

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0101 - 07

## 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位素比值

郭冬发<sup>1</sup>, 张彦辉<sup>1</sup>, 武朝晖<sup>1</sup>, 朱明燕<sup>1</sup>, 王玉学<sup>2</sup>, 崔建勇<sup>1</sup>, 谭 靖<sup>1</sup>

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 核工业 240 研究所, 辽宁 沈阳 110032)

**摘要:** 采用氢氟酸-硝酸-盐酸混合酸密闭消解含铀矿石样品, 用阴离子交换树脂、阳离子交换树脂和锆特效树脂逐级分离富集铀、钍和镭。使用高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICPMS)测定分离纯化液中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位素。比值的测量精密度取决于比值的大小和对应核素浓度的大小。对质量浓度为 10 ng/mL 天然铀测量液,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  的测量精密度优于 1.2%; 对 $^{230}\text{Th}$  质量浓度为 0.6 ng/mL 且 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 质量浓度接近的测量液,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的测量精密度为 1.2%; 对 $^{228}\text{Ra}$ 质量浓度为 0.48 pg/mL 且 $^{228}\text{Ra}$ 和 $^{226}\text{Ra}$ 质量浓度接近的测量液,  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的测量精密度为 4.0%。

**关键词:**  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ;  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ;  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ; 铀矿石; 高分辨电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O657.63; O611.7

**文献标识码:** A

## Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ , $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratios in Uranium Ores by High-resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

GUO Dong-fa<sup>1</sup>, ZHANG Yan-hui<sup>1</sup>, WU Zhao-hui<sup>1</sup>, ZHU Ming-yan<sup>1</sup>, WANG Yu-xue<sup>2</sup>,  
CUI Jian-yong<sup>1</sup>, TAN Jing<sup>1</sup>

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

2. No. 240 Institute of Nuclear Industry, Shenyang 110032, China)

**Abstract:** Uranium ore samples are decomposed with HF-HNO<sub>3</sub>-HCl in sealed vessels. Anion exchange resin is used to separate U from Th and Ra, Th from Ra. Sr-specific resin is applied to separate Ra from Ba and other elements. Purified U, Th and Ra (solutions) are used for measurement of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  by HR-ICPMS. The precision of the isotopic ratio measurements for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  depends on their isotopic ratios and the concentration of relative nuclides. For a 10 ng/mL natural uranium solution, the isotopic ratio measurement precision for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  is better than 1.2% RSD, for a solution with 0.6 ng/mL of  $^{230}\text{Th}$  and nearly equal concentration of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$ , the measurement precision for  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  is 1.2% RSD and for a solution with 0.48 pg/mL of  $^{228}\text{Ra}$  and nearly equal concentration of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$ , the measurement precision for  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  is 4.0% RSD.

**Key words:**  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ;  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ;  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ; uranium ore; high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2009-01-05

基金项目: 中国核工业地质局科研项目资助(HDKY2006 测 D0601)

作者简介: 郭冬发(1965-), 男, 江西宁都人, 研究员, 核燃料循环与材料分析专业。E-mail: guodongfa@263.net。

铀矿石样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的测定在铀矿勘探中具有广泛的应用<sup>[1]</sup>。 $\alpha$ 能谱法是测定 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的传统方法,如张庆文等<sup>[2]</sup>采用 $\alpha$ 能谱法一次分解试样测量地质样品中 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ;国家标准<sup>[3]</sup>提供了 $\alpha$ 能谱法测定地质样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的操作流程;赵云龙等<sup>[4]</sup>采用活度比稀释 $\alpha$ 能谱法测定铀矿石中的 $^{230}\text{Th}$ 比活度;林朝等<sup>[5]</sup>采用 $\alpha$ 能谱法测定砂岩样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 。 $\alpha$ 能谱法通常需要经过化学分离后,进行电沉积镀膜,然后才能测量,分析周期长,影响因素多,且上述方法均不包括镭的测定。

近10余年来,随着电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[6]</sup>技术的发展和进步,铀、钍、镭的测定<sup>[7]</sup>变得更加简便和快速,灵敏度和精密度也得到显著提高。如Sylviane等<sup>[8]</sup>用四极杆ICP-MS测定高盐热水中的 $^{226}\text{Ra}$ ,检出限可达2 fg/g。2003年,Lariviere等<sup>[9]</sup>开发了一种使用顺序选择性萃取分离富集、ICP-MS测定环境样品中的 $^{226}\text{Ra}$ 的分析方法,绝对检测限可达0.02 fg,固体样品用量只需4 mg,液体样品用量只需25 mL。前期的这些研究工作表明,ICP-MS技术是测定铀、钍、镭的优秀方法。本文在总结已有工作<sup>[10]</sup>的基础上,一次溶矿,用阴离子交换树脂、阳离子交换树脂和锆特效树脂逐级分离富集铀、钍和镭,高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICPMS)测定铀矿石样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位素比值,样品用量少,方法准确、快速,可满足铀矿地质样品的分析要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

Finnigan ELEMENT 高分辨电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。

电子天平(感量为十万分之一)。

阴离子交换分离柱:柱床为 $\Phi$  0.8 cm  $\times$  16 cm,内装 AG<sup>®</sup>1  $\times$  8 Cl<sup>-</sup>型强碱性阴离子交换树脂(74~165  $\mu\text{m}$ )。

