



中国科学院高能物理研究所
Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences

基于ICP-MS的不同材料中痕量钍铀测量方法

丁雅韵

刘梦超, 刘菲, 李院霞, 赵洁, 温良剑



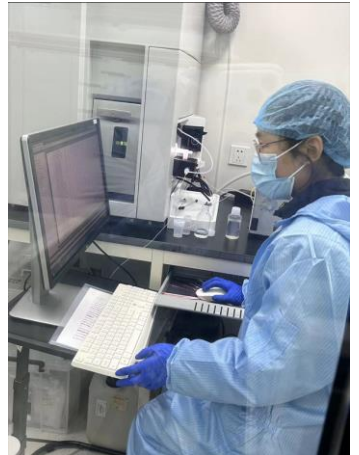
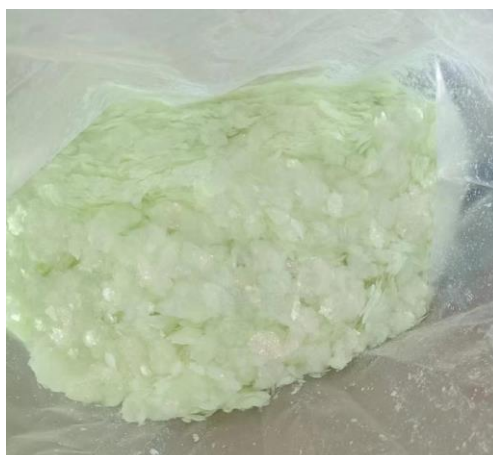
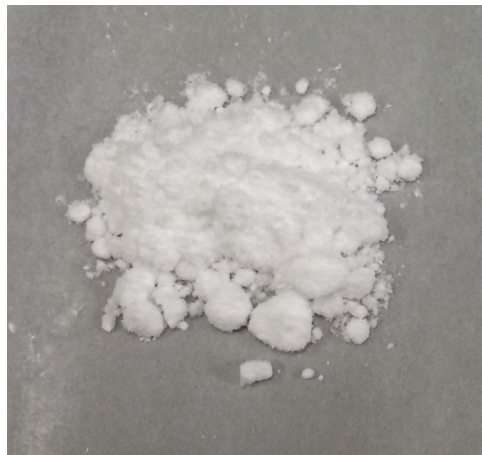
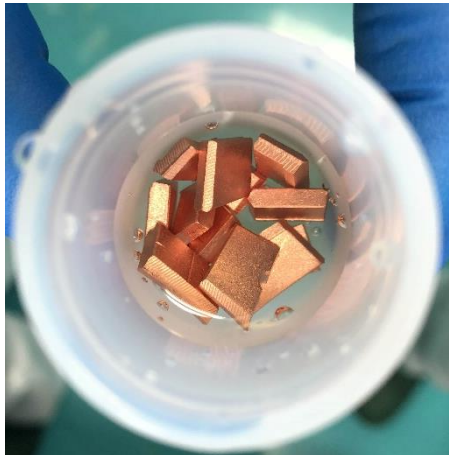
中国科学院高能物理研究所
Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences

第三届地下和空间粒子物理与宇宙物理前沿问题研讨会, 2024.5.9, 西昌



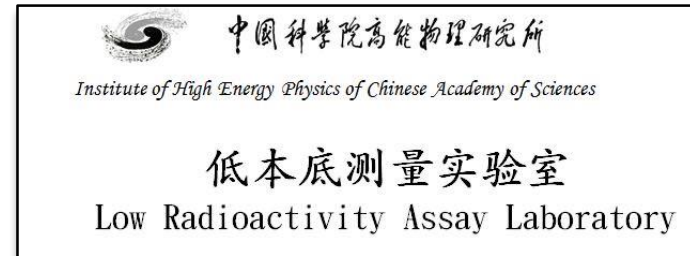
提纲

- 高能所低本底测量组简介
- 主要工作介绍
 - 高纯铜中极低含量钍铀测量方法，检出限~0.1ppt
 - 液体闪烁体发光物质PPO中钍铀测量方法，检出限~0.01 ppt
 - 液体闪烁体发光物质bis-MSB中钍铀测量方法，检出限 0.2~0.4ppt（可进一步降低）
- 小结





高能所低本底测量组



- 高能所有20多年ICP-MS测量经验，集中在生物和环境领域
- 基于ICP-MS的探测器材料放射性本底测量始于2016年
- 逐渐壮大形成低本底测量组，参与 nEXO 和 JUNO 等项目，涉及多种材料
- 成员介绍:



Liangjian Wen
Professor
Group Leader



Yayun Ding
Assoc. Prof.



Jie Zhao
Assoc. Prof.



Mengchao Liu
Technician



Yuanxia Li
Technician



Fei Liu
Technician

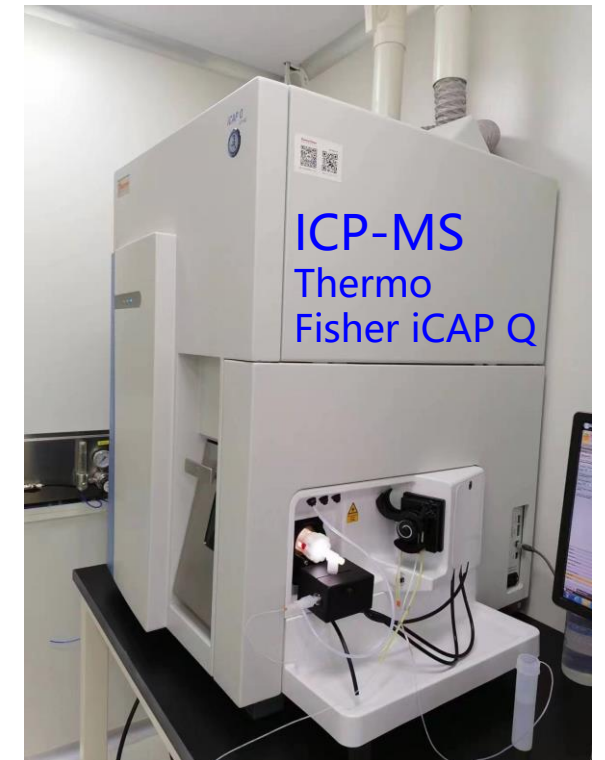


Nan Wang
Technician



高能所低本底测量组

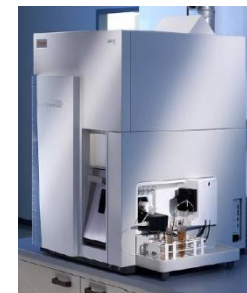
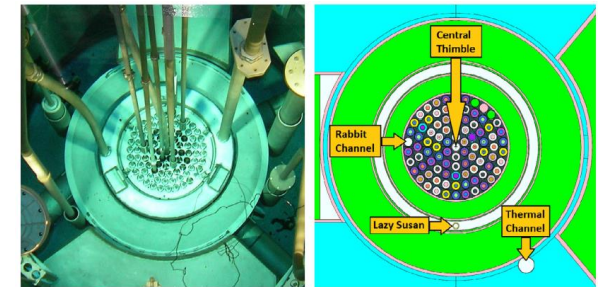
- **目标:** 根据无中微子双贝塔衰变、中微子精确振荡参数、暗物质探测.....等极低本底物理研究项目的需求，建立多种探测器材料中痕量放射性杂质的精确测量方法
- 仪器设备和实验环境



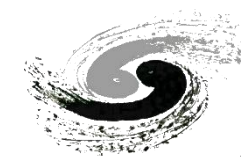


为什么选择ICP-MS?

