

# 铀的分析方法研究进展

武宝利, 战景明, 杨 凯, 苏丽霞

(中国辐射防护研究院, 山西太原 030006)

**摘 要:**综述了铀的各类放射和化学分析方法的原理、特点和应用范围。放射分析方法主要包括: $\alpha$ 能谱法、 $\gamma$ 能谱法、中子活化法、裂变径迹法;化学分析法主要包括:容量法/滴定法、分光光度法/比色法、电化学法、荧光光度法、激光荧光法/紫外脉冲荧光法、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES或ICP-OES)、热电离质谱法(TIMMS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。结合实际测量需要,比较不同方法的优缺点,并对铀的分析方法发展前景进行了展望。

**关键词:**铀;分析方法;研究进展

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2021)01-0047-08

铀作为一种新型资源在国防领域和民用核能发电领域发挥越来越重要的作用。自然界中铀存在3种天然同位素 $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ ,3种同位素的自然丰度分别为0.005%、0.720%和99.275%。它们有相同的化学性质但其放射学特性互不相同。唯一天然可裂变核素 $^{235}\text{U}$ 通常被当作核电站燃料及核武器的原料被提炼出来。铀的主要来源是天然矿石,在铀矿勘探开采、精制和化学转化、富集和燃料组件制造、燃料组件使用、放射性废物处理等核燃料循环过程中,核工业从业人员会受到铀气溶胶职业危害,而铀废渣又会以各种离子形式存在于地下水、岩石和土壤中造成环境污染。因此,铀的分析方法研究和建立对于铀矿勘探、职业卫生及环境健康风险预警具有重要意义。

国内外报导铀的分析方法主要为两类:放射分析法和化学分析法。放射分析法主要包括: $\alpha$ 能谱法、 $\gamma$ 能谱法、中子活化法、裂变径迹法等。化学分析法主要包括:容量法/滴定法、分光光度法/比色法、电化学法、荧光光度法、激光荧光法/紫外脉冲荧光法、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES或ICP-OES)、热电离质谱法(TIMMS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。本文着重综述了铀的分析方法在环境土壤、含铀废液、含铀矿石及铀矿地气、铀矿选冶流程、核燃料生产、核事故医学应急等方面的应用。

## 1 铀的放射检测法

### 1.1 $\alpha$ 能谱法

放射性核素放射出 $\alpha$ 粒子而变成另一新核素的变化过程称 $\alpha$ 衰变, $\alpha$ 放射性测量的目的就是通过对 $\alpha$ 粒子能量和数量的探测从而得知被测样品中的核素种类和含量。根据不同的测量目的,可分为总 $\alpha$ 放射性测量和 $\alpha$ 能谱测量。总 $\alpha$ 放射性测量不能得知样品中具体含有哪些核素和这些核素的各自活度,这在许多情况下是远远不够的, $\alpha$ 能谱法就是一种利用 $\alpha$ 谱仪识别样品中 $\alpha$ 核素的种类并定量其活度的核物理学分析方法。由于 $\alpha$ 能谱测量所用的样品源必须是薄源,所以要求特殊的制源技术,特别是用半导体探测器测量的样品,除微孔滤膜采集的空气样品可直接测量外,大多需经放射化学浓集、分离和纯化处理。梁志荣等<sup>[1]</sup>建立了 $\alpha$ 能谱法测定土壤样品中 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 含量的方法。方法通过对土壤样品进行灰化、共沉淀浓集、萃取分离铁、阴离子交换树脂分离纯化铀,电沉积制源等主要处理过程,可将铀与其他放射性核素有效分离,并在 $\alpha$ 能谱仪上测量,得到 $\text{Bq}/\mu\text{g}$ 的测量结果再换算为质量分数表示。实验结果表明,该方法具有稳定和较高的回收率,可用于军控核查和环境本底调查中土壤样品中 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 含量的测定。Hassan J等<sup>[2]</sup>采用基于薄膜固相萃取技术在改良滤纸上预浓缩铀的方法,用 $\alpha$ 能谱仪对水样中 $^{234}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 的含量进行测

收稿日期:2020-04-24

作者简介:武宝利(1980—),女,副研究员,硕士,研究方向为光谱分析、质谱分析;E-mail:wubaoli@126.com

定。固相萃取技术包括作为底物的固体基质和作为萃取剂或改性剂的螯合剂。氧化三辛膦作为一种有机磷酸酯化合物,由于其特殊的化学和结构特征,是铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )的最佳萃取剂之一。因此,它可用于制备固相螯合剂。该方法测定铀的质量范围为 $2\sim 400\ \mu\text{g}$ ,检测限 LOD 为  $0.9\ \mu\text{g}$ 。

