

硫酸锰中微量 Gd, Sm, Dy, Eu 的 离子交换分离 ICP-AES 测定

关景素 姬俊英 高炳华 刘英梅

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

关键词 Mn, 稀土元素, ICP-AES, 离子交换分离。

一、前言

在用锰浴法绝对测量放射性中子源 (Am-Be) 的强度中, 为了准确计算中子源的强度, 需要对硫酸锰中热中子吸收截面较大的 Gd, Sm, Dy 和 Eu 等稀土元素的含量进行测定, 以便对中子源强度加以修正。

本文根据稀土与 Mn 在 HCl 介质中阳离子交换树脂上分配系数的差别^[1], 采用 2 mol/l HCl 为淋洗剂的阳离子交换分离法, 事先将微量稀土与大量 Mn 分离后, 以 ICP-AES 法^[2]测定稀土元素的含量。工作中对化学分离条件进行了选择, 对 Mn 的干扰做了实验, 满足了任务要求 (单个稀土元素含量要求小于 1×10^{-6})。

二、实验部分

1. 仪器、试剂与工作条件

(1) 光谱仪 W-100 型 1 m 平面光栅摄谱仪光栅刻线为 1200 条/mm, 中心波长为 370.0 nm, 波长范围为 285.0~450.0/nm, 狭缝宽度为 20 μ m, 单透镜照明系统, 1:1 成像。

(2) 光源 等离子体光源。高频发生器, 进样系统等均与文献 [2] 相同, 工作条件为: 阳压 3000 V、阳流 650 mA, 栅流 120 mA, 取光高度为线圈以上 15 mm, 曝光时间 20 s (溶液喷出后平衡 20 s), 载气流量 0.75 l/min (载气压力为 0.21 MPa), 等离子体气流量 14 l/min, 雾室温度 185 $^{\circ}$ C。

(3) 感光板及暗室处理条件 采用国产紫外 I 型板, 显影液 D-19, 显影 3 min。

(4) 离子交换柱及离子交换树脂 离子交换柱内径为 1 cm, 长 10 cm, 上部有直径 3 cm, 长 5 cm 的贮液槽, 树脂床高 6 cm。离子交换树脂为强酸 1 号阳离子交换树脂, 氢型, 粒度 150~200 目。

(5) 试剂 稀土氧化物均为光谱纯, 溶于 HCl 中配制成 1 mg/ml 的 2 mol/l HCl 溶液。HCl 为优级纯, 水为去离子水。

2. 分析步骤

(1) 标准溶液及内标溶液的配制 标准溶液列于表 1, 内标溶液为 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Tm 的 2 mol/l HCl 溶液。

表 1 标准溶液 (浓度单位: $\mu\text{g}/\text{ml}$)
table 1 Standard solution (Unit: $\mu\text{g}/\text{ml}$)

编 号	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
Gd, Sm	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02
Dy, Eu	0.1	0.04	0.02	0.01	0.004
Tm (内标)	2	2	2	2	2
HCl/mol \cdot l ⁻¹	2	2	2	2	2

(2) 分离测定步骤 取 50 mg $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 ml 2 mol/l HCl 溶液, 加入 1ml 内标溶液, 转移至阳离子交换树脂柱, 以 30 ml 2 mol/l HCl 淋洗 Mn 后, 用 30 ml 6mol/l HCl 解吸稀土元素, 将此溶液蒸干, 再溶于 1 ml 2mol/l HCl 溶液中。然后, 按前述光谱测定条件与标准溶液一起同时摄谱, 按表 2 所列分析线对绘制 $\Delta\psi$ -log c 标准曲线, 求出稀土含量。这里的 $\Delta\psi$ 为分析线与内标线的黑度差换值函数的差值⁽³⁾。

表 2 各元素的分析线对及分析范围
Table 2 Line pair and analysis range of elements

分析线/nm	内标线/nm	分析范围	
		$\mu\text{g}/\text{ml}$ -	$\times 10^{-4}$ *
Gd 342.24	Tm 328.3	0.02~0.5	0.4~10
Sm 359.26	Tm 328.3	0.02~0.5	0.4~10
Dy 353.17	Tm 328.3	0.004~0.1	0.08~2
Eu 420.50	Tm 328.3	0.004~0.1	0.08~2

