

电感耦合等离子体质谱法测量土壤中的铼

宁 凡, 谈树苹, 赵立飞, 王汝怡, 陈 彦*

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 人们需要对核设施退役过程中污染的粉尘和土壤放射性废物进行分类后送往处置场处置。根据《放射性废物分类》的文件要求, 锝(Tc)作为核废物管理中重要的放射性核素之一, 需要准确测定其放射性活度浓度。铼(Re)与Tc同为ⅦB族元素, 在电子层结构、原子半径、溶解度、热稳定性与挥发性等方面具有相似性, 本工作以Re代替Tc, 建立了高温氧化-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定土壤中Re的分析方法。研究表明: 当采用高温氧化温度为1100℃、氩气和氧气流速均为200 mL/min、高温氧化时间为15 min时, 以10 mL 1.0 mol/L Na₂CO₃溶液为吸收液处理模拟土壤样品, ICP-MS测量, 土壤中铼回收率为89%~99%, 方法的相对标准偏差为4.5%(n=6)(Re质量浓度为10 μg/g)。这为核退役设施粉尘中⁹⁹Tc的测定提供了一定的方法基础和分离方案。

关键词: Tc; Re; 高温氧化; 核设施退役

中图分类号: TL941; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0158-05

doi: 10.7538/hhx.2025.47.02.0158

Measurement of Re in Soil by High Temperature Oxidation-ICP-MS

NING Fan, TAN Shu-ping, ZHAO Li-fei, WANG Ru-yi, CHEN Yan*

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: The dust and soil contaminated during the decommissioning process of nuclear facilities need to be sorted into radioactive waste and sent to the disposal site for disposal. According to the document requirements of "Radioactive Waste Classification", technetium(Tc), as one of the important radio-nuclides in nuclear waste management, needs to accurately measure its radioactive activity concentration. The analysis process of ⁹⁹Tc in dust and soil mainly includes four processes: sample pretreatment, chemical separation and purification, source preparation and measurement. At present, technetium is extracted from the sample matrix by leaching method, total dissolution method or alkali fusion method, and then one or more methods are combined by co-precipitation method, solvent extraction, ion exchange, extraction chromatography and other separation methods for purification, removal of interfering components, and finally determination by liquid scintillation counting or mass spectrometry. The whole pre-processing process is tedious and takes several hours to several days, which takes a long time. Due to the high temperature volatilization of technetium oxide(Tc₂O₇), the high temperature volatilization method can be used to extract technetium from dust and soil samples, effectively remove the matrix and non-volatile interference substances, and obtain a simpler solution composition, making the subsequent purification

steps simpler. In terms of measurement, the beta counting method uses the radioactivity of ^{99}Tc ($T_{1/2}=2.1\times 10^5$ a). Although the source is simple and easy to use, due to the long half-life of ^{99}Tc , it is necessary to measure large samples for a long time to meet the detection requirements when analyzing low-level samples. Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) is widely used in the analysis of long-lived radionuclides because of its fast analysis speed, high sensitivity and low detection limit. Rhenium(Re) and technetium(Tc) are members of the VII B group and have similarities in electron layer structure, atomic radius, solubility, thermal stability and volatility. A high temperature oxidation inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) method was developed for the determination of rhenium in soil by replacing technetium with rhenium. The results show that when the high temperature oxidation temperature is 1100 °C, the flow rate of argon and oxygen is 200 mL/min, the high temperature oxidation time is 15 min, the simulated soil sample is treated with 10 mL 1.0 mol/L Na_2CO_3 solution as the absorption solution, and the ICP-MS measurement is carried out. The recovery of rhenium in soil is 89%-99%, and the relative standard deviation of the method is 4.5%($n=6$)(rhenium mass concentration is 10 $\mu\text{g/g}$). It provides a method basis and separation scheme for the determination of ^{99}Tc in the dust of decommissioning facilities.

