

· 辐射防护监测 ·

环境样品中铀同位素的 ICP-MS 测量方法研究

李思璇¹, 黄雯娜², 王钟堂³, 郭秋菊¹

(1. 北京大学物理学院国家核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871;

2. 浙江省辐射环境监测站, 杭州 310012; 3. 核物理与化学研究所中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 本文介绍了一种针对环境中水体、土壤及沉积物样品中铀同位素的 ICP-MS 测量方法。该方法通过萃取色谱法的应用对环境样品中的铀进行了分离纯化, 实现了对环境中含量较少的 ^{234}U 、 ^{235}U 的同时、快速测量; 所得 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 方法探测限对土壤及沉积物而言分别为 0.7 mBq/g、0.002 mBq/g、0.04 mBq/g, 在水体样品测量中相应分别为 0.000 1 Bq/L、 6×10^{-7} Bq/L、 1×10^{-5} Bq/L。进一步利用该方法对 IAEA-443、IAEA-447、NIST-4357 三种参考物质进行了测量, 测量结果与参考值一致, 平均回收率分别达到 84.2%、93.4%、90.6%, 验证了方法的有效性和准确性。

关键词: 铀; 同位素; 环境样品; ICP-MS

中图分类号: TL75⁺1

文献标识码: A

铀是自然界中广泛存在的天然放射性元素, 因其所具有的化学毒性和放射性而受到关注。在铀的测量方面, 常用的有激光荧光法(国标推荐方法)、 α 能谱法和质谱法等, 其中激光荧光法用于总铀的测量, 无法测量给出铀各同位素的含量, 测量结果的精度相对较差^[1]; α 能谱法作为测量铀同位素的传统手段, 虽然仪器价格低廉, 便于推广, 但需要繁杂的制样过程和较长的测量时间^[2]; 近年来, 伴随着质谱技术的发展和普及, 采用质谱法测量放射性铀已经成为了新的趋势, 其中电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)技术, 因其灵敏度高、测量时间短、探测限低等优点, 目前被越来越多地用于环境样品中放射性核素的常规分析。

目前国内在环境样品中铀的测量方面一般多侧重于总铀浓度的分析, 而对丰度很小的 ^{234}U 、 ^{235}U 的报道则相对较少^[3-4]。

本文通过研究铀在萃取树脂上的吸附行为, 确定了针对环境样品(水体样品、土壤及沉积物样品)中 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 三种核素的快速分析流程, 建立了基于 ICP-MS 技术的测量方法。在此基础上,

上, 对 IAEA-443(海水)、IAEA-447(土壤)、NIST-4357(沉积物)三种参考物质中铀各核素的含量进行了测量, 所得结果和参考值一致, 验证了该方法的有效性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本研究所使用的测量仪器是 Thermo Finnigan 公司生产的 Element 2 双聚焦扇形磁场电感耦合等离子体质谱仪(SF-ICP-MS), 实验中采用的参数列于表 1。

表 1 SF-ICP-MS 测量具体参数设置

Tab. 1 Instrument parameters of SF-ICP-MS

SF-ICP-MS	参数
射频线圈功率	1 370 W
雾化器	同心雾化器
冷却气体流速	16 L/min
辅助气体流速	0.92 L/min
载流气体流速	0.97 ~ 1.00 L/min
分辨率	低分辨率 ($m/\Delta m = 300$)
数据采集	跳峰方式
单个样品总分析时间	130 s

收稿日期: 2017-12-03

作者简介: 李思璇(1994—), 女, 2017年毕业于北京大学物理学院, 现为北京大学物理学院辐射防护与环境保护专业在读博士生。

E-mail: sxli@pku.edu.cn

通讯作者: 郭秋菊。E-mail: qjguo@pku.edu.cn

相比于国内报道中常见的四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-QMS)而言,SF-ICP-MS的分辨率高,在低分辨模式下其灵敏度要优于后者,而且峰形的重现性较好^[5]。

对于环境样品低活度核素测量来说,为减少杂质污染,实验中所使用的盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等试剂均为优级纯级别,去离子水(18 MΩ·cm⁻¹)由 Millipore Milli-Q 纯水器产生。萃取分离使用 Triskem 公司生产的型号为 UT-R10-S 的 2 mL UTEVA 树脂柱(50~100 μm 孔径),使用前均经过充分淋洗处理。

