

微波消解-激光荧光法测定土壤样品中微量铀

孙秉怡¹, 全 蕙^{1,2}, 卢 瑛¹, 涂兴明¹

1. 中国原子能科学研究院 辐射安全研究所, 北京 102413; 2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:建立了一种快速、准确的分析测量土壤样品中微量铀的方法:微波消解样品-激光荧光法。该法利用微波消解技术极大地缩短了样品前处理时间,将前处理速度提高了十几倍,回收率可达到 95% 以上,同时避免了多个样品同时处理过程中交叉污染的问题。当样品溶液的 pH 值在 6.5~7.5 时,荧光强度最高, UO_2^{2+} 与荧光增强剂形成的络合物最稳定,测量灵敏度最高,在实际样品测量时,应及时调节样品溶液的酸度,以及加入硝酸体系铀标准溶液后溶液的酸度;荧光增强剂、样品溶液、标准溶液等应提前放入仪器间,待温度稳定后再上机测定。仪器放置在温度相对稳定的房间,测定最佳室温为 20~25 °C。本方法的检出限为 0.009 $\mu\text{g/g}$,对于 1.4~6.5 $\mu\text{g/g}$ 的样品,方法精密度优于 10% ($n=9$)。

关键词:激光荧光法;微波消解;土壤样品;铀

中图分类号:O657.38 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2017)04-0268-05

doi:10.7538/hhx.2017.YX.2016044

Determination of Trace Uranium in Soil Samples by Microwave Digestion-Laser Fluorescence Method

SUN Bing-yi¹, QUAN Wei^{1,2}, LU Ying¹, TU Xing-ming¹

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(133), Beijing 102413, China;
2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection
of the People's Republic of China, Beijing 100082, China

Abstract: A fast and accurate analysis method for the measurement of trace uranium in soil samples was established: microwave digestion-laser fluorescence method. In this method, microwave digestion technique was used to shorten the time of sample pretreatment. The processing speed increases more than ten times. The recovery rate can reach over 95%. Meanwhile, it avoids the problem of cross contamination in the process of multiple samples simultaneously. When the pH value of the sample solution is in the range of 6.5 to 7.5, the fluorescence intensity is the highest, and the UO_2^{2+} and the fluorescence enhancement are the most stable. The measurement sensitivity is the highest. In the process of actual sample measurement, the acidity of sample solution should be adjusted in time, and the acidity of the solution of the standard solution of uranium in the nitric acid system. Fluorescence enhancement agent, sample solution, standard solution and so on are placed in the instrument, until the temperature is stable and then measure on the machine. The apparatus

is placed in a relatively stable room, and the optimum temperature is 20-25 °C. The detection limit is 0.009 $\mu\text{g/g}$, and the precision of the method is better than 10% ($n=9$) for 1.4-6.5 $\mu\text{g/g}$ samples.

Key words: laser fluorescence spectrometry; microwave digestion; soil sample; uranium

铀是一种原生放射性核素,广泛存在于土壤、岩石之中,平均含量约为百万分之二点五。正常情况下,岩石中铀的含量约为 1.0~4.0 $\mu\text{g/g}$,土壤中铀的含量约为 0.1~2.0 $\mu\text{g/g}$ ^[1]。铀具有放射性毒性和化学毒性,但只要不受干扰,其对人类产生的天然辐射基本恒定。不同环境介质中铀的含量是辐射环境监测中极为重要的监测指标。对不同地区、地域铀的天然本底的掌握以及对核设施厂内、厂外地域铀含量的定时监测是辐射环境监测工作的一项重要任务。为保障环境安全和人类健康,需要对土壤中铀的含量进行及时、准确地监测。因此,建立一套快速、准确测量土壤样品中铀含量的方法流程十分必要。

铀矿石、后处理废液以及核设施周边环境中微量铀的分析,都属于复杂体系中微量铀的分析。自20世纪60年代以来,国内外环境科学工作者一直致力于环境样品中铀含量的分析,总结了很多适用于不同环境介质和监测目的的分析方法。其中应用较为广泛的有重量法^[2-3]、容量法^[4]、极谱法^[5]、 α 能谱法^[6]、分光光度法^[7]、电感耦合等离子体质谱法、固体荧光法^[2]以及液体激光荧光法^[2]。