Key words: Tc; Re; high-temperature oxidation; decommissioning of nuclear facilities

核设施退役过程中污染的灰尘和土壤需要根据《放射性废物分类》^[1]提出的限值进行放射性废物分类,之后送往处置场进行处置;监管机构需要获取废物体的活度浓度信息,与文件中规定的限值比较,以确定废物体的类别或是否被处置场接受。《放射性废物分类》^[1]对固体物质中 ^{99}Tc 的活度浓度和活度提出了具体要求。因此必须测量核设施退役过程中污染的灰尘和土壤中 ^{99}Tc 的活度浓度。

灰尘和土壤中 ^{99}Tc 的分析流程主要包括样品预处理、化学分离与纯化、源制备和测量四个流程。目前样品预处理提取多采用浸取法、全溶解法或碱熔法^[2-5],然后采用共沉淀法^[6]、溶剂萃取^[7]、离子交换^[8]、萃取色层^[9]等分离方法中的一种或多种方法组合来进行纯化,去除干扰组分,最后采用液闪或质谱^[10-13]进行测定。整个前处理流程繁琐,需要数小时到数天,耗时较长。由于铼最高价氧化物(Tc_2O_7)具有高温下可挥发的性质^[14],因此可采用高温挥发法提取灰尘和土壤样品中的铼,有效去除基体和不易挥发的干扰物质,以得到更简单的溶液成分,使后续的纯化步骤更简单。

^{99}Tc 的测量方法主要是 β 计数法,应用较多的是液闪法^[10]和质谱测量^[12]。 β 计数法利用 ^{99}Tc 的放射性(半衰期 2.1×10^5 a),虽然制源简单,使用方便,但由于 ^{99}Tc 的半衰期较长,在分析低水

平样品时,需要大样本长时间测量才能达到检测要求。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有分析速度快、灵敏度高、检出限低等特点,越来越广泛地应用于长寿命放射性核素的分析。

铼(Re)与锝(Tc)同为VII B族元素,在电子层结构、原子半径^[5]、溶解度^[15]、热稳定性与挥发性^[14,16]等方面具有相似性。铼(Re)与锝(Tc)价态越高,氧化物越易挥发,且最高价氧化物分别为 Re_2O_7 和 Tc_2O_7 , Re_2O_7 的沸点是360.3 °C而 Tc_2O_7 的沸点是310.6 °C,并且 Re_2O_7 的 ΔS^\ominus 为439.3 J/(mol·K)(g)而 Tc_2O_7 的 ΔS^\ominus 为449.4 J/(mol·K)(g)。因此本工作拟以铼代替锝,探索高温挥发过程中加热温度、氧气流速、高温加热时间、吸收液等因素对铼回收率的影响,建立高温挥发-电感耦合等离子体质谱测定土壤中铼的分析方法,为退役核设施灰尘中的 ^{99}Tc 的测定提供一定的方法基础和分离方案。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 300Q型电感耦合等离子质谱(ICP-MS),美国Perkin Elmer公司;AQF-210裂解炉,日本Mitsubishi Chemical Analytech Co. Ltd.公司;AX205型十万分之一分析天平,瑞士Mettler Toledo公司。

实验用水均为去离子水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),

为 Mili-Q 纯水系统(美国 Millipore 公司)生产;铼、钼、钨标准溶液(1000 mg/L), $\rho=10\%$ 盐酸, 钢研纳克技术检测公司; Na_2CO_3 , 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 实验方法

采用裂解炉进行样品高温氧化前处理, 该仪器包含固体自动进样器、管式炉和吸收装置三部分。实验时, 设定管式炉的温度、载气和氧气流速、吸收液体积, 待系统稳定。称取含有 10 μg 铼的溶液置于样品舟中, 通过自动进样系统推动样品舟至管式炉的设定位置, 使用 10 mL 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液为吸收液, 调节氩气、氧气流速均为 200 mL/min, 在 1100 $^\circ\text{C}$ 下进行高温氧化, 样品中的铼在高温下被氧气氧化并挥发, 载气将其带入吸收装置中, 反应 15 min, 收集吸收液进行测量。实验前对自动进样系统、管式和吸收装置进行检漏, 每次进样前进行清洗。实验其他条件不变, 分别改变高温氧化温度、高温氧化时间、氧气流速、吸收液, 来验证不同实验条件对铼回收率的影响。

配制一系列铼标准溶液, 以 ^{115}In 为内标, 采用 ICP-MS 测定标准溶液, 绘制 ^{187}Re 和 ^{115}In 信号强度的比值与铼质量浓度的工作曲线。在相同的 ICP-MS 工作条件下测定吸收液中铼, 以工作曲线法计算铼的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 高温氧化温度的选择

