

文章编号:0253-9950(2012)02-0114-05

聚丙烯纤维滤材气溶胶样品的 浸取-灰化-消解前处理方法

唐寒冰,刘龙波,刘蜀疆,周国庆,李冬梅,张利兴

西北核技术研究所,陕西 西安 710024

摘要:在《全面禁止核试验条约》(CTBT)体系的放射性核素监测中,需要对气溶胶可疑样品进行前处理,以便进行详细分析。这类气溶胶样品基体质量大,待测元素多且化学性质差异大,单用某一种前处理方法难以保证回收率。本工作提出了浸取-灰化-消解联用的方法,即微波密闭浸取易挥发元素、灰化除去滤材基体、再用微波密闭消解溶解难溶元素的方法。实验用聚丙烯纤维滤材制备了模拟样品,以铯、铈和锆为代表研究了浸取压力、功率、时间、灰化条件以及消解酸种类和用量等条件对回收率的影响。实验结果表明:在最佳条件下,外加于气溶胶样品的铯、铈和锆可以定量回收。

关键词:聚丙烯纤维滤材;气溶胶;微波消解;微波浸取

中图分类号:X837 **文献标志码:**A

Extraction-Ashing-Digestion Pretreatment Method for Polypropylene Fibrous Filter Collected Aerosol Samples

TANG Han-bing, LIU Long-bo, LIU Shu-jiang, ZHOU Guo-qing,
LI Dong-mei, ZHANG Li-xing

Northwest Institute of Nuclear Technology, P. O. Box 69(14), Xi'an 710024, China

Abstract: Suspicious aerosol samples need to be pretreated for detailed analysis in radionuclide monitoring proposed by the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty (CTBT). These samples are quite different from common aerosol samples since their filter matrix are massive and the number of analysed elements is large and their contents are very different. As a result, any single pretreatment method is not effective for recovering all radionuclides. A novel extraction-ashing-digestion method is proposed in this paper, including microwave extraction of volatilizable radionuclides, ashing of filter matrix and microwave digestion of difficultly soluble radionuclides. The spiked samples with polypropylene fibrous filter matrix were prepared. Natural abundance elements cesium, cerium and zirconium were selected as trace elements to validate the method. The recoveries under varied conditions such as pressure, power, duration time of microwave extraction, ashing temperature and time, as well as composition and concentration of microwave digestion reagents, were studied experimentally. The results show that cesium, cerium and zirconium in samples can be recovered completely

收稿日期:2011-03-22;修订日期:2011-05-29

作者简介:唐寒冰(1978—),女,河北玉田人,助理研究员,应用化学专业

under the optimum conditions.

Key words: polypropylene fibrous filter matrix; aerosol; microwave digestion; microwave extraction

放射性核素核查是《全面禁止核试验条约》(Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty, CTBT)所规定的4种监测技术之一,可以为核事件的性质提供无可争辩的证据。在国际监测系统(international monitoring system, IMS)台站中,一般采用过滤法进行大流量气溶胶采样、滤材压片后使用 γ 谱仪测量相关放射性核素的方法^[1]。当用 γ 无损分析技术无法得到可疑样品的足够信息时,《全面禁止核试验条约》组织(Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty organization, CTBTO)的临时技术秘书处(provisional technical secretariat, PTS)可能指定条约规定的某些实验室对样品进行前处理后进行适当的放射化学分析^[2]。

这种气溶胶滤材样品与一般气溶胶样品的主要差异在于:(1)样品量大;根据经验,分样后滤材基体约5 g,颗粒物质量约1.5 g,而一般的气溶胶样品中,基体通常很少,颗粒物质量也小于0.5 g;(2)相关核素多;用于事件性质判断的重要相关核素有:⁹⁵Zr、¹³⁴Cs、¹³⁶Cs、¹⁴⁰Ba、¹⁴⁰La、¹⁴¹Ce、¹⁴³Ce和¹⁴⁷Nd等^[3],这些核素(元素)的化学性质差异很大。因此,单独使用某一种样品前处理方法,如灰化法、湿消解法和熔融法等^[4]均难以达到目的。

李冬梅等^[5]的研究表明,微波密闭浸取或微波密闭消解方法对此类样品中的易挥发及难溶核素均可以高效率回收,但单次样品处理量较小。在此基础上,本工作考虑联合使用多种前处理方法。考虑到Cs等易挥发性核素的溶解性较好,拟先用微波密闭浸取法将易挥发性核素浸出;然后将浸取残渣灰化除去滤材基体,最后用微波密闭消解的方法将难溶核素彻底溶解。这样可以在保证相关核素回收率的前提下,有效除去滤材基体。此种方法目前尚未见国内外文献报道。本工作中用Cs代表易挥发核素,Ce代表稀土核素,Zr代表难溶核素,均使用稳定同位素代替相应的放射性核素,滤材使用常用的聚丙烯纤维滤材。

