固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定高纯铜中痕量钍和铀

朱 燕[1] 江 丽[1] 张 涛[2]

1（上海交通大学分析测试中心 上海 200240）

2（上海交通大学李政道研究所 上海 201210）

摘要 稀有事例探测实验需严格控制探测器原材料中放射性元素钍（Th）、铀（U）的含量，低放射性高纯无氧铜成为稀有事例探测器的优选材料。材料中超痕量Th、U分析面临基体干扰、流程冗长及本底污染等挑战。本工作将铀和四价锕系元素（Uranium and TEtraValent Actinides，UTEVA）萃取树脂固相萃取分离应用于高纯铜基体，结合电感耦合等离子体质谱（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry，ICP-MS）检测，通过优化洗脱体系（0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$），实现高铜基体中Th、U的高效分离富集。实验表明：Th和U实际富集因子达222和383倍，方法检出限为Th：6.6×10^{-13} g·g^{-1}（2.68 μBq·kg^{-1}）和U：2.9×10^{-13} g·g^{-1}（3.58 μBq·kg^{-1}）；加标回收率为90%~110%；单样分析时间小于2 h；树脂清洗活化可重复多次使用。该方法为高纯金属材料中痕量放射性元素分析提供高灵敏、快速、低污染的技术支撑。

关键词 ICP-MS，痕量检测，稀有事例，固相萃取，高纯铜

中图分类号 TL99

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250440

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250440

Determination of trace thorium and uranium in high-purity copper by solid-phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHU Yan[1] JIANG Li[1] ZHANG Tao[2]

1(*The Instrumental Analysis Center of Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai 200240*, *China*)

2(*Tsung-Dao Lee Institute*, *Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai 201210*, *China*)

Abstract **[Background]** Rare-event detection experiments impose stringent requirements on thorium (Th) and uranium (U) content control in detector raw materials. Low-radioactivity oxygen-free high-purity copper (OFHC) has consequently emerged as a preferred material for such detectors. Analysis of ultra-trace Th/U faces challenges including matrix interference, procedural complexity, and background contamination. **[Purpose]** This study aims to develop a high-sensitivity analytical method for ultra-trace Th and U in high-purity copper matrices by solid-phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection. **[Methods]** Firstly, high-purity copper samples were digested with nitric acid, and the resulting solution was processed through Uranium and TEtraValent Actinides (UTEVA) resin solid-phase extraction (SPE) columns. Then, Th and U were selectively

国家自然科学基金(No.12441515)资助

第一作者：朱燕，女，1983年出生，2010年于中国科学院上海应用物理研究所获硕士学位，主要从事痕量分析与低本底材料开发

通信作者：张涛，E-mail：tzhang@sjtu.edu.cn

收稿日期：2025-12-02，修回日期：2026-02-06

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12441515)

First author: ZHU Yan, female, born in 1983, graduated from Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences with a master's degree in 2010, focusing on trace analysis and low-background material development

Corresponding author: ZHANG Tao, E-mail: tzhang@sjtu.edu.cn

Received date: 2025-12-02, revised date: 2026-02-06

retained and quantitatively recovered by eluting with 3 mL of 0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$. Finally, the ICP-MS was applied to examine the separation and enrichment effect of Th and U from high-purity copper. **[Results]** The method achieves significant performance metrics: enrichment factors reach 222 for ^{222}Th and 383 for ^{383}U; detection limits are determined as 6.6×10^{-13} g·g^{-1} (2.68 μBq·kg^{-1}) for Th and 2.9×10^{-13} g·g^{-1} (3.58 μBq·kg^{-1}) for U; spike recoveries consistently ranged between 90%~110%; single-sample analysis required ≤2 h; and the resin maintained functionality over 10 regeneration cycles. **[Conclusions]** The established method in this study provides rapid, low-background, high-sensitivity technical support for analyzing trace radioactive elements in high-purity metallic materials.

Key words ICP-MS, Trace detection, Rare-event searches, Solid-phase extraction, High-purity copper

暗物质与中微子探测等稀有事例探测实验是高能物理领域的重要研究方向，预期信号极其微弱且发生概率极低。探测器本身的放射性成为影响探测灵敏度的重要因素，必须予以严格控制[1−4]，降低材料本底放射性成为永恒的追求。高纯无氧铜因其优异的导电/导热性及超低放射性本底，已成为稀有事例探测器的关键材料：LUX-ZEPLIN、PandaX 等实验将其用于辐射屏蔽层和结构件[5−6]；CUORE、Super-Kamiokande 等实验用其制备低温传感器[7−8]；深空探测X射线和γ射线探测器中也采用铜部件[9]。原材料中长寿命放射性核素 ^{232}Th 和 ^{238}U 及衰变子体会显著提升探测器本底噪声，降低探测器的运行灵敏度。精确且快速测定铜原料中痕量Th、U含量是低本底稀有事例探测实验的迫切需求。

