

## 同位素稀释质谱法测定 $U_3O_8$ 中痕量 Dy

毕松苓 孟宪厚

(核工业北京化工冶金研究院, 北京, 101149)

试样用 HCl 溶解, 以 201×7 型阴离子交换树脂除去大量 U, 用  $P_{507}$  萃淋树脂将 Dy 与其他稀土元素分离。以  $^{160}\text{Dy}$  作稀释剂, 质谱测定  $^{160}\text{Dy}$  与  $^{162}\text{Dy}$  之丰度比。该法分析 Dy 相对含量  $8.47 \times 10^{-8}$  的  $U_3O_8$  试样时方法精密密度为 4.1%。本法还与其他分析方法进行了比对分析, 获得满意的结果。

**关键词** 质谱 同位素稀释 Dy  $U_3O_8$   $P_{507}$  萃淋树脂

Dy 与 Sm、Eu、Gd 一样, 是热中子俘获截面最大的稀土元素之一, 是核产品中重点检测的元素。 $U_3O_8$  中上述元素相对含量仅为  $10^{-8}$ , 要准确测定难度较大。早期核燃料中痕量稀土元素曾用分光光度、光谱、X 光荧光、中子活化等方法测定。但前3种方法受灵敏度和选择性的限制, 中子活化法则受设备限制。同位素稀释质谱法 (IDMS) 灵敏、准确、选择性好, 被公认为痕量分析的权威方法<sup>[1,2]</sup>。早在 50 年代 Hayden 和 Gledenin 就用该法测定过裂变产品中的 Sm 和 Gd。后来又有人测定过矿石<sup>[3]</sup>和地质标样<sup>[4]</sup>中  $10^{-6}\text{g}$  量级的稀土元素。Marsh<sup>[5]</sup>测定过裂变产品中相对含量  $10^{-8}$  的 La、Ce、Sm 和 Nd。1991 年中国原子能科学研究院李思林用 IDMS 法测定了高纯  $Eu_2O_3$  中痕量稀土元素。我们实验室于 1985 年建立了  $U_3O_8$  中痕量 Sm、Eu、Gd 的 IDMS 法<sup>[6,7]</sup>。 $U_3O_8$  中痕量 Dy 的测定尚未见报道。

本文用  $P_{507}$  萃淋树脂, 选择不同浓度的 HCl 淋洗, 将 Dy 与其他稀土元素分离。以  $^{160}\text{Dy}$  作稀释剂, 测定  $^{160}\text{Dy}$  与  $^{162}\text{Dy}$  之丰度比。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

ZHT-05A 型固体分析专用质谱计, 带有 6 位离子源, 电子倍增器接收, 北京分析仪器厂产品。201×7 型阴离子交换树脂, 80—100 目;  $P_{507}$  萃淋树脂, 80—100 目, 均为核工业北京化工研究院产品。离子交换柱: (1) 内径 10mm 石英柱, 长 150mm, 内装 8g 201×7 树脂; (2) 内径 8mm 石英柱, 长 100mm, 内装 3g  $P_{507}$  树脂。

HCl, 优级纯, 并经等温平衡法纯化。磺基水杨酸, 分析纯, 10%, pH2.4。  $^{160}\text{Dy}$  稀释剂,  $^{160}\text{Dy}$

收稿日期: 1992-01-30 收到修改稿日期: 1992-09-11

的丰度为37.75%，化学形态为  $Dy_2O_3$ 。将19.814mg 该氧化物于 Pt 坩埚中，加1ml 浓  $HNO_3$  溶解，转入100ml 石英容量瓶中，用水稀释至刻度。制得 Dy 浓度为172.48 $\mu g/ml$  的贮备溶液。取此溶液1ml 于200ml 石英容量瓶中，加3滴1:1(V/V)  $HNO_3$ ，用水稀释至刻度，所得溶液浓度为0.862 $\mu g/ml$ 。

### 1.2 Dy 的提取

将  $U_3O_8$  试样中的 U 按文献[7]的方法用201 $\times$ 7型阴离子交换树脂除掉。除 U 后的溶液蒸干，加10ml pH2.4的10%磺基水杨酸溶液溶解，并以1ml/min 的流速通过已用10%磺基水杨酸平衡好的  $P_{507}$  树脂柱。然后用不同浓度 HCl 分别淋洗 Dy 以前的稀土元素、Dy 和 Dy 以后的重稀土元素。

