组, 原子能科学技术, 3, 233 (1976)。
- [2] P. Quittner, *Nucl. Instrum. Methods*, **76**, 115 (1969)。
- [3] Bryce L. Twity et al., *Anal. Chem.*, **39**, 527 (1967)。
- [4] 加速器活化分析组, 原子能科学技术, 3, 228 (1976)。

(上接 217 页)

参 考 文 献

- [1] 跃进选编, 无线电设备元件的结构设计与制造工艺, 上册, 北京科学教育出版社, 1961 年。
- [2] 叶以雄等, 高功率脉冲变压器工作总结, Z. K. Y. Y. I 4 P 0028[60], 内部资料。
- [3] G. F. Wilds, 无线电译丛, 12, 45 (1964)。

(上接 227 页)

采用聚偏氟乙烯-TBP 色层粉, 淋洗液中微量 TBP 可经 CCl_4 萃取除去, 空白值很小, 故本法也可测定磷。钪带比较集中, 洗脱体积小, 省却了加热浓缩等步骤, 且易于操作, 可以在一个班次或稍多一点时间内分析一批样品。

高玉文等领导同志对工作给予了热情帮助和支持。孟兰香、陆惠宝、高炳华三同志参加了有关磷的测定的部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] 姜延林等, 原子能科学技术, 3, 221 (1975)。
- [2] G. F. Metz, *Anal. Chem.*, **29**, 1748 (1957)。
- [3] J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1970。