1.2 实验方法

1.2.1 水体样品前处理

取 1 mL 水体样品,向其中加入总量为 20 pg 的²³³U 作为示踪同位素,再向其中加入浓 HNO₃ 酸化调节 pH 值为 1~2,最后加入去离子水调节溶液体积至 10 mL,准备进入树脂柱中分离。

1.2.2 土壤及沉积物样品

取 0.1 g 土壤样品于特氟龙烧杯中,加入总量为 1 ng 的²³³U 作为示踪同位素,再向杯中加入 5 mL 的浓 HNO₃、2 mL 的 HF 和 2 mL 的 HClO₄;将特氟龙杯盖上盖子后,置于电热板上在 150 °C 下加热 1 h;此后移去盖子,将杯中溶液在 210 °C 下加热蒸干,加热过程中需要适时振摇特氟龙烧杯以使杯中溶液均匀混合;待溶液蒸干,向杯中加入 5 mL 的浓 HNO₃ 溶解残留物,如有未溶固体,则再向其中加入 2 mL HF 和 2 mL HClO₄,重复在 210 °C 下的蒸干过程,直至这一步骤中浓 HNO₃ 溶解下再无不溶物出现,一般此步骤需重复 2~3 次;待杯中溶液冷却至常温后,将其转移到 50 mL 离心管中,并加入去离子水调节溶液体积至 20 mL,再向其中加入约 0.2 g 的硼酸,除去样品中可能残留的 HF。

1.3 萃取色谱法分离

在溶液上柱之前,需先用 8 mol/L HNO₃ 上柱预处理树脂柱,待预处理完成后,将样品溶液以 1 mL/min 的流速上柱,舍去流出液;再依次用 15 mL 的 3 mol/L HNO₃、20 mL 的 5 mol/L HCl,均以 2 mL/min 的流速淋洗树脂柱,除去 Th、碱金属、碱土金属等杂质;最后用 10 mL 的 0.5 mol/L HCl 以 1 mL/min 的速度经过树脂柱洗脱 U,洗脱液收集于 15 mL 离心管中。

对于水体样品,在分离后还需将溶液转移至特氟龙烧杯中在 200 °C 下加热蒸干,残留物溶解在 2 mL 的 4% HNO₃ 中,再经过针孔过滤器过滤,避免不溶物影响仪器测量性能,滤液装样至微量离心管中,便于后续 ICP-MS 测量。

对于土壤及沉积物样品,将洗脱液直接取一定量于微量离心管中,用于在 ICP-MS 上测量²³⁴U;另取 1 mL 稀释 10 倍后装样,用于²³⁵U、²³⁸U 的测量。

ICP-MS 测量中为避免样品间交叉污染,不同样品进样间隙均使用 4% 的 HNO₃ 溶液对仪器进行冲洗,时间 5 min。测量结束后,继续用 4% HNO₃ 清洗仪器 10~15 min。实验过程中,通过对空白样品的测量进行本底扣除,以消除试剂本底的影响。

整个测量流程所需时间,对水体样品约 2~3 h,土壤样品(不消解)则 5 h 之内可以完成,为核应急分析和对环境中的铀的日常监测等需要提供了便利。

2 结果与讨论

2.1 ²³²Th 的去除

在对自然界中较低含量的²³⁴U、²³⁵U 浓度的 ICP-MS 质谱测量中,主要会对测量产生干扰的,是含量也相对较高的²³²Th;特别在对土壤样品的分析中,和²³⁸U 含量相接近的²³²Th 会结合成²³²Th¹H 等多原子离子对示踪元素²³³U 的计数率产生干扰,同时其自身计数率产生的拖尾也会对测量造成影响,需要在化学分离过程中将其除去。

本方法中利用²³²Th 在 UTEVA 树脂柱上不同的酸环境下吸附性能的不同,通过改变过柱溶液及其浓度,将待测量的铀与干扰杂质²³²Th 分离开来,以减少仪器测量的质谱干扰,便于对铀同位素的准确定量和方法探测限的提高。