- 现有放射性杂质的高灵敏度测量方法
 - 高纯锗测量方法 (HPGe)
 - 无损测量技术
 - 灵敏度不够: 钚铀测量ppb (10^{-9} g/g) 或亚ppb量级
 - 更高灵敏度需要增加测量时间, 但也很难达到10ppt量级
 - 中子活化分析(NAA)
 - 较高的灵敏度
 - 需要反应堆进行活化
 - 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)
 - 快速、灵敏的元素分析技术
 - 测量范围广: 几乎所有的自然元素和部分非自然放射性元素
 - 灵敏度极高: 对许多元素都能达到亚ppt量级
 - 对上机样有较严格的要求
 - 待测样品通常需要复杂的前处理



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fll	Uup	Lv	Uus	Uuo
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



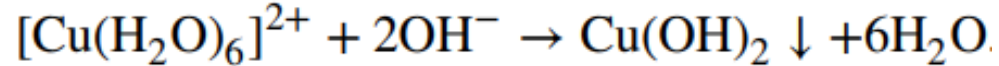
ICP-MS样品前处理技术

- 为获得精确的ICP-MS测量结果，必须保证溶液尽量“干净”
 - 理想的基体为稀硝酸
 - 总溶解盐 $<0.2\%$
- ICP-MS样品前处理技术
 - 稀释：简单有效，但要保证待测元素能被检出
 - 酸萃：集体效应，萃取效率...
 - 消解：湿法消解，干灰化，.....
 - 离子交换：阴离子交换，阳离子交换
 - 酶解：生物样品
 -
 - 根据待测样品的物理化学性质，选择/发展合适的前处理方法

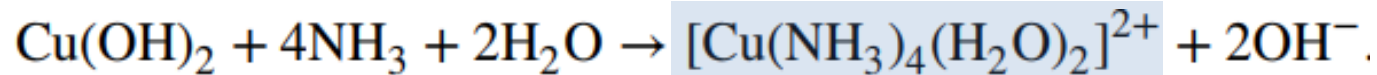


Co-precipitation approach to measure amount of ^{238}U in copper to sub-ppt level using ICP-MS, Y.Y. Ding et al., NIM A, 941 (2019) 162335

- **实验动机:** 为EXO实验筛选用作探测器屏蔽材料的高纯铜（钍铀）
 - 金属铜可完全溶于酸中，但是大量的铜会干扰痕量放射性杂质的定量
- **实验原理:** 根据铜的化学特性，建立一种特定的分离铜中钍铀杂质的前处理方法
 - 铜溶解在酸中，形成硝酸铜；其它杂质金属同样形成可溶的硝酸盐
 - 当加入少量氨水，铜及其它金属离子均会形成沉淀



- 当加入过量的氨水，铜会形成水溶性的铜氨络离子，其它金属（钍铀）仍以沉淀形式存在



- 过滤出沉淀，实现钍铀等杂质与大量铜的分离
- 沉淀溶于硝酸中，利用ICP-MS定量

Cr (III), Co (III), Ni, Zn, Ag和 Pt族元素也会形成氨络合离子



共沉淀剂

- 共沉淀剂的必要性

- ppb量级²³⁸U: ²³⁸U 收率 >90%
 - ppt 量级²³⁸U: ²³⁸U 收率 ~0
- } 经典沉淀方法

- 共沉淀剂的选择

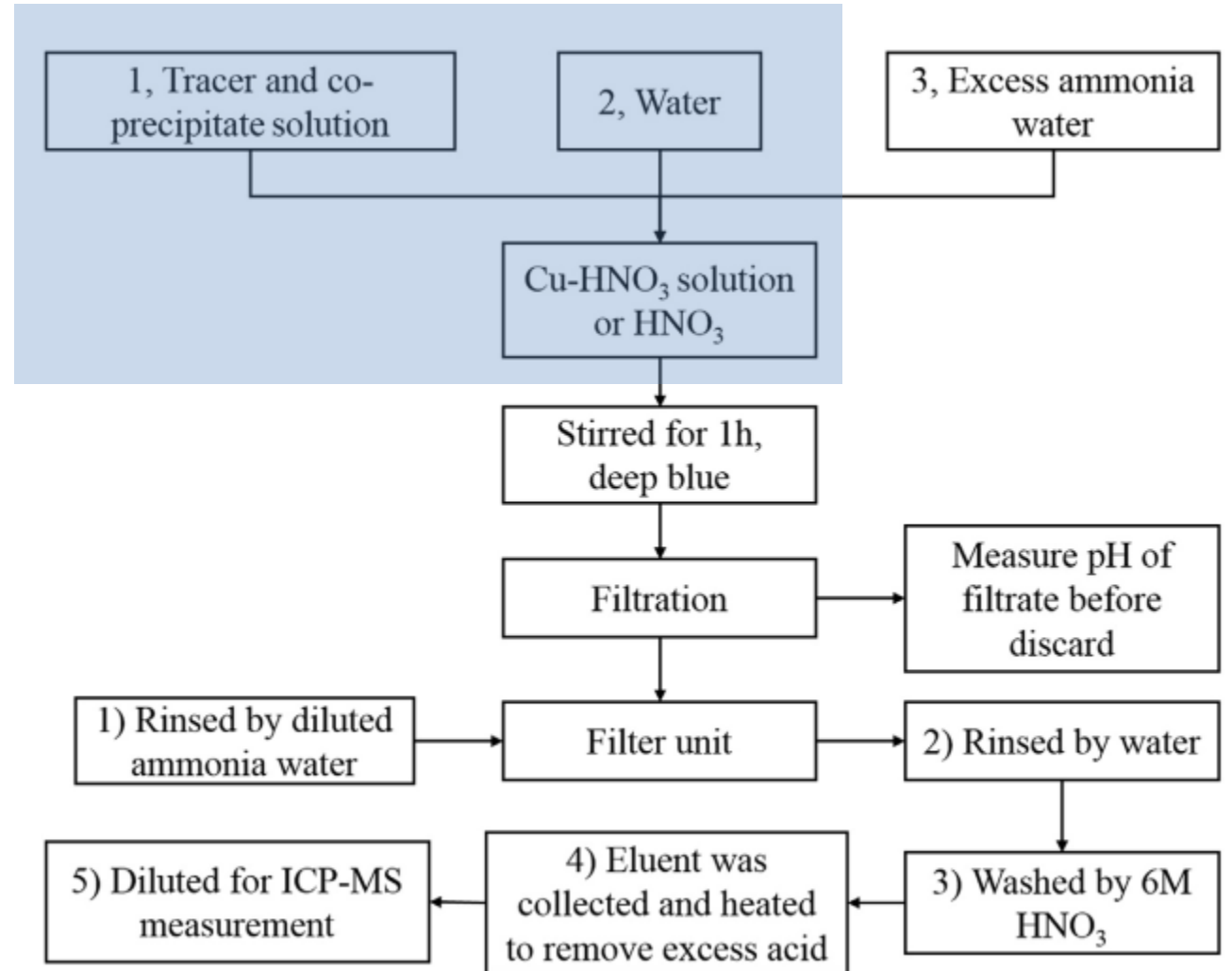
- 不能选择过量氨水中能溶解的金属元素 (Ag, Cu, Zn, Mg...)
- Fe和Zr是较为理想的选择
- 比较空白样品中²³³U的收率:
 - 以Zr为共沉淀剂, ²³³U收率: 71% ± 4%
 - 以Fe为共沉淀剂, ²³³U收率: 48% ± 2%

