

文章编号 : 0253-9950(2003)04-0223-05

土壤样品的微波消解及其痕量铀的分析

张继龙, 王林博, 张小枝, 何周国, 谈树苹

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:对 3 个土壤样和 2 个放射性河床沉积物的国家标准物质进行了微波消解, 又采用 TOPO 萃取和液体荧光法分析了样品中的铀含量, 并将分析结果与国家标准方法 GB11220.2-89 的分析结果进行了比较。结果表明, 微波消解法与国家标准方法一样, 均不能实现土壤的全部消解, 但与国家标准方法相比较, 微波消解速度快, 所需试剂量少, 且易于实现定量控制, 铀回收率高, 分析精度高。对不溶物进行 X 射线能谱分析发现, 其主要组成为铝、钛及过渡金属的氟化物或氧化物。同位素质谱分析表明, 国家标准物质 GBW08304 中的 ^{234}U , ^{235}U 均比天然丰度低, 另一个国家标准物质 GBW08304a 中铀的同位素分布与天然组成基本一致。

关键词: 土壤; 微波消解; 铀; 浓度; 同位素丰度

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

核设施周围的环境样品, 如土壤、废弃物、气溶胶凝聚物等中的铀、钚一直为人们所关心。为准确监测铀、钚的含量, 科研人员已建立了成熟的监测手段和方法^[1~4]。我国于 1989 年颁布了 GB11220.2-89, 即土壤中铀和钚的测定方法。海湾战争后, 国际原子能机构的物理化学实验室及其网络实验室, 开始对环境样品中的铀、钚的同位素丰度测量进行研究^[5~6]。为实现复杂体系中痕量锕系元素的准确测量, 要求被测元素的回收率高, 试剂等引起的干扰尽可能低。本实验室参照国家标准方法 GB11220.2-89, 分别对 5 个国家标准参考物质(3 个土壤样品和 2 个河床沉积物)进行密闭微波高温高压消解、TOPO 萃取、液体荧光法分析和铀丰度质谱分析, 并用扫描电镜和 X 射线能谱对土壤样品处理中的不溶物的形态及组成进行分析。

1 实验部分

1.1 试剂

除特殊注明外, 所用硝酸、氢氟酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氟化钠等均为分析纯试剂。所用水为 MILLIQ 纯水系统输出水, 电阻为 18.3 M Ω 。

1.1.1 铀标准储备液的制备 准确称取基准试剂八氧化三铀 0.129 6 g 于 50 mL 烧杯中, 加 5

mL 浓硝酸, 在沙浴上加热至全部溶解。冷却后, 转入 100 mL 容量瓶中, 用 1 mol/L 硝酸洗涤烧杯并稀释至刻度, 搅匀。此溶液中铀的质量浓度为 1.099 0 mg/mL。

1.1.2 铀标准溶液 用 pH=2 的硝酸溶液, 将铀标准储备液逐级稀释, 使铀的质量浓度分别为 10.990 $\mu\text{g/mL}$ 和 5.495 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.1.3 混合掩蔽剂 称取 3 g 1,2-环己二胺四乙酸(CyDTA)于 50 mL 烧杯中, 加水 40 mL, 滴加 200 g/L 氢氧化钠溶液, 使其溶解并用稀硝酸和氢氧化钠溶液调至中性, 最终定容到 50 mL。称取 1.5 g 氟化钠于 20 mL 烧杯中, 用去离子水溶解, 转入 50 mL 容量瓶中, 定容备用。使用前将 CyDTA 溶液和 NaF 溶液等体积混匀。

1.1.4 0.1 mol/L TOPO 萃取剂 称取三正辛基氧膦(TOPO)1.93 g, 加适量环己烷溶解并转移到 50 mL 容量瓶中, 用环己烷定容。

1.1.5 抗干扰(铀)荧光试剂 购自核工业北京地质研究院, 其组成同文献[7,8], 使用前与水以 1:2 体积比稀释备用。

1.1.6 标准参考物质 河床沉积物环境放射性标准物质 GBW08304, 08304a, 中国计量科学研究院生产; 土壤成分分析标准物质 GBW-07404 GSS-4, GSS-5 和 GSS-6, 地矿部物化探测所、测试

收稿日期: 2003-04-11; 修订日期: 2003-06-23

作者简介: 张继龙(1976—), 男, 宁夏西吉人, 研究实习员, 核物理专业。

所生产。

1.2 仪器

MARS5 型微波加速反应系统,美国 CEM 公司产品;M850 型荧光光度计,日本日立公司产品;JSM-5610LV 型扫描电镜,日本电子公司产品;INCA X 射线能谱仪,英国牛津仪器公司产品;HP-ICP-MS 电感耦合等离子质谱仪,德国菲尼根质谱公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的消解 样品于 110 °C 恒重 2 h 后,置于干燥器中冷却至室温,备用。每种样品准确称取 12 份,每份约 1 g(准确到 0.000 1 g),每 4 份为一组,共 3 组,分别记为 A、B、C 组。各组按下列程序处理。

