

中子活化岩石样品中⁸⁸Y 含量的测定 ——单纯形优化比色条件的应用

王武尚 陈莉云

(西北核技术研究所, 西安 710024)

在铜-邻菲罗啉-乙醇水溶液中, 采用单纯形最优化方法选择出偶氮氯膦Ⅲ与钇的最佳显色条件。在实验条件下, 钇的摩尔吸收系数为 $1.06 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$, 且在 $0-0.6 \text{ mg/l}$ 范围内服从比尔定律, 变异系数为 0.87% 。用此方法测定了中子活化岩石样品中⁸⁸Y 的化学回收率。

关键词 单纯形优化法 分光光度法 钇 偶氮氯膦Ⅲ

在以往的工作中, 我们采用偶氮膦Ⅲ水溶液显色体系测定重稀土放射性核素的化学回收率, 但此体系灵敏度低, 选择性较差。同位素稀释法具有较高的准确度, 对于⁸⁸Y, 可加入一定量的⁹¹Y 稀释剂, 根据样品中⁸⁸Y 与⁹¹Y 的比值计算其化学回收率。但⁹¹Y 稀释剂制备困难, 费用较大。偶氮氯膦Ⅲ(CPAⅢ)是一种选择性较好的稀土显色剂, 在 $\text{pH}=1$ 左右的溶液中与稀土元素反应。此试剂已广泛用于钢铁等样品中稀土元素的测定^[1-3]。虞光禹^[4]将 Cu-Phen(邻菲罗啉)体系用于轻稀土与偶氮氯膦Ⅲ的显色反应中, 发现吸收峰向长波方向移动, 灵敏度大大提高, 摩尔吸收系数相当于水溶液的 2-3 倍。但配合物极不稳定, 若加入乙醇后, 稳定性则大为改善, 并用于以钪为主的球墨铸铁中稀土总量的测定。我们将此体系用于钇的测定, 并采用单纯形最优化方法^[5,6]选择最佳显色条件。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

554 型分光光度计, 英国 Perkin Elmer 公司产品; PHS-3C 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂产品。

钇标准溶液, 用光谱纯氧化钇配成 10 mg/l 和 $0.02\% (m/m)$ 的弱酸性溶液; 铜溶液, 0.55 g/l , 用浓硝酸溶解纯铜片配成弱酸性溶液; 邻菲罗啉(Phen)溶液, $0.5\% (m/V)$ 的 $20\% (V/V)$ 乙醇溶液; Cu-Phen 溶液, 将 Cu 溶液和 Phen 溶液等体积混合而成; $0.03\% (m/V)$ 偶氮氯膦Ⅲ(CPAⅢ)乙醇溶液; 在酸度计监测下, 1 mol/l 一氯乙酸溶液中加入适量 2 mol/l 乙

收稿日期: 1994-06-15 收到修改稿日期: 1995-03-16

酸钠配成 $\text{pH}=2$ 的缓冲溶液;所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

于 25ml 容量瓶中,加入一定量的钇标准溶液、2.50ml Cu-Phen 溶液、5.00ml 一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液、6.00ml 0.03% 偶氮氯膦 III 乙醇溶液,稀释至刻度,摇匀,显色 30min,以相应的试剂空白作参比,用 1cm 比色皿,在 680nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在酸度为 $\text{pH}=4$ 时,由图 1 的吸收曲线可以看出,配合物最大吸收峰在 680nm 处,与文献[4]的结果一致,最大吸收波长较水溶液($\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}^{[7]}$)红移 20nm。试剂空白的最大吸收峰位于 550nm 处,对比度为 $\Delta\lambda=130\text{nm}$ 。

2.2 Cu 与 Phen 的定量关系

Phen 用量为 2ml,吸光度随 Cu 的用量变化结果示于图 2。由图 2 可见,Cu 或 Phen 过量均不能使吸光度达到最大,只有 Cu、Phen 的摩尔比接近 1:2 时,吸光度才能达到最大。结果和文献[4]一致。

