

全反射 X 射线荧光光谱法测定核废水中的铀和钍

袁 建, 刘香英, 冯 硕, 夏晨光, 李军杰

核工业北京地质研究院 分析测试研究中心, 北京 100029

摘要:建立了直接制样-全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)测定核废水中 U、Th 元素。以 Ga 做内标, 方法的检出限分别为 0.010、0.008 mg/L, 标准溶液测量结果相对标准偏差小于 7% ($n=6$), 加标回收率在 95%~115% 之间。通过 TXRF 法与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对未知样品的测量结果比较, 两种方法测量结果一致, U 和 Th 的线性回归方程的斜率分别约为 0.93、1.0, 线性相关系数分别为 0.997、0.999。

关键词:全反射 X 射线荧光光谱法; 核废水; 铀; 钍

中图分类号:TL271.4; O615.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2021)01-0087-04

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019098

Uranium and Thorium Determination in Nuclear Wastewater by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry

YUAN Jian, LIU Xiang-ying, FENG Shuo, XIA Chen-guang, LI Jun-jie

Analytical Laboratory of Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: A method for the determination of uranium and thorium in nuclear wastewater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry(TXRF) with direct sample preparation was established. Ga was used as an internal standard, the detection limits for U, Th are 0.010, 0.008 mg/L, and the relative standard deviation of the standard solution measurement is less than 7% ($n=6$), and the marked recovery is between 95% and 115%. The method has been applied to the determination of unknown samples, and the results are in good agreement with ICP-MS. The slope of equation of line regression about U and Th is 0.93 and 1.0 respectively. The correlation coefficient of equation about U and Th is 0.997 and 0.999 respectively.

Key words: total reflection X-ray fluorescence spectrometry; nuclear wastewater; uranium; thorium

全反射 X 射线荧光(TXRF)分析技术是在 X 射线荧光(XRF)基础上发展而成的一种多元素同时分析技术, 是能量色散 X 射线荧光的一种特

殊现象。Yoneda 和 Horiuchi^[1]首先将该现象应用于 XRF 技术。与目前普遍应用的元素分析技术: X 射线荧光光谱法(XRF)、石墨炉/火焰-原子

收稿日期:2019-12-26; **修订日期:**2020-05-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41973051)

作者简介:袁 建(1984—), 男, 河北唐山人, 工程师, 主要从事地质样品分析测试和标准物质研制工作, E-mail: yuanjian_1117@

吸收法(GF/FA-AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等相比, TXRF 具有灵敏度高、检出限低(几个 ppb)、无基体效应、样品用量少(μL 、ng 级)、定量方法简单、可无损检测、多元素同时分析等优点。因此, 作为目前国际上非常具有竞争力的分析测试技术, TXRF 在环境^[2]、地质^[3]、化工^[4]、医学^[5]、食品^[6]、核工业^[7-8]等领域具有很好的开发应用前景。

核能的开发和利用中, 从原料的开采、冶炼到核电厂的运行等活动中可能会引起放射性物质向周围环境、特别是水环境中释放或迁移, 其中 U 和 Th 是最有可能污染周围水体的元素。因此, 实时监控铀矿山、核设施周围水体中 U 和 Th 含量是非常必要的。但是, 传统的测量方法样品用量大、样品需要酸化等, 而 TXRF 技术所具有的样品用量少、前处理简单、检出限低等优点, 非常适用于核学科领域中放射性元素的监测。本工作拟采用 TXRF 分析方法测定核废水中 U、Th 元素含量, 建立一种针对核废水中 U、Th 元素含量的快速、准确、环境友好的分析测试方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S2 PICOFOX 型全反射 X 射线荧光光谱仪, 25 位自动进样装置, 德国布鲁克公司。仪器条件: Mo 靶 X 光管、最大功率 50 W, 工作电压 50 kV, 工作电流 600 μA ; Ni/C 单色器(17.5 keV); Si 漂移探测器能量分辨率小于 150 eV(Mn K_{α} 射线), 照射面积 30 mm^2 , X 光入射角度 0.05°, 测量时间 300 s。