1 实验部分

1.1 样品制备和实验仪器

聚丙烯纤维滤材,邢台华邦非织造有限公司;

Cs、Ce、Zr 标液,国家标准物质研究中心;HCl($w=36\% \sim 38\%$)、HNO₃($w=65\% \sim 68\%$),天津科密欧化学试剂开发中心;HF($w=40\%$),天津富宇精细化工有限公司; $w=2\%$ HCl,由 $w=36\% \sim 38\%$ HCl 配制。

由于目前尚无标准样品或参考样品,本实验自行制备了两类样品,分别称为A类和B类。A类样品的制备方法为:取聚丙烯纤维滤材5 g,定量滴加Cs、Ce和Zr标液,只用于滤材浸取条件的选择。B类样品为取样(大气气溶胶)后的聚丙烯纤维滤材,定量滴加Cs、Ce和Zr标液,用于研究全流程实验条件。

XT-9900型微波消解仪,海新拓微波溶样测试技术有限公司;ICP-MS,德国Finnigan Mat Element公司;SX2-25-10型马弗炉,上海实验电炉厂。

1.2 实验流程

在微波密闭浸取中,为了避免与滤材基体反应,本实验选用了无氧化性的 $w=2\%$ HCl溶液为浸取剂。聚丙烯纤维滤材与水溶液之间浸润性差,且比重小,因此滤材会浮于浸取剂上层或表面,严重影响浸取的效率。本实验中制作了溶解杯中使用的聚四氟乙烯(PTFE)压杆,将压杆置于滤材与溶样杯密封碗之间,压杆底部为一打有均匀小孔的圆盘,既便于液体的流动,又可保证滤材全部浸于溶液中。处理前将滤材切成小块,使用微波消解仪进行浸取,分别对浸取压力、功率、时间进行了考察^[5-6]。

浸取后的滤材碎块体积大、松散且比重小,无法用普通的离心管过滤或抽滤。本实验自制了套于离心管内的过滤装置(图1)。将一底部有小孔的PTFE内管(图1中2所示)套于离心管内,将浸取后溶液连同滤材碎块转移至内管中,离心分离即可将滤材小块和浸取液分离。浸取液经过滤后用ICP-MS测量,得到浸取回收率。

在灰化中,将滤材小块装入坩埚,电炉加热至冒烟完毕,转移至马弗炉中灰化。灰化前后对坩埚进行称重。由于滤材样品质量不一,因此使用灰化剩余率(灰质量除以滤材质量)来表征灰化对滤材基体的去除效果。根据聚丙烯纤维滤材热失

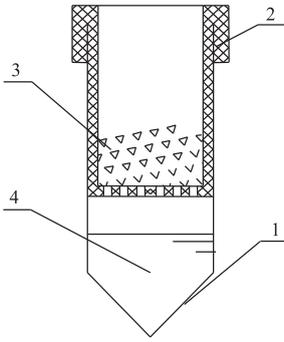


图 1 离心装置示意图

Fig. 1 Centrifugal installation

1——塑料离心管(Centrifugal tube), 2——聚四氟乙烯内管
(PTFE tube), 3——滤材(Filter), 4——滤液(Filtrate)

重曲线, 失重温度为 $310\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此选择灰化温度 $350, 400, 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 灰化时间分别为 $1.0, 1.5, 2.0\text{ h}$, 考察灰化效果。

灰化残渣用微波密闭消解。建立了不同的消解流程, 消解后将溶液蒸至约 1 mL , 用 $w=2\%$ HCl 溶出并稀释定容, 过滤后用 ICP-MS 测量。

2 结果与讨论

2.1 浸取条件

用 A 类样品来做滤材浸取条件实验。微波密闭浸取的压力范围为 $0.1\sim 4\text{ MPa}$ (表压), 微波满功率为 800 W 。 $w=2\%$ HCl 溶液在此压力范围内的温度与水接近, 即 $120\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7], 由于聚丙烯的熔点为 $170\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[8], 因此浸取压力(表压)不大于 0.7 MPa ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)。选择不同压力、功率及时间进行了初步实验, 结果列于表 1。由表 1 可看出, 为确保滤材物理性质不变, 最终选定浸取压力 0.1 MPa , 功率为 70% 满功率。考察不同浸取时间对回收率的影响, 结果列于表 2。由表 2 可看出, 5 min 与 10 min 的浸取回收率明显优于 15 min 与 20 min 。结合表 1 分析原因可能为浸取时间的延长导致部分滤材物理性质发生了变化, 内部可能有结块或变硬的现象。因本实验中样品量较大, 为保证浸取效果, 选定浸取时间为 10 min 。用较符合实际样品情况的 B 类样品进行