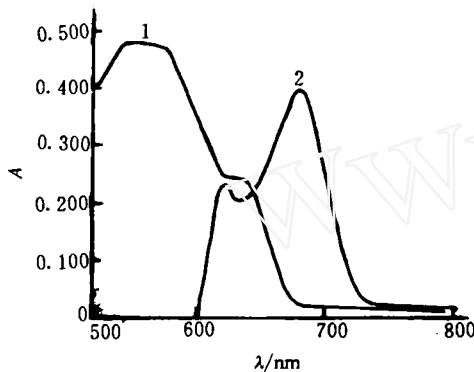


图 1 吸收曲线

1—试剂空白对空气;
2—Y+Cu-Phen+CPA III 对试剂空白。

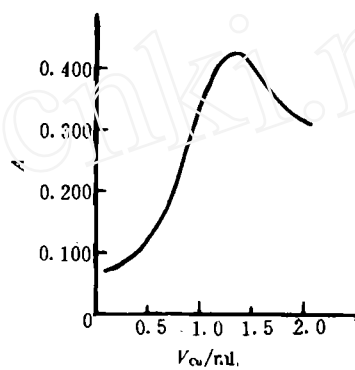


图 2 Cu-Phen 的定量关系

文献[4]指出,显色液的稳定性随 Cu^{2+} 量的增加而降低,以 0.5—1mg 为宜,并应保持 Cu^{2+} 和 Phen 的质量比在 1:8—1:10 之间。所以将 0.55g/l 的 Cu 溶液和 0.5% Phen 的乙醇溶液等体积混合得 Cu-Phen 溶液,其中 Cu^{2+} 与 Phen 的质量比为 1:9。

2.3 单纯形初始条件

实验表明,Cu 溶液和 Phen 溶液分开加入与先混合后再一起加入,吸光度保持不变,所以把 Cu-Phen 溶液的用量作为一个优化因素,再选择偶氮氯膦 III 溶液用量和酸度 pH 作为优化因素。各因素的初始条件列入表 1。

表 1 单纯形的初始条件、步长及上下界

优化因素	初始条件	上界	下界	基本步长
pH	3	7	2	0.5
CPA III 用量/ml	4	9	1	1
Cu-Phen 用量/ml	2	8	0.5	0.5

2.4 单纯形优化法选择最佳显色条件

选择优化因素为 3 个,收敛系数 $E = 0.025$, 根据初始条件和步长,采用 long 系数表^[5]构造初始单纯形,使用自编的改进单纯形优化程度 MSO. BAS 寻找最佳显色条件,单纯形推进过程列入表 2。

表 2 单纯形优化结果

实验次数	pH	CPA III 用量/ml	Cu-Phen 用量/ml	吸光度	剔除点
1	3.00	4.00	2.00	0.397	
2	3.50	4.00	2.00	0.368	
3	3.25	4.87	2.00	0.370	
4	3.25	4.29	2.41	0.385	0.368
5(反射)	2.83	4.77	2.27	0.454	
6(扩大)	2.50	5.15	2.41	0.485	0.370
7(反射)	2.58	4.10	2.55	0.439	0.386
8(反射)	2.14	4.55	2.23	0.483	0.397
9(反射)	2.00	5.21	2.79	0.492	
10(扩大)	2.00	5.81	3.19	0.480	0.439F ¹⁾
11(反射)	2.00	5.85	2.40	0.510	
12(扩大)	2.00	6.72	2.33	0.512	0.483
13(反射)	2.19	6.84	2.79	0.504	0.485
14(反射)	2.00	7.35	2.86	0.498	0.492

注:1)F 表示扩大实验失败。

初始单纯形经过 5 次反射、3 次扩大,吸光度达到最大,此时 $\text{pH} = 2$, CPA III 用量为 6.72ml, Cu-Phen 用量为 2.33ml, 经过 14 次实验达到了收敛要求。考虑到加入试剂的方便,在最终单纯形范围内选择最佳测量条件为: $\text{pH} = 2$, CPA III 用量为 6.00ml, Cu-Phen 用量为 2.50ml。

2.5 线性浓度检测范围

按实验方法称取不同量的 0.02% (m/m) 钼标准溶液,根据所测的吸光度用最小二乘法在计算机上拟合,得线性方程:

$$y = 4.75 \times 10^{-2}x + 2.34 \times 10^{-2}$$

相关系数为 1.00, 直线相关性良好。实验结果表明, 钇在 0—0.6mg/l 范围内服从比尔定律。变异系数为 0.87%。

2.6 显色体系的灵敏度和稳定性

根据标准曲线方程计算钇的摩尔吸收系数为 $1.06 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$ 。由表 3 可见, 在室温下, 配合物需 30min 才显色完全, 不同于文献[4]所述的配合物可瞬时生成, 这可能是由于轻重稀土显色速度不同的缘故。显色液在 2h 内吸光度保持不变。

