

流动注射-电感耦合等离子体质谱联用分析土壤样品中的铀

王琛, 赵永刚, 张继龙, 姜小燕, 常志远, 朱留超

(中国原子能科学研究院, 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:建立了使用 ^{233}U 作为同位素稀释剂, 流动注射-电感耦合等离子体质谱联用法分离测量土壤样品中铀的方法。土壤样品经过微波消解后, 以 UTEVA 树脂在线预富集铀, $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 解吸铀, 且直接将铀解吸液导入多接收电感耦合等离子体质谱仪测定同位素比, 从而得出样品中铀的同位素比及铀的浓度。通过对土壤标准样品的分析, 验证了方法的可行性, 结果与标称值一致。该方法对 ^{238}U 和 ^{235}U 的检测限分别为 $5.4\times 10^{-9}\text{ g}$ 和 $5.7\times 10^{-11}\text{ g}$ 。

关键词:铀; 微波消解; UTEVA; 同位素稀释; 多接收电感耦合等离子体质谱; 在线分离预富集
中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2010)01-0034-05

Determination of Uranium in Soil Samples by Flow Injection-ICP-MS

WANG Chen, ZHAO Yong-gang, ZHANG Ji-long, JIANG Xiao-yan,
CHANG Zhi-yuan, ZHU Liu-chao

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

Abstract: A rapid on-line separation and preconcentration method for the determination of uranium in soil was developed by flow injection multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-MC-ICP-MS) using ^{233}U as spike for the isotope dilution analysis. The on-line separation was based on uranium adsorption on UTEVA resin. The absorbed uranium was eluted with $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl and directly introduced into MC-ICP-MS for measuring uranium isotopes. The method was examined by determining the uranium in soil standard reference materials. The results are in good agreement with the certified values. The limits of detection of ^{238}U and ^{235}U are $5.4\times 10^{-9}\text{ g}$ and $5.7\times 10^{-11}\text{ g}$.

Key words: uranium; microwave digestion; UTEVA; isotope dilution; multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS); on-line separation and preconcentration

随着核工业的不断发展, 核燃料循环体系中作为原料的铀会通过液态流出物等形式释放到

环境中, 对环境造成一定的污染。尤其是核设施在事故状态下核素的释放, 构成了公共照射的主

要污染源^[1]。而通过对土壤样品中铀的浓度及²³⁵U/²³⁸U 比值分析,可以确定污染程度和污染范围,并且可以进一步确定污染的来源^[2]。因此,建立一种简便、迅速、准确的分析方法对污染的准确判断是非常必要的。

痕量铀的分析方法主要有 α 能谱法、荧光法、质谱法等,质谱法具有取样量少、分析精度高等优点,成为最常用的分析方法。流动注射(FI)在线分离预富集技术具有样品和试剂消耗量少、分析速度快等优点,近年来流动注射与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用分析技术得到了广泛的应用^[3]。土壤样品中的常量元素会影响铀同位素的准确测量,需要对土壤样品中的铀进行分离纯化。环境样品中铀的分离纯化最常用的是 TBP 萃取色层法,近年来,另一种磷类萃淋树脂 UTEVA 因其具有吸附、解吸酸度低,分离系数高等优点^[4-5],得到了广泛应用。本工作选用该树脂作为流动注射-电感耦合等离子质谱(FI-ICP-MS)联用法分析土壤样品中的铀。通过对分离条件和质谱参数的优化,结合同位素稀释法不需要样品定量回收的特点,建立了在线分离预富集-多接收电感耦合等离子体质谱(FI-MC-ICP-MS)法测定土壤样品中的铀。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

IsoprobeTM 型多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS):英国 GV 公司产品;FI-

3100 流动注射仪:北京吉天仪器有限公司产品;超纯水装置(18.2 M Ω ·cm):美国 Millipore 公司产品;Mars5 型微波消解器:美国 CEM 公司产品;UTEVA 树脂(60~80 目):美国 Eichrom 公司产品;分离柱,有机玻璃材质, Φ 4×50 mm。