## 1.2 $\gamma$ 能谱法

$\gamma$ 能谱法是通过探测和测量样品中天然放射性核素或其子体所发射的特征  $\gamma$  射线,完成对相应放射性核素定性和定量分析的方法。传统的 NaI(Tl) 探测器探测效率高,但分辨率较低,现在主要用于便携式  $\gamma$  测量仪或能谱仪。高纯锗探测器虽然探测效率比 NaI(Tl) 探测器低一些,而且多需要在液氮冷却条件下保存和工作,但是由于它具有很高的能量分辨率,被广泛应用于实验室分析中。何乐龙等<sup>[3]</sup>采用高纯锗  $\gamma$  能谱法对一系列海洋沉积物中铀、钍、钾进行测量,并与电感耦合等离子体质谱和电感耦合等离子体发射光谱法测量结果比较。研究表明,不同分析方法得到的测量结果高度一致,通过计算得到的环境剂量率也无显著差别。放射性核素活度浓度和质量浓度的理论比值与实验比值之间差距很小,方法之间几乎没有系统误差。

$\gamma$ 能谱法制样简单,对于固体样品来说,只需要粉碎、烘干,然后装入和比较标准源相同的样品盒压实、密封即可。相对于其他化学分析方法的样品分解、分离等步骤来说,实验室中  $\gamma$  能谱法具有制样方法简单并且可同时测量多种核素的优点,一直以来已作为土壤等环境样品中放射性核素测量的主要工具。

## 1.3 中子活化法

中子活化分析(NAA)的原理是用反应堆、加速器或同位素中子源产生的中子作为轰击粒子的活化分析方法,是确定物质元素成分的定性和定量分析方法。陈敏等<sup>[4]</sup>采用仪器中子活化分析方法测定了从中国西南某核设施场区周边采集的 150 个土壤样品中的铀、钍、钾含量。样品在中国核动力研究院实验型反应堆活性区孔道辐照,照射后的样品在相同几何条件下用高纯锗  $\gamma$  射线能谱分析系统测量其  $\gamma$  放射性。测量后采用谱分析软件进行数据处理,包括:寻峰、元素鉴别、特征峰净面积计算、干扰因素修正等,用相对比较法与标准物质进行比较,求出待测元素含量。

中子活化分析的优点是测试样品量少,属于非破坏性分析;可对一个样品同时给出几十种元素的

含量,实现多元素分析;其灵敏度高、准确度高,常被用作仲裁分析方法。缺点是检测不到不能被中子活化的元素及含量,半衰期短的元素也无法测量;仪器价格昂贵,分析周期较长,操作技术比较复杂,在我国尚少配置。

## 1.4 裂变径迹法

裂变径迹法的原理是在无机玻璃或塑料绝缘材料上辐照样品,热中子诱导裂变形成的重核将会产生亚微观径迹,经过化学刻蚀后,测量这些径迹的特征,可以实现定性和定量分析。张峰<sup>[5]</sup>将水样定量地滴在裂变径迹探测器薄片上,在核反应堆中经热中子辐照,水中微量铀就会产生裂变,铀裂变碎片在固体径迹探测器上产生径迹,并用氢氧化钠蚀刻。通过光学显微镜观测径迹数,从而计算水中微量铀的含量。该方法用于定量测定铀含量精密度较差,约为  $6\%\sim 15\%$ <sup>[6]</sup>。近年来裂变径迹法很少用于铀含量测定,主要根据矿物中铀、钍放射性同位素自发裂变产生的径迹数和自发裂变的速率来进行地质年龄的测定。

# 2 铀的化学分析法

## 2.1 容量法/滴定法

穆佩娟等<sup>[7]</sup>对行业标准方法《铀矿石中铀的测定 三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法》(EJ 267.3—1984)进行了改进,在测定选冶流程样品中的铀含量时,首先  $550\ ^\circ\text{C}$  焙烧样品 90 min,继而采用盐酸-双氧水-氢氟酸混酸体系和盐酸-氯化亚锡-磷酸混酸体系两步法溶样,将磷酸预先加入到锥形瓶中,以降低样品溶液的黏度,缩短过滤时间。选用二苯胺作指示剂,二氯化锡作还原剂,改善了终点灵敏度,解决了钼干扰和滴定过量的问题。该方法测定范围为  $0.005\%\sim 2\%$ (质量分数),主要用于高含量铀的测定。

