

二辛基硫醚在贵金属元素分析上的应用

I. 地质样品中痕量银的中子活化分析

金立云 李云 杨敏

(中国科学院原子能研究所, 北京)

本文研究了二辛基硫醚的萃取性能并将其用于地质样品中痕量银的中子活化分析(NAA)。将地质样品于反应堆(中子通量为 $(4-7) \times 10^{19} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)中照射200h, 冷却一个月以上, 用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解样品, 于 1 N HNO_3 介质中用 0.2 M 二辛基硫醚-氯仿溶液萃取, 有机相作 $\text{Ge(Li)}\gamma$ 谱分析, 用相对比较法求出样品中银含量。化学产额为92%。分析了水系沉积物、岩石和土壤标样, 测得银的含量范围为 $0.023-4.35 \text{ ppm}$, 实际样品的测定精密度在 $\pm 15\%$ 以内。

关键词 活化中子活化分析, 二辛基硫醚, 贵金属元素, 地质样品, Ge(Li) 探测器。

一、引言

银与其他贵金属元素一样, 在地壳中比较稀少, 按其天然丰度顺序为第67号元素, 平均含量仅 $0.07 \text{ ppm}^{[1]}$ 。由于地质样品成分非常复杂, 为测定其痕量银, 除需要高灵敏的测定方法外, 必须结合以高选择性的分离方法。中子活化分析测定银具有很高的灵敏度。但是文献中报道用于地质样品中分离银的方法都相当冗长 $^{[2-5]}$ 。一般不是 AgCl 反复沉淀, 就是沉淀、萃取、离子交换结合起来使用, 只有Gilvert $^{[6]}$ 报道用二丁基硫醚, Nadkarni $^{[7]}$ 报道用Srafion NMRB 螯合树脂可以选性地一步分离银。我们对天津试剂三厂新合成的二辛基硫醚作了萃取性能研究。结果表明, 它对银有很高的萃取选择性, 简单地一次萃取即可从复杂体系中选择性地定量萃取银。除金、钯、汞外, 其他金属离子很少萃取。本文在此基础上研究提出了二辛基硫醚-氯仿溶液萃取-中子活化分析法测定地质样品中的痕量银, 并且分析了地质部岩矿测试所制备的水系沉积物, 岩石和土壤三种类型共15个标样, 提供了结果。方法比文献上报道的要快速简便。

二、实验部分

1. 仪器与试剂

- (1) $\text{Ge(Li)}\gamma$ 谱仪 分辨率为 2.0 keV , 相对探测效率 $\geq 30\%$, 峰康比为 $48:1$ 。
- (2) 0.2 M 二辛基硫醚-氯仿溶液 取 15 ml 二辛基硫醚(天津试剂三厂, 分析纯)

1985年5月27日收到。

于250ml容量瓶中,用氯仿稀释至刻度。

(3) **银标准溶液** 称取高纯银丝 50.0mg,溶于重蒸硝酸,转移入25ml棕色容量瓶中,用高纯水稀释至刻度,硝酸浓度约1N,用黑纸包裹避光保存。

2. 萃取条件试验

于5ml离心管中加一定量的放射性示踪剂及相应的载体,加1N HNO₃至2ml,然后加2ml 0.2M二辛基硫酸-氯仿溶液于康氏振荡器上振荡一分钟左右,离心后仔细分相,分别测水相和有机相的放射性强度,计算萃取率(%)。

3. 样品分析

(1) **标准和样品的制备** 将银标准溶液贮存液进行适当稀释后,用微量取样管(29.7 μ l)定量滴于数层 ϕ 8滤纸上,红外灯下烘干,外包铝箔。

样品系岩矿测试所制备的地质标样,粒度小于200目,平时保存于干燥器中,使用时称取100mg,平行三份,装于小铝罐中,外包铝箔,将标准紧贴样品罐,打成整包。

(2) **照射** 样品和标准于本院重水反应堆中心孔道(中子通量为(4-7) $\times 10^{13}$ n/cm².s)照射200h,“冷却”一个月以上,进行化学处理。

(3) **放化分离** 将照射后的样品转移入聚四氟乙烯坩埚中,加3ml HF, 0.5ml HClO₄,加载体(Sc,La各30 μ g; Cr,Ce,Hf各10 μ g)于电炉上加热蒸发至干。加1ml浓HNO₃,2mlHF溶解残渣并蒸发至干。加20 μ g Ag载体,加1-2ml 1N HNO₃溶解,转移入10ml萃取管中,加2ml 0.2M二辛基硫酸-氯仿溶液萃取1min,离心后弃去水相。加2ml 1N HNO₃反洗一次,离心后弃去水相,将有机相仔细转移入塑料小瓶中。将标准转移入塑料小瓶中,加数滴稀HNO₃使其测量几何与样品一致。