1.2.1 Dy 以前的稀土元素的去除 稀土元素在  $P_{507}$  萃淋树脂上的吸附能力随原子序数的增加而增加。通过实验，选用0.6mol/l HCl 淋洗 Dy 以前的稀土元素。于3个20ml 烧杯中分别加入10 $\mu g$  Gd、10 $\mu g$  Tb 和20 $\mu g$  Dy。蒸干后分别用10ml pH2.4的10%磺基水杨酸溶解，各自通过  $P_{507}$  树脂柱。用0.6mol/l HCl 分别淋洗上述3只柱子，每2ml 接收液分别接入25ml 容量瓶中，用偶氮胂 mA 分光光度法<sup>[8]</sup>测定 Gd、Tb 及 Dy 的含量，并给出各自的淋洗曲线示于图1。由图1可见，16ml 0.6mol/l HCl 可将 Gd 完全淋洗下来(Gd 以前的稀土元素更能淋洗下来)。24ml 0.6mol/l HCl 可将大部分 Tb 洗掉，虽然有约8%—10%的 Tb 与 Dy 一起留在柱上，但 Tb 是单同位素元素，并且 $^{159}Tb^+$ 与  $Dy^+$  和  $[DyO]^+$  质谱峰没有任何叠加干扰。故最后选用24ml 0.6mol/l HCl 淋洗 Dy 以前的稀土元素。

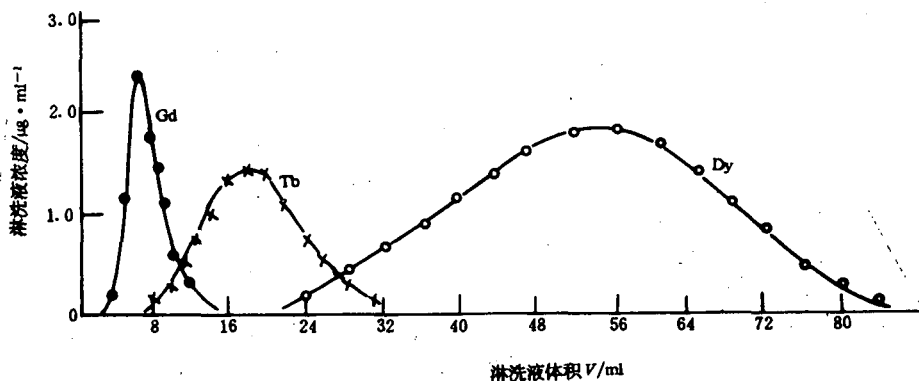


图1 Gd、Tb 和 Dy 的淋洗曲线

1.2.2 Dy 与其后的重稀土元素的分离 Dy 后面是 Ho 和 Er。选择1.1mol/l HCl 可把大部分 Dy 淋洗下来，而 Er 及其后的重稀土元素留在柱上。图2示出其淋洗曲线。图2表明，12ml 1.1 mol/l HCl 可将大部分 Dy 淋洗下来。虽然不是100%，但没关系。因为 IDMS 法的最大优点是不要求被测元素定量回收<sup>[9]</sup>。大约60%的 Ho 与 Dy 一起淋洗下来。但 Ho 也是单同位素元素，并且 $^{165}Ho^+$ 与  $Dy^+$  及  $[DyO]^+$  的质谱峰没有叠加干扰。淋洗 Dy 时 Er 及其后的重稀土元素都留在柱上。柱上的重稀土元素可用14ml 4mol/l HCl 淋洗下来，然后用15ml 前述磺基水杨酸溶液平衡柱子，即可重复使用。

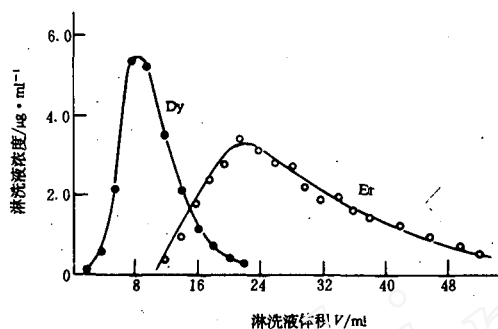


图2 Dy 和 Er 的淋洗曲线

### 1.3 分离程序

称取1g  $U_3O_8$  试样,加入适量 $^{160}Dy$  稀释剂。用5ml 浓 HCl 溶解,加入5ml 水。用201×7型阴离子交换树脂除去 U 后蒸干。用10ml pH2.4的10%磺基水杨酸溶解,并以1ml/min 的流速通过  $P_{607}$  树脂柱。用3—5ml 上述磺基水杨酸溶液洗烧杯和柱子。用24ml 0.6mol/l HCl 洗去 Tb 以前的稀土元素。用12ml 1.1mol/l HCl 淋洗 Dy,淋洗液收集于20ml 石英烧杯中,蒸发至3—5ml,转入5ml 石英烧杯中蒸干。加2滴浓  $HNO_3$ ,蒸干。加2滴  $HClO_4$ ,蒸干。用100 $\mu$ l 1:50 (V/V) 稀  $HNO_3$  溶解,浓缩至30—40 $\mu$ l,用微量注射器将其涂于质谱计样品灯丝上进行质谱测定。

