

CNEC-00721
BRJEG-0010

CN 9400206

中国核技术

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

激光荧光法直接测定土壤岩石
矿物生物等样品中的铀

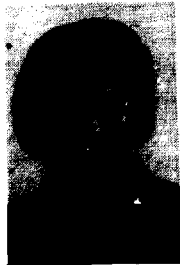
DIRECT DETERMINATION OF URANIUM IN SOIL,
ROCK, ORE AND BIOLOGICAL SAMPLES
BY LASER-INDUCED FLUOROMETRY
(In Chinese)



原子能出版社

中国核信息中心

China Nuclear Information Centre



李清贞：核工业北京地质研究院工程师。1963年毕业于长沙地质学校分析化学专业。

Li Qingzhen; Engineer of Beijing Research Institute of Uranium Geology. Graduated from Changsha Geology School in 1963, majoring in analytical chemistry.

CNIC-00721

BRIUG-0010

激光荧光法直接测定土壤岩石 矿物生物等样品中的铀

李清贞 张延安

(核工业北京地质研究院)

摘 要

研究了利用 J-22 改进型抗干扰(铀)荧光试剂(以下简称 J-22), 激光荧光法直接测定土壤、岩石、矿物、化探、生物灰等样品中铀的方法。详细讨论了外来离子影响, 稀释效应的规律及校正内滤效应的方法。配制了 0.25% NaOH-10% J-22 混合溶液, 使被测样品溶液不用预调酸度, 即可直接测量, 大大简化操作手续, 减少了铀的污染和损失。通过变换仪器的灵敏度(400~200), 就能把装在测量皿中 3000 ng 以下的铀检测出来, 提高了痕量铀分析的准确度, 扩大了测铀量程。方法简便、快速、精确, 适应各种含铀样品, 检出限低于 0.05 $\mu\text{gU/g}$ 。对 0.95、84.8、669、7240 $\mu\text{gU/g}$ 的岩石、矿物标准参考样品分析的相对标准偏差 $\leq \pm 5\%$ 。

**DIRECT DETERMINATION OF URANIUM IN SOIL,
ROCK, ORE AND BIOLOGICAL SAMPLES
BY LASER-INDUCED FLUOROMETRY**

(In Chinese)

Li Qingzhen Zhang Yanan

(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF URANIUM GEOLOGY)

ABSTRACT

A laser-induced fluorometric method with modified J-22 anti-interferent fluorescent reagent for direct determining the uranium in soil, rock, ore, geochemical, biological and other samples has been studied. The effects of external ions and dilution law of sample are examined in detail. A method for correcting inner effect is proposed. A mixed solution of 0.25% NaOH-10% J-22 is prepared which can be added to the sample cuvette for direct measurement without any pre-adjustment of acidity. Therefore, it is much simpler for operation and reduces the loss and contamination of uranium. By changing the laser fluorometer sensitivity (400~200), up to 3000 ng uranium in the cuvette can be detected. Thus, both analytical accuracy and detectable range are improved. This method is simple, rapid, accurate and applicable to various uranium-bearing samples. The detection limit is better than 0.05 $\mu\text{gU/g}$. The relative standard deviation is $\leq \pm 5\%$ for the rock reference samples of 0.95, 84.8, 669 and 7240 $\mu\text{gU/g}$.

前言

在70年代末和80年代初,U的主要分析方法有中子活化法(包括诱发中子法),滴定法(亚铁或亚锡还原钒酸铵或重铬酸钾滴定),光度比色法(主要显色剂是偶氮胂Ⅲ和Br-PADAP)以及珠球荧光法。中子活化法要求有核反应堆和复杂昂贵的测试仪器,一般实验室不具备条件。滴定法主要用于测定中高含量($>0.03\%$)铀。光度比色法主要用于分析 $5\mu\text{gU/g}$ 以上和 0.03% 以下的样品。珠球荧光法可用于分析 $1\mu\text{gU/g}$ 左右的样品。后两种方法虽然灵敏度比较高,但样品的前处理麻烦,需要冗长的预分离和预富集的步骤,尤其是珠球荧光法干扰因素较多,不易掌握,分析误差大。另一方面,80年代以后,随着地质科学和环境科学的发展,要求寻找一种能快速准确分析含量低于 $5\mu\text{gU/g}$ 的方法。70年代末和80年代初,Robbins^[1]和张延安等^[2]分别选用特效荧光增强剂FLURAN和J-22,用激光荧光法直接测定了天然水中痕量U^[3]。这种方法灵敏度很高(检出限 $<0.05\text{ngU/ml}$),绝大多数样品不需预处理。然而,由于非天然水样品,如土壤、沉积物、岩石、矿物和生物灰等成份很复杂,干扰因素多,所以在本项目开始之前,应用激光荧光法直接测定非天然水样品中U研究甚少。本工作的目的是利用J-22荧光增强剂(它的抗干扰性能要比FLURAN强得多),建立一种适合非天然水样品,特别是适合地质样品和环境样品中U(尤其是适合低于 $5\mu\text{gU/g}$ 样品)的直接、快速、简便可靠的激光荧光分析方法。

