

基于 MC-ICP-MS 的土壤中铀的分析方法

史志兰, 艾宪芸*, 王善强, 肖无云, 马新华

国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205

摘要: 针对多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)设备测量, 通过环境土壤样品溶解、铀的分离纯化、上机测量及微量铀结果分析等过程, 进行电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)微量元素分析方法研究。为考察化学流程对测量结果的影响, 在正式土壤样品处理前进行了全流程空白样本底测量, 结果表明: 流程的本底铀含量相对于样品中铀含量仅为 0.1% 以下, 对测量结果影响较小, 能够满足环境样品中微量元素分析的要求。

关键词: 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS); 同位素稀释法; 土壤样品; 铀; 微量元素分析

中图分类号: TL271.8 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2019)05-0480-04

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018056

Soil Uranium Analysis Method Based on MC-ICP-MS

SHI Zhi-lan, AI Xian-yun*, WANG Shan-qiang, XIAO Wu-yun, MA Xin-hua

State Key Laboratory of Nuclear Biochemistry Protection for Civilian, Beijing 102205, China

Abstract: The method of trace elements analysis on MC-ICP-MS was studied, including soil samples dissolution, uranium purification, measurement and analysis of results. The blank sample background of whole process is less than 0.1% of uranium in the sample, having little influence on the measurement results.

Key words: MC-ICP-MS; isotope dilution method; soil sample; uranium; microelement analysis

随着核工业的快速发展和人们对环境的日益重视, 环境中微量有害核素的检测与分析备受关注。铀是广泛存在于自然环境中的长寿命放射性元素, 同时具有放射性和化学毒性, 作为核原料的放射性铀同位素, 在采矿、浸取、冶炼和核燃料循环、核设施的运行等人类核活动中泄漏的少量铀同位素可能对环境造成一定程度的污染。环境土壤中铀含量是评价人类核活动造成环境影响的一项重要指标^[1], 建立准确的铀含量测量分析方法

是非常有意义的。

现代仪器分析技术飞速发展, 仪器检测能力不断提高, 一些常规的或新型的精密分析仪器及先进的分析方法逐渐应用于痕量或超痕量元素的准确分析。环境中痕量铀的分析方法主要有能谱法^[2-3]、分光光度法^[4]、激光荧光法^[5-6]、同位素稀释质谱法^[7-9]等。铀的半衰期很长, 尤其是天然铀或贫铀放射性很弱, 环境本底往往影响低含量铀放射性测量的精度; 分光光度法受其他阳离子和酸根离

收稿日期: 2018-07-20; 修订日期: 2018-10-19

作者简介: 史志兰(1978—), 女, 青海湟中人, 硕士, 助理研究员, 从事核探测技术、放射化学分析研究, E-mail: szl1997@sina.com

* 通信联系人: 艾宪芸(1973—), 女, 山东泰安人, 博士, 研究员, 从事核探测技术、核辐射成像技术研究, E-mail: axy02@163.com

网络出版时间: 2019-06-05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190605.1140.004.html>

子影响,荧光法需添加荧光增强剂,杂质干扰严重。同位素稀释质谱法建立在同位素比值测量的基础之上,其突出特点是能够补偿样品制备过程中被测物的部分损失,不受各种物理和化学干扰,具有准确度高、灵敏度好、基体效应小、且分析速度快的特点,被广泛应用于微量痕量元素的测定分析。

本工作拟采用同位素稀释法及多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分析技术,对环境土壤样品中痕量铀的准确测量分析方法进行初步研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Nu Plasma 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS),英国 Nu Instruments 公司,检测器包括 11 个法拉第杯接收器和 4 个离子计数器,本实验采用法拉第杯接收器同时接收检测离子流。ELEMENT 2/XR 高分辨电感耦合等离子体质谱仪,德国 Thermo Fisher 公司。MAT261 型热表面电离质谱,德国 Finnigan 公司。分析天平,精度万分之一,德国 Sartorius。

^{233}U 标准溶液,浓度为 8.678×10^{-6} g/g,相对标准不确定度为 0.19%,自制, ^{233}U 由中国同辐公司提供,采用欧盟的 ^{235}U 标样 IRMM 050 同位素稀释质谱法标定。NBS U-950 标样,铀丰度 $R_{235/238} = 0.007\ 252\ 68$,相对标准不确定度为 0.2%;NBS U-500 标样,铀丰度 $R_{235/238} = 0.999\ 698$,相对标准不确定度小于 0.05%;均由中国计量科学研究院提供。