Ga 单元素标准溶液(GBW(E)082210), 钢研纳克检测技术有限公司; Y 单元素标准溶液(GSB 04-1788-2004), 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 水中 U(GBW(E)080173)、Th(GBW(E)080173)成分分析标准物质, 核工业北京化工冶金研究院; 硅醇, 德国 Serva 公司, 用于石英载体的表面改性处理; 所有器皿均用体积比 1:3 硝酸浸泡过夜后用超纯水清洗。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 分别移取 10 mL U、Th 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容, 作为标准中间液待用。配制 U、Th 混合液: 采用上述中间液稀释, 配制成 U、Th 质量浓度分别为 0.05、0.50、1.00、2.00、5.00 mg/L 的溶液, 内标 Ga 的质量浓

度为 1.0 mg/L。从中准确移取 5 μL 于石英载体上, 用电热板 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘 15~20 min, 待测。石英载体在使用前要测量其空白, 确认石英载体清洗干净, 且未被污染。石英载体的清洗方法见文献[9-10]。

1.2.2 仪器测量条件 Mo 靶 X 光管, 测量电压 50 kV, 测量电流 600 μA , 有效计数时间 1 000 s, 背景、逃逸峰等由仪器厂家自带的工作软件计算并校正, 根据元素的谱峰能量(U L_{α} (13.612 keV) 和 Th L_{α} (12.967 keV))范围进行峰面积积分计算。

2 结果与讨论

2.1 检出限

选取配制的 1.0 mg/L 的 U、Th 混合液为元素检出限样品, 按照 1.1 节的仪器条件进行测定, 元素的检出限(L_D)按照下式计算^[11]:

$$L_D = 3 \times \frac{\rho}{I} \times \sqrt{\frac{B_g}{t}}$$

式中: ρ 是分析元素的质量浓度, mg/L; I 是一定含量分析元素所对应的强度, s^{-1} ; B_g 是空白样品中分析元素的背景计数率, s^{-1} ; t 是样品测量时间, s。根据以上公式, 计算得到该方法检出限为 U: 0.010 mg/L, 定量下限: 0.030 mg/L; Th: 0.008 mg/L, 定量下限: 0.025 mg/L。TXRF 谱图示于图 1。

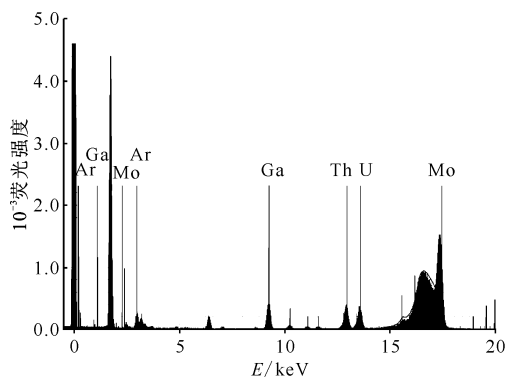


图 1 U、Th 标准溶液 TXRF 谱图

Fig. 1 Total reflection X-ray fluorescence spectrum of U and Th standard solution

2.2 内标元素的选择

TXRF 法测量是以内标法进行定量, 在样品中加入一种没有的元素, 一般选取中等重元素作为内标, 轻元素一般不适宜做内标。本工作分别选取 Ga 和 Y 做内标对标准样品进行了测定, 结果列于表 1。表 1 结果表明, 采用 Ga 和 Y 作为内

标,U、Th 测量结果均符合要求,因此,Ga 和 Y 两种元素均可作为内标,本方法选取 Ga 为内标。

表 1 不同内标元素测量结果

Table 1 Results of different internal standard element				
样品 编号	元素	$\rho_{\text{标准值}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{测量值}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
			Ga 内标	Y 内标
1#	U	0.50	0.52	0.48
	Th	0.50	0.49	0.50
2#	U	1.0	1.11	1.05
	Th	1.0	1.09	1.08
3#	U	2.0	2.07	2.10
	Th	2.0	2.03	2.08

