

# ICP-MS测定辐射环境监测样品中 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 比活度实践

郭冬发, 张彦辉, 武朝晖, 刘立坤

(核工业北京地质研究院分析测试研究中心, 北京 100029)

## Practical Aspects for Determination of $^{238}\text{U}$ and $^{232}\text{Th}$ in Radiation Environmental Monitoring Samples by ICP-MS

GUO Dong-fa, ZHANG Yan-hui, WU Zhao-hui, LIU Li-kun

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

**Abstract:** Monitoring of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in radiation environmental samples including water and biota was requested by the related international and national safety guides and standards. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applicable to determination of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  in such samples with a high sensitivity and working efficiency. Some practical aspects are presented.

**Key words:** radiation environmental monitoring;  $^{238}\text{U}$ ;  $^{232}\text{Th}$ ; ICP-MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-15-04

随着核能开发和核技术应用的不断深化, 国际和国家有关辐射安全导则和标准对辐射环境监测做出明确的规定<sup>[1-4]</sup>。国际原子能机构 (IAEA) 就其安全导则“放射性流出物排入环境的审管控制” (第WS-G-2.3号《安全标准丛书》) 及其支持性技术文件召开了多次顾问会议和技术会议, 以加强对包括核设施、伴生天然放射性材料 (NORM) 工业和小型核素用户在内的实践者向环境排放放射性物质的监管。在IAEA 2008年7月出版的《2007年核安全评论》报告中, 明确提到“目前, 各国正越来越关注与核燃料循环或放射性物质传统的工业和医疗应用无关的活动常常产生的含天然来源放射性核素的废物问题”。我国也于2007年进行了第一次全国放射性污染源普查<sup>[5]</sup>。在这次普查中, 监测的项目包括大气中 $\gamma$ 辐射空气吸收剂量率和氡 (或钍) 浓度; 废气 (气溶胶) 中总 $\alpha$ 和总 $\beta$ 的放射性比活度; 废液 (废水) 中总U、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ , 总 $\alpha$ 、总 $\beta$ 放射性比活度; 原料中总U、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ , 总 $\alpha$ 、总 $\beta$ 的放射性比活度; 固体废物 (尾矿、废渣) 中总U、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ , 总 $\alpha$ 、总 $\beta$ 放射性比活度。以上信息表明,  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 和 $^{226}\text{Ra}$ 是辐射环境监测的主要天然放射性核素。然而, 我国辐射环境监测规范<sup>[6]</sup>中规定 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 测定方法流程长、效率较低。高灵敏度和高效率的电感耦合等离子体质谱技术 (ICP-MS) <sup>[7]</sup> 在我国的推广普及, 为辐射环境样品中 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 分析提供了新的选择, 本工作作为此提供了若干实践。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

高分辨电感耦合等离子体质谱仪, Element; 聚四氟乙烯密闭溶样罐, 容积 20 mL; 天然铀钍混合标准溶液; 高纯硝酸; 高氯酸; 高纯水。

### 1.2 样品处理

水样: 用硝酸酸化, 使其pH值为2左右; 生物样品: 将样品称重后切碎, 在烘箱中于80 °C干燥

脱水保存。干燥脱水后的样品准确称重后置于石英烧杯中,在马弗炉中低温(400 °C)灰化,灰化过程中要防止出现燃烧现象。灰化后的样品灰保存在密封玻璃瓶中,并记录样品灰的质量,计算鲜灰比。称取样品灰1.000 0 g(精确到0.000 1 g),置于密闭消解罐中,加入3 mL硝酸,1 mL高氯酸摇匀,加盖密闭,在自动控温电热板上于160 °C消解12 h,冷却至室温,开启密闭盖,蒸至近干。冷却后加入2 mL(1+1)硝酸,加盖旋紧密闭,加热溶解2 h后,冷却至室温,开启封闭盖,用超纯水转移10 mL容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。

### 1.3 仪器测量

按照仪器的操作说明书优化仪器条件和校正质量歧视效应,用在线内标法测定 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 的含量,换算成样品中的比活度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理