(4) **放射性测量及数据处理** 将分离后的样品与标准于大同轴Ge(Li)探测器-SCORPIO 3000计算机系统测量和数据处理。

三、结果与讨论

1. 二辛基硫酸萃取性能试验

(1) **稀释剂的影响** 以^{110m}Ag放射性示踪剂按前述操作步骤试验了苯、二甲苯、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、环己烷、正庚烷作稀释剂对二辛基硫酸萃取银的影响,结果列于表1。

表1表明,稀释剂对二辛基硫酸萃取Ag有明显的影响,萃取率按表列顺序降低。1,2-二氯乙烷萃取率接近三氯甲烷,但前者有机相变混,分相不好,而后者没有这些现象。综合以上情况,在试验中选择三氯甲烷作稀释剂最为理想。

(2) **萃取时间的影响** 以^{110m}Ag放射性示踪剂按前述步骤试验了萃取时间的影响,结果列于表2。

表2表明,在所试条件下,二辛基硫酸对Ag的萃取速度非常快,1min即已接近平衡。这说明该萃取体系有很好的动力学性能。

表1 稀释剂的影响

稀释剂	Ag萃取率, %	分相	器壁沾污
三氯甲烷	99.1	好	少
1,2-二氯乙烷	98.8	不好	少
苯	94.4	好	较多
二甲苯	79.3	一般	严重
环己烷	66.2	一般	严重
四氯化碳	64.8	一般	严重
正庚烷	64.7	一般	严重

表2 萃取时间的影响

萃取时间, min	1	3	5	10	15	20
萃取率, %	98.7	97.2	98.4	99.0	97.0	98.0

(3) 硝酸浓度的影响 以 ^{110m}Ag 放射性示踪剂按前述步骤试验了 HNO_3 浓度对萃取的影响, 结果列于表3。

表3 硝酸浓度的影响

HNO_3, N	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
萃取率, %	98.0	97.7	98.7	97.8	98.7	99.3

表3表明, 在所试条件下, HNO_3 浓度的影响不明显, 从趋势看, 随着酸度提高, 萃取率略有增加, 但是由于浓 HNO_3 具有强烈的氧化性, 随着酸度的提高, 二辛基硫醚易被氧化成亚砷, 而亚砷则不萃取银, 所以我们选择 $1N$ HNO_3 作为萃取介质。

(4) 萃取剂浓度的影响 以 ^{110m}Ag 为示踪剂, 按前述步骤试验了萃取剂浓度的影响, 结果列于表4。

表4表明, 在所试条件下, 随着萃取剂浓度增加, 萃取率逐渐提高, 当萃取剂浓度大于 $0.1M$ 时, 萃取接近完全。从 $\lg D \sim \lg[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]$ 图可以计算得曲线斜率为 1.94 , 即二辛基硫醚与银离子以 $2:1$ 结合, 萃合物组成为 $\text{Ag}-2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}$ 。实际工作中选择 $0.2M$ $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}$ 浓度即可。

表4 萃取剂浓度的影响

二辛基硫醚浓度, M	萃取率, %	分配系数, D	$\lg D$
0.8	99.76	416.1	2.619
0.4	99.76	414.9	2.618
0.2	99.09	108.6	2.036
0.1	97.12	33.77	1.529
0.05	89.32	8.359	0.922
0.025	71.18	2.470	0.393

(5) 对不同金属离子的萃取率 以相应的放射性示踪剂按前述步骤试验对地质样品中长寿核素的萃取, 结果列于表5。

表5 对共存金属离子的萃取率

金属离子	放射性示踪剂	萃取率, %
Fe (III)	⁵⁹ Fe	0.33
Cr (III)	⁵¹ Cr	0.07
Cr (VI)	⁵¹ Cr	1.90
Sc (III)	⁴⁶ Sc	0.20
Co (II)	⁶⁰ Co	0.84
Eu (III)	¹⁵² Eu	1.30
Ir (IV)	¹⁹² Ir	0.75
Ta (V)	¹⁰² Ta	0.02
RE (III)*	混合示踪剂	0.22
Au (III)	¹⁹⁸ Au	99.0
Pd (II)	¹⁰⁹ Pd	99.0
Hg (II)	²⁰³ Hg	82.4

* RE系La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu的混合物。

表5表明,在所试金属离子中,二辛基硫醚只对Au(III), Pd(II)定量萃取,对Hg(II)有较大的萃取,对其他金属离子很少萃取。所以该试剂对萃取分离银的选择性很高,可以将其进一步研究用于地质样品中Ag的中子活化分析。

2. 二辛基硫醚应用于地质样品中Ag的中子活化分析

(1) 照射地质样品分离前后的γ能谱

为了进一步观察二辛基硫醚-氯仿溶液的萃取选择性,我们把地质样品GSR-2按前述样品分析步骤进行照射和放射分离,然后于Ge(Li)γ谱仪测量分离前后的γ能谱(见图1—2)。