高温氧化温度是铼的最高价氧化物形成和挥发的重要影响因素之一, 实验中采用含有 10 μg 铼的溶液为样品, 调节氩气、氧气流速均为 200 mL/min, 以 10 mL 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液为吸收液, 高温氧化时间为 15 min, 当高温氧化温度分别为 850、900、950、1000、1050 $^\circ\text{C}$ 和 1100 $^\circ\text{C}$ 时, 采用 ICP-MS 测量吸收液中的铼浓度, 计算回收率。铼回收率分别为 52.2%、66.0%、86.4%、85.0%、86.7%、106.6%。在 950 $^\circ\text{C}$ 以下时, 随着温度的提升, 铼回收率升高, 在 950~1050 $^\circ\text{C}$, 铼回收率稍有波动, 相差不大, 当温度升到 1100 $^\circ\text{C}$ 时, 铼回收率上升明显, 接近 100%, 由于高温下 Re(VII) 主要以 Re_2O_7 的形式出现, 且 Re_2O_7 高温下易挥发, 使用的标准溶液为盐酸体系下的 Re(IV) 标准溶液, 而升温过程中存在 ReO_2 升温后先生成 ReO_3 ,

ReO_3 歧化生成 Re_2O_7 以及 ReO_2 , 其中存在未发生氧化反应的 ReO_2 , 而 1100 $^\circ\text{C}$ 达到了 ReO_2 的升华温度, 导致铼回收率上升明显。

2.2 高温氧化时间的选择

采用含有 10 μg 铼的溶液为样品, 调节氩气、氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化温度 1100 $^\circ\text{C}$, 10 mL 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液为吸收液。高温氧化时间分别为 15、30、45、60 min 时, 采用 ICP-MS 测量吸收液中的铼浓度, 计算回收率。铼回收率分别为 96.4%、95.8%、101%、106%。在其他条件相同、只改变高温氧化时间的条件下, 随着高温氧化时间增加, 铼回收率略有增加, 在 15~60 min 内均接近 100%, 并且通过实验数据可知, 铼在加热 15 min 时的挥发速率最快, 随着高温氧化时间的增加, 铼的挥发速率不断减慢, 直到最后回收率趋于稳定, 且能达到 100% 左右。

2.3 氧气流速的选择

氧气流速也是影响铼氧化挥发的重要影响因素之一。采用含有 10 μg 铼的溶液为样品, 调节氩气流速为 200 mL/min, 以 10 mL 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液为吸收液, 高温氧化时间为 30 min, 高温氧化温度为 1100 $^\circ\text{C}$, 考察氧气流速分别为 100、200、300 mL/min 时, 采用 ICP-MS 测量吸收液中的铼浓度, 计算回收率。结果可知: 当氧气流速为 200 mL/min 时, 回收率最高, 达到了 95.8%; 氧气流速为 100 mL/min 和 300 mL/min 时, 铼回收率降低, 分别是 90.8% 和 87.0%。这是因为: 氧气流速低时, 部分 Re(IV) 未转化为挥发性的 Re_2O_7 , 而未被吸收导致回收率降低; 当氧气流速高时, 由于氧气流速增大, Re(IV) 的氧化速率比不上由于加大氧气流速而增加的挥发速率, 最终导致回收率有所下降。所以, 通过实验结果确定使用氧气流速为 200 mL/min 合适。

2.4 吸收液的选择

样品中铼在高温和氧气作用下以铼的最高氧化物形式挥发出来, 以 ReO_4^- 的形式溶于水。采用含有 10 μg 铼的溶液为样品, 调节氩气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化时间为 30 min, 高温氧化温度为 1100 $^\circ\text{C}$, 以 10 mL 不同吸收液吸收高温挥发出的铼, 吸收液稀释后采用 ICP-MS 测量, 计算铼回收率。当吸收液为去离子水和 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液时, 对应的铼回收率分别是 68.0% 和 96.4%。因为样品中的 Re(IV) 氧化后转化成