### 1.4 质谱测定

样品灯丝的处理、涂样方法及质谱计各种参数的选取均同文献[7]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然 Dy 与 Dy 稀释剂的测定

天然 Dy 和 Dy 稀释剂的质谱图分别示于图3、图4。前者与文献中提供的 Dy 各同位素的丰度值相符。表1列出 Dy 稀释剂的测定结果。

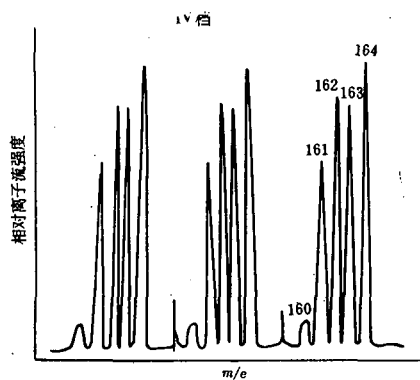


图3 天然 Dy 的质谱图

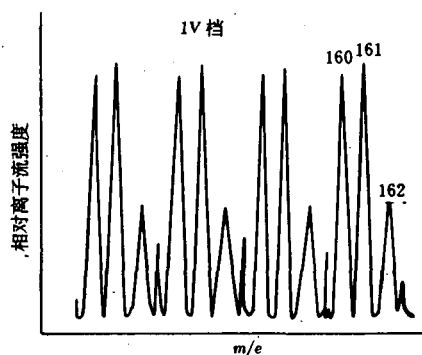


图4 Dy 稀释剂的质谱图

表1 Dy 稀释剂中各同位素的丰度(%)

同位素	<sup>160</sup> Dy	<sup>161</sup> Dy	<sup>162</sup> Dy	<sup>163</sup> Dy	<sup>164</sup> Dy
本文	37.83	37.44	12.36	6.30	5.99
厂家给定值	37.67	37.40	12.33	6.35	6.10
平均	37.75	37.42	12.35	6.33	6.05

由图3、4及表1可以计算出:

$$(1) \text{天然 Dy 中, } ^{160}\text{Dy}/^{162}\text{Dy} = \frac{2.30}{25.50} = 0.0902;$$

$$(2) \text{天然 Dy 中, } \frac{^{160}\text{Dy} + ^{162}\text{Dy}}{\text{总 Dy}} = \frac{2.30 + 25.50}{100} = 27.80\%;$$

$$(3) \text{稀释剂中, } ^{160}\text{Dy 丰度为 } 37.75\%, \ ^{160}\text{Dy}/^{162}\text{Dy} = \frac{37.75}{12.35} = 3.057, \ \frac{^{160}\text{Dy} + ^{162}\text{Dy}}{\text{总 Dy}} = \frac{37.75 + 12.35}{100} = 50.10\%.$$

## 2.2 计算公式

IDMS 法测定多同位素元素时计算公式为

$$m_1 = \frac{(1 + \alpha R_1) \cdot (R_2 - R_3) \cdot m_2 \cdot D_2}{(1 + \alpha R_2) \cdot (R_3 - R_1)} \quad A = \frac{(m_1/D_1) - m_0}{m}$$

式中,  $A$  为 Dy 的相对含量,  $10^{-6}$ ;  $m$  为取样量, g;  $m_1$  为  $m$  克试样中 Dy 的绝对量(含空白),  $\mu\text{g}$ ;  $m_0$  为实验流程的空白值,  $\mu\text{g}$ ;  $\alpha$  为原子个数比与重量比之间的换算系数;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  分别为样品、稀释剂及混合样中 <sup>160</sup>Dy 与 <sup>162</sup>Dy 的比值;  $D_1$  为样品中 <sup>160</sup>Dy + <sup>162</sup>Dy 占总 Dy 的百分数;  $D_2$  为稀释剂中 <sup>160</sup>Dy + <sup>162</sup>Dy 占总 Dy 的百分数;  $m_2$  为加入的稀释剂量,  $\mu\text{g}$ 。

本文条件下,  $m_0 = 0.0012\mu\text{g}$ , 系6次独立实验的平均值, 近似地视为常数<sup>[7]</sup>;  $R_1 = 0.0902$ ;  $R_2 = 3.058$ ;  $\alpha = 160/162 = 0.9877$ ;  $D_1 = 27.80\%$ ;  $D_2 = 50.10\%$ ;  $m = 1$ ;  $m_2$  为  $0.4312$ 。将上述值代入公式可得:  $m_1 = 0.0585 \times \frac{3.058 - R_3}{R_3 - 0.0902}$ ,  $A = \frac{m_1}{27.80\%} - 0.0012$