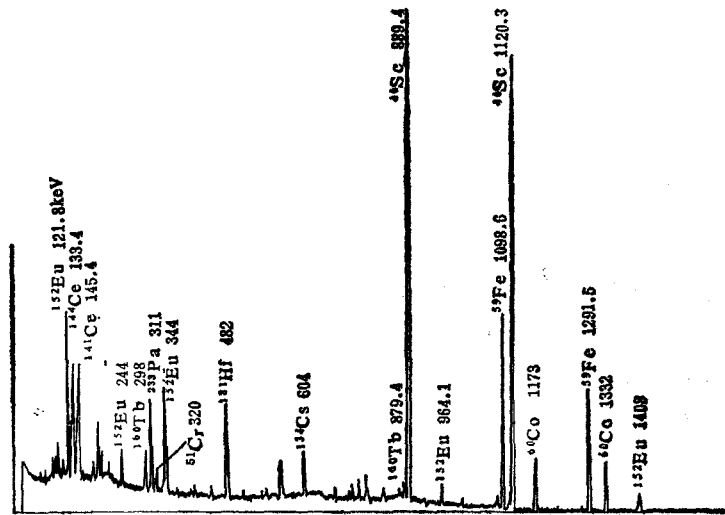
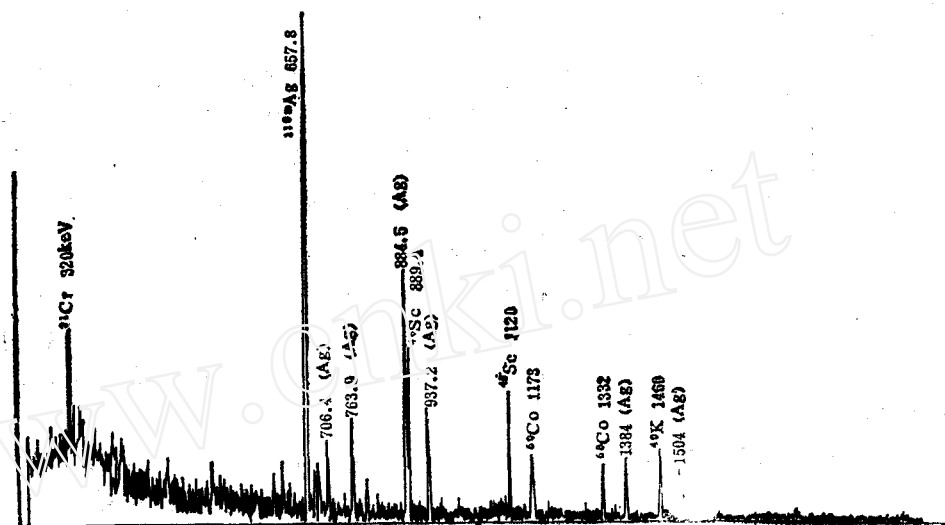


图1 GSR样品分离前γ谱

几何位置7cm架; 测量时间480s; VFS=16K。

从图可以清楚地看出,分离前⁴⁶Sc, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁵¹Cr, ¹⁸¹Hf, ¹⁵²Eu, ¹⁴¹Ce等核素的γ能峰很强,不但根本看不见^{110m}Ag的γ能谱,而且死时间大到几乎无法进行正常测量。但是仅经简单地一次萃取,所有上述核素以及其他共存核素几乎完全被分离,而只剩^{110m}Ag的γ能谱。所以二辛基硫醚-氯仿-HNO₃体系对Ag的萃取确有很高的选择性,可以用于地质样品中Ag的选择性分离。

(2) 化学分离产额 以^{110m}Ag放射性示踪剂按前述样品分析步骤,用实际样品进行全

图2 GSR样品分离后 γ 谱

几何位置7cm架；测量时间900s；VFS=256。

过程操作，测定化学分离流程的产额为 $(91.6 \pm 1.7)\%$ 。这对痕量分析可以认为是满意的。

(3) 样品分析结果 按前述样品分析步骤，分析了地质部岩矿测试所制备的岩石、水

表6 地质样品中Ag的测定结果

样品类型	样品名称	测得Ag含量, ppm	相对标准偏差, %
岩石	GSR-1	0.023 ± 0.003 (9)*	13
	GSR-2	0.085 ± 0.012 (9)	14
	GSR-3	0.037 ± 0.004 (9)	11
水系沉积物	GSD-9	0.104 ± 0.004 (5)	4
	GSD-10	0.305 ± 0.017 (4)	6
	GSD-11	3.23 ± 0.15 (6)	5
	GSD-12	1.24 ± 0.07 (6)	6
土壤	GSS-1	0.37 ± 0.016 (6)	4
	GSS-2	0.053 ± 0.010 (5)	19
	GSS-3	0.102 ± 0.005 (5)	5
	GSS-4	0.076 ± 0.013 (6)	17
	GSS-5	4.35 ± 0.21 (6)	5
	GSS-6	0.23 ± 0.023 (6)	10
	GSS-7	0.061 ± 0.007 (6)	11
	GSS-8	0.094 ± 0.012 (5)	13

