

激光荧光法快速测定地球化学样品中微量铀

北京铀矿地质研究所

李清贞 张延安

本文介绍了用改进型抗干扰(铀)荧光试剂(MAFG)激光荧光法^[2]快速测定地球化学样品中微量铀。其特点是直接利用电感耦合等离子体发射光谱法测定^[1]多元素后的“残液”，不需要对样品进行预制备过程。文中提出了校正铁内滤效应的简单方法。本方法的检出限为0.05微克/克。对GSD系列标准参考样品的七次重复测定，相对标准偏差为2.2%—7.1%。分析速度为每人每日100—150个样品。

实验部分

1. 试剂及仪器

铀标准溶液的制备 将1.179克一级 U_3O_8 于50毫升浓 HNO_3 中微热溶解。转入1000毫升容量瓶中，用二次蒸馏水定容后得铀浓度为1毫克/毫升的储备液。将此储备液用二次蒸馏水逐渐稀释至1ppm铀的工作溶

液。

改进型抗干扰(铀)荧光试剂(MAFG)，本所研制。

10%MAFG—0.25%NaOH混合液。

本工作中所使用的其他化学试剂均为分析纯或化学纯。

JU-1型激光铀分析仪，杭州光学电子仪器厂产品，其工作原理见文献[3]。

2. 样品制备

样品制备方法如下 称取0.125克样品于聚四氟乙烯坩埚中，加3毫升 HNO_3 、1毫升 $HClO_4$ 、2毫升 HF 加热分解。白烟冒尽后，补加1毫升 $HClO_4$ ，再蒸干一次。取下稍冷却加入2毫升1:1的 HCl 、5毫升缓冲液(缓冲液酸度为2.7%盐酸溶液，每升含7.5毫克 Li_2CO_3 和500微克 Fe_2O_3)，转入25毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。用同样方

法制备空白液。

3 样品测量

准确吸取上述试液 0.25 毫升于样品池中, 加进 4.75 毫升 10% MAFG—0.25% NaOH 混合液, 搅拌均匀后测量其荧光强度 (F), 同时记下透过被测液后的激光强度 (I) (与被测液中铁等熄灭剂浓度有关而与铀浓度无关)。按下式计算原样品中铀含量 C_x (微克/克):

$$C_x = (F \times \frac{I_0}{I} - F_b) \times \frac{n}{1000K} \quad (1)$$

式中 I_0 为透过空白残液后的激光强度; F_b 为空白液的荧光强度; K 为以空白液为底液按上述样品测量条件所作工作曲线斜率 (荧光强度计数/ppbU); n 为原样品的总稀释倍数 (毫升/克)

$$n = \frac{1}{g} \times V_1 \times \frac{1}{V_2} \times V_3 \quad (2)$$

其中 g 为样品重量(克); V_1 为上述样品分解后转化为水溶液体积(毫升); V_2 为本法测定时分取的体积(毫升); V_3 为样品池内被测总体积(毫升)。为了便于电算机计算, 所有样品称重 g 为 0.125 克, 分解后一律提取到 25 毫升的容量瓶中 (V_1)。同样, 为了快速测定, 本法规定分取 0.25 毫升 (V_2), 加进 4.75 毫升 10% MAFG—0.25% NaOH 混合液, 即 V_3 等于 5.00 毫升。故本工作所用的总稀释倍数 n 为 4000。

结果和讨论

1. 酸度条件

0.5 毫升 MAFG 能将体积为 5 毫升、pH 为 2.50 至 11.50 的水溶液缓冲到 pH 7.30 左右^[2]。由等离子体方法制样条件可以算出, 其盐酸浓度为 9.4%。这样高的酸度, 超出了 MAFG 缓冲能力, 但 4.75 毫升 10% MAFG—0.25% NaOH 混合液能有效地将 0.25 毫升浓度为 94% ($1 \pm 10\%$) 盐酸溶液缓冲到 MAFG 对铀的最高灵敏区 pH 6.90

—9.20 (图 1)。对不同时间制备的 157 个样

pH 缓冲试验结果 表 1

混合液组成	10% MAFG—0.25% NaOH		
盐酸浓度	8.4%	9.4%	10.4%
0.25 毫升盐酸 + 4.75 毫升混合液的 pH	7.55	7.23	6.94