1.2 主要试剂和标准溶液

HCl, HNO₃, H₂O₂(均为 BV-Ⅲ级):北京化学试剂研究所产品;HF(分析纯):北京化工厂产品;²³³U 标准溶液(编号为 A051018):英国国家物理实验室(NPL)产品,其中²³³U/²³⁵U、²³³U/²³⁸U 同位素比均经过标定;IRMM199 铀同位素标准:欧洲参考物质与测量研究所(IRMM)产品;CRM-005A 铀同位素标准:由美国新布朗斯威克实验室(NBL)提供。

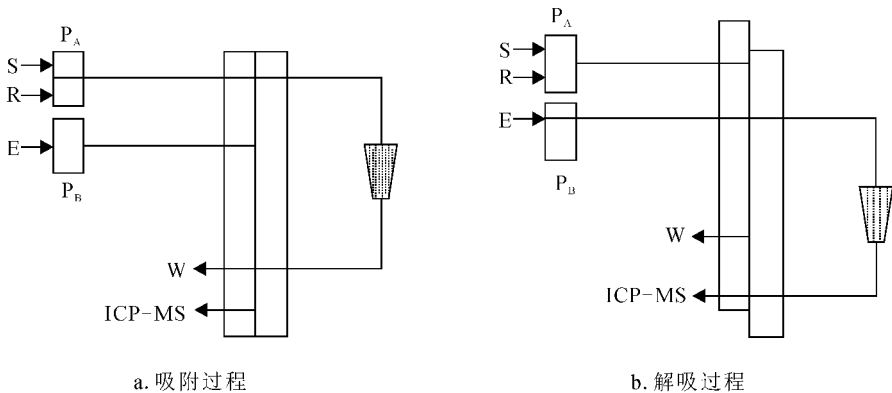
IAEA-soil-6、IAEA-326、IAEA-375:均为 IAEA 土壤标准物质;GBW-07405:国内土壤标准物质。

1.3 土壤样品的前处理

称取约 0.5 g 烘干后的土壤样品于消解罐中,加入²³³U 稀释剂和 10 mL 浓硝酸、5 mL 浓氢氟酸、5 mL 浓双氧水,放置过夜,使之预反应 12 h,然后用微波消解器 180 ℃消解 50 min。消解后的样品在电热板上蒸干,用 25 mL 3 mol·L⁻¹硝酸溶解,0.45 μ m 微孔滤膜过滤,取其中 5 mL 作为分离料液。

1.4 流动注射分离

FI-ICP-MS 系统流路示于图 1。流动注射分离的操作程序列于表 1。



注: P_A-pump A, P_B-pump B, R-rinse(1.5 mol·L⁻¹ HNO₃), E-eluent(0.2 mol·L⁻¹ HCl), S-sample, W-waste

图 1 流动注射在线分离预富集系统与 ICP-MS 在线联用图

Fig. 1 The operation procedure for flow injection separation system coupled to ICP-MS

表 1 流动注射在线分离预富集操作程序

Table 1 The operation procedure for flow injection separation and preconcentration

步骤	功能	阀位	时间/min	泵	传输溶液	流速/(mL·min ⁻¹)
1	上柱	注入	2.5	P _A	样品	2.0
2	淋洗	注入	3	P _A	1.5 mol·L ⁻¹ HNO ₃	2.0
3	解吸	上柱	2	P _B	0.2 mol·L ⁻¹ HCl	1.0
4	解吸	上柱	6.7	P _B	0.2 mol·L ⁻¹ HCl	0.25

1.5 质谱分析

使用 IRMM199 优化仪器的测量条件和校正质谱的质量歧视,其中,²³³U、²³⁵U、²³⁸U 均采用法拉第接收器接收,分别测定样品中²³⁵U 与²³³U,²³⁸U 与²³³U 的同位素比,其中积分时间为 10 s,采样速度为 0.25 mL·min⁻¹;质量歧视因子是在使用连续雾化条件下测得的^[6]。按如下公式计算样品中²³⁵U 的摩尔质量浓度:

$$C(^{235}\text{U})_X = \frac{R_Y - R_B}{R_B - R_X} \times \frac{1}{R_Y} \times \frac{m_Y}{m_X} \times C(^{233}\text{U})_Y \quad (1)$$