现有Th、U含量分析方法各有局限[10−11]：γ射线高纯锗谱法（γ-HPGe）虽具非破坏性优势，但对Th、U含量在10^{-9} g·g^{-1}或更低量级样品需消耗数千克材料且计数时间长达数周，难以满足快速筛选需求；中子活化法（Neutron Activation Analysis，NAA）灵敏度优异，但依赖高通量反应堆照射，机时稀缺制约其广泛应用；加速器质谱（Accelerator Mass Spectrometry，AMS）可实现同位素选择性检测，但设备昂贵复杂，运行成本极高。电感耦合等离子体质谱（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry，ICP-MS）凭借超高灵敏度与快速多元素分析能力，成为痕量放射性本底极具潜力的分析技术。ICP-MS测量时通常需把固体样品制备成溶液，样品溶液雾化后在高温等离子体中完全电离，离子经质量分析器按质荷比分离由质谱进行检测[12−15]。质谱的高灵敏度使ICP-MS仪器检出限达10^{-12}~10^{-14} g·mL^{-1}量级。但溶液总溶解固体（Total Dissolved Solids，TDS）要求在0.1%~0.2%，使得直接ICP-MS测量对实际固体样品的检测能力在10^{-9}~10^{-11} g·g^{-1}量级，无法满足稀有事例探测实验要求金属Cu中Th和U含量在10^{-12} g·g^{-1}或更低的测量要求。

本文开发了基于UTEVA树脂的固相萃取-ICP-MS联用方法，用于铜中超痕量Th、U快速分析。通过草酸络合-UTEVA树脂协同萃取，使用0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$洗脱液，仅需3 mL微体积洗脱即可实现Th、U同步数百倍的富集。洗脱收集液可直接ICP-MS测量，避免了传统固相萃取法中的洗脱收集液再处理，降低污染和元素损失风险，提升分析效率。相比传统直接ICP-MS测量法，本方法测量检出限降低两个数量级，可准确定量金属Cu中10^{-13} g·g^{-1}量级的Th和U。

1 固相萃取-ICP-MS法

在痕量元素分析领域，复杂基质样品中目标物的超低浓度检测常面临基体干扰和灵敏度不足的挑战。固相萃取-ICP-MS法将固相萃取技术的高效预富集和纯化能力，与ICP-MS的低检测限、多元素同步分析优势相结合，为这一瓶颈问题提供了关键解决方法。

1.1 低本底材料中Th、U固相萃取分离富集

固相萃取技术通过吸附剂固定相的选择性吸附与洗脱，将目标分析物从复杂样品中分离。铀和四价锕系元素（Uranium and TEtraValent Actinides，UTEVA）、四价锕系元素（TEtraValent Actinides，TEVA）和超铀元素（TRansUranic，TRU）树脂含高选择性和强亲和力萃取剂，能够从复杂基体中选择性吸附锕系元素，被应用于环境监测、核燃料循环及放射性废物处理等领域中锕系元素的分析[16−19]。低本底金属材料中痕量Th、U通过高选择性树脂分离富集联合ICP-MS检测的方法已有多个报道。Grinberg 等[20]使用UTEVA树脂分离超纯铅中的钍和铀，U和Th的检出限分别为5×10^{-13} g·g^{-1}和1.5×10^{-12} g·g^{-1}；袁影等[21]选取TEVA和UTEVA树脂双柱联用分离富集单晶铜中Th、U，单晶铜中Th和U的检出限分别是2.1×10^{-13} g·g^{-1}和4.5×10^{-13} g·g^{-1}；Kaizer等[22]基于TRU树脂，测定硒、铝、铜中Th、U，ICP-MS测量检出限小于10^{-12} g·g^{-1}；Gileva等[23]开发UTEVA

树脂萃取铜、氧化钼中Th和U，高纯铜中Th和U的方法检出限分别为1×10^{-13} g·g^{-1}和2×10^{-13} g·g^{-1}。固相萃取技术显著降低了ICP-MS测量Th、U的方法检出限，但萃取过程中存在污染引入、含量损失及流程复杂化等风险。上述研究中大体积洗脱导致富集因子降低；络合剂本身的放射性本底抑制检出限；多种树脂联用和蒸发复溶使得萃取复杂、操作繁琐且流程耗时。

