

## 中子活化分析测定地质样品中贵金属 的一个简单组分离程序

马淑兰 柴之芳 毛雪瑛

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

本文采用放射化学分离-螯合离子交换树脂方法从复杂的地质样品中分离出微量的贵金属 Ir, Re, Pt, Au, Os等。实验程序对Ni, Co, Na, Sr, Sm, Lu, La, Cs, Rb, Ta等的去污效果达100%;对Fe, Sc, Eu, Ce, Yb等的去污效果在99%以上;对Hf, Ba, Sb去污效果高于95%。从而大大提高了活化分析测量地质样品中上述贵金属的灵敏度,该方法是测量地质样品中微量贵金属的一种有效方法。

**关键词** 螯合树脂, 中子活化分析, 贵金属, 地质样品。

### 一、引言

近年来,事件地层学的研究成了地学界的一件大事。自1979年Alvarez等提出在K-R界线上有铷含量的异常及其与地外因素有关以后,很多地质学家对周围天体活动参与地质演化过程发生了兴趣。地层界面样品、陨击坑样品中贵金属元素的研究为天对地的影响,地层界面的划分起着重要作用,因此研究样品中贵金属元素就显得越来越迫切了。

地质样品中贵金属元素分布不均匀、含量低、基体复杂,给分析带来困难。此外贵金属元素价态多变,化学性质复杂,钨和钽还具挥发性。

Nadkarni和Morrison<sup>[1,2]</sup>将Srafion NMRR树脂用于地质样品中微量贵金属元素的中子活化分析,同时测定了地质样品中的Pd, Os, Ir, Pt和Au。但是Stockman<sup>[3]</sup>表明该方法无法重复。金立云等<sup>[4]</sup>用国产硫脲型螯合离子交换树脂测定了吉林陨石中ppm级的Ru, Pd, Os, Ir, Pt和Au等贵金属元素。周志明等<sup>[5]</sup>也尝试了这一方法。我们用国产硫脲型螯合离子交换树脂BE-1-5-1和BE-1-5-2,南开大学制备的NANKAI-3926-1及美国的Srafion NMRR做了比较实验。最后选定BE-1-5-1做了条件实验,并用于地质界面样品贵金属研究。我们采用两次上柱,第一次上柱在树脂相回收Os, Re, Ru, Pt, Pd, Au, Mo等,第二次上柱专回收Ir,其灵敏度达到ppt级,对K, Na, Ca, Sr, Ba等碱金属、碱土金属离子及Fe和Sc的去污效率达95%以上。实验结果表明BE-1-5-1树脂用于分离地质样品中贵金属元素Os, Ir, Re, Au, Pt等是合适的,同时还可给出Mo的数据。

1987年5月13日收到。

## 二、实验部分

### 1. 试剂

BE-1-5-1树脂,北京铀矿选冶研究所生产。用离子交换水冲洗后,在40—50℃的干燥箱中烘干。用玛瑙研钵研磨,过80—100目筛。再用离子交换水漂洗,用0.05mol/l HCl静态平衡数小时后装柱,再以10ml 0.05mol/l HCl动态平衡后备用。

根据需求量配制Os, Ir, Re, Pd, Pt, Au, Cs, La, Sc, Fe等指示剂, Ir, Os, Pt, Pd, Au, Re等载体溶液(浓度~10 $\mu$ g/ml),以及Fe, Sc, Cs等反载体溶液。Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>4</sub>OH等均为分析纯试剂。

### 2. 仪器

配有同轴型 Ge(Li) 探测器的 SCORPIO-3000Y 谱仪;长90mm,内径6mm的离子交换柱。

### 3. 指示剂条件实验

(1) 树脂吸附性能的比较 图1给出了几种树脂吸附性能的比较结果。由图1可见,几种树脂对 Re, Pt 和 Au 的吸附率均近100%,对 Os 一般在90%左右, Mo 在80—90%。对不经熔融的指示剂中 Ir 的吸附率在90%以上,但对经(与模拟样一起)熔融后 Ir 的吸附率小于40%,原因主要是 Ir 的价态没转好,流速较快。此外 BE-1-5-1 和 BE-1-5-2 对 Os 和 Ir 的吸附略优于 Srafion NMRR。