2.3 准确度和精密度测定

对 1.2 节配制的 U、Th 混合液中的 U、Th 元素进行测量,每个样品平行测定 6 次,取平均值,测定结果列于表 2。从表 2 可以看出,测定结果与标准值基本吻合,且结果的相对标准偏差均小于 7%($n=6$),说明该方法可以用于测定核废水中 U、Th 元素的含量。

2.4 样品测定

按照上述方法,选取某客户送测的核电厂废水样品 5 个,测定样品中 U、Th 元素的含量,每个样品测定 3 次,测定结果与标准方法(ICP-MS 法)的测定结果进行比较,结果列于表 3。表 3 结果表明,应用本方法测定样品中 U、Th 元素的含量与 ICP-MS 法一致,说明本方法可以应用于核废水样品中 U、Th 元素的测定。分别以 TXRF 法测定的 5 个核废水中 U 和 Th 含量为横坐标,

以 ICP-MS 法测定的 U 和 Th 含量为纵坐标绘制图 2,U 和 Th 的线性回归方程的斜率分别约为 0.93、1.0,相关系数分别为 0.997、0.999,结果的相关性良好,进一步证明了 TXRF 法具有较高的准确度和适用性。

表 2 U、Th 混合液分析结果

Table 2 Analytical results of mixed solution of U, Th				
样品 编号	元素	$\bar{\rho} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$s_r / \%$
		标准值	测量值	
1#	U	0.05	0.044	4.6
	Th	0.05	0.046	5.7
2#	U	0.50	0.511	6.3
	Th	0.50	0.503	6.0
3#	U	1.0	1.10	4.5
	Th	1.0	1.09	5.2
4#	U	2.0	2.09	6.1
	Th	2.0	1.95	4.9
5#	U	5.0	5.22	5.0
	Th	5.0	5.12	4.4

注: $n=6$

表 3 TXRF 与 ICP-MS 法测定结果对比

Table 3 Comparison of results by TXRF and ICP-MS				
样品 编号	$\bar{\rho}(\text{U}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\bar{\rho}(\text{Th}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	TXRF	ICP-MS	TXRF	ICP-MS
S-1	1.25	1.12	0.29	0.24
S-2	0.66	0.62	0.39	0.35
S-3	1.02	0.99	0.46	0.43
S-4	1.55	1.46	0.58	0.54
S-5	0.46	0.43	0.67	0.64

注: $n=3$

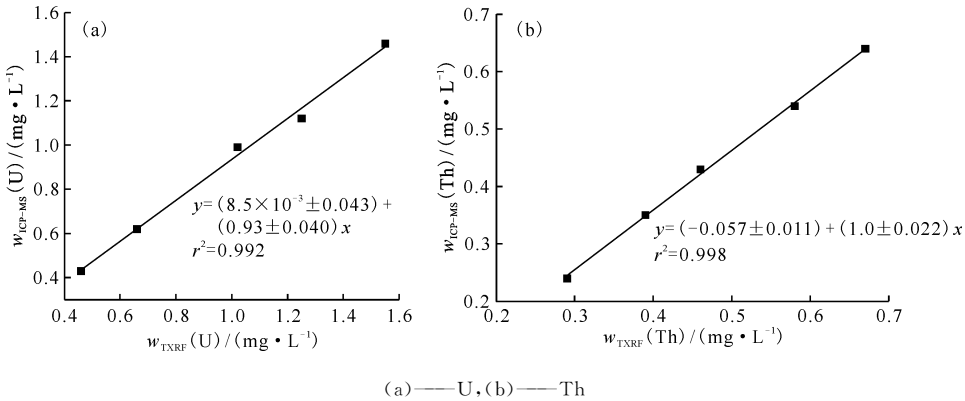


图 2 TXRF 和 ICP-MS 法分别测定核废水样品中 U 和 Th 含量的相关性
Fig. 2 Correlation of concentration determined by TXRF and ICP-MS respectively for U and Th in nuclear waste water samples

