

空气中微量铀的荧光测量

顾明扬 董文才 王光祥

空气中微量铀的测量是开放性放射性物质生产企业中剂量防护监督测量的一个重要方面。空气中铀的含量极低,杂质较少,一般采用荧光分析或分光光度分析法测定。本文对荧光法测量空气中微量铀的条件进行了探讨。

在紫外光激发下,铀的荧光强度不仅与铀含量成比例,而且还与紫外光源的强度、杂质的含量、试样的制备条件等有关。我们采用加入量法校正杂质离子对铀的荧光的熄灭,并选择各种有利条件(如采用承托物等)来提高测量的灵敏度,使能正确而迅速地测量空气中的微量铀,满足剂量监督测量的要求。

一、溶剂的选择

大多数文献指出,用9% NaF + 91% NaKCO₃混合物作熔剂较好^[1,2]。而有些文献则用不同比例的NaF-Na₂CO₃混合物作熔剂。我们用国产NaF(济南, A. R.), Na₂CO₃(上海, G. R.)、NaKCO₃(上海, G. R.)作对比实验,结果见图1。

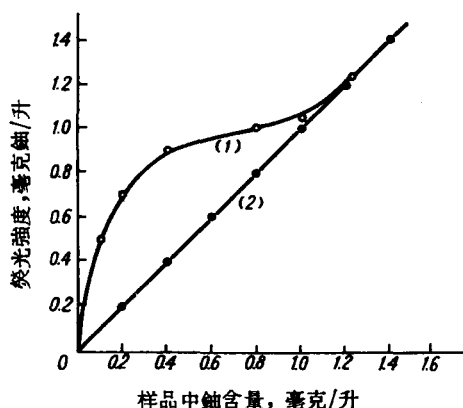


图1 不同熔剂对荧光强度的影响

- 50% NaF + 50% Na₂CO₃混合物作熔剂(1),
球珠重 100 毫克±4.7%;
 - 9% NaF + 91% NaKCO₃混合物作熔剂(2),
球珠重 92 毫克±3.1%。
- 纵坐标是以熔剂(2)的荧光强度作标准的。

图1说明含铀量低时用50% NaF + 50% Na₂CO₃作熔剂,得到的铀的荧光强度较高;而当含铀量大于1.0毫克/升时,则与9% NaF + 91% NaKCO₃相同。在空气样品中一般含铀量甚低,故采用50% NaF + 50% Na₂CO₃混合物作熔剂。

二、球珠的灼烧和放置时间

球珠的灼烧时间、温度及放置时间对荧光强度有极大影响^[1,3]。我们用竖式酒精喷灯作了

灼烧时间及放置时间对荧光强度的影响的试验。结果见图 2 及表 1。

从图 2 可知，灼烧时间以熔融后灼烧 2—3 秒最好。为此把继续灼烧 3 秒钟的球作了比较，结果有 85% 的球珠其荧光强度一致。又发现烧球时间过短时，荧光强度忽高忽低，时间过长则产生熄灭。

烧成的球珠置于一般干燥器中，4 小时后没有变化，但一天后产生较大的变化。球珠表面的荧光强度也产生了不均匀现象，强度降低。故于测量时最好同时烧标准球珠及样品，标准物不能放置 4 小时以上。

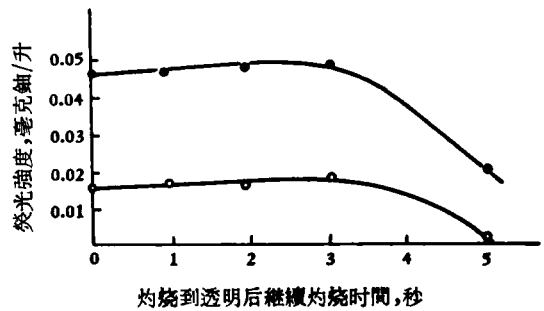


图 2 球珠灼烧到透明后继续灼烧时间对荧光强度的影响

表 1 放置时间对荧光强度的影响

含铀量, 毫克/升	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0
放置 1 小时后测量值, 毫克/升	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0
放置 4 小时后测量值, 毫克/升	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0
放置 24 小时后测量值, 毫克/升	<0	0.02	>0.02	0.05	0.2	0.5	7.5