(2) 树脂量的影响 用 BE-1-5-1 对 Os, Ir, Cs, Sc, Fe 等元素做了树脂用量实验。由图1结果表明 Cs, Sc, Fe 不被树脂吸附, Os, Ir 吸附于树脂上,其吸附百分数随树脂量而增加,当树脂用量增至1.5g时 Os 的吸附百分数达97%, Ir 为93% (图2)。

(3) 酸碱度的影响 图3和图4给出 Os, Ir 在树脂吸附及洗脱过程中酸碱度影响的实验结果。由图3可见当 HCl 浓度高于0.1mol/l 时, Ir 的吸附百分数明显减少, HCl 浓度为0.2mol/l 时仅为72.8%。HCl 浓度为0.1mol/l 时 Os 吸附百分数最高,而在0.05mol/l 和0.20mol/l 时 Os 的吸附百分数差别不大。图4给出了洗脱百分数与 NH<sub>4</sub>OH 浓度的关系。由图可见, NH<sub>4</sub>OH 浓度在(3.5—10)mol/l 内,浓度的改变对 Ir 和 Os 的洗脱影响不大。用 NH<sub>4</sub>OH 洗脱 Os 效果不好,对 Ir 的洗脱百分数也只在80%以上。因此决定用0.05mol/l 的 HCl 上柱吸附,不再用 NH<sub>4</sub>OH 洗脱。吸附后直接测定树脂相。

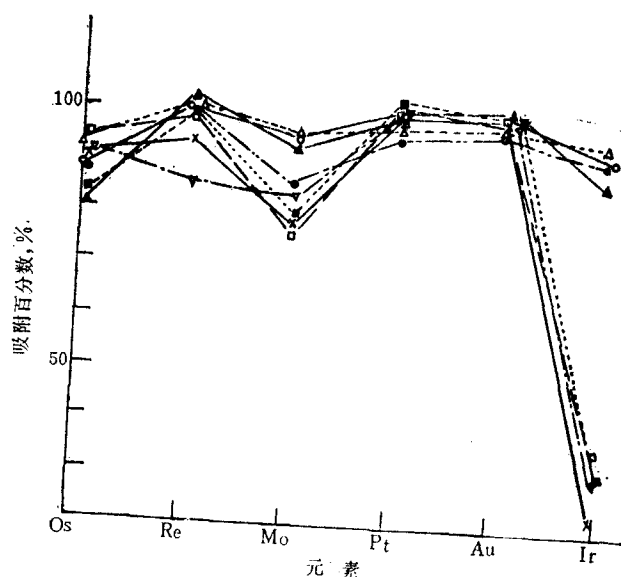


图1 几种树脂吸附性能的比较

●—BE-1-5-2-1; ×—BE-1-5-2-2 (熔融);  
○—BE-1-5-1; □—BE-1-5-2 (熔融);  
△—NANKAI-3926-1; ▽—NANKAI-3926-2 (熔融);  
▲—Srafion NMRR-1; ■—Srafion NMRR-2 (熔融)。