针对高纯铜基体的特性，实验采用草酸络合-UTEVA树脂固相萃取法分离富集痕量Th、U。UTEVA树脂的固载化萃取剂为二(2-乙基己基)甲基丙二酰胺(Di(2-ethylhexyl)methylmalonamide，D2EHMA)，两个酰胺基提供对Th、U元素的高选择性。在硝酸介质中，Th(IV)和U(VI)与硝酸根离子形成稳定的阴离子络合物。这些络合物在高浓度硝酸条件下被高效吸附于UTEVA树脂上，在低酸度条件下可被洗脱实现解吸[24]。然而，低酸度环境易导致Th(IV)发生水解[25]。为抑制水解并提升洗脱效果，洗脱液中引入$H_2C_2O_4$，采用0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$混合溶液进行Th、U的洗脱解吸。$H_2C_2O_4$与Th(IV)形成高稳定性络合物，有效维持Th在低酸环境中的溶解状态。$H_2C_2O_4$与低浓度硝酸协同作用可显著提升Th、U的洗脱效率。此外，$H_2C_2O_4$能与Cu^{2+}形成可溶性络合物$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$，从而快速有效地清除树脂上的残留铜。经过洗脱及后续活化步骤，树脂表现出良好的再生性能。0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$溶液在ICP-MS测试中还可直接用作Th、U专用仪器清洗溶液，相较于常规的2%~5% HNO_3清洗液，该混合溶液能更高效地去除残留在仪器进样系统中的Th和U，在数分钟内即可将高残留信号强度清洗至背景水平，显著缩短清洗时间并降低记忆效应。

1.2 富集效果评估与方法验证

为量化评估草酸络合-UTEVA树脂固相萃取法对目标分析物的分离富集效果，采用富集因子(Enrichment Factor，EF)进行衡量。富集因子定义为目标分析物在待比较方法中最终测定溶液中的目标元素浓度比值，即固相萃取法测定溶液与直接测量法测定溶液中目标元素的浓度比值，该因子反映不同前处理过程目标分析物的实际浓缩倍数。评估测量方法的整体检测能力则通过方法检出限，引入“检出限增益因子(Detection Limit Gain Factor，DLGF)”，比较不同方法检测能力的差异或方法改进程度，其定义为目标分析物在待比较方法中的方法检出限之比，即直接法和固相萃取法方法检出限比值。

理想的测量结果正确度评估应使用基质匹配且浓度相近的有证标准物质(Certified Reference Materials，CRMs)。若无法获得CRMs或合适的参考物质(Reference Materials，RMs)，通过回收率进行评估。鉴于目前缺乏高纯铜中超痕量Th和U的CRM，本研究通过回收率评估验证分析方法的正确度。

2 实验

2.1 ICP-MS 概况

样品前处理和ICP-MS分析在千级洁净台(ISO 6级)及万级洁净间(ISO 7级)中进行。Th和U的定量分析使用配备碰撞反应池的Thermo Fisher iCAP Q ICP-MS完成。仪器参数优化采用1 μg·L^{-1}的Li、Co、In、U混合调谐溶液，优化雾化器流量、矩管位置、提取透镜电压及碰撞反应池聚焦电压等参数，以针对高质荷比元素如Th、U获得最佳灵敏度。分析采用动能歧视模式抑制多原子离子干扰。^{232}Th和^{238}U定量校准采用外标法。仪器参数见表1。

表1 ICP-MS仪器工作参数
Table 1 ICP-MS operating conditions

工作参数 Operating parameters	数值 Value
等离子体功率 Plasma power / W	1 550
采样深度 Sampling depth / mm	7.5
雾化气流速 Nebulizer flow / L·min^{-1}	1.06
辅助气流速 Auxilliary gas flow / L·min^{-1}	0.80
冷却气流速 Cool gas flow / L·min^{-1}	14
氦气流速 He gas flow / mL·min^{-1}	0.48
信号采集方式 Signal acquisition mode	时间分辨 Time-resolved analysis (TRA)
提取透镜电压 Extraction lens voltage / V	−38
碰撞反应池聚焦电压 CCT focus voltage / V	−14.4

2.2 试剂和材料

硝酸：G2级，68%，上海傲班科技有限公司；盐酸：CMOS级，37%，国药集团化学试剂有限公司；去离子水：电阻率≥18.2 MΩ·cm，Milli-Q Element超纯水系统，德国默克密理博公司；草酸二水合物：GR级，≥99.8%(Lot# 12409420)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；钍、铀混合标准溶液：100 μg·mL^{-1} CCS-1混合标准溶液，美国InorganicVentures公司；层析柱：2 mL聚丙烯柱，AC-142-TK，法国Triskem International公司；树脂：UTEVA™树脂，100~150 μm，法国Triskem International公司；一次性聚丙

烯管：15 mL 和 50 mL，上海安谱实验科技股份有限公司；PFA 消解管：50 mL，南京滨正红仪器有限公司；PFA 存储瓶：500 mL，南京滨正红仪器有限公司；所有 PFA 消解容器及存储瓶在使用前均于 10% HNO_3 溶液中浸泡 24 h，随后用去离子水彻底冲洗 3 次，最后充入去离子水保存备用。主要仪器和材料见图 1。