表 1 不同浸取条件下滤材的状态

Table 1 State of filter in different condition by microwave extraction

表压(Pressure)/MPa	功率(Power)	t/min	滤材状态(State of filter)
0.2	100%	5	结块(Caking)
0.1	100%	10	滤材变硬(Stiff)
0.1	90%	10	未结块(Not caking)
0.1	80%	20	结块(Caking)
0.1	80%	15	结块(Caking)
0.1	80%	10	未结块(Not caking)
0.1	70%	20	未结块(Not caking)
0.1	70%	15	未结块(Not caking)
0.1	70%	10	未结块(Not caking)

表 2 不同浸取时间的回收率

Table 2 Recoveries of different time by microwave extraction

样品 (Sample)	样品类型 (Sample type)	t/min	回收率(Recoveries)/%		
			Zr	Cs	Ce
1	A	5	29.6 ± 2.0	84.7 ± 1.5	78.5 ± 2.4
2	A	10	30.0 ± 0.6	84.5 ± 1.0	78.5 ± 2.3
3	A	15	26.7 ± 1.0	80.9 ± 2.2	70.0 ± 1.5
4	A	20	12.4 ± 1.4	73.1 ± 2.5	60.8 ± 3.0
5	B	10	45.6 ± 2.4	105.0 ± 1.0	103.0 ± 1.0

注(Note): A, $n=3$; B, $n=5$

了验证。结果表明,B类样品中Cs和Ce均可定量回收,且回收率明显高于A类样品。分析原因, B类样品中含有大量颗粒物,其表面的浸润性较好,与浸取液接触充分,浸取效果好。

2.2 灰化条件

实验考察了灰化温度和时间对滤材基体去除效率的影响,图2为不同灰化温度和时间下的聚丙烯纤维滤材的灰化剩余率 R ,纵坐标为对数坐标,图中数据为两次实验的平均值。

由图2可知,350℃时,滤材剩余率均大于10%,在400℃和450℃时均低于1%,450℃时剩余率最低。从样品灰化后的剩余量来看,450℃2h灰化后,残灰质量在0.3mg以下,表明灰化基本完全。从减小样品量的角度来看,450℃2h效果最好。

2.3 消解条件

根据气溶胶成分和被分析对象,分别选取2个体系进行消解^[9-11]: HCl + HNO₃ + HF 和 HNO₃ + HF, 设定消解程序为:压力1.5MPa保

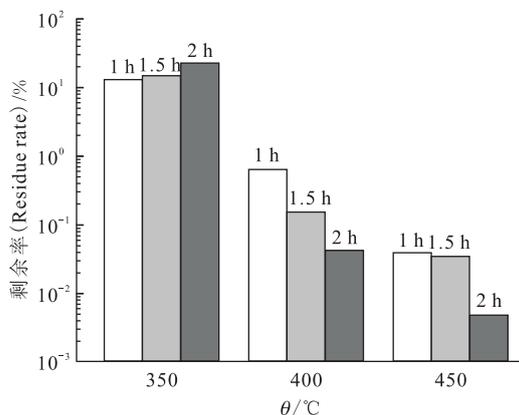


图2 聚丙烯纤维滤材在不同条件下的灰化剩余率
Fig. 2 Residue rate of ashing of polypropylene fibrous filter matrix at different conditions

持时间20min,再升压力至2.0MPa,保持时间5min。消解结束后,观察到HNO₃+HF体系的消解效果好。选定消解溶剂后,又对HNO₃、HF用量及配比进行了考察,结果列于表3。

表3 消解体系及用量

Table 3 Regents and volume of microwave digestion

样品 (Sample)	V(HCl)/mL	V(HNO ₃)/mL	V(HF)/mL	消解效果(Result of digestion)
1	3	1	3	黄色混浊溶液,有较多灰色沉淀(Yellow cloudy solution with gray deposit)
2	1	3	3	黄色溶液含少量灰色沉淀(Yellow solution with a little gray deposit)
3		5	2	混浊溶液含少量灰色沉淀(Cloudy solution with a little gray deposit)
4		6	2	黄色溶液含少量灰色沉淀(Yellow solution with a little gray deposit)
5		7	2	溶液澄清(Clear)