## 2.3 方法精密度

称取 1g  $\text{U}_3\text{O}_8$  于 20ml 石英烧杯中, 加入  $0.4312\mu\text{g}$  稀释剂, 按前述手续进行分离和测定 Dy 含量。6次独立测定结果的相对标准偏差为 4.1%, 即本法测定含 Dy  $8.47 \times 10^{-8}$  的  $\text{U}_3\text{O}_8$  试样时方法精密度为 4.1%。由于 IDMS 是绝对分析方法, 只要仪器经同位素标样标定证明无系统偏差后可近似地把精密度视为准确度。本文天然 Dy 分析与标准值偏差在  $\pm 0.5\%$  以内, 而精密度为 4.1%, 因此可以说方法准确度好于 5%。

图5给出本文测出的  $\text{U}_3\text{O}_8$  中 Dy 质谱图。由图可见峰形正常, 分辨良好。

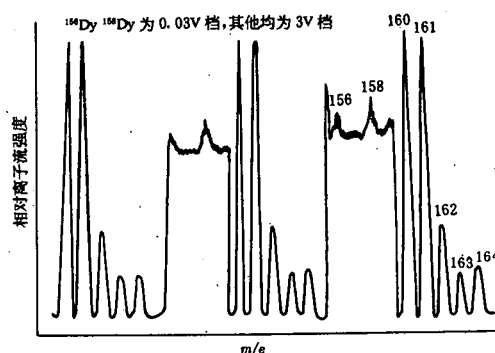


图5  $\text{U}_3\text{O}_8$  中 Dy 的质谱图

## 2.4 样品比对

表2列出该法测定  $U_3O_8$  稀土标样中 Dy 的含量, 并与其他方法的结果进行了比对。数据表明本法的测定结果与其他方法符合较好。

表2  $U_3O_8$  稀土标样中 Dy 的含量( $10^{-4}$ )

方 法	IDMS	光谱(1)	光谱(2)	ICP	激光荧光	火花质谱
标 样 UR-1	0.046	0.039	0.041	0.053	0.045	0.047
标 样 UR-2	0.0847	0.0788	0.0830	0.0889	0.0856	0.0906

## 3 结 论

本文建立了  $U_3O_8$  中痕量 Dy 的 IDMS 分析方法。方法较简便, 测定含 Dy  $8.47 \times 10^{-8}$  的  $U_3O_8$  试样时方法精密度为 4.1%。本法的分析结果与其他方法进行了比对, 结果符合较好。

## 参 考 文 献

- 1 孟宪厚. IDMS 分析的新进展. 质谱学报, 1986, 9(2): 1.
- 2 Aheam A J. Trace Analysis by Mass Spectrometry. New York and London, 1972. 283-295.
- 3 Charles C S, Herman H T, John A P. Determination of Rare Earth Elements in Rocks and Minerals by Mass Spectrometric Stable Isotope Dilution Technique. Anal Chem, 1967, 39(14): 1888.
- 4 Hooker P J, Harmer D S. Determination of Rare Earth Elements in Geological SRM by IDMS. Chem Geol, 1975, 16(3): 189.
- 5 Marsh S F. Separation of Lanthanide Fission Products from Nuclear Fuels by Extraction Chromatography and Cation Exchange for Isotope Dilution MS Analysis. Anal Chem, 1967, 39(6): 641.
- 6 孟宪厚, 黄达峰, 宋 新. 同位素稀释质谱法测定  $U_3O_8$  中痕量 Sm, Eu, Gd. 铀矿冶, 1986, 5(4): 22.
- 7 毕松苓, 孟宪厚. 同位素稀释质谱法测定痕量 Sm, Eu, Gd 的改进. 铀矿冶, 1991, 10(3): 53.
- 8 高湘崧. 高灵敏的稀土新显色剂偶氮氯膦 mA 的合成及其在光度分析中的应用. 理化检验化学分册, 1979, (6): 封 2.
- 9 孟宪厚. 痕量分析的有力手段——同位素稀释质谱法. 质谱, 1981, (2): 10.

## THE DETERMINATION OF TRACE Dy IN $U_3O_8$ BY ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY

BI SONGLING MENG XIANHOU

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, P. O. Box. 234, Beijing, 101149)

### ABSTRACT

A method of determination of trace Dy in  $U_3O_8$  by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) is described. The quantity of sample is 1g  $U_3O_8$ ,  $^{160}Dy$  is used as spike. The great quantity U and trace elements Fe and Pb are removed by model 201  $\times$  7 anion ion-exchange resin. Dy is separated from other rare earth elements by  $P_{507}$  extractant-containing resin. The ratio of  $^{160}Dy/^{162}Dy$  is measured by mass spectrometer and the quantity of Dy is calculated. The precision of method is 4.1% as sample contains  $8.47 \times 10^{-8} Dy$ .

**Key words** IDMS Dy  $U_3O_8$  Trace analysis  $P_{507}$  extractant-containing resin