

文章编号:0253-9950(2007)02-0108-05

## 岩石样品中铪的无载体分离

姜 涛,何玉晖,杨通在,王丽雄,杨 君

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

**摘要:**本工作从岩石样品的溶解出发,考察了 *N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺对铪的萃取以及阴阳离子树脂对铪的分离效果,以同位素<sup>181</sup>Hf 为示踪剂,结合  $\gamma$  谱测量技术对这些过程进行了表征。初步建立了 10 g 岩石样品的混合溶样(先碱熔再酸溶)方法,建立了以萃取和阴阳离子交换为分离手段的铪的无载体分离纯化流程,并对各步流程的放化回收率进行了测定。溶样过程的放化回收率约为 94%,分离流程的化学回收率约为 52%。

**关键词:** 岩石; 铪; 萃取; 离子交换; 无载体

中图分类号: P5; TL92; TL12 文献标识码: A

## Separation of No-Carrier-Added Radioactive Hafnium From Rock Samples

JIANG Tao, HE Yu-hui, YANG Tong-zai, WANG Li-xiong, YANG Jun

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** In order to effectively extract no-carrier-added radioactive hafnium, such as <sup>176</sup>Hf in archaeological dating or <sup>182</sup>Hf in nuclear astrophysics, three dissolution methods, the alkali melting, the acid dissolution, and a combination of both were studied by using <sup>181</sup>Hf as a tracer whose  $\gamma$ -rays were measured with a HPGe gamma spectrometer. The radiochemical yield of <sup>181</sup>Hf during its separation and purification from the leaching solution by anionic exchange chromatography, cationic exchange chromatography, and solvent extraction with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine were separately studied. A complete process for dissolution, concentration, separation and purification of hafnium from rock sample is suggested. The radiochemical yields for each step were measured. A recovery of 94% in the rock sample dissolution stage, and 52% in the separation and purification stage are achieved.

**Key words:** rock; hafnium; extraction; ion exchange; no-carrier

铪及其同位素的研究在地球科学中占有重要地位。<sup>176</sup>Hf 是地质年龄测定的重要指示剂核素之一<sup>[1]</sup>。测量陨石样品中的<sup>182</sup>Hf 对核天体物理学的研究也具有重要意义<sup>[2-3]</sup>。如何高效、快速地从

大量基体以及杂质中提取铪一直是化学分析的重点问题。

岩石样品分析的关键是溶液化技术(溶样)。常用的溶样方法有 3 种:(1)酸溶,是目前广泛采

用的溶样方法;(2)碱熔,是一种改进的溶样方法,具有简便、快速、无需赶硅等优点;(3)高压溶样,有回流充分、溶解快速、操作安全、挥发性元素可定量回收等优点。分离铪的常用方法有沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法等<sup>[4-9]</sup>。岩石中的基体元素浓度较大,样品经碱熔融、酸溶解、水提取及过滤后,可除去大量的硅、钠、钾及部分铝,其他基体成分如铁、钙、镁及剩余的铝可用离子交换法进一步除去。否则,这些大量的基体元素将给铪的测定带来严重干扰。胺类萃取剂对某些金属离子有很高的选择性,耐辐射性能好,水溶性小,适用于多种无机酸萃取体系,故广泛应用于放射性核素的分离纯化中。*N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺(钽试剂)是一种重要的分析试剂,能与多种金属形成稳定的络合物。它的苯溶液可用于铪的萃取<sup>[10]</sup>。

为提高测量的准确度和精密度,考虑提高样品的用量和无载体分离纯化法。本研究拟采用碱熔或酸溶的方法溶解大量(10 g)岩石样品,综合采用萃取和离子交换法完成铪的无载体分离和纯化,以建立铪的分离纯化流程,并结合 $\gamma$ 谱测量技术对所建流程的化学回收率进行测定。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、材料及仪器

HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, KOH, KNO<sub>3</sub> 均为分析纯;HfO<sub>2</sub>, 光谱纯;*N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺(钽试剂或萃取剂 II), 分析纯。

国家一级地球化学标准物质 GBW07105(代号 GSR-3), 玄武岩;Dowex-2X8 阴离子树脂, Dowex-50WX8 阳离子树脂, 美国 Sigma-Aldrich 公司;测量用聚乙烯源盒, 自制;安瓿瓶, 市售。

GMX-30190-P HPGe  $\gamma$  探测器, 美国 ORTEC 公司, 相对探测效率 30%, 对<sup>60</sup>Co 源在 1.332 MeV 处其能量分辨率为 2.2 keV。