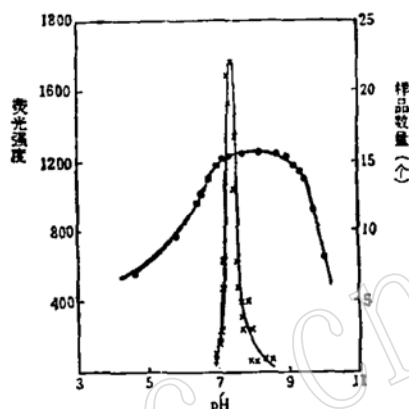


图 1 荧光强度同 pH 关系 (·) 及样品的 pH 分布 (×)

品试液按照上述条件进行酸度试验后 pH 分布 (图 1 中间曲线) 可以看出, 所有试液的 pH 也都得到了有效地校正。

2. 外来物质干扰

由于地球化学样品成份复杂, 不经分离直接测定时, 需特别注意各种伴生物质可能引起的干扰。实验证明, 稀释 4000 倍后, 地化样品中铝、钙、镁、钛、钠、钾等常量元素及几乎所有微量元素, 在其含量范围内对铀荧光无影响。被测液中 2ppm 锰 (当 n 为 4000 时, 原样中锰含量为 0.8%) 对铀荧光无显著影响。而根据 [4], 湖底沉积中锰平均含量只有 790ppm (0.079%)。被测液中铀或镭浓度为 0.5ppm (当 n 为 4000 时, 原样中铀或镭含量为 0.2%) 时, 荧光强度增加约 15%, 但这样高含量的铀或镭实际中很少遇到。

3. 内滤效应的校正

许多地质样品中, 铁含量较高, 会引起负误差。但铁和腐植酸 (后者在样品分解时被 HClO₄ 破坏) 等物质是通过对激发光的内滤作用即吸收激光而引起铀荧光降低的。我

们发现,对于某一浓度铀的被测液,荧光强度及透过的激光强度随着该液中铁含量的增加按指数规律降低,同时铀的相对荧光强度(ϕ)同激光透过率(T)之间有很大线性关系(图2)

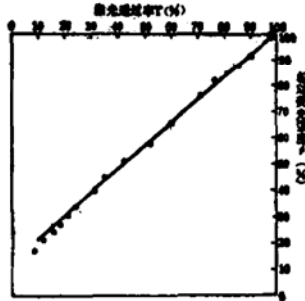


图2 激光透过率同相对荧光强度关系
(铀浓度: 2ppb 铁浓度: 0-100ppm)

$$1-T=A(1-\phi) \quad (3)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \phi = \frac{F}{F_{Co}}$$

$$COF = \frac{AF}{A+T-1} \quad (4)$$

式中I和I₀分别为透过含铁和不含铁、但铀浓度相同的溶液后的激光强度; F和F_{Co}分别为上述溶液的荧光强度, F_{Co}也称为校正内滤效应后的荧光强度, A为比例常数, 同仪器的光、电路结构有关。对于本工作所使用的仪器, A等于1.10±0.05。当T≥70% ([U]≤30ppm), 将公式(4)简化为下式, 误差不大于4%:

$$F_{Co} = \frac{F}{T} = F \times \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

为了验证铁以外的伴生元素在n为4000的条件下对铀是否有干扰, 我们在等离子体方法制备的空白液中加进了如下干扰: SiO₂ (400ppm, 下同)、Al³⁺ (500)、Ca²⁺ (350)、Mg²⁺ (250)、Fe³⁺ (250)、Mn²⁺ (10)、TiO₂ (20)、Na⁺ (12)、K⁺ (12)、Zr⁴⁺ (3.7)、Sr²⁺ (5)、Ba²⁺ (7)、Zn²⁺ (1)、Cu²⁺ (0.5)、Pb²⁺ (0.5)、Co²⁺ (0.5)、包头稀土(1)、Cr³⁺ (0.5)、Cr⁶⁺ (1)、Bi³⁺ (0.5)、V⁵⁺ (0.5)、Sn²⁺ (0.055)、W⁶⁺ (1.25)、Th⁴⁺ (1)、Li⁺ (0.5)、