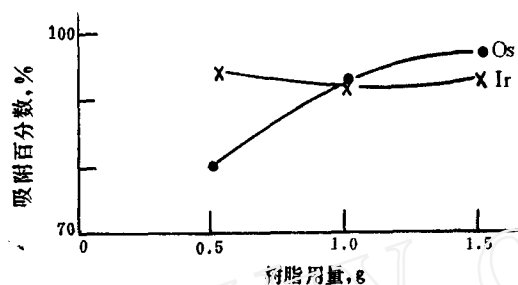


图2 吸附百分数与树脂用量的关系

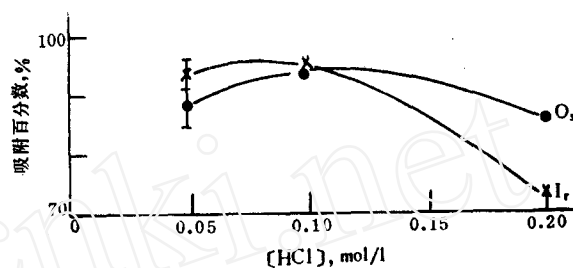


图3 吸附百分数与淋洗液酸度的关系

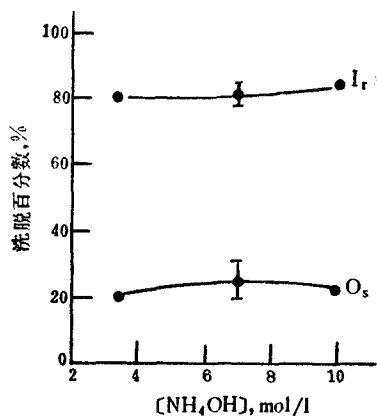
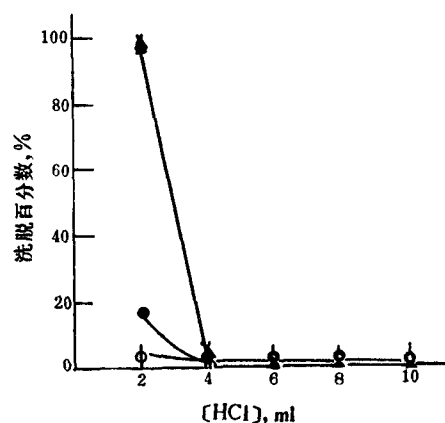
图4 洗脱百分数与NH<sub>4</sub>OH浓度的关系

图5 洗脱百分数与HCl用量的关系

○—Ir; ●—Os; ×—Cs; △—Sc;  
▲—Fe. [HCl]=0.05mol/l.

(4) 0.05mol/l HCl淋洗去污实验 图5表示0.05mol/l HCl淋洗液用量与去污效果的关系。由图可见,用5ml 0.05mol/l HCl洗柱就可以达到去污效果。用更多的量只能导致 Os和Ir的回收率减少。

#### 4. 模拟实验

(1) 模拟实验条件控制 为避免纯指示剂实验与实际情况不符,我们将未辐照过的真实样品加指示剂,用Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH在650℃熔融20min,以热蒸馏水转移至离心管中,以HCl中和澄清,酸煮等。回收结果列入表1。由表1可见,加酸煮沸时间在15min以内对Ir的回收率无影响。经验表明,指示剂载体烤得较干时,Os回收率在60—70%,一般烤,则回收率为70—90%。这说明熔融过程中Os损失不厉害;煮沸时间越长,Os挥发损失越多。

(2) 模拟实验回收的稳定性 为控制实验条件的回收稳定性,做了一些实验,结果列入表2。由表2可知,第一次上柱的处理条件可能转价态不够,过柱流速较快(>1ml/min),Os和Ir的回收率都不高,大体在25—50%间。重新上柱后,Os的回收率较高,Ir也有提高。二次上柱的流出液用少量HNO<sub>3</sub>再煮后第三次上柱,回收率仍不满意。但流速慢(<0.5ml/min),回收率高,因此采用慢速过柱对Ir的回收有利。

(3) Re的洗脱实验 在模拟实验中,进行了用NH<sub>4</sub>OH洗脱Re的实验,结果列于表3。由表3可见,用7mol/l NH<sub>4</sub>OH洗脱Re的效果很好,Re的回收率均在98%左右。

表1 模拟实验条件下回收结果

样号	条 件	Os(129keV)回收率, %	Ir(468keV)回收率, %
1	载体指示剂烤干, 加样品共熔融, 转价态, 煮沸15min	11.2	100
2	同1号样	12.8	100
3	载体指示剂烤干, 加样品主熔融, 转价态, 煮沸10min	52.3	100
4	同3号样	34.5	100
5	载体指示剂烤干, 加样品共熔融, 转价态, 煮沸5min	18.9	100
6	同5号样	25.6	100
7	载体指示剂烤干, 加样品共熔融, 直接转入测量瓶中	70.7	100
8	同7号样	87.7	100
9	载体指示剂烤干, 洗下直接转入测量瓶中	66.6	93.4
10	同9号样	60.0	100