*以取样 50 mg 计算。

3. 条件实验

(1) 树脂床高度的选择 以 2 mol/l HCl 为淋洗剂, 采用内径为 1 cm 的离子交换柱, 对两种树脂床高度 (6 cm 及 10 cm) 下 Mn 与稀土元素的淋洗情况 (图 1) 进行了观察。由图可知, 树脂床高度为 6 cm 时, Mn 只需 25 ml 即可淋洗完全, 而 Tm, Gd, Sm, Dy, Eu 等稀土元素需 45 ml 才能淋洗下来, 树脂床高度为 10 cm 时, Mn 需 45 ml 才能淋洗完全, 而最先淋洗下来的 Tm 要在 100 ml 以后才出现。可见两种条件下, 稀土与 Mn 均可很好地分离, 不过前一条件所需酸的体积小, 速度快, 因此选用树脂床高为 6 cm。

(2) 稀土元素的解吸 取 10 倍于 N₁ 浓度的稀土溶液, 上柱后, 用 6 mol/l HCl 解吸柱上吸附的稀土元素, 绘制解吸曲线示于图 2, 由图 2 可知, 30 ml 6mol/l HCl 即可将稀土元素解吸完全。

(3) Mn 的干扰实验 Dy 353.17 nm 谱线附近长波方向有一条 Mn 线, 当 Mn 量达到 1

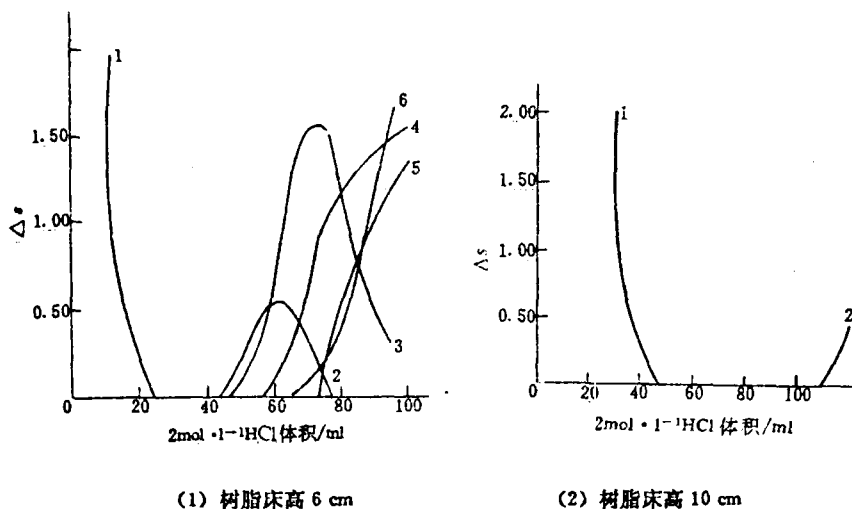


图 1 Mn 和稀土元素的淋洗情况

Fig. 1 Elution behaviour of Mn and rare earth elements

1—Mn, 2—Tm, 3—Dy, 4—Gd, 5—Sm, 6—Eu.

$\mu\text{g/ml}$ 以上时, 即对 Dy 的测定结果产生影响, 而 Mn 量达 $30 \mu\text{g/ml}$ 时, 对 Gd, Sm, Eu 的测定尚无影响(表 3)。本实验条件下, 经分离后的稀土溶液中 Mn 的含量小于 $1 \mu\text{g/ml}$, 故不会影响 Dy 的测定结果。

(4) 标准曲线与工作曲线的比较 取 $50 \text{ mg MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分别加入 $1 \text{ ml N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4$ 标准溶液, 绘制标准曲线与工作曲线(图 3)。由图可知, 两条曲线基本重合, 因此可用标准曲线直接分析分离后的样品中稀土含量。

(5) 样品分析及样品量加回收 采用所拟定的操作步骤, 对样品进行了分析并做了重加回收实验, 结果(表 4)表明, 当 Gd、Sm 含量为 $(1\sim4) \times 10^{-6}$ 和 Dy, Eu 为 $(0.2\sim0.8) \times 10^{-6}$ 时, 方法的回收率为 $88\% \sim 105\%$, 相对标准偏差在 11% 以内。

表 3 Mn 对稀土元素测定的影响

Table 3 Effect of Mn on spectrographic determination of rare earth elements

Mn 量/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	各线对 $\Delta\psi$ 值			
	Gd 342.2/Tm 328.3	Sm 359.2/Tm 328.3	Dy 353.1/Tm 328.3	Eu 420.5/Tm 328.3
0	-103	-108	-143	-173
0.3	-108	-116	-142	-178
1.0	-108	-111	-140	-175
3.0	-107	-111	-120	-174
10	-108	-112	*	-182
30	-110	-115	*	-176

* Mn 线太强 Dy 线无法测定。

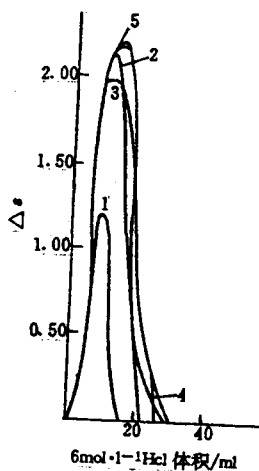


图2 稀土元素的解吸曲线

Fig. 2 Desorption curve of rare earth elements

1—Tm, 2—Dy, 3—Gd, 4—Sm, 5—Eu.