1 实验部分

1.1 器皿和主要试剂

- (1) 激光荧光分析仪 JU-1型、UA-3型等(以N₂激光器为激发光源,波长337nm)。
- (2) 5ml、1ml刻度管或可调量加液器。
- (3) 0.1ml刻度管或相应精度的进样器。
- (4) 20~30ml聚四氟乙烯塑料坩埚。
- (5) 50ml玻璃烧杯。
- (6) 硝酸、高氯酸、氢氟酸均为分析纯。
- (7) J-22改进型抗干扰(铀)荧光试剂(以下简称J-22)
- (8) 0.25% NaOH~10% J-22混合荧光增强剂(以下简称混合增强剂)。
- (9) 铀标准溶液 称取0.1179g标准U₃O₈于150ml烧杯中,加入30ml HNO₃,加热至完全溶解。转入1000ml容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀后得到 $100\mu\text{gU/ml}$ 的储备液。根据要求用蒸馏水将此储备液逐级稀释成10、1、0.2 $\mu\text{gU/ml}$ 工作溶液(保存在 $\text{pH}\leq 2$ 的HNO₃介质中)。
- (10) 混合铀盐 按NH₄NO₃:NH₄F:NH₄Cl:(NH₄)₂SO₄≈1:3:1:0.5比例混匀,于烘箱中加热至65℃~70℃并保持2h。取出研细,装入瓶中并置于干燥器内备用。

2 样品分解、测量与结果计算

2.1 样品分解

称取 0.0200~0.1000g 样品于 20~30 ml 聚四氟乙烯坩埚或 50 ml 玻璃烧杯内,加入混合酸($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF} = 5+3+2$) 10 ml 或加混合铍盐 2 g,在电热板上加热至冒烟近尽(用聚四氟乙烯塑料坩埚加混合酸溶样时温度要求低于 300℃;混合铍盐熔样后,补加 5 ml 王水和 1~2 ml HClO_4 ,重新加热至冒烟近尽)。加入 1+2 HNO_3 5 ml,提取到 50 ml 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀、澄清、待测。每制备一批样均需以相同条件带 2~3 个空白。

对于 U 含量低于 0.2 $\mu\text{g/g}$ 样品,可采用 TBP(磷酸三丁脂)萃淋树脂反相色层柱分离(树脂为 60~80 目,柱 $\phi 6 \times 70$ mm)。用 1+2 HNO_3 上柱能除去大量 Fe、Mn 等伴生元素,用 8 ml 去离子水洗脱 U 后进行测量。

2.2 测量方法与结果计算

2.2.1 标准加入法

分取 0.5 ml (V_2) 空白溶液于石英皿中,补加 4.5 ml 去离子水,搅匀后测量荧光底数 (F')。弃去石英皿中溶液。分取 0.5 ml 样品溶液,用加液器用力压入(样品自动搅匀)4.5 ml 混合增强剂(见(8)),测量荧光强度(F_1)。根据 F_1 的大小,用 0.1 ml 刻度管或微量进样器加入一微小量(b ml)浓度为 100 或 10、1、0.2 $\mu\text{gU/ml}$ 某一标准溶液,搅匀后再测荧光强度(F_2)。在不考虑加入的标准 U 对样品溶液体积稀释条件下,按下式计算被测样品中 U 的含量 C_u ($\mu\text{gU/g}$):

$$C_u = \left(\frac{F_1 - F'}{F_2 - F_1} \times b - \frac{F_{01} - F_0}{F_{02} - F_{01}} \times b_0 \right) \times \frac{1}{W} \times V_1 \times \frac{C_s}{V_2} \quad (1)$$

式中: F_{01} 和 F_{02} ——分别为加入标准 U 前、后空白溶液的荧光强度;

