

原成[78]-002
内 部

科学技术成果报告

铯中微量铷的火焰光度测定

张 新 肖 维 学

中国科学院原子能研究所

一九七八年一月

铯中微量铷的火焰光度测定

摘 要

本文叙述了铯中微量铷的火焰光度测定方法,钾、钠、铯、铵对铷测定的干扰,以及铯的电离干扰的抑制。

方法应用于经磷酸铵-阴离子交换树脂色层分离后的裂变产物提取铯流程中的模拟料液、铯的粗产品、铯的精产品时,测定灵敏度为1微克/升,方法的相对误差不大于5% (分离后铯精产品中,铯与铷的重量比不大于10)。

一、前 言

铷的分析方法,目前国外多见于中子活化法,国内已向着原子吸收法发展,但火焰光度法仍不失为一种比较灵敏的方法^[1]。

铷有两对较强的双生线,一对在近紫外区420.2毫微米和421.6毫微米处,另一对在红外区780毫微米和795毫微米处。我们采用的铷滤光片的波长为780毫微米。铷的测量中,有来自于其它元素的光谱干扰,如钾的光谱干扰。同时,几乎所有的碱金属元素都能够产生电离干扰,除此之外,还有发射火焰本身与780毫微米线相近的或重叠的谱线也带来火焰本底干扰^[2]对于上述这些干扰必须充分考虑,并设法消除和抑制。

二、实验仪器、试剂、条件

1. **实验仪器** 蔡司Ⅲ型火焰光度计, JY51型高压电源, R456型光电倍增管。
2. **试剂** 氯化铷, 光谱纯(上海试剂厂产品)。氯化钠、氯化铯、氯化铵均为分析纯。氯化钾, 高纯(北京试剂厂产品)。
3. **条件** 光电倍增管电压720伏, 850伏。乙炔压力表的压力37毫米水柱。空气压力表的压力0.4大气压。光圈刻度读数21。

三、干 扰 实 验

1. **火焰本底辐射干扰** 当调整好检流计的机械零点,以蒸馏水作空白进行测量时,检流计上显示出火焰本底辐射读数 \bar{x} 。测量时,只要将仪器在本底辐射存在下调到零处,或以测得的数据中减去本底读数即可。