在环境样品介质中土壤样品是一个十分复杂的体系,测定其中铀的含量干扰因素较多。激光荧光法^[4]采用时间分辨荧光技术排除了土壤样品中含量较高的有机物对铀测量的干扰,且灵敏度高、检测限低(可达 10^{-8} g/L),比测量环境样品微量铀的其他国标方法,如分光光度法、固体荧光法的检测下限要低很多;同时仪器小巧、操作简单,已经应用于部分环境样品中微量铀的测量国家标准方法中。

对于土壤样品,将其消解为液体是重要步骤之一。消解的完全程度直接影响方法的回收率,进而影响分析结果的准确性和稳定性,而消解时间长短影响分析过程的速度。微波消解溶样技术^[8]是一种新的样品消解方法,具有以下优点:

(1) 微波加热在微波管启动(10~15 s)便可奏效,大大缩短溶样时间,提高分析速度;(2) 微波穿透深度强,加热均匀,可溶解一些难溶试样;(3) 密闭罐消解所用试样量少,空白值低且避免了元素

的挥发和样品的玷污,提高了分析的准确性。它避免了传统消解方法流程手续繁琐、耗时长、试剂消耗量大、分析速度慢的缺点,越来越多的实验室采用该方法代替传统消解方法溶样。综合微波消解技术和激光荧光法的优势,本工作拟采用微波消解样品-激光荧光法测量土壤中微量铀。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

HD-3025 型微量铀分析仪,核工业北京地质研究院;MARS-6 微波消解仪,美国 CEM 公司。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、 H_2O_2 、氢氧化钠,分析纯,国药试剂公司;痕量铀抗干扰荧光试剂、铀标准溶液,核工业北京地质研究院;标准土壤样品,中国原子能科学研究院计量站;实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 微波消解样品 准确称取土壤样品 0.10 g 于坩锅中,置于 700 °C 马弗炉中灼烧 1 h。准确量取 6 mL HNO_3 、2 mL HCl 、2 mL HF 至聚四氟乙烯烧杯中混合均匀。将灼烧后的土壤样品倒入消解罐内,再缓慢倒入混合后的酸溶液,混合均匀,待气泡冒尽后盖上活塞,拧紧盖子。将消解罐对称的插入罐架上放入消解仪内,设置消解程序,开始消解。消解结束后将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯中至电热板上缓慢赶酸,用去离子水定容至 50 mL。微波消解程序列入表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	温度	时间/min
1	室温~180 °C	15
2	180 °C	30
3	180 °C~室温	15

1.2.2 样品中铀的分析 用取样器精确量取样品 0.5 mL,加去离子水 4.5 mL 混匀后用微量铀分析仪测定荧光强度(N_0);重新取样 0.5 mL,加 4.5 mL 痕量铀分析抗干扰专业荧光试剂,混匀后

测定加入荧光增强剂后的荧光强度(N_1);然后加入一定量的铀标准溶液和等体积氢氧化钠溶液混匀后测定其荧光强度(N_2)。随样品测量空白值。

1.2.3 结果计算 测量结果用公式(1)计算。

$$\omega = \left(\frac{N_2 - N_0}{KN_2 - N_1} \times V_s - \frac{N_{01} - N_{00}}{K_{0V}N_{02} - N_{01}} \times V_{0S} \right) \times \frac{V_1 \rho_s}{mV_2} \quad (1)$$

式中: ω ,样品中铀的质量分数, $\mu\text{g/g}$; V_s ,加入的铀标准溶液体积和氢氧化钠溶液体积之和,mL; N_{00} ,空白溶液中加入荧光增强剂前的荧光强度; N_{01} ,空白溶液中加入荧光增强剂后的荧光强度; N_{02} ,空白溶液中加入铀标准溶液前的荧光强度; V_{0S} ,空白样中加入的铀标准溶液体积和加入氢氧化钠溶液体积之和,mL; m ,称样质量,g; V_1 ,样品溶液的总体积,mL; ρ_s ,标准铀溶液的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V_2 ,测量时分取溶液的体积,mL; K ,试样溶液中加入铀标准溶液后体积的校正因子, $(V_t + V_{0S})/V_t$; K_{0V} ,空白溶液中加入铀标准溶液后体积

