

## 化学光谱法测定铈中某些稀土元素

楊 鉄 鋼

(中国科学院矿冶研究所)

铈是主要的核燃料,对其纯度要求很高。铈中个别稀土元素具有很大的中子俘获截面,严重妨碍了中子的合理利用,因此必须建立灵敏可靠的分析方法控制铈生产。经典化学分析方法不能满足要求,而其他方法因设备、通用性、方法灵敏度受到某些限制,也有一定缺点。目前唯有光谱法最好。铈的光谱很复杂,不能直接测定其中的微量稀土,宜事先富集,消除铈的干扰。十余年来发表了很多方法<sup>[1-10]</sup>,属于化学分离的不外乎沉淀法、萃取法、离子交换法等,它们各有其优点。本文用沉淀分离光谱法测定铈中微量稀土,获得了较为满意的结果。

### 一、化 学 分 离

**1. 沉淀剂和载体** 用沉淀法富集微量元素,必须选择适宜的沉淀剂和载体,以保证被测元素所形成的难溶化合物具有最小的溶解度,并在生成沉淀时和载体形成混晶,使能定量共沉淀。氟化铵是有效的沉淀剂,因为稀土氟化物的溶解度很小,氟易与铈生成易溶络合物,曾用以分离铍、锆、钽、铈、不锈钢中的微量稀土<sup>[4,11]</sup>。钇、镧、铈和被测元素具有相近的离子半径<sup>[12]</sup>,都可作为载体。若不用其他方法将载体进一步分离,而直接在载体中测定,宜用镧或钇,一般多用钇;优点是,钇比镧的光谱更简单,好几根钇的灵敏线可以利用;镧在 4370—4470 Å 光谱内有强烈  $\text{LaO}$  分子带发射<sup>[13]</sup>,除非使用特殊装置,不能利用这些钇的灵敏线。由于试验时没有纯钇,故选用镧为载体。

**2. 氟化物收率** 文献上没有直接在大量铈中以镧为载体用氟化铵来分离微量稀土的数据。可惜本试验又没有示踪原子检查。氟化物经一次分离,其中不免有少量铈,并吸附有其他杂质以及氟化钙镁等。这些元素对光谱测定都有不良影响。为了消除干扰,需用氨水进一步纯化,并加水杨酸络合残余铈;但是,过多的水杨酸对沉淀稀土氢氧化物不利<sup>[9]</sup>,如含量在 1% 以下,则稀土的氢氧化物沉淀的收率在 93% 以上,影响甚微。既然不能直接测定氟化物收率,只好用下面间接方法:于 100 毫升 2.5M HF 中(含  $\text{U}_3\text{O}_8$  20 克),加一定量稀土元素和 10 毫克  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。按试样处理手续,先用氟化铵沉淀,继用氢氧化铵沉淀,沉淀溶于少量盐酸中,蒸至刚干,加 1 毫升 10% 盐酸(内加 30 微克  $\text{Y}_2\text{O}_3$  内标),滴于电极上,干后摄谱,以表 3 线对分析。共分离三次,每次摄谱 6 条,结果如表 1。

表 1 稀土氟化物收率\*

序 号	Eu			Er			Sm			Gd			Dy		
	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %
1	12.5	12.6	101	25	26.3	105	100	88	88	50	45	90	25	25.8	103
2	12.5	11.8	94	25	24	96	100	91	91	50	46	92	25	25.7	103
3	12.5	11.9	95	25	24.1	96	100	92	92	50	46	92	25	25.4	102
平 均			96			99			90			91			102

\* 沉淀放置过夜。

由表 1 不难预料, 希土氟化物收率在 90% 以上。中島篤之助等<sup>[9]</sup> 分析铈中希土, 所得合成试验收率为 50—85%; 而经过氨水分离, 希土有 93% 以上可以沉淀, 偏低原因只可能是抽取时和氟化物沉淀时有损失; 他用氢氟酸作沉淀剂, 很可能使希土沉淀不完全。勒訥 (Lerner)、盘托 (Pinto)<sup>[4]</sup> 用钍为载体分离铈中希土时, 锆示踪证明, 不加  $\text{NH}_4\text{F}$  收率为 92%, 加  $\text{NH}_4\text{F}$  收率为 99%; 他们认为, 形成的胶状  $\text{NH}_4\text{ThF}_6$  保证了微量希土的定量沉淀。本工作曾在用  $\text{NH}_4\text{F}$  所得的氟化铈沉淀中, 用蒸馏法分析其含氮量, 证明并没有生成和钍类似的化合物, 纯系氟化铈; 可能由于氟化铵引起的同离子效应, 大大降低了沉淀的溶解度, 使微量希土得以定量共沉淀, 因而比单独使用  $\text{HF}$  时取得了更好的结果。