## 2.2 分光光度法/比色法

分光光度法/比色法是通过选择不同的显色剂,根据显色剂对铀的反应灵敏度不同,用分光光度计来测定的分析方法。在盐酸介质中,铀(VI)可与显色剂偶氮胂 III 迅速反应生成蓝色络合物,杜浪等<sup>[8]</sup>据此建立了分光光度法测定含铀废液中微量铀的方法。该方法测量铀的质量浓度为  $0\sim 4.0\ \text{mg/L}$ ,并采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行对照试验,结果吻合较好。

近年来通过改进分光光度法试剂和仪器,开发出了方便携带的野外铀分析仪器,极大地方便了野外地质工作。赵柏宇等<sup>[9]</sup>采用硝酸作为液体捕集

剂,主动抽气法收集地气,样品中加入固体试剂包(包含硫酸氢钾固体、偶氮胂Ⅲ固体、乙二胺四乙酸二钠盐粉末),偶氮胂Ⅲ为显色剂,硫酸氢钾为酸度缓冲试剂,乙二胺四乙酸二钠为金属离子掩蔽剂,使用手持式光度计实现了铀矿地气中铀含量的快速测定,简化了操作,可作为寻找铀矿的有效方法。杨亚新等<sup>[10]</sup>采用普通气泵对低品位铀矿石上方的空气进行采样,并以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。

### 2.3 电化学法

电位滴定法是根据滴定过程中电极电位的变化来确定终点的一种电化学分析法,与传统的氧化还原滴定不同之处是无需指示剂,而是通过指示电极与参比电极的电位变化来判断终点。王岚等<sup>[11]</sup>依据 Davies-Gray 电位滴定法,将原方法中加入硫酸亚铁后对搅拌速度和时间进行了条件实验优化,同时使用纯铂金电极替代了目前通用的商用复合电极,在此基础上建立了对 25~50 mg 铀含量样品的测定方法,且精密度优于传统电位滴定对克级铀含量的测定。黎金标等<sup>[12]</sup>通过全自动电位滴定仪和试样微波消解的条件实验,建立了微波消解全自动电位滴定快速测定岩矿石中铀的方法。该法检出限为  $2.0 \times 10^{-6}$ ,与国标方法《铀矿石中铀的测定 电位滴定法》(GB/T 13070—1991)相比,检出限更低,测定范围更宽。

极谱法和伏安法是通过测量电解过程中所得到的电流-电压(或电位-时间)曲线来确定电解液中被测组分的浓度从而实现分析测定的电化学方法。两者的区别在于极化电极不同:采用滴汞电极或其他表面周期更新的液体电极者称极谱法;采用表面静止液体电极或固体电极者称伏安法。丁海云等<sup>[13]</sup>研究了通过恒电位电解法将汞膜修饰于玻碳电极上,利用汞膜修饰玻碳电极对铀配合物进行吸附富集,并通过阴极溶出伏安法检测铀浓度。当  $U(VI)$  质量浓度在 0~50  $\mu\text{g/L}$  及 0.1~0.5  $\text{mg/L}$  范围内,该溶出电流信号与  $U(VI)$  质量浓度呈线性关系。但该方法在测量过程中用到金属汞,对环境和人员都有不利影响,现在极谱法的应用越来越少。

### 2.4 荧光光度法

荧光光度法是利用某些物质被紫外光或可见光照射后,产生能够反映该物质特性的荧光,对其进行定性和定量分析的一种光谱分析技术。由于有些物质本身不发射荧光,这就需要把不发射荧光的物质

转化成为能发射荧光的物质,例如用某些荧光染料,使其与不发射荧光的物质生成络合物而发射荧光,然后再进行测定,从而大大扩展了荧光分析法的应用范围。

铀酰离子自身具有荧光特性( $\lambda_{\text{ex}}$ : 260~350 nm; $\lambda_{\text{em}}$ : 450~600 nm),但是在实际应用中,溶液体系中多组分的存在会使铀酰离子发生荧光淬灭从而大大减弱其荧光强度,因此需要加入其他化学试剂(荧光增强剂或荧光探针)来增强荧光,以实现铀酰离子浓度的检测。

李弘杨等<sup>[14]</sup>利用能与铀酰离子特异反应的脱氧核酶(DNAzyme),结合荧光分光光度法,建立一套可快速灵敏检测铀酰离子的技术方法,检测线性范围为 4~20 nmol/L,并进行干扰金属离子的影响考察及实际水样加标回收实验,为实际水样中铀酰离子的快速、灵敏、特异检测提供了技术支撑。周斌等<sup>[15]</sup>利用铀与 DNA 酶特异性识别,建立了一种免标记的共振散射光技术检测  $\text{UO}_2^{2+}$  的新方法,检测仪器使用荧光分光光度计,检出限为  $6.23 \times 10^{-10}$  mol/L,方法干扰少,样品不需要经过复杂的预处理,操作简单快速。