的校正因子, $(V_t + V_{0S})/V_t$; V_t ,加入标准铀溶液前样品溶液的的总体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 微波消解土壤样品的效果

对于土壤样品,单独使用一种酸是不能将其消解的,必须将多种酸组合使用才能将样品完全消解。传统的消解方式多为混酸直接消解、样品灰化-混酸直接消解。微波消解具有耗时短、试剂消耗量较小且在密闭聚四氟乙烯消解罐中进行、样品不易交叉污染等优点。对此,平行称取多组0.10 g GB W07401 标准土壤样品进行了不同消解方法的比较,消解效果列入表2。由表2可知,传统的消解方式耗时过长,即使在混酸消解前对样品进行灰化去除有机物,消解过程也至少需要12 h,并且不能完全消解。微波消解方法耗时短,通常只需要1 h就能将样品完全消解,若在消解前对样品进行灰化,混酸中采用王水和氢氟酸,消解时间还可以缩短。

表2 土壤样品不同消解方法消解效果比较

Table 2 Comparison of different digestion methods for soil sample

消解方法	消解过程	消解时间	消解效果	
常规消解	直接 HNO_3 -HF- HClO_4 消解	不易溶解	20 h	淡绿色溶液,底部有少量残渣
	直接 HNO_3 -HF-HCl- H_2O_2 消解	较易溶解	15 h	无色溶液,有少量白色胶状物质
	灰化- HNO_3 -HF- HClO_4 消解	较易溶解	12 h	淡绿色溶液,底部有极少残渣
	灰化- HNO_3 -HF-HCl- H_2O_2 消解	较易溶解	12 h	无色溶液
微波消解	5 mL HNO_3 -1 mL HCl-1 mL HF 混合均匀后消解	容易溶解	1 h	淡黄色溶液
	6 mL HNO_3 -2 mL HCl-2 mL HF 混合均匀后消解	容易溶解	1 h	淡黄色溶液
	灰化-5 mL HNO_3 -1 mL HCl-1 mL HF 混合均匀后消解	容易溶解	45 min	淡黄色溶液
	灰化-6 mL HNO_3 -2 mL HCl-2 mL HF 混合均匀后消解	容易溶解	45 min	淡黄色溶液

2.2 微波消解土壤样品的回收率

微波消解方法,样品是在密闭聚四氟乙烯消解罐中进行,消解罐的盖子有气压释放孔,样品在消解过程中不会发生喷溅,不会发生交叉污染,测量结果相对常规消解方式更加准确。不同消解方法测量铀的含量以及方法回收率列入表3。由表3可知,利用微波消解仪对土壤样品进行消解,回收率很高,均在94%以上,采用灰化样品-微波消解这种方式回收率可接近100%。由此可见,微波消解土壤样品在土壤样品微量、痕量核素的分析中具有很大优势。

表3 采用不同微波消解程序消解的回收率

Table 3 Recovery rates using different microwave digestion procedures

微波消解程序	$\bar{\omega}_{\text{det}}(\text{U}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率
5 mL HNO_3 -1 mL HCl-1 mL HF 混合均匀后消解	3.10	94%
6 mL HNO_3 -2 mL HCl-2 mL HF 混合均匀后消解	3.14	95%
灰化-5 mL HNO_3 -1 mL HCl-1 mL HF 混合均匀后消解	3.20	97%
灰化-6 mL HNO_3 -2 mL HCl-2 mL HF 混合均匀后消解	3.20	97%