硝酸(优级纯,经二次亚沸蒸馏纯化制得)、氢氟酸(优级纯)、高氯酸(优级纯),北京化学试剂研究所;UTEVA 萃淋树脂,美国 Eichrom,色层柱长 35 mm、内径 2 mm。

3 个土壤样品采自北京昌平区驻跸山脚下表层环境土壤,晾干后去掉碎石和植物根茎,烘干、粉碎后过 100 目筛,保存于样品袋中。

1.2 样品制备

1.2.1 样品的溶解 由于环境土壤样品基体复

杂,放射性浓度非常低,样品中核素存在形态多样性等,样品分析前通常需要经过复杂的预处理过程,将样品中待分析核素浓集并转移至溶液体系中,破坏有机成分,缩小样品体积,以便于分离操作。土壤样品的预处理方法比较繁杂,样品需要烘干、研磨过筛后进行溶样处理。首先将已粉碎的土壤样品在 120 °C 条件下烘干 12 h,冷却至室温后研磨并过 200 目分子筛,称取约 0.3 g 土壤样品以测量铀含量。溶解 0.3 g 土壤样品前,在聚四氟乙烯烧杯中称重加入 ^{233}U 标准溶液(浓度 8.678×10^{-6} g/g),用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 混酸溶样。在样品加热溶解过程中须严格控制加热速度以防止发生溶液溅跳。溶解完成后,蒸干,用浓硝酸溶解转换体系后再次蒸干,用 10 mL 2 mol/L 硝酸溶液溶解转移至 15 mL 离心管中。

1.2.2 分离纯化 为了去除微量 Pu 及其它常量核素对测量结果可能造成的干扰,对溶解的样品溶液进行了进一步分离纯化。取适量色层粉装入底部塞有玻璃毛的色层柱内,床高 3~4 cm,流速每分钟 5~6 滴,用 2 mol/L 硝酸溶液平衡 5 min 左右。向离心管的土壤样品溶液中加入 6~7 滴 0.4 mol/L 氨基磺酸亚铁溶液(一般每 3 mL 样品溶液中加入 2 滴氨基磺酸亚铁溶液),摇匀并还原 10 min 以上。将清液转移至已制备好的色层柱内,用 0.5 mL 左右 2 mol/L 硝酸溶液洗涤离心管 2 次,洗液转入色层柱。用 2 mol/L 硝酸溶液 8 mL 分数次洗涤色层柱,以除去土壤样品复杂基体中的大量常量核素和稀土元素。然后用 6 mL 0.01 mol/L 硝酸溶液分数次淋洗铀于 15 mL 塑料样品瓶中。用移液器移取 0.1 克样品溶液,用 $\varphi = 2\%$ 硝酸稀释至铀质量分数为 10~20 $\mu\text{g/g}$,待 ICP-MS 测量用。

1.3 质谱测量

定量土壤样品采用 Nu Plasma 型 MC-ICP-MS 多通道法拉第杯同时接收,表 1 给出了铀测量中不同铀同位素离子流法拉第杯接收布局图。按程序开启 MC-ICP-MS,待仪器稳定后,优化仪器参数。采用 NBS U-500 丰度标准溶液测量

表 1 铀定量测量离子接收器布局

Table 1 Uranium quantitative measurement of ion receiver layout

	H7~H5	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	IC1~L2
土壤样品		^{238}U			^{235}U		^{233}U	
标样		^{238}U			^{235}U	^{234}U		

MC-ICP-MS的质量歧视因子,“外部校正法”校正质量歧视效应的影响,校正公式采用指数法则。

测量半质量数处离子流扣除本底,本底测量时间 15 s,离子流检测时间 15 s,检测间隔时间 2 s,一次测量扫描 3×10 个谱,结果经 Dixon 判据剔除异常值后取平均值。一般每个样品测量时间在 20 min 左右。每个样品分析后,采用 $\varphi=2\%$ 亚沸蒸馏硝酸清洗仪器,离子计数通道检测本底计数率,基本清洗至硝酸本底水平,一般清洗时间在 15 min 左右,以有效去除铀的记忆效应^[10]。

样品中铀的质量分数在 10~20 ng/g 时,每测量 3 个样品插一个标样(天然铀标样 NBS U-950, $R_{235/238}=0.007\ 252\ 68$)测量,标样铀质量分数约为 10 ng/g,以校正仪器系统偏差波动及记忆效应等因素可能对样品测量结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 流程空白测量结果