A 组:将样品分别置于微波反应罐内,并取另一个反应罐作为空白样品,分别加入 10 mL HNO₃, 8 mL HF, 2 mL HCl 和 5 mL H₂O 于微波加速反应系统中反应消解。

B 组:将样品置于干净的 50 mL 石墨坩埚内,与一个空白坩埚一起放入马弗炉内,于 700 °C 灼烧 30 min。冷却后,将样品分别转入微波反应罐中,然后再按 A 组方法进行处理。

C 组:按 GB 11220.2—89 中方法进行样品前处理后,将样品置于 50 mL 石墨坩埚中,与一个空白坩埚一起,在马弗炉内于 700 °C 灼烧 30 min,取出坩埚冷却后,加入 2~3 mL 浓硝酸浸湿试样,再加入 4~5 mL 氢氟酸,在电热板上加热溶解,蒸干后,加 2 mL 浓硝酸再蒸干。重复上述过程,直至样品残渣完全变成灰白色。

1.3.2 铀的分离 A、B、C 三组样品经上述方法处理后,分别加入 10 mL 1 mol/L 的热硝酸溶解残渣,将溶液过滤于 50 mL 分液漏斗中,再用 5 mL 1 mol/L 硝酸溶液洗涤烧杯和残渣 2~3 次,滤渣保存待分析用。在滤液中加入 0.5 mL 混合掩蔽剂,摇匀,用 1.0 mL 0.1 mol/L TOPO/环己烷溶液萃取 2 min,静置分层后,弃去水相,有机相经 5 mL 1 mol/L 硝酸洗涤两次,转移到 10 mL 烧杯内。

1.3.3 铀化合物的转化 将上述有机相于电热板上加热除去环己烷后,加入 0.5~1 mL 浓硫酸,盖上表面皿使溶液呈棕黑色并慢慢碳化。稍后逐滴加入双氧水,至溶液无色透明,蒸干。冷却后,加入 1 mL 浓硝酸,几滴双氧水,电热板上蒸干,重复操作,直到残渣呈白色。用 0.5 mol/L 的

热硝酸加热溶解残渣并转移到 5 mL 容量瓶中,用 0.5 mol/L 硝酸定容备用。

1.3.4 消解不溶物的进一步处理 将 1.3.2 中的每组过滤所得残渣,干燥后各取一份,分别用于 X 射线能谱分析。

1.3.5 铀浓度的液体荧光分析 加入荧光试剂后,以 337.1 nm 为激发波长,读取 521.1 nm 处的荧光强度。以标准添加法测量未知样品中铀浓度。

1.3.6 铀的同位素测量 以单接受、高精度等离子体同位素质谱仪测量铀的同位素丰度。

1.4 回收率实验

以国际原子能机构提供的参考物质(湖泊沉积物)IAEA-SL-2 为基质及对照空白,适当分组,加入已知量的铀标准溶液。按照上述有关步骤,测量并计算铀回收率。

2 结果和讨论

A、B、C 三组样品经不同方法处理后,得到的滤液和滤渣从外观上看,不尽相同。

C 组样品于 700 °C 灼烧后,均从原来的灰(黑)色变为砖红色。经 10~15 mL 硝酸和 16~20 mL 氢氟酸多次酸解后,残渣为灰白色(半透明状)固体,滤液基本为无色透明。

A 组样品直接密闭微波加热酸解,并在 210 (近 1 MPa)下保温 30 min 后,3 个土壤样品的残渣和滤液与 C 组相似;2 个放射性沉积物的酸解液中仍有少量灰(黑)色不溶物。除酸后,残渣呈黄色,经 1 mol/L 热硝酸溶解,滤液为深黄色,滤渣为淡黄色。

B 组样品先灰化再微波酸解,其滤液、滤渣的外观与 C 组相似。

用不同消解方法得到的铀的回收率列入表 1。从表 1 可知,A、B 两组的平均回收率为 73.0% 和 72.8%,标准偏差分别为 3.6% 和 4.9%。C 组的回收率为 42.8%,标准偏差为 5.1%。

不同消解方法对 3 个土壤样品和 2 个河床沉积物中铀浓度的分析结果列入表 2(经表 1 的回收率校正)。由表 2 可知,A、B、C 三组所测铀的质量分数与推荐值相差不大。但是按照国标法进行样品预处理,最终给出的铀浓度的相对标准偏差相对偏高。这可能与铀从有机相转换为无机相过程中发生的飞溅有关,此外,这里采用的液体荧光分析方法本身的不确定度也较大。