阴离子交换分离柱:柱床为 $\Phi$  0.5 cm  $\times$  5.5 cm,内装 AG<sup>®</sup>1  $\times$  8 Cl<sup>-</sup>型强碱性阴离子交换树脂(74~165  $\mu\text{m}$ )。

阳离子交换分离柱:柱床为 $\Phi$  0.6 cm  $\times$  14.5 cm,内装 Dowex<sup>®</sup> 50W  $\times$  8 H<sup>+</sup>型强酸性阳离子交换树脂(74~165  $\mu\text{m}$ )。

锆特效树脂分离柱:柱床为200  $\mu\text{L}$  TIP 头制成,内装 SR-B25-S 型锆特效树脂(38~74  $\mu\text{m}$ )。

$^{226}\text{Ra}$  标准溶液;铀同位素标准溶液:天然铀标准溶液;Th 标准溶液。

$^{230}\text{Th}$  溶液:用天然铀矿石经 N<sub>263</sub> 萃淋树脂分离富集得到, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  活度比为 $1.0 \times 10^5$ 。

$^{228}\text{Ra}$  溶液:用 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液经阴离子交换树脂分离富集得到, $^{228}\text{Ra}$  的质量浓度为4.8 pg/mL。

HF、HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。

### 1.2 样品分解

称取0.2 g(精确至0.0001 g)铀矿石样品,置于洁净的15 mL 聚四氟乙烯消解罐中,向消解罐中加入5 mL MOS 级 HF 和3 mL 7 mol/L HNO<sub>3</sub>,盖上溶样罐,在180  $^{\circ}\text{C}$ 下加热约7 d 至样品完全溶解;打开盖将样品蒸至近干,加入5 mL 2.5 mol/L HCl (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>饱和溶液),盖上溶样罐,于电热板上混合均一化约1 d;打开溶样罐将溶液蒸干,先加入2 mL 6 mol/L HCl 赶氟,再加入5 mL 6 mol/L HCl 溶解样品,冷却后离心,取上层清液待用。

将离心后未溶的样品转移至溶样罐中,加入5 mL 2.5 mol/L HCl (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>饱和溶液),盖上溶样罐,于电热板上混合均一化约1 d,打开溶样罐将溶液蒸干,先加入2 mL 6 mol/L HCl 赶氟,再加入5 mL 6 mol/L HCl 溶解样品直至样品全部溶解;离心后的清液与上述待用清液合并,蒸至近干,加入10 mL 6 mol/L HCl,冷却后待分离。

### 1.3 铀钍镭的分离富集

#### 1.3.1 铀与钍+镭的分离

将分解好的10 mL 原样溶液通过经6 mol/L HCl 平衡的阴离子交换分离柱( $\Phi$  0.8 cm  $\times$  16 cm),再用6 mol/L HCl 分次冲洗溶样罐的内壁,每次1 mL,洗2次,将洗液转移至该分离柱中;用35 mL 6 mol/L HCl 分次淋洗,每次淋洗5 mL,用50 mL 烧杯接取(Th + Ra)分离液(共47 mL);用20 mL 超纯水分次洗脱 U,再用20 mL 0.5 mol/L HCl 分次洗脱 U,每次淋洗5 mL,用50 mL 烧杯接取U分离液(共40 mL)。

#### 1.3.2 铀的纯化

将上述分离出的 U 分离液蒸至近干,先用1 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub> 转型,再加入1 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub> 微热,冷却后通过经8 mol/L HNO<sub>3</sub> 平衡的阴离子交换分离柱( $\Phi$  0.5 cm  $\times$  5.5 cm),用8 mol/L HNO<sub>3</sub> 分次冲洗消解罐的内壁,每次1 mL,冲洗2次,将冲洗液转移至分离柱中。用15 mL 8 mol/L

$\text{HNO}_3$ 分次淋洗 Fe 等杂质,每次淋洗 2 mL,淋洗液弃去。先用 10 mL 超纯水分次洗脱 U,再用 10 mL 0.5 mol/L HCl 分次洗脱 U,每次淋洗 2 mL,用 50 mL 烧杯接取 U 分离液(共 20 mL)。将 U 分离液蒸至近干,加入 1 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,微热,冷却,重复上述上柱、淋洗和洗脱步骤一次,得到纯化好的 U 纯化液。将纯化好的 U 分离液蒸至近干,用 2% 的  $\text{HNO}_3$  稀释至合适浓度,待 HR-ICPMS 测量。

### 1.3.3 钍与镭的分离

向 1.3.1 节分离出的 (Th + Ra) 分离液中加入 1~2 滴  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液,蒸至近干,先用 2 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  转型,再加入 5 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,微热,冷却后上经 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  平衡的阴离子交换分离柱( $\Phi$  0.8 cm  $\times$  16 cm)。用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次冲洗消解罐的内壁,每次 1 mL,冲洗 2 次,将冲洗液转移至分离柱中。用 35 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗 Ra,每次淋洗 5 mL,用 50 mL 烧杯接取 Ra 分离液(共 42 mL)。用 20 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗杂质,每次淋洗 5 mL,弃去淋洗液。用 5 mL 超纯水淋洗 Th,再用 30 mL 6 mol/L HCl 分次淋洗 Th,每次淋洗 5 mL,用 50 mL 烧杯接取 Th 分离液(共 35 mL)。