鉴于 DNA 酶对铀酰离子的选择性和识别绑定能力极高,以及与荧光法等检测技术具有很好的兼容性,将 DNA 酶与各种信号转换策略结合可发展成各式各样的  $\text{UO}_2^{2+}$  传感器。在未来传感技术简单化、便携化和高灵敏的趋势下,基于 DNA 酶的传感技术展现出很强的潜能,成为目前各大高校和科研院所基础理论研究的新热点<sup>[16-17]</sup>。

### 2.5 激光荧光法/紫外脉冲荧光法

激光荧光法与普通的分子荧光法原理相似,不同之处是激光荧光法的光源采用激光器。由于激光有亮度高、方向性好、单色性好、相干性好等特点,许多仪器厂家用脉冲激光作为光源,开发出了特定的激光荧光仪器,使得仪器的信噪比大大增强,显示出较高的灵敏度和较好的选择性。近年来一些仪器厂家又将激光光源改为紫外脉冲光源,研制开发了微量铀分析仪,使得仪器的使用寿命和稳定性显著增强,这一类检测方法都统称激光荧光法。

铀在液体中以铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )存在,加入一种特制的 J-22 铀荧光增强剂,使铀酰离子络合成荧光效率很高的单一络合物,该络合物受到紫外脉冲激发产生 500 nm、522 nm 和 546 nm 波长的荧光。孙秉怡等<sup>[18]</sup>将微波消解技术与激光荧光法相结合,建立了一种快速、准确分析测量土壤样品中微量铀的

方法,并探讨了样品酸度、温度对分析的影响,该法的检出限为  $0.009 \mu\text{g/g}$ ,满足对环境样品监测分析的要求。郑新艳等<sup>[19]</sup>在采用紫外脉冲荧光法分析面包酵母吸附放射性核素铀后溶液剩余铀浓度之前,研究了荧光增强剂、pH 值以及温度对微量铀浓度工作曲线的影响,并做出了 WGJ-III 型微量铀分析仪测量微量铀浓度的工作曲线,该方法铀质量浓度范围为  $0.1\sim 20 \mu\text{g/L}$ 。相比于其他方法,激光荧光法由于其灵敏度高、抗干扰能力强等优点,使得该方法逐渐应用于水、生物、土壤、岩石矿物等方面,并成为人们热衷的微量铀分析方法。

## 2.6 X 射线荧光光谱法(XRF)

X 射线荧光光谱法具有不破坏样品、制样简单、分析速度快等优点,已逐渐成为一种重要的分析手段。经辉<sup>[20]</sup>采用高压粉末制样法,将含铀矿石样品破碎、研磨、压片后,用 X 射线荧光光谱仪测定,并选择国家一级铀矿石标准物质与部分含铀标准物质共 14 个一起作为标样建立校准曲线,计算校准曲线常数、谱线重叠校正系数及共存元素的影响系数,该方法铀的测定范围为  $6\sim 1\ 940 \mu\text{g/g}$ ,检出限为  $2 \mu\text{g/g}$ 。

在 X 射线荧光光谱法的方法原理基础上,已经开发出便携式 X 射线荧光光谱仪,普遍应用在常见金属矿的勘查开采过程中。程锋等<sup>[21]</sup>将该仪器应用于铀矿样品的测量中,进行<sup>241</sup>Am 源和<sup>109</sup>Cd 源在对铀的激发效率、基体干扰方面的对比分析研究,选出了<sup>241</sup>Am 源作为分析铀元素的同位素激发源,并测定该仪器对铀元素的探测下限为  $0.01\%$ (质量分数),为今后的铀矿勘查、开采提供了一种新型、轻便、现场快捷的分析技术和手段。

## 2.7 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES 或 ICP-OES)

发射光谱常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花以及电感耦合等离子体光源。前三者均为固体样,基体影响大,而 ICP 光源是 20 世纪 60 年代研制出的新型光源,ICP 光源看似火焰却并非火焰,温度远高于火焰,在此高温下,待测物原子被迅速电离激发,处于激发态的原子不稳定会从较高能级跃迁到基态,发射出具有一定特征谱线的光,通过检测器探测这种特征谱线并检测其强度,可以定量计算待测物浓度。电感耦合等离子体发射光谱仪简称 ICP-AES 或 ICP-OES。ICP-AES 是早期的叫法,早期认为是原子发射光谱,现在认为更多以离子形态存在,许多仪器公司正逐渐将仪器名称改为 ICP-