F_0 ——空白溶液的荧光底数;

b_0 和 b ——分别为加入到空白和样品溶液中标准 U 体积(< 0.05 ml);

C_s ——标准 U 浓度($\mu\text{g/ml}$);

W ——试样重量(g);

V_1 ——容量瓶体积(ml)。

2.2.2 工作曲线法

具体操作同标准加入法,但不需要在每份被测溶液中加入标准 U。按公式(2)计算样品中 U 含量($\mu\text{gU/g}$):

$$C_u = (F \times \frac{I_0}{I} - F') \times \frac{1}{W} \times V_1 \times \frac{1}{V_2} \times V_3 \times \frac{1}{k} \quad (2)$$

式中: F ——样品溶液的荧光强度;

F' , W , V_1 和 V_2 意义同公式(1);

V_3 ——石英皿中溶液的体积;

I_0 和 I ——分别为透过空白溶液和透过样品溶液的激光强度;

k ——工作曲线斜率($\text{ml}/\mu\text{gU}$)

2.2.3 工作曲线制备

采用 0.1 ml 刻度管或微量进样器,往盛有 0.5 ml 空白溶液+4.5 ml 混合增强剂的石英皿中选加同一浓度标准 U 溶液的方法制备工作曲线。每迭加一次 U,测一次荧光强度。根据 U 浓度和相应的荧光强度计算工作曲线的相关系数、截距和斜率(k)。由于迭加进的标准

U 浓度高、体积小,故可不考虑体积稀释。

3 讨论和结果

3.1 样品的稀释效应

伴生物质对 U 荧光干扰可分为两大类:一类是正干扰,如个别稀土元素(Eu、Dy 等)在波长 337 nm 紫外光线激发下会产生荧光;另一类是负干扰,如 Fe、Mn、Cl⁻ 等,它们会熄灭 U 的荧光。有机物(主要是腐殖酸),当含量较高时,具有双重作用。一般样品中, Eu 等元素含量很低,在同样条件下发光很微弱,其影响可作为荧光底数加以扣除。有机物在样品分解时已被彻底破坏。因此本法无明显正干扰。而主要干扰来自某些金属离子对 U 的熄灭作用。

图 1 为将一人工混合样品逐级稀释时,荧光强度(F)、相对荧光强度(φ)同稀释倍数的倒数(1/n)的关系。可以看出,在对样品进行稀释时,有两个相反的因素影响着荧光强度:随着 U 浓度减小,荧光强度按线性规律下降;而随着熄灭剂(不论是单个或是混合熄灭剂)浓度减小,荧光强度按指数规律上升。稀释倍数不大时,由于熄灭剂浓度减少引起荧光强度增加远远超过了由于 U 浓度减少引起的荧光强度降低。因而总的荧光强度迅速上升。随着稀释的继续进行,熄灭剂浓度越来越小,对荧光强度的影响越来越弱。最后,两个相反的因素达到平衡,总荧光强度达到最高。这以后,由于 U 浓度减小引起的荧光强度下降,超过由于熄灭剂浓度减小引起的荧光强度上升,因而,总荧光强度迅速下降。按图 1 有以下公式:

$$\phi = e^{-2k_1 C_1/n} \quad (3)$$

其中
$$\phi = F \div \frac{F_0}{n} \quad (4)$$

故
$$F = \frac{F_0}{n} e^{-2k_1 C_1/n} \quad (5)$$

将公式(5)微分,可求出荧光强度最高时的相对荧光强度 φ:

$$\phi = \frac{F_{max}}{F/n} = e^{-1} \approx 37\%$$

从以上分析可以得出如下结论:

(1) 对样品适当稀释,灵敏度不但不会降低,反而会大大提高。但如稀释倍数过大,相对荧光强度超过 37%,灵敏度会显著下降;

(2) 由于岩石、土壤等样品中 U 含量相对高(一般样品都超过 0.3 μgU/g),可用加大稀释倍数和校正内滤效应方法,使相对荧光强度接近 100%,从而可用工作曲线方法测量;

(3) 有些样品如海水、熄灭剂含量较高, U 含量相对较低,最好稀释到相对荧光强度接近 37%,用标准加入法进行测量^[2];

