

沥青铀矿的年龄测定方法改进

崔建勇 郭冬发 侯艳先 张彦辉 谭 靖 刘宇昂 武朝晖

核工业北京地质研究院, 北京, 100029

摘 要 本文对核行业标准方法‘沥青铀矿、晶质铀矿的年龄测定方法’进行了改进。主要采用同位素稀释高分辨等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定铀矿物中的铀含量,提高了测量的准确度,提高了分析速度。此外,改进了铀铅分离流程,降低了全流程本底,大大减小了样品用量,提高了TIMS法测定铅同位素组成的准确度。

关键词 铀矿 年龄 改进 HR-ICP-MS TIMS

The Improvement of Age Determination Technique for Pitchblende

CUI Jianyong GUO Dongfa HOU Yanxian ZHANG Yanhui

TAI Jing LIU Yuang WU Zhaohui

Beijing Research FInstitute of Uranium Geology, Beijing, 100029

Abstract In this study, ID-HR-ICP-MS was used to detect the content of uranium in pitchblende, and a new separation method was employed to separate uranium from lead. With the measures adopted, the speed of determination was improved, and the amount of sample and the blank of procedure were greatly reduced.

Key words pitchblende age improvement HR-ICP-MS TIMS

十多年来,核工业北京地质研究院使用《沥青铀矿、晶质铀矿的年龄测定方法》方法测试了大量样品^①,为社会提供了大量同位素地质年龄测定数据。随着科技的进步,特别是以ICP-MS为测量手段的标准方法陆续颁布实施,如美国材料测试协会在最近几年颁布了使用ICP-MS测定铀同位素组成和含量的方法^②,使得样品用量大大减小,并有可能对单颗粒铀矿物年龄进行测量。因此,对过去的标准方法进行改进,提高分析方法的灵敏度和准确度尤为必要。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料和试剂

采用高分辨双聚焦等离子体质谱仪,ELEMENT型(郭冬发等,1999)。热表面电离质谱仪,MAT261/GV ISOPROBE-T。增/减压快速分离装置(郭冬发等,2000;谭靖等,2003)。阴离子交换树脂(200~400目,强碱型)。盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为亚沸蒸馏纯化试剂。所用水均为18.2

MΩ去离子水,容器为石英和聚四氟乙烯器皿。

1.2 样品制备

1.2.1 试样的消解和分样 用电子天平称0.15~0.20 mg试样(精确至0.001 mg),放入聚四氟乙烯闷罐中,加0.5 mL浓硝酸,3滴氢氟酸,加热分解试样。待试样溶液蒸干后,加两滴高氯酸赶氟,用6 mol/L盐酸将其转化成氯化物。用1 mL 2 mol/L盐酸溶解试样,冷至室温。将试样溶液分成两份,其中一份约2/3,为试液A,另一份约1/3,准确称重(精确至0.0001 g)。向少的溶液加入约0.2 g²⁰⁸Pb和²³⁵U稀释剂溶液,准确称重(精确至0.0001 g),微热使同位素均一化,冷至室温,得试液B。

1.2.2 试液A中铅的分离 铅分离交换柱的处理 将阴离子交换树脂装入石英交换柱中,树脂高25 mm。用6 mol/L盐酸、高纯水依次淋洗交换柱,用2 mol/L盐酸平衡交换柱。

铅的分离 将试液A加入交换柱内,用2.0 mL 2 mol/L盐酸淋洗交换柱。用1.5 mL 6 mol/L盐酸解析铅,用试样杯接收解析液,蒸干,盖好盖,备热电

第一作者:崔建勇,男,1968年生,高级工程师,主要从事同位素地质年龄的测定和研究 E-mail:albruiq@263.net。

① 沥青铀矿、晶质铀矿的年龄测定方法. 中华人民共和国核行业标准方法, EJ/T693~92。

② Standard Test Method for Isotopic Abundance Analysis of Uranium Hexafluoride by Multi-Collector, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. ASTM 1552-00。

离质谱分析铅同位素比值。

1.2.3 试液 B 中铀、铅的分离 ① 铀、铅分离交换柱的处理 将阴离子交换树脂装入交换柱中,树脂高 25 mm。用 6 mol/L 盐酸、去离子水依次洗交换柱,用 2 mol/L 盐酸平衡交换柱;② 铀铅的分离 将试液 B 蒸干,用 1 mL 2 mol/L 盐酸,微热溶解试样,冷至室温,加入交换柱内,用 1.5 mL 2 mol/L 盐酸淋洗交换柱,用 1.5 mL 6 mol/L 盐酸解析铅于试样杯中,蒸干,盖好盖,备热电离质谱分析铅同位素比值用,用 1.0 mL 高纯水解析铀于试样杯中,备 ICP-MS 分析铀同位素比值。