三、承托物对仪表灵敏度的影响

采用承托物(装置见图 3)对提高仪表的灵敏度有一定的作用, 限于条件, 我们仅用 71 型高级光电比色计的滤光片作承托物进行比较, 结果发现:

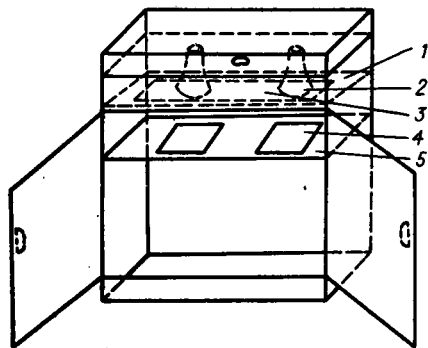


图 3 改进后的荧光测量仪
1—滤光片支持板; 2—荧光灯; 3—滤光片; 4—承托物; 5—承托物支持板。

1. 用 410—420 号滤光片(蓝紫色)作承托物具有最大的分辨力。400 号(绿色), 300 号(紫红色)与 480—510 号(天蓝色)次之, 其他较差, 但均比无承托物时易于分辨。

2. 采用 410—420 号滤光片作承托物能明显区别浓度为 0, 0.02, 0.05 毫克铀/升的硝酸铀酰标准液灼烧成的荧光球(每个球珠上滴加 0.05 毫升标准液)。

原仪表灵敏度为 1×10^{-8} , 按上述标准计算, 得

$$0.05 \times 10^{-3} / 20 \times 1000 = 2.5 \times 10^{-9}$$

即将仪表灵敏度提高 4 倍。

四、采样及滤布处理的影响

采样方法^[4] 用 ФПП-15 型滤布剪成一定大小, 固定在 PB-1 型采样机上, 通过一定体积的空气使含铀粉尘收集于滤布上。

滤布处理方法^[4] 先拿走背面纱布, 放于 10—20 毫升坩埚中, 置于冷的马弗炉中。逐渐升高温度至 650℃ 附近(约需 30—45 分钟), 继续灼烧半小时。冷却至室温后取出, 分别加入 1 毫升浓盐酸及 1 毫升浓硝酸, 加热蒸发至干。再用 1 毫升 1 N HNO₃ 及 2—3 毫升水加热浸取之。然后用二次蒸馏水多次洗涤, 转入 10 或 25 毫升的容量瓶中, 烧球后作荧光测量。对于标准样品直接向滤布上滴加铀标准溶液, 烘干后按上法处理, 结果见表 2。

表2 滤布处理对荧光强度的影响

标准铀量,毫克/升	1.0	0.75	0.5	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0
处理后测量值,毫克/升	1.0	0.75	0.5	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0

表2说明滤布的处理不会引入测量误差。

五、杂质对铀的荧光强度的影响及加入量法

各种阳离子及阴离子对铀荧光强度的影响在文献[2]中已作了详细的说明,并指出铀的荧光熄灭程度与铀含量无关。当杂质含量超过某一定值后铀的荧光强度与杂质含量成比例。由此可以采用加入量法来校正杂质的熄灭程度。根据空气样品的光谱半定量分析,知其具有大量的 Al, Fe, Mn, Si 及中量的 Cu, Ni, Mg, 少量的 Th。灰化空气样品的重量平均值小于 3 毫克, 依此我们在含铀量为 0.05 毫克/升及 0.2 毫克/升样品溶液中对铀荧光强度作了加入量法的实验, 结果见表 3。

表3 混合离子对铀的荧光强度的影响

离子种类	混合离子含量, 毫克		900		1800		2700		3600		4500	
	1*	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
阴离子混合物 ¹⁾	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.043	0.18	0.04	0.16		
阳离子混合物 ²⁾	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.1	0.05	0.1		
阴阳离子混合物 ³⁾	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	—	0.1	—	0.1		
加入 0.05 毫克铀/升及 0.2 毫克铀/升标准液后												
阳离子混合物	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.08	0.35	0.08	0.32		
阴离子混合物	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4		
阴阳离子混合物	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4		

* 1 为含铀量为 0.05 毫克/升, 2 为含铀量为 0.2 毫克/升;

1) 阳离子组成为 Al, Fe, Mn 是 100 微克/毫升, Cu, Ni, Ti 是 50 微克/毫升;

2) 阴离子组成为 SiO_3^{2-} 是 150 微克/毫升, SO_4^{2-} , NO_3^- 是 50 微克/毫升;