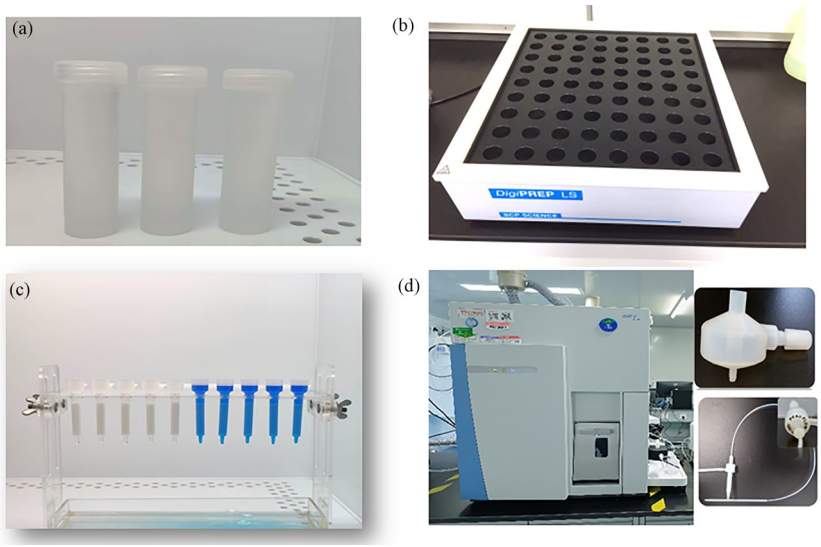


图 1 主要设备及材料（彩图见网络版） (a) PFA 消解管，(b) 石墨消解炉，(c) UTEVA 萃取柱及萃取架，(d) iCAP Q 电感耦合等离子体质谱

Fig.1 Main equipment and materials (color online) (a) PFA digestion tubes, (b) Graphite digestion block, (c) UTEVA extraction columns and racks, (d) iCAP Q ICP-MS

2.3 样品制备

大块高纯铜样品采用线切割技术加工成边长约 10 mm 的立方体，使用丙酮和无水乙醇清洗去除样品表面可能残留的有机污染物。将样品置于 10 mL 5 mol·L^{-1} HNO_3 溶液中连续蚀刻两次去除表层金属铜及其氧化物，腐蚀量为 20%~30%，然后用去离子水彻底清洗样品。干燥后样品重 7~8 g，准确称量后转移至 PFA 消解管中，加入 5 mL 去离子水，分次缓慢加入总量约 30 mL 浓硝酸，于 80 ℃控温石墨消解炉中加热至样品完全溶解。冷却至室温后用 5 mol·L^{-1} HNO_3 溶液稀释至 50 mL，所得溶液用于后续树脂萃取分离富集。作为对比，采用 ICP-MS 直接测量的样品溶液，硝酸溶解 1 g 的铜样品后定容至 1 L。

2.4 柱准备及萃取分离流程

称取 0.62 g UTEVA 树脂，与去离子水混合制成均匀浆液后，全部转移至层析柱中。待树脂沉降，移除部分上清液，装入上筛板并轻轻压实至接近树脂床表面。填充后的树脂柱尺寸约为直径 7 mm、高度 4 cm。使用前，依次使用 5 mL 3 mol·L^{-1} HCl、5 mL 5 mol·L^{-1} HNO_3、10 mL 0.1 mol·L^{-1} HCl 及 10 mL 去离子水淋洗树脂柱进行预处理。为验证柱洁净度，采用 4 mL 0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 混合溶液洗脱，收集最后 3 mL 洗脱液并通过 ICP-MS 测定 Th、U 残留。

样品分离富集操作如下：首先，使用 4 mL 5 mol·L^{-1} HNO_3 预平衡树脂柱；随后取 20 mL §2.3 制备的铜样品溶液上样；再用 4 mL 5 mol·L^{-1} HNO_3 冲洗液淋洗树脂柱以去除铜基体；最后使用 4 mL 0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 混合溶液作为洗脱液，洗脱目标元素 Th、U，并收集洗脱阶段的 3 mL 洗脱收集液用于 ICP-MS 分析 Th 和 U 含量。萃取分离流程如图 2 所示。为监控方法回收率，实验在铜样品溶液中定量加入已知浓度的 ^{232}Th 和 ^{238}U 标准溶液作为加标样品，经历上述完整分离富集流程后洗脱收集液进行 ICP-MS 分析以计算回收率。

3 结果与讨论

本实验采用草酸络合-UTEVA 树脂固相萃取法分离富集 Th 和 U。通过系统优化洗脱液草酸浓度、洗脱体积、萃取时间、上样铜溶液浓度，并验证洗脱收集液中铜残留量，对该方法进行了优化与性能评估。研究表明，仅需 3 mL 的 0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 洗脱液就可以实现 Th、U 从 UTEVA 树脂上有效洗脱，加标回收率均超过 90%。萃取方法流程简便，总萃取时间控制在 2 h 以内。树脂经洗脱和活化后表现出良好的可重复使用性。方