OES。

王成玲<sup>[22]</sup>采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸四酸混溶,王水浸取,在酸性介质中直接用电感耦合等离子体发射光谱仪测定地质样品中的铀含量,克服了其他酸溶法分解不完全导致结果偏低和碱熔法引入太多盐分堵塞 ICP-AES 矩管和雾化器的两大弊端。方法检出限为  $0.72 \mu\text{g/g}$ ,明显低于传统方法中的方法检出限,是地矿分析实验室在进行批量检测时一种很可行、高效的方法。刘欣等<sup>[23]</sup>测定岩矿样品中的铀含量时,对 ICP-OES 测量过程中的谱线干扰进行探讨,通过对不同波长条件下测定铀的干扰元素进行分析,选择合适的测量谱线,规避干扰对实验结果造成的影响,提高方法的准确度,扩大方法的适用范围。

## 2.8 热电离质谱法(TIMMS)

热电离质谱法,又称热表面电离质谱法,是通过加热使原子电离后引入质谱仪分析,能分析从锂到铀的大部分元素,是铀同位素丰度测量最准确和常用的方法之一,广泛应用于铀矿勘探、地质研究和核燃料生产等领域<sup>[24]</sup>。

郝樊华等<sup>[25]</sup>选用磷酸为离子流发射剂,热表面电离质谱法分析纳克量级贫化铀样品的铀同位素比值,方法最大相对标准偏差  $\text{RSD}<2.9\%$ 。并以<sup>233</sup>U 为稀释剂,采用同位素稀释法对铀的含量进行测定,扩展不确定度为  $2.4\%$ ( $K=2$ )。该方法可满足样品中纳克量值铀含量和铀同位素组成的准确测定。

热电离质谱法测量过程需要将固体样品采用化学处理制成溶液,再将待测溶液涂在质谱计离子源的铱带上进行质谱测量,目前该方法主要应用于铀同位素比值的测定,以及在此基础上提出的铀系法定年技术<sup>[26]</sup>,广泛应用于地质、考古等研究领域。

## 2.9 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法是将电感耦合等离子体(ICP)的高温电离特性与四级杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成的一种新型元素/同位素分析技术,与目前各种无机多元素分析技术相比,ICP-MS 是目前公认的最强有力的痕量、超痕量无机元素分析技术,已被广泛地应用于环境、半导体、医学、刑侦、生物、冶金、石油、核材料等分析领域,特别是对于一些有挑战性的痕量、超痕量元素如地质及环境样品中铀的测定,ICP-MS 有其他传统分析方法难以满足的优点。

郭国龙等<sup>[27]</sup>采用硝酸-氢氟酸-高氯酸体系微波消解样品,选择<sup>187</sup>Re 为内标元素,<sup>238</sup>U 为铀测定同

位素,建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法准确快速测定粉煤灰中铀的分析方法。并按照实验方法,选取来自不同地方燃煤电厂的粉煤灰进行铀的测定,并与激光荧光法进行对比,两种方法测定结果基本一致。鲁业明等<sup>[28]</sup>通过微波消解法处理尿样,除去尿样中有机杂质,调节仪器参数消除质谱干扰,建立了尿样中铀的高分辨电感耦合等离子体质谱测量方法,质量浓度范围为 $0.000\ 5\sim 0.08\ \mu\text{g/L}$ ,并采用该方法对16个成年人实际尿液样品进行测量,为核事故医学应急、内照射剂量评估提供了可靠数据。

### 3 总结与展望

综合分析铀的各种放射和化学分析方法<sup>[29]</sup>,从样品预处理方法看,需要将各种样品形态处理成水溶液进行分析的方法有容量法/滴定法、分光光度法/比色法、电化学法、荧光光度法、激光荧光法/紫外脉冲荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法、热电离质谱法、电感耦合等离子体质谱法;不需要化学处理,只需对样品粉碎、烘干、压片等处理的方法有X射线荧光光谱法、 $\gamma$ 能谱法、 $\alpha$ 能谱法,但 $\alpha$ 能谱法若实现对铀的单一核素的分析也需要对样品进行化学分离纯化处理;而中子活化法和裂变径迹法需要将样品预先在核反应堆或加速器中进行辐照后才能进行测量,必需有特殊设施如反应堆和加速器等部门才能采用,其推广应用受到限制。

从测试样品中铀的含量范围看,裂变径迹法、容量法/滴定法适用于常量组分(质量分数大于1%)分析; $\alpha$ 能谱法、分光光度法/比色法、电化学法、X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法适用于微量及痕量组分(质量分数 $10^{-6}$ )分析;而荧光光度法、激光荧光法/紫外脉冲荧光法、热电离质谱法、电感耦合等离子体质谱法可达到超痕量组分(质量分数 $10^{-9}$ )分析。