- 选择Zr (ZrCl₄) 为共沉淀剂



前处理流程

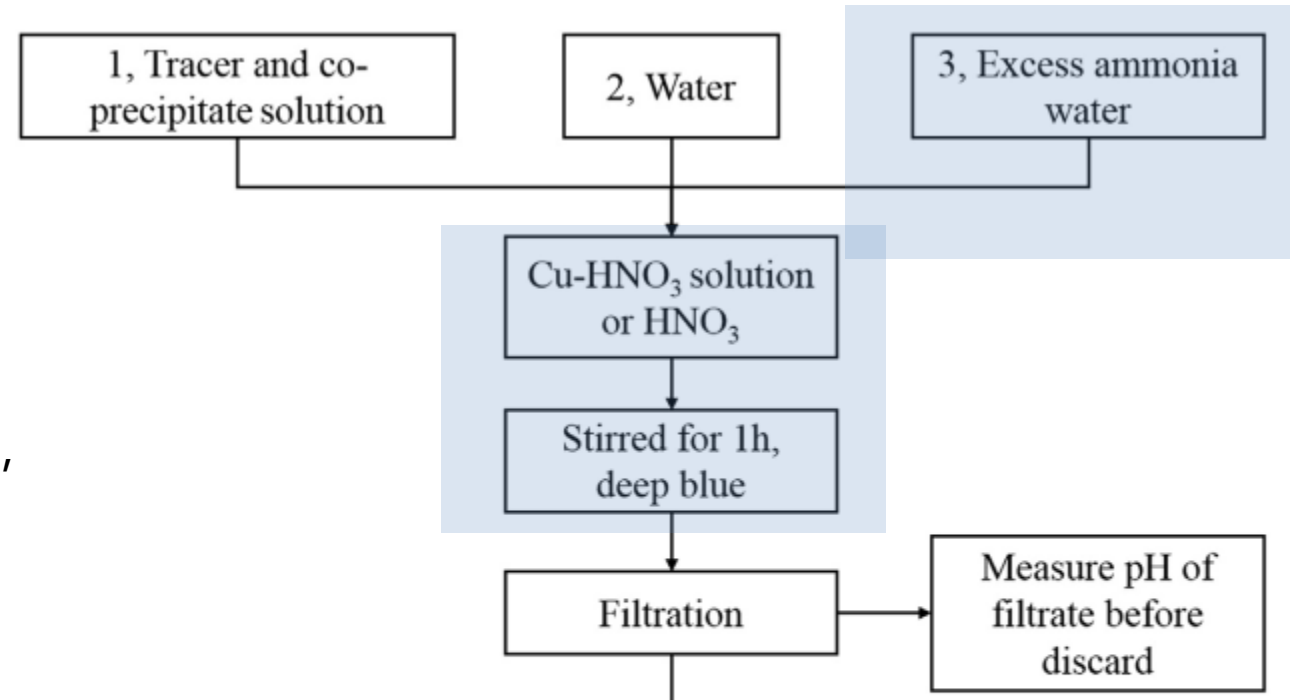
- 步骤 1: ~30g 硝酸铜溶液(~3g Cu), 加入示踪剂 ^{233}U , 加入共沉淀剂 ZrCl_4





前处理流程

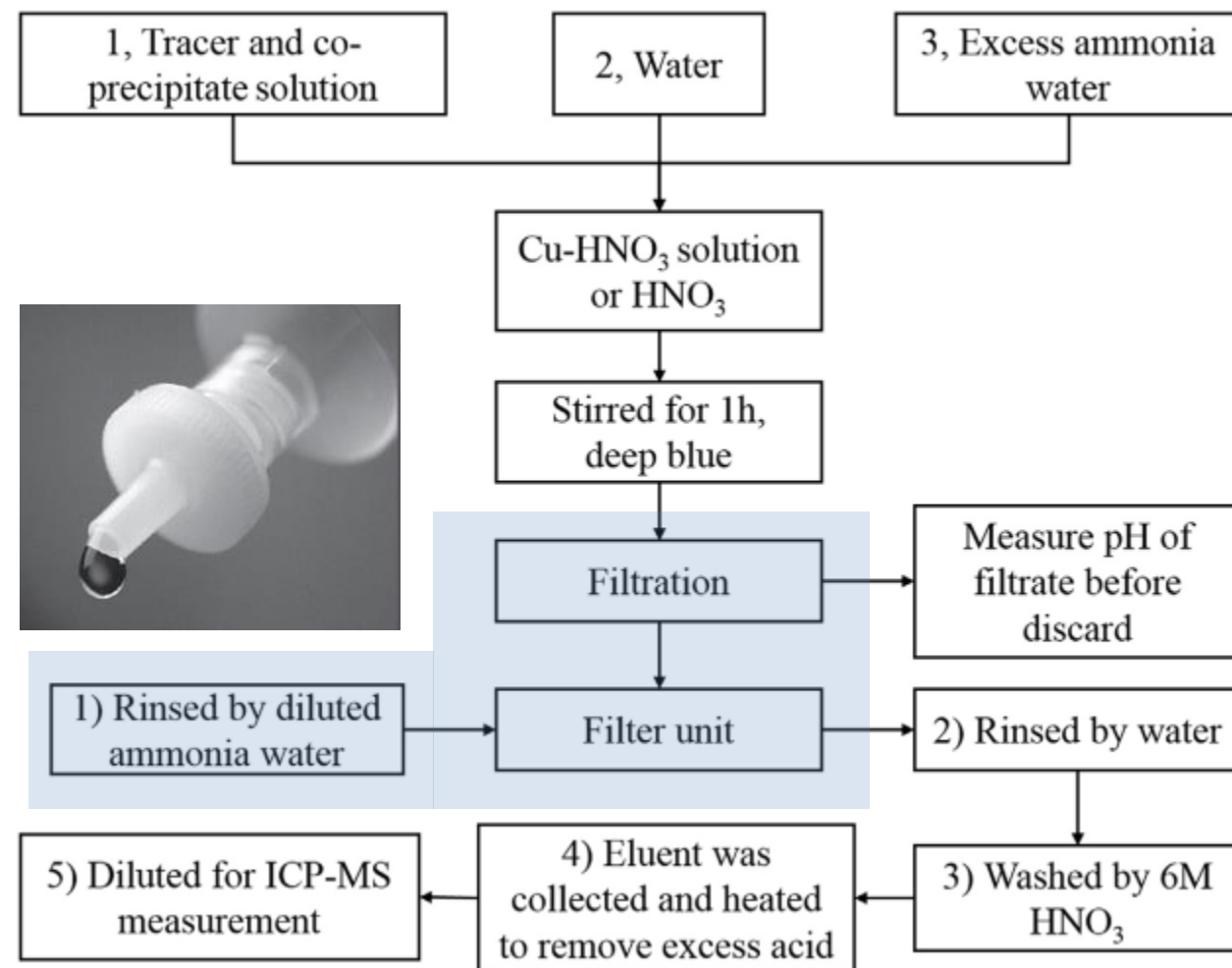
- **步骤2:** 搅拌条件下加入过量氨水
 - 首先形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀;
 - 随氨水的加入, 形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 观察到铜沉淀逐渐消失
 - 氨水过量, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀完全消失, 而钍铀仍以沉淀形式存在 ($\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$)