为考察样品预处理和化学流程可能对测量结果的影响,在正式土壤样品处理前采用 Element 型双聚焦 ICP-MS 外标法进行了全流程空白化学本底测量,结果列于表 2。表 2 测量结果表明,空

白流程本底天然铀同位素含量基本在 2 ng 以下。

表 2 空白流程本底中铀含量情况
Table 2 Uranium content in the background of the blank process

样品编号	²³³ U加入量/pg	样品中 ²³⁸ U含量/ng
本底-1	313.4	1.05
本底-2	418.2	1.93
本底-3	331.1	0.81
本底-4	397.2	0.71
本底-5	328.0	0.70
本底-6	290.6	1.10

制样土壤样品称重量约为 0.3 g 时,流程铀本底仅为样品中铀含量的 0.1% 以下,对土壤样品铀同位素分析的影响较小,满足项目分析要求。质谱测量过程中 30 个谱扫描结果平均值的相对实验标准偏差均小于 0.1%,一般在 0.03%~0.07% 水平,仪器工作状态稳定。

2.2 定量分析结果

应用同位素稀释质谱法定量土壤样品中铀含量,通过测量获得铀丰度 $R_{233/238}$ 和 $R_{235/238}$,经公式计算样品中 ²³⁸U 和 ²³⁵U 含量求和为铀含量,测量及计算结果列于表 3~表 5。

表 3 1# 土壤样品铀定量结果

Table 3 Quantitative results of uranium in 1# soil sample

编号	$m(\text{土壤})/\text{g}$	²³³ U加入量/g	$R_{235/238}$	$R_{233/238}$	$w(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1-1	0.298 0	8.114×10^{-7}	7.642×10^{-3}	4.181×10^{-1}	6.703×10^{-6}
1-2	0.303 6	9.684×10^{-7}	7.650×10^{-3}	4.920×10^{-1}	6.673×10^{-6}
1-3	0.324 7	9.354×10^{-7}	7.646×10^{-3}	4.403×10^{-1}	6.734×10^{-6}
1-4	0.302 8	9.380×10^{-7}	7.640×10^{-3}	4.747×10^{-1}	6.717×10^{-6}
1-5	0.399 2	9.190×10^{-7}	7.613×10^{-3}	3.567×10^{-1}	6.642×10^{-6}
1-6	0.306 5	9.224×10^{-7}	7.621×10^{-3}	4.642×10^{-1}	6.672×10^{-6}
平均值					$(6.690 \pm 0.034) \times 10^{-6}$

表 4 2# 土壤样品铀定量结果

Table 4 Quantitative results of uranium in 2# soil sample

编号	$m(\text{土壤})/\text{g}$	²³³ U加入量/g	$R_{235/238}$	$R_{233/238}$	$w(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
2-1	0.317 4	9.476×10^{-7}	7.729×10^{-3}	4.611×10^{-1}	6.665×10^{-6}
2-2	0.300 8	9.268×10^{-7}	7.622×10^{-3}	4.746×10^{-1}	6.681×10^{-6}
2-3	0.322 4	9.511×10^{-7}	7.614×10^{-3}	4.515×10^{-1}	6.725×10^{-6}
2-4	0.290 8	9.459×10^{-7}	7.620×10^{-3}	4.968×10^{-1}	6.739×10^{-6}
2-5	0.289 6	9.363×10^{-7}	7.856×10^{-3}	4.957×10^{-1}	6.714×10^{-6}
2-6	0.327 6	9.528×10^{-7}	7.615×10^{-3}	4.440×10^{-1}	6.741×10^{-6}
平均值					$(6.711 \pm 0.031) \times 10^{-6}$

表5 3#土壤样品铀定量结果
Table 5 Quantitative results of uranium in 3# soil sample

编号	$m(\text{土壤})/\text{g}$	^{233}U 加入量/ g	$R_{235/238}$	$R_{233/238}$	$w(\text{U})/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
3-1	0.363 5	8.999×10^{-7}	7.633×10^{-3}	3.722×10^{-1}	6.846×10^{-6}
3-2	0.323 0	9.589×10^{-7}	7.615×10^{-3}	4.462×10^{-1}	6.847×10^{-6}
3-3	0.316 3	9.337×10^{-7}	7.747×10^{-3}	4.423×10^{-1}	6.871×10^{-6}
3-4	0.284 7	9.476×10^{-7}	7.602×10^{-3}	4.990×10^{-1}	6.865×10^{-6}
3-5	0.378 2	9.276×10^{-7}	7.617×10^{-3}	3.682×10^{-1}	6.855×10^{-6}
3-6	0.393 1	9.354×10^{-7}	7.640×10^{-3}	3.559×10^{-1}	6.881×10^{-6}
平均值					$(6.861\pm 0.014)\times 10^{-6}$