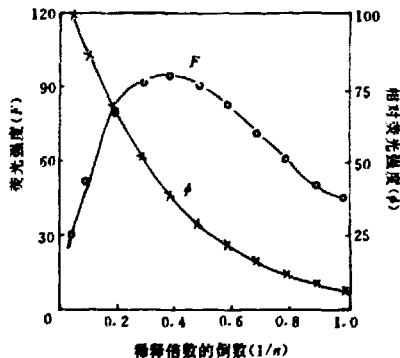


图 1 稀释效应

(人工样品稀释组成为 (μg/ml): Fe²⁺ 70, Mn²⁺ 50, Cl⁻ 1200, U⁶⁺ 0.006)

(4) 个别生物组织样品, U 含量非常低, 不允许过量稀释, 最好经过预分离富集后再测量。

3.2 内滤效应的校正

较高含量的腐殖酸和 Fe 的存在能明显吸收紫外光而使 U 的荧光强度降低, 这种现象称为内滤效应。土壤、沉积物及某些天然水中含这两种物质较多, 如不校正, 将会引起工作曲线法结果偏低。由图 2b 可以看出, 相对荧光强度(ϕ)与激光透过率(T)之间有很好的线性关系

$$1 - T = A(1 - \phi) \quad (6)$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\phi = \frac{F}{F_0}$$

$$F_0 = \frac{AF}{A + T - 1} \quad (7)$$

式中: I 和 I_0 分别为透过 U 浓度相同、含 Fe 和不含 Fe 的样品溶液的激光强度;

F 和 F_0 分别为上述溶液的荧光强度;

F_0 为校正内滤效应后的荧光强度。

A 为比例常数, 它与仪器光路结构有关。对本工作使用的仪器, $A = 1.12 \pm 0.02$ 。

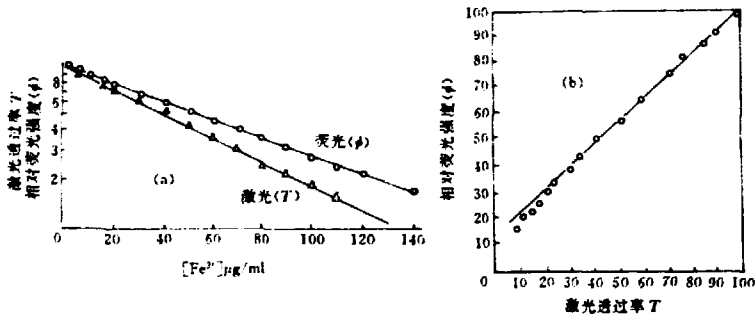


图 2 内滤效应

(a)——激光透过率(T)、相对荧光强度(ϕ)和 Fe 浓度关系;

(b)——激光透过率(T)和相对荧光强度(ϕ)的关系;

[U], 2 ng/ml.

图 2a 中, 相对荧光强度(ϕ)和激光透过率(T)的对数同内滤物质 Fe 浓度成直线关系, 再次证明公式(2)指数规律的正确性。当 $T \geq 70\%$ ($[Fe] \leq 30 \mu g/ml$), 公式(7)简化为下式, 误差不大于 4%。

$$F_0 = \frac{I}{T} = F \times \frac{I_0}{I} \quad (8)$$

为了验证上述公式的有效性, 配制了酸度为 2.27% HCl, U 浓度对应相等的两个系列溶液。第一个系列溶液称为空白液, 除 Cl⁻ 外, 不含其它干扰物。第二个系列溶液称为混合干扰液, 除 HCl 外, 还含 Fe²⁺ (250 $\mu g/g$), Al³⁺ (500 $\mu g/g$), Ca²⁺ (350 $\mu g/g$), Mg²⁺, SiO₂ (250 $\mu g/g$), Mn²⁺ (10 $\mu g/g$), TiO₂ (20 $\mu g/g$), Na⁺, K⁺ (12 $\mu g/g$), Zr⁴⁺ (3.7 $\mu g/g$), Sr²⁺ (5 $\mu g/g$),

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 V^{5+} 、 Y_2O_3 (0.5 $\mu\text{g/g}$)、 Ba^{2+} (7 $\mu\text{g/g}$)、包头稀土、 Th^{4+} 、 As^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} (1 $\mu\text{g/g}$)、 W^{6+} (1.25 $\mu\text{g/g}$)、 BeO (2.5 $\mu\text{g/g}$)、 PO_4^{3-} (250 $\mu\text{g/g}$)、 Sn^{2+} (0.055 $\mu\text{g/g}$)。用工作曲线法对上述溶液分别进行U回收实验,结果见表1。由表1可以看出,不校正激光强度,U平均回收率只有80.1%,若按公式(8)校正后,回收率可达99.0%,按公式(7)校正后,回收率达到98.5%。表2列出了对一组Fe含量高的样品,校正内滤效应前、后用本法测定结果以及与两个单位化学分离后光度比色法结果的对比。