式中: R_X 为土壤样品中²³³U/²³⁵U 的原子数比; R_Y 为²³³U 稀释剂中²³³U/²³⁵U 的原子数比; R_B 为土壤样品中加入²³³U 稀释剂后,²³³U/²³⁵U 的原子数比; m_X 为土壤样品取样量; m_Y 为²³³U 稀释剂的取样量; $C(^{233}\text{U})_Y$ 为²³³U 稀释剂中²³³U 的摩尔质量浓度。同理可以计算²³⁸U 的摩尔质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品的消解

选用文献^[7]提供的 HNO₃:HF:H₂O₂ 为 2:1:1 土壤消解液配比消解土壤,由于 H₂O₂ 能够破坏土壤中的有机物,省去了样品灰化时间;而 HF 能够消除掉土壤中大量的硅,使土壤样品的大部分被消解。消解后,消解液无色透明,剩余的少量残渣呈灰白色。

2.2 UTEVA 树脂分离铀

UTEVA 树脂在大于 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 介质中能很好的吸附铀,当硝酸浓度为 3 mol·L⁻¹ 时,能定量的吸附 UO₂²⁺ 离子^[5]。本工作选用 3 mol·L⁻¹ HNO₃ 介质作为上柱酸度,并且用 5 mL 1.5 mol·L⁻¹ HNO₃ 淋洗色层柱,在此过程中没有铀被淋洗下来。由于最后要将铀的

解吸液直接引入质谱测量同位素比,这就要求选用适合质谱分析的低浓度硝酸或盐酸解吸铀。本工作选用 0.3 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 0.2 mol·L⁻¹ HCl 作为铀的解吸液,解吸速度为 1 mL·min⁻¹ 时,铀的解吸曲线示于图 2。从图 2 可见,0.3 mol·L⁻¹ HNO₃ 从 UTEVA 柱上淋洗铀的曲线没有出现明显的淋洗峰,解吸效果不佳;而 6 mL 0.2 mol·L⁻¹ HCl 可以有效的将铀从 UTEVA 柱上解吸下来。故选用 0.2 mol·L⁻¹ HCl 作为铀的解吸液。

2.3 质谱测量铀同位素比

在线分离过程中,铀的浓度会随着进样时间不断变化,其同位素比也会随着浓度的不同而有所变化^[8],用 5.0×10⁻⁸ g CRM-005A 铀同位素标准研究了浓度对²³⁵U/²³⁸U 比值质谱测量的影响。如图 3 所示,在²³⁸U 信号开始上升时,同位素比值与参考值偏差很大;当²³⁸U 信号达到一定值时,同位素比值趋于稳定;当²³⁸U 信号下降到 0.2 V 以下时,同位素比值波动变大,但其同位素比值还在真值不确定度范围内。在土壤标准样品测量时,²³⁵U/²³⁸U 比值的波动与图 3 一致。

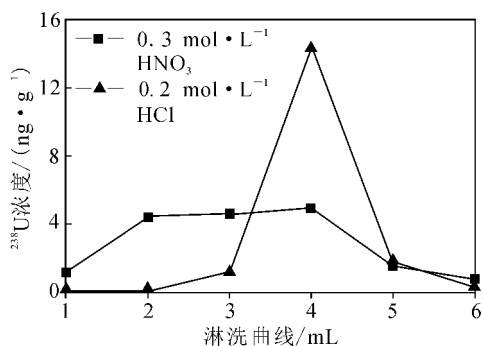
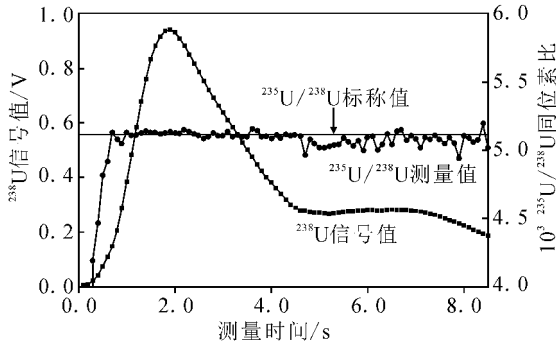