### 1.3.4 钍的纯化

向 1.3.3 节分离出的 Th 分离液中加入 1~2 滴  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液,蒸至近干,先用 1 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  转型,再加入 1 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,微热,冷却后上经 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  平衡的阴离子交换分离柱( $\Phi$  0.5 cm  $\times$  5.5 cm)。用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次冲洗消解罐的内壁,每次 1 mL,冲洗 4 次,将冲洗液转移至该分离柱中,用 12 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗,每次淋洗 2 mL,淋洗液弃去。用 5 mL 超纯水分次淋洗 Th,再用 20 mL 6 mol/L HCl 分次淋洗 Th,每次淋洗 2 mL,用 40 mL 烧杯接取 Th 纯化液(共 25 mL)。向纯化好的 Th 纯化液中加入 1 滴  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液,蒸至近干,用 2% 的  $\text{HNO}_3$  稀释至合适浓度,待 HR-ICPMS 测量。

### 1.3.5 镭的纯化

将前面分离出的 Ra 分离液蒸至近干,先用 2 mL 6 mol/L HCl 转型,再加入 5 mL 2 mol/L HCl,微热,冷却后上经 2 mol/L HCl 平衡的阳离子交换分离柱( $\Phi$  0.6 cm  $\times$  14.5 cm),用 2 mol/L HCl 分次冲洗消解罐的内壁,每次 1 mL,冲洗 5 次,并转移至该分离柱中。先用 40 mL 2 mol/L HCl 分次淋洗,再用 5 mL 2.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗 Ca 等杂质,每次淋洗 5 mL,弃去淋洗液。用 30 mL 2.5

mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗,每次淋洗 5 mL,用 40 mL 烧杯接取 (Ba + Ra) 分离液(共 30 mL)。将分离出的 (Ba + Ra) 分离液蒸干,向烧杯中加入 1 滴 6 mol/L HCl 和 1 滴 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,蒸至近干,直至看到明显的样品印迹,再向烧杯中加入 1 滴 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,蒸至近干,最后加入 0.1 mL 1.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,微热,冷却后上锆特效树脂分离柱。用 0.1 mL 1.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  冲洗消解罐的内壁,并转移至分离柱中。用 0.5 mL 1.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗,每次淋洗 0.1 mL,弃去该淋洗液。用 0.7 mL 1.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  分次淋洗 Ra,每次淋洗 0.1 mL,用 2 mL 烧杯接取 Ra 分离液(共 0.7 mL)。先将纯化好的 Ra 分离液于 90~100℃ 下蒸至近干,用 2% 的  $\text{HNO}_3$  稀释至合适浓度,待 HR-ICPMS 测量。

## 1.4 高分辨等离子体质谱测量

仪器使用前,必须用全质量范围内均匀分布的多元素质量校准溶液校准个别同位素质量峰位,至少应包括低分辨率和中分辨率质量校正。首先用 100 ng/mL U、Th 同位素标准溶液进行仪器测量参数优化,使其达到最佳灵敏度和最佳分辨率。然后分别进行 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 测量。

铀钍镭同位素比值测量:在洁净的塑料瓶(10 mL)中加入 5 mL 5% 的  $\text{HNO}_3$ ,按照优化的铀同位素测量参数在高分辨等离子体质谱仪上测量空白信号强度(BL)。然后,在此塑料瓶中加入适量的天然铀溶液(5%  $\text{HNO}_3$  介质)使铀浓度约为 10 ng/mL,摇匀后测量 $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 同位素信号强度(BL + STD),以此强度计算铀同位素名义比值和质量偏倚系数,根据质量偏倚系数校正得到 U 同位素比值 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 。

同样的方法测定 Th、Ra 同位素比值 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的化学处理

由于测量的参数是 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ,保证在样品消解过程中不引入干扰元素是选择溶样方法的关键。对于纯的微粒铀矿物很容易用  $\text{HNO}_3$  消解,用 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  在 120℃ 条件下,1 h 内能将大部分 U、Pb 溶出;但由于铀矿石基体成分比较复杂,需要更大浓度的  $\text{HNO}_3$  和更长时间的消解。实验中观察到,用浓 HF 和 7 mol/L  $\text{HNO}_3$  在密闭消解罐中消解 7 d,难溶物才基本溶解;但在转型期间,又会产生新的不溶物,这些不溶

物在加入 2.5 mol/L HCl ( $H_3BO_3$  饱和溶液) 并重复溶样过程后能够溶解。因此, 选用  $HNO_3$  密闭消解法进行铀矿石长时间消解, 以保证样品完全消解而不引入过多试剂杂质。