表2 模拟实验回收的稳定性

树脂样号	处 理 条 件	Os (129keV) 回收率, %	Ir (468keV) 回收率, %
1	样品熔融, 转价态, 50°C煮10min, 上柱, 流速较快	32	42
2	同1号样	44	51
3	同1号样	36	46
4	同1号样	27	35
1-a	1号样的流出液重新上柱后, 测量新柱树脂部分	100	57
2-a	2号样的流出液重新上柱后, 测量新柱树脂部分	79	59
3-a	3号样的流出液重新上柱后, 测量新柱树脂部分, 流速慢	87	84
1-b	1-a样的流出液用1ml浓HNO <sub>3</sub> 微沸5min, 上新柱树脂部分, 流速慢	—*	83
2-b	2-a样的流出液加1ml浓HNO <sub>3</sub> 微沸5min, 上新柱树脂部分, 流速慢	—	100
3-b	3-a样流出液加1ml浓HNO <sub>3</sub> 微沸5min, 上新柱树脂部分, 流速快	—	51

\*—表示可测回收以下。

表3 不同浓度的NH<sub>4</sub>OH洗脱Re的效果

树脂样号	处 理 过 程	Re的回收率, %
1	样品加指示剂熔融, 上柱, 20ml 7mol/l NH <sub>4</sub> OH洗	99.1
2	同1号样	99.2
3	指示剂Re未经熔融直接上柱, 20ml 2mol/l NH <sub>4</sub> OH洗	97.8
4	同3号样	98.1

根据上述结果, 推荐如图6所示的实验流程。

### 三、结果和讨论

#### 1. 地质样品的检查实验

准确称取标准参考物AGV及国际地质标准样品DINO, CONTESSA与自制混合标准一起送原子能科学研究院重水反应堆照射 ( $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ),  $\sim 50 \text{ h}$ , 冷却1天后进行分离。首

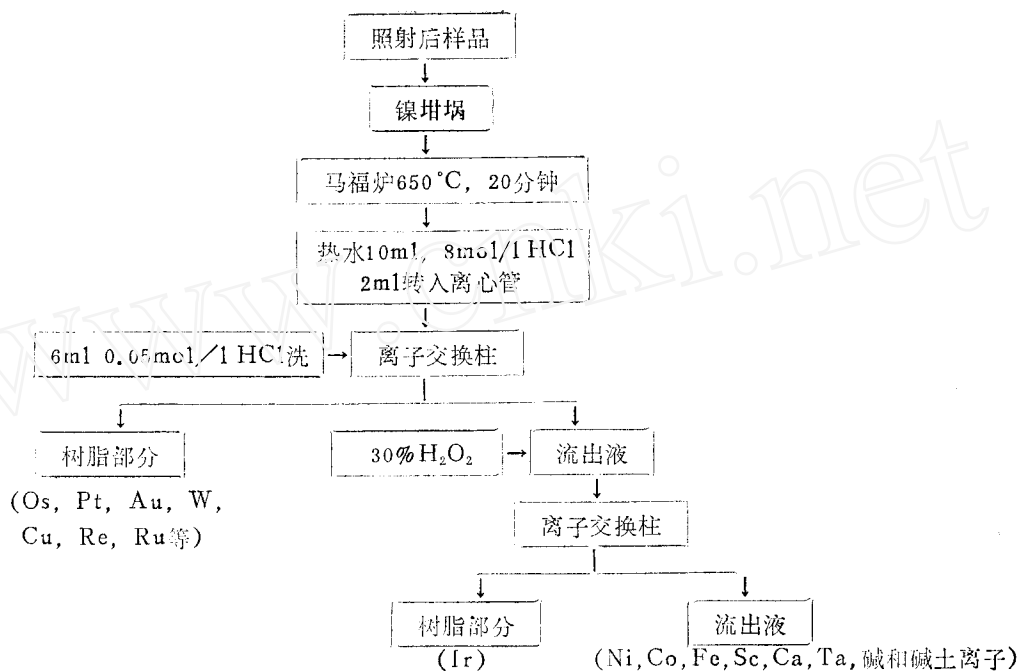


图6 实验流程图

先在镍坩埚中放好载体 (Ir, Os, Re, Pt, Pd, Au $\sim$ 10 $\mu$ g/ml) 及反载体烤至近干, 铺一层Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (约1.3g) 加NaOH (约1—2g)。放入马福炉中650 $^{\circ}$ C熔融20min。取出, 冷却5min后用热水10ml转入离心管中, 用8mol/l HCl洗坩埚2次合并入离心管, 以浓HCl中和至溶液澄清无沉淀, 溶液呈黄绿色。用1:1 NH<sub>4</sub>OH调pH至1.5—2.0 (酸碱中和都不可太过量), 静置片刻后上离子交换柱, 流速0.5ml/min, 树脂相测Os, Pt, Au, W等。流出液放置一周后加1ml 30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 用100ml烧杯, 盖上表面皿微煮30min, 再上交换柱, 流速0.5ml/min, 回收Ir。用Ge(Li) 探测器测量 $\gamma$ 射线强度, 为达到足够计数率测量时间达50000s。

