

用氢氧化钾和硝酸钾熔融法分解硅酸盐样品*

杨通在 汪小琳 刘亦农 陈银亮 孙 颖 李玉谦

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都 610003)

介绍了用 KOH 和 KNO_3 熔融法分解硅酸盐样品的方法。分解后的试样溶液可用于痕量稀土核素的分离纯化。实验结果表明, 用本方法处理硅酸盐样品, 分解温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 样品量可达 10g 。

关键词 熔融法 硅酸盐 稀土核素

硅酸盐样品中的放射性稀土核素如 ^{174}Lu 、 ^{168}Tm 、 ^{88}Y 等的含量较低, 为了确保分析结果的精密度和准确度, 必须分解大量样品。为此, 需要寻找一种快速且能分解大量样品的方法。熔融法^[1-4]大多以 Na_2O_2 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{17}$ 等作熔剂, 在铂、镍、银、锆、刚玉等坩埚中, 在较高温如 $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融分解样品。文献[5]指出, 用含 15% 水的氢氧化钾作熔剂, 其熔融温度可低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。为此, 我们试验用氢氧化钾和硝酸钾作熔剂, 在聚四氟乙烯烧杯中, 在低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下熔融样品, 观察该熔剂对样品分解、同位素交换等的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

(1) ^{170}Tm 示踪剂 称取一定量光谱纯 Tm_2O_3 , 用石英瓶封装, 在中子注量率为 $1.0 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 下照射 24h。冷却 48h 后, 用酸溶解, 并稀释到约 $2\text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, 备用。

(2) 稀土载体 分别取纯度为 99.9% 的稀土氧化物 Lu_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Y_2O_3 于称量瓶中, 在红外灯下烘 2h, 置于保干器中冷却 40min。准确称取各稀土氧化物约 6g, 用 6mol/l HCl 在水浴中加热溶解, 然后定量转移至 500ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 备用。溶液酸度保持在 0.4mol/l HCl。用重量法^[6]标定载体浓度。

(3) 氢氧化钾、硝酸钾、三乙醇胺等均为分析纯试剂。

(4) 多道 γ 谱仪系统, 美国 ORTEC 公司产品。

1.2 实验方法

取 6 倍于样品质量的 KOH 与少量 KNO_3 混合, 制成两个熔块并置于聚四氟乙烯杯中, 称取一定量样品放入两熔块之间。将烧杯置于与烧杯形状相同的铜套中, 在电炉上加热熔融约 2h。

* 中国工程物理研究院自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-01-10 收到修改稿日期: 1994-09-29

冷却,熔块用10%三乙醇胺水溶液浸取,离心,沉淀用2%氢氧化钠溶液洗涤2-3次后,用7mol/l HCl 溶解得黄色透明溶液。经放射化学分离纯化制成粉末源,用重量法测定其化学回收率,用 γ 谱仪测量样品的放射性计数率,计算放化回收率。

2 结果与讨论

2.1 熔融分解过程中样品量对放化回收率的影响

在样品中,加入 ^{170}Tm 示踪剂,熔融分解后,测其放射性计数率。结果列入表1。从表1看出,样品量从1g 增加至10g 时, ^{170}Tm 的放化回收率仍保持在96%以上。这说明,用比样品量高出6倍的KOH-KNO₃熔剂能定量分解硅酸盐样品中的稀土核素。

表1 样品量对回收率的影响

样品质量/g	加入 ^{170}Tm 的计数率/ s^{-1}	回收 ^{170}Tm 的计数率/ s^{-1}	放化回收率/%
1.0	48.6	47.8	98.4
2.0	48.2	46.7	96.9
3.0	47.6	46.4	97.5
4.0	49.0	47.9	97.8
5.0	48.1	46.3	96.2
10.0	46.3	44.7	96.5

2.2 对同位素交换的影响

表2列出了样品中加入Tm载体和 ^{170}Tm 示踪剂后,经熔融分解、分离纯化、制源测量后计算的化学回收率(Y_1)和放化回收率(Y_2)。由表2可知,用本方法熔融的硅酸盐样品中,经全程分析后,其化学回收率和放化回收率是一致的,这表明样品在分解过程中,稀土核素的同位素交换是完全的。