由于铀矿石基体成分比较复杂, 为获得高精密度的  $^{234}U/^{238}U$ 、 $^{230}Th/^{232}Th$ 、 $^{228}Ra/^{226}Ra$  测量结果, 对 U、Th 和 Ra 进行分离纯化是必要的。本工作中, 先将样品溶解, 然后将样品溶液顺序分离成含 U、含 Th 和含 Ra 的 3 份样品溶液。采用成熟的阴离子交换技术分离纯化 U 和 Th<sup>[11]</sup>, 可得到较纯的 U 和 Th 溶液。而含 Ra 的样品溶液可能存在 Ba 和稀土元素 (REEs), 会干扰  $^{228}Ra/^{226}Ra$  的测定, 需要采取合适的分离方法对 Ra 进行分离纯化。本工作采用阳离子交换树脂柱先将 (Ra + Ba) 与 Ca、REEs 实现分离, 然后采用锆特效树脂分离柱将 Ra 与 Ba 分离, 从而得到较纯的含 Ra 溶液, 供 HR-ICPMS 测量。

### 2.1.1 阳离子树脂分离纯化 (Ra + Ba) 分离液中杂质元素

由图 1 阳离子树脂分离纯化 (镭 + 钡) 分离液中的 Ca 和稀土杂质元素的条件试验结果可见, 在 (Ra + Ba) 的分离区间 (试验号 6 ~ 11), Ba 的回收率为 83.7%, Eu 的残留率为 3.0%。通过阳离子树脂分离, 基本可以实现 (Ra + Ba) 与 Ca、Eu 等杂质元素的分离; 但尚不能实现 Ra 和 Ba 之间的分离。

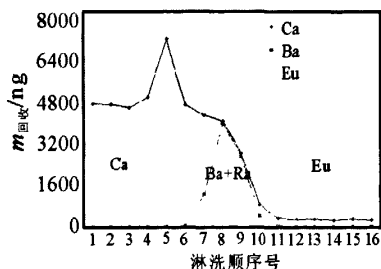


图 1 阳离子树脂分离 (Ra + Ba) 分离液中 Ca 和稀土杂质元素的条件

Fig. 1 Separation condition of Ca and REEs from (Ra + Ba) separation solution using cation exchange resin

淋洗顺序号 1 ~ 4: 用 2 mol/L HCl 淋洗, 每淋洗单元体积为 10 mL;  
淋洗顺序号 5 ~ 16: 用 2.5 mol/L  $HNO_3$  淋洗, 每淋洗单元体积为 5 mL。

### 2.1.2 锆特效树脂分离镭分离液中的钡和钙

锆特效树脂分离 Ra 分离液中的 Ba 和 Ca 的结果示于图 2。在 Ra 的分离区间 (试验号 3 ~ 7), Ba 的残留率为 0.12%, Ca 的残留率为 0.19%, 可以满足 (Ra + Ba) 分离液中 Ra 的纯化要求。

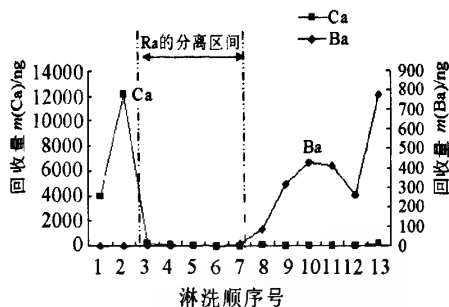


图 2 锆特效树脂分离 Ra 分离液中的 Ba 和 Ca

Fig. 2 Separation condition of Ba and Ca from Ra separation solution using Sr-specific resin

淋洗条件: 1.1 mol/L  $HNO_3$ , 每顺序号淋洗单元体积为 0.2 mL。

### 2.2 $^{234}U/^{238}U$ 、 $^{230}Th/^{232}Th$ 、 $^{228}Ra/^{226}Ra$ 测量的干扰

ICP-MS 测量过程中主要存在两类干扰: 一类是基体干扰, 另一类是质谱干扰。 $^{234}U/^{238}U$ 、 $^{230}Th/^{232}Th$ 、 $^{228}Ra/^{226}Ra$  测量的主要干扰及控制措施列于表 1。由于样品中 Pt、Os 等干扰元素含量远远低于 U、Th 含量, 对 U、Th 的干扰可以不予考虑; 但 Ra 的含量相对较低, 因此本工作主要考虑干扰元素对 Ra 同位素测量的干扰。从表 2 结果可见, 当测量液中含有 10 ~ 100 ng/mL Ba、Ce、La、Nd、Pb、Bi 和 Sr 时, 将在  $m/z$  226 和  $m/z$  228 处分别产生 2.2 ~ 5.4 cps 的计数。这就要求测量液中 Ra 的浓度达到 0.004 ng/mL 以上 (可产生 260 cps 的计数), 干扰元素控制在 100 ng/mL 以下, 以保证测量精密性。本工作制定的分离流程可以满足此要求。