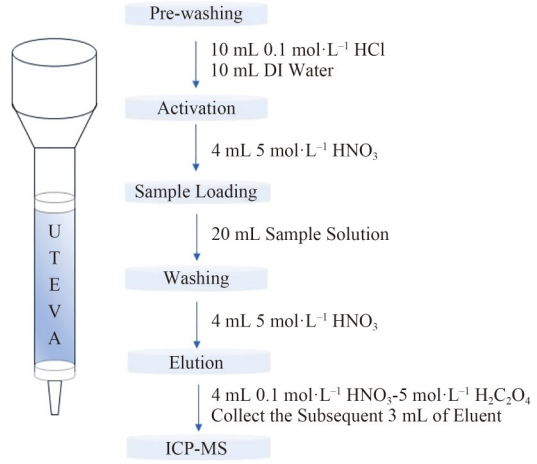


图2 UTEVA树脂分离富集铜中Th、U的萃取流程
Fig.2 Extraction procedure for the separation of Th and U from copper using UTEVA resin

法应用于实际铜样品中Th、U含量的分析。

3.1 草酸络合-UTEVA 树脂萃取条件优化

3.1.1 草酸浓度优化

为实现洗脱液直接进样ICP-MS分析，洗脱液中$H_2C_2O_4$浓度需在保证Th、U完全洗脱的同时，尽可能降低浓度。为此，我们系统考察了1~50 mmol·L^{-1}内6种不同草酸浓度对Th和U洗脱效率的影响（图3）。结果表明：在该浓度范围内Th回收率稳定，Th回收率不受草酸浓度影响，始终保持在90%以上。U回收率依赖草酸浓度，草酸浓度降低导致U回收不完全。当草酸浓度低于5 mmol·L^{-1}时，U的洗脱曲线出现拖尾现象，回收率降低至90%以下，且随草酸浓度的降低回收率进一步下降。这一现象源于Th(IV)、U(VI)同草酸络合能力的差异。Th(IV)-草酸络合物的稳定常数($\log\beta^0$=17.5)远高于U(VI)-草酸络合物($\log\beta^0$=5.6)[26]。Th(IV)在较低草酸浓度下也能形成稳定的络合物从而保持高回收率，而U(VI)则因络合较弱导致洗脱效率下降。当草酸浓度达到或超过5 mmol·L^{-1}时，Th和U均能获得良好的回收率。草酸浓度并非越高越好，试剂本底限制检出限。经实验测定，所用草酸试剂本身含有痕量Th和U杂质。5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$溶液中Th、U含量约为3×10^{-13} g·mL^{-1}和9×10^{-14} g·mL^{-1}。提高草酸浓度，将导致洗脱液中Th、U本底空白值升高，进而劣化方法检出限。此外，维持较低的草酸浓度有助于最大限度减少ICP-MS分析时因高浓度有机物可能引发的锥口碳沉积和基体干扰风险。因此，本研究选择5 mmol·L^{-1}作为洗脱液的最佳草酸浓度。与Grinberg等[20]采用0.02 mmol·L^{-1} HCl洗脱U和0.5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$洗脱Th的分步洗脱法相比，本方法流程大幅简化，省略了分步洗脱、硝酸/双氧水去除草酸以及蒸发复溶等繁琐步骤；洗脱收集液可直接用于ICP-MS分析，有效规避了蒸发浓缩过程中潜在的Th水解损失和污染风险问题。

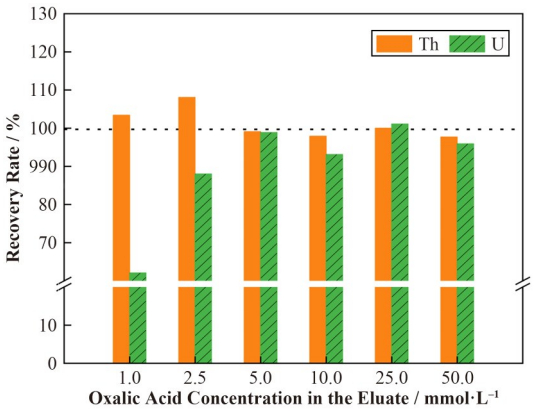


图3 不同草酸浓度对Th和U洗脱效率的影响（彩图见网络版）
Fig.3 Elution efficiency of Th and U with varying oxalic acid concentrations (color online)