从分析应用角度看,电感耦合等离子体质谱法和激光荧光法是目前应用最广泛的铀分析方法。电感耦合等离子体质谱法以其检出限低、干扰少、分析速度快、多元素同时分析及可提供精确的同位素信息等优点,成为目前公认的最强有力的痕量、超痕量无机元素分析技术。但是单纯就铀分析而言,电感耦合等离子体质谱仪器成本相对较高,所以激光荧光法有其不可替代的优势。由于特制的铀荧光增强剂能够与铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )络合形成荧光效率很高的单一络合物,激光荧光法的灵敏度高、抗干扰能力强,能够达到与电感耦合等离子体质谱法相近的检

出限<sup>[30]</sup>。我国生态环境部于2017年发布了标准《环境样品中微量铀的分析方法》(HJ 840—2017),其中激光荧光法广泛适用于环境水样(包括地表水、地下水、污染源排放废水)、空气、生物、土壤样品中微量铀的分析。

从技术发展前景看,非破坏、实时、在线、快速分析是未来仪器分析的发展方向:

(1)基于铀(VI)可与显色剂偶氮胂Ⅲ迅速反应生成蓝色络合物,经过改进分光光度法试剂和仪器,开发了方便携带的手持式分光光度仪器,可对含铀气体用气泵采集溶液吸收后,进行快速检测。

(2)在X射线荧光光谱法的方法原理基础上,开发了便携式X射线荧光光谱仪,可直接测量铀矿石粉末样品(颗粒度200目( $74\ \mu\text{m}$ )左右),为今后的铀矿勘查、开采提供了一种新型、轻便、现场快捷的分析技术和手段。

(3)将颗粒物直接进样技术与电感耦合等离子体质谱检测手段相结合,开发出单颗粒电感耦合等离子体质谱分析技术(sp-ICP-MS),不经过复杂化学处理直接将气载颗粒物(气溶胶)、液载颗粒物(胶体、悬浮液)引入电感耦合等离子体质谱进行分析,具有分析速度快、化学处理工作量小、可获取单颗粒特征信息等优点<sup>[31]</sup>。sp-ICP-MS现有的技术关键主要有标定方法和进样方法两方面,随着仪器技术的不断改进,sp-ICP-MS将在生态环境、医疗健康、工业生产等领域展示强大的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] 梁志荣,陈琦,刘学军.  $\alpha$ 能谱法测定土壤样品中的<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(1): 57-59.  
LIANG Zhirong, CHEN Qi, LIU Xuejun. Determination of <sup>235</sup>U and <sup>238</sup>U in soil by alpha spectrometry[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(1): 57-59.
- [2] Hassan J, Mozaffari S, Abbas A. Determination of uranium in aqueous samples by thin-film solid phase extraction and alpha spectrometry[J]. Anal. Chem. Ind. J., 2016, 16(14): 106.
- [3] 何乐龙,辛文彩,张剑,等. 海洋沉积物光释光测年中铀、钍、钾的 $\gamma$ 能谱法分析[J]. 海洋地质前沿, 2018, 34(12): 68-76.  
HE Lelong, XIN Wencai, ZHANG Jian, et al.  $\gamma$ -Spectrometric determination of U, Th and K for OSL dating of marine sediments[J]. Marine Geology Frontiers, 2018, 34(12): 68-76.