1.3 铀、铅同位素比值测定

按照仪器的最佳工作条件,用 HR-ICP-MS 测定²³⁵U/²³⁸U 比值,用 TIMS 测定 Pb 同位素比值。根据比值测量结果,可以计算铀和铅的含量。

2 结果与讨论

2.1 全流程本底水平

全流程本底控制,一直是同位素分析面临的首要问题。核工业北京地质研究院洁净实验室达到的铀全流程本底为 2.25×10^{-11} g,铅全流程本底为 3.36×10^{-10} g。

2.2 铀铅分离条件

阴离子交换树脂分离铀铅具有分离效果好、本底低、速度快的特点,一直是本实验室使用的方法。最近,一种新的分离方式,即非常压微型柱分析装置^①(谭靖等,2003),可以大量减少试剂用量,提高分离速度。此次采用改进的铀铅分离法,铀铅的解吸体积控制在 1.5 mL 以内,而回收率达 98% 以上。

2.3 铀含量测定

使用 ID-HR-ICP-MS 法标准参考物质 GBW04420 中铀含量的结果列于表 1。结果表明,

表 1 ID-HR-ICP-MS 法测定标准物质 GBW04220 中铀的测定结果

Table 1 The result of uranium in the refereace material (GBW04220) by ID-HR-ICP-MS	
测定次数	U/%
1	69.66
2	69.76
3	69.19
4	69.76
5	70.18
6	70.29
平均值	69.81
标准偏差	0.40

测量结果的标准偏差小于 0.6%,可以满足 U-Pb 法同位素地质年龄计算要求。

2.4 铅同位素比值测定

HR-ICP-MS 测定铅同位素组成的准确度不如 TIMS 技术。此次采用核工业北京地质研究院引进的 TIMS 仪器测定原样和混合样中铅同位素组成,其中混合物中铅同位素比值结果用于稀释法铅含量计算(表 2)。

表 2 TIMS 测定铅标准参考物质 GBW04220 结果
Table 2 The results of lead in the reference material (GBW04220) by TIMS

测定次数	Pb/ 10^{-6}	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb/ ²⁶⁰ Pb
1	6810	0.00404	0.05052	0.000104
2	6939	0.00364	0.05042	0.000093
3	6819	0.00414	0.05070	0.000106
4	6890	0.00389	0.05059	0.000100
5	6828	0.00351	0.05054	0.000090
6	6837	0.00341	0.05038	0.000087
平均值	6854	0.00377	0.05053	0.000097
标准偏差	50	0.00030	0.00012	0.000008

2.5 年龄计算结果

应用改进的方法,测定沥青铀矿标样 GBW044-20(表 3)。结果表明,本方法与参考值吻合。

表 3 分析结果的重复性计算结果
Table 3 The reproducibility of determination results

参数	平均结果	重复性(r)
U/%	69.45	1.52
Pb/ 10^{-6}	6861	109
(²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U)放射成因	0.04908	0.00014
t ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U/Ma	69.90	1.92
t ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U/Ma	71.79	1.87

3 结论

(1) 由于改进了分析流程,降低了全流程本底,大大减小了样品用量,提高了分析速度。

(2) 本方法可 ID-HR-ICP-MS 准确测定沥青铀矿中的铀含量,标准偏差为 0.4%。

(3) 对年龄为 70 Ma 的铀矿样品,结果的不确定度小于 2 Ma。

参考文献

郭冬发,武朝晖等. 1999. 电感耦合等离子体质谱法测定二氧化铀和八氧化铀三铀粉末中的杂质元素. 铀矿地质, 15(3):177~180.
郭冬发,武朝晖等. 2002. 脉冲增压毛细管分离 ID-ICP-MS 测定地质样品中微量锂的方法研究. 质谱学报, 23(4):193~199.
谭靖,姚海云,侯艳先等. 2003. ID-ICP-MS 测定高纯石英中的微量铀的方法研究. 地球学报, 24(6):627~630.

① 郭冬发,武朝晖,崔建勇. 2004. 同位素稀释高分辨等离子体质谱技术测定痕量锂硼铀铅等元素提高测量准确度的方法. 核工业北京地质研究院年报.