3.1.2 洗脱体积优化

实验采用分段洗脱法（每段1.0 mL，连续收集6次共计6.0 mL洗脱液），考察Th、U在不同洗脱体积下的回收情况，优化洗脱体积。3根UTEVA树脂柱同步洗脱验证柱间重复性。结果如图4所示，横坐标为洗脱液体积（对应收集次数），纵坐标为Th和U的回收率。Th主要在第2~3 mL洗脱段被回收，累计回收率为(92±3)%；U的洗脱峰出现在第3~4 mL段，累计回收率为(95±2)%。第5 mL及后续洗脱液中Th和U含量可忽略不计。因此，确定收集第2~4 mL区间的3 mL洗脱液，保证样品中Th、U元素90%以上的有效回收。3 mL洗脱收集方案相较于Fujiwara[27]的50 mL洗脱液和Gileva[23]的10 mL洗脱液收集方案，Th、U富集倍数更高。

3.1.3 上样铜浓度及流速影响

在整个分析流程中，萃取分离富集步骤最为繁琐耗时，是影响分析效率的关键。实验考察了分离富集各阶段的溶液流速，如图5所示，清洗和洗脱阶段流速>0.6 mL·min^{-1}；上样阶段流速降至约0.25 mL·min^{-1}；冲洗阶段，在铜清除后流速恢复至0.6 mL·min^{-1}。上样过程流速最慢，洗脱和清洗过程溶液流速较快。因为在重力驱动上样和洗脱过程中，大量铜基体流经树脂时，部分铜滞留在树脂上，可能导致树脂孔隙结构变化、空隙率降低、渗透系数下降，使得流速减缓。进一步考察了不同铜离子浓度上样溶液的流速和完成时间（图6(a)）。随着铜离子浓度升高，流速显著降低。在相同上样体积条件下，0.1~0.15 g·mL^{-1}铜溶液具有相对更高的上样效

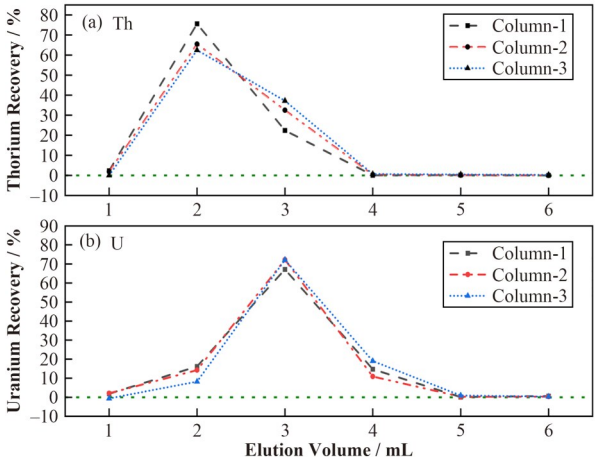


图4 单位体积洗脱液中Th (a)、U (b)的回收量(彩图见网络版)

Fig.4 Amount of Th (a) and U (b) recovered per unit volume of eluate (color online)

率。在0.05 g·mL^{-1}、0.10 g·mL^{-1}、0.15 g·mL^{-1}、0.20 g·mL^{-1}不同铜浓度溶液条件下,Th、U回收率均>90%(图6(b)),且无显著差异,表明此浓度范围内Cu^{2+}浓度不影响Th、U萃取效率。控制上样体积及浓度,可有效调控总萃取时间。兼顾方法检出限与分析效率,选择20.0 mL上样量,总萃取流程时间控制在2 h以内。

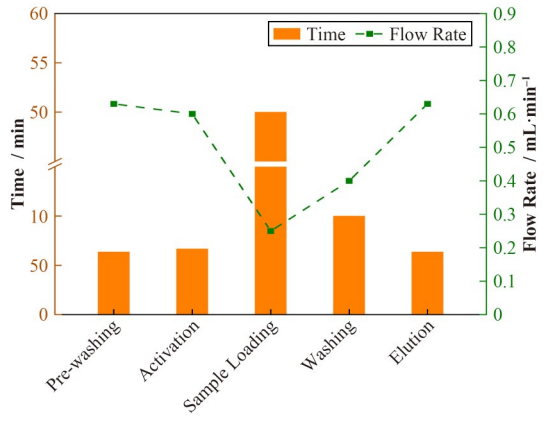


图5 萃取过程各步骤流速及时间(彩图见网络版)

Fig.5 Flow rates and durations of the extraction procedure steps (color online)

3.1.4 洗脱收集液中铜残留验证

为确保萃取后的洗脱收集液满足ICP-MS直接进样分析的低总溶解固体要求,并评估洗脱液对树脂上残留基体铜的洗脱能力,实验测定了洗脱收集液中的残留铜浓度。依据§2.4萃取流程,加入4.0 mL 0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$洗脱液洗脱Th、U,收集溶液(洗脱收集液Elution fraction-1)。为进一步观测树脂上残留铜的洗脱变化,实验继续加入4.0 mL洗脱液并收集(洗脱收集液Elution fraction-2)。采用电感耦合等离子体原子发射光谱

