

土壤中铀的测定

三烷基氧膦萃取-固体荧光法

GB 11220.2—89

Determination of uranium in soil—Trialkylphosphine
oxide extraction-solid fluorimetry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了土壤中铀的测定原理、适用范围、使用的试剂和仪器、分析步骤、分析结果的计算和方法的精密度。

本标准适用于土壤中铀含量的测定，测定范围：0.05~100 $\mu\text{g/g}$ 。

2 方法提要

2.1 土壤试样经灼烧破坏有机质后，用硝酸、氢氟酸溶解，使土壤中硅生成四氟化硅除去，蒸干后，用硝酸驱除残留的氢氟酸，在1 mol/L硝酸介质中加入混合掩蔽剂后，用三烷基（混合）氧膦（简称TRPO）萃取铀，经分离后，以固体荧光法测定铀。

2.2 在测定0.6 μg 铀时：5 mg二氧化硅、铁（Ⅲ）、铝、镍（Ⅱ），1 mg铜（Ⅱ）、钙、钴（Ⅱ）、锌；在测定3.3 μg 铀时：4.8 mg钛，0.6 mg钡，0.5 mg氟，0.2 mg钼，0.15 mg锆，0.14 mg铷，0.1 mg铅，85 μg 钼，51 μg 硼，35 μg 锂，34 μg 砷、镉，25 μg 钪；在测定5 μg 铀时：100 mg钙、镁，50 mg镍（Ⅱ）、锌，20 mg镉、锰，10 mg钒（Ⅴ）、铅（Ⅱ）、锂、钴（Ⅱ）均不干扰测定。

3 试剂

所有试剂除特殊注明者外，均为符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硝酸：密度为1.42 g/mL。

3.2 氢氧化钠溶液：200 g/L。

3.3 硝酸溶液：1 mol/L。

3.4 氢氧化钠溶液：100 g/L。

3.5 氢氟酸：密度为1.13 g/mL。

3.6 氟化钠：优级纯，片状，80 mg/片。

3.7 铀标准贮备液：1.00 mg/mL，称取基准八氧化三铀（经850℃灼烧2 h）0.1179 g于50 mL烧杯内，加入5 mL硝酸（3.1），在砂浴上微微加热至全部溶解。冷却后，转入100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（3.3）洗涤并稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含1.00 mg铀。

3.8 铀标准溶液（用时配制）：用pH2的硝酸酸化水将铀标准贮备液（3.7）逐级稀释成系列铀标准溶液，使浓度分别为：

I (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0) $\times 10^{-8}$ g/mL；

II (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0) $\times 10^{-7}$ g/mL；

III (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0) $\times 10^{-6}$ g/mL；

IV (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0) $\times 10^{-5}$ g/mL。

3.9 混合掩蔽剂溶液：

1,2-环己二胺四乙酸 [(HOOCCH₂)₂NCH(CH₂)₄HCN(CH₂COOH)₂] (简称CyDTA) 溶液: 称取30g CyDTA, 放入500 mL烧杯中, 加水400 mL, 滴加氢氧化钠溶液(3.2)至其完全溶解, 然后, 用硝酸溶液(3.3)或氢氧化钠溶液(3.4)调至中性, 转入500 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度;

氟化钠溶液: 称取15g氟化钠, 放入200 mL烧杯中, 用水溶解后, 转入500 mL容量瓶中, 再用水稀释至刻度;

取等体积的1,2-环己二胺四乙酸溶液和氟化钠溶液混匀, 即成混合掩蔽剂溶液。

3.10 TRPO-环己烷溶液: 4% (V/V), 吸取4 mL TRPO于100 mL容量瓶中, 用环己烷稀释至刻度。

4 仪器设备

4.1 光电荧光光度计: 具有激发波长范围320~370 nm, 在530~570 nm波长处测量发射的荧光, 能够探测 5×10^{-10} g 铀。

4.2 酒精喷灯或液化石油气灯: 温度可达到1100℃。

4.3 铂丝环: 将直径为0.5 mm的铂丝一端熔入玻璃棒, 另一端绕成内径为3 mm的圆环。

4.4 氟化钠压片器。

4.5 马福炉: 温度1000℃。

4.6 微量取样器(微量进样器): 50 μL, 100 μL。

4.7 30 mL裂解石墨坩埚(或铂坩埚)、砂浴等。

5 分析步骤

5.1 标准曲线的绘制: 将氟化钠片(3.6)和所配制的系列铀标准溶液(3.8)烧制成熔珠, 其操作方法见附录A中A4。烧制熔珠的条件为: 火焰(氧化焰)温度980~1050℃, 全熔后持续20~30 s, 退火5~10 s, 冷却15 min后, 在光电荧光光度计上测其相对荧光强度。用荧光强度与对应的铀浓度作图, 绘制成四条不同量级的标准曲线。