**3. 沉淀放置时间** 希土氟化物沉淀放置时间一般至少在 2 小时以上, 含量很低时最好过夜。有时为缩短分析时间, 避免吸附过多杂质, 需要减少沉淀放置时间。表 2 列有不同时间的收率, 看来半小时已够。

表 2 氟化希土沉淀放置时间

沉淀放置时间	Eu			Er			Sm			Gd			Dy		
	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %	加入量, 微克	测得量, 微克	收率, %
搅拌 10 分钟	12.5	11.6	93	25	24.3	97	100	85	85	50	43.0	86	25	24.2	97
静置 20 分钟	12.5	12	96	25	24.1	96	100	85	85	50	43.0	86	25	25	100
2 小时	12.5	12.9	102	25	24.8	99	100	87	87	50	43.5	87	25	25.8	103
4 小时	12.5	12	96	25	24.5	98	100	87	87	50	44	88	25	25.3	101
过夜	12.5	12	96	25	24.5	98	100	87	87	50	44	88	25	25.3	101

**4. 试样处理**  $\text{UO}_3$  可直接溶于 2.5M  $\text{HF}$  中<sup>[10]</sup>。  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 金属铈先溶于 1:1  $\text{HNO}_3$  中, 蒸干, 用少量水溶解, 转入盛有 100 毫升 2.5M  $\text{HF}$  的塑料杯内。如铈量大时, 加入  $\text{NH}_4\text{F}$  可生成沉淀, 宜用少量 1:1  $\text{HNO}_3$  在铂皿中溶解试样, 蒸干灼烧成  $\text{UO}_3$  (温度小于 350°C), 再溶于 2.5M  $\text{HF}$  中。加入少量纸浆和 1—2 克  $\text{NH}_4\text{F}$ , 溶解后加 1 毫升  $\text{La}_2\text{O}_3$  (10 毫克/毫升), 剧烈搅拌 10 分钟, 放置半小时或过夜。用蓝带滤纸过滤, 1%  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液洗 4—5 次, 灰化, 于 800°C 灼烧 10 分钟, 溶于少量盐酸中, 用水稀释至 150 毫升左右。加 0.5—1 克水杨酸, 加热, 用稀氨水沉淀, 放置半小时, 用白带滤纸过滤, 以稀盐酸溶于小烧杯内, 洗净滤纸, 用电热板或红外灯烘至刚干, 加 1 毫升 10% 盐酸溶解, 混匀, 滴于预先经石蜡处理的平头电极上, 烘干至冒烟摄谱。

**5. 标准溶液的配制** 所有希土杂质, 均由光谱纯试剂配成 10% 盐酸溶液, 载体氧化铈溶液由国产光谱纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  配制。再把它按一定比例混合, 配成一高含量标准溶液, 然后用  $\text{La}_2\text{O}_3$  载体溶液逐次稀释, 所得系列标准溶液中, 每毫升含

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ : 200, 100, 50, 20, 10, 2, 1 微克;

$(\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Er})_2\text{O}_3$ : 100, 50, 25, 10, 5, 1, 0.5 微克;

$\text{La}_2\text{O}_3$ : 10 毫克;

$\text{Y}_2\text{O}_3$ : 30 微克;

10% 盐酸。

## 二、光谱测定

测定纯希土中个别希土杂质可用粘结法<sup>[11]</sup>、粉末法<sup>[14]</sup>、干渣法<sup>[15]</sup>。为减少标准溶液的消

耗,选用干渣法。

**1. 工作条件** 摄谱仪: KCA-1 型大型石英玻璃棱镜光谱仪,狭缝 18 微米。狭缝照明: 三透镜照明系统,中间光栏“5”;光源: ПС-39 型交流电弧发生器,220 伏,5 安;电极: 国产光谱纯碳棒,φ6 毫米,长 20 毫米,平顶,预先经石蜡处理,上下电极相同;极距: 4 毫米;曝光: 45",无预燃;波段: 玻璃系统 4140 Å,石英系统 3300 Å;相板: 英国长光域相板;显影: D-19 显影液,18—20℃,3 分;定影: F-5 定影液;测光: 苏联 МФ-2 型测微光度计;乳剂校正。用九阶减光板制作乳剂特性曲线。

**2. 分析线对和含量范围** 试验前期,为了补偿分离过程中的偶然损失,在载体氧化钍中加入钇为内标(30 微克/毫升)。后来发现,由于稀土能定量沉淀,钇虽在化学分离后加入,亦取得了同样的结果。可直接以钍为内标,分析线对、标准试样含量范围、单次摄谱均方误差、检验极限均列于表 3(试验时选用钇线一并列入),工作曲线如图 1(以强度比数值与含量对数值作图)。

表 3 分析线对、含量范围和误差

分析线, Å	内标线, (Y) Å	内标线, (La) Å	标准试样含量范围*, %	均方误差, %	检验极限, 微克
Gd 4327.10	4309.6	4252.49	0.1—1.0	± 7.6	5
Gd 3350.48	3327.88	3357.48**	0.05—1.0	—	1
Sm 4234.57	4309.6	4252.49	0.2—2.0	—	10
Sm 3903.41	3982.6	3911	0.1—2.0	± 8.5	5
Eu 3971.99	„	3998.66**	0.005—0.1	—	0.1
Eu 3907.11	„	3911	0.01—0.25	± 10.9	0.5
Er 3906.34	„	„	0.05—1.0	± 8.7	1
Er 4007.97	„	3998.66	0.01—1.0	—	0.5
Dy 4000.45	„	„	0.02—1.0	± 8.0	1