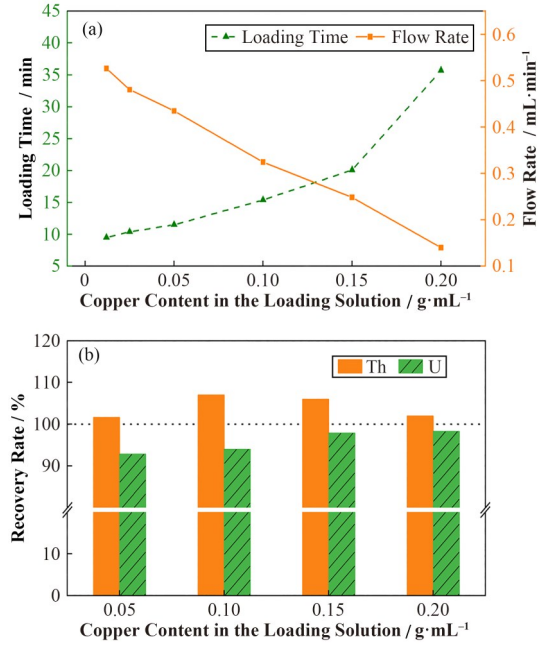


图6 不同浓度铜溶液上样的流速、时间(a)及Th和U回收率(b)(彩图见网络版)

Fig.6 Flow rate and loading time (a), and Th/U recovery rate (b) at varied copper concentrations (color online)

法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy,ICP-AES)测定溶液中铜浓度。同步使用5根树脂柱重复操作以验证柱间重复性。洗脱收集液Elution fraction-1主要含有0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$洗脱液、铜、钍和铀离子,Elution fraction-2含有洗脱液和铜,而几乎不含Th和U。图7结果显示,洗脱收集液Elution fraction-1中铜浓度已降至1×10^{-4} g·mL^{-1}以下。此浓度远低于ICP-MS常规0.1%~0.2%TDS耐受阈值(1×10^{-3}~2×10^{-3} g·mL^{-1}),满足仪器直接进样要求。洗脱收集液Elution fraction-2中,铜浓度降至1×10^{-7} g·mL^{-1}以下。结合上柱铜总量计算,两段洗脱过程对铜的累计脱除率超过99.98%,树脂上吸附的铜已被高效清除。实验结果证实采用0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$的洗脱体系,洗脱收集液中铜浓度完全符合ICP-MS直接进样分析要求。进一步增加洗脱体积,树脂上残留铜可接近完全去除。这为树脂的有效活化和重复使用提供了关键保障。

3.1.5 树脂可重复使用性验证

固相萃取树脂的重复使用可显著降低实验成本。清洗和活化方法如下:样品中Th、U洗脱收集完成后,用8 mL洗脱液继续冲洗树脂,确保Th、U和Cu残留完全洗脱。随后依次用5 mL 3 mol·L^{-1} HCl、5 mL mol·L^{-1} HNO_3、10 mL 0.1 mol·L^{-1} HCl、10 mL去离子水清洗并活化树脂,以备下次使用。通过连续10次对铜样品中Th、U吸附-解吸循环发现,第10

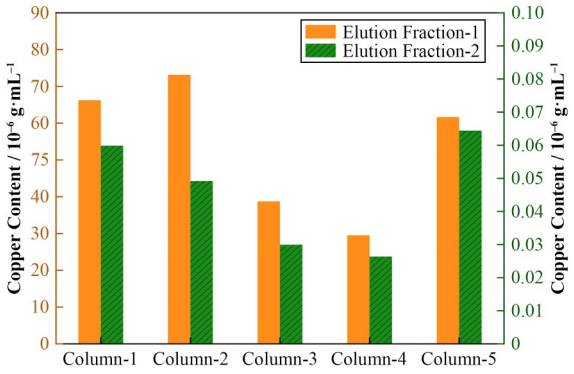


图7 洗脱收集液中铜含量变化（彩图见网络版）
Fig.7 Variation of copper content in the eluate fractions (color online)

次使用时 Th 和 U 的回收率仍保持在 90% 以上（图 8）。树脂具有良好的可重复使用性。

3.2 方法验证与评估

3.2.1 方法检出限和定量限

使用浓度梯度为 0.2×10^{-12} g·mL^{-1}、1×10^{-12} g·mL^{-1}、5×10^{-12} g·mL^{-1}、10×10^{-12} g·mL^{-1} 和 20×10^{-12} g·mL^{-1} 的 Th、U 混合标准溶液，通过外标法建立校准曲线。对直接测量法与草酸络合-UTEVA 树脂萃取法的流程空白进行重复测定（n=11），方法检出限（Method Detection Limit，MDL）和定量限（Method Quantitation Limit，MQL）按式（1~2）计算：

$$\mathrm{MDL}=\bar{x}+3s \quad (1)$$

$$\mathrm{MQL}=\bar{x}+10s \quad (2)$$

式中：$\bar{x}$ 为空白样品测定结果的平均值；s 为空白样品测定结果的标准偏差。计算值见表 2。直接测量法的 MDL 表明其无法准确定量高纯铜中低于 10^{-11} g·g^{-1} 量级的超痕量 Th、U；草酸络合-UTEVA 树脂萃取法通过目标元素选择性富集与基体净化，将 ICP-MS 对 Th、U 的 MDL 提升至 10^{-13} g·g^{-1} 量级。需要注意的是，MDL 为定性检出阈值，MQL 是可靠定量分析临界点。鉴于放射性本底评估需基于定量数据，MQL 的实际意义更为关键。