表 1 用不同消解方法处理的土壤样品中铀的回收率*
Table 1 The recovery of uranium with different digestion methods

No.	$10^6 w(U)_{add}$	$10^6 w(U)_{exp}$	Y/ %	\bar{Y} / %	s/ %
A	5.495	3.89	71.8	73.3	3.6
	5.469	4.28	77.8		
	5.473	3.77	69.3		
	5.386	3.98	74.1		
B	5.475	4.05	73.7	72.8	4.9
	5.499	3.73	68.0		
	5.378	4.24	79.2		
	5.396	3.77	70.3		
C	5.512	2.53	46.4	42.8	5.1
	5.481	2.13	38.8		
	5.573	2.67	47.9		
	5.494	2.08	38.0		

注(Note):“*”以国际原子能机构提供的参考物质(湖泊沉积物) IAEA-SL-2 为基质(Lake sediment IAEA-SF-2 1987/79 used as matrix)

表 2 不同消解程序对样品中铀浓度分析的影响
Table 2 Effect of different digestion methods on uranium analysis in samples

样品 (Sample)	$10^6 w_{ref}$	A 组		B 组		C 组	
		$10^6 w(U)_{exp}$	s/ %	$10^6 w(U)_{exp}$	s/ %	$10^6 w(U)_{exp}$	s/ %
GBW08304	31.9 ±2.4	31.5 ±1.9	6.0	30.8 ±2.0	6.5	32.0 ±3.8	12
GBW08304a	12.8 ±1.8	13.2 ±0.9	7.0	13.1 ±0.6	4.4	12.0 ±1.6	13
GBW-07404- GSS-4	6.7 ±1.2	6.5 ±0.9	13	6.4 ±0.3	4.7	6.2 ±1.8	29
GBW-07404- GSS-5	6.5 ±1.1	5.5 ±0.8	14	6.5 ±0.9	14	6.2 ±1.5	24
GBW-07404- GSS-6	6.7 ±1.1	6.6 ±1.0	15	6.6 ±0.4	6.6	5.8 ±1.8	31

注(Note): $n = 4$

A, B, C 三组中, A 组省略了马弗炉灰化步骤, 微波密闭消解使样品处理时间缩短约 3 h, 与国家标准方法 GB11220.2 - 89 相比, 一步密闭微波酸解, 可实现土壤样品的快速消解。敞口消解和微波消解所用试剂量列入表 3。A, B 两组酸解过程中所用的 HF, HNO₃ 等试剂均一次添加完毕, 土壤中的硅酸盐是在密闭体系中实现氟化的。C 组中, 由于敞口赶硅, 部分氢氟酸、硝酸等尚未及时参与反应就挥发出来, 因而与国家标准方法相比, 微波消解所用的氢氟酸仅是敞口消解的一半。此外, 由于电热板加热表面、石墨坩埚受热面和排风速度的不均匀性等, 使得敞口消解的实际

用酸量不易定量控制。

2 个放射性河床沉积物的铀同位素质谱分析测量数据列入表 4。从表 4 可见, 同一个样品用不同消解方法测得的铀同位素丰度无显著区别。尽管微波密闭消解过程, 对样品造成污染的可能性最小, 但是微波消解并没有显著优于敞口消解程序。这可能与样品本身铀同位素分布与天然丰度接近, 与样品中铀含量远大于消解过程可能引入的污染量有关。同时, 铀的同位素丰度的测量结果只与分离后所得的待测液中的铀同位素比值有关, 而与操作过程中铀的损失量(即回收率的高低)无关。

表 3 微波消解与国家标准法消解试剂用量的比较

Table 3 Comparison of acids consumed in different digestion methods

消解方法 (Digestion method)	V (HNO ₃) / mL	V (HF) / mL	V (HCl) / mL
敞口消解 (Open digestion)	10 ~ 15	16 ~ 20	0
微波消解 (Microwave digestion)	10	8	2

表 4 不同消解程序对样品中铀同位素丰度的影响

Table 4 Effect of different digestion methods on the uranium isotope distribution of the samples soil-8304 and 8304a

样品 (Sample)	消解方法 (Digestion method)	w (²³⁵ U)	w (²³⁸ U)	w (²³⁴ U)	w (²³⁶ U)
GBW08304	敞口消解 (Open digestion)	0.705 4 ±0.002 0	99.289 4 ±0.002 1	0.004 9	0.000 3
	微波消解 (Microwave digestion)	0.705 3 ±0.002 1	99.289 6 ±0.002 1	0.004 8	0.000 3
GBW08304a	敞口消解 (Open digestion)	0.710 6 ±0.001 9	99.289 3 ±0.001 9	0.005 3	0.000 5
	微波消解 (Microwave digestion)	0.710 7 ±0.002 2	99.283 6 ±0.002 1	0.005 3	0.000 4
天然铀 (Natural uranium)		0.718 5	99.275 9	0.005 6	