表2 化学回收率与放化回收率的比较

编号	加入Tm载体量/mg	加入 ^{170}Tm 的计数率/ s^{-1}	回收Tm载体量/mg	回收 ^{170}Tm 的计数率/ s^{-1}	Y_1 /%	Y_2 /%	Y_1/Y_2
1	24.53	40.34	12.39	20.06	50.51	49.73	1.02
2	24.53	40.13	10.96	17.64	44.68	43.96	1.02
3	24.53	40.55	10.49	17.38	42.76	42.86	1.00
4	24.53	39.29	10.17	16.33	41.46	41.56	1.00

2.3 两种不同分解方法的结果比较

样品分别用酸分解法^[7]和本方法分解后,再经分离纯化、制源测量,结果列入表3。由表3可见,若以酸分解法所得结果作对照,则本方法的分析结果在相对偏差 $\pm 3.1\%$ 内与酸分解法分析结果一致。

表3 二种分解方法的结果比较(10^2Bq/g)

样品	酸分解法			本方法			相对偏差 ¹⁾ /%		
	$^{174}\text{Lu}^m$	^{168}Tm	^{88}Y	$^{174}\text{Lu}^m$	^{168}Tm	^{88}Y	$^{174}\text{Lu}^m$	^{168}Tm	^{88}Y
1	1.525	2.541	7.338	1.517	2.487	7.280	-0.52	-2.1	-0.79
2	1.389	2.296	6.683	1.422	2.302	6.796	0.24	0.26	1.7
3	1.273	2.034	6.014	1.313	2.049	5.978	3.1	0.74	-0.60
4	1.192	3.062	8.976	1.889	3.065	8.953	0.68	0.10	-0.26

注:1)以酸分解法结果作对照。

3 结 论

(1)用本方法分解硅酸盐样品,样品量可多达10g,且同位素交换完全。这对提高方法的灵敏度和准确度是有利的。

(2)分解温度低于300℃,样品熔融可以在聚四氟乙烯烧杯中完成。

(3)虽然分解时间比高温碱熔融花费的时间长^[8],但熔融后,沉淀用HCl溶解,溶液清澈透明,故分解效果比高温碱熔融法好。

实验中得到了郝繁华、熊宗华、李正通的支持和帮助,在此谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学. 第1版. 北京:科学出版社,1989. 41.
- 2 胡有云. 稀土元素纸层法分离和测定. 第二次全国稀土分析报告学术报告选编. 包头. 1979. 340.
- 3 Nobutaka Yoshikuni. Rapid Decomposition and Dissolution of Silicate Rocks by Fusion With Lithium Tetraborate and Lithium Sulphate. *Talanta*, 1989, 36(6): 709.
- 4 Brunfelt AO, Roelandts I, Steinnes E. Determination of Rubidium, Caesium, Barium and Eight Rare Earth Elements in Ultramafic Rocks by Neutron-Activation Analysis. *Analyst*, 1974, 99: 277.
- 5 鲁道夫·博克. 分析化学中试样分解方法手册. 呈湘澎,王信子译. 第1版. 北京:中国标准出版社,1987. 111.
- 6 李镇林. 从裂变产物中分离纯化痕量稀土元素. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所内部资料.
- 7 放射化学分离流程选编. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所内部资料, 1983. 83.
- 8 李开华,杜安道,孙秀峰,等. 超基性岩样中痕量稀土元素的中子活化分析. *原子能科学技术*, 1988, 22(3): 303.

DECOMPOSITION OF SILICATE SAMPLE BY FUSION WITH POTASSIUM HYDROXIDE AND POTASSIUM NITRATE

YANG TONGZAI WANG XIAOLIN LIU YINONG
CHEN YINLIANG SUN YING LI YUQIAN

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 525(75), Chengdu 610003)

ABSTRACT

The decomposition method of silicate sample by fusion with KOH and KNO₃ recounted. The decomposed sample can be used to separate and purify the rare earth nuclides. The advantage of this method is that it can decompose larger amount of sample under lower decomposition temperature.

Key words Decompose Fusion Silicate sample Rare earth nuclide