

CNIC-01757
CAEP-0139

同位素稀释质谱法分析环境样品中的铀

**THE ANALYSIS OF URANIUM IN ENVIRONMENTAL
SAMPLE BY MASS SPECTROMETER COMBINED
WITH ISOTOPIC DILUTION**
(In Chinese)

中国核情报中心
China Nuclear Information Centre

CNIC-01757
CAEP-0139

同位素稀释质谱法分析环境样品中的铀

傅中华 贾宝亭 韩军

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

摘 要

报道了采用同位素稀释质谱法分析核设施环境样品中铀的分析测量方法, 包括采用 HNO_3 , HF 和 HClO_4 混酸分解处理、TBP 色层分离纯化、质谱源的制备以及质谱分析测量条件。结果表明, 所测环境样品中铀的含量为: 河水样品 $0.08 \mu\text{g/g}$; 长青树叶 $0.1 \mu\text{g/g}$; 表层土壤 $5\sim 11 \mu\text{g/g}$ 。

关键词: 同位素稀释法 质谱分析 环境样品 铀

The Analysis of Uranium in Environmental Sample by Mass Spectrometer Combined with Isotopic Dilution

(In Chinese)

FU Zhonghua JIA Baoting HAN Jun
(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang, 621900)

ABSTRACT

Uranium in the environmental sample was analyzed by mass spectrometer combined with isotopic dilution. Before mass spectrometer analysis, samples were dissolved in a concentrated acidic solution containing HNO₃, HF and HClO₄ and chemically processed to suit the analysis requirement. Analysis results indicated that the uranium content was 0.08 μg/g in river water, 0.1 μg/g in evergreen foliage, and 5~11 μg/g in surface soil respectively.

Key words: Isotopic dilution, Mass spectrometer, Environmental sample, Uranium

引言

随着全球工业迅速发展,土壤、水源、空气和食品中有害元素的检测引起人们的高度重视。由于同位素稀释质谱法精密度好,准确度高,所以在标准分析和仲裁分析中占有重要地位^[1~3],并广泛适用于医学、地质等领域的研究和工业材料中微量杂质的分析。

核工业的发展导致了环境放射性污染,作为核原料的放射性铀同位素在采矿、浸取和冶炼、循环以及核设施的运行等过程中可能会通过气态或液态流出物有控制地对环境造成一定的污染,加上核设施在事故状态下释放的核素,构成了造成公共照射的主要源项之一。因此,研究铀的同位素在核事故现场或核矿山、核设施厂区土壤及其周围生态环境系统的其它组分中的物化行为将不仅仅使我们了解铀同位素在生态系统中的迁移和转化规律,而且为今后这些地区的管理和必要的放射性处理提供宝贵的科学依据。

传统的痕量铀同位素分析采用分光光度法、激光荧光法等分析方法,但这些方法不能有效给出铀的同位素比值,而同位素稀释质谱法不仅能准确给出铀同位素比值,而且还能精确定量^[3]。本文采用同位素稀释质谱法准确测定环境样品中铀同位素比值及其含量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

MAT-262 质谱仪,德国, Finnigan 公司生产; ^{233}U 稀释剂 (4 mol/L HNO_3 介质); 已知浓度和丰度的浓缩铀溶液; HNO_3 (浓; 8 mol/L; 4 mol/L; 0.5 mol/L; 0.1 mol/L); 浓 HF; 浓 HClO_4 ; 0.005 mol/L HF-2 mol/L HNO_3 ; TBP (磷酸三丁酯); Kel-F (聚三氟氯乙烯) 粉, 100~200 目; pH 2 的 0.03 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 去离子蒸馏水。所用试剂均为优级纯。

1.2 ^{233}U 稀释剂浓度标定

用移液管准确量取 ^{233}U 稀释剂 1 ml, 加入一定量的已知浓度和丰度的浓缩铀溶液, 混合均匀, 蒸干, 用 0.5 mol/L HNO_3 溶解转移, 制成质谱源, 测定 ^{233}U 与 ^{235}U 的比值, 根据加入 ^{235}U 的量按式 (1) 计算出 ^{233}U 的量, 从而计算出 ^{233}U 的浓度。

^{233}U 的原子数为 N_3 :

$$N_3 = R_{35} \times N_5 \quad (1)$$

式中: R_{35} 为混合样品中 ^{233}U 与 ^{235}U 的原子数比, N_5 为加入浓缩铀溶液中 ^{235}U 的原子数。

^{233}U 稀释剂浓度标定结果为 0.2537 $\mu\text{g/g}$ 溶液。

1.3 样品制备及其分离纯化

水样: 取 500 ml 水样, 蒸干, 用 8 mol/L HNO_3 溶解, 加入 ^{233}U 稀释剂 1.0000 ml, 混合均匀后, 进入下一步 TBP 色层分离纯化。取土壤样品约 1 g 和树叶样品约 5 g: 在 120 $^\circ\text{C}$ 烘干, 350 $^\circ\text{C}$ 炭化 2 h, 700 $^\circ\text{C}$ 灰化 6 h, 然后用 8 mol/L HNO_3 -HF- HClO_4 全溶解, 蒸干, 转换成 8 mol/L HNO_3 体系, 定量加入 ^{233}U 稀释剂, 混合均匀后, 进入下一步 TBP 色层分

