

空气中痕量铀的现场光度法测定

杨亚新, 肖赛金, 刘庆成*, 黄龙珠, 彭道锋, 郑勇明

东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013

摘要 作为一种天然放射性金属元素, 铀及其化合物可以地气为分散系, 以气溶胶形式稳定存在并随空气迁移。气相中铀可经多种途径对人体造成放射性危害, 而其浓度变化与该区域核能开发与利用有关。因此, 对空气中铀的快速现场检测具有现实意义。采用普通气泵对低品位铀矿石上方的空气进行采样, 并以 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液对气体进行吸收, 向溶液中添加固体试剂包, 对溶液中微量铀进行显色后以手持式光度计进行现场光度分析。结果表明: 对于普通低品位铀矿石样品, 空气中铀含量可用本方法检出, 该方法多次测定的 RSD 为 1.72%, 其结果与 ICP-MS 分析结果一致。将该方法用于区分铀矿石和其他矿石, 具有成本低廉, 操作方便, 结果准确可靠等优点。

关键词 现场光度法; 空气样品; 铀矿石; 痕量铀测定

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)07-1939-04

引言

随着经济的发展, 世界对于能源的需求日益增加, 铀资源的勘探和开发逐渐引起各国政府的关注。铀虽然在人类的生产、生活中发挥重要作用, 但铀也是一种常见的放射性污染源。已有研究表明, 铀核素根据其形态不同, 可直接经过呼吸道、皮肤、直接照射等途径进入人体, 也可通过生物循环经食物链进入人体, 引发白血病等癌症和一些肝脏、神经系统疾病^[1, 2]。空气中存在的铀核素因其能够随风迁移并直接对人体呼吸道、皮肤等器官产生影响, 从而对健康的危害较为显著, 尤其是在发生核泄漏事故后情形更为严重。因此, 对铀矿、铀矿渣堆放处、核电站及其周围空气中铀含量的监控对人体健康、生产安全、环境保护具有极其重要的意义。放射性检测仪器是目前使用最为广泛的现场铀污染测定的仪器, 具有灵敏度高、便携等优点。但是该类仪器的核心部件如探头等基本依赖国外进口, 因此拥有自主知识产权的现场铀污染测定的仪器和方法亟待开发。

目前, 铀的测定方法包括紫外脉冲荧光法^[3]、荧光法^[4]、电感耦合等离子体光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]、激光荧光法^[7]等。上述方法或因仪器昂贵、使用成本较高, 或因操作过程繁琐, 流程长等原因在实际应用中仍显

不足。光度法是一种操作简单、仪器便宜、使用成本低且检出限较高的分析方法^[8, 9], 在痕量铀分析中显示出较强的优势。但是, 截至目前为止, 光度法主要对环境水样、矿渣等中的铀进行测定^[10, 11], 而鲜见空气中痕量铀测定的报道。

空气中痕量铀来源广泛, 如铀矿石与铀原料加工、铀原料泄漏等均可能将痕量铀分散到空气中, 形成较稳定的气溶胶^[12]。当放射性铀从矿床、矿渣等源头迁移到空气中时, 可在局部形成较高浓度的铀核素分布。由此, 空气中痕量铀的测定可作为寻找铀矿的有效方法^[12]。根据国家标准, 空气中痕量铀的测定采用的是激光荧光法^[13], 需要经过滤膜过滤、干法灰化、氢氟酸脱硅、硝酸洗脱、荧光增强剂生成络合物等多个步骤, 仪器体积大, 成本高, 也不适宜现场操作。采用手持式光度计和固体试剂包为主要仪器和试剂, 现场采集的空气样品经硝酸吸收后即可被试剂包中的偶氮胂Ⅲ染料显色, 从而快速测定, 简化了操作流程, 提高了分析速度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

手持式光度计: 主要包括 LED 光源、比色池、TS-5 检测器、显示器、电源等部分, 参照文献^[14]由本实验室自主研发。756P 型紫外-可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)

收稿日期: 2011-12-29, 修订日期: 2012-03-20

基金项目: 国家国防科技工业局项目(科工二司[2011]1081号), 中华人民共和国环境保护部项目(JG201112), 国家自然科学基金项目(41174089), 江西省科学技术厅支撑计划项目(赣财教[2008]212号)和东华理工大学博士启动基金项目(DHBK1006)资助

作者简介: 杨亚新, 1963年生, 东华理工大学教授 e-mail: xyang@ecit.cn

*通讯联系人 e-mail: qchliu@ecit.cn

司); ELAN 9000 型 ICP-MS(PerkinElmer 公司), New Classic MS 微量天平(梅特勒-托利多); 抽气泵; CL-3 型恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); 精密 pH 试纸。

