

美国化探参考样GXR1-6中稀土元素和其它元素的中子活化分析

杜安道

孙秀峰 李开华

中国地质科学院岩矿测试研究所

中国原子能科学研究院

本文叙述了GXR1-6中23个元素的中子活化分析方法。首先用仪器中子活化分析测定稀土元素La、Sm、Lu、Yb、和Na、Ba、Rb、Cs、Hf、As、Sb、Th、Cr、Sc、Co、Fe、U等其它元素,然后将样品碱熔、酸解、TIOA萃取Fe、P-204反相分配色层浓集总稀土,最后测定Ce、Nd、Eu、Gd、Tb、Tm等6个稀土元素。

1980年地质矿产部首批发行了水系沉积物GSD1-8的地球化学标准参考样。有40余个有经验的实验室和两个国外实验室对GSD1-8进行了多元素测定。中子活化分析在稀土和稀有元素的定值工作中起了重要作用。

现在已有人^[9]将GSD1-8作为标准用于中子活化分析测定其它岩石标样。

在1979年公布的美国地调局发行的地质标样GXR1-6的分布数据中^[2]稀土元素只有La、Ce、Sm、和Yb。为了扩大GXR1-6的分析元素、我们采用仪器中子活化和放射分离中子活化两种方法测定了23个元素。其中稀土元素的测定范围由4个扩大到10个。

实验部分

一、仪器、设备和试剂

SCORPIO—3000系列Ge(Li)多道 γ 谱仪峰康比: 48:1, 对 ^{60}Co 1332keV 的分辨

率为2.0keV。

三异辛胺 (TIOA)，分析纯，使用时配成10%TIOA—二甲苯溶液。

二 (2-乙基己苯) 磷酸脂 (P-204)，分析纯。使用前经铜盐纯化。

反相色层柱：取2ml P-204于容器内，再加数毫升乙醚，将4g聚三氟氯乙烯粉(120-150目)倒入并混合均匀。在红外灯下烤干，待冷却后加入去离子水润湿，将其装入 $\phi 3.5\text{mm}$ 的玻璃交换柱中，柱床高8cm。

二、标准溶液

分析中所使用的标准均采用光谱纯或高

纯的金属或氧化物或相应的盐类配制而成。

为了减少辐照标准数目，并考虑到待测元素的化学性质，核素半衰期长短， γ 峰干扰情况，我们把待测元素的标准分成若干组，配制成混合标准溶液，分析时取29.7 μl 混合标准溶液滴于8层 $\phi 8\text{mm}$ 的新华滤纸片上，于红外灯下烤干待用。Rb, Cs, Ba, Sb, As, Th, Fe, Gd, Tm采用岩石标样GSD-7作为标准。分析时称取50mg和待测样品一起辐照。

三、辐照前后样品的处理

称取50mg样品装入小铝筒中，用铝箔

表 1 标准溶液
Table 1 Standard solution

元素	浓度(mg/ml)	元素	浓度(mg/ml)
Cr	0.0400	Nd	0.03672
Sc	4.120×10^{-4}	Sm	5.379×10^{-4}
Co	0.01000	Eu	3.40×10^{-5}
Na	1.083	Tb	3.412×10^{-3}
U	0.1040	Yb	0.01055
La	0.01064	Lu	1.048×10^{-5}
Ce	0.03242	Hf	0.06784