表1 内滤效应的校正

[C']	I=52		I=42		T=80.8%		
	激光强度				回收率		
	空白液	混合干扰液			F/F ₀	F ₀₀ /F ₀	F ₀₀ /F ₀
ng/ml	F ₀	F	E ₂₇₀ ²⁷⁰	E ₂₇₀ ⁴²⁰	%	%	%
0.2	42	35	43	43	83.3	102.4	102.4
0.5	111	91	112	113	82.0	101.9	101.8
1.0	219	173	213	214	79.0	97.3	97.7
2.0	438	338	417	418	77.2	95.2	95.4
3.0	690	540	666	669	78.3	96.5	97.0
4.0	880	710	875	879	80.7	98.5	99.9
平均					80.1	98.5	99.0

注: (1)上表数据为4次结果平均值;

(2)F₀₀²⁷⁰、F₀₀⁴²⁰分别为按公式(7)和(8)计算结果。

表2 校正内滤效应后,本法同光度比色法结果对比($\mu\text{g/g}$)

样品 号码	Fe ₂ O ₃ %	本法结果		比色法结果	
		校正前	校正后	本院	山西地质局
811	6.8	0.88	1.58	1.4	1.52
812	3.7	1.68	2.33	2.4	2.14
813	2.9	2.05	2.63	3.0	2.24
814	7.0	0.61	0.93	1.2	0.16
815	19.1	0.33	0.48	0.8	0.16
816	3.4	0.42	0.53	0.6	0.41
817	8.5	0.14	0.19	0.0	0.32
818	8.6	0.0	0.01	0.0	0.0
819	6.5	0.94	1.43	1.5	0.58
820	3.9	1.77	2.28	2.4	2.14
821	4.8	1.97	2.58	2.5	2.24

3.3 酸度条件

实验表明, J-22 抗干扰(铀)荧光试剂与 UO_2^{2+} 络合物荧光最高灵敏区为 pH 6.9~9.2 (图 3 曲线 b), 0.5 ml J-22 荧光试剂能将体积为 5 ml, pH 2.5~11.5 的水溶液缓冲到 pH 7.3 左右。由前面可知, 本法制备的样品溶液的酸度为 0.5 mol/L HNO_3 , 超出了 J-22 荧光试剂的缓冲范围。为解决这一矛盾, 我们配制了 0.25% NaOH-10% J-22 混合荧光增强剂(至少在两年内稳定)。实验表明, 4.5 ml 混合增强剂, 可将 0.5 ml 样品待测液缓冲至 pH 6.9~9.2。图 3 曲线 a 给出了不同人在不同时间制备的 157 个样品溶液, 按上述方法进行酸度缓冲试验后的 pH 分布情况。

激光荧光法所涉及的试样溶液, U 浓度非常低(一般 $\leq 1 \text{ ngU/ml}$), 而且必须在近中性条件下测量。大量研究表明, 这样的试液很不稳定, 任何物理扰动, 如过滤、分取、加酸加碱调酸度, 甚至稀释都有可能引起 U 的损失(如吸附)和污染。本法特点是将操作过程缩到最短, 改变传统的对每个样品逐个调酸度的烦琐做法, 直接将混合荧光增强剂加到石英皿进行测量。同时还采用较高浓度标准 U 迭加法制备工作曲线。因而从根本上避免了上述问题的产生, 不但保证了分析结果的可靠性和精度, 而且大大提高了分析速度。

3.4 外来离子的影响

如前所述, 稀释可有效减少甚至消除干扰。由于本法灵敏度很高, 即使 U 含量非常低的固体样品, 也可以稀释千倍以上。在这样高稀释倍数下, 土壤、沉积物和岩石样品中 Al、Ca、Mg、Zr 和 Ti 等含量高的元素及其它微量元素在其含量范围内不可能有干扰(见表 3)。腐殖酸在样品分解过程中被 HClO_4 破坏, 地质样品中大量的 SiO_2 也在 HF 或 NH_4F 作用下被挥发。大量 Fe 的干扰, 可用校正内滤效应的方法加以消除。表 2 表明, 样品中 Fe_2O_3 含量高达 19%, U 含量低至 $0.3 \mu\text{g/g}$, 校正内滤效应后, 仍可直接测量。本法不存在能使 U 荧光增强的正干扰, 这便于使用标准加入法测量, 从而有效地抵消了大量熄灭剂影响。

