

文章编号:0253-9950(2009)03-0144-04

同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法 测定八氧化三铀中微量钍

初泉丽¹, 曹淑琴², 张亮¹, 武朝晖³

1. 中国原子能科学研究院 辐射安全研究部, 北京 102413; 2. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要:为了解决核燃料循环前端铀产品中痕量钍的分离、分析问题,将高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)与同位素稀释技术(ID)相结合,建立了灵敏、准确的八氧化三铀中微量钍的分析方法,方法的检出限为 $0.0033\ \mu\text{g/g}$,相对标准偏差小于 $3\%(n=3)$ 。

关键词:电感耦合等离子体质谱;同位素稀释;八氧化三铀;痕量钍

中图分类号:TL271.8 文献标志码:A

Determination of Trace Thorium in Triuranium Octoxide by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

CHU Quan-li¹, CAO Shu-qin², ZHANG Liang¹, WU Chao-hui³

1. Department of Radiation Safety, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;
2. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, Beijing 101149, China;
3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: In nuclear industry, trace thorium in uranium product from mining and metallurgy is an important impurity. It is difficult to separate and analyze trace thorium in uranium product. It has important significance to improve of the quality of uranium product in our country that this problem is solved and applied to the production. A method was developed for determining the trace thorium in triuranium octoxide by ID-ICP-MS. The detection limit of this method is $0.0033\ \mu\text{g/g}(3s)$, and s_r is less than $3\%(n=3)$. The results of the determination are in good agreement with the reference values in standard reference materials GBW04205, GBW04242 and GBW04243. These indicate that the method is a sensitive and accurate one and can meet the demand for trace thorium analysis in triuranium octoxide.

Key words: ICP-MS; isotope dilution; triuranium octoxide; trace thorium

核燃料循环前端铀产品中的痕量钍,是衡量核燃料品位的重要指标。产品中痕量钍的分离、分析是核燃料质量控制的困难问题之一。这一问

题的解决和在生产中的应用对于我国铀产品质量的提高具有极重要的意义。针对铀化合物中杂质元素常用的分析方法有光度法、光谱法、质谱法、

活化分析法(主要是堆中子活化法)和电化学分析法等^[1-7]。其中光谱法在测定铀化合物中杂质元素方面应用较为广泛,其余因为灵敏度、检出限、费用等问题,多数分析方法应用情况并不十分理想,质谱法中随着 ICP-MS 的应用与发展,凭借其诸多的优越性,目前得以迅速推广^[8]。

在现有的痕量分析技术中,同位素稀释法是公认的绝对测量方法之一。结合 ICP-MS 提供的高灵敏度、低检出限、干扰少等优点,本工作拟将高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)与同位素稀释技术(ID)相结合,建立一种八氧化三铀中微量 Th 的绝对测量方法,并应用本方法对八氧化三铀标准物质中的钍进行测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Element 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪,德国 Finnigan MAT 公司;自动控温电热板,常温至 400 °C,控制精密度±5 °C,南京仪器设备厂;精密电子天平,感量 0.000 1 g,上海分析仪器厂。

八氧化三铀杂质元素标准物质 GBW04205, GBW04242 和 GBW04243,钍标准溶液 GBW(E) 080174,核工业北京化工冶金研究院提供;MOS 纯硝酸、优级纯盐酸,北京化学试剂研究所;²³⁰Th 稀释剂,²³⁰Th 和²³²Th 的同位素丰度比 $R_1 = 5.374$,从沥青铀矿石中提取;18.2 MΩ 超纯水,Milli-Q 系统纯化制得;75~120 目的 CL-TBP 萃淋树脂,核工业北京化工冶金研究院。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取柱的制备 取 CL-TBP 萃淋树脂,用蒸馏水浸泡 24 h,备用。湿法装入萃取柱(上下均用聚四氟乙烯丝或有机玻璃层填塞),树脂床高约 140 mm,内径 1 cm,流速约为 2.0 mL/min,以 20 mL 6 mol/L 的 HCl 淋洗,用超纯水淋洗到中性,备用。

1.2.2 试样溶解 称取 0.50 g 八氧化三铀标准物质于 10 mL 石英小烧杯中,加入 1.00 g 稀释剂,再加入 3 mL 浓 HNO₃,在电热板上缓慢加热溶解,至近干。再加入 3 mL 6 mol/L HCl 使其溶解。

1.2.3 上柱分离 用 6 mol/L 的 HCl 淋洗 CL-TBP 分离柱,进行预平衡后,将样品溶液上柱,并用 6 mol/L 的 HCl 淋洗,接取流出液约 25 mL。