GBW08304 样品中²³⁴U, ²³⁵U 丰度分别比天然丰度低了 14 % 和 1.8 %, 显然轻质量铀同位素的贫化是由于人为的同位素分离而引起的。GBW08304a 样品中²³⁴U, ²³⁵U 的质量分数也稍低于天然组成, 但由于差别不显著, 尚需更细致的化学分离工作和更精确的质谱测量才能判断 8304a 中的铀是天然铀还是经过同位素分离而贫化的铀。

无论是国家标准法, 还是本文尝试的微波消解法, 均不能实现 5 个样品的全部溶解。样品 GBW-07404-GSS-4 的不溶物约有 20 %, X 射线能谱分析表明, 不溶物的主要组成为 F, O, Ti, Al, Cu, Ca 等元素, 原始样品中大量存在的硅酸盐已消解完全。本文数据虽然不能解释为什么实验中铀的回收率普遍偏低的原因, 但却表明在进行土壤等组成复杂的环境样品分析过程中, 过渡族金属如 Ti, Cu, Fe 和 Al 容易转化成新的氟化物、氧

化物, 并且难于被硝酸溶解, 因而会直接影响定量分析结果。

3 结 论

(1) 一步消解所得残渣及其 1 mol/L 热硝酸滤液的颜色有时可能会比国家标准方法推荐的先灰化再消解所得残渣、滤液的颜色深, 似乎消解不完全, 但并不影响铀浓度分析。实验结果表明, 微波直接消解所得的铀回收率和数据重现性也优于国家标准法。

(2) 与国家标准法相比, 灰化和微波消解的结合可以较少地使用试剂, 较快地实现样品的消解, 没有出现滤渣、滤液颜色偏深等现象。铀的回收率和数据再现性均优于国家标准法的消解结果。

(3) 不论经过何种消解, 实验研究的 5 个样品最终均有不溶物, 其主要组成为: F, O, Ti, Al, Cu, Fe, Ca 等, 但没有含硅不溶物存在。这表明, 原样

品的酸解除硅是完全的,但在酸解过程中形成了新的不溶物。

(4) 同一个放射性河床沉积物经不同方法消解后,测得的铀同位素丰度结果无显著差别。GBW08304 中铀的轻同位素丰度显著低于天然组成,GBW08304a 中铀的丰度与天然接近,目前难于判断其中的铀是否经过同位素分离工艺。

参考文献:

- [1] 林奎,黄超. GB11220.2-89. 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取——固体荧光法[S]. 1989. 16~18.
- [2] 李善正. GB11223.2-89. 生物样品液中铀的测定 激光液体荧光法[S]. 1989.
- [3] 陈进堂. GB12377-90. 空气中微量铀的分析方法 激光液体荧光法[S]. 1990.
- [4] 曹心德,尹明,王晓蓉,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中微量稀土元素[J]. 化学研究简报,1999,27(6):679~683.
- [5] BECKER J S, SOMAN R S, SUTTON KL, et al. Determination of Long-lived Radionuclides by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry Using Different Nebulizers[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14:933~937.
- [6] BECKER J S, DIETZE HJ. Application of Double Focusing Sector Field ICP Mass Spectrometry With Shielded Torch Using Different Nebulizers for Ultra-trace and Precise Isotope Analysis of Long-lived Radionuclides Invited Lecture[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14:1493~1500.
- [7] 张延安,李清贞,曾昭文. 激光荧光法直接测定海水中微量铀[J]. 海洋学报,1983,5:555.
- [8] 陈国珍. 海水中痕量元素分析[M]. 北京:海洋出版社,1995. 808~814.

DETERMINATION OF TRACE URANIUM IN FIVE SOIL SAMPLES DIGESTED BY MICROWAVE

ZHANG Ji-long, WANG Lin-bo, ZHANG Xiao-zhi,
HE Zhou-guo, TAN Shu-ping

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(8), Beijing 102413, China

Abstract: Three soil samples and two radioactive river sediments are digested by microwave. Uranium in samples is extracted by TOPO and determined by liquid fluorimetry. The uranium isotope distribution in the two radioactive samples is measured by HP-ICP-MS. Compared with Chinese standard method GB11220.2-89, the procedure tried in this work is faster with less reagents. The recovery of uranium is higher and the precision of determination is also better. The determined abundance of ^{234}U and ^{235}U in GBW08304a is almost as same as the natural uranium. While the lighter isotopes of uranium in GBW08304 are somewhat depleted. The undigestible part of soil sample GBW-07404-GSS-4, explored by scanning electron microscope with EDS, is found to be composed of F, O, Al, Cu, Ti, etc.

Key words: soil; microwave digestion; uranium; concentration; isotope abundance