铀标准溶液 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); 铀标准溶液 ($50.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); 硫酸氢钾溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 偶氮胂 III 溶液 ($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); 乙二胺四乙酸二钠溶液 ($20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); 氢氧化钾溶液 ($3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 硝酸溶液 ($2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 硅酸钠溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); pH 2.0 硝酸酸化水; 实验用试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 方法

铀标准溶液 ($50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 准确移取 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铀标准溶液 2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加二次蒸馏水定容至刻度线, 摇匀。

pH 2.0 硝酸酸化水: 在一定量二次蒸馏水中加入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液, 摇匀, 用精密试纸确定 pH。

固体试剂包的制备: 首先将硫酸氢钾固体放入电热恒温干燥箱中, 于 $174 \text{ }^\circ\text{C}$ (硫酸氢钾的熔点为 $214 \text{ }^\circ\text{C}$) 烘烤一个小时。而后将偶氮胂 III、无结晶水的硫酸氢钾固体和乙二胺四乙酸二钠按质量比 $0.25 \sim 1.25$; $1.0 \sim 3.0$; $10 \sim 60$ 混合, 并每份 23.95 mg 密封包装。制备好的固体试剂包成品在玻璃干燥器中保存。

样品采集方法: 为了减少铀对环境和工作人员的放射性污染, 将样品采集与铀测定分开进行, 首先将铀矿石放置于 60 mL 密闭的广口瓶中, 塞好瓶塞, 如图 1 所示。而后, 将玻璃导管置于铀矿石表面约 $2 \sim 3 \text{ mm}$, 保持气流速度 $125 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 抽气 30 min 。实验采用 2.0 mL 硝酸 ($2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 吸收空气中的铀, 吸收完全后用 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液调节溶液酸度值, 得到铀溶液备用。

采用传统分光光度分析方法测定时, 在制备好的铀溶液中依次加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸氢钾缓冲溶液 1.0 mL 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 偶氮胂 III 溶液 1.25 mL 和 $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸二钠溶液 0.5 mL , 用 pH 2.0 硝酸酸化水定容至 5.0 mL , 摇匀, 在 650 nm 波长处, 以试剂空白为参比测定吸光度。

采用手持式光度计分析时, 直接在制备好的铀溶液中加入一份固体试剂包, pH 2.0 硝酸酸化水定容至 5.0 mL , 摇匀, 在 650 nm 波长处, 以试剂空白为参比测定吸光度。

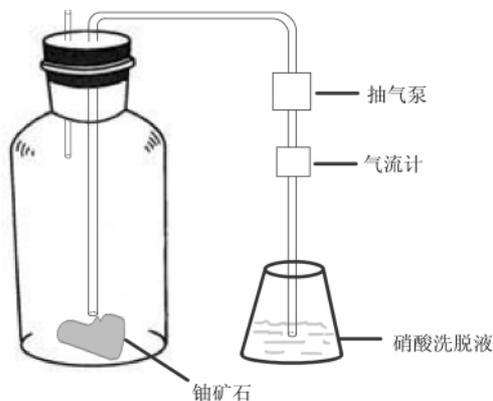


Fig 1 Sample collection device

采用 ICP-MS 检测时, 制备好的铀溶液无需再与其他试剂反应, 离子化后即可进行质谱检测, 得到铀的浓度。

2 结果与讨论

2.1 铀标准曲线

在酸性介质中, 偶氮胂 III 与铀(VI) 形成 $1:1$ 络合物, 生成的络合物在 650 nm 处有最大吸收^[15]。为了验证手持式光度计及固体试剂包能否检测空气中痕量铀, 首先采用手持式光度计及固体试剂包绘制了铀的标准曲线, 并且采用传统的分光光度法进行对照。结果表明, 在 pH 2.0 时, 铀与偶氮胂 III 形成络合物, 偶氮胂 III 的颜色逐渐加深, 650 nm 处吸光度值逐渐增强。铀与偶氮胂 III 形成的络合物性质较稳定, 在 2 h 内, 吸光度值基本保持稳定。当铀的浓度在 $0.5 \sim 10.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 铀浓度与吸光度值间表现出良好的线性关系, $A = 0.235 c_{\text{Uranium}} + 0.060$, 相关系数 $R = 0.998$, 如图 2 中曲线 a 所示。为了验证自制的手持式光度计的可靠性, 同时采用 756P 型紫外-可见分光光度计进行测量, 结果同样表明, 650 nm 处的吸光度值随铀浓度的升高而逐渐增加。当铀的浓度在 $0.5 \sim 10.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 铀浓度与吸光度值间表现出良好的线性关系, 如图 2 中曲线 b 所示。线性方程为: $A = 0.198 c_{\text{Uranium}} - 0.021$, 相关系数 $R = 0.999$ 。由于斜率代表了分析的灵敏度, 根据线性回归方程可得出手持式光度计比普通光度计的灵敏度略有提高。