标准做同样处理以便比较。实验结果与DINO<sup>[6]</sup>, CONTESSA<sup>[7]</sup>的文献值, 纯仪器中子活化分析值<sup>[8]</sup>做了比较, 结果列表4。从表4可知本方法结果与仪器活化分析结果基本一致, 并与DINO, CONTESSA的文献值符合得较好。这说明本流程对复杂基体中低含量的Ir, Os, Au, Pt等贵金属的分析是合适的。

表4 DINO, CONTESSA文献值, 仪器中子活化分析值与本分离程序实验结果比较

名称	数据出处	Ir, ppb	Re, ppb	Au, ppb	Pt, ppb	Mo, ppm	Cu, ppm	Os, ppb
DINO	文献值	31.5 $\pm$ 0.6	—	—	—	—	—	—
	仪器活化	33.0	—	8.6	—	—	—	—
	本工作	35.4 $\pm$ 3.7	69.2 $\pm$ 5.0	9.23 $\pm$ 0.01	77.5 $\pm$ 6.4	1.4 $\pm$ 0.4	43.6 $\pm$ 1.2	53.5
CONTESSA	文献值	4 $\pm$ 1	—	—	—	—	—	—
	仪器活化	—	—	1.6	—	—	23.6	—
	本工作	4.0 $\pm$ 0.6	—	0.78 $\pm$ 0.12	—	—	28.6 $\pm$ 3.1	—

## 2. 去污情况检查

为检查本流程去污效果, 做了样品分离前后的去污比较。结果表明, 本程序对Ni, Co,

Na, Sr, Sm, Lu, La, Cs, Rb, Ta等的去污效果在99.9%以上;对Fe, Sc, Eu, Ce, Yb等去污效果在99%以上;对Hf, Ba, Sb去污效果高于95%。这说明此流程做基体复杂的地质样品是完全可取的。我们已把本分离程序用于分离浙江长兴及四川广元等界面样品,其结果列入文献[9]。

### 参 考 文 献

- [1] Nadkarni and Morrison, *J. Radioanal. Chem.*, **33**, 435 (1977) .
- [2] Nadkarni and Morrison, *Anal. Chem.*, **48**, 232 (1974) .
- [3] Stockman, H. W., *J. Radioanal. Chem.*, **78**, 307 (1983) .
- [4] 金立云等, *核技术*, **4**, 44 (1982) .
- [5] Zhou Zhiming et al., Rapid Radiochemical Procedure for the Determination of Noble Metals in Geological Samples by Neutron Activation Analysis (内部报告) .
- [6] Ganapathy, R., *Science*, **209**, 921 (1980) .
- [7] Alvarez, L. W., et al., *Science*, **208**, 1095 (1980) .
- [8] 马淑兰等, *分析实验室*, **4**, 1 (1985) .
- [9] 柴之芳等, *地质学报*, **60** (2), 139 (1986) .

## NEUTRON ACTIVATION DETERMINATION OF NOBLE METALS IN GEOLOGICAL SAMPLES USING SELECTIVE GROUP SEPARATION SCHEME

MA SHULAN CHAI CHIFANG MAO XUEYING

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica Beijing*)

### ABSTRACT

In this paper a radiochemical procedure for the determination of noble metals in geological samples is described. It consists of thermal neutron irradiation, melt of sample, selective absorption of noble metals on chelating resin and high resolution  $\gamma$  spectrometry. In the procedure, the BE-1-5-1 resin retains no Ni, Co, Na, Sr, Sm, Lu, La, Cs, Rb and Ta, and retains only 1% of Fe, Sc, Eu, Ce and Yb and 5% of Ba, Hf and Sb. It is effective for determining noble metals in geological samples.

**Key words** Chelating resin, Neutron activation analysis, Noble metal, Geological sample.