前处理流程

- 步骤 3: 使用针头式过滤器过滤混合液
 - 设计建造了一个小型过滤装置

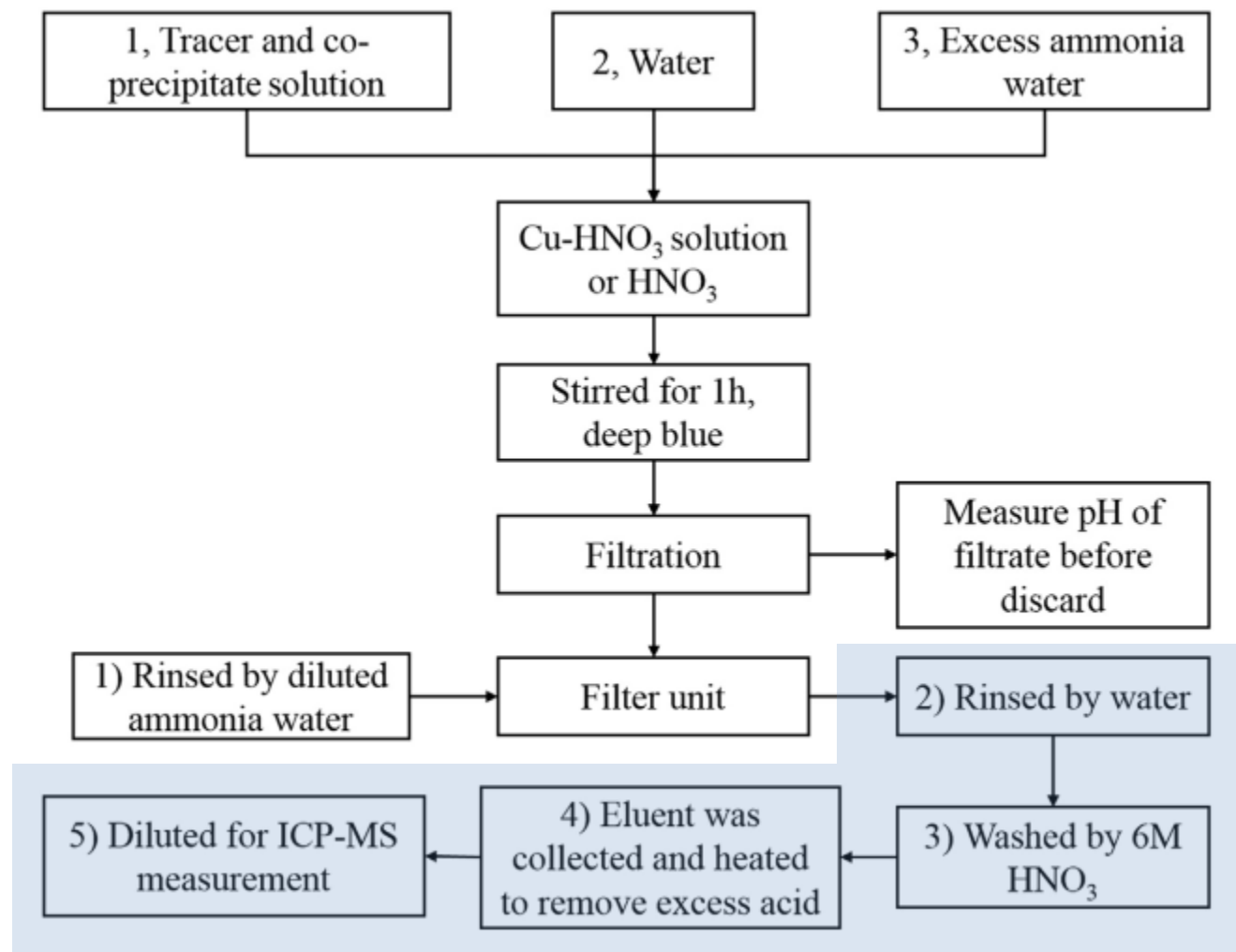
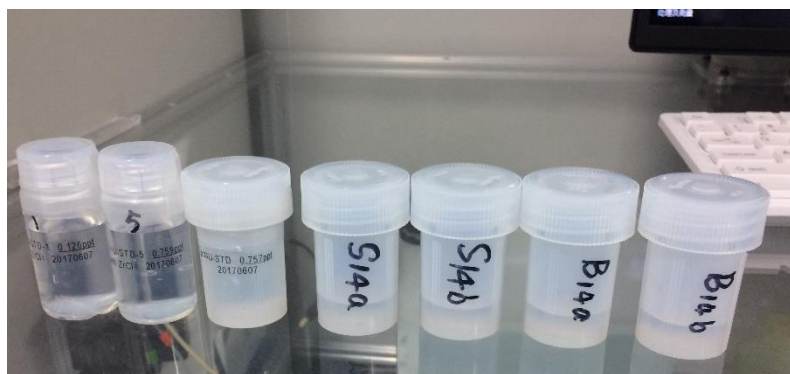




前处理流程

• 步骤 4:

- 用硝酸洗脱滤头截留的沉淀
- 收集洗脱液，赶酸、定容后，ICP-MS测量

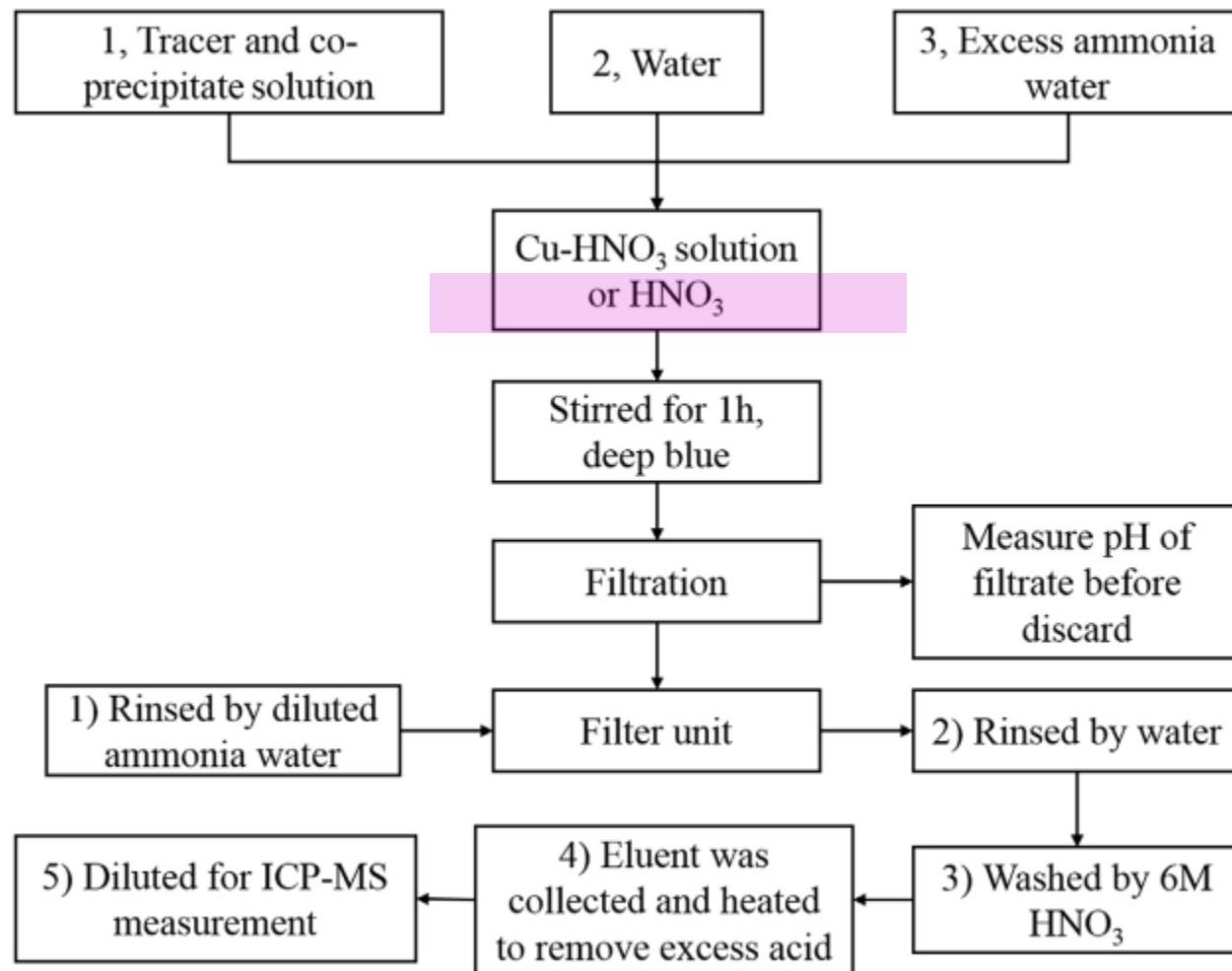


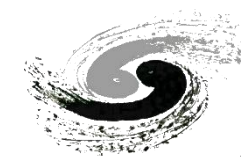


前处理流程

• 方法空白

- 评估因试剂、器具、环境、操作等引入的背景
- 用于计算方法检出限，评估定量方法的重要指标之一





ICP-MS 测量: 干扰的评估

• 质谱干扰

- 同量异位素（质量数相同的核素）干扰
 - 样品中与待测离子质荷比相同的其他元素的同位素引起的质谱重叠干扰
 - 钍铀属于质量数较大的核素，几乎没有同量异位素，此干扰可以忽略
- 多原子离子干扰，最常见且最严重
 - 多个原子在等离子体高能状态下结合形成短寿命复合离子，对待测元素产生质量干扰，主要以氙化物、氢氧化物等形式出现。例如 $^{232}\text{ThH}^+$ ， $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}^+$干扰 ^{233}U 的定量
 - 测量评估：多原子离子干扰约 0.01ppt，如果铜中钍铀含量在0.1~1ppt范围，则此干扰也可被忽略

• 非质谱干扰

- 物理干扰，本工作中影响最大的是**基体效应**；待测液TDS <0.1%，常规分析中可忽略，但极低本底测量必须考虑
- 消除基体效应的方法：
 - 同位素稀释法
 - 内标法（例如标准加入法）
 - 氙气稀释
 - 化学分离
 - ...



消除基体效应措施一

- 同位素稀释法 (IDM)
 - 在样品中添加已知量的标准同位素样品 (待测元素的同位素富集形式)
 - 若待分析元素和加入的同位素能混合均匀, 则前处理过程和测量中, 其同位素比值保持不变
 - 同位素比值由ICP-MS测量得到, 由于待分析元素和同位素处于同一基质中, 可显著抑制基质效应
 - 本工作选择添加已知量的 ^{233}U 标准品, 则 ^{238}U 浓度按下式计算:

$$R = (n_{238} + n'_{238}) / n'_{233}$$

ICP-MS测量得到的 ^{238}U 和 ^{233}U 比值

所有非来自标准品的 ^{238}U

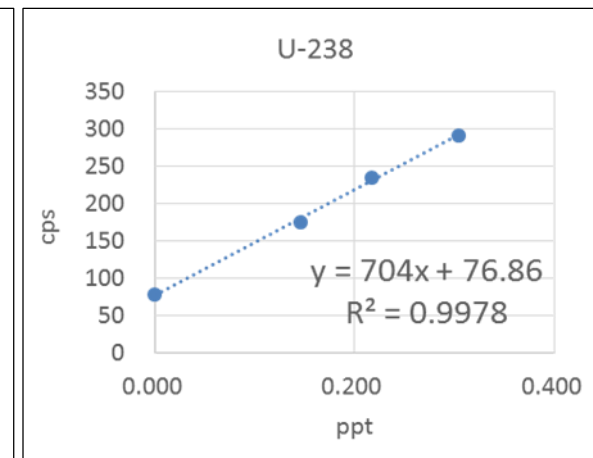
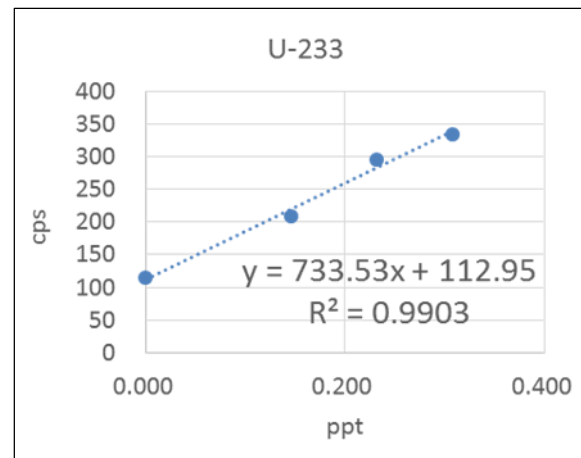
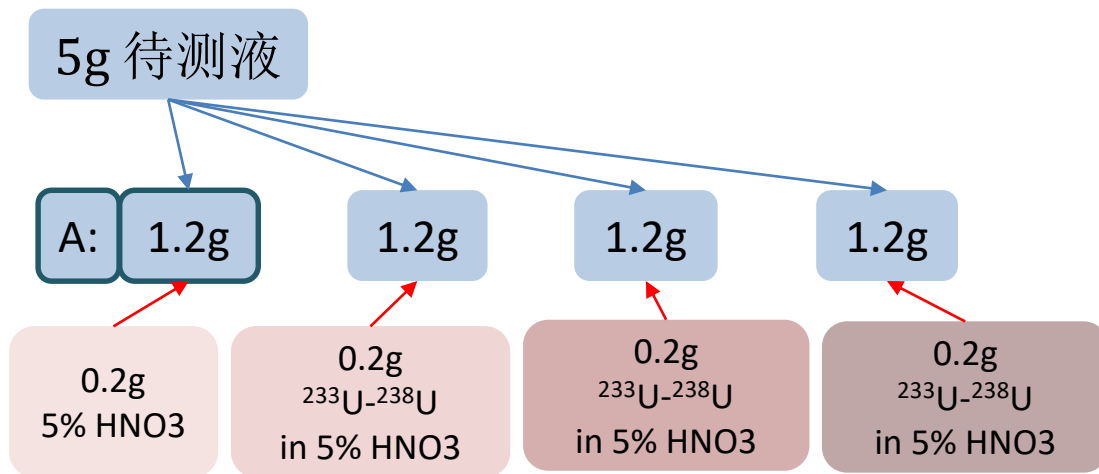
来自标准品的 ^{238}U (或 ^{233}U), 已知

- 无法获得 ^{233}U 收率。收率也是评估定量方法的重要指标之一



消除基体效应措施二

- 同时采用标准加入法(SAM)定量
 - 目标：获得 ^{233}U 收率，并与同位素稀释法进行交叉检验



溶液A中的U含量 = 截距 / 斜率

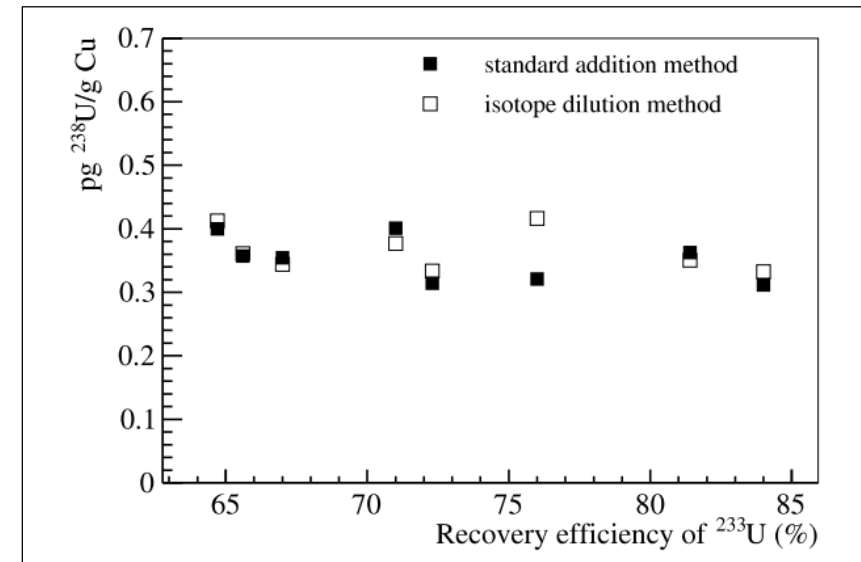
- 通过基体匹配，以消除基体效应



方法检出限(MDL)

- 高纯铜中 ^{238}U 的方法检出限，由8次不同日期测量的空白得到
 - 表中SD表示标准偏差； $\text{MDL}=2.998\cdot\text{SD}$ (99%置信水平)
 - 表中两种定量方法均各自独立计算MDL，且列出了标准加入法得到的 ^{233}U 收率
- 两种不同的定量方法得到的方法检出限一致， $\sim 0.1\text{ppt}$
- ^{233}U 收率72.2%，比较满意
- 以测量得到的 ^{238}U 浓度对 ^{233}U 收率作图，未发现明显的相关性，方法稳定可靠

Blank no.	Meas. by SAM (ppt)	Meas. by IDM (ppt)	$\epsilon(^{233}\text{U})$
1	0.3206	0.4162	76.0%
2	0.4010	0.3768	71.0%
3	0.3543	0.3438	67.0%
4	0.3116	0.3325	84.0%
5	0.3623	0.3505	81.0%
6	0.3143	0.3333	72.3%
7	0.3572	0.3608	65.6%
8	0.4001	0.4125	64.7%
Average	0.3527	0.3658	72.2%
SD	0.0356	0.0333	-
MDL	0.107	0.099	-





方法检出限: ^{232}Th

Not published

Black No.	Meas. By SAM (ppt)	Meas. By IDM (ppt)	ϵ (^{229}Th)
1	0.3487	0.4373	86.5%
2	0.3311	0.4216	94.1%
3	0.3259	0.3895	81.2%
4	0.3011	0.3635	83.4%
5	0.2537	0.3389	92.7%
6	0.2902	0.3896	60.2%
7	0.3802	0.3748	81.6%
8	0.3019	0.3785	95.6%
Average	0.3166	0.3867	82.3%
SD	0.0387	0.0312	-
MDL	0.116	0.094	-

MDL for ^{232}Th was measured and calculated when ^{229}Th finally arrived.
It's a pity the data are too later for publication.



测量方法的实际应用

- 采用此方法，为不同高校和研究所测量了铜样品中钍铀含量

- 用于探测器的支撑结构
- 钍铀含量测量为ppt量级
- 机加工后氦释放率明显提升

} **疑问:** 铜表面被污染了?



	$^{232}\text{Th}/\text{ppt}$	$^{238}\text{U}/\text{ppt}$
表面铜	0.44 ± 0.11	1.92 ± 0.08
内部铜	0.23 ± 0.04	0.43 ± 0.05

- **结论:** 机加工后，铜的表面受到污染。

Measuring Th and U contaminants in PPO to 10^{-14} g/g level via acid extraction

Mengchao Liu, et al., NIM A 1041 (2022) 167323

实验动机：江门中微子实验JUNO液闪原材料质控，建立测量方法

– JUNO探测器是世界上能量精度最高、规模最大的液体闪烁体探测器

– JUNO基础目标：测量中微子质量顺序

放射性本底控制

– JUNO进阶目标：探测太阳中微子等

– 江门液闪最低放射性要求：钍铀不高于 10^{-15} g/g

– 2万吨液体闪烁体

- **2.5g/L PPO** (2,2-diphenyl oxazole)
- 1~3mg/L bis-MSB(1,4-bis(2-methylstyryl)benzene)
- LAB (linear alkyl benzene)