As⁵⁺ (1)、BeO (2.5)、Y₂O₃ (0.5)、Ni²⁺ (1)、PO₄³⁻ (250)。上述混合干扰液可看作称样重为0.125克, 溶矿后转为25毫升的空矿溶液。表3中F₀为空白液为底液所测的荧光强度, F为空白液和混合干扰为底液所测得的荧光强度。可以看出, 不校正激光强度, 铀平均回收只有80.1%, 按公式(5)校正后, 平均回收为103.9%, 而按公式(4)校正后, 平均回收为101.1%。个别样品铁含量非常高, 如稀释倍数不够, T较低, 应按公式(4)计算F_{Co}。

4. 检出限、精度和准确度

对不同的人制备的十个空白进行了测定, 将得到的空白值标准偏差的三倍乘以总稀释倍数4000, 得到本法检出限为0.05微克/克。

内滤效应的校正 表 2

		I ₀ = 0.52		I = 0.42		T = 0.77	
铀浓度 PPb	空白液	荧光强度			回收		
	F ₀	F	F _{Co} ⁽⁴⁾	F _{Co} ⁽⁵⁾	F/F ₀	F _{Co} ⁽⁴⁾ /F ₀	F _{Co} ⁽⁵⁾ /F ₀
0.2	42	35	44	45	83.3	104.8	107.1
0.5	111	91	115	118	82.0	103.6	106.3
1.0	219	173	219	225	79.0	100.0	102.7
2.0	438	338	427	439	77.2	97.5	100.2
3.0	690	540	683	701	78.3	99.0	101.6
4.0	880	710	898	922	80.7	102.0	104.8
平均					80.1	101.1	103.9

注: 1. 上表数据为4次结果平均值; 2. F_{Co}⁽⁴⁾、F_{Co}⁽⁵⁾为按公式(4)和(5)计算结果。

分析结果对照 表 3

样品号	原结果	本法结果	本法精度	本法准确度
	Cs(ppm)	C̄(ppm)	(%)	lg C̄ - lg Cs
GSD-1	4.3	4.48 ± 0.24	5.4	0.02
GSD-2	15.5	18.2 ± 1.2	6.6	0.07
GSD-3	1.3	1.54 ± 0.11	7.1	0.07
GSD-4	2.3	2.29 ± 0.09	3.9	0
GSD-5	2.4	2.40 ± 0.14	5.8	0
GSD-6	2.3	2.27 ± 0.10	4.4	0
GSD-7	3.3	3.60 ± 0.08	2.2	0.04
GSD-8	3.1	3.07 ± 0.14	4.6	0.01

对GSD系列八个岩石标准样品进行了七次重复分析,最大相对标准偏差为7.1%, \bar{C} 和 C_s 分别代表本法平均结果及标准值,最大不超过0.07。对三个单位送来的145个地化样品(铀含量范围为0.2—40ppm,其中70%的样品铀含量低于3ppm)三次分析,平均精度为10.8%,最大的不超过40%。分析速度为每人每工作日100—150个样品。

参 考 文 献

- [1] 蒋铁珊, 郑永凤 吴锡凤 张晨 北京铀矿地质研究所年报437(1980)。
- [2] 张延安 李清贞 北京铀矿地质研究所年报240(1979)。
- [3] 张乃昌 成其谨 赵宝玲 核电子学与探测技术2(4), 1(1982)。
- [4] Garrett R. G. and Lynch J. J. IAEA—SM—208/30. Proc. Sym. Expl. for Uranium Ore Deposits, Vienna 1976.

Laser-Induced Fluorometry for Rapid Determination of Micro-levels of Uranium in Geochemical Materials

Li Qing-zhen

A laser-induced fluorometric method is described for rapid determination of micro-level uranium in geochemical materials with Modified Anti-interference reagent for uranium(MAFG). The method is characterized by direct using of the residual solution used in ICP-AES for simultaneous multi-element determination, therefore no prior sample preparation is required. A simple method for correcting the inner filter effect of iron is proposed. The detection limit of the method is 0.05 $\mu\text{g/g}$. The relative standard deviation for seven replicate determinations of the standards GSD are ranged from 2.2-7.1%.