表 3 显色液的稳定性

t/min	15	30	60	120
A	0.348	0.398	0.399	0.397

2.7 共存离子的干扰

无任何掩蔽剂的情况下, 与钇等量的 Zn、Fe、K、Cd 无干扰, 等量的 Ca、Pb 有提高灵敏度的作用, 等量的 Mg、Sn 有降低灵敏度的作用。由于经化学流程分离出的稀土元素中杂质很少, 只有痕量的 Fe, 不影响测定, 因此可不用任何掩蔽剂直接进行分析。

2.8 样品分析

称取一定量的中子活化岩石样品, 加入一定量的钇载体, 经溶样、化学分离得到纯净的钇样品; 根据实验方法测定 Y 的化学回收率, 用 γ 谱仪测定⁸⁸Y 的计数率, 计算出样品中⁸⁸Y 的含量, 并与同位素稀释法比较, 结果列入表 4。

表 4 样品中⁸⁸Y 的含量

样品号	质量分数 $\omega \times 10^{13}$		相对偏差/%
	本方法	同位素稀释法	
1	6.864	6.721	2.1
2	8.173	8.027	1.8
3	3.535	3.551	-0.5
4	9.072	9.024	0.5

注: 以同位素稀释法为基准计算相对偏差。

由测量结果可知, 用本方法测得的⁸⁸Y 的结果与同位素稀释法测得的结果基本一致, 最大相对偏差为 2.1%(以同位素稀释法为基准)。

3 结论

在 pH=2 左右, 重稀土显色配合物的最大吸收峰位于 680nm 处, 钇的摩尔吸收系数为 $1.06 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$, 且在 0—0.6mg/l 范围内服从比尔定律, 变异系数为 0.87%。本方法灵敏度高, 选择性好, 准确可靠, 可用于中子活化岩石样品中钇组稀土放射性核素的化学回收率的测定。

参 考 文 献

- 1 刘绍璞. 偶氮氯膦Ⅲ直接光度法测定球墨铸铁中的稀土总量. 理化检验, 1975, 11(4-5): 10.
- 2 张国轩. 球墨铸铁及低合金钢中稀土总量的快速分析. 理化检验, 1979, 15(1): 23.
- 3 王天明, 王德明. 偶氮氯膦Ⅲ直接光度法测定球铁中稀土总量. 理化检验, 1979, 15(1): 23.
- 4 虞光禹. 铜、锌、钴、镍-邻菲罗啉体系中稀土元素与偶氮氯膦Ⅲ显色反应的研究. 分析化学, 1986, 14(9): 646.
- 5 秦建侯, 邓勃, 王小芹编著. 分析测试数据统计处理中计算机的应用. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 1990. 369.
- 6 谭哲, 周荣农. 新显色剂偶氮溴膦-PSN-稀土-CTMAB 显色体系的研究. 化学试剂, 1989, 11(1): 56.
- 7 刘绍璞. 偶氮氯膦Ⅲ与稀土元素在乙醇-水溶液中的显色反应研究. 分析化学, 1984, 12(6): 508.

DETERMINATION OF ^{88}Y IN NEUTRON ACTIVATED ROCKS
—APPLICATION OF SIMPLEX OPTIMIZATION IN
SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS

WANG WUSHANG CHEN LIYUN

(Northwest Institute of Nuclear Technology, P. O. Box 69(17), Xi'an 710024)

ABSTRACT

A sensitive and selective spectrophotometric method for the determination of chemical recovery of ^{88}Y in neutron activated rocks is developed with modified simplex optimization method. The spectrophotometric method is based on the reaction between rare earth elements and chlorophosphonazo Ⅲ in aqueous solution containing Cu, Phen and ethanol. Under the experimental conditions, the maximum absorption wavelength is at 680nm, the molar absorptivity is $1.06 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$. The absorbance is linearly dependent on the concentration of yttrium when the concentration is below 0.6mg/l. The variation coefficient is 0.87%.

Key words Simplex optimization method Spectrophotometric method Yttrium Chlorophosphonazo Ⅲ