- [4] 陈敏, 张成江, 倪师军. 仪器中子活化法研究核设施周围土壤中的铀、钍、钾[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(5): 315-320.  
CHEN Min, ZHANG Chengjiang, NI Shijun. Study on uranium, thorium and potassium in soil around a nuclear installation by using INAA[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(5): 315-320.
- [5] 张峰. 用裂变径迹法研究云贵高原洱海和南明河中铀含量[J]. 水科学进展, 1996, 7(2): 163-166.  
ZHANG Feng. A study of the uranium contents in Er-Sea and Nanming River on Yunnan-Guizhou Plateau using fission track method[J]. Advance in Water Science, 1996, 7(2): 163-166.
- [6] 刘立坤, 郭冬发, 黄秋红. 岩石矿物中铀钍的分析方法进展-非破坏分析法[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 10-14.  
LIU Likun, GUO Dongfa, HUANG Qihong. Review on the analytical methods for determination of uranium and thorium in rocks and minerals-non-destructive analysis [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(4): 10-14.
- [7] 穆佩娟, 程文康. 滴定法测定矿物中铀[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 59-63.  
MU Peijuan, CHENG Wenkang. Determination of uranium in minerals by titration[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(5): 59-63.
- [8] 杜浪, 李玉香, 马雪, 等. 偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 68-71.  
DU Lang, LI Yuxiang, MA Xue, et al. Determination of micro uranium by arsenazo III spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1): 68-71.
- [9] 赵柏宇, 杨亚新, 罗齐彬, 等. 现场光度法测定地气中痕量铀[J]. 西部探矿工程(West-China Exploration Engineering), 2018(2): 121-123.
- [10] 杨亚新, 肖赛金, 刘庆成, 等. 空气中痕量铀的现场光度法测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1939-1942.  
YANG Yaxin, XIAO Saijin, LIU Qingcheng, et al. Detection of trace uranium in air with field spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1939-1942.
- [11] 王岚, 黎春, 张继龙, 等. 基于 Davies-Gray 电位滴定法精密测定 25~50 mg 铀含量[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(6): 573-577.  
WANG Lan, LI Chun, ZHANG Jilong, et al. Precision measuring 25-50 mg uranium concentration by davies-gray potentiometric titration method[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2019, 41(6): 573-577.
- [12] 黎金标, 谢振键, 马立奎. 微波消解全自动电位滴定法快速测定岩石中的铀[J]. 铀矿地质, 2018, 34(6): 366-370.  
LI Jinbiao, XIE Zhenjian, MA Likui. Rapid determination of uranium in rock by automatic potentiometric titration with microwave digestion[J]. Uranium Geology, 2018, 34(6): 366-370.
- [13] 丁海云, 陈强, 周丽华. 用汞膜修饰玻碳电极检测低浓度铀(VI)[J]. 湿法冶金, 2016, 35(2): 162-166.  
DING Haiyun, CHEN Qiang, ZHOU Lihua. Determination of trace uranium(VI) at the mercury film modified glassy carbon electrode[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(2): 162-166.
- [14] 李弘杨, 韩世同, 唐云飞. 基于脱氧核酶的水中铀酰离子荧光检测方法研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10): 3635-3641.  
LI Hongyang, HAN Shitong, TANG Yunfei. DNAzyme-based fluorescent detection of uranyl ion in water samples[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(10): 3635-3641.
- [15] 周斌, 胡淦彬, 杨慧仙, 等. 基于 DNAzyme 与铀特异性反应的共振光散射法检测铀[J]. 分析试验室, 2016, 35(1): 12-16.  
ZHOU Bin, HU Ganbin, YANG Huixian, et al. Determination of uranyl based on uranyl specific DNAzyme by a resonance light scattering technique[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(1): 12-16.
- [16] 姜交来, 王芸, 肖吉群. 基于 DNA 酶的铀酰离子传感方法[J]. 核化学与放射化学, 2018, 40(2): 89-99.  
JIANG Jiaolai, WANG Yun, XIAO Jiqun, et al. Uranyl ion sensing methods based on DNAzyme[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018, 40(2): 89-99.
- [17] 胡家宁, 林娜, 高博, 等. 有机荧光探针在铀酰离子检测方面的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2018, 40(6): 337-348.  
HU Jianing, LIN Na, GAO Bo, et al. Progress of organic fluorescent probes in uranyl ion detection[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018, 40(6): 337-348.
- [18] 孙秉怡, 全葳, 卢瑛. 微波消解-激光荧光法测定土壤样品中微量铀[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(4): 268-272.  
SUN Bingyi, QUAN Wei, LU Ying. Determination of trace uranium in soil samples by microwave digestion-laser fluorescence method[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39(4): 268-272.
- [19] 郑新艳, 周小娇, 鲁霞. 紫外脉冲荧光法测定微量铀的研究[J]. 原子核物理评论, 2016, 33(1): 57-60.  
ZHENG Xinyan, ZHOU Xiaojiao, LU Xia, et al. Deter-