Re(VII), 最终以 ReO_4^- 的形式存在于水溶液中。此过程中生成 HReO_4 , 加入 Na_2CO_3 溶液后将氧化生成的 Re_2O_7 转化为 ReO_4^- , 所以加入 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液后铼回收率达到了 96.4%。而加入的吸收液中 Na_2CO_3 的浓度也会影响铼回收率, 后续分别将 0.5、2.0 mol/L Na_2CO_3 溶液作为吸收液进行高温氧化实验, 其他实验条件不变, 最后得到的铼回收率经过计算后均为 74.0%。综上, 选择 1.0 mol/L Na_2CO_3 作为吸收液。

2.5 干扰元素钼 (Mo) 和钌 (Ru) 的影响

利用 ICP-MS 测定 ^{99}Tc 时, 如果样品中存在 Mo 和 Ru, 在测量时将以 $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ 和 ^{99}Ru 干扰测量, 有效地分离和纯化 Ru 和 Mo, 对于 ICP-MS 准确测定 ^{99}Tc 尤为重要。本实验采用分别含有 10 μg Re、Mo 和 Ru 的溶液为样品, 调节氦气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化温度为 1 100 $^\circ\text{C}$, 高温氧化时间分别为 15 min 和 45 min, 以 10 mL 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液吸收, 采用 ICP-MS 测量, 计算铼回收率, 结果列入表 1。由表 1 可知: 当高温氧化温度为 1 100 $^\circ\text{C}$ 时, 铼基本完全挥发并被吸收, 回收率在 100% 左右; Mo 和 Ru 随着高温氧化时间的增加, 去除率略有下降, 但仍大于 80%, 说明高温氧化法可去除部分 Mo 和 Ru 的干扰, 推测对于分析测量 ^{99}Tc 可以起到一定的支持作用。

表 1 Re、Ru 和 Mo 的回收率和去除率

Table 1 Recovery and removal of Re, Ru and Mo

时间/min	Re回收率	去除率	
		Ru	Mo
15	96.4%	85.0%	89.0%
45	101.0%	83.5%	80.0%

注: 溶液分别含有 10 μg Re、Mo 和 Ru, 氦气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化温度为 1 100 $^\circ\text{C}$, 以 10 mL 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液吸收

2.6 模拟样品的测量

上述实验表明: 采用含有 10 μg 铼的溶液为样品, 高温氧化温度 1 100 $^\circ\text{C}$, 氦气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化时间为 15 min, 以 10 mL 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液吸收挥发出来的铼, 采用 ICP-MS 测量, 铼基本完全回收。以不含铼的土壤样品为基体, 加入铼标准溶液, 配制含 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的模拟标准样品, 称取一定量的样品, 采用上述高温氧化条件进行实验, ICP-MS 测量, 结果列入表 2。由表 2 可知: 分析模拟土壤标准样品, 铼回收率

表 2 模拟含铼土壤标准样品的分析结果

Table 2 Results of analysis of simulated rhenium-containing soil standard samples

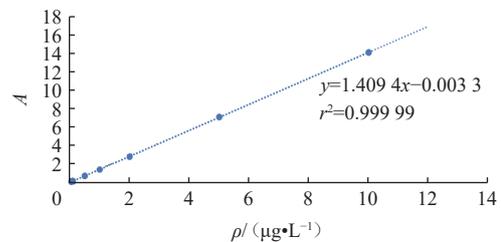
序号	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		Re回收率
	参考值	测量值	
1	10	9.9	99.0%
2	10	8.9	89.0%
3	10	9.0	90.0%
4	10	9.0	90.0%
5	10	9.5	95.0%
6	10	9.7	97.0%
			(4.5%)

注: 溶液含有 10 μg Re, 氦气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化温度为 1 100 $^\circ\text{C}$, 高温氧化时间为 15 min, 以 10 mL 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液吸收; 括号内数据为相对标准偏差

为 89%~99%, 6 次测量的相对标准偏差为 4.5%, 方法准确可靠。

2.7 ICP-MS 的测量

实验中 ICP-MS 的测量采用标准曲线法进行, 通过配制 0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mg/L 的标准溶液与原点制作标准曲线。测量样品后通过标准曲线得到样品的含量从而得到回收率, 测量得到标准曲线拟合程度 $r^2=0.99999$ (图 1)。