3.5 中、高含量 U 的测定

按照使用说明规定, JU-1 型和 UA-3 型激光铀分析仪的标定量程为 0~20 ngU/ml, 一般实验室都用它们来分析样品中微量铀。JU-1 型仪器的荧光强度计数的线性范围为 0~5000。我们发现, 在很大范围内变换仪器灵敏度旋扭位置 S(代表光电倍增管高压大小), U 浓度和荧光强度计数仍可保持良好的线性关系(见图 4 和图 5), 利用这一特性, 可扩大仪器量程, 这不但可提高痕量 U 的分析准确度, 而且可以解决激光荧光法直接测定样品中高、中含量 U 的问题。如图 5 中, 若设定 $S=200$, 石英皿中被测溶液体积为 5 ml, 仪器的标定量程

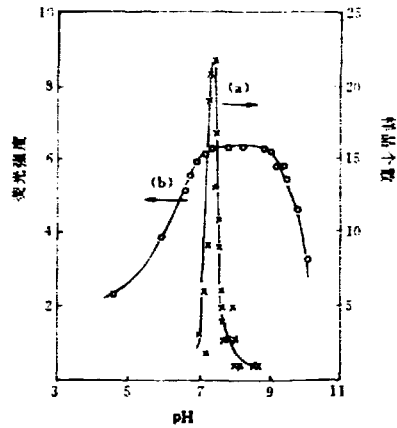


图 3 J-22 荧光试剂的 pH 灵敏区(b)及其缓冲能力(a), 实验样品数为 157 个

便扩大到 3000 ng/ml,比说明书规定的扩大了 150 倍。由表 4 可看出,本法直接测量范围跨越了 7 个数量级。

表 3 外来物质的影响 [U]=1 ng/ml

外 来 物 质	外来物质 浓度, μg/ml	相对荧 光强度, %	外 来 物 质	外来物 质浓度, μg/ml	相对荧 光强度, %
SiO ₂	1200	105.0	K ⁺	5000	100.0
Al ₂ O ₃	1600	98.0	Na ⁺	5000	100.0
CaO	80	100.0	Th ⁴⁺	100	100.0
MgO	300	100.0	Cu ²⁺	3	100.0
HA(葡萄糖酸)	600	102.0	Ba ²⁺	4	100.0
Fe ₂ O ₃	40	100.0	W ⁶⁺	10	100.0
Mn ²⁺	10	100.0	Zn ²⁺	4	100.0
P ₂ O ₅	40	102.0	Pb ²⁺	1	100.0
B ³⁺	300	104.0	As ³⁺	2	100.0
Ti ⁴⁺	24	104.0	Sn ²⁺	0.58	100.0
Sr ²⁺	0.56	101.8	Cr ⁶⁺	2	100.0
包头稀土	10	98.1	Ni ²⁺	4	100.0
Co ²⁺	1	100.0	B ³⁺	1	100.0

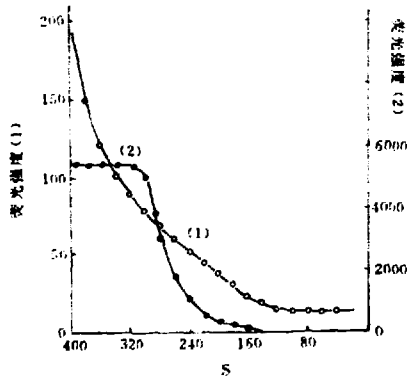


图 4 仪器灵敏度旋扭位置(S)和荧光强度计数关系

U: 5 ng(1), 200 ng(2)

(1)——[U]为 5 ng, 荧光强度在 0~200 之间变化;

(2)——[U]为 200 ng, 荧光强度在 0~6000 之间变化。

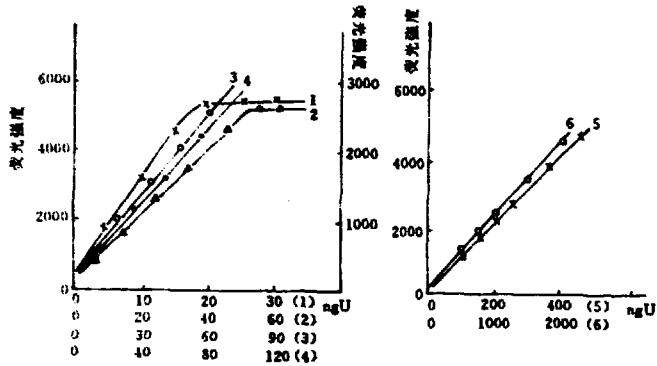


图5 U浓度和荧光温度计数的关系
灵敏度范围的位置5: 400(1), 350(2), 330(3), 300(4), 250(5), 200(6)