2.5 加标回收实验

为了进一步证明测量方法的准确度,分别在上
述 3 个未知样品中加入不同含量的 U、Th 标准溶
液,进行加标回收实验,计算加标回收率(式(1)),结
果列于表 4。由表 4 可知,测量样品中 U、Th 的加标

回收率在 95%~115%之间,进一步验证了 TXRF 法
测定核废水中 U、Th 元素含量的适用性。

加标回收率 =

$$\frac{\text{加标后测量值}-\text{加标前测量值}}{\text{加标量}}\times 100\% \quad (1)$$

表 4 加标回收实验分析结果
Table 4 Results of standard recovery test

样品 编号	U				Th			
	加标前测量值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	加标后测量值/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %	加标前测量值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	加标后测量值/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %
S-1	1.25	1.00	2.40	115	0.29	0.50	0.77	96
S-2	0.66	1.00	1.74	108	0.39	0.50	0.92	106
S-3	1.02	1.00	1.97	95	0.46	0.50	0.99	106

3 结 论

建立了直接制样-全反射 X 射线荧光光谱法
测定核废水中 U、Th 的方法。根据测量结果,计
算得到了 TXRF 法测定核废水中 U、Th 的检出
限,对不同浓度的标准样品进行测量,测量结果与
标准值基本吻合,相对标准偏差小于 7%(n=6)。
用该方法测量未知核电厂废水样品,测得样品中
的 U、Th 含量与 ICP-MS 法结果一致,表明
TXRF 法测定未知样品中 U、Th 含量的准确度
与精密度均符合要求。因此,建立的 TXRF 测定
核废水中 U、Th 元素,方法操作简单、样品用量
少、检出限低、准确度与精密度良好,可应用于日
常样品的测试,也可应用于野外现场测试。

参考文献:

[1] Yoneda Y, Horiuchi T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis[J]. Review of Scientific Instruments, 1971, 42(7): 169-170.

[2] 李国会,张天佑,黄新跃,等. 全反射 X 射线荧光光谱法同时测定天然水中多种元素[J]. 岩矿测试, 1998,17(2):123-126.

[3] 靳阿祥,张艾蕊,王晓康,等. 全反射 X 射线荧光光谱法测定水系沉积物中常量和微量元素[J]. 分析实验室,2017,36(11):1294-1297.

[4] 王凯,金樱华,李晨,等. 全反射 X 射线荧光光谱法同时测定复混肥料中钼铬锰铁镍铜锌铅[J]. 岩矿测试,2012,31(1):142-146.

[5] 李猛. 慢性乙型肝炎患者头发中 16 种矿物元素的 TXRF 对比分析[J]. 中国卫生检验杂志,2013(8): 1915-1917.

[6] 李猛. 恒压消解-TXRF 测定核桃中的 16 种矿物元素[J]. 现代食品科技,2013,29(5):1170-1172.

[7] Misra N L, Mudher Singh K D, Adya V C, et al. Determination of trace elements in uranium oxide by total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectrochim Acta, B, 2005, 60: 834-840.

[8] Misra N L, Dhara S, Adya V C, et al. Trace element determination in thorium oxide using total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectrochim Acta, B, 2008, 63: 81-85.

[9] Margui E, Tapias J C, Casas A, et al. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of bench-top total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chemosphere, 2010, 80: 263-270.

[10] Tavares G A, Almeida E, de Oliveira J G G, et al. Elemental content in deionized water by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011(287): 377-381.

[11] 王晓红,王毅民,王永奉. 全反射 X 射线荧光分析[M]. 北京:中国原子能出版社,2002:144-152.