

# 同位素稀释热电离质谱法测定高铁环境样品中 铀含量及同位素组成方法研究

张 玮<sup>1</sup>, 李金英<sup>2</sup>, 崔建勇<sup>3</sup>, 郭冬发<sup>3</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 中国核工业集团公司, 北京 100822; 3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

## Determination of Uranium Content and Isotopic Composition in Environmental Samples with High Iron Matrix by Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Wei<sup>1</sup>, LI Jin-ying<sup>2</sup>, CUI Jian-yong<sup>3</sup>, GUO Dong-fa<sup>3</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China; 2. China National Nuclear Corporation, Beijing 100822, China;  
3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** A method is investigated for determining uranium content, as well as isotopic composition in environmental samples with high iron matrix by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. Uranium isotopic ratios were measured by TIMS using <sup>233</sup>U as a spike, giving a significant advantage for calculation of uranium content based on those ratios without double measurement. Adoption of TBP extraction chromatographic resin and anion exchange resin columns, uranium can be effectively separated from iron matrix and thorium in the special environmental samples. Removal rate for iron and thorium is more than 99.6%, recovery of uranium is more than 90%. The detection limit of the method is 10 pg U, and the measurement precise of the uranium content is 3% and the precise is 0.4% for <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U ratio.

**Key words :** ID-TIMS; environmental samples with high iron; uranium ; isotopes

中图分类号 : O657.63      文献标识码 : A      文章编号 : 1004-2997 ( 2007 ) 增刊-88-02

同位素稀释法 (IDMS) 因其具有同位素质谱的高精度, 同时也兼顾天平称重的准确功能, 成为定量准确分析的重要手段<sup>[1]</sup>。热表面电离质谱法 (TIMS) 也因其较高的分析灵敏度和精密度, 在同位素比值测定方面表现突出<sup>[2]</sup>。ID-TIMS 测定铀化合物中铀含量及同位素组成的方法也已经成为公认的标准方法<sup>[3]</sup>。但对于铁含量高的环境样品, 因大量铁和少量钍会干扰 TIMS 对铀同位素质值的精密测量。有研究表明<sup>[4]</sup>, 1 μg 铁的存在都将对测量产生显著影响。因此, 对高铁环境样品中铀含量和同位素组成的测定不能直接采用文献<sup>[3]</sup>的方法, 而需要增加样品处理和分离纯化方法, 才能实现痕量铀含量及同位素组成的精密测定。基于上述考虑, 在样品前处理过程中采用了微色谱柱分离体系, 应用 TBP 萃淋树脂 - 阴离子交换树脂联合分离纯化样品, 能有效去除样品中大量的铁基体以及对铀准确测定产生质谱干扰的钍, 同时保证了较高的铀回收率。以往用 <sup>235</sup>U 作稀释剂需要对样品进行两次测量才能得到铀含量和同位素组成的数据<sup>[5]</sup>, 而本工作采用 <sup>233</sup>U 作稀释剂, 只需一次测量即可完成对铀含量及同位素组成的测定, 非常适用于取样量少的环境样品分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

热表面电离质谱仪：GV ISOPROBE-T；减压分离富集柱装置；1 mL 医用塑料注射器（内径 4 mm）；石英筛板。所用器皿均为石英或聚四氟乙烯材质。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 标准物质（GBW04205）；<sup>2</sup>TBP 萃淋树脂；强碱型阴离子交换树脂；硝酸、盐酸均为经亚沸蒸馏纯化的优级纯；18.2 MΩ 超纯水。

配制与标定 <sup>233</sup>U 稀释剂，称取一定量的稀释剂和高铁环境样品并对其进行消解、分离等前处理，得到适合 TIMS 测定的含铀溶液，点样后用 TIMS 测量铀同位素组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分离条件

采用 ICP-MS 测定淋洗液中 Fe、Th 和 U 的量。结果表明，采用 TBP 萃淋树脂分离，可以去除 99.6% 以上的 Fe，但对 Th 的分离效果欠佳；采用阴离子交换树脂分离，可以去除 99.7% 以上的 Th，但对 Fe 的分离效果欠佳。将两种树脂联合使用，可以有效去除实现样品中 Fe 和 Th，并保证铀的回收率高于 90%。

### 2.2 分析条件和结果

用超纯水溶解经分离的待测样品，在钽带上点带。采用静态多接收方式测定 <sup>234</sup>U/<sup>233</sup>U、<sup>235</sup>U/<sup>233</sup>U、<sup>236</sup>U/<sup>233</sup>U 和 <sup>238</sup>U/<sup>233</sup>U 值。仪器使用前，用铀同位素标准物质检查仪器的性能并进行分馏校正。

在上述优化条件下，测定了一组高铁环境样品中铀含量和同位素组成，结果列于表 1。结果表明，<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U 的测量精密度优于 0.4%，铀含量测定的精密度优于 3%。

表 1 样品分析结果

Table 1 Results of sample analysis

样品号	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	<sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U	<sup>236</sup> U/ <sup>238</sup> U	U/μg·g <sup>-1</sup>
BL-1	0.000 256	0.007 265	未检出	2.09
BL-2	0.000 257	0.007 277	未检出	2.07
BL-3	0.000 237	0.007 246	未检出	2.00
EU1	0.001 664	0.225 37	0.001 980	25.73
EU2	0.001 653	0.223 63	0.001 969	24.35
EU3	0.001 659	0.224 25	0.001 974	25.86
NU1	0.000 120	0.007 275	未检出	6.62
NU2	0.000 105	0.007 254	未检出	6.50
NU3	0.000 111	0.007 269	未检出	6.80

## 3 结论

以 <sup>233</sup>U 为稀释剂，采用微色谱柱双树脂联合分离高铁环境样品中铁和钍，ID-TIMS 测定同位素组成，进而计算铀含量，是一种简便快速的准确分析方法。方法的测定下限为 10pg U，<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U 的测量精密度优于 0.4%，铀含量测定的精密度优于 3%，满足高铁环境样品分析要求。

### 参考文献：

- [1] 赵墨田, 曹永明, 陈刚, 等. 无机质谱概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 黄达峰, 罗修泉, 李喜斌, 等. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] ASTM C 1380-97. Standard test method for the determination of uranium content and isotopic composition by isotope dilution mass spectrometry.
- [4] TAYLOR R N. Pu, U and Pb isotope measurement using TIMS and MC-ICP-MS, May 2007, Presentation in CIAE.
- [5] 崔建勇. 核行业标准, EJ/T693-92. 沥青铀矿、晶质铀矿的年龄的测定方法.