2.3 样品酸度对分析的影响

大量实验表明,样品溶液的 pH 值过高或过低都会导致荧光强度的急剧下降。pH 过低, H^+ 浓度高,其影响主要表现在对铀的荧光络合物的破坏和影响荧光寿命的长短两方面。荧光增强剂是一种特定的磷酸盐,一般多为强碱弱酸盐,当加入 pH 过高、 OH^- 浓度高的样品中时,有时会产生白色絮状不溶物。这是因为大多数碱的溶解度都不大,溶液中加入荧光增强剂后,产生了同离子效应,所以有白色沉淀。为了确定测量微量铀的最佳酸度条件,测定了不同 pH 值条件下加入铀的荧光增强剂后铀溶液的荧光强度,结果示于图 1。由图 1 可知,当待测溶液的 pH 值在 6.5~7.5 时,荧光强度最高, UO_2^{2+} 与荧光增强剂形成的络合物最稳定,测量灵敏度最高。

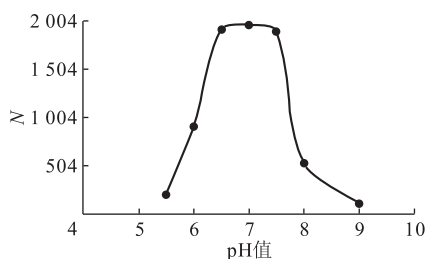


图 1 样品酸度对荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of sample acidity on fluorescence intensity

不同 pH 值的变化对荧光增强效果有影响,且细微酸度的变化也会引起荧光值的变动,在灵敏度为 4 时,向 50 ng 铀标准溶液加入 0.5 mL 荧光增强剂和不同体积 (V) 的 1% 硝酸(体积分数)进行实验,结果于图 2。由图 2 可知,在测试了 N_1 后,加入 1% 硝酸介质的铀标准溶液来测定

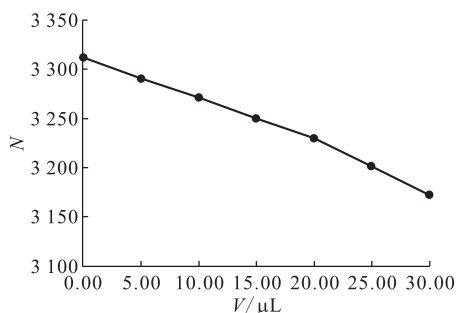
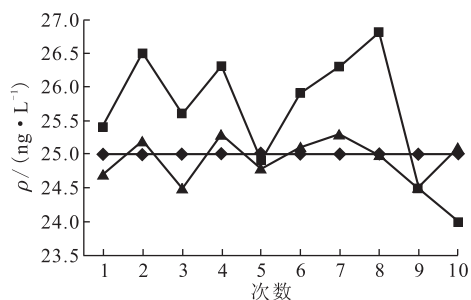


图 2 不同体积 1% HNO_3 对荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of different volume of 1% HNO_3 on fluorescence intensity

N_2 时, N_2 的荧光值偏低,表示荧光强度已经受到加入硝酸量的影响。由公式(1)可知, N_2 偏低会引起计算结果的偏高。为避免这种测量结果的偏差,尝试在测试中加入铀标准溶液后,加入氢氧化钠溶液,以此中和加入的铀标准溶液中的硝酸,再进行 N_2 的测定,结果示于图 3。由图 3 可知,加入氢氧化钠后的测试结果稳定且准确。



◆—参考值, ■—不加 NaOH, ▲—加 NaOH

图 3 加入 NaOH 中和对测量值的影响

Fig. 3 Effect of NaOH neutralization on the measurement value

2.4 温度对分析的影响

在测量样品时发现,环境温度对仪器的测量结果有影响,如果环境温度发生变化,要求仪器的负压值也要做相应调整,否则测量将出现较大偏差。为研究环境温度对仪器测量结果的影响,固定仪器的灵敏度和底数,采用标准加入法,在空白溶液中加入 50 ng 铀标准溶液,考察不同温度对荧光强度的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,荧光强度随温度的升高而下降,因此荧光增强剂、样品溶液、标准溶液等应提前放入仪器间,待温度稳定后再上机测定。仪器放置在温度相对稳定的房间,测定最佳室温为 20~25 °C。同时,采用标准