图 2 铀的解吸曲线

Fig. 2 Uranium eluting curves with 0.2 mol·L⁻¹ HCl and 0.3 mol·L⁻¹ HNO₃

图 3 ^{238}U 信号值、校正后 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值随分析时间的变化Fig. 3 ^{238}U intensity and corrected $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios versus retention time

2.4 方法的本底和检出限

由于使用了微波消解和 FI 在线分离技术,减少了环境的影响和试剂的使用量,为了考察方法的检测限,进行了全流程空白监测。测得 ^{238}U 流程本底为 $(3.3 \pm 1.8) \times 10^{-9} \text{ g}(n=3)$, ^{235}U 流程本底为 $(4.9 \pm 1.9) \times 10^{-11} \text{ g}(n=3)$,以 3 倍本底标准偏差为检测限, ^{238}U 和 ^{235}U 的检测限分别为 $5.4 \times 10^{-9} \text{ g}$ 和 $5.7 \times 10^{-11} \text{ g}$ 。

2.5 标准土壤样品分析结果

采用所建立的流程分析了标准土壤样品中 ^{235}U 、 ^{238}U 的浓度,得出样品中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的原子比。土壤标准样品 ^{235}U 、 ^{238}U 的浓度值均在推荐的置信区间内,列于表 2。

表 2 标准土壤样品中铀的测定结果

Table 2 Measurement values of uranium in soil standard reference materials by FI-MC-ICP-MS

样品	样品编号	$^{235}\text{U}/$	^{235}U 浓度 ¹⁾ /	^{238}U 浓度 ¹⁾ /	^{235}U 浓度置	^{238}U 浓度置信
		^{238}U 原子比	($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	信区间 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	区间/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
IAEA-326	1	0.007 38	0.016 7	2.27	0.015~0.022 ²⁾	2.26~2.46 ²⁾
	2	0.007 38	0.016 7	2.28		
	3	0.007 38	0.017 0	2.32		
IAEA-375	1	0.007 64	0.015 7	2.04	1.66~2.05 ³⁾	
	2	0.007 71	0.015 7	2.03		
	3	0.007 83	0.016 2	2.06		
GBW07405	1	0.007 35	0.048 7	6.61	5.4~7.6 ³⁾	
	2	0.007 36	0.050 1	6.78		
	3	0.007 34	0.050 5	6.86		
IAEA-SOIL-6	1	0.007 78	0.017 5	2.26		
	2	0.007 78	0.018 3	2.24		
	3	0.007 89	0.018 4	2.33		

注:1) 为实验值;2) 为标准物质的推荐置信区间;3) 为标准物质总铀的推荐置信区间

3 小 结

建立了流动注射在线预富集与质谱联用分析土壤样品中铀的方法。该方法比常规分离法快速、简便,实现了在线预富集、分离和测定,减少了土壤样品处理过程中引入污染的可能。经土壤标准样品检验后,该方法快速、准确,适合土壤样品中铀的分析。

参考文献:

- [1] 韩 军,傅中华,贾宝亭,等.用内标技术测量环境样品中的铀[J].核化学与放射化学,2004,26(4): 239-242.
- [2] 杨海友,于 水.电感耦合等离子体质谱在环境放射化学研究中的应用[J].质谱学报,2008,29(3): 172-184.
- [3] 吕元琦,尹 明,李 冰.流动注射-电感耦合等离子体质谱应用现状及进展[J].岩矿测试,2001,20(2):115-124.