<sup>181</sup>Hf 示踪剂, 自制。在中子注量率约为  $10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  的实验反应堆上用热中子持续照射 HfO<sub>2</sub> 样品 24 h, 冷却 72 h 后用 HNO<sub>3</sub> 和 HF 加热(80 °C)溶解, 溶解后蒸至近干, 用 1 mol/L HCl 溶解后定容于安瓿瓶, 待用。

### 1.2 溶样实验

**1.2.1 岩石样品碱熔实验** 取 8 倍于岩石样品质量的 KOH 和少量 KNO<sub>3</sub> 混合, 制成两块碱饼并放入聚四氟乙烯烧杯中, 称取 10 g 岩石样品

(GSR-3)放入两碱饼之间。将烧杯放入适合的铜套中, 在电炉上(400 °C)加热熔融约 3 h。冷却后, 熔块用 300 mL 去离子水浸取, 离心弃清液, 用去离子水洗沉淀 2 次, 用 7 mol/L HCl 溶解得黄色透明溶液, 供分析用。

**1.2.2 岩石样品酸溶实验** 称取 10 g 岩石样品(GSR-3)加入聚四氟乙烯烧杯中, 用浓 HNO<sub>3</sub>, 浓 HCl, HF 混合溶解, 在电炉上(300 °C)加热, 蒸至近干, 重复 1 次。再加入 5 mL HClO<sub>4</sub>, 蒸至近干, 重复 1 次。用 50 mL 7 mol/L HCl 溶解, 供分析用。

**1.2.3 岩石样品混合溶解实验** 混合溶解实验按照 1.2.1 节实验方法进行到去离子水洗沉淀 2 次后, 接 1.2.2 节的混合酸溶解及后续方法, 最后制得样品溶液, HCl 浓度为 7 mol/L, 供分析用。

### 1.3 离子交换实验

**1.3.1 阴离子交换(去铁)实验** 将样品溶液上 Dowex-2X8 阴离子交换柱, 用 7 mol/L HCl 淋洗柱子, 收集流出液待测。

**1.3.2 阴离子交换(去锆)实验** 将样品溶液上 Dowex-2X8 阴离子交换柱, 用 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 淋洗柱子, 收集流出液待测。

### 1.4 萃取实验

将样品溶液倒入分液漏斗中, 加入 100 mL *N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺-苯溶液(5%)振荡 15 min, 静置分层后放出水相保留有机相, 再向分液漏斗中加入 100 mL 稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 振荡反萃 10 min, 保留反萃后的水相待测。

### 1.5 $\gamma$ 谱测量方法

将各待测样品制成 5 mL 的液体源并放入测量盒中, 置于低本底铅室中, 用 HPGe  $\gamma$  探测器在相同几何条件(即测量盒相同、溶液体积相同、源至探测器间的距离相同)下相对测量, 每个样品测量 500 s。

## 2 结果和讨论

### 2.1 溶样技术

在样品中, 加入<sup>181</sup>Hf 示踪剂, 分别经碱熔、酸溶和混合溶样后, 测其放射性计数率。结果列于表 1。从表 1 可看出, 3 种溶样方法的放化回收率都在 94% 以上, 对比文献<sup>[11]</sup>可知, 混合溶样法可以定量分解岩石样品中的铪元素。

表 1 溶样方法对回收率的影响

Table 1 Relation between decomposition methods and radiochemical yield

溶样方法 (Decomposition method)	$m(\text{KOH})/$ g	$m(\text{KNO}_3)/$ g	$V(\text{HNO}_3)/$ mL	$V(\text{HCl}^{1)})/$ mL	$V(\text{HF})/$ mL	$V(\text{HClO}_4)/$ mL	$V(\text{HCl}^{2)})/$ mL	Y/%
碱熔(Melted by alkali)	80	2	-	-	-	-	-	95.8
酸溶(Dissolution by acid)	-	-	10	30	30	5	50	96.1
先碱熔后酸溶(Dissolu- tion by alkali and acid)	80	2	10	30	30	5	50	94.4

注(Notes): 1) 浓 HCl(Dense HCl)

2)  $c(\text{HCl})=7 \text{ mol/L}$

单独采用碱熔和酸溶虽能完全溶解样品,但碱熔后续流程中会产生胶体(具体原因还有待进一步研究),酸溶后续流程中示踪剂会被一些未知沉淀包覆,不易洗脱,均会影响流程进行和产额的确定。采用混合溶样(先碱熔再酸溶)法,则未出现单独碱熔或酸溶时的异常情况,解决了 10 g 样品的溶解问题,说明混合溶样在该流程中可行。