表4 不同方法分析结果对比

样品 号码	本 法 结 果 ($\mu\text{g/g}$)	其 它 方 法		相对误差 %	附 注	
		($\mu\text{g/g}$)	名 称			
M-286	198	197	P_{max} -光度	+0.51	方铅矿 水铅英石	
THS-435	229	229	5208-光度	0		
791051	3836	4000	纸色层-光度	-4.10		
791490	202	210	纸色层-光度	-3.81		
842288	436	432	Fe^{3+} 还原滴定法	+0.93		
842492	668	650	Fe^{2+} 还原滴定法	+2.77		
K-3	5680	5520	Ti^{2+} 还原滴定法	+2.90		
K-4	479	480	Ti^{2+} 还原滴定法	-0.21		
80041	1415	1403	Ti^{2+} 还原滴定法	+0.86		CaO 25.1%, MgO 25.1%
80039	1100	1020	Ti^{2+} 还原滴定法	+7.84		CaO 41.9%, MgO 12.5%
铅石组	924	1080	中子活化	-15.6	ZnO > 98%	
铅石组	936	930	中子活化	+0.64	ZnO > 98%	
862529	318262	332000	Fe^{3+} 还原滴定法	-4.30		
771管-2	645	614	电位滴定法	+4.88		
771管-6	1058	1052	电位滴定法	+0.57		
土壤	0.5	0.6	玻璃荧光	-16.7	北京工业卫生所外检	
松树叶	0.5	0.6	中子活化	-16.7	北京工业卫生所外检	
南京鲢鱼肉	1.1	0.87	玻璃荧光	+26.4	北京工业卫生所外检	
南京鲢鱼骨	2.5	2.97	玻璃荧光	-13.8	北京工业卫生所外检	

表 5 分析标准参考样品结果对比

样品 号 码	本法结果 ($\mu\text{g/g}$)	标 准 参 考 样		相对误差 %	附 注
		($\mu\text{g/g}$)	制作单位		
G-2	1.71	2.17	USGS	-21.2	花岗岩
BHVO-1	0.53	0.41	澳大利亚	+29.3	基性岩
RGM-1	6.17	5.81	澳大利亚	+6.28	基性岩
BMR-5	11.1	13	澳大利亚	-14.1	花岗岩
BMR-11	5.13	6	澳大利亚	-14.5	闪长岩
GSR-1	18.8	18.8	地质矿产部	0	花岗岩
GSR-2	0.95	0.9	地质矿产部	+5.40	安山岩
GSD-9	2.51	2.5	地质矿产部	-3.50	沉积物
GSD-11	9.28	9.1	地质矿产部	+2.00	沉积物
GSS-1	3.29	3.3	地质矿产部	-0.30	暗棕色土壤
GSS-2	1.47	1.54	地质矿产部	-4.60	灰钙土
GSS-3	1.01	1.3	地质矿产部	-25.1	贫棕色土壤
GSS-5	6.28	6.50	地质矿产部	-3.40	黄红色土壤
GSS-7	2.40	2.2	地质矿产部	+9.10	砖红色土壤
GSS-8	2.73	2.7	地质矿产部	+1.10	黄土
B6	65.5	66.4	核工业部	-1.36	砾斑流纹岩
EJB1-81	288	285	核工业部	+1.05	花岗岩
EJB2-81	814	788	核工业部	+3.30	赤铁矿化花岗岩
EJB3-81	669	682	核工业部	-1.91	石英砂岩
EJB4-81	1986	1940	核工业部	+2.34	黑云母花岗岩
EJB5-81	7248	7030	核工业部	+2.99	火山岩
EJB6-81	995	986	核工业部	+0.91	碱性花岗岩