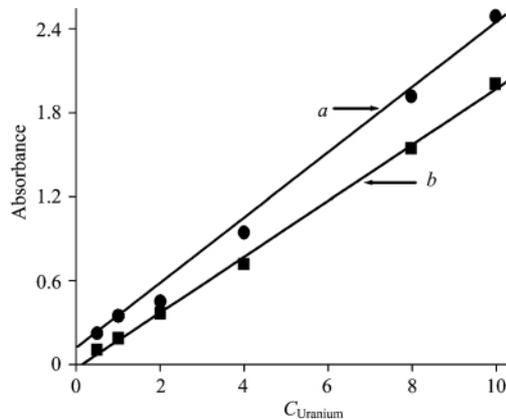


Fig 2 Standard curves of uranium measured by portable photometer a and 756P UV-Vis spectrometer b

2.2 干扰实验

空气中主要干扰元素为硅^[13]。国家标准方法中, 空气样品需预先进行氢氟酸脱硅处理。为了考察硅元素对实验的影响, 向浓度为 $4.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铀标准溶液中加入 1.0 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硅酸钠溶液, 再加入常规试剂 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸氢钾缓冲溶液 1.0 mL 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 偶氮胂 III 溶液 1.25 mL 和 $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸二钠溶液 0.5 mL), 定容至 5.0 mL , 以不加硅酸钠溶液的 $4.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铀标准溶液作参比, 在 650 nm 处测定吸光度值。结果表明, 加入硅酸钠溶液, 对溶液吸光度的影响不明显。采用固体试剂包时, 观测到的现象与此一致, 说明硅酸盐对本方法测定空气

中的铀基本没有影响。

2.3 实际样品分析

前期研究表明,难以直接雾化的样品如粉尘、固体、粘稠物等可以通过中性解吸技术进行解吸采样,甚至通过密闭管道输送到电喷雾萃取电离源(EESI)进行电离^[16,17]。目前,中性解吸技术已成功的应用于香水、牙膏、冻肉、海参、奶酪等的分析中^[16,17],但是尚未见中性解吸技术在无机离子分析中的报道。借鉴中性解吸的原理,设计了铀矿石表面空气样品的采集装置(图 1),以考察中性解吸技术应用于铀离子等无机离子分析中的可能性。首先,普通抽气泵抽气为铀矿石表面提供一个负压,使铀矿石表面结合松散的铀受负压作用而分散在空气中并被收集,而后利用硝酸溶液将铀洗脱出来,最后利用铀与偶氮胂Ⅲ的显色反应测定铀的浓度。以固体试剂包空白为参比,采用手持式光度计可得到铀矿石表面空气样品的铀浓度,测量结果见表 1。实验中两块铀矿石表面空气中的铀含量分别为 5.473 和 0.804 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而

从非铀矿石上方采集的空气样品中未检测到铀含量。从实验结果同时可以得出,空气中铀含量高样品对应的铀矿石中铀含量也较高,说明铀矿石中铀含量的高低与表面空气中铀的含量存在着正相关性。为了验证方法的准确性,对上述含铀矿石和不含铀矿石表面空气样品同时采用 ICP-MS 方法进行测定。实验结果表明,现场光度法测定的铀含量与等离子体质谱法(ICP-MS)方法所得结果吻合度较高,说明现场光度法用于铀矿石表面空气样品中痕量铀测定具有较高的准确度。目前铀资源勘探方法包括地质方法^[18]、地球化学方法^[19]、地球物理方法^[20]等,主要根据岩石颜色变化、特殊地形、特殊植物、铀矿露头、铀的次生矿物、伴生矿物的表型特征及由放射性物、化探圈定的矿质异常寻找和探测铀矿资源^[21]。实验进一步说明空气样品痕量铀现场光度法可用于区分含铀和不含铀的矿石,简单易行,有望在铀矿石勘探及开发中得到应用。

Table 1 Analysis of air samples collected from ores

样品	现场光度法				等离子体质谱法(ICP-MS)			
	吸光度值		平均浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ RSD%		吸光度值		平均浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ RSD%	
铀矿石 1	1.330, 1.347, 1.361	5.473	1.2	5.446, 5.503, 5.599	5.516	1.4		
铀矿石 2	0.245, 0.249, 0.251	0.804	1.7	0.686, 0.695, 0.725	0.700	2.9		
无铀矿石	-0.061, -0.058, -0.062	0.000	3.4		未检测到			

3 结 论

空气中痕量铀的检测对生产安全、环境保护、生物健康等具有重要的意义。利用铀与偶氮胂Ⅲ的显色反应,建立了一种廉价、简单、快速的测定空气中痕量铀的分析方法。将本方法用于铀矿石上空的空气样品进行测定,其结果与 ICP-