## 2.2 钽试剂对铪的萃取行为研究

一般认为胺类萃取是一种阴离子交换萃取。由于有机胺具有碱性,所以能与无机酸作用生成相应的胺盐而溶于有机相。有机相中的胺盐能与水相中的金属络阴离子发生交换反应,结果将金属离子萃入有机相。一般认为,*N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺(BPHA)是一种螯合萃取剂,在高酸下只与 V(V) 等少数金属离子形成可萃取螯合物。

**2.2.1 萃取时间对萃取率的影响** 在不改变其它条件的情况下,萃取时间对萃取率( $E$ )的影响示于图 1。当萃取时间为 15 min 时,萃取率大于 99%,可认为萃取已经完成。

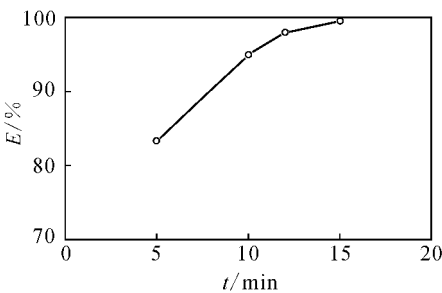
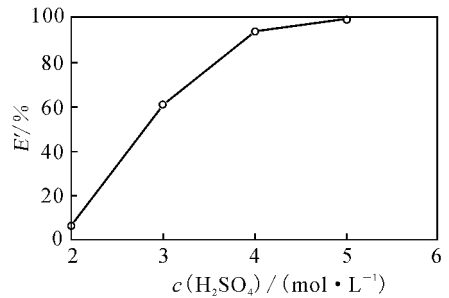


图 1 萃取时间对萃取率的影响

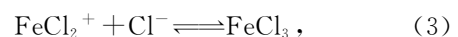
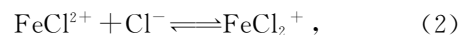
Fig. 1 Relation between extraction time and efficiency of extraction

**2.2.2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对反萃率的影响** 反萃时  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对 Hf 反萃率( $E'$ )的影响示于图 2。当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度过低时,几乎不能把铪从有机相中反萃出来,故选择 5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为反萃剂,此时可将 99.6% 的 Hf 反萃回水相。

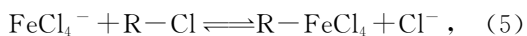
图 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对反萃率的影响Fig. 2 Relation between concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and efficiency of back extraction

## 2.3 离子交换参数的确定

**2.3.1 阴离子交换(去铁)** 在 HCl 体系中,  $\text{Fe}(\text{III})$  存在下列平衡过程:



随着体系中 HCl 浓度的增加,平衡向着有利于生成  $\text{FeCl}_4^-$  的方向移动。当 HCl 浓度大于 4 mol/L 时,体系中的  $\text{Fe}(\text{III})$  主要以氯络离子  $\text{FeCl}_4^-$  形式存在。而在相应条件下,铪很少形成络阴离子,只有在酸度足够大时才生成  $\text{HfCl}_6^{2-}$ 。据此就可利用阴离子交换法来分离铁和铪。在 7 mol/L HCl 介质中,铁和铪均呈氯络阴离子而被阴离子交换树脂(R-Cl)吸附;



用 7 mol/L HCl 洗脱铪,  $\text{FeCl}_4^-$  由于稳定性强, 仍留在树脂上, 于是铁与铪获得有效分离。

以  $^{181}\text{Hf}$  作示踪剂, 对淋洗过程进行了表征, 结果示于图 3。从图 3 可以看出, 选择淋洗液体积为 70 mL 时, 可以得到约 75% 的  $^{181}\text{Hf}$ 。

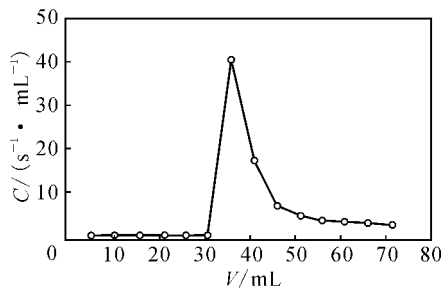
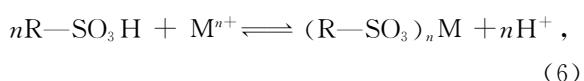


图 3 阴离子树脂交换柱去 Fe 的淋洗曲线  
Fig. 3 Elution curve for removal of iron by anionic exchange chromatography

