

硅酸盐中钐、钕同位素稀释测定提取方法研究

(中国科学院地质所) 黄莹 潘均 张任祜 孙宝山

硅酸盐中Sm、Nd提取方法研究是建立Sm—Nd年代测量方法的重要环节之一。

本文从天然硅酸盐岩石中提取总稀土，然后用阳离子树脂毛细管交换柱分离Sm和Nd。稀土提取

和分离效果用放射性示踪、偶氮胂Ⅲ显色和质谱鉴定。

一、总稀土提取

分析流程确定如下：200—500mg 样品、氢氟

酸、过氧酸分解。水提取上柱。

离子交换柱采用内径4—5毫米，内装200—400目 $\times 8\%$ 强酸性阳离子交换树脂，柱床高为12厘米。

淋洗剂：先用1.25N HCl分离硅酸盐造岩元素，直到Sr淋洗完，然后更换6.2N HCl淋洗，收集10ml溶液，其中含有稀土、Ba、Th等元素，将溶液蒸干。

1. 轻、重稀土在小交换柱上行为的差别：

尽管稀土元素之间化学性质十分相似，它们在小交换柱上的离子交换行为，仍然表现出差别。样品选用黑云母片麻岩200mg。淋洗剂用1NHCl，树脂床高为8cm。检查流出液放射性计数。

从实验看出，在交换柱上，Tm的离子交换行为与Eu、Nd有明显的差别。铈淋洗完的体积大约35ml，可见，在这体积之内，将近有一半的Tm将丢失，但Eu之前的稀土元素，包括Sm和Nd可以全部回收。

Tm淋洗下来的数量和岩石的化学组成有很大的关系。用200mg角闪片岩样作示踪实验，1N HCl淋洗到53ml Tm仍未见淋下，计数全部在6N HCl淋洗中，即可以100%地回收。

2. 样品用量和柱高

在内径4—5mm小交换柱上，对于500mg样品，其离子交换容量显然不足，放射性示踪表明，在淋完Sr之后，这时约有20% Eu已经穿透。只要增加树脂床高度达12cm，用1.25N HCl淋洗到Sr完，Eu损失只有6%。试验中，我们改用1.25N HCl代替1N HCl。淋洗结果表明，它更有利于把Al淋洗干净。

3. 全稀土回收条件

根据上面的试验，我们确定了以硅酸盐或矿物中提取稀土的三个基本条件：①分解样品破坏氟化物后应蒸成湿盐状；②为适应500mg样品的稀土分离，树脂柱高应为12厘米；淋洗剂的浓度用1.25N HCl更好；③交换柱内径 $\phi 4-5$ 毫米，国产强阳树脂200—400目 $\times 8\%$ 。

4. 小交换柱上U、Ba的行为

为了解收集的稀土组份中可能含有杂质元素，我们试验铈在小交换柱上用20毫升2N HCl流洗，即可将铈全部流出。

U在小柱上的行为是通过纯U淋洗试验确定。流程同稀土提取流程，用偶氮胂III比色检查。试验表明，水提取液上柱以后，流出液中有少量铀穿透，其余的铀全部集中在前20ml 1.25N HCl流出液中，

20—40ml 1.25N HCl流出液，以及随后10ml 6N HCl流出液中都没有铀。可见，在提取总稀土时，铀很容易和稀土分离。

二、Sm和Nd高纯分离

Sm和Nd的高纯分离我们使用毛细管柱，采用络合剂淋洗分离稀土是可行的。而 α -羟基异丁酸（简称 α -HIBA）又是最理想的试剂之一。

所确定毛细管柱流程如下：收集到的稀土用两滴0.1NHCl溶解，移至毛细管交换柱的毛细管里，柱子内装有200—400目 $\times 12\%$ AG50W强酸性阳离子交换树脂，树脂事先已转成铵型并淋洗至中性。加压，使溶液流完，然后用高纯水数滴洗柱子三次。最后加约10ml 0.25M pH4.5 α -HIBA淋洗。收集Sm Nd并蒸干，供质谱测量。或另经小交换柱除有机质（ α -HIBA）后送质谱测量。