MS 分析测定结果一致,表明本方法具有较高的准确度和可靠性。更加有趣的是,数据表明铀核素可以通过“地气”等机制从铀矿床中迁移到空气中^[15-17],详细的迁移机制还有待进一步实验研究,本文研究表明采用手持式光度计及固体试剂包用于实际空气样品中痕量铀的分析检测,并可望为铀资源的勘探提供一个廉价易行的简便方法。

References

- [1] Kulich M, Rericha V, Rericha R, et al. Environ. Res., 2011, 111(3): 400.
- [2] Walsh L, Dufey F, Mohnner M, et al. Radiat. Environ. Biophys., 2011, 50(1): 57.
- [3] LIU Li-kun, GUO Dong-fa, LI Bin-kai, et al(刘立坤, 郭冬发, 李斌凯, 等). Uranium Geology(铀矿地质), 2011, 27(3): 180.
- [4] SHI Lin-fei, WANG Yong-sheng, ZHOU Bin, et al(石林飞, 王永生, 周斌, 等). Chinese J. of Appl. Chem.(应用化学), 2011, 40(2): 346.
- [5] HU Ming-song(胡明松). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2005, 33(2): 173.
- [6] Luo M B, Hu B, Zhang X, et al. Anal. Chem., 2010, 82: 282.
- [7] Lehmann S, Geipel G, Grambole G, et al. Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc., 2009, 73(5): 902.
- [8] ZHAO Xi-juan, LI Chun-mei, HUANG Cheng-zhi, et al(赵希娟, 李春梅, 黄承志, 等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2009, 37(9): 1345.
- [9] WU Guo-qing, BI Wei-hong, LÜ Jia-ming(吴国庆, 毕卫红, 吕佳明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2011, 31(6): 1486.
- [10] ZHANG Xing-lei, HUA Rong, XUN Yan-fu, et al(张兴磊, 花榕, 逯延富, 等). Uranium Geology(铀矿地质), 2009, 25(4): 312.
- [11] Shamsipur M, Zargoosh K, Mizani F, et al. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2010, 77(1): 319.
- [12] LIU Xiao-hui, TONG Xiao-han(刘晓辉, 童晓菡). Geophysical & Geochemical Exploration(物探与化探), 2009, 33(2): 128.
- [13] National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). 1990, GB 12377-90. Analytical Method of Micro-quantity Uranium in Air by Laser-Fluoremetry(空气中微量铀的分析方法-激光荧光法).
- [14] HUA Rong, ZHANG Xing-lei, ZHOU Yue-ming, et al(花榕, 张兴磊, 周跃明, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2008,

27(3): 169.

- [15] Avivar J, Ferrer L, Casas M, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 397(2): 871.
- [16] Li X, Hu B, Ding J H, et al. *Nat. Prot.*, 2011, 6(7): 1010.
- [17] CHEN Huan-wen, HU Bin, ZHANG Xie(陈焕文, 胡斌, 张 夔). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 2010, 38(8): 1069.
- [18] HU Min-zhi, TAN Cheng-long, SHU Xiao-jing(胡敏知, 谈成龙, 舒孝敬). *Uranium Geology(铀矿地质)*, 2004, 3: 170.
- [19] WANG Xue-qiu, CHENG Zhi-zhong, CHI Qing-hua, et al(王学求, 程志中, 迟清华, 等). *Geology & Exploration(地质与勘探)*, 2002, 21: 148.
- [20] Li G Y, Hu N, Ding D X, et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2011, 86(6): 646.
- [21] Guedes M J, Pereira R, Duarte K, et al. *J. Environ. Sci. Health, A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 2011, 46(6): 659.

Detection of Trace Uranium in Air with Field Spectrometry

YANG Ya-xin, XIAO Sai-jin, LIU Qing-cheng*, HUANG Long-zhu, PENG Dao-feng, ZHENG Yong-ming
East China Institute of Technology, Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang 330013, China

Abstract As a natural radioactive element, uranium and its compounds exist as aerosol and transfer in air. In gas phase, uranium can cause various kinds of radioactive damage to human body. The change in its concentration in a local area is related to the exploration and utilization of nuclear energy. Therefore, the development of field method for rapid uranium detection in air sample is very important. In this contribution, the air samples over uranium ores collected by a general pump was absorbed with $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitrate and then reacted with solid reagent kit. When the reaction between trace uranium and chromogenic reagent was finished, the homemade portable photometer was used to measure the absorbance. The results showed that the concentration of uranium in air samples over low grade uranium ores can be successfully determined by the present method and the values agree with that obtained by ICP-MS. The RSD measured by the new method was 1.72%. The application of the new field spectrometry in discriminating uranium ores from other ores has the potential advantages of easy operation, cost-saving and high accuracy.

Keywords Field spectrometry; Air sample; Uranium ores; Trace uranium detection

(Received Dec. 29, 2011; accepted Mar. 20, 2012)

* Corresponding author