2. **金属元素干扰实验** 在5 ppm的铷溶液中,分别加入不同浓度的钠、钾、铯、

铵，以此溶液作干扰实验，见图1。

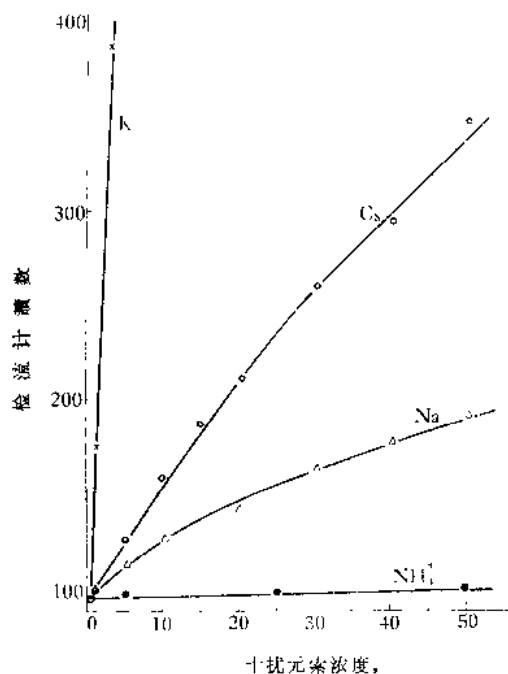


图1 钾、钠、铯、铵对铷测定的干扰

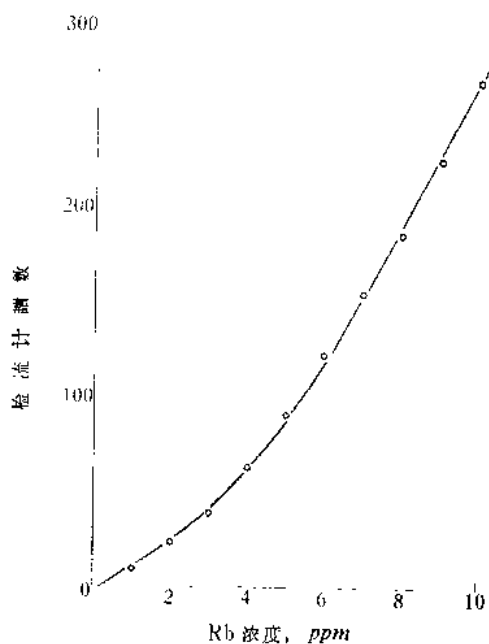


图2 未抑制电离干扰的铷标准曲线

实验结果证明，钾对铷的干扰大于铯也大于钠，铵无干扰。

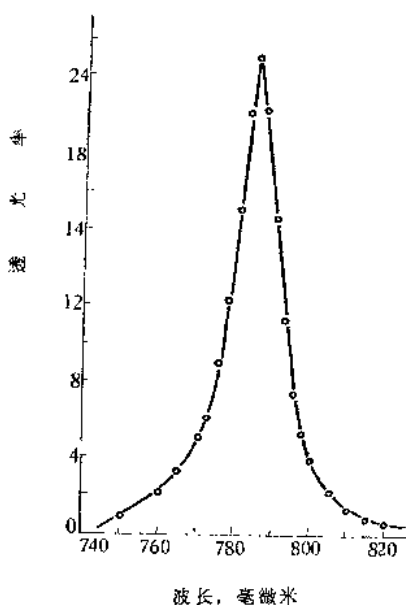


图3 铷滤光片的透光率

* 用岛津Q-R50分光光度计测定的数值

造成干扰的原因主要是以下两个方面：

(1) 电离干扰 在乙炔-空气火焰中，几乎所有的碱金属元素都能电离，铷的电离情况见图2。

因此，在其它碱金属元素存在于铷样品中时，就会对铷产生不同程度的电离干扰。电离干扰的大小与各元素的电离势有关，见参考文献[1]。它们的电离程度的大小按Cs>K>Na的顺序增大，因此对铷的电离干扰也是Cs>K>Na。钠、钾、铯、铷的电离势分别为5.12, 4.32, 4.16, 3.87电子伏。

(2) 直接光谱干扰 由于铷的滤光片不足以将780毫微米附近的元素的辐射谱线滤掉，因而形成了光谱干扰。我们使用的铷滤光片的透光曲线较宽，见图3。

因此在接收780毫微米光谱线时，795毫微米的钾线也同时收集在内了。852毫微米

* 在本实验中，当电压为720伏时，其灵敏度为13；当电压为820伏时，其灵敏度为30。

的铯线也有少量的光谱干扰。

用铷的滤光片分别测定不同浓度的钾、钠、铯。结果见表1—3。从表1—3，可知钠无直接的光谱干扰。

表1 不同浓度的钾用铷滤光片测得的读数

K 浓度, ppm	1	3	5	7	9
读 数	6	29	61	101	139

表2 不同浓度的铯用铷的
滤光片测得的读数

Cs浓度, ppm	读 数
5	0
10	1.0
20	2.0
30	2.5
50	3.5
70	5.0
100	8.0
150	13.0
200	20.0
250	26.0
300	30.0

表3 不同浓度的钠用铷
滤光片测得读数

Na浓度, ppm	读 数
5	0
30	1
50	1
70	1.5
100	2.0
130	1.5
150	2.0
200	2.0
250	2.0
300	2.0

将表1—3的结果与图1的情况对照起来可知，图1中所示的各元素对铷的干扰情况，就钾、铯来说是电离干扰和光谱干扰叠加的结果。而钠仅仅是电离干扰。钾的电离干扰虽然小于铯，但因光谱干扰强烈，所以总的干扰比铯大得多。

四、消除干扰的实验

在我们的分析对象中，铯的含量远远地大于铷（在铯的精产品中铯与铷的重量比为50左右），因此必须抑制铯对铷的电离干扰。关于抑制电离干扰的原理见参考文献[3]。

至于抑制电离干扰的方法,据一般文献介绍采用钾(所使用的钾浓度通常为3000ppm),由于我们使用的铷滤光片对钾谱线的分辨率太低,钾因此而造成的光谱干扰严重,所以我们采用钠来抑制铷的电离干扰。为了确定抑制电离干扰所需的合适的钠浓度,在5ppm的铷溶液中分别加入1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000ppm的钠进行测定,结果见图4。