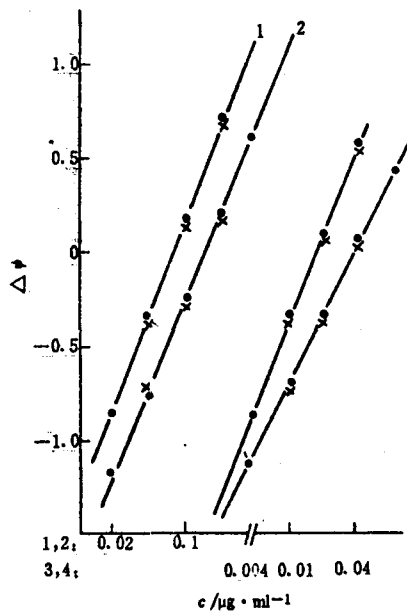


图3 标准曲线与工作曲线

Fig. 3 Standard curve and working curve

1---Sm/Tm, 2---Gd/Tm, 3---Eu/Tm,

4---Dy/Tm.

·---标准曲线; ×---工作曲线.

三、结 论

本法适于分析 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 中微量的 Gd, Sm, Dy, Eu。取样 50 mg 时, 测定范围 Gd, Sm 为 $(0.4 \sim 10) \times 10^{-6}$; Dy, Eu 为 $(0.08 \sim 2) \times 10^{-6}$ 。方法回收率在 88%~105% 范围内, 相对标准偏差在 11% 以内, 根据要求还可增大取样量。

表4 样品重加回收数据

Table 4 Recovery of adding weighed amounts of sample

元素	空白值/ $\times 10^{-6}$	加入值/ $\times 10^{-6}$	测得值/ $\times 10^{-6}$	回收率/%	相对标准偏差/%
Gd	<0.4	1.0	1.05	105	9
		4.0	3.9	98	4
Sm	<0.4	1.0	0.94	94	8
		4.0	3.9	98	7
Dy	0.06	0.2	0.25	95	11
		0.8	0.76	88	5
Eu	<0.08	0.2	0.18	90	9
		0.8	0.8	100	9

参 考 文 献

- [1] Strelow, F. W. E., *Anal. Chem.*, 32 (9), 1185 (1960).
[2] 关景素等, 原子能科学技术, 8, 580 (1983).
[3] 覃善章, 理化检验通讯, (2), 60 (1966).

(编辑部收到日期: 1989年7月22日)

DETERMINATION OF TRACE Gd, Sm, Dy AND Eu IN MnSO₄ BY ICP-AES AFTER SEPARATION WITH CATION EXCHANGE METHOD

GUAN JINGSU JI JUNYING GAO BINGHUA LIU YINGMEI

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

A method for determination of trace Gd, Sm, Dy, Eu in MnSO₄ is described. The manganese is separated from rare earth elements by cation exchange resin with 2 mol/l HCl as eluent. The concentration of rare earths is determined by ICP-AES. With a sample of 50 mg, the determination limit of Gd, Sm is 0.4×10^{-6} , Dy, Eu is 0.08×10^{-8} , the recovery is in the range of 88%~105%, the relative standard deviation (RSD) is less than 11%.

Key words MnSO₄, Cation exchange, ICP-AES, Rare earths.

(上接第34页, Continued from p. 34)

THE IMPROVEMENT ON THE STABILITY OF NEUTRON BEAM AND THE ROTATIVE TARGET SYSTEM

DU TAIBIN QI HUIQUAN DUAN XIUMING

(Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

In the small angle scattering experiment using T (d, n)⁴He reaction, the kinematic shift of neutron beam associated with target aging is one of the important factors on the experimental stability. The methods of improved stability of neutron beams and prolonged service life of T-Ti target are given. The rotative target system is described in detail.

Key words T (d, n)⁴He reacton, Associated beam, T-Ti target, Rotative target system.