在采水样时需要将水用硝酸酸化,使水的pH为2左右。采样前,采样容器需要用同一瓶硝酸配制的2%硝酸溶液进行清洗,以保证空白值最低。洗容器的2%硝酸溶液留作ICP-MS测量空白。

对于生物样品,干燥和灰化是样品处理的关键。控制较低的干燥和灰化温度,以防止燃烧。灰化后用密闭混酸消解,用酸量要比实验室常规流程少,以降低空白值。

### 2.2 测量条件

仪器测量条件按照实验室作业指导规程进行优化。优化结果为:ICP功率1 350 W,冷却气流量13.80 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量0.98 L·min<sup>-1</sup>,载气流量1.08 L·min<sup>-1</sup>,每峰采样数100,重复次数9,检测器高压1 980 V。采用连续流动在线内标(Rh为内标元素)稀释法进样,示于图1,可有效的减轻基体干扰和仪器条件波动对测量结果的影响。用天然 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 混合标准溶液制作校准曲线。

可能的分子离子包括 $^{198}\text{Hg}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{200}\text{Hg}^{38}\text{Ar}$ 、 $^{202}\text{Hg}^{36}\text{Ar}$ 、 $^{207}\text{Pb}^{31}\text{P}$ 、 $^{204}\text{Pb}^{34}\text{S}$ 、 $^{204}\text{Hg}^{34}\text{S}$ 、 $^{205}\text{Tl}^{33}\text{S}$ 、 $^{206}\text{Pb}^{32}\text{S}$ 、 $^{201}\text{Hg}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ 对 $^{238}\text{U}$ 的干扰, $^{192}\text{Os}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{192}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{194}\text{Pt}^{38}\text{Ar}$ 、 $^{196}\text{Pt}^{36}\text{Ar}$ 、 $^{201}\text{Hg}^{31}\text{P}$ 、 $^{198}\text{Pt}^{34}\text{S}$ 、 $^{198}\text{Hg}^{34}\text{S}$ 、 $^{199}\text{Hg}^{33}\text{S}$ 、 $^{200}\text{Hg}^{32}\text{S}$ 、 $^{195}\text{Pt}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{197}\text{Au}^{35}\text{Cl}$ 对 $^{232}\text{Th}$ 的干扰,但辐射环境水样和生物样品中Hg、Pt、Pb、Tl、Os、Au的量不足以干扰 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 的测定,因此不需要进行化学分离,可直接用ICP-MS测定。使用Pt接口锥测量时,Pt对 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 有一定的干扰,因此,需用Ni接口锥进行测量。另外,尽量避免使用磷酸、硫酸和盐酸。使用高纯液氦,可减少氦气中Hg的干扰,并提高测量效率。

ICP-MS测定 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 的检出限和精密度与仪器状态及试剂本底有关。对溶液的检测限一般可达到1 ng·L<sup>-1</sup>,对合适浓度(100 ng·L<sup>-1</sup>)的相对标准偏差在10%以内。