30 min 内即可完成分离。

1.2.4 HR-ICP-MS 测定 Th 同位素丰度比

(1) Th 空白值的测定

称取 1.000 0 g ²³⁰Th 稀释剂(含钍 1.36 μg/g)置于 10 mL 石英小烧杯中,加入 3 mL 浓 HNO₃ 溶解,蒸干,再加入 3 mL 6 mol/L 的 HCl。按上述分离程序进行分离。淋洗液用于质谱仪测定 Th 同位素丰度比,计算钍的空白值 m_0 。

(2) Th 同位素丰度比的测定

根据同位素稀释法的基本原理推导出样品中天然钍的质量计算公式:

$$m_1 = \frac{m_2(R_1 - R_2)}{R_2(1 + \alpha R_1)} = 0.849\ 5 \frac{m_2}{R_2} - 0.158\ 1 m_2 \quad (1)$$

则样品中钍的质量分数为 $w(\text{Th})$:

$$w(\text{Th}) = \frac{m_1 - m_0}{m} \quad (2)$$

式中, m ,样品质量,g; m_0 为分析流程的钍空白值,μg; m_1 为样品中天然钍的质量,μg; m_2 为加入的稀释剂中钍的质量,μg; R_1 为稀释剂中²³⁰Th 和²³²Th 的同位素丰度比,在该实验条件下, $R_1 = 5.374$; R_2 为样品和稀释剂混合物中²³⁰Th 和²³²Th 的同位素丰度比(待测值); α 为同位素丰度比和质量比之间的换算系数, $\alpha = 230/232 = 0.991$ 。

2 结果和讨论

2.1 方法的检出限和测定下限

按上述实验方法,测定全流程中钍的空白值(m_0),分别为 0.011 8, 0.013 5, 0.010 9, 0.013 3, 0.012 5, 0.010 6 μg, $\bar{m}_0 = 0.012\ 1\ \mu\text{g}$ 。空白值的实验标准偏差 $s = 0.001\ 1 (n = 6)$ 。取 3s 为方法的检出限(DL), $DL = 0.003\ 3\ \mu\text{g/g}$;方法的测定下限 LOD 表示为 5DL, $LOD = 0.017$ 。

2.2 同位素丰度比测量的精密度

重复测定钍质量浓度为 10 μg/L 的稀释剂中²³⁰Th 和²³²Th 的同位素丰度比,结果分别为 5.320, 5.322, 5.338, 平均值为 5.327。 $s_r = 0.187\% (n = 3)$ 。由结果可知,同位素丰度比测量结果的精密度的 0.187%。

2.3 方法的精密度

用 ID-HR-ICP-MS 测量八氧化三铀标准物质 GBW04205($w(\text{Th}) = 1.2\ \mu\text{g/g}$,置信限 1.0~1.3)中钍的质量分数 $w(\text{Th})$,测定结果为 1.178,

1.201, 1.199, 1.210, 1.211, 1.189 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 1.198 $\mu\text{g/g}$, $s_r = 0.96\%$ ($n=6$)。由此可知, 该方法的精密度为 0.96%。

2.4 ID-HR-ICP-MS 方法验证

为检验所建立方法 ID-HR-ICP-MS 的准确性, 用它对八氧化三铀标准物质 GBW04242 和

GBW04243 中的钍进行测量, 结果列于表 1。由表 1 可知, 方法的 $s_r < 3\%$ ($n=3$), 测定结果在标准物质参考值的不确定度范围内, 但相对于标准物质参考值偏低, 这可能是因为存在的系统误差导致, 例如: 固体样品吸湿未进行足够烘干; 样品溶解不完全; 操作过程中的样品损失等。

表 1 八氧化三铀标准物质中钍的测定结果

Table 1 Determination results of the trace thorium in triuranium octoxide reference material

标准物质 (Reference materials)	$w_{\text{det}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			$\bar{w}_{\text{det}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$	$w_{\text{ref}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	1	2	3			
GBW04242	16.8	16.3	17.1	16.7	2.0	17.5±1.4
GBW04243	38.7	39.3	38.8	38.9	0.68	41.3±2.8

2.5 方法的不确定度评定

建立了不确定度评估的数学模型, 对稀释剂标定的不确定度及试样测量结果不确定度进行了评估。由数学模型可知, ID-HR-ICP-MS 测定样品中痕量钍质量分数的不确定度来源包括以下 x 项分量: 标定稀释剂中钍含量带来的误差 $u(w_1(\text{Th}))$; 测定稀释剂中同位素丰度比时带来的误差 $u(R_1)$; 样品溶解彻底程度引起的误差 $u(D_v)$; 稀释剂称量引起的误差 $u(m_3)$; 天平称量引起的误差 $u(m)$; 同位素丰度比测量、同位素均化引起的误差 $u(R_2)$; 重复测定的标准偏差 $u(m_0)$ 。