1. 分离条件的确定，用络合剂淋洗，稀土元素彼此间的分离是通过络合剂和各稀土元素间络合能力的差异实现的。由于稀土元素彼此化学性质十分相近，因此必须严格控制影响稀土络合物稳定性的诸因素：络合剂的浓度、pH值、温度等等。

1) 淋洗剂pH值的选择：主要根据前人的工作确定的。pH选择为4.50，试验中，用pH计测定。

2) 淋洗剂的浓度： α -HIBA的浓度的选择十分重要，从试验中得出最佳条件为0.3M和0.25M两种浓度，Sm和Nd可以分离开，但0.25M浓度分离效果更好。

3) 温度对Sm、Nd分离的影响，我们选择室温（17℃）条件和30℃恒温条件作毛细管柱Sm、Nd淋洗试验，实验结果可以看出，温度对稀土淋洗及Sm、Nd分离有明显的影晌。而30℃恒温淋洗稀土，分离效果更好。

4) 流速变化对Sm—Nd在淋洗曲线上位置的影响。试验表明，当柱内径一致，树脂床高度一致，流速一致时，用同样浓度，同样pH值， α -HIBA淋洗时各个柱之间位置几乎相同。

5) 毛细管柱上Ba的行为：用稀释剂 ^{135}Ba （ $^{132}\text{Ba}/^{135}\text{Ba} = 57.1722$ ）按Sm、Nd流程淋洗，收集 α -HIBA流出液，每5ml一杯，共收集四杯，蒸干，用质谱检测Ba得到的都是普通Ba的比值， $^{135}\text{Ba}/^{132}\text{Ba} \approx 0.83$ ，这表明加到柱上的稀释剂没有淋洗下来。由此可见，经过毛细管柱，Ba即同稀土分离。

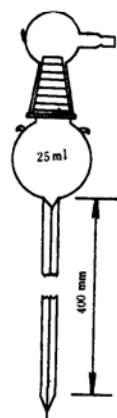
2. 毛细管柱的结构（见图）：柱子材料是硬质玻璃。柱子上部是一个外磨口球形罩，罩子侧面有一个外径为6mm的管子，以便接压缩空气或氮气。

磨口下面是一个容量约25ml储水球，球下面接一个内径 $\phi 2\text{mm}$ 长40cm的毛细管。管子下部拉成细的尖嘴。靠尖嘴的地方，填一氟塑料滤片，以便渗滤溶

液和防止树脂流失。树脂装在毛细管里，柱床高度为35cm，树脂层和储水球底部之间留有约4cm的毛细管空余长度，留作上样品时用。样品溶液进入毛细管内，不能沾污上面储水球以免影响分离效果。进样后每次洗柱内壁时，溶液也严格控制在毛细管许可的高度之内。为了得到良好的分离效果，把液滴控制在70—80滴/ml。

结束语

实际样品Nd同位素非稀释质谱测定表明*，所制备的样品，由于捕获量大，纯度高，发射十分稳定，它表明流程是成功的。



毛细管柱结构

太平寨紫苏麻粒岩钕同位素比测定值

实 验 号	$\frac{143\text{Nd}}{144\text{Nd}} \pm \sigma$
8001	0.510761 ± 95
8002	0.510713 ± 117
8003	0.510969 ± 128
8006	0.511276 ± 164

参 考 文 献

1. Spedding F. H. et al ed. 1961, The rare earths. Symposium on the rare earths and related element, Chicago, 1959, N. Y., 1961.
2. Korkisch, Johann. 1969, modern methods for the separation of rare metal ions. Oxford, Pergamon Pr.
3. F. W. E. Strelow, 1965, ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin.

* Nd同位素非稀释比值测量由乔广生、董默泉、胡京在TSN206SA质谱计上进行。

Study on the Separation of Sm and Nd from Silicates for Isotopic Dilution Measurement

Huang Xuan

Pan Jun

The procedure includes two steps, the first is extracting REE from the rocks, and the second is the separation of Nd and Sm from other REE and separation of Sm and Nd from each other with strong acidic cation resins. The effect of the above separation procedure were checked up by means of radio activity and mass spectrometer.