### 2.3 同位素比值校正

由于检测器对不同质量的同位素的响应不完全一致, 存在一定质量歧视效应, 因此需要使用标准物质对此进行校正。对于天然 U 同位素测量, 可采用已知  $^{235}U/^{238}U$  比值的 U 同位素标准物质得到校正系数  $\delta_{58}$ , 然后根据该校正系数得到  $^{234}U/^{238}U$  的校正系数  $\delta_{48}$ 。用校正系数  $\delta_{48}$  校正  $^{234}U/^{238}U$  测量值, 得到样品中  $^{234}U/^{238}U$  比值。计算方法<sup>[12]</sup>见式 (1 ~ 5)。根据式 (1 ~ 3), 使用  $R_{58}$  为 0.007 253 的天然铀标准物质, 测得  $R_{58}$  为 0.007 164, 计算得到仪器的校正系数  $\delta_{58}$  和  $\delta_{48}$  分别为 -0.012 27 和 -0.016 36。对于  $^{230}Th/^{232}Th$  和  $^{228}Ra/^{226}Ra$  的测定, 上述校正原理同样适用。

$$R_{58} = \frac{I_{235s} - I_{235s_0}}{I_{238s} - I_{238s_0}} \quad (1)$$

表 1 HR-ICPMS 测量<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th、<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra 可能存在的干扰及控制措施

Table 1 Possible interferences and control measures for measurement of <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th and <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra by HR-ICPMS

同位素	干扰分子离子	控制措施
<sup>234</sup> U	<sup>194</sup> Pt <sup>40</sup> Ar, <sup>196</sup> Pt <sup>38</sup> Ar, <sup>198</sup> Pt <sup>36</sup> Ar, <sup>198</sup> Hg <sup>36</sup> Ar, <sup>232</sup> Th <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H, <sup>238</sup> U <sup>31</sup> P, <sup>202</sup> Hg <sup>34</sup> S, <sup>201</sup> Hg <sup>33</sup> S, <sup>202</sup> Hg <sup>32</sup> S, <sup>197</sup> Au <sup>37</sup> Cl, <sup>199</sup> Hg <sup>35</sup> Cl	① Pt、Au 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 U 分离,减小基体和杂质干扰。
<sup>238</sup> U	<sup>198</sup> Hg <sup>40</sup> Ar, <sup>198</sup> Pt <sup>40</sup> Ar, <sup>200</sup> Hg <sup>38</sup> Ar, <sup>202</sup> Hg <sup>36</sup> Ar, <sup>207</sup> Pb <sup>31</sup> P, <sup>204</sup> Pb <sup>34</sup> S, <sup>204</sup> Hg <sup>34</sup> S, <sup>205</sup> Ti <sup>33</sup> S, <sup>206</sup> Pb <sup>32</sup> S, <sup>201</sup> Hg <sup>37</sup> Cl, <sup>203</sup> Tl <sup>35</sup> Cl	① Pt 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 U 分离,减小基体和杂质干扰。
<sup>230</sup> Th	<sup>190</sup> Os <sup>40</sup> Ar, <sup>190</sup> Pt <sup>40</sup> Ar, <sup>192</sup> Os <sup>38</sup> Ar, <sup>194</sup> Pt <sup>36</sup> Cl, <sup>199</sup> Hg <sup>31</sup> P, <sup>196</sup> Pt <sup>34</sup> S, <sup>197</sup> Au <sup>33</sup> S, <sup>198</sup> Hg <sup>32</sup> S, <sup>198</sup> Pt <sup>32</sup> S, <sup>193</sup> Ir <sup>37</sup> Cl, <sup>195</sup> Pt <sup>35</sup> Cl	① Pt、Au、Ir、Os 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 Th 分离纯化,减小基体和杂质干扰。
<sup>232</sup> Th	<sup>192</sup> Os <sup>40</sup> Ar, <sup>192</sup> Pt <sup>40</sup> Ar, <sup>194</sup> Pt <sup>38</sup> Ar, <sup>196</sup> Pt <sup>36</sup> Ar, <sup>201</sup> Hg <sup>31</sup> P, <sup>198</sup> Pt <sup>34</sup> S, <sup>198</sup> Hg <sup>34</sup> S, <sup>199</sup> Hg <sup>33</sup> S, <sup>200</sup> Hg <sup>32</sup> S, <sup>195</sup> Pt <sup>37</sup> Cl, <sup>197</sup> Au <sup>35</sup> Cl	① Pt、Au 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 Th 分离纯化,减小基体和杂质干扰。
<sup>228</sup> Ra	<sup>88</sup> Sr <sup>140</sup> Ce, <sup>88</sup> Sr <sup>142</sup> Ce, <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>148</sup> Nd, <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>150</sup> Nd, <sup>40</sup> Ar <sup>188</sup> Os, <sup>38</sup> Ar <sup>190</sup> Os, <sup>36</sup> Ar <sup>192</sup> Os, <sup>226</sup> Ra <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H, <sup>209</sup> Bi <sup>19</sup> F, <sup>197</sup> Au <sup>31</sup> P, <sup>194</sup> Pt <sup>34</sup> S, <sup>195</sup> Pt <sup>33</sup> S, <sup>196</sup> Pt <sup>32</sup> S, <sup>196</sup> Hg <sup>32</sup> S, <sup>191</sup> Ir <sup>37</sup> Cl	① Pt、Au、Ir、Os 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 Ra 分离纯化,减小基体和杂质干扰。
<sup>226</sup> Ra	<sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba, <sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La, <sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce, <sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba, <sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La, <sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce, <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>146</sup> Nd, <sup>18</sup> O <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi <sup>17</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> W, <sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> Os, <sup>38</sup> Ar <sup>188</sup> Os, <sup>36</sup> Ar <sup>190</sup> Os, <sup>207</sup> Pb <sup>19</sup> F, <sup>195</sup> Pt <sup>31</sup> P, <sup>192</sup> Pt <sup>34</sup> S, <sup>192</sup> Os <sup>34</sup> S, <sup>193</sup> Ir <sup>33</sup> S, <sup>194</sup> Pt <sup>32</sup> S, <sup>189</sup> Os <sup>37</sup> Cl, <sup>191</sup> Ir <sup>35</sup> Cl	① Pt、Au、Ir、Os 在微粒铀矿物中含量甚微,可以忽略。不使用 Pt 材料的溶样装置和接口锥。② 不使用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCl。③ 使用高纯液氦,减少氦气中的 Hg。④ 进行 Ra 分离纯化减小基体和杂质干扰。