- mination of trace uranium by the method of pulse ultra-violet fluorescence[J]. Nuclear Physics Review, 2016, 33(1): 57-60.
- [20] 经辉. X射线荧光光谱法同时测定矿石中铀和钍[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 34-40.  
JING Hui. Simultaneous determination of uranium and thorium in ores by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 34-40.
- [21] 程锋, 葛良全, 赖万昌, 等. 新一代便携式 X 射线荧光仪及其在铀分析中的初步应用[J]. 铀矿地质, 2008, 24(6): 375-379.  
CHENG Feng, GE Liangquan, LAI Wanchang, et al. The preliminary application of a new portable uranium X-ray fluorescence analyzer [J]. Uranium Geology, 2008, 24(6): 375-379.
- [22] 王成玲. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的铀含量[J]. 化工时刊, 2018, 32(6): 20-22.  
WANG Chengling. Determination of uranium content in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chemical Industry Times, 2018, 32(6): 20-22.
- [23] 刘欣, 臧旭芳, 时燕华. ICP-OES 测量岩矿中铀的干扰分析[J]. 四川有色金属, 2019(3): 41-43.  
LIU Xin, ZANG Xufang, SHI Yanhua. Analysis on uranium element measurement interference by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2019(3): 41-43.
- [24] 李金英, 郭冬发, 吉燕琴, 等. 电感耦合等离子体质谱、热电离质谱和二次离子质谱技术在核工业中的新进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(5): 257-263.  
LI Jinying, GUO Dongfa, JI Yanqin, et al. Recent progress of nuclear technological application for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(5): 257-263.
- [25] 郝樊华, 刘雪梅, 胡思得, 等. 热表面电离质谱法测定贫化铀样品痕量铀同位素比值及含量[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 373-376.  
HAO Fanhua, LIU Xuemei, HU Side, et al. Determination of isotope ratios and concentration of trace uranium in depleted uranium samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 373-376.
- [26] 何学贤, 刘敦一, 杨淳, 等. 热电离质谱 (TIMS) 铀系定年技术的误差来源分析[J]. 地质论评, 2002, 48(增刊): 161-164.  
HE Xuexian, LIU Dunyi, YANG Chun, et al. Analysis of the error sources in the thermal ionization mass spectrometry uranium series dating technique[J]. Geological Review, 2002, 48(sup.): 161-164.
- [27] 郭国龙, 王春叶, 丁红芳, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定粉煤灰中铀[J]. 冶金分析, 2019, 39(6): 20-23.  
GUO Guolong, WANG Chunye, DING Hongfang, et al. Determination of uranium in coal fly ash by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(6): 20-23.
- [28] 鲁业明, 孙鹏, 梁帮宏. 人体尿液中痕量铀的高分辨电感耦合等离子体质谱测定方法研究[J]. 中国辐射卫生, 2017, 26(2): 224-226.  
LU Yeming, SUN Peng, LIANG Banghong. Determination of trace uranium in human urine by high resolution-inductive coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2017, 26(2): 224-226.
- [29] 刘立坤, 郭冬发, 黄秋红. 岩石矿物中铀钍的分析方法进展-湿法化学法[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(2): 6-9.  
LIU Likun, GUO Dongfa, HUANG Qiu hong. Progress in analytical methods for determination of uranium and thorium in rocks and minerals-wet chemical analysis [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(2): 6-9.
- [30] 黄微, 高鹏, 宫增艳. 电感耦合等离子体质谱法与液体激光荧光法分析水中铀的比较[J]. 中国辐射卫生, 2019, 28(5): 569-571.  
HUANG Wei, GAO Peng, GONG Zengyan. Comparison of methods for analysis of uranium in water by inductively coupled plasma mass spectrometry and liquid laser fluorescence[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2019, 28(5): 569-571.
- [31] 粟永阳, 李志明, 徐江, 等. 气载、液载颗粒物直接进样 ICP-MS 技术及其在核工业中的应用[J]. 质谱学报, 2019, 40(5): 447-459.  
SU Yongyang, LI Zhiming, XU Jiang, et al. Direct introduction of airborne and suspension particles in to ICP-MS for on-line elemental or isotopic analysis and its application in nuclear field[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(5): 447-459.

## Research progress in analytical methods of uranium

WU Baoli,ZHAN Jingming,YANG Kai,SU Lixia  
(China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The principles, characteristics and application range of various radiometric and chemical analysis methods for uranium are reviewed. The methods of radiometric analysis mainly include  $\alpha$  spectrum,  $\gamma$ -ray spectrometry, neutron activation method and fission track method. The chemical analysis methods mainly include volumetry/titration, spectrophotometry/colorimetry, electrochemical method, fluorescence photometry, laser-induced fluorescence method/ultraviolet pulse fluorescence method, X-ray fluorescence spectrometry(XRF), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES), thermal ionization mass spectrometry(TIMMS), inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), etc. The advantages and disadvantages of different methods are compared according to the actual measurement needs. Moreover, the development prospect of analysis methods for uranium is forecasted.

**Key words:** uranium; analytical method; research progress

### “测试分析”微信公众平台欢迎您的关注

《冶金分析》《物理测试》杂志官方微信“测试分析”公众共享平台欢迎广大分析测试领域相关人员的加入,您可以通过扫描二维码进行关注。

公众平台名称:测试分析

公众平台微信号:ceshifenxi

公众平台二维码:

