

ICP – MS 对我国 9 种典型土壤中铀含量及²³⁵U/²³⁸U 比值分析

郭志英 梁月琴 李 娟 于 水

中图分类号: R145 文献标识码: A 文章编号: 1004 – 714X(2011)01 – 0030 – 03

【摘要】 目的 研究采用不同的土壤预处理方法联合电感耦合等离子体质谱(ICP – MS) 技术 ,同时分析土壤中铀含量及²³⁵U/²³⁸U 比值的方法 ,并且分析我国 9 种典型土壤中的铀含量及²³⁵U/²³⁸U 比值。方法 分别采用微波消解、灰化法和直接酸溶法对土壤样品进行预处理 ,通过 ICP – MS 同时测定土壤中的铀含量和²³⁵U/²³⁸U。采用建立的方法分析我国 9 种土壤中的铀含量及²³⁵U/²³⁸U。结果 铀元素在 0 ~ 400 μg/kg 线性良好(r = 0. 9999) ,精密度较高(RSD 为 0. 11% ~ 2. 37%) 。土壤样品预处理方法中 ,以 HNO₃ + HF + H₂O₂ 为消解试剂进行微波消解得到的结果与推荐值吻合较好(相对误差为 5. 2%) ,土壤中铀回收率为 100. 6 ~ 109. 0% ,最低检测限为 0. 86 ng/kg。我国 9 种土壤中的铀浓度为 1. 2 ~ 4. 0 mg/kg ,各种土壤中的²³⁵U/²³⁸U 均接近天然水平(0. 00 725) 。结论 本研究建立了微波消解与 ICP – MS 联合应用 ,同时分析土壤中的铀含量及²³⁵U/²³⁸U 的方法 ,该方法线性范围宽、准确度高、检测限低 ,采用该方法检测的我国 9 种土壤中的铀含量和²³⁵U/²³⁸U 均在正常水平。

【关键词】 电感耦合等离子体质谱 ,土壤 ,²³⁵U/²³⁸U
Study of Uranium Concentration and ²³⁵U/²³⁸U Isotopic Ratio in Nine Kinds of Soils in China. GUO Zhi – ying , LIANG Yue – qin , LI Juan , et al. *Biomedical Analysis Center ,Academy of Military Medical Sciences ,Beijing 100850 China*
【Abstract】 **Objective** The uranium concentration and ²³⁵U/²³⁸U isotopic ratio in nine kinds of typical soils in China were determined by different digestions followed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP – MS) technology. **Methods** To prepare the soil samples with microwave digestion , ashing method and the hot acid – dissolution method separately , and the uranium concentration and ²³⁵U/²³⁸U isotopic ratio in soil samples are detected simultaneously using ICP – MS. Uranium concentration and ²³⁵U/²³⁸U ratio of China’s nine typical soils are detected by the above – mentioned method. **Results** When uranium concentration between 0 and 400 μg/kg , the cps ratio of U and Pt is linear with the uranium concentration (r = 0. 9 999) . Comparing with different soil pretreatment methods , the test results have good agreement with certified values by microwave digestion method with HNO₃ + HF + H₂O₂(relative error is 5. 2%) . Uranium recovery is 100. 6% ~ 109. 0% , and the method detection limit is 0. 86 ng/kg. The uranium concentrations in nine kinds of soils in China are 1. 2 ~ 4. 0 mg/kg. The ²³⁵U/²³⁸U isotopic ratio of them is close to the natural ²³⁵U/²³⁸U ratio (0. 00725) . **Conclusion** The analysis method to determine the uranium concentration and ²³⁵U/²³⁸U isotopic ratio in the soil turns out to be accurate , sensitive and efficient , which applies the microwave digestion and ICP – MS technique. The uranium concentration and ²³⁵U/²³⁸U ratio in nine kinds of soils in China detected using the method are all in normal range.