– 江门液闪中最主要的放射性杂质来源：60吨PPO

– 江门60吨PPO最低要求： ^{238}U 或 ^{232}Th 含量不高于0.34ppt

– 首先需要建立准确可靠的PPO中钍铀杂质含量测量方法



Top tracker

Water Pool Cover

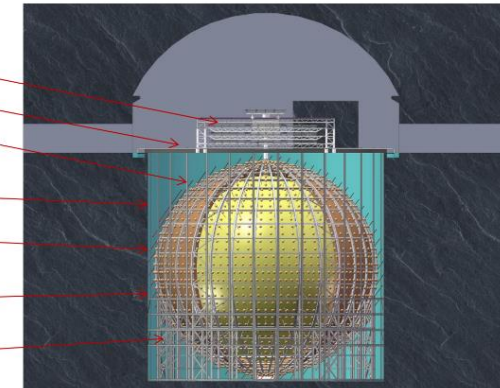
Earth magnetic field shielding

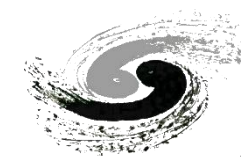
Tyvek film

Veto PMT Support Structure

Pool liner

Ultra Pure water system





前处理方法：酸萃

- **巧妙之处**：利用PPO熔点低的特点，高温下直接以液体形式进行萃取
- **优点**：不引入溶剂，降低本底；增加单次处理的PPO总量，提高灵敏度

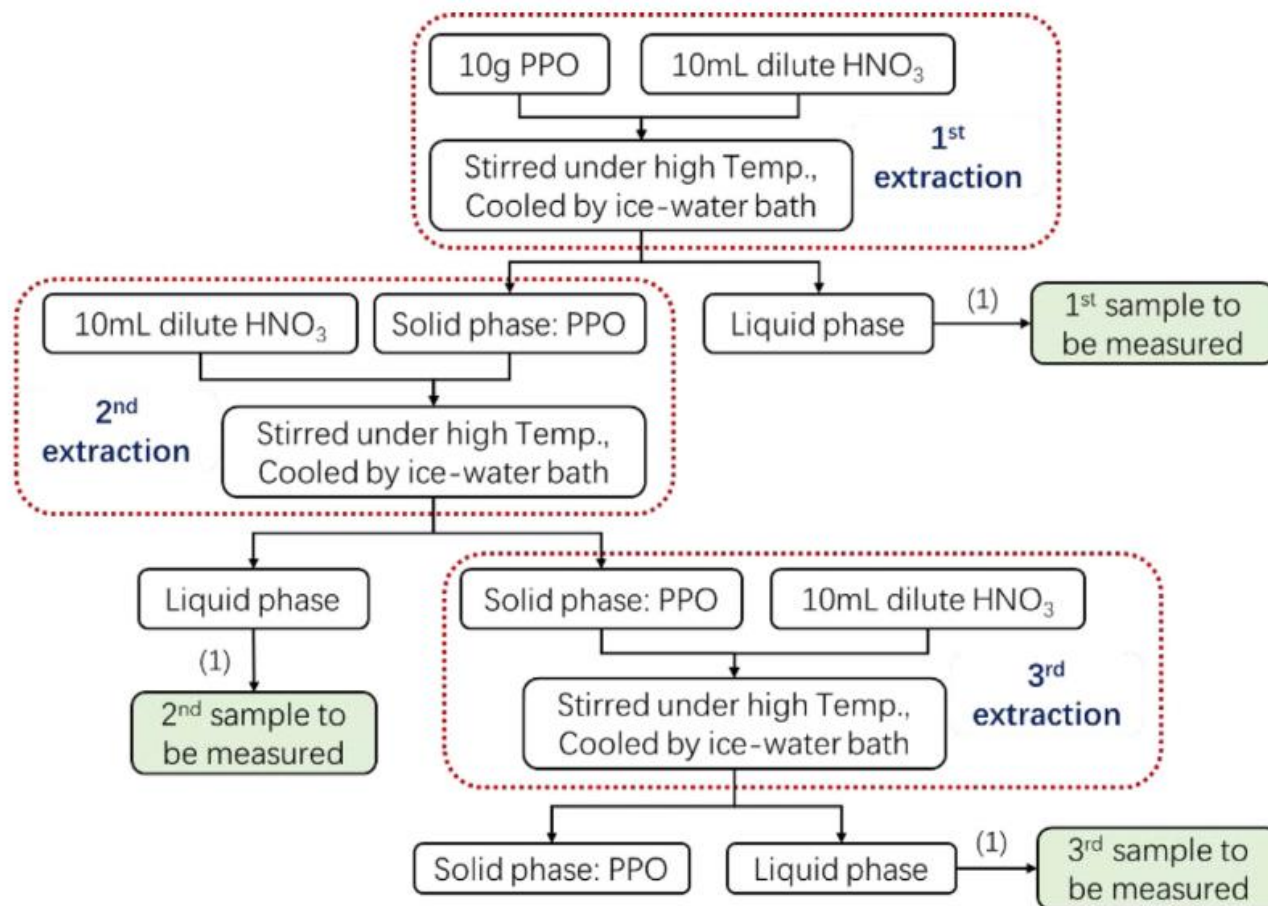


Fig. 1. Flowchart of the PPO pre-treatment. For the step “(1)”: the liquid phase was heated to remove the excess acid, then diluted with 5% HNO₃ to ~5 g amount, finally filtered using the syringe-driven filter with a pore size of 0.2 μm.



酸萃前处理的优化

- 酸浓度的优化 (0, 5%, 10%, 30%)
 - PPO中至少有90%Th和85%U, 以不溶于水的形式存在
 - 酸萃: 钍铀化合物和酸反应, 形成可溶于酸的物种, 进入酸相

Table 2

Impact of the nitric acid concentrations on the PPO measurements. The PPO samples A, B and C were from different suppliers, and their measured Th and U contents were blank-subtracted.

PPO sample	Aqueous phase	Measured ^{232}Th in PPO/ppt	Measured ^{238}U in PPO/ppt
PPO #A	H ₂ O	0.4 ± 0.2	0.32 ± 0.02
	5% HNO ₃	5.0 ± 0.8	2.1 ± 0.2
PPO #B	5% HNO ₃	2.4 ± 0.4	1.2 ± 0.2
	10% HNO ₃	2.5 ± 0.7	1.2 ± 0.1
PPO #C	5% HNO ₃	94.1 ± 8.6	27.5 ± 1.3
	30% HNO ₃	50.9 ± 4.5	12.8 ± 1.7

- 酸萃现象剧烈
- 白色PPO变黄, 酸相变成黄绿色
- 酸相冷却后析出PPO

注意: PPO引起的基体效应!



ICP-MS测量干扰及评估

- 酸萃处理后得到的上机液
 - PPO是有机物，TDS是否可忽略
 - 酸相中有少量PPO，会不会影响测量结果？
- 对基体效应的评估
 - 酸萃后得到的酸相，用稀硝酸稀释20、12、6、3、1.5倍，ICP-MS测量
 - 以ICP-MS测量值对钍铀相对浓度作图；线性很好，表明基体效应可以忽略
 - 无明显基体效应，定量选择外标法

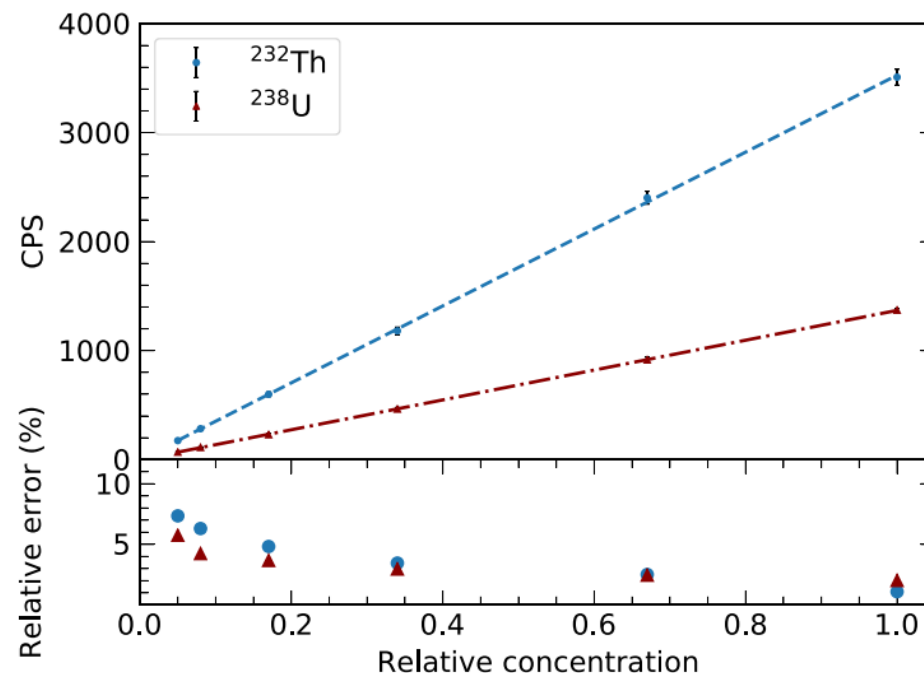


Fig. 2. The measured counts per second with ICP-MS versus the concentrations of solutions M, M_1 to M_5 , where the concentrations are normalized with that of the undiluted solution M. The blue dashed line and red dot-dashed line are linear fits. The bottom panel shows the relative error of each measured point.



方法检出限 (MDL)

- 置信水平99%时, 此方法的检出限
 - 3.3×10^{-14} g/g for ^{232}Th in PPO (0.033ppt)
 - 4.0×10^{-14} g/g for ^{238}U in PPO (0.040ppt)
- 比江门PPO最低要求值 (0.34ppt) 低一个量级
- 完全满足江门实验PPO质检的需求

Table 3

Measurements of eight blanks. The average \bar{X} , standard deviation S_b and method detection limit MDL_b for ^{232}Th and ^{238}U were calculated.