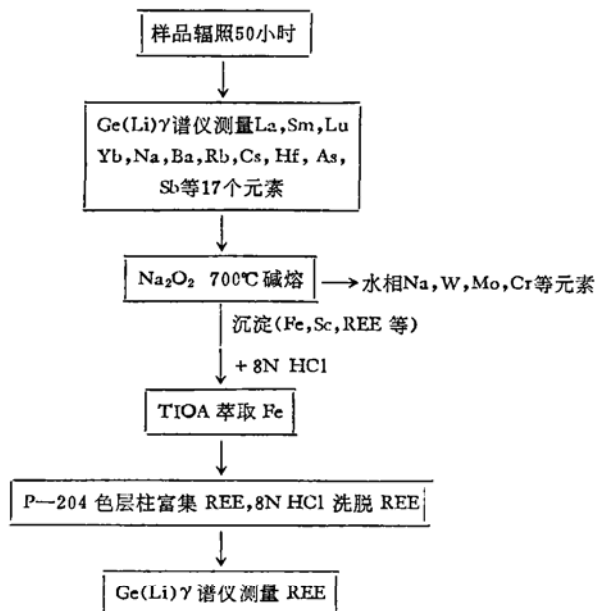


图 1 分析流程图

Fig. 1 Scheme of the analytical procedure

表2 GXR1-6中各种元素的含量(ppm)
Table 2 The contents of elements in GXR1-6

		GXR-1	2	3	4	5	6
La	本法	7.3±0.7	2.8±1.5	8.9±0.3	64±3	22±1	15±1
	USA	6.1±0.3	25±1	8.5±1.0	64±5	18±4	14±2
	ICP	7.43	26.78	8.86	66.48	19.36	13.80
Ce	本法	19±1	53±2	18±2	107±2	40±3	38±2
	USA	19±4	50±2	16±4	114±8	40±2	38±7
	ICP	15.09	55.60	18.40	120.7	41.03	37.60
Nd	本法	7.5±1	19±4	8.0±0.2	43±9	16±1	10±1
	USA						
	ICP	8.07	20.75	8.0	43.02	17.74	12.71
Sm	本法	4.9±0.1	4.2±0.2	1.7±0.2	6.7±0.5	3.7±0.2	2.7±0.2
	USA	5—10	3.3±0.6	1.0±0.3	6.1±1	2.9±0.7	2.4±0.6
	ICP	2.90	3.92	1.72	6.82	3.60	2.73
Eu	本法	0.70±0.05	0.81±0.02	0.40±0.03	1.5±0.1	0.93±0.05	0.72±0.08
	USA						
	ICP	0.63	0.76	0.34	1.41	0.91	0.67
Gd	本法	4.6±0.3	3.7±0.6	2.2±0.2	4.9±0.6	3.2±0.4	2.9±0.2
	USA						
	ICP	4.25	3.79	1.98	5.27	3.58	2.84
Tb	本法	0.82±0.08	0.55±0.07	0.29±0.03	0.49±0.6	0.47±0.04	0.40±0.05
	USA						
	ICP	0.75	0.46	0.28	0.58	0.48	0.35
Tm	本法	0.45±0.03	0.40±0.06	0.21±0.03	0.30±0.04	0.29±0.04	0.36±0.08
	USA						
	ICP	0.28	0.33	0.14	0.18	0.24	0.29
Yb	本法	2.4±0.1	2.0±0.1	0.90±0.11	1.3±0.1	1.5±0.1	2.6±0.3
	USA	1.8±0.5	2.2±0.2	0.76±0.31	1.8±0.1	2.0±0.2	2.7±0.3
	ICP	2.27	1.94	1.04	1.30	1.70	2.02
Lu	本法	0.31±0.01	0.28±0.03	0.19±0.01	0.17±0.02	0.22±0.02	0.30±0.01
	USA						
	ICP	0.35	0.39	0.16	0.24	0.34	0.36
Cr	本法	12±4	35±2	21	62±4	92±8	84±2
	USA	10±2	37±10	19±1	64±10	100±5	96±10
As	本法	444±7	27±1	4168±149	111±4	9.5±0.6	303±8
	USA	460±30	31±5	4000±450	98±10	12±3	340±30
Sc	本法	1.5±0.1	6.9±0.1	16±1	7.9±0.1	7.8±0.2	30±1
	USA	1.7±0.1	6.8±0.2	18±1	8.3±0.4	7.8±0.4	13±1
Co	本法	7.9±0.2	9.3±0.7	42±2	15±1	31±1	13±1
	USA	9.3±1.1	9±2	48±5	16±2	30±5	14±3

续表

		GXR—1	2	3	4	5	6
Na	本法	696 ± 51	7000 ± 507	8550 ± 212	6067 ± 228	8850 ± 155	979 ± 47
	USA	550 ± 110	5540 ± 200	7800 ± 400	5300 ± 300	7700 ± 300	1040 ± 60
Ba	本法	678 ± 12	1820 ± 40	4860 ± 79	1390 ± 7	1805 ± 87	1153 ± 116
	USA	560 ± 120	2000 ± 400	4700 ± 800	1350 ± 330	1800 ± 500	1100 ± 300
Th	本法	2.2 ± 0.2	8.8 ± 0.4	3.2 ± 0.2	23 ± 2	5.6 ± 0.3	5.1 ± 0.4
	USA	2.3 ± 0.4	8.3 ± 0.5	2.9 ± 0.4	22 ± 2	5.3 ± 0.5	5.2 ± 0.4
Cs	本法	2.8 ± 0.2	5.5 ± 0.4	197 ± 2	3.2 ± 0.4	2.5 ± 0.6	4.3 ± 0.5
	USA	4.0 ± 1.1	5.0 ± 0.9	200 ± 50	3 ± 1	2.2 ± 0.8	4.8 ± 1.7
Fe(1%)	本法	23.9 ± 1.3	1.91 ± 0.10	18.2 ± 0.3	3.12 ± 0.04	3.22 ± 0.16	5.40 ± 0.09
	USA	24.7 ± 1.8	1.90 ± 0.23	18.6 ± 1.8	2.97 ± 0.43	3.19 ± 0.09	5.58 ± 0.42
Sb	本法	122 ± 2	49 ± 3	37 ± 2	4.4 ± 0.2	1.2 ± 0.1	4.0 ± 0.6
	USA	124 ± 6	48 ± 5	40 ± 3	4.4 ± 0.8	2 ± 1	3.8 ± 0.7
U	本法	35 ± 2	3.0 ± 0.1		6.6 ± 0.4	2.2 ± 0.1	
	USA	34.8 ± 0.4	2.95 ± 0.07		6.42 ± 0.25	2.13 ± 0.10	
Hf	本法		8.5 ± 0.4		7.7 ± 0.7	5.3 ± 0.6	4.9 ± 0.2
	USA		9.6 ± 0.3		8.0 ± 0.5	6.2 ± 0.4	5.3 ± 0.3
Rb	本法		82 ± 14	92 ± 36	146 ± 7	32 ± 5	84 ± 11
	USA		86 ± 5	116 ± 10	174 ± 7	40 ± 4	107 ± 7