经 MAT261 型热表面电离质谱和 MC-ICP-MS 比对分析, ^{233}U 稀释剂溶液中的 ^{235}U 和 ^{238}U 含量极低, 铀丰度 $R_{233/238} > 1 \times 10^5$, 铀丰度 $R_{233/235} > 1 \times 10^4$, 对定量结果影响较小, 所以在计算过程中可不考虑稀释剂溶液中 ^{235}U 和 ^{238}U 的含量。

由表 3—表 5 结果可知, 0.3 g 左右土壤样品中铀质量分数为 $(6.642 \sim 6.881) \times 10^{-6}$ g/g。

2.3 不确定度分析

土壤样品定量结果的不确定度评估不考虑流程本底干扰和烘干等因素。土壤样品单次定量结果的 A 类不确定度, 按实验室标定天然铀溶液单次测量实验标准偏差计为 0.23%; 土壤样品铀定量结果的 B 类不确定度包括两个部分: 稀释剂浓度的不确定度和丰度比测量结果的 B 类不确定度。 ^{233}U 稀释剂浓度的相对标准不确定度为 0.19%, 铀丰度 $R_{233/238}$ 、 $R_{233/235}$ 测量的 B 类不确定度按 0.25% 计, 则由铀丰度 B 类不确定度引起铀定量结果的 B 类不确定度, 按不确定度传递公式(国际标准化组织 ISO(1993)《不确定度评定导则》)计算, 相对 B 类不确定度为 0.26%。忽略两个来源的 B 类不确定度之间的相关性, 则铀定量结果的相对 B 类不确定度为 0.46%。

土壤样品铀定量单次测量结果的标准不确定度包括 A 类相对不确定度 0.23% 和 B 类相对不确定度 0.46%, 忽略两者的相关性, 则土壤样品铀定量单次测量结果的合成标准不确定度为 0.52%, 扩展不确定度为 1.04%, 扩展因子为 2(置信度 95%)。

3 结论

初步探讨了 MC-ICP-MS 测量分析环境土壤中微量铀的方法, 土壤样品采用 HF-HClO_4 -

HNO_3 溶样, 化学流程分离纯化后制样, 采用同位素稀释 MC-ICP-MS 技术, 对样品中铀含量进行了分析, 取其均值作为土壤样品的铀含量分析结果, 分析结果合成标准不确定度为 0.52%, 能够满足微量痕量分析的精度要求。

参考文献:

- [1] 梁帮宏, 李兵, 孙鹏, 等. 环境样品中铀的 HR-ICP-MS 测定[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(1): 134-138.
- [2] 石志侠, 卢正永, 李源新, 等. 野外现场铀矿石中铀的快速准确测定方法研究: TOPO 萃取 α 计数法[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 423-429.
- [3] 李建华, 金惠民, 常志远, 等. 环境样品中铀丰度的 HPG γ 谱仪测量方法研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京: 原子能出版社, 2006: 288.
- [4] 朱理哲, 周秀林. 5-Br-PADAP 分光光度法测定环境水样中微量铀[J]. 湘潭矿业学院学报, 2001, 16(4): 42-44.
- [5] 孙秉怡, 卢瑛, 涂兴明, 等. 微波消解样品-激光荧光法测定土壤样品中微量铀[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京: 原子能出版社, 2015: 209-210.
- [6] 张彩虹. 激光荧光法直接测定环境样品中的微量铀[J]. 核技术, 1999, 22(9): 551-556.
- [7] 张继龙, 王林博, 张小枝, 等. 土壤样品的微波消解及其痕量铀的分析[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(4): 223-227.
- [8] 陈玉红, 张华, 施燕支, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的多元素[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 41-43.
- [9] 张庆桂, 姜丽丽, 张丽, 等. 同位素稀释质谱法测量土壤中铀含量[J]. 科技创新导报, 2016(12): 51-52.
- [10] 吉艳琴. 环境样品中痕量铀、钍、镭和钷的电感耦合等离子质谱(ICP-MS)分析方法研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.