表 2 主要干扰元素在 *m/z* 226 和 *m/z* 228 处的计数

Table 2 Intensities at *m/z* 226 and *m/z* 228 from main interference elements

干扰元素	质量浓度 $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	干扰分子离子	计数/cps	
			<i>m/z</i> 226	<i>m/z</i> 228
Sr	1000	<sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba, <sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La, <sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce	0.8	0.7
Ba	1000	<sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba	0.5	0.6
La	100	<sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La	0.4	0.5
Ce	1000	<sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce	2.3	1.5
Nd	100	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>146</sup> Nd	1.4	1.6
Pb	1000	<sup>18</sup> O <sup>208</sup> Pb	1.1	1.2
Bi	1000	<sup>209</sup> Bi <sup>17</sup> O	16.9	2.5
W	1000	<sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> W	1.6	0.5
Os	1000	<sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> Os, <sup>38</sup> Ar <sup>188</sup> Os, <sup>36</sup> Ar <sup>190</sup> Os	4.6	0.4
Sr	100	<sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba, <sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La, <sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce	5.4	2.2
Ba	100	<sup>88</sup> Sr <sup>138</sup> Ba		
La	10	<sup>87</sup> Sr <sup>139</sup> La		
Ce	10	<sup>86</sup> Sr <sup>140</sup> Ce		
Nd	10	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>146</sup> Nd		
Pb	110	<sup>18</sup> O <sup>208</sup> Pb		
Bi	10	<sup>209</sup> Bi <sup>17</sup> O		
W	10	<sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> W		
Os	10	<sup>40</sup> Ar <sup>186</sup> Os, <sup>38</sup> Ar <sup>188</sup> Os, <sup>36</sup> Ar <sup>190</sup> Os		

$$\delta_{58} = \frac{R_{58s} - R_{58}}{R_{58}} \tag{2}$$

$$\delta_{48} = (238 - 234) \times \frac{\delta_{58}}{3} = \frac{4}{3} \times \delta_{58} \tag{3}$$

$$R_{48m} = \frac{I_{234m} - I_{234m0}}{I_{238m} - I_{238m0}} \tag{4}$$

$$R_{48c} = \frac{R_{48m}}{\delta_{48} + 1} \tag{5}$$

式(1~5)中,*I*<sub>235s</sub>、*I*<sub>238s</sub>—测量天然铀同位素标准溶液得到<sup>235</sup>U和<sup>238</sup>U的离子流强度,cps;

*I*<sub>235a0</sub>、*I*<sub>238a0</sub>—测量天然铀同位素标准溶液前得到的空白溶液中<sup>235</sup>U和<sup>238</sup>U的离子流强度,cps;

*R*<sub>58s</sub>—测量天然铀同位素标准物质溶液得到的<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U名义比值;

*R*<sub>58</sub>—天然铀同位素标准物质证书中给出的<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U比值;

$\delta_{58}$ —通过测量天然铀同位素标准物质溶液得到的<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U质量校正系数;

$\delta_{48}$ —由 $\delta_{58}$ 计算得到的<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U质量校正系数;

*I*<sub>234m</sub>、*I*<sub>238m</sub>—测量样品溶液得到的<sup>234</sup>U和<sup>238</sup>U离子流强度,cps;



$I_{234m0}$ 、 $I_{238m0}$ —测量样品溶液前得到的空白溶液中 $^{234}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 的离子流强度, cps;

$R_{48m}$ —测量样品溶液得到的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 名义比值;

$R_{48c}$ —测量样品溶液得到的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值校正值。

## 2.4 测量精密度和最小测量浓度

采用 EScan 扫描类型, 对已知原子摩尔比值的 U、Th 和 Ra 标准溶液进行测量, 由表 3 可以看出, 对于 10 ng/mL 的天然 U 标准溶液, 10 次测量的精密度为 1.2%, 与参考值偏离 -1.3%; 对于 6 ng/mL 的 Th 标准溶液, 10 次测量的精密度为 0.20%, 与热电离质谱法 (TIMS) 测量值偏离 0.02%, 该浓度下具有很好的钍同位素比值测量精密度; 对于 4.8 pg/mL 的 Ra 标准溶液, 10 次测量的精密度为 1.7%, 与参考值偏离 -0.09%。