【Key words】 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP – MS) ; Soil; Uranium , ²³⁵U/²³⁸U

铀是一种天然的放射性元素 ,也是目前最主要的核原料。在核能与核技术的应用过程中 ,其有可能弥散到环境中 ,经迁移、沉积 ,对土壤和环境造成污染 ,继而对人体健康造成危害^[1]。因此研究表层土壤中的²³⁵U、²³⁸U 含量及其比例关系对环境本底调查、放射性污染环境监测和评价具有重要意义^[2]。土壤样品的理化性质复杂多样 ,铀含量较低(< 8 μg/g) ,而 γ 谱仪、α 谱仪、中子活化分析法、激光荧光法等传统的放化分析方法 ,存在样品制备过程复杂 ,核素损失大 ,测量时间长 ,不能有效给出同位素丰度比等缺陷^[3]。电感耦合等离子体质谱(ICP – MS) 是从上世纪 90 年代发展起来的一种痕量与超痕量的非放化元素和同位素分析技术。该技术灵敏度高、干扰少、分析速度快 ,检出限低 ,线性范围宽 ,可以同时进行元素含量和同位素比值的分析 ,实现多元素同时测定 ,因此 ,近年来在放射性核素检测及核事故应急监测方面广泛采用^[4 5]。本研究比较了三种不同的样品前处理技术与 ICP – MS 联合应用 ,分析土壤中的铀含量和²³⁵U/²³⁸U 比值 ,从中确定最优化的检测方法 ,并研究了我国 9 种典型土壤样本中的铀含量及²³⁵U/²³⁸U 同位素比值。

1 材料和方法
1.1 实验材料 中国土壤标准品(GBW07408) (地矿部物化探所/测试所) ,我国 9 种典型土壤(中国科学院土壤研究所 ,名称及采集地点见表 1) ,DU 气溶胶粉末(核工业总公司某厂) 。

表 1 九种土壤的命名及来源

正式命名	土壤传统名称	采样地点
湿润富铁土	红壤	江西鹰潭
干润淋溶土	黄棕壤	江苏南京
冷凉淋溶土	草甸棕壤	辽宁沈阳
湿润淋溶土	灰色石灰土	广西河池
湿润雏形土	黄土	重庆北碚
水耕人为土	水稻土	江苏常熟
潮湿雏形土	潮土	河南封丘
正常盐成土	盐土	江苏大丰
常湿雏形土	褐土	北京海淀

1.2 仪器和试剂 美国 Agilent 公司 7 500ce 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS) ; MARS5 型微波消解系统(美国 CEM 公司) ; XT – 9800 型样品预处理加热仪(上海) ; S × 2 – 2. 2 – 10 型马弗炉(天津) ; Milli – Q 超纯水(≥ 18. 2 MΩ · cm) ; ICP – MS 标准溶液(美国 Agilent 公司 ,铀浓度 10 mg/L ,²³⁵U/²³⁸U = 0. 00725) ; 铂标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心 ,Pt 浓度 1000 mg/L) ,浓 HNO₃(德国 MERCK 公司 ,电子纯) ,

基金项目: 国家科技部创新方法研究项目(2008IM021500)
作者单位: 军事医学科学院生物医学分析中心 ,北京 100850
作者简介: 郭志英(1977 ~) ,女 ,汉族 ,助理研究员 ,博士 ,研究方向: 放射医学。
通讯作者: 于水(1965 ~) ,男 ,汉族 ,研究员 ,博士 ,研究方向: 放射医学。

氢氟酸、高氯酸、过氧化氢(国产分析纯)。

1.3 实验方法

1.3.1 土壤消解 土壤标准品及样品于 80℃ 3~4h 烘干,干燥冷却后粉碎、研磨、混匀,过筛,保存于干燥器中,分别采用微波消解^[6]、灰化法和直接酸溶法^[7]进行消解。

1.3.1.1 微波消解法 分别采用浓 HNO₃ + HF + HClO₄ 和浓 HNO₃ + HF + H₂O₂ 作为消解试剂。

(1) 准确称取 100.0 mg 土壤于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 ml 浓 HNO₃ 和 6 ml HF 预消解 16h。进行程序微波消解: 720W 加热 10min 至 140℃,保持 10min; 720W 加热 5min 至 160℃,保持 10min; 1 200W 加热 10min 至 190℃,保持 10min。冷却至室温后,完全转移至聚四氟乙烯烧杯中,加入 1ml HClO₄;

(2) 准确称取 100.0 mg 土壤于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 ml 浓 HNO₃ 和 2 ml HF 预消解 16h,再加入 1ml H₂O₂ 进行上述 A 中的程序微波消解。冷却至室温后,完全转移至聚四氟乙烯烧杯中。