从图4可知,当钠浓度大于5000ppm时,则5ppm铷的读数不再增加,曲线呈现平区,证明铷的电离已被抑制。因此选用5000ppm钠较合适。

此外,我们还做了在5000ppm钠存在时,铯量从10至100ppm时,1ppm铷的测定值,测定结果列于表4。

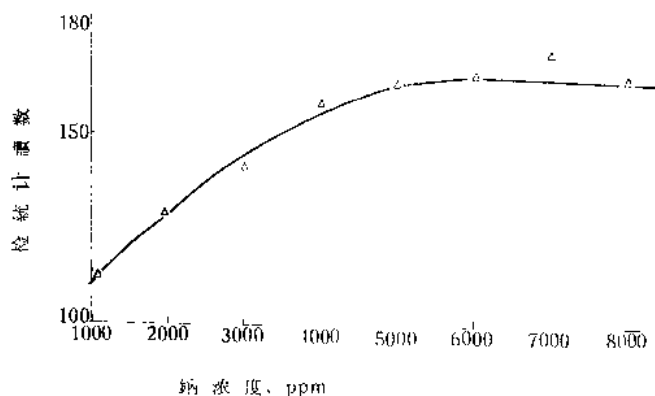


图4 不同浓度的钠对铷电离的抑制情况

表4 在5000ppm钠存在时,铯从10变化到100ppm,铷量为1ppm的混合溶液的测定值

编号	Rb, ppm	Cs, ppm	测得读数	从标准曲线上查得Rb, ppm	相对误差, %
1	1	10	32	1.05	5
2	1	20	32	1.05	5
3	1	30	34	1.15	15
4	1	40	35	1.16	16
5	1	50	35	1.16	16
6	1	60	38	1.25	25
7	1	70	42	1.40	40
8	1	80	41	1.35	35
9	1	90	44	1.15	45
10	1	100	45	1.50	50

从表4结果可知,在5000ppm钠存在时,即使50倍于铷量的铯,其干扰所引起的测定误差约为15%左右。而从图1可知,在未加入5000ppm钠抑制电离干扰时,Cs比Rb为1比1时即会引起30%的测量误差,可见5000ppm钠已足以抑制铯对铷的电离干扰。表4中所列的测量数据的上升,可认为是铯的谱线干扰所致,但这在一定的浓度范围内可以

忽略不计。

五、测定程序

1. 氯化铷贮备液的配制* 将光谱纯的氯化铷放在烘箱中在 105°C 下恒温一小时, 取出后放入干燥器冷却一小时, 准确称取1.4152克于50毫升烧杯中, 用二次蒸馏水将其溶解, 逐渐转移到1000毫升的容量瓶中, 用二次蒸馏水准确稀释到刻度, 便得到Rb为1毫克/毫升的贮备液。

2. 铷的工作曲线的绘制 用Rb为1毫克/毫升的贮备液, 配制铷浓度分别为1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10ppm的含钠为5000ppm, 含铯量分别为10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100ppm的混合液测得读数对铷的浓度作图即可得到抑制了电离干扰后的铷工作曲线, 见图5。

3. 试样的测定 被测样品是经磷酸铵-阴离子交换树脂色层分离后的裂变产物提取铯流程中的模拟料液、铯的粗产品、铯的精产品。将其分离后的溶液钠浓度调节到5000ppm左右, 即可进行火焰光度测定, 测定结果见表5。从表5可见这种分离方法除钾较好, 测定误差较小。

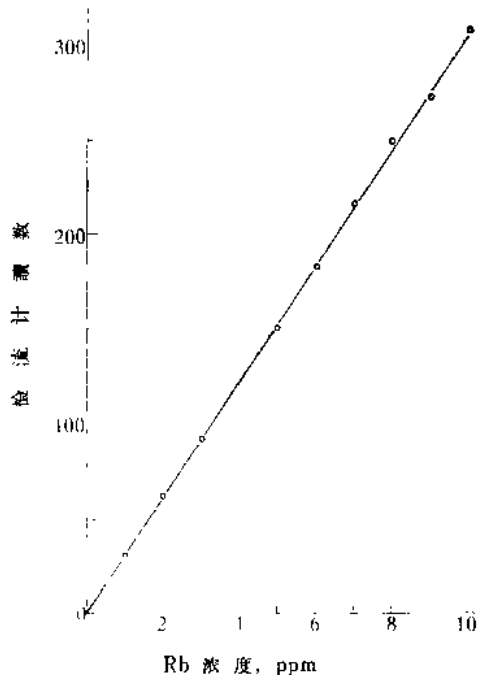


图5 抑制电离干扰后的铷工作曲线

表5 分离后的模拟样品中铷的测定结果

样品名称	样品中含 Rb, ppm	测得的 Rb, ppm	相对误差*, %
料液	66	65.0	2
外加 1 ppm 钾的料液	66	65.0	2
铯的粗产品	80	72.5	9
铯的精产品	50	52.5	5