纵坐标 A 为测量所得 Re 的每秒计数与内标 In 的每秒计数的比值

图 1 ICP-MS 测量样品中 Re 的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Re in sample measured by ICP-MS

根据工作曲线计算质谱测量的探测下限, 通过测量空白样品的铼浓度 (表 3), 由测量值标准差的 3 倍除以工作曲线上斜率的值即为探测下限。本方法探测下限为 0.000 18 mg/L。

3 结 论

(1) 利用铼氧化物的高温挥发性质, 建立了高温氧化-ICP-MS 测量土壤中铼的分析方法, 方法准确、简单快速, 为退役核设施灰尘中的 ^{99}Tc 的

表3 质谱测量空白样品中铼浓度

Table 3 Measurement of Re concentration in blank samples by mass spectrometry

序号	$\rho_{\text{det}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0.0004
2	0.0003
3	0.0004
4	0.0004
5	0.0005
6	0.0004
7	0.0003
8	0.0005
9	0.0004
10	0.0003
11	0.0005

测定提供了一定的方法基础和分离方案。

(2) 采用高温氧化温度 1100 °C, 氩气和氧气流速均为 200 mL/min, 高温氧化时间为 15 min, 以 10 mL 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液为吸收液处理模拟土壤样品, ICP-MS 测量, Mo 和 Ru 作为测量⁹⁹Tc 时的干扰元素, 去除率大于 80%, 铼回收率为 89%~99%, 相对标准偏差为 4.5%(n=6)。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 工业和信息化部, 国防科工局. 放射性废物分类, 2017 年第 65 号[R]. 北京, 2017.
- [2] Perrier C, Segrè E. Some chemical properties of element 43[J]. *Chem Phys*, 1937, 5(9): 712-716.
- [3] Ihsanullah. Losses of technetium during various steps in the development of a procedure for environmental samples[J]. *Radioanal Nucl Chem Lett*, 1993, 176(4): 303-313.
- [4] Schwochau K. Technetium: chemistry and radiopharmaceutical application[M]. D-69469 Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany: 2000.
- [5] Deutsch E, Libson K, Vanderheyden J L, et al. The chemistry of rhenium and technetium as related to the use of isotopes of these elements in therapeutic and diagnostic nuclear medicine[J]. *Int J Radiat Appl Instrum Part B Nucl Med Biol*, 1986, 13(4): 465-477.
- [6] García-León M. Determination and levels of ⁹⁹Tc in environmental and biological samples[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 1990, 138(1): 171-179.
- [7] Wigley F, Warwick P E, Croudace I W, et al. Optimised method for the routine determination of technetium-99 in environmental samples by liquid scintillation counting[J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 380(1): 73-82.
- [8] Ihsanullah, West B. Method for the determination of technetium-99 in environmental samples using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Radioact Radiochem*, 1994: 92253978.
- [9] Shi K, Qiao J, Wu W, et al. Rapid determination of technetium-99 in large volume seawater samples using sequential injection extraction chromatographic separation and ICP-MS measurement[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(15): 6783-6789.
- [10] Nevissi A E, Silverston M, Strebin R S, et al. Radiochemical determination of technetium-99[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 1994, 177(1): 91-99.
- [11] Holm E, Rioseco J, Garcia-León M. Determination of ⁹⁹Tc in environmental samples[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res*, 1984, 223(2-3): 204-207.
- [12] Mas J L, García-León M, Bolívar J P. ⁹⁹Tc detection in water samples by ICP-MS[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92(1): 39-46.
- [13] Keith-Roach M J, Stürup S, Oughton D H, et al. Comparison of two ICP-MS set-ups for measuring ⁹⁹Tc in large volume water samples[J]. *Analyst*, 127(1): 70-75.
- [14] Darab J G, Smith P A. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(5): 1004-1021.
- [15] Kelmers A D, Kessler J, Arnold W D, et al. Progress in evaluation of radionuclide geochemical information developed by DOE high-level nuclear waste repository site projects: annual report, October 1984-September 1985. Volume 4[R]. US: U. S. Department of Energy, 1986.
- [16] 孙雪杰, 李润, 杨军强, 等. 样品预处理过程中铼的热稳定性研究[J]. *中国科技论文*, 2017, 12(6): 652-654, 665.