上述经过(1)和(2)处理的土壤样品,115℃加热蒸干至约 200 μl,用 2.5 ml 40% HNO₃ 溶解残渣,加 Mill-Q 超纯水定量至 50.0 g。DU 气溶胶粉末采用(1)的方法进行消解。

1.3.1.2 灰化法 称取 100.0 mg 土样,于马弗炉中 450℃ 灰化 2h,冷却至室温后,用 4ml 浓 HNO₃ 完全转移至聚四氟乙烯烧杯中,115℃加热,蒸发至 2ml 时加入 2ml HF,继续加热至近干时,加入 2ml HNO₃ 溶解沉淀,蒸发至大约 0.5 ml 时用纯水定量至 50.0 g。

1.3.1.3 直接酸溶法 称取 100.0 mg 土样于聚四氟乙烯烧杯中,加入 6ml HNO₃ + 5ml HF,115℃加热消解,摇动助溶,待蒸至近 2 ml 时,加入 2ml HNO₃ 溶解沉淀,蒸发至大约 0.5 ml 时加入纯水定量至 50.0 g。

1.3.2 内标元素的筛选 采用 Agilent 7500ce 型 ICP-MS 对获得的土壤溶液进行全元素(72 种)半定量扫描,预估待测元素含量,并且选择电离能、原子量与待测元素接近,在土壤中含量较低的元素做为内标元素,以补偿基体效应对检测的干扰。

1.3.3 ICP-MS 参数优化 表 2 为优化的 ICP-MS 工作参数。Ar 气为载气,He 气为反应气,采用耐高盐 Babington 石英双通道雾化器,标准反应池检测模式,在线加入内标,流动注射进样。为保证²³⁵U/²³⁸U 比值的稳定性,在两个样本采集的间隔,加浓度为 10 μg/kg 的标准物质(²³⁵U/²³⁸U = 0.00725)作为质控,进行比值校正。

表 2 ICP-MS 工作参数

RF 功率	1500 W	工作气流量	15 L/min
载气流速	1.22 L/min	反应气流速	5.0 mL/min
提取透镜 1 电位	3.0V	雾化室温度	2℃
采样深度	7.1 mm	蠕动泵转速	0.1 rps
采样锥孔径	1.0 mm	截取锥孔径	0.4 mm
²³⁵ U 采集时间	3.0 sec	²³⁸ U 采集时间	1.0 sec
¹⁹⁵ Pt 采集时间	0.1 sec	扫描次数	5 次

1.3.4 方法学确证 配制一系列铀浓度为 0~400 μg/L 的系列标准溶液,标准反应池模式进样,以铀浓度为横坐标,以铀元素和内标元素计数的比值为纵坐标,用 Agilent 化学工作站的软件进行加权最小二乘法回归计算,得到标准曲线,验证方法的线性范围;配制浓度分别为 2,80,250 和 400 μg/L 的铀标准溶液,在不同时间点检测 5 次,验证方法的精密度;以国家土壤标准物质 07408 号土壤为研究对象,研究方法的加标回收率和检测准确度。为保证比值测定的准确性,采用大面积屏栅电离室 α 谱测定 DU 气溶胶样品中的²³⁵U/²³⁸U 比值,与 ICP-MS 测定的结果进行比较。

1.3.5 土壤样品的检测 采用优化的样品预处理方法和 ICP

-MS 技术,分析我国 9 种典型土壤中铀含量和²³⁵U/²³⁸U 比值。

2 结果

2.1 内标元素的确定 对消解后的土壤溶液进行全元素半定量扫描,表 3 为部分待测土壤中质量数从 153 至 238 的元素半定量检测结果。与待测元素铀相比,通常使用的内标元素²⁰⁹Bi 在土壤含量较高,作为内标元素会干扰检测结果,而在土壤中¹⁹⁵Pt 含量较低,与铀元素的质量数较为接近,而且元素稳定性好,因此选取¹⁹⁵Pt 作为内标元素。

2.2 方法的线性范围 图 1 为用 Agilent 化学工作站的软件进行加权最小二乘法回归计算,得到标准曲线,曲线方程为: X = 20.81Y - 0.002 563 线性相关系数 r = 0.9999,方法的最低检出限为 0.86 ng/kg。