**2.3.2 阳离子交换(去基体)** Dowex-50WX8 属于强酸性阳离子交换树脂 ( $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ ), 在 HCl 体系中转型为氢型, 它与含有金属离子  $\text{M}^{n+}$  (经前面流程后体系中剩余的钙、镁、铝等) 的水溶液接触时, 树脂中的  $\text{H}^+$  离子与溶液中的  $\text{M}^{n+}$  发生如下反应:



而在 7% 的 HCl 中, 铪几乎不发生离子交换, 故达到了与其它基体元素的分离。

以  $^{181}\text{Hf}$  作示踪剂, 对淋洗过程进行了表征, 结果示于图 4。从图 4 可以看出, 选择收集前 50 mL 的洗脱液, 可以得到约 80% 的  $^{181}\text{Hf}$ 。

**2.3.3 阴离子交换(去锆)** 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中, 树脂吸附锆的能力远远大于铪, 因此可以实现铪

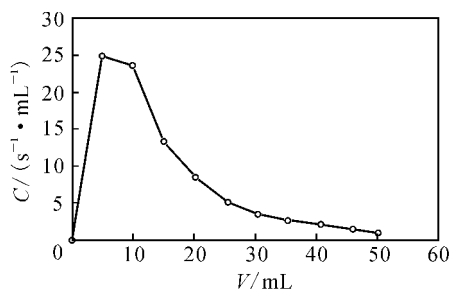


图 4 阳离子树脂交换柱去基体的淋洗曲线  
Fig. 4 Elution curve for removal of matrix elements by cationic exchange chromatography

和铪的分离。以  $^{181}\text{Hf}$  作示踪剂, 对淋洗过程进行了表征, 结果示于图 5。从图 5 可看出, 选择洗脱液体积 40 mL 为宜, 可以得到约 80% 的  $^{181}\text{Hf}$ 。

图 3, 4, 5 中的  $^{181}\text{Hf}$  峰均存在脱尾现象, 可能存在以下原因: (1) 由于 10 g 岩石样品中杂质含量很高, 为了使柱容量满足分离要求, 使用了  $\phi_{\text{内}}=8\text{ mm}$  的交换柱, 柱径太大影响分离效果; (2) 在实验中固定流速为 1 mL/min, 没有进行优化; (3) 离子交换时, 体系 pH 值存在偏差等。这些问题将在今后的研究中进一步进行探讨。

**2.4 溶样方法和化学分离流程的建立**

根据以上实验初步建立了 10 g 岩石样品的溶样方法和化学分离流程, 结果示于图 6, 7。

**2.5 流程放化回收率的测定**

选取  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)$  反应产生的  $^{181}\text{Hf}(T_{1/2} = 42.5\text{ h})^{[12]}$  作为示踪剂来考察流程的放化回收率, 结果列于表 2。由表 2 数据看出, 本工作所建立的分离流程的放化回收率约为 52%。

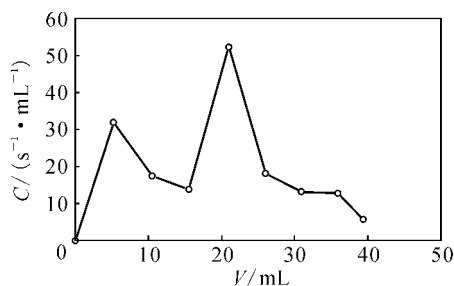


图 5 阴离子树脂交换柱去锆的淋洗曲线  
Fig. 5 Elution curve for removal of zirconium by anionic exchange chromatography

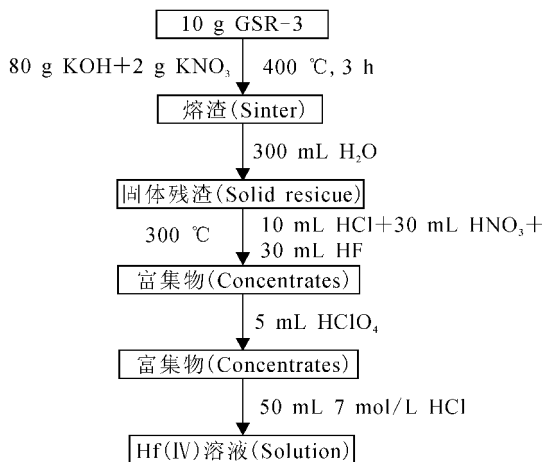


图 6 溶样流程图

Fig. 6 Flow photography of dissolving rock samples

### 3 结 论

(1) 通过混合溶样(先碱熔再酸溶)处理的样品溶液可以顺利通过铪的分离纯化流程,解决了单独使用某种溶样方法时分离纯化流程无法进行的问题;