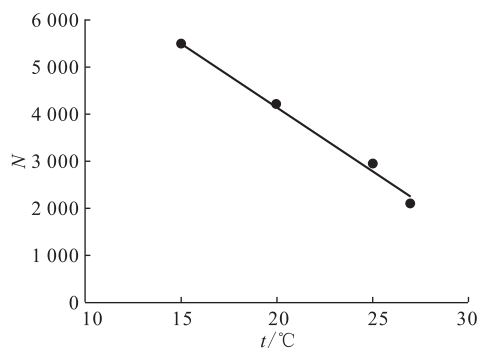


图 4 温度对荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of temperature on fluorescence intensity

加入法可以克服由于早晚温差带来的影响。

2.5 方法的检出限和精密度

按照微波消解土壤样品-激光荧光分析的方法对10份样品空白进行测定,以3倍标准偏差(3σ)计算方法的检出限(LD),结果如下: $\bar{w}_{\text{det}}(\text{U}) = 0.007 \mu\text{g/g}(n=10), s=0.003 \mu\text{g/g}, \text{LD}=0.009 \mu\text{g/g}$ 。

按照该法对3种不同含量的国家标准土壤样品进行9次平行测量,计算准确度和精密度,实验结果列入表4。由表4可知:对于1.4~6.5 $\mu\text{g/g}$ 的样品,方法精密度优于10%($n=9$),说明采用微波消解土壤样品-激光荧光分析法测定环境土壤样品结果准确。

表4 方法的准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision of the method

土壤 标准物质	$\bar{w}_{\text{det}}(\text{U})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{w}_{\text{stand}}(\text{U})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	s	$s_r/\%$
GB W07401	3.2	3.3	0.17	5.3
GB W07402	1.3	1.4	0.13	9.9
GB W07405	6.4	6.5	0.24	3.8

注: $n=9$

3 结论

将微波消解技术与激光荧光法相结合,建立了一种快速、准确的分析测量土壤样品中微量铀的方法,即微波消解样品-激光荧光法。通过条件实验对该法进行研究,得到以下结论:

(1) 该法利用微波消解技术快速、高效、分解完全的特点极大地缩短了样品前处理时间,将前处理速度提高了十几倍,回收率可达到95%以上,同时避免了多个样品同时处理过程中交叉污

染的问题;

(2) 当样品溶液的pH值在6.5~7.5时,荧光强度最高, UO_2^{2+} 与荧光增强剂形成的络合物最稳定,测量灵敏度最高,因此在实际样品测量时,应及时调节样品溶液的酸度,以及加入硝酸体系铀标准溶液后溶液的酸度,以得到准确的测量结果;

(3) 环境温度对仪器的测量结果有影响,应将荧光增强剂、样品溶液、标准溶液等提前放入仪器间,待温度稳定后再上机测定,测定最佳室温为20~25 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 该法的检出限为0.009 $\mu\text{g/g}$,对于1.4~6.5 $\mu\text{g/g}$ 的样品,方法精密度优于10%($n=9$),满足对环境样品监测分析的要求,可以应用于实际环境土壤样品中微量铀的分析,作为国家标准方法的参考。

参考文献:

- [1] 樊中玲. 岩石中铀的分析与测试[J]. 煤炭技术, 2010, 29(9): 138-139.
- [2] 刘立坤, 郭冬发, 黄秋红. 岩石矿物中铀钍的分析方法进展[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(2): 6-9.
- [3] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析[M]. 《岩石矿物分析》编译组. 北京: 地质出版社, 2011: 685-748.
- [4] 刘权卫, 罗中艳, 朱海巧. 自动电位滴定法精密测定小量铀[J]. 原子能科学技术, 2007, 41(5): 546-549.
- [5] 谢宗贵. 二次导数脉冲极谱法直接测定海水及天然水中的痕量铀[J]. 海洋学报, 1987, 9(1): 45-50.
- [6] 夏明, 周秀云. α 谱法测定低微量铀、钍含量的研究[J]. 地球化学, 1982, 11(3): 64-71.
- [7] 杨乡珍. 钍的光度分析概况[J]. 分析化学, 1998, 26(1): 83-84.
- [8] 关晓彤, 于大伟, 李良, 等. 微波消解在环境样品分析中的应用[J]. 江苏地质, 2008, 32(1): 55-59.