3.6 分析结果

表 4、表 5 为本法分析多种类型环境、地质及国内外若干标准参考样品结果。表 6 和表 7 为本法与其它方法分析精度对比。表 8 指出,本法直接测定与本法经分离富集后测定结果没有什么区别。通过比较可以看出,用本法测量 U 含量从 $0.5 \mu\text{g/g}$ 到 32% 的样品,均得到了满意的结果。本法检测限低于 $0.05 \mu\text{g/g}$,对含量为 $0.95, 84.8, 669, 7240 \mu\text{g/g}$ 的岩石标准参考样品 10 次分析,相对标准偏差为 $\leq \pm 5\%$ 。

表 6 多个单位多种方法分析标准物质 PX87-4 结果比较(μg/g)

测定 次数	本法	核工业北京 冶金研究院	中南地勘局 分析测试 研究中心	中国原子 能科学 研究院	核工业北京 地质 研究院	核工业北京 地质 研究院	核工业北京 地质 研究院
	激光 荧光	TOPO 分离 溴代显色	TOPO 分离 溴代显色	慢发中子法	P ₃₃₀ 分离 溴代显色	TBP 分离 钼 谱	中 子 活化法
1	18.0	18.3	17.8	17.0	17.3	17.2	17.1
2	18.0	17.7	17.1	17.5	18.0	18.1	17.3
3	18.0	18.2	16.7	17.2	18.0	18.5	17.8
4	18.0	17.8	18.2	18.5	17.7	17.2	17.4
5	18.0	17.5	18.1	17.4	18.0	18.1	17.8
6	17.2	17.8	17.8	16.6	17.4	16.3	17.4
7	17.5	17.5	17.8	16.6	17.4	18.1	16.5
8	18.0	18.3	17.8	17.0	17.3	17.2	17.1
平均值	17.8	17.8	17.6	17.3	17.7	17.8	17.3
标准偏差	0.4	0.4	0.6	0.8	0.4	0.8	0.5

表 7 不同方法精密度试验结果对比(μg/g)

分析次数	激光荧光法		P ₃₃₀ 分溴代显色		Fe ²⁺ 还原滴定法	
12 次	307	307	294	323	306	297
	313	307	328	317	306	312
	307	313	288	280	306	306
	307	307	313	309	303	300
	307	307	325	296	303	324
	307	313	317	318	306	297
平均值	309		309		306	
标准偏差	2.60		15.0		6.91	

表 8 本法经分离富集和不经分离富集结果对比($\mu\text{gU/g}$)

样品号码	经分离富集	未经分离富集	样品号码	经分离富集	未经分离富集
			小麥草	1.73	1.52
GSR-2	1.08	1.08	蕎麥刺	1.24	1.02
GSR-3	1.74	1.74	谷 子	0.39	0.38
GSR-4	1.95	2.00	糯 谷	0.29	0.31
GSR-5	1.50	1.40	背景-1	0.15	0.22
GSR-6	1.80	1.70	背景-3	0.22	0.21
BMR-1	4.23	4.49	背景-5	0.15	0.17
BMR-4	0.32	0.12	背景-6	0.15	0.15
BMR-5	11.0	11.2	本底-1	0.23	0.19
BMR-7	0.52	0.49	本底-2	0.14	0.24
BMR-11	5.17	5.00	本底-3	0.14	0.22
BMR-14	0.22	0.18	本底-4	0.60	0.50
BMR-17	0.83	0.83	本底-5	0.55	0.55

3.7 后记

本课题开始于1981年,所研究的内容相当广泛,包括土壤^[4]岩石矿物、沉积物、化探样品以及生物灰和一些特殊样品(如U成矿实验样品)等非天然水样品中U的分析方法。本法解决了U含量低于 $5 \mu\text{gU/g}$ 的样品直接快速测定问题,也解决了不少其它方法无法或很难解决的分析难题(如U成矿实验样品、微型水样品等)。对铀矿地质科学和环境放射性监测具有相当重要意义。本技术还为中、高U含量的分析提供了一种新的测量方法、成为滴定法测U的一个重要补充。

参 考 文 献

- [1] Robbins I C. CIM Bull, 1978, 61
- [2] 张延安,李清贞. 北京铀矿地质研究所年报 1979
- [3] 张延安,李清贞,曹昭文. 海洋学报. 1983, 5(4)
- [4] 李清贞,张延安. 荧光荧光法直接测定土壤中铀. EJ/T550-91 核工业总公司发布

C

激光荧光法直接测定土壤岩石

矿物生物等样品中的铀

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

☆

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数千字

1993 年 3 月北京第一版·1993 年 3 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0909-3
TL·570

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-0909-3
TL • 570

P.O.Box 2103
Beijing, China

China Nuclear Information Centre