

用Ge (Li) γ -谱仪和组分离相结合的方法对两个岩石标准参考物质DZ Σ -1, DZ Σ -2的多元素中子活化分析

中国科学院原子能研究所 陈保现 袁玲 方朝萌

本工作参照Johansen^[1]等人分离Fe, Co的优点, 以阴离子交换和反相层法有效地除去Cr, Fe, Co, Sc放射性核素的干扰, 用国际标样验证了方法的可靠性。

仪器及试剂

γ -射线谱仪: 仪器中子活化分析, 测量系统是由一个70cm³同轴Ge(Li)探测器, 对⁶⁰Co 1332KeV峰的分辨率为3.5KeV, 峰康比为20:1和一台Laben-4096多道分析器组成, 放化中子活化分析, 测量系统是由一个130cm³, CANBERRA同轴Ge(Li)探测器, 对¹³⁷Cs 1332KeV峰的分辨率为1.9KeV和一台SCORPIO-3000多道计算机组成, 对¹³⁷Cs 1332KeV峰的峰康比为48:1, 相对探测效率为30%, 两台谱仪系统刻度每道为0.5KeV。

Di- (2-ethyl-hexyl) phosphoric Acid (HD-EHP), 含量高于95%。

Cyclohexane, 北京第五研究所出品。

Polytrifluorochloridethylene (KeL-F), 上海东风农药厂出品。

Zerolit "FF", 强碱型阴离子交换树脂, 氯型。

高纯金属 (99.99%) 或合适的光谱纯金属氯化物溶于HCl或HNO₃, 制得多元素标准溶液。

用微量滴管将标准溶液注射在10块 (直径10毫米) 左右的无灰滤纸上, 在80℃的红外线灯下烘干, 然后包在高纯铝箔内。对于放化中子活化分析, 滤纸的空白干扰可忽略不计。在本工作中多元素标准同时作为载体。

离子交换柱的制备

200克左右的阴离子交换树脂 (120—160目), 将其水化过夜, 用去离子水洗除除去精细的颗粒, 装入玻璃柱 (内径为7毫米, 柱的底部衬以一块泡沫塑料), 树脂床高100—250毫米, 用2M HCl转为氯型, 并保存在去离子水内, 用前分别以0.5M和9M HCl平衡, 同时制备6个离子交换柱。

反相层柱的制备

8毫升二乙基己基正磷酸 (HDEHP) 加48毫升环己烷稀释剂, 混合均匀后加入16克80—100目的聚三氟氯乙烯粉作为HDEHP的支撑体, 搅拌均匀, 然后在温度为40℃的红外线灯下蒸发除去环己烷, 得到反相层粉, 使用前 KeL-F 色层粉在去离子水内浸泡一小时并除去悬浮体, 装入玻璃柱 (内径3毫米), 床高150毫米, 用0.01M HCl平衡, 制备三个同样的反相层柱。

样品和标准的照射

照射前, 样品放在恒温箱 (105℃下) 内干燥24小时。照射用的高纯石英管需在王水中煮沸30分钟, 用去离子水冲洗干净后烘干。

样品和标准的照射都是在本所3500KW游泳池式反应堆内完成的。本工作中氯和铁丝分别作为通量梯度的监督。

短照射是在我们自己设计的气动跑免装置内实行的, 样品和标准都分别用绝缘纸作为包装材料, 两者小心地包在一起。照射完毕, 将样品和标准分别转移到清洁的聚乙烯测量盒内, 超热中子照射, 样品和标准则封装在氟化硼盒内。仪器分析照射时间和取样量见表I。

仪器中子活化时间和取样量 表1

样品重量 (mg)	照射时间	中子通量 ($n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)	测定元素
200—300	30秒—1分	2×10^{12}	Cl
100—150	5—10分	2×10^{12}	Na, Mn, Br
200—300	10—50小时	1×10^9	Na, Mn, Br
60—100	20小时	2×10^{12}	Sc, Cr, Fe, Co

长照射的样品封装在高纯石英管内, 放入反应堆中心孔道, 在热中子通量为 $2 \times 10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ 下照射60—120小时。

放射化学分离程序

样品的分解: 照射过的样品和标准先冷却24小

时。石英管在打开之前先在液态氮内降低其内压。准确地称取500毫克左右的样品放入聚四氟乙烯坩埚内，用少许水润湿样品，加入混合载体，然后加入8毫升HF，在电热板上慢慢地加热至沸15分钟左右，待溶液稍冷后加入8毫升2:1的HNO₃-HClO₄（体积比）再加热至沸直到HClO₄冒白烟，除去过量的HF，待溶液体积蒸至2毫升左右时乘热将溶液转移到25毫升烧杯内，用4×3毫升的HNO₃-HClO₄反复洗涤坩埚，洗涤物合并到烧杯内，盖上表面皿，在电热板上加热，低温下沸腾6小时左右直到样品内的难溶物—锆尖晶石完全分解呈清亮桔红色的溶液。除去表面皿，继续加热至冒白烟，除去过量的HClO₄。

⁵¹Cr的吸附：上述得到的残渣溶于3毫升0.5M HCl，立即将溶液通过I号阴离子交换柱（树脂床高100毫米），流速为每分钟0.5毫米，⁵¹Cr(VI)强烈地被吸附在树脂上，其它离子则通过本柱，用4×3毫升0.5M HCl淋洗，流出液收集在25毫升的烧杯内。

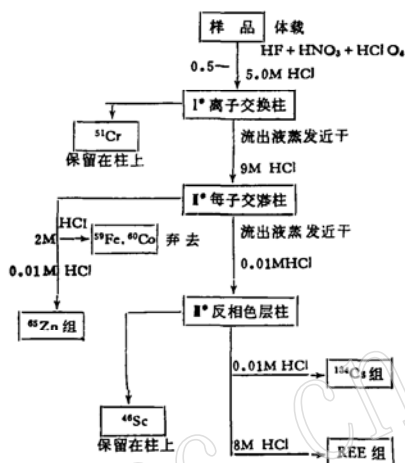


图1 组分分离流程图

测定元素的核数据 (C.31)

表2

元素	(n,γ)产物	丰度 (%)	活化截面 (b)	半衰期	用于测定的光电峰 (KeV)
La	¹⁴⁰ La	99.9	8.8	40.2小时	328.70;487.00;1596.20
Ce	¹⁴¹ Ce	88.48	0.58	32.5 天	145.44
Nd	¹⁴⁷ Nd	17.1	1.4	11.1 天	91.00;531.00
Sm	¹⁵³ Sm	26.60	210	46.8小时	69.68;103.23
Eu	¹⁵⁴ Eu	47.86	5000	12.0 年	121.83;344.19;1408.11
Gd	¹⁵⁸ Gd	0.2	125	242 天	69.68;103.18
Tb	¹⁶⁰ Tb	100	30	72.1 天	197.80;298.58;879.36
Ho	¹⁶⁶ Ho	100	61.2	26.9小时	80.57
Tm	¹⁷⁰ Tm	100	115	128.6 天	84.26
Yb	¹⁶⁹ Yb, ¹⁷⁵ Yb	0.135, 31.6	3.2;60	32天;4.21天	177;282.60;396.77
Lu	¹⁷⁷ Lu	2.59	2050	6.7 天	208.36
Na	²⁴ Na	100	0.56	14.96小时	1368.50
Cl	³⁶ Cl	24.47	0.43	37.1 分	1642.00
Sc	⁴⁶ Sc	100	13	83.9 天	889.25;1120.50
Cr	⁵¹ Cr	4.31	16	27.8 天	320.08
Mn	⁵⁶ Mn	100	13.3	2.58小时	846.78;1810.96
Fe	⁵⁹ Fe	0.31	1.23	45.6 天	1099.27;1291.58
Co	⁶⁰ Co	100	17.0	5.26 年	1173.23;1332.48
Zn	⁶⁵ Zn	48.89	0.82	245 天	1115.51
Br	⁸² Br	49.44	0.26	35.34小时	554.29;619.02;776.45
Cs	¹³⁴ Cs	100	27.4	2.05 年	604.70;795.80

自⁵⁹Fe和⁶⁰Co溶液中分离⁶⁵Zn: I号柱的流出液蒸发近干,残渣溶于3毫升9M HCl内,溶液以每分钟两滴的速度通过II号阴离子交换柱(树脂床高250毫米)、⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn等被吸附在树脂上,⁴⁴Sc和所有的稀土元素(REE)留在溶液内,以25毫升烧杯收集流出液,用2M HCl洗涤除去⁵⁹Fe, ⁶⁰Co再用12毫升0.01M HCl溶液冲洗得到⁶⁵Zn。