表 3  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  测量精密度结果<sup>①</sup>

Table 3 Measurement precisions for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  by HR-ICPMS

测量次数	同位素比值		
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$
1	$5.39 \times 10^{-5}$	0.690	1.400
2	$5.47 \times 10^{-5}$	0.687	1.424
3	$5.52 \times 10^{-5}$	0.689	1.401
4	$5.36 \times 10^{-5}$	0.691	1.361
5	$5.51 \times 10^{-5}$	0.688	1.421
6	$5.47 \times 10^{-5}$	0.687	1.381
7	$5.36 \times 10^{-5}$	0.688	1.353
8	$5.37 \times 10^{-5}$	0.688	1.381
9	$5.38 \times 10^{-5}$	0.688	1.381
10	$5.47 \times 10^{-5}$	0.690	1.393
平均值	$5.43 \times 10^{-5}$	0.688	1.389
RSD/%	1.2	0.20	1.7
参考值	$5.50 \times 10^{-5}$	0.688 (TIMS)	1.390 (TIMS)

① 各元素浓度为 U 为 10 ng/mL, Th 为 6 ng/mL, Ra 为 4.8 pg/mL。

实验表明, 1 ng/mL 天然铀标准溶液,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位素比值测量的精密度为 21.4%。因此对天然 U 中  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位素比值测定, 需要总 U 浓度在 10 ng/mL 以上。

而对  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  的测量精密度, 主要与  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  比值有关。对  $^{230}\text{Th}$  与  $^{232}\text{Th}$  丰度接近的钍样品, 其原子计数接近, 质谱峰干扰相对不明显, 当 Th 浓度在 0.6 ~ 60 ng/mL 时, 其测量相对标准偏差在 1.2% ~ -0.2%。而当  $^{230}\text{Th}$  与  $^{232}\text{Th}$  原子摩尔比  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 2.6 \times 10^{-5}$  时,  $^{230}\text{Th}$  与  $^{232}\text{Th}$  计数相差 5 个数量级, 当 Th 溶液浓度为 100 ng/mL 时,  $^{230}\text{Th}$  的计数超过 160 cps, 测量精密度为 6.9%。

— 106 —

当溶液浓度降低时,  $^{230}\text{Th}$  的计数太小, 测量精密度及准确性比较差。当  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1.1 \times 10^{-6}$  时, 其  $^{230}\text{Th}$  与  $^{232}\text{Th}$  原子计数相差 6 个数量级,  $^{230}\text{Th}$  计数仅有 2 ~ 30 cps, 超出 ICP-MS 丰度灵敏度, 影响测量的准确度及精密度。因此对  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  测定, 要求  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  原子摩尔比达到  $10^{-5}$  以上且  $^{230}\text{Th}$  粒子流强度大于 160 cps, 才能用 ICP-MS 测定。

对  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比值为 1.4 左右时, Ra 浓度在 0.48 ~ 4.8 pg/mL,  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比值测量精密度为 4.0% ~ 1.7%。

在保证测量的精密度足够的情况下, HR-ICPMS 测量  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , 溶液中被测核素的最小浓度应分别达到天然 U 为 10 ng/mL、 $^{230}\text{Th}$  为 2.6 pg/mL 和  $^{228}\text{Ra}$  为 0.48 pg/mL, 对应的测量精密度依次为 1.2%、6.9% 和 4.0%。

## 2.5 方法验证

为验证方法测量的准确性, 比较了 HR-ICPMS 和  $\alpha$  能谱法测量含铀砂岩成分分析标准物质 (GBW 04130) 中的  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 。由于 GBW 04130 没有  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  标准值, 用 HR-ICPMS 和 TIMS 测量  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  管理样品。表 4 结果表明, HR-ICPMS 与  $\alpha$  能谱分析结果间的偏差对  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  为 5.3%, 对  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  为 0.9%。表 5 结果表明, TIMS 和 HR-ICPMS 对  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  分析结果的偏差为 0.1%。可见, TIMS 和 HR-ICPMS 技术具有很好的 consistency, 与  $\alpha$  能谱法分析结果吻合。

## 3 样品分析

采取本文制定的分析流程, 用 HR-ICPMS 法测定某铀矿勘探地采集的铀矿石样品的同位素比值  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , 并与 TIMS 分析方法比较, 结果列于表 6。这些样品中  $^{228}\text{Ra}$  含量极低,  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  在检出限 ( $L_D \approx 1 \times 10^{-5}$ ) 以下。

## 4 结语

通过对铀矿石样品进行消解、分离提纯并采用高分辨等离子体质谱法精密测定同位素比值  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , 发展了等离子体质谱法精密测定铀矿石中  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  的方法, 主要结论如下。

(1) 混合酸密闭消解方法可对铀矿石样品进行有效消解, 使用的试剂较少。采用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂及锆特效树脂分离柱逐级顺序分离富集 U、Th 和 Ra, 可实现一次消解, 完成铀

表4 HR-ICPMS与α能谱分析<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U和<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th结果比较