在此基础上,利用已知浓度的²³⁸U 和²³²Th 溶液建立了²³⁸U、²³²Th 的淋洗曲线,示于图 1。通过计算可以得到,在用 20 mL 的 5 mol/L HCl 淋洗后,接近 100% 的 Th 被洗脱出柱子,而 U 基本留在柱子上,只有约 5% 随 Th 流出;而后改用 20 mL 的 0.5 mol/L HCl 淋洗柱子,92% 的 U 被洗脱下来,而此时洗脱液中的 Th 只占原来总量的 0.5%。

该淋洗曲线不仅反映出 UTEVA 树脂柱在分离 U、Th 上的高效,同时也使我们明确了洗脱溶液

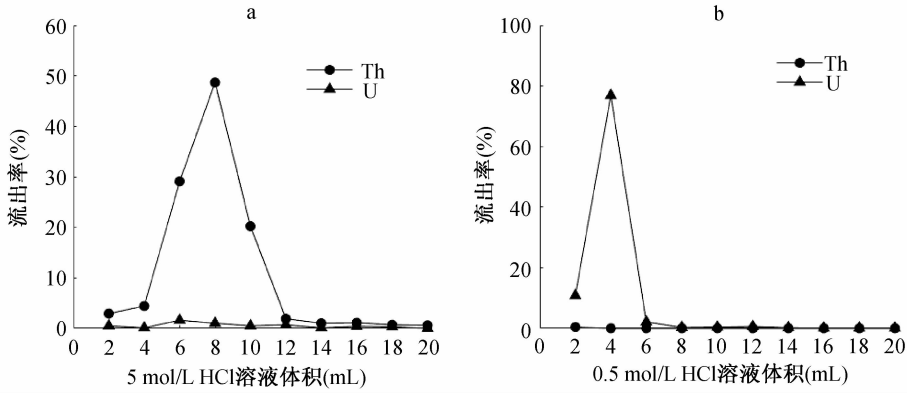


图 1 UTEVA 树脂上的 U、Th 淋洗曲线

Fig.1 Elution curves of U and Th on UTEVA resin

的具体用量;在保证 Th 基本得到分离的同时,为尽量提高铀的回收率、减少测量时间和试剂消耗,因此实验中分别采用 20 mL 的 5 mol/L HCl 和 10 mL 的 0.5 mol/L HCl 来分离纯化 U。

在该分离流程下,利用操作空白溶液²³⁴U、²³⁵U、²³⁸U 计数率的 3 倍标准差可计算得到土壤和沉积物样品中相应方法探测限,分别为²³⁴U 0.7 mBq/g、²³⁵U 0.002 mBq/g、²³⁸U 0.04 mBq/g,此结果和 Jia 等^[6]中的结果接近,虽略高于 Godoy 等^[7]中使用 FIA-ICP-MS 测量得到的²³⁴U 下限,但在绝对探测限方面,则两者并无显著差别,且都低于 Jia

等^[6]中使用 α 能谱测量得到的结果。

水体样品中方法探测限分别为²³⁴U 0.000 1 Bq/L、²³⁵U 6 × 10⁻⁷ Bq/L、²³⁸U 1 × 10⁻⁵ Bq/L,远低于 Jia 等^[6]中相应值,特别是²³⁴U 方面,也比 Mas^[8]中所提出的探测下限要低。

2.2 方法准确性验证

为验证本文方法的有效性,我们对两种土壤及海洋沉积物标准物质 IAEA - 447 (土壤)、NIST - 4357 (海洋沉积物)和一种海水参考物质 IAEA - 443 分别进行了三组平行样测量,测量结果列于表 2、3。