自⁴⁴Sc溶液中分离¹³⁴Cs和REE: II号柱的流出液蒸发至近干,加入1毫升1M HNO₃溶解残渣,溶液再次蒸发至近干,加入3毫升0.01M HCl,用1M NaOH溶液调节到pH2,然后以10分钟1毫升的流速通过KeL-F反相色层柱,同时以12毫升0.01M HCl过柱得到¹³⁴Cs再用12毫升8M HCl洗柱得到REE。⁴⁴Sc仍保留在色层柱上。

所有化学组的流出液在电热板上蒸发到约2毫升的体积,图I给出组分分离的示意图。

标准样的处理:每个照射过的标准样用少量的HNO₃-HClO₄分别在电热板上进行消化,低温下加热至HClO₄冒白烟使溶液变至无色透明为止,为减少测量中因体积的差异而引起的误差起见,最后标准溶液稀释到和样品相同的体积。

放射性测量:组分分离后的样品和标准样在相同的几何条件下计数3000秒,用PDP-11/04小计算机处理数据。表II给出了两个超基性岩石标准参考物质测定元素的核数据。

化学产额的测定:将放射性示踪剂加到基体内,用相同的化学程序测定所有元素的化学产额,在我们的实验条件下,示踪实验结果指出:核素测定的总回收率除¹⁷⁰Tm(87%)和¹⁴⁷Nd(85%)外,其余元素均大于90%。

实验数据如下表:

DZΣ-1, DZΣ-2 和 AGV-1 的分析
结果(除指出%外均以ppm表示)

表 3

元 素	DZΣ-1	DZΣ-2	AGV-1	
			本 工 作	文 献 值
La	0.19 ± 0.02	0.21 ± 0.02	36	35
Ce	0.36 ± 0.04	0.41 ± 0.09	61	63
Nd	0.15 ± 0.03	0.24 ± 0.02	41	39
Sm	0.019 ± 0.002	0.028 ± 0.004	6.4	5.9
Eu	0.0043 ± 0.0001	0.0064 ± 0.0004	1.7	1.7
Gd	0.024 ± 0.001	0.033 ± 0.004	4.9	5.5
Tb	0.0022 ± 0.0007	0.0030 ± 0.0007	0.6	0.7
Ho	0.0049 ± 0.0011	0.0056 ± 0.0023	—	1.7
Tm	0.0029 ± 0.0004	0.0019 ± 0.0003	0.2	0.4
Yb	0.020 ± 0.001	0.011 ± 0.002	1.4	1.7
Lu	0.0039 ± 0.0005	0.0025 ± 0.0004	0.16	0.28
Na	29 ± 4	154 ± 21	4.50(%)	4.26(%)
Cl(%)	0.53 ± 0.09	—	—	110
Sc	4.7 ± 0.1	4.9 ± 0.4	15.1	13.4
Cr	10756 ± 943	3056 ± 261	12.5	12.2
Mn	470 ± 49	694 ± 50	734	763
Fe(%)	4.66 ± 0.29	4.97 ± 0.34	—	6.76(%)
Co	99 ± 9	110 ± 11	14.6	14.1
Zn	38 ± 4	35 ± 4	—	84
Br	24 ± 1	0.93 ± 0.09	—	0.5
Cs	0.084 ± 0.020	0.065 ± 0.019	1.65	1.4

主要参考文献

- [1] O. Johansen et al, Talanta., 17, 407 (1970)
[2] S. A. Lis et al, J. Radioanal. Chem., 24,

125 (1975)

- [3] E. Bujdosó et al, "Activation and decay of radioisotopes", Elsevier Scientific Publishing Company, 1973

**Multielement Neutron Activation Analysis of Two Ultrabasic
Rock Standard Reference Materials by Combining Ge
(Li) γ -ray Spectrometry and Group Separation**

Chen Bao-guan Yuan Ling

In this paper the analytical procedure for determination of 21 elements in these samples with Ge (Li) γ -ray spectrometry and group separation were described.

After neutron irradiation, the samples were decomposed with a mixture of HF-HNO₃-HClO₄, the group separation was achieved by passing the solution through strong basic anion exchange columns. The ⁵¹Cr was sorbed on the column with the solution acidity of 0.5 M HCl, ⁵⁹Fe and ⁶⁰Co were sorbed on another column with the solution acidity of 9 M HCl, and ⁴⁶Sc was sorbed on a reversed-phase chromatographic column with solution acidity of 0.01 M HCl.

The results were close to those already published in the literature.