- [4] PHILIP HORWITZ E, DIETZ M L, CHIARIZIA R, et al. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography[J]. Anal Chim Acta,1992,266:25-37.
- [5] CARTER H E, WARWICK P, COBB J, et al. Determination of uranium and thorium in geological materials using extraction chromatography [J]. The Analyst,1999,124:271-274.
- [6] MOTA J P V, CAMPA M R, ALONSO J I, et al. Determination of cadmium in biological and environmental materials by isotopic dilution inductively coupled plasma mass spectrometry; effects of flow sample introduction methods[J]. J Anal At Spectrom,1999,124:271-274.
- [7] IVANOVA J, DJINGOVA R, KORHAMMER S, et al. On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. Talanta,

2001,14(2):113-120.

sient signals by MC-ICP-MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378: 241-249.

[8] GUNTHER-LEOPOLD I, WERNLI B, KOPAJ-TIC, et al. Measurement of isotope ratios on tran-

2010 年全国质谱大会暨第三届世界华人质谱研讨会 第一轮通知

“2010 年全国质谱大会暨第三届世界华人质谱研讨会”将于 2010 年 7 月 30 日—8 月 1 日在吉林省长春市召开,会期 3 天。本届大会的主题是:前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展。大会将邀请美国、加拿大、欧洲、新加坡、中国大陆、香港、台湾、澳门的知名华人质谱学家,做高水平的学术报告,并组织多领域的质谱同行进行学术讨论,分组专题报告,交流近年来质谱及其相关领域的最新研究成果及应用经验;此外,国际主要质谱公司还将介绍最新技术及其应用进展。本次会议的主要目的为促进和加强国际、国内及海外华人质谱工作者的学术交流与合作机会,提供了解质谱前沿技术和最新进展的平台,为我国质谱学科的发展起到积极的促进作用。

一、征文内容

无机质谱学,有机质谱学,同位素质谱学,生物医学质谱学,质谱仪器制造和教育领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展。

二、论文摘要要求及格式

1) 凡未在刊物上公开发表或未在学术会议上宣读过的、与上述议题相关的研究成果均可投稿,并注明“2010 年全国质谱大会暨第三届世界华人质谱研讨会”会议论文,内容要求控制在 A4 纸 2 页以内,会议论文将刊登于《质谱学报》增刊,每页需交版面费 150 元/页,会议论文请直接寄至会议学术组。并注明作者姓名、单位、电话、通信地址和电子信箱以便及时联系。

2) 会议论文摘要详细内容应包括:中英文题目、作者姓名、单位、所在城市和邮政编码;英文摘要(内容要求 4~5 个整句)、英文关键词(3~5 个);正文部分应包括实验目的,方法,结论;主要参考文献。

3) 第一作者及通信作者简历需以如下格式注于第一页页脚:作者简介:姓名(出生年月),性别(民族),籍贯,职称或学位,从事专业或研究方向;并提供联系电话、E-mail 地址等。获得基金资助的论文,注明基金项目名称,并在括号内注明其项目编号。

三、报名时间及注意事项

欲参加本届会议者,请于 2010 年 05 月 31 日前通过传真或 E-mail 等形式,将回执寄至会议会务组,以便会务组联系和安排食宿等事宜。

四、会议费

2010 年 7 月 5 日前注册:900 元/人(凭学生证减半);2010 年 7 月 5 日后注册:1 000 元/人(凭学生证减半)。会议邀请报告人免收会议注册费。

五、付款方式

汇款银行:中国建设银行长春南湖支行;银行账号:4367420942421174388;帐户名称:皮子凤;请参会代表于 2010 年 7 月 5 日前将汇款寄至上述账号,并将汇款凭证(附上姓名)通过 E-mail 或传真至会务组。汇款请注明“2010 年全国质谱大会会议费”字样。

六、学术组联系方式

通信地址:北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部;邮编:102413;联系人:沈莹;电话:010-69357734;电子邮箱:jcmss401@163.com

七、会务组联系方式

通信地址:吉林省长春市人民大街 5625 号,中国科学院长春应用化学研究所;邮编:130022;联系人:皮子凤;电话:0431-85262079;传真:0431-85262886;电子邮箱:2010msc@ciac.jl.cn

更多信息请浏览:大会网站 <http://2010msc.ciac.jl.cn/>;

质谱学会网站 <http://www.cmss.org.cn/>