2.3 准确度、精密度和加标回收率 在不同时间点检测已知浓度标准溶液(2,80,250 和 400 μg/kg)5 次,得到方法的精密度如表 4,所有浓度水平的 RSD% 值均小于 3%,说明该方法的精密度满足检测需要。以 07408 号标准土壤为研究对象,研究方法的加标回收率和准确度(表 5),采用微波消解的样品回收率和准确度较好,其中,以 HNO₃ + HF + H₂O₂ 为消解试剂时,铀元素回收率最优,样品检测相对误差为 5.2%,准确度符合土壤中元素检测的需要,而直接酸溶法的相对误差较大。表 6 中,分别采用大面积屏栅电离室 α 谱和 ICP-MS 测定 DU 样品中的²³⁵U/²³⁸U 比值,二者相对误差为 6.0%。图 2 为采用优化后的方法检测 07408 号标准土壤的质谱图,图中谱线单一,无干扰。

表 3 土壤中质量数 153~238 的元素半定量值

元素名称	质量数	元素含量 (μg/kg)				
		褐土	黄棕壤	灰色石灰	草甸棕壤	水稻土
Eu	153	790	1 000	620	1 000	1 000
Gd	157	3 900	4 900	2 700	3 900	4 700
Tb	159	450	610	340	510	600
Dy	163	2 400	3 000	1 800	2 700	3 100
Lu	175	140	250	190	240	260
Ta	181	970	1100	570	810	1 000
W	182	1 700	2 100	1 700	1 600	2 300
Ir	193	7.9	110	72	65	59
Pt	195	16	30	39	37	24
Hg	202	10	24	11	<8.1	14
Tl	205	400	420	470	500	500
Pb	208	15 000	34 000	75 000	30 000	34 000
Bi	209	110	1 200	740	430	420
Th	232	9 500	15 000	11 000	12 000	16 000
U	238	1 300	2 500	2 600	2 100	2 400

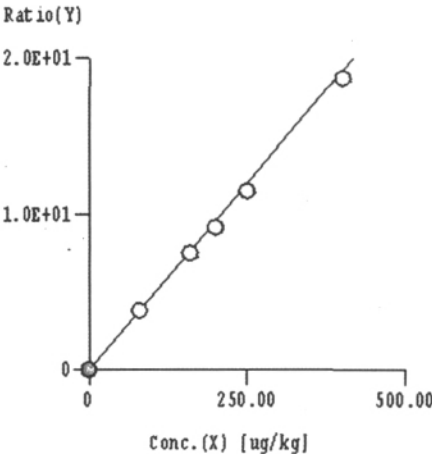


图 1 铀元素定量标准曲线

表 4 ICP-MS 检测方法的精密度分析

标准含量 (μg/kg)	总铀含量(μg/kg)					RSD(%)
	1	2	3	4	5	
2	2.35	2.36	2.36	2.35	2.10	0.11
80	80.28	78.36	76.94	77.27	77.21	1.43
250	240.2	236.4	238.0	235.9	237.1	1.36
400	389.6	387.7	382.8	385.6	387.2	2.37

表 5 方法的回收率和准确度分析

消解方法		回收率(%)	测定值(mg/kg)	给定值(mg/kg)	相对误差(%)
微波消解法	HNO ₃ + HF + H ₂ O ₂	100.6 ~ 109	2.84 ± 0.05		5.2
	HNO ₃ + HF + HClO ₄	100.9 ~ 118.1	2.99 ± 0.02		10.8
灰化法		76.2 ~ 80.0	2.11 ± 0.03	2.70	21.9
直接酸溶法		126 ~ 137	3.43 ± 0.01		27.0