3) 混合液为阳离子混合液 + 阴离子混合液, 体积比为 1:1。

从表 3 可以看出: 当阳离子总量小于 2700 微克/10 毫升时对测量没有影响, 于 4500 微克/10 毫升时其熄灭程度为 20%。阴离子混合物在 4500 微克/10 毫升内时对荧光强度没有影响。阴阳离子总量小于 4500 微克/10 毫升时对荧光强度没有影响。

在球珠上加入 0.05 毫升样品溶液及 0.05 毫升与样品测量值相近的标准溶液, 然后灼烧成球珠测其荧光值, 从而可以正确地计算出杂质离子的熄灭程度并以此计算样品中的含铀量。

由表 3 知, 阳离子混合液中含量高达 4500 微克/10 毫升时其熄灭程度为

$$\left(1 - \frac{0.32 - 0.16}{0.2}\right) \times 100\% = 20\%,$$

样品中含铀量为

$$\frac{0.16}{(1 - 0.2)} = 0.2 \text{ 毫克铀/升.}$$

表 3 还说明了采用加入量法能作杂质含量少时的荧光测量。

六、几组样品分析

为了检查方法的正确性及灵敏度,检查对空气本底样品测量的可靠性,分别作了标准样品、本底样品及实验室内样品的分析,结果列于表 4,5,6。

表 4 标准物样品分析结果

编 号	1	2	3	4	5	6	平均值
加入滤布上之铀量,毫克/升	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
加入杂质总量,微克/10 毫升	2700	2700	2700	2700	2700	2700	
测量结果,毫克/升	0.2	0.2	0.19	0.2	0.19	0.2	0.196
加入 0.2 毫克/升 1 滴后测量结果,毫克/升	0.38	0.38	0.38	0.40	0.39	0.40	0.39
标准偏差	测量法 $\pm 2\%$, 加入量法 $\pm 3\%$						

表 5 大气本底样品分析

编 号	1	2	3	4	5	平均值
测量结果,毫克/升*	0.1	0.09	0.1	0.09	0.1	0.096
加入 0.2 毫克/升后 测量结果,毫克/升	0.30	0.28	0.28	0.28	0.30	0.288
标准偏差	测量法 $\pm 1.08\%$, 加入量法 $\pm 1\%$					

表 6 实验室内空气样品分析

编 号	1	2	3	4	5
测量结果,毫克/升*	0.19	0.13	0.13	0.10	0.10
加入 0.5 毫克/升后测量 结果,毫克/升	0.70	0.63	0.63	0.58	0.58

* 测量结果值相当于标准值,对空气浓度来说必须经体积核算。

上三表之本法的测量标准偏差为 $\pm 3\%$ 。

小 结

从本实验的条件实验结果,提出当用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF}$ 作熔剂时荧光分析的条件及采用加入量法的标准偏差如下:

1. 熔珠灼烧的条件对荧光强度影响极大,灼烧到透明后继续灼烧 2—3 秒钟能得出最强的荧光强度与最稳定的结果。
2. 采用 410—420 号滤光片作承托物后,能将仪表的灵敏度提高到 2.5×10^{-9} 克/100 毫克球珠,即比原仪表提高 4 倍。
3. 空气样品中杂质质量较少,其总量为 3 毫克左右,采用加入量法可以有效地测量铀的含量而不需作杂质分离。从样品分析的结果知本法的标准偏差为 $\pm 3\%$ 。
4. 空气样品的灼烧处理与测量无关。
5. 由于条件限制未进行光源强度集中后对荧光强度影响的实验。
6. 所选择的熔剂当含铀量增加时,测量值并不按比例增加,这可能是由于 NaF 或 Na_2CO_3 , K_2CO_3 中的杂质的影响,但限于条件未作进一步实验。

从上可知本法能满足空气样品（包括本底样品）的分析，但仍有提高仪表灵敏度的可能。

参 考 文 献

- [1] В. Ф. Григорьев и др., *Атомная Энергия*, 16, Вып. 6, 547 (1961).
- [2] 王大雄等译, 铀和钍的分析化学, 119—131 页, 地质出版社, 1959.
- [3] Хсеялине и Мдса, Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, том 8, 9/116.
- [4] Н. Г. Гусева и др., Сборник радиохимических и дозиметрических метод, 1959.