Blank No.	pg ^{232}Th /g PPO	pg ^{238}U /g PPO
1	0.030	0.031
2	0.024	0.034
3	0.027	0.034
4	0.029	0.035
5	0.028	0.030
6	0.028	0.034
7	0.025	0.030
8	0.027	0.036
\bar{X}	0.027	0.033
S	0.002	0.002
MDL_b	0.033	0.040



问题：酸萃效率？

- 酸萃的本质问题
 - 钍铀的化学物种很多，能全部被硝酸萃取进入酸相吗？
- 最佳途径：测量钍铀含量已知的PPO标准品，比较测量值和标称值
- 我们的做法：
 - 使用 ^{229}Th 和 ^{233}U 作为示踪剂测量酸萃效率；且对三级酸萃策略进行评估
 - ^{229}Th 和 ^{233}U 萃取效率接近100%
 - 三级酸萃足以将所有能萃取出的钍铀全部萃出
 - 与不同测量原理的方法所测结果比较，交叉验证

Table 5
Extraction fraction (η_i) and extraction efficiency ($\epsilon_{a.e.}^i$) of ^{232}Th and ^{238}U in PPO in the i th extraction stage, respectively. The Th and U contents in PPO are categorized into three groups according to the Th and U concentrations, i.e., (0, 1) ppt, [1, 10] ppt and [10, 100] ppt, respectively. N_s is the number of samples and the values in the parentheses are the errors (standard deviations) in each group. The efficiency and error values are rounded to 1% precision due to relative large uncertainties.

^{232}Th (ppt)		∈(0, 1)	∈[1, 10]	∈[10, 100]
N_s		4	12	6
$\eta_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ (%)	1st	85 (3)	88 (3)	88 (6)
	2nd	10 (2)	8 (2)	9 (4)
	3rd	4 (1)	3 (1)	<1
$\epsilon_{a.e.}^i$ (%) ^a	1st	85 (3)	88 (3)	88 (6)
	2nd	69 (9)	73 (6)	70 (6)
<hr/>				
^{238}U (ppt)		∈(0, 1)	∈[1, 10]	∈[10, 100]
N_s		4	12	8
$\eta_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ (%)	1st	90 (3)	91 (3)	93 (3)
	2nd	7 (2)	7 (2)	6 (2)
	3rd	3 (1)	2 (1)	2 (2)
$\epsilon_{a.e.}^i$ (%) ^a	1st	90 (3)	91 (3)	93 (3)
	2nd	72 (7)	81 (7)	79 (6)

^a $\epsilon_{a.e.}^1 = m_1 / \sum m_i$, $\epsilon_{a.e.}^2 = m_2 / (m_2 + m_3)$.



交叉验证

- **挥发法**

- 石英舟内加热PPO使其液化并挥发，直至无固体残留；硝酸润洗石英舟提取钍铀，赶酸定容后ICP-MS测量
- 结果与酸萃法一致
- 局限：本质上仍是酸溶解

	Acid extraction approach (ppt)	Vaporization approach (ppt)
^{232}Th	56.9 ± 6.8	52.5 ± 2.0
^{238}U	28.7 ± 3.9	26.4 ± 8.3

- **大亚湾反应堆中微子实验探测器结果**：测量结果无量级上的差异

- **中子活化分析NAA**

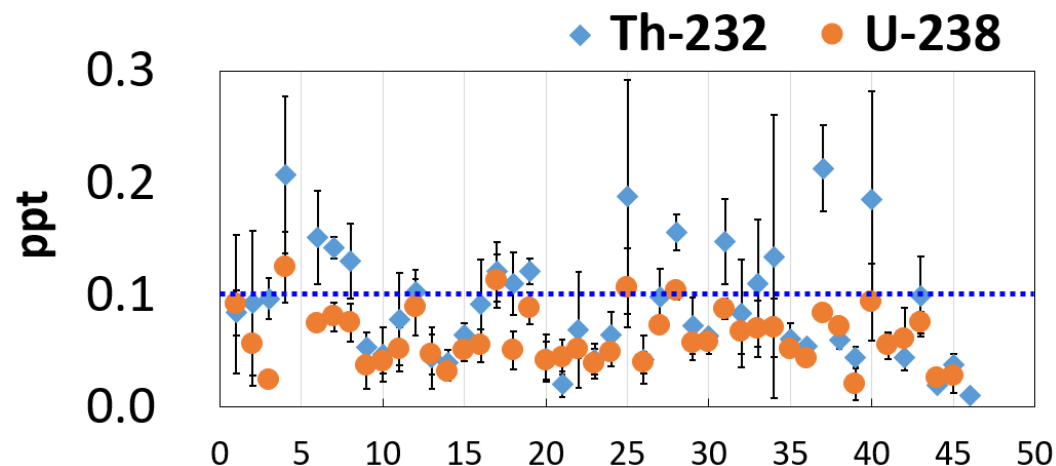
- INFN, NAA测 ^{232}Th 或 ^{238}U 的灵敏度: 0.x ppt
- 含有~1 ppt钍和~2ppt铀的PPO：酸萃-ICP-MS和NAA测量结果无明显差异
- JUNO PPO样品：酸萃给出~0.1ppt结果，NAA测量未检出

- 确定了酸萃+ICP-MS测量PPO钍铀方法的可靠性



实际应用: JUNO PPO研发及质检

- 2021年7月开始生产; 每生产批次都在高能所进行质检 (光学性能+钍铀含量)
- 已完成三百多个批次的质检

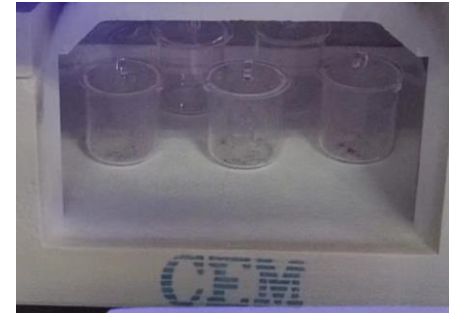
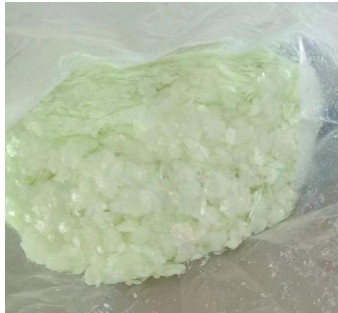


- 精确的测量方法, 以及与生产厂家的密切合作, 是确保60吨PPO钍铀含量低至0.1ppt的关键; 此指标优于江门最低要求 (0.34ppt), 为后续液闪进一步纯化并达到更高实验探测目标打下坚实基础



其它极低本底测量

- 江门液闪bis-MSB（波长位移剂）中钍铀测量方法：
 - 微波灰化：方法检出限 0.2~0.4ppt

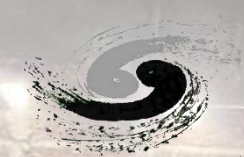


- 与NAA方法进行交叉对比，基本一致
- 与酸萃对比（进行中）
- 实际应用：72kg 高品质低放射性bis-MSB的研发和质检
 - 已完成部分产品生产和质检
 - 预计所有bis-MSB引入的钍铀总量，比所有PPO引入钍铀总量低一个量级
-



小结：如何开展极低本底测量(ICP-MS)?

- **洁净环境**: 洁净间, 日常维护和监测
- **洁净的仪器设备**: 未被污染, 日常维护和监测, 确保仪器系统的清洁
- **洁净的实验器具**:
 - 实验器具材质的选择: 能被清洁到很低本底的水平, 例如氟塑料
 - 建立标准的清洁方法, 器具使用前用ICP-MS测量
- **清洁的试剂**:
 - 高纯谁, 高纯硝酸, ... (必要时要进行纯化)
- **恰当的样品前处理技术**
 - 分离和富集
 - 具有相关化学背景, 熟悉材料和待测元素的理化性质
- **测量方法的评估**: 测量干扰, 收率, 方法检出限, 验证方法可靠性.....
- **实验人员**: 安全培训, 化学培训, 实验细节



感谢各位老师、同学的聆听!