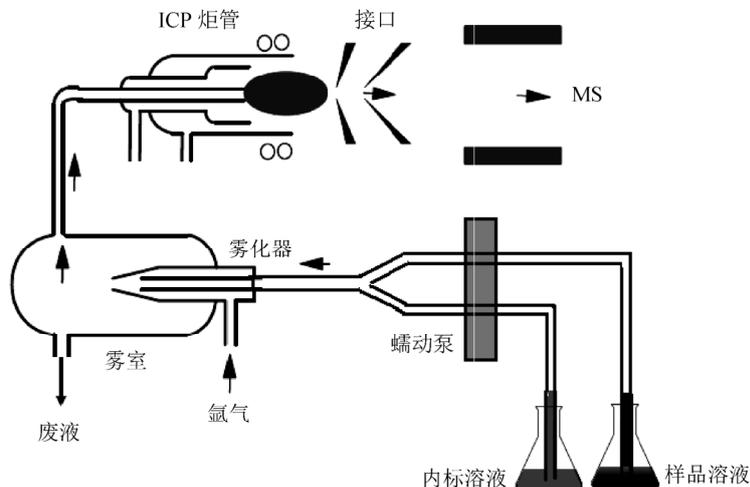


图1 连续流动在线内标法示意图

### 2.3 检测实践

按照辐射环境监测规范, 制定采样计划。采集某监测区特定人群组接触的水、日常食品(粮食、蔬菜、肉类、奶制品等)、牧草等样品, 按照本方法进行检测, 结果列于表1、表2。结果表明, 18个水样中的 $^{232}\text{Th}$ 含量极低, 均小于 $3.3 \times 10^{-5} \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 17个水样中 $^{238}\text{U}$ 含量小于 $0.012 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 1个水样中 $^{238}\text{U}$ 含量为 $0.028 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在检测的24种生物灰样品中, 牧草中 $^{238}\text{U}$ 最高, 为 $0.04 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 干蘑菇中 $^{232}\text{Th}$ 最高, 为 $0.0066 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 其余生物灰样品中 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 均小于 $0.004 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

利用这些数据, 参考特定模型<sup>[8]</sup>, 可以保守评估特定人群组受到的年有效剂量。

### 3 小结

列入辐射环境监测的参数不仅包括 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ , 还包括更多其他参数, 如 $\gamma$ 辐射空气吸收剂量率、总 $\alpha$ 、总 $\beta$ 、 $^{222}\text{Rn}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{210}\text{Po}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 等。针对不同的设施, 需要监测的项目也不同。对铀矿开采水冶、铀转换与浓缩设施、后处理设施、伴生天然放射性材料工业设施的辐射环境监测, ICP-MS技术可以发挥很好的作用。这是由于ICP-MS不仅对 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 具有检出限低、效率高外, 对环境样品中 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 的检测也具有很好的检测能力<sup>[9]</sup>。而核电站流出物的监测, 高纯锗 $\gamma$ 能谱法、低本底 $\alpha$ 能谱法和低本底液闪谱法仍然是辐射环境监测的主要技术手段。

本工作为ICP-MS检测辐射环境样品中的 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 比活度提供了若干实践范例, 对水样中 $^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 的检出限分别为 $1.2 \times 10^{-5}$ 和 $4.1 \times 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表1 水样品中 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 含量(比活度)检测结果

样品名称	$^{238}\text{U}$		$^{232}\text{Th}$	
	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	比活度/ $(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	比活度/ $(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$
河水1#	0.518	$6.3 \times 10^{-5}$	0.002	$8.2 \times 10^{-6}$
河水2#	0.547	$5.7 \times 10^{-5}$	0.003	$1.2 \times 10^{-5}$
河水3#	0.827	$1.0 \times 10^{-2}$	0.002	$8.2 \times 10^{-6}$
河水4#	0.57	$7.0 \times 10^{-3}$	0.002	$8.2 \times 10^{-6}$
河水5#	0.523	$6.4 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
湖水1#	0.821	$1.0 \times 10^{-2}$	0.008	$3.3 \times 10^{-5}$
湖水2#	0.265	$3.2 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
矿泉水1#	2.25	$2.8 \times 10^{-2}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
山泉水1#	0.446	$5.5 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
山泉水2#	0.499	$6.1 \times 10^{-3}$	0.004	$1.6 \times 10^{-5}$
山泉水3#	0.855	$1.0 \times 10^{-2}$	0.003	$1.2 \times 10^{-5}$
山泉水4#	0.233	$2.9 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
自来水0#	0.980	$1.2 \times 10^{-2}$		
自来水1#	0.844	$1.0 \times 10^{-2}$	0.002	$8.2 \times 10^{-6}$
自来水2#	0.387	$4.7 \times 10^{-3}$	0.003	$1.2 \times 10^{-5}$
自来水3#	0.262	$3.2 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
自来水4#	0.276	$3.4 \times 10^{-3}$	0.001	$4.1 \times 10^{-6}$
自来水5#	0.455	$5.6 \times 10^{-3}$	0.002	$8.2 \times 10^{-6}$