Table 4 Comparison of analytical results of <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U and <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th in samples by HR-ICPMS and α-spectrometry

GBW 04130 编号	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U 原子摩尔比 方法间			<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th 原子摩尔比 方法间		
	α能谱法	本法	偏差	α能谱法	本法	偏差
1	0.000055	0.000058	5.3%	0.002799	0.002824	
2	0.000057	0.000059		0.002810	0.002873	0.9%
3	0.000055	0.000057		0.002942	0.002827	
4	0.000054	0.000057		0.002879	0.002801	
平均值	0.000055	0.000058		0.002858	0.002831	
RSD/%	2.3	1.7		2.3	1.1	

表5 HR-ICPMS与TIMS分析<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra结果比较

Table 5 Comparison of analytical results of <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra in samples by HR-ICPMS and TIMS

样品 编号	HR-ICPMS法		TIMS法		方法间 偏差
	浓度 (pg/mL)	<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra	点样量 (pg)	<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra	
1	4.75	1.400	100	1.3898	
2	4.75	1.401	100	1.3881	
3	4.75	1.421	100	1.3937	
4	4.75	1.353	50	1.3907	0.1%
5	4.75	1.381	50	1.3912	
6	4.75	1.381	50	1.3900	
平均值		1.389		1.3906	
RSD%		1.7		0.1	

表6 铀矿石中<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th、<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra原子比值测量结果比较

Table 6 Comparison of analytical results for <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th and <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra (atomic ratio) in uranium ores by HR-ICPMS and TIMS

样品 编号	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U (×10 <sup>-5</sup> )			<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th			<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra	
	TIMS	本法	方法间 偏差	TIMS	本法	方法间 偏差	TIMS	本法
x-1	5.76	5.8	0.69%	1.116	1.081	3.20%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
x-1	5.50	5.6	1.80%	0.525	0.523	0.42%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
x-2	5.82	5.6	3.90%	0.940	0.935	0.55%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
y-1	5.56	5.4	2.90%	0.0216	0.0218	0.69%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
y-1-3	5.53	5.6	1.30%	0.424	0.423	0.31%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
y-1-1	5.59	5.6	0.18%	0.0850	0.0846	0.44%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>
z-1-1	5.67	5.8	2.30%	0.0353	0.0351	0.48%	<L <sub>D</sub>	<L <sub>D</sub>

矿石中同位素比值<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th、<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra的等离子体质谱测量。

(2) 高分辨等离子体质谱法测定<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th、<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra同位素比值,精密度取决于被测核素的浓度及核素的原子摩尔比。对浓度为

10 ng/mL天然铀测量液,<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U测量精密度优于1.2%;对<sup>230</sup>Th质量浓度为0.6 ng/mL且<sup>230</sup>Th与<sup>232</sup>Th质量浓度接近的测量液,<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th的测量精密度为1.2%;对<sup>230</sup>Th质量浓度为2.6 pg/mL、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th原子摩尔比较小(10<sup>-5</sup>左右)的样品,<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th测量精密度为6.9%;对<sup>228</sup>Ra质量浓度为0.48 pg/mL且<sup>228</sup>Ra和<sup>226</sup>Ra质量浓度接近的测量液,<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra的测量精密度为4.0%。

(3) 高分辨等离子体质谱法测定<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th、<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra,结果与TIMS和α能谱法测定结果相吻合,具有快速、准确和精密的优点。

5 参考文献

[1] Levinson A A, Bland C J, Lively R S. 铀系不平衡在铀矿勘探中的应用[J]. 国外铀矿地质, 1985(3): 62-69.

[2] 张庆文, 陈英强, 胡海云. 一次分解试样测量地质样品中<sup>230</sup>Th, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th[J]. 放射性地质, 1984(3): 62-66.

[3] GB/T 13071—1991, 地质样品中<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th放射性比值的测定方法[S].

[4] 赵云龙, 顾鼎祥, 李荣辉, 邓刚, 梁玉堂, 武朝辉, 黄秋红, 田桂英, 王兵, 陈彩芳. 活度比稀释法测定铀矿石中的<sup>230</sup>Th比活度[J]. 科学通报, 1999, 44(14): 1557-1559.

[5] 林朝. α能谱法测定砂岩样品中<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th的分离富集方法研究[Z] //核工业北京地质研究院铀矿地质科研成果报告, 2005: 191-213.

[6] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 曹淑琴. 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.

[7] 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.

[8] Sylviane Joannon, Christian Pin. Ultra-trace determination of <sup>226</sup>Ra in thermal waters by high sensitivity quadrupole ICP-mass spectrometry following selective extraction and concentration using radium-specific membrane disks [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 32-37.

[9] Lariviere D, Epov V N, Evans R D, Cornett R J. Determination of radium-226 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sequential selective extraction[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 338-343.

[10] Guo Dongfa, Wu Zhaohui. 10-year experience on ICP-MS applications at BRIUG[C] //Proceedings of BCEIA 2007. Beijing, 2007: 142-143.

[11] EJ/T 693—2002. 沥青铀矿、晶质铀矿的年龄测定方法[S].

[12] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 236-239.