离纯化。

8 mol/L HNO₃ 介质的料液上 TBP 色层柱, 10 ml 8 mol/L HNO₃ 分三次洗杯、柱, 5 ml 0.005 mol/L HF-2 mol/L HNO₃ 洗柱, 5 ml 4 mol/L HNO₃ 洗柱, 15 ml 0.1 mol/L HNO₃ 解吸铀。解吸液蒸干, 用 pH 约 2 的 0.03 mol/L (NH₄)₂C₂O₄ 电镀液分数次转移电镀。

用 2 mol/L HNO₃ 从镀片上洗下铀, 制成介质为 0.5 mol/L HNO₃, 体积约 5 μl 的质谱源, 供质谱分析用。

1.4 质谱分析

采用直接涂样法将样品涂在经真空除气处理的质谱源铱带上, 样品经除气后进行分析测量。²³³U, ²³⁵U 和 ²³⁸U 都采用法拉第多接收器接收, 每个样品分别测定 ²³⁵U 与 ²³³U, ²³⁸U 与 ²³³U, ²³⁵U 与 ²³⁸U 的原子数比, 并根据 ²³³U 的加入量计算出 ²³⁵U 和 ²³⁸U 的量, 将 ²³⁵U 与 ²³⁸U 的比值与天然铀的 ²³⁵U 与 ²³⁸U 比 (0.725%) 比较, 从而可以初步判断所检测环境的污染情况。

2 结果与讨论

2.1 流程空白本底

在分离纯化铀的化学处理过程中, 要注意避免本底引进, 严格控制试剂纯度和用量。为了考查全流程本底对样品的贡献, 本实验进行了全流程本底的检测。全流程引入 ²³⁸U 量为 21.5 ng, ²³⁵U 量为 0.154 ng。

2.2 不同环境样品的分析结果

不同环境样品按进行化学处理, 制成质谱源, 进行质谱测量。铀同位素及其含量的分析结果见表 1。

表 1 环境样品中铀的同位素分析测定结果

样品编号	样品类型	$R_{S8} (10^{-3})$	$N_8/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$N_8/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
1	松树叶	7.703	1.307	0.1719
2	柏树叶	7.193	0.8300	0.1169
3	擦拭样品	7.799	1.040	0.1351
4	河水	7.252	0.640	0.08938
5	表层土样	7.276	84.87	11.81
6	表层土样	7.510	45.86	6.030
7	表层土样	7.4851	45.75	6.033
8	表层土样	7.298	54.11	7.298
9	全流程本底	—	0.154	0.0215

表 1 结果表明, 部分样品中 ²³⁵U 与 ²³⁸U 的核素比高于天然铀中 ²³⁵U 与 ²³⁸U 核素比的标准值 (0.725%), 这表明有痕量浓缩铀存在。样品中所含 ²³⁵U (包括天然铀本底) 在 10⁻⁹ g 水平。实验全流程对样品中铀的贡献: ²³⁵U 在 0.18%到 4.8%之间; ²³⁸U 在 0.18%到 3.6%

之间。因此，在化学处理过程中降低本底是很有必要的，特别是提高所用试剂纯度和使用更洁净的实验环境。

利用这种环境监测方法可为核设施环境的安全评价、核设施退役的源项调查等提供依据。

3 结 论

(1) 采用 HNO_3 , HF 和 HClO_4 混酸分解处理、TBP 色层法和电镀使铀与其它杂质分离，能提供合格的质谱样品。

(2) 本实验全流程本底对样品中铀的贡献最高达 4.8%，因此，环境样品的分析必须注重全流程本底，要从所用试剂和器皿以及洁净的实验环境方面来降低本底。

(3) 从测量结果来看，河水样品用量 500 ml 较合适，长青树树叶 5 g 较合适，而土壤样品 0.5 g 较合适。

参 考 文 献

- 1 Magara M, Hanzawa Y, Esaka F, Watanabe K, Usuda S, Takahashi T. Development of Environmental Sample Analysis Techniques for Safeguards. JAERI-Conf, 99~004, 471~474
- 2 Heumann K G. Isotope Dilution Mass Spectrometry. Int. J. Mass Spectrum. Ion Processes, 1992, 118/119: 575~592
- 3 Fassett J D, Kelly W R. Interlaboratory Isotopic Ratio Measurement of Nanogram Quantities of Uranium and Plutonium on Resin Beads by Thermal Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem. 1984, 56: 550~556