表 6 α 谱仪与 ICP-MS 测定 DU 气溶胶中²³⁵U/²³⁸U 比值

测量方法	²³⁵ U/ ²³⁸ U
α 谱仪	0.00236
ICP-MS	0.00249

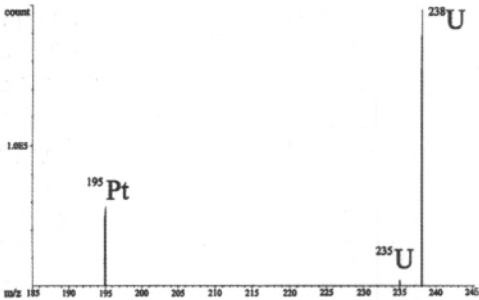


图 2 ICP-MS 对土壤样品中铀元素分析质谱图

表 7 我国 9 中土壤中铀含量及²³⁵U/²³⁸U 比值

样品名称	U 含量(mg/kg)	RSD%	²³⁵ U/ ²³⁸ U($\bar{x} \pm SD$)
草甸棕壤	2.54	1.33	0.007197 ± 0.0000955
潮土	2.65	1.46	0.007276 ± 0.000121
红壤	3.99	1.10	0.007193 ± 0.0000789
黄土	3.60	1.43	0.007252 ± 0.0000208
黄棕壤	2.70	0.81	0.007196 ± 0.0000580
灰色石灰土	2.93	1.48	0.007214 ± 0.000123
水稻土	2.66	0.54	0.007220 ± 0.0000388
盐土	2.43	0.81	0.007197 ± 0.0000586
褐土	1.30	0.73	0.007176 ± 0.000124

3 讨论

本研究比较了采用三种预处理方法(微波消解、灰化法和直接酸溶法)消解土壤样品,对 ICP-MS 进行土壤中铀含量分析的影响,其中采用 HNO₃ + HF + H₂O₂ 为消解试剂,进行程序微波消解得到的检测结果与标准给定值吻合较好,准确度和回收率最优。微波消解是在密闭状态下对土壤进行高温高压消化,因此与其他开放式消解方法相比,该方法具有需要试剂量少、时间短和元素损失少的优点,目前该方法已经广泛用于地质环境样品的预处理^[8]。在研究中,通过对 ICP-MS 参数的优化设定,实现了铀元素含量和²³⁵U/²³⁸U 比值的同时测定,检测方法线性范围宽(0 ~ 400 μg/kg)、检出限低、精密度高。同位素比值的分析结果与通过 α 谱仪测定的结果相吻合,满足土

2.4 土壤样品检测 以 HNO₃ + HF + H₂O₂ 为消解试剂,对 9 种土壤样本进行微波消解,采用优化后的程序进行检测,结果如表 7。我国 9 种土壤中的铀含量均在正常范围内,其中取自江西的红壤中的铀含量最高,为 3.99 mg/kg,取自北京的褐土中的铀含量最低,为 1.3 mg/kg,各种土壤中的²³⁵U/²³⁸U 同位素比值均接近于天然铀的 0.00725。

壤中痕量铀元素分析的要求。采用优化的土壤微波消解和 ICP-MS 技术,对我国的 9 种典型土壤中的铀元素进行分析,土壤中的铀含量介于 1.3 ~ 3.99 mg/kg 之间,均在正常范围内,各种土壤中的²³⁵U/²³⁸U 比值均接近自然界中的比值(0.00725),未发现有被污染的迹象。

与常规的检测方法相比,本研究中建立的土壤微波消解和 ICP-MS 技术联合应用的分析方法,预处理过程简便、快速、损失少,检测方法准确、可靠,可适用于大量环境样品中的元素分析。同时,该方法还可以进行环境介质中天然铀、贫化铀和富集铀污染的快速甄别和评价,该方法的建立对于环境中的核素污染种类、污染程度和污染来源的判断均具有重要意义,其检测结果可以作为放射性污染防治、监管的可靠依据。

参考文献:

[1] Di Lella LA, Frati L, Loppi S, et al. Environmental distribution of uranium and other trace elements at selected Kosovo sites [J]. Chemosphere, 2004, 56(9): 861-865.

[2] Meinrath A, Schneider P, Meinrath G. Uranium ores and depleted uranium in the environment, with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany [J]. J Environ Radioact, 2003, 64(2-3): 175-193.

[3] 梁志荣,陈琦,刘学军. α 能谱法测定土壤样品中的²³⁵U/²³⁸U [J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(1): 57-59.

[4] 郭志英,于水,郑永红,等. 贫铀气溶胶在土壤中迁移深度的研究 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 2007, 27(4): 314-317.

[5] 刘英,白石久二雄. ICP-MS 在核事故应急监测中的应用 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 2001, 21(4): 239-240.

[6] 余裕斌,郑晓玲,何鹰,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定沉积物中的金属元素 [J]. 福州大学学报(自然科学版), 2005, 33(2): 244-249.

[7] Morrison J M, Goldhaber M B, Lee L, et al. A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California [J], USA. Appl Geochem, 2009, 24(8): 1500-1511.

[8] 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, 54(4): 567-574.

(收稿日期:2010-07-20)