\* 以稀土杂质在  $\text{La}_2\text{O}_3$  中的百分含量表示。

\*\* 波长为作者所测。

从表 3 中检验极限可看出,分析线并非都是最灵敏线,因为钍的光谱较复杂,可供选用的灵敏线较少,特别是钷、钆受到了 LaO 带和钍线的干扰,若选钇为载体可能好些。

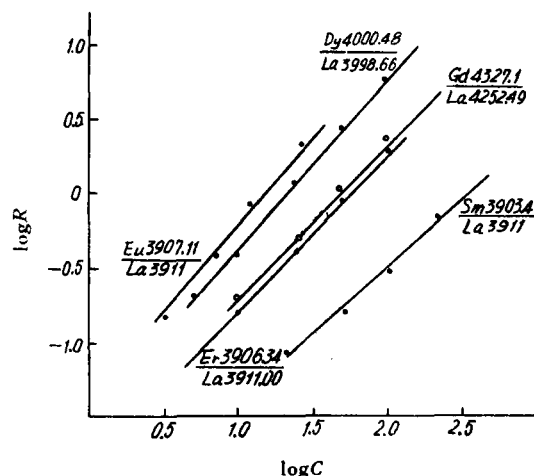


图 1 测定钍中稀土杂质的工作曲线 (C 的单位为微克)

**3. 合成试样分析** 取化学纯  $U_3O_8$  20 克, 先用化学方法处理除去其中希土杂质, 溶于 100 毫升 2.5M HF 中, 然后在該溶液中加入一定量希土元素, 按试样处理手續进行分析, 結果列于表 4.

表 4 合成试样分析

Eu(ppm)		Er(ppm)		Sm(ppm)		Gd(ppm)		Dy(ppm)	
加 入	測 得	加 入	測 得	加 入	測 得	加 入	測 得	加 入	測 得
1.25	1.14	2.50	2.50	10.00	10.70	5.00	4.72	2.50	2.42
0.88	0.83	1.75	1.72	7.00	6.82	3.50	3.13	1.75	1.64
0.63	0.63	1.25	1.29	5.00	4.66	2.50	2.07	1.25	1.19
0.50	0.59	1.00	1.18	4.00	3.60	2.00	1.68	1.00	0.99
0.25	0.24	0.50	0.50	2.00	1.76	1.00	0.85	0.50	0.46
0.13	0.11	0.25	0.27	1.00	0.94	0.50	0.45	0.25	0.26

### 三、結 語

建立了分析鈾中某些微量希土元素的化学光谱法, 分析灵敏度(以 20 克  $U_3O_8$  計算)  $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-7} \%$ , 单次摄譜均方誤差  $\pm 7.6 - \pm 10.9 \%$ , 方法准确度  $\pm 15 \%$ .

試驗証明, 氟化鉍是非常有效的沉淀剂, 能使微量希土在大量鈾中定量共沉淀. 沉淀分离方法的好处是較为簡便和准确, 但灵敏度不够高.

由于本方法沒有經過試料分析的檢驗, 有关灵敏度和某些操作細节可能存在問題, 尚待进一步試驗.

本文承陈琪先生、张津同志提供宝贵意見, 在此表示衷心的感谢.

### 参 考 文 献

- [1] H. Schort, W. Dutton, *Anal. Chem.*, **20**, 1073 (1948).
- [2] R. Hirt, N. Nachtrieb, *Ibid*, **20**, 1077 (1948).
- [3] Heriberto, A. Braier, *PUAE*, **28**, 55 (1958).
- [4] M. W. Lerner, L. J. Pinto, *Anal. Chem.*, **31**, 549 (1959).
- [5] Cyrus Feldman, James Y. Ellenberg, *Ibid*, **30**, 418 (1958).
- [6] А. Н. Зайдель и др., *Вестник ЛГУ*, **22**, 18 (1956).
- [7] Joel A. Carter, John A. Dean, *Appl. Spect.*, **14**, 50 (1960).
- [8] James K. Brody, John P. Faris, Robert F. Buchanan, *Anal. Chem.*, **30**, 1909 (1958).
- [9] 中島篤之助等, *日本金属学会志*, **22**, 564 (1958).
- [10] Silue Kallmann, Haus K. Oberthin, James O. Hibbito, *Anal. Chem.*, **32**, 1278 (1960).
- [11] D. F. Wood, M. Turner, *Analyst*, **84**, 725 (1959).
- [12] E. B. Sandell, *Colorimetric detn. of traces of metals*, Third Edition, p. 32.
- [13] L. H. Ahrens, R. A. Edge, *Spectrochimica Acta*, **13**, 304 (1959).
- [14] V. A. Fassel et al., *Ibid*, **5**, 201 (1952).
- [15] 沈联芳等, *化学学报*, **24**, 286 (1958).

(編輯部收稿日期 1963 年 1 月 2 日)