表 2 IAEA - 447 和 NIST - 4357 样品测量结果

Tab.2 Measurement results of U in IAEA - 447 and NIST - 4357

样品	样品质量(g)	²³⁴ U 活度浓度 (mBq/g) ¹⁾	²³⁵ U 活度浓度 (mBq/g) ¹⁾	²³⁸ U 活度浓度 (mBq/g) ¹⁾	回收率 (%)
IAEA - 447 1	0.102 3	20.7 ± 1.3	1.03 ± 0.02	24.1 ± 0.6	91.4
IAEA - 447 2	0.107 7	20.8 ± 2.0	1.02 ± 0.02	23.5 ± 0.6	94.6
IAEA - 447 3	0.101 1	19.8 ± 1.8	0.98 ± 0.02	23.1 ± 0.6	94.2
NIST - 4357 1	0.106 6	13 ± 2	0.69 ± 0.03	15.4 ± 0.4	85.8
NIST - 4357 2	0.095 2	16 ± 2	0.77 ± 0.03	17.2 ± 0.3	94.5
NIST - 4357 3	0.096 1	17 ± 3	0.73 ± 0.02	16.3 ± 0.5	91.5
平均值 ²⁾	IAEA - 447	20.4 ± 0.6	1.01 ± 0.02	23.6 ± 0.6	93.4
	NIST - 4357	15 ± 2	0.73 ± 0.04	16.3 ± 0.5	90.6
参考值或报道结果	IAEA - 447	21.0 ~ 22.6	1.01 ~ 1.43 ³⁾	21.4 ~ 23.0	
	NIST - 4357	9 ~ 15	0.1 ~ 1.4	7 ~ 16	

1) 误差代表 1 倍标准偏差;2) 多次测量结果的平均值 ± 标准差;3) 数据引自 Popov^[9]。

从表 2 数据中可以看到,IAEA - 447 土壤样品中²³⁴U、²³⁵U、²³⁸U 的活度浓度分别为 (20.4 ± 0.6) mBq/g、(1.01 ± 0.02) mBq/g、(23.6 ± 0.6) mBq/g,NIST - 4357 海洋沉积物样品中相应测量结果分别为 (15 ± 2) mBq/g、(0.73 ± 0.04) mBq/g、

(16.3 ± 0.5) mBq/g;以上结果均和参考值或文献报道值相符合。而在表 3 中,IAEA - 443 海水参考物质测得的²³⁴U、²³⁵U、²³⁸U 的活度浓度分别为 (0.044 ± 0.002) Bq/L、(1.75 ± 0.06) × 10⁻³ Bq/L、(0.037 ± 0.001) Bq/L,与参考值也均符合得很

表 3 IAEA-443 样品测量结果

Tab. 3 Measurement results of U in IAEA-443

样品	^{234}U 活度浓度 (Bq/L) ¹⁾	^{235}U 活度浓度 (Bq/L) ¹⁾	^{238}U 活度浓度	回收率 (%)
IAEA-443 1	0.046 ± 0.014	0.001 70 ± 0.000 06	0.037 ± 0.001	103.6
IAEA-443 2	0.041 ± 0.009	0.001 74 ± 0.000 04	0.038 ± 0.001	79.1
IAEA-443 3	0.046 ± 0.014	0.001 85 ± 0.000 06	0.040 ± 0.001	70.0
平均值 ²⁾	0.044 ± 0.002	0.001 75 ± 0.000 06	0.038 ± 0.001	84.2
参考值或报道的结果	0.042 ~ 0.046	0.001 75 ~ 0.001 95	0.037 ~ 0.041	

1) 误差代表 1 倍标准偏差; 2) 多次测量结果的平均值 ± 标准差。

好。以上对参考物质的测量结果均显示出该方法在处理 and 测量水体样品、土壤及沉积物样品过程中的有效性和准确性。

此外还可以看到,在土壤及沉积物样品的测量中,回收率方面都比较稳定,且除 NIST-4357 1 号样品回收率为 85.8% 外,其余均在 90% 以上,远好于 Lee 等^[10] 中的 65.2% ~ 76.4%,这也在一定程度上反映出本文的方法在分离纯化铀方面的可靠性。

3 结论

建立了针对包括水体、土壤及沉积物在内的环境样品中 U 同位素的 ICP-MS 快速测量方法,所得 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 方法探测限对土壤及沉积物而言分别为 0.7 mBq/g、0.002 mBq/g、0.04 mBq/g,在水体样品测量中方法探测限相应为 0.000 1 Bq/L、 6×10^{-7} Bq/L、 1×10^{-5} Bq/L。本方法为环境中铀同位素的日常监测等需要提供了便利。

参考文献:

- [1] 李周,李鹏翔,张静,等. 水中铀同位素的分析方法及其验证[J]. 四川环境, 2016, 35(5): 37-40.
LI Z, LI P X, ZHANG J, et al. Analysis and validation on the determination of uranium isotopes in water samples [J]. Sichuan Environment, 2016, 35(5): 37-40.
- [2] 吉艳琴,李金英,罗上庚. TOPO 萃取色层分离-ICP-MS 法测定土壤中痕量铀的同位素丰度比[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(2): 88-94.
JI Y Q, LI J Y, LUO S G. Determination of uranium isotopes ratios in soil by ICP-MS and TOPO extraction chromatography [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2004, 26(2): 88-94.
- [3] 李锐平. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中痕量铀[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 58-60.
LI R P. Determination of trace uranium in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(1): 58-60.
- [4] 梁志荣,陈琦,刘学军. α 能谱法测定土壤样品中的 ^{235}U 、 ^{238}U [J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(1): 57-59.
LIANG Z R, CHEN Q, LIU X J. Determination of ^{235}U and ^{238}U in soil by alpha spectrometry [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(1): 57-59.
- [5] 倪有意,卜文庭,胡丹,等. 土壤和沉积物中痕量 Pu 的 ICP-MS 测量方法研究[J]. 辐射防护, 2016, 36(5): 265-271.
NI Y Y, BU W T, HU D, et al. A method of measurement of ultra-trace level Pu isotopes in soil and sediment samples by ICP-MS [J]. Radiation Protection, 2016, 36(5): 265-271.
- [6] Jia G G, Torri G, Innocenzi P. An improved method for the determination of uranium isotopes in environmental samples by alpha-spectrometry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, 262(2): 433-441.
- [7] Godoy M L, Godoy J M, Kowsmann R. ^{234}U and ^{230}Th determination by FIA-ICP-MS and application to uranium-series disequilibrium in marine samples [J]. Journal of Environmental Radioactivity. 2006, 88(2): 109-117.
- [8] Mas J L, Ma R, Mcleod C. Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in environmental waters by quadrupole ICP-MS after U stripping from alpha-spectrometry counting sources [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(1): 152

- 160.

- [9] Popov L. Method for determination of uranium isotopes in environmental samples by liquid-liquid extraction with triisooctylamine/xylene in hydrochloric media and alpha spectrometry [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70 (10): 2 370 - 2 376.
- [10] Lee M H, Lee C W. Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography [J]. Talanta, 2001, 54(1): 181 - 186.

Measurement of uranium isotopes in environmental samples by ICP - MS

LI Sixuan¹, HUANG Wenna², WANG Zhongtang³, GUO Qiuju¹

(1. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics, Peking University, Beijing 100871;

2. Zhejiang Province Radiation Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310012;

3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Sichuan Mianyang 621900)

Abstract: A new method for simultaneous and fast determination of uranium isotopes (^{234}U , ^{235}U , and ^{238}U) in environmental samples by ICP - MS has been developed. In this research, we employed an extraction chromatography for separation and purification of uranium from water, soil, and sediment samples. Low detection limits of this method are ultimately achieved. They are 0.7 mBq/g for ^{234}U , 0.002 mBq/g for ^{235}U , and 0.04 mBq/g for ^{238}U in soil and sediment samples. In water samples they are 0.000 1 Bq/L, 6×10^{-7} Bq/L, and 1×10^{-5} Bq/L respectively. This method is validated by analyzing seawater reference material IAEA - 443, soil reference material IAEA - 447, and sediment reference material NIST - 4357 with average recovery ratios of 84.2%, 93.4%, and 90.6% respectively. All results obtained correspond well to those certified values and corroborate the validity and veracity of this method.

Key words: uranium; isotopes; environmental samples; ICP - MS

· 出版物介绍 ·

《诊断成像与放射性核素治疗对医学物理学人员的要求》 ——IAEA 出版物介绍

最近几十年科技的迅速发展,使诊断与干预放射学及核医学成为现代医学的主要手段。与此同时,不断增加的程序量和程序复杂性的日益升级带来了相应的风险。这就对有能力的人员提出要求:能够提供并确保安全有效的患者诊断,治疗和管理。

医学物理学家(或临床合格医学物理师)已被认为是在医学电离辐射应用的质量和安全性上负有重要和明确责任的关键卫生专业人员。本出版物对确定职业人员合理的受照射水平的算法进行了描述。该算法是在国际导则中提及的目前最好实践的基础上,为了衡量在医学成像及放射性核素治疗过程中临床医学物理学专业人员所受到的照射水平而建立的。

(<https://www.iaea.org/publications>)