以 U_3O_8 标准物质 GBW04205 为例, 经过计算, GBW04205 中钍含量的不确定度 $u(w(\text{Th})) = 0.023 \mu\text{g/g}$, 将合成标准不确定度乘以包含因子 ($k=2$) 得到扩展不确定度 $U(w(\text{Th}))$:

$$U(w(\text{Th})) = 2 \times 0.023 \mu\text{g/g} = 0.046 \mu\text{g/g}.$$

因此, 扣空白后 GBW04205 中钍的质量分数为:

$$w(\text{Th}) = (1.198 \pm 0.046) \mu\text{g/g} (k=2).$$

综合不确定度评定的各个环节, 统计过程中各不确定度分量对总不确定度的贡献, 结果列入表 2。由表 2 可知, 钍同位素稀释剂浓度分量的贡献最大, 贡献率为 45.93%, 其次是混合物同位素丰度比的测定贡献, 贡献率为 34.03%, 其它不确定度的分量贡献较小。由钍同位素稀释剂浓度标定结果知, 对其结果不确定度贡献最大的分量是混合物同位素丰度比的测定。因此, 准确测定同位素丰度比是保证测定值准确的关键, 是提高分析方法准确度和精密度的重要因素。

3 结论

(1) 采用传统的 TBP 萃取色层柱对样品进行分离, 容易操作、控制, 选用 6 mol/L 的 HCl 上柱淋洗, 淋洗速度约为 2.0 mL/min, 淋洗体积 25 mL, 30 min 内即可完成分离;

表 2 GBW04205 不确定度分量对总不确定度的贡献

Table 2 Contribution of uncertainty components to total uncertainty of GBW04205

分量 (Components)	$u(x)$	$\frac{\partial u(w(\text{Th}))}{\partial u(x)}$	$(\frac{\partial u(w(\text{Th}))}{\partial u(x)})^2 \cdot u^2(x)$	贡献率 (Contribution)/%
$u(m_0)$	0.003 1	-3.38	0.000 11	20.01
$u(m_3)$	0.000 1	1.22	0.000 00	0.003
$u(w_1(\text{Th}))$	0.017 0	0.92	0.000 24	45.93
$u(R_1)$	0.003 0	0.09	0.000 00	0.02
$u(R_2)$	0.010 0	1.34	0.000 18	34.03
$u(m)$	0.000 1	1.99	0.000 00	0.01

(2) 通过对 HR-ICP-MS 测定钍同位素丰度比工作参数的优化,对质量浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 的钍溶液测定,钍同位素丰度比的测定精密密度为 0.187% ;

(3) 方法的全流程空白为 $0.0121 \mu\text{g}$,检出限为 $0.0033 \mu\text{g/g}$;

(4) 对八氧化三铀杂质成分标准物质进行了分析,Th 的测定结果与参考值在不确定度范围内保持一致,方法的 $s_r < 3\% (n=3)$ 。

参考文献:

- [1] 张丽华,郭魁生,吴继宗,等.三元缔合物分光光度法测定铀中微量硅[J].原子能科学技术,2001,35(5):445-450.
- [2] Walker C R, Vita O A, Sparks R W. Determination of Antimony, Iron, and Molybdenum in Nickel or Uranium by Atomic Absorption Spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 1969, 47(1): 1-7.
- [3] 赵秀峰.多极蒸发分离富集发射光谱法测定八氧化三铀中痕量硼和镉[J].理化检验-化学分册,1994,30(2):89-90.
- [4] 张正雄,刘勇,沈岚,等.钍存在时铀中杂质元素的化学分离——ICP-AES法[J].分析试验室,2002,21(1):36-38.
- [5] 伍涛,李金英,郑维明,等.ICP-MS法测定铀中的痕量钍[J].核化学与放射化学,2002,24(3):179-182.
- [6] 陈梅安.萃淋树脂分离-催化极谱法测定核级 UO_2 及 U_3O_8 中的钍[J].铀矿冶,1995,14(4):264-268.
- [7] Crain J S, Gallimore D L. Determination of Impurities in Uranium Oxides by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. J Anal At Spectr, 1992, 7(4): 605-610.
- [8] 初泉丽,曹淑琴,周志全.铀及其化合物中杂质元素的分析方法综述[J].铀矿冶,2009,28(1):38-44.