(2) 样品量可达 10 g,且溶样的放化回收率约为 94%,有利于提高铪测量的灵敏度和准确度;

(3) 以<sup>181</sup>Hf 作示踪剂结合  $\gamma$  谱测量技术研究了流程中的萃取行为、离子交换以及化学回收率,初步建立了 10 g 岩石样品中 Hf 的无载体分离纯化流程和测定方法,全流程放化回收率约为 52%,流程可行。

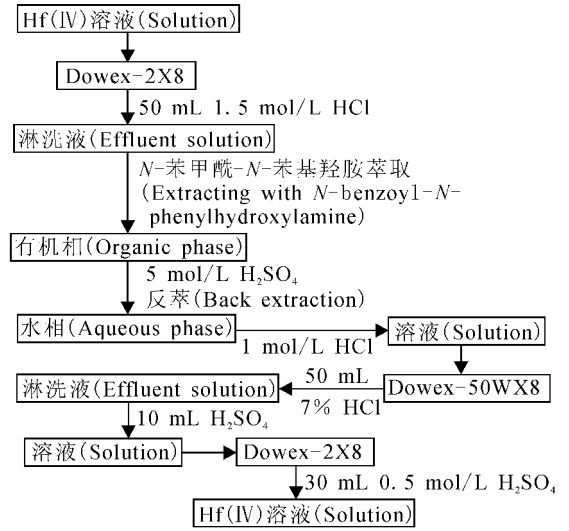


图 7 分离纯化流程图

Fig. 7 Flow photograph of purification

表 2 流程的放化回收率

Table 2 Radiochemical yield of the suggested procedure

步骤(Step)	$C(^{181}\text{Hf})_{\text{add}}/\text{s}^{-1}$	$C(^{181}\text{Hf})_{\text{rec}}/\text{s}^{-1}$	Y/%
阴离子交换(去 Fe)(Anion exchange(Separating Fe))	39.9	30.6	76.7
萃取(Extraction)	14.9	14.8	99.6
阳离子交换(去基体)(Cation exchange(Separating matrix))	53.5	43.8	81.8
阴离子交换(去 Zr)(Anion exchange(Separating Zr))	63.3	53.4	84.2
全流程(Whole process)	203.9	105.9	52.0

### 参考文献:

[1] Herr W, Merz E. The Natural Radioactivity of Lutecium-176 and Its Possible Application in Geological Age Determination[J]. Radioisotopes in Scientific Research, 1958, 2(1): 571-580.

[2] Norman E B, Chamm D N. <sup>182</sup>Hf Chronometer for the Early Solar System[J]. Nature, 1983, 304: 515-517.

[3] Quitte G, Birck J L. Tungsten Isotopes in Eucrites Revisited and the Initial <sup>182</sup>Hf/<sup>180</sup>Hf of the Solar System Based on Iron Meteorite Data[J]. Earth Planet Sci Lett, 2004, 219: 201-207.

[4] Ehmann W D, Setser J L. Zirconium and Hafnium in Stone Meteorites[J]. Science, 1963, 139: 594-595.

[5] 申泮文. 无机化学丛书(第八卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 514.

[6] Setser J L, Ehmann W D. Zirconium and Hafnium Abundances in Meteorites, Tektites and Terrestrial Materials[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1964, 28: 769-782.

[7] 王英滨. ICP-AES 法测定地质样品中微量锆、铪的研究[J]. 现代地质, 1997, 11(3): 358-362.

[8] 王英滨. 基于离子交换分离的 ICP 发射光谱法测定地质样品中的微量锆、铪研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(3): 361-362.

[9] 杨岳衡, 张宏福, 谢烈文, 等. 地质样品中镧-铪同位素体系的化学分离与质谱测试新进展[J]. 岩矿测试, 2006, 25(2): 151-158.

[10] Lazalefu A I. 金属分析中的有机试剂[M]. 孙淑媛, 孙龄高, 译. 北京: 北京师范大学出版社, 1983: 129.

[11] 杨通在, 汪小琳, 刘亦农, 等. 用氢氧化钾和硝酸钾熔融法分解硅酸盐样品[J]. 核化学与放射化学, 1995, 17(2): 126-128.

[12] Firestone R B, Chu S Y F, Shirley V S. Table of Isotope [CD]. Eighth Edition, Version 1.0. California: Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1996: 7 961.