表2 生物样品中<sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th含量(比活度)检测结果

样品名称	鲜/灰	<sup>238</sup> U		<sup>232</sup> Th	
		灰中含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	灰中比活度/( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )	灰中含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	灰中比活度/( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )
面粉	10	0.02	$2.5\times 10^{-4}$	0.19	$7.7\times 10^{-4}$
面包	49	0.05	$6.1\times 10^{-4}$	0.15	$5.9\times 10^{-4}$
蛋糕	77	0.16	$2.0\times 10^{-3}$	0.11	$4.5\times 10^{-4}$
黄瓜	213	0.26	$3.2\times 10^{-3}$	0.53	$2.2\times 10^{-3}$
菜花	115	0.02	$2.5\times 10^{-4}$	0.02	$8.2\times 10^{-5}$
西红柿	151	0.02	$2.5\times 10^{-4}$	0.04	$1.6\times 10^{-4}$
圆白菜	184	0.04	$4.9\times 10^{-4}$	0.11	$4.5\times 10^{-4}$
长辣椒	169	0.19	$2.3\times 10^{-3}$	0.04	$1.6\times 10^{-4}$
胡萝卜	126	0.13	$1.6\times 10^{-3}$	0.08	$3.3\times 10^{-4}$
洋葱	212	0.14	$1.7\times 10^{-3}$	0.09	$3.7\times 10^{-4}$
土豆	130	0.18	$2.2\times 10^{-3}$	0.16	$6.5\times 10^{-4}$
苹果	72	0.03	$3.7\times 10^{-4}$	0.13	$5.3\times 10^{-4}$
桑果	194	0.09	$1.1\times 10^{-3}$	0.03	$1.2\times 10^{-4}$
桃	225	0.13	$1.6\times 10^{-3}$	0.14	$5.7\times 10^{-4}$
草莓	169	0.31	$3.8\times 10^{-3}$	0.09	$3.7\times 10^{-4}$
香蕉	196	0.01	$1.2\times 10^{-4}$	0.07	$2.9\times 10^{-4}$
干菇	146	0.13	$1.6\times 10^{-3}$	1.6	$6.6\times 10^{-3}$
鲜蘑菇	128	0.06	$7.4\times 10^{-4}$	0.05	$2.0\times 10^{-4}$
牧草	46	3.4	$4.1\times 10^{-2}$	0.60	$2.5\times 10^{-3}$
奶酪	28	0.003	$3.7\times 10^{-5}$	0.02	$8.2\times 10^{-5}$
猪肉	125	0.05	$6.1\times 10^{-4}$	0.19	$7.7\times 10^{-4}$
牛肉	99	0.03	$3.7\times 10^{-4}$	0.05	$2.0\times 10^{-4}$
羊肉	102	0.02	$2.5\times 10^{-4}$	0.05	$2.0\times 10^{-4}$
鱼肉	72	0.02	$1.8\times 10^{-4}$	0.08	$3.1\times 10^{-4}$

## 参考文献:

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Safety Management of Wastes from Mining and Milling of Uranium and Thorium Ores, Safety Series No. 85, IAEA, Vienna, 1987.
- [2] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Regulatory Control of Radioactive Discharges to the Environment, Safety Standards Series No. WS-G-2.3, IAEA, Vienna, 2000.
- [3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Environmental and Source Monitoring for Purposes of Radiation Protection, IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.8, IAEA, Vienna, 2005.
- [4] 中国国家标准. 电离辐射防护与辐射源安全基本标准(GB18871-2002).
- [5] <http://www.moep.gov.cn>.
- [6] 国家环境保护总局. 辐射环境监测规范(HJ/T61-2002).
- [7] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 等离子体质谱分析技术研究新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164-179.
- [8] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Generic Models for Use in Assessing the Impact of Discharges of Radioactive Substances to the Environment, Safety Reports Series No.19, IAEA, Vienna, 2001.
- [9] 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.