*括号内数字为测定次数，系分成2-3批于不同时间内测定。

系沉积物,土壤三种类型共15个标样中的Ag含量,每个样品的测定次数为4—9次。结果列于表6。

表6表明,所分析样品中Ag的含量范围为0.023—4.35ppm。测定精密度一般都在±15%以内。分析过程中未发现样品有明显的均匀现象。从三种类型样品的测定精密度看,似乎岩石样品和土壤样品要比水系沉积物稍差,可能在一定程度上反映岩石样品的均匀性稍差。但是我们所分析的样品的精密度要比Nadkarni等^[7]测定的USGS标样AGV-1 [结果为(0.21±0.087) ppm]和GSP-1 [结果为(0.077±0.046) ppm]中Ag的精密度要好得多。

为了核对分析结果,在分析样品的同时分析了地质部发行的水系沉积物标样GSD-3,其测定结果为(0.67±0.013) ppm,与推荐的可用值0.59ppm以及原子吸收法的测定值0.60ppm基本一致。

(4) 方法灵敏度 本方法将高选择性的二辛基硫醚-氯仿溶液萃取与中子活化分析相结合,大大提高了地质样品中痕量Ag的探测灵敏度。在本实验所选择的条件下,即取样量100mg,中子通量(4—7)×10¹³n/cm²·s,照射200h,测量2000s,按如下公式^[8]计算,Ag的最小检出量可达1.9×10⁻⁹g。

$$L_d = (2.71 + 4.6\sqrt{C_B}) / \Delta t \cdot M_s / R_s$$

式中 L_d 为最小检出量(g); C_B 为本底计数, Δt 为本底测量时间(s), M_s 为标准重量(g); R_s 为标准计数率(cps)。

(5) 核反应干扰 本工作利用¹⁰⁹Ag(n, γ)^{110m}Ag核反应生成的^{110m}Ag($T_{1/2}$ = 253d)657.8keV光峰测定地质样品中的Ag含量,其可能的干扰核反应有¹¹⁰Cd(n, p)^{110m}Ag和¹¹³In(n, α)^{110m}Ag,但是由于¹¹⁰Cd和¹¹³In的天然丰度都比较低,而且这两个核反应截面都比¹⁰⁹Ag(n, γ)^{110m}Ag小得多,特别是本工作样品照射位置的热快比很高,所以上述核反应对测定Ag的干扰可忽略。

参 考 文 献

- [1] Vinogradov, A. P., *Geokhimiya*, 7, 641(1962).
- [2] Gillum, D. E. et al., *Radiochim. Acta* 16,123(1971).
- [3] Keays, R. R. et al., *Anal. Chim. Acta*, 72, 1(1974).
- [4] Brunfelt, A. O. et al., *Radiochim. Radioanal. Lett.*, 1, 219, (1969).
- [5] Lillie, E. G., *Anal. Chim. Acta*, 75, 21,(1975).
- [6] Gilvert, E. N. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 14, 279(1973).
- [7] Nadkarni, R. A. et al., *Anal. Chem.*, 47, 2285(1975).
- [8] De Soete, D. et al., *Neutron Activation Analysis*, wiley-Interscience, 1972, p.539.

THE APPLICATION OF DIOCTYL SULPHIDE IN THE
ANALYSIS OF NOBLE METAL ELEMENT
I. DETERMINATION OF TRACE SILVER IN GEOLOGICAL SAMPLE BY NAA

JIN LIYUN LI YUN YANG MIN

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

ABSTRACT

The extraction property of dioctyl sulphide has been studied for the NAA of trace silver in geological sample. The geological sample is irradiated in HWRR-2 reactor (neutron flux is $(4-7) \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$) for 200 hours. After cooling for more than a month, the irradiated sample is decomposed by mixed acid ($\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$), and the residue is dissolved in 1 N HNO_3 . The silver is extracted by 0.2 M dioctyl sulphide chloroform solution and the characteristic γ -ray of $^{110\text{m}}\text{Ag}$ is determined by Ge(Li) γ -spectrometry. The content of silver in the sample is determined by the comparator method. The chemical yield of $^{110\text{m}}\text{Ag}$ for the complete procedure is 92%. Standard samples of sludge, rock and soil have been analyzed. The content of silver is in the range of 0.023—4.35 ppm. The precision of the method is $\pm 15\%$.

Key words Radiochemical neutron activation analysis, Dioctyl sulphide, Noble metal elements, Geological sample, Ge (Li) detector.