将分析样品和标准包在一起,封入铝罐中,然后送反应堆辐照。

四、辐照条件

样品在反应堆中辐照50小时,中子通量为 $10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ 。样品冷却5天后测定La, Sm, Lu, Yb, Na和U。冷却15天后测量Ba, Rb, Cs, Hf, As, Sb, Th, Cr, Sc, Co和Fe。将样品经化学处理后测量Ce, Nd, Eu, Tb。样品冷却35天后测定Tm和Gd。

结果和讨论

一、GXR1-6的分析结果

GXR1-6中各种元素的含量测定值列入表2。

从表2可看出,本法中大多数元素的测定值其相对标准偏差在 $\pm 15\%$ 以内,对大多

数元素来说,本法所得到的结果和ICP和USA推荐值之间的差别小于15%。

由于GXR中稀土元素的文献推荐值仅有La, Ce, Sm和Yb,本法测定值仅与本所ICP法的测定值进行比较,在稀土元素的60个测定数据中,对于这两种方法的平均值偏差小于5%者占61.7%,小于10%者占86.7%,小于15%者占93.4%,小于25%者为100%。

仪器活化分析13个元素得到的73个数据中相对1979年USA推荐值^[10]的偏差小于5%者占52.1%,小于10%者占68.5%,小于15%者占86.2%,小于25%者占93%。

二、GXR分析中使用的标准

本工作中有9个元素采用了GSD-7作为标准,为得到可靠的结果,标样中各元素的

含量应与待测元素含量相近,强干扰元素Fe、Co、Cr、Sc和Na等含量差别不要太大。在未知样品的分析中,最好多带几种类型不同的标样做标准,以便找到适宜的标样。

在计算分析结果时,必须扣除铀对样品测定所产生的干扰。

参 考 文 献

- [1] Karl E. SEIFERT, *Geostandards Newsletter*, Vol VIII, No1 April, P53—38, 1984.
- [2] Ernest S. Gladney, et. al., *Analytical Chemistry*, Vol 51, No9, August, P1557—1569, 1979.
- [3] GLADNEY, E. S. et. al., *Geostandards Newsletter*, Vol , No1 April, P67—70, 1981.

wsletter, Vol , No1 April, P67—70, 1981.

[4] GLADNEY E. S. et. al., *Geostandards Newsletter*, Vol V, No2 October, P113—124, 1981.

[5] LEDGER, E. B. et. al., *Geostandards Newsletter*, Vol IV, No2 October, P153—155, 1980,

[6] ROSENBERG R. J. et. al., *Geostandards Newsletter*, Vol IV, No2, October, P191, 1980.

[7] 杨受业等, 全国第三次活化分析会议资料, 1984.

[8] EORLEY, G. D., *Geostandards Newsletter*, Vol III, No1, April, P89—92, 1979.

[9] 李昌国, 全国第三次活化分析会议资料, 1984.

[10] Sarah—Jane BARNES, et. al., *Geostandards Newsletter*, Vol VIII, No1, April, P17—23, 1984.

Neutron Activation Analysis of REE and Other Elements in U. S. GXR 1—6 Geochemical Standard Reference Materials

Du An-dao Sun Xiu-feng Li Kai-hua

This paper describes NA analysis of 23 elements in U. S. reference samples GXR 1-6. La, Sm, Lu, Yb and Na, Ba, Rb, Cs, Hf, As, Sb, Th, Cr, Sc, Co, Fe, U were determined by INAA. These samples were fused with Na_2O_2 , and then dissolved in acid. Fe was extracted with TIOA, REE were concentrated with P-204 chromatographic column. Finally, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Tm, were determined.