* (1) 这里的相对误差是分离误差和测定误差叠加的结果

(2) 测得的铷浓度是从标准曲线上查得的, 为了减少测定误差, 试样测定前最好重测一次标准曲线或用 1ppm 的标准铷校正一下读数。

4. 方法的准确度及精密度

(1) 方法的准确度 根据磷钨酸铵-阴离子交换树脂分离后的样品组成, 准确配制已知量的, 不同浓度的铷模拟溶液, 确定方法的准确度。结果见表6。

表6 方法的相对误差

组别	模拟溶液的组成	加入的Rb, ppm	加入的Cs, ppm	测得的Rb, ppm	相对百分误差, %
1	0.1N HNO ₃ + 1N NH ₄ NO ₃ + 5000ppm Na	1	10	1.05	5
2	同上	3	30	3.05	1.7
3	同上	5	50	5.05	1.0
4	同上	7	70	7.1	1.4
5	同上	9	90	9.15	1.7
6	同上	10	100	10.48	4.8

(2) 方法的精密度 准确配制并在不同的日期分别测定下列组成的溶液, 求得方法的标准偏差, 结果见表7。从结果表明, 在低浓时1至5 ppm测定精密度较高, 在较高浓度时即10ppm左右测定精密度较低, 这主要是检流计在读数较大时不太稳定。

表7 方法的标准偏差

测量次数	溶液组成	测得读数	从标准曲线上查 得的Rb, ppm	方法的标准 偏差 σ , ppm
1	Rb, 1 ppm Cs, 10ppm Na, 5000ppm	35	1.16	0.047
2		34	1.15	
3		33	1.10	
4		32	1.07	
5		34	1.15	
6		32	1.07	

续 表

测量次数	溶液组成	测得读数	从标准曲线上查得的Rb, ppm	方法的标准偏差 σ ppm
1	Rb, 5 ppm Cs, 50 ppm Na, 5000 ppm	159	5.20	0.29
2		139	4.55	
3		156	5.10	
4		150	4.90	
5		147	4.80	
6		164	5.35	
1	Rb, 10 ppm Cs, 100 ppm Na, 5000 ppm	292	9.55	0.76
2		294	9.60	
3		309	10.00	
4		317	10.65	
5		302	9.85	
6		342	11.20	

六、结果和讨论

微量铷的火焰光度测定, 主要取决于仪器的分辨率及灵敏度。在蔡司Ⅲ型火焰光度计上附加光电倍增管以后, 大大提高了测定灵敏度。原配的硒光电池及红敏管的灵敏度都不能满足微量铷的测定要求。在附加了光电倍增管以后, 测定的灵敏度主要取决于所加的高压值, 高压值越高, 灵敏度也越高, 稳定性也相应地变差。因此, 必须根据实际情况选用合适的高压值, 在本实验中, 除图1选用了850伏高压值外, 在加入5000ppm的钠作为电离干扰的抑制剂后, 由于测定灵敏度大为提高, 为同时兼顾读数的稳定性, 故将高压值降低到720伏。

由于铷的滤光片的分辨率较低, 钾的存在对测量结果影响极大。因此本方法不适用测定钾存在时的微量铷样品。

我们采用5000ppm的钠抑制铯的电离干扰, 其效果良好。但从文献调研看多见钾, 其原因可能是由于大多数铷样品中都含有钾。钾对铷的光谱干扰严重, 而钾与铷的分离较困难, 所以在采用单色器的火焰分光光度计时, 往往在准确控制样品和标准中钾含量一致的情况下, 用钾作为电离干扰的抑制剂。

在使用高浓度氯化钠作为抑制剂时, 氯化钠对铷有少量的分子谱带干扰。因此必须

用相同浓度的钠溶液作试剂空白校正读数。本报告中的数据均为减去了试剂空白后的净读数。

在测量过程中，高压电源、乙炔压力、空气压力的不稳定等都会产生测量误差，尤以高压变化的影响最大，因此必须严格控制以上三个条件。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院盐湖研究所，分析化学，第1期，1976.
- [2] J. A. Dean, Flamephotometry, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [3] Е. А. Фабрикова, ЖАХ, 15, 427(1960).