注(Note): $w(\text{HCl})=36\% \sim 38\%$, $w(\text{HNO}_3)=65\% \sim 68\%$, $w(\text{HF})=40\%$

根据以上实验结果最终确定B类样品消解条件为:压力1.5MPa,保持时间20min,再升压力至2.0MPa,保持时间5min;消解液:HNO₃(7mL $w=65\% \sim 68\%$)+HF(2mL $w=40\%$)。

2.4 流程总回收率

用以上建立的实验流程对B类样品进行前处理实验,流程中各步骤及总回收率列于表4。由表4可看出,B类样品中的Cs、Ce浸取完全,剩余的Zr经过微波消解可以完全回收。这一结果验证了最初的设想,即易挥发性和易溶元素可以用微波密闭浸取的方法回收,难溶元素灰化损失小,且可以用微波密闭消解的方法回收,中间采用灰化除去滤材基体则弥补了微波密闭消解法处理样品量小的缺点,达到了目的。下一步将考虑扩

大核素的范围,验证该流程的通用性。

表4 流程回收率

Table 4 Recoveries of the whole process

阶段 (Phase)	回收率(Recoveries)/%		
	Zr	Cs	Ce
浸取(Microwave extraction)	45.6±2.4	105.0±1.0	103.0±1.0
消解(Microwave digestion)	97.2±2.7		
总流程(Whole process)	98.1±1.9	105.0±1.0	103.0±1.0

注(Note): $n=5$

3 结 论

(1) 本工作确定了滤材基体为 5 g、颗粒物含量约为 1.5 g 的气溶胶样品的最佳前处理流程: 首先将滤材进行微波密闭浸取, 浸取条件为压力 0.1 MPa, 功率 70%, 时间 10 min, 浸取剂为 2% HCl; 浸取残渣进行灰化处理, 温度 450 °C, 时间 2 h; 灰化后的残渣进行微波密闭消解, 消解程序为压力 1.5 MPa, 保持时间 20 min, 再升压力至 2.0 MPa, 保持时间 5 min, 消解液: HNO₃ (7 mL $\omega=65\% \sim 68\%$) + HF (2 mL $\omega=40\%$); 最终将消解液蒸发至约 1 mL, 用 2% HCl 溶出。

(2) 实验结果表明, 对于气溶胶滤材样品, 易挥发性和易溶元素可以用微波密闭浸取的方法回收, 难溶元素灰化损失小, 可用微波密闭消解的方法回收, 中间采用灰化除去滤材基体弥补了微波密闭消解法处理样品量小的缺点。此方法解决了气溶胶样品基体质量大、待测元素多且化学性质差异大、单用某一种前处理方法难以保证回收率的问题。本工作提出的流程对于外加标液的模拟样品中的 Cs、Ce 和 Zr 可定量回收。

参考文献:

- [1] Padoani F, Karhu P, Medici F, et al. Setting up and Implementation of a Global Atmospheric Radioactivity Monitoring Network for CTBT Verification Purposes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 263 (1): 183-188.
- [2] Werzi R. The Operational Status of the IMS Radio-nuclide Particulate Network[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282: 749-754.
- [3] 张利兴, 王旭辉. 禁核试核查技术导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [4] Mester Z, Angelone M, Brunori C, et al. Digestion Methods for Analysis of Fly Ash Samples by Atomic Absorption Spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 1999(395): 157-163.
- [5] Li D M, Zhang L X, Wang X H, et al. Ashing and Microwave Digestion of Aerosol Samples With a Polypropylene Fibrous Filter Matrix[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 482(1): 129-135.
- [6] Wang Chu-Fang, Yang Jenq-Yann, Ke Cheng-Hsiung. Multi-Element Analysis of Airborne Particulate Matter by Various Spectrometric Methods After Microwave Digestion[J]. Analytica Chimica Acta, 1996 (320): 207-216.
- [7] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [8] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [9] 袁东, 但德忠, 罗方若. 微波消解在环境分析中的应用及进展[J]. 现代科学仪器, 2000, 3: 42-44.
- [10] Ivanov A J, Djingov A R, Ammer S K, et al. On the Microwave Digestion of Soils and Sediments for Determination of Lanthanides and Some Toxic and Essential Elements by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2001(54) : 567-574.
- [11] 邹明强, 王大宇, 贾睿, 等. 家用微波炉消解土壤样品[J]. 吉林大学自然科学学报, 1995, 3: 73-76.