5.2 试样分析: 称取0.1~1.0 g(准确到0.0001 g)土壤试样(视铀含量而定)于30 mL裂解石墨坩埚(或铂坩埚)中, 放入马福炉内, 在700℃下灼烧半小时。取出坩埚冷却后, 加入2~3 mL硝酸(3.1)浸湿土壤试样, 再加4~5 mL氢氟酸(3.5), 在通风柜内砂浴上溶样, 蒸干后, 加2 mL硝酸(3.1)驱除残留的氢氟酸, 再蒸干(如称样大于0.2 g时, 可重复上述加酸处理2~3次, 使样品残渣完全变成灰白色)。稍冷, 加入10 mL硝酸溶液(3.3)加热溶解残渣, 将溶液过滤于50 mL分液漏斗中, 再用5 mL硝酸溶液(3.3)洗涤烧杯和残渣2~3次, 然后加入0.5 mL混合掩蔽剂溶液(3.9), 摇匀。用1.00 mL TRPO-环己烷溶液(3.10)萃取2 min, 静置分层后, 弃去水相, 取有机相100 μL(或50 μL)和氟化钠片(3.6)烧制成熔珠, 其操作方法按标准曲线操作步骤进行。

5.3 珠球空白试验: 按照试样分析方法用空白熔珠进行珠球空白试验。

6 结果计算

铀的含量C按下式计算:

$$C = \frac{(A - A_0) V_1}{V_2 \cdot m \cdot R}$$

式中: C——土壤试样中铀的含量, μg/g;

A——从标准曲线上查得试样熔珠的铀含量, μg;

A₀——从标准曲线上查得珠球空白的测定值, μg;

V₁——萃取液总体积, mL;

V_2 ——用于测定的萃取液体积, mL;

m ——称样质量, g;

R ——试样全程回收率, %。

分析结果为三位有效数字。

7 精密度

本方法相对标准偏差 $< \pm 15\%$ 。

附录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

A1 所用分析的试样,全部通过140目筛。过筛后的试样充分混匀,在105~110℃下烘干,装瓶,放在干燥器中备用。

A2 所用分析天平,感量0.1 mg。砝码、光电荧光光度计以及容量器皿,应按国家法定计量单位规定进行检定和校正。

A3 用氢氟酸溶解过程中,当有白色絮状物生成时说明氢氟酸用量不足。在用硝酸驱除残留的氢氟酸时,必须将氢氟酸赶尽,否则腐蚀玻璃仪器影响分析结果。

A4 烧制熔珠的方式是将 80 ± 5 mg 氟化钠用压片器压制成片,取100 μ L 或50 μ L 含铀溶液滴在片上烧制熔珠。烧制熔珠的熔剂也可采用2%氟化锂和98%氟化钠的混合溶剂。每批试样均需烧制3个平行熔珠,而且分析试样烧制熔珠的方式必须与标准曲线烧制熔珠的方式一致。

A5 若用50 μ L 溶液烧制熔珠时,即把铀标准贮备液用pH 2的硝酸酸化水逐级稀释成如下标准系列:

I (2.00, 6.00, 10.0, 15.0, 20.0) $\times 10^{-8}$ g/mL;

II (2.00, 6.00, 10.0, 15.0, 20.0) $\times 10^{-7}$ g/mL;

III (2.00, 6.00, 10.0, 15.0, 20.0) $\times 10^{-6}$ g/mL;

IV (2.00, 6.00, 10.0, 15.0, 20.0) $\times 10^{-5}$ g/mL。

A6 标准曲线必须进行直线回归处理,并定期(最多不得超过三个月)进行校正。在分析过程中,更换制作标准曲线时所用的任何试剂或光电荧光光度计,都必须重作标准曲线。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由核工业部北京第五研究所、国营272厂负责起草。

本标准主要起草人林奎、黄超。

本标准由国家环境保护局负责解释。