超痕量分析中，试剂、器皿及操作流程可能引入系统性污染。本研究观察到，5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 溶液中检出本底 Th 3×10^{-13} g·mL^{-1}、U 9×10^{-14} g·mL^{-1}。经固相萃取富集后，洗脱收集液中 Th、U 浓度升至 5.8×10^{-13} g·mL^{-1} 和 2.2×10^{-13} g·mL^{-1}，草酸本底贡献率约占总本底的一半。结果证实萃取流程存在一定程度的污染累积效应，其可能来自硝酸等试剂中含有的少量 Th、U，也可能为树脂中的 Th、U 残留。$\bar{x}$ 已显著高于 s，成为制约 MDL/MQL 的主要因素。超痕量分析时应将空白值纳入 MDL 计算模型，并严格监控污染来源。若忽略空白贡献，将导致 MDL 被严重低估，实际样品测试中产生“假阳性”风险。通过采用超高纯试剂或试剂提纯等方法可进一步降低空白值和检出限。若草酸中 Th、U 可以被有效清除，预计 Th 和 U 的方法检出限分别降至 3.6×10^{-13} g·g^{-1} 和 2×10^{-13} g·g^{-1}；若整个过程空白中 Th、U 含量足够低可以忽略不计，则 Th 和 U 的方法检出限可降低至 7.5×10^{-14} g·g^{-1} 和 6.6×10^{-14} g·g^{-1}。

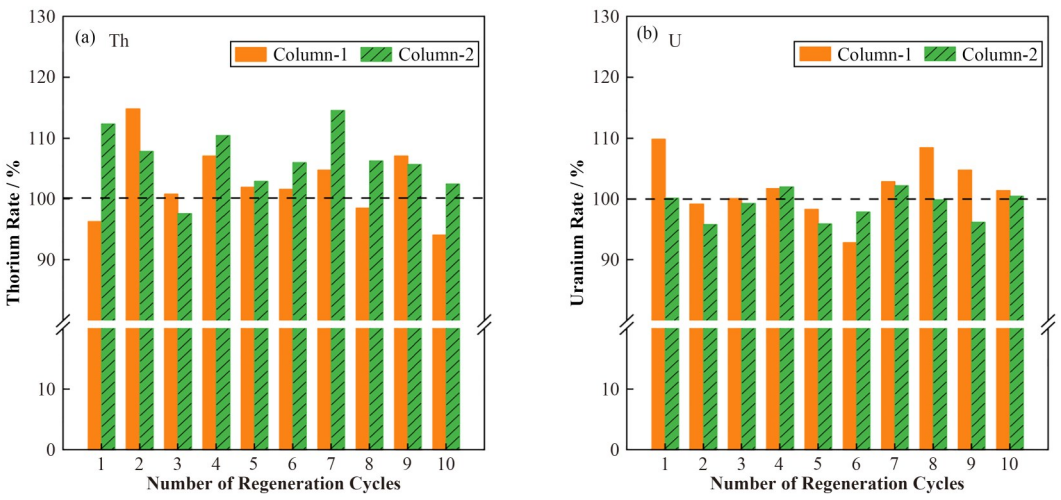


图8 UTEVA 树脂循环再生过程中 Th、U 回收率变化趋势（彩图见网络版） (a) Th，(b) U
Fig.8 Evolution of Th and U recovery rates over regeneration cycles of UTEVA resin (color online) (a) Th, (b) U

3.2.2 萃取分离精密度和加标回收

为评估固相萃取方法的精密度（柱间差异及操作误差），从同一批次中随机选取 6 支萃取小柱。以高纯铜样品 C63 为测试对象，严格按照§2.3 和§2.4 进行 6 次平行前处理后 ICP-MS 测定 Th、U 含量。计算 6 次测定浓度的平均值及其相对标准偏差（Relative Standard Deviation，RSD），结果见表 3。测

表2 直接测量法和固相萃取法比较
Table 2 Performance evaluation: direct measurement *vs.* solid-phase extraction

参数 Parameters	直接测量法 Direct measurement		固相萃取法 Solid-phase extraction	
	Th	U	Th	U
样品溶液制备 Sample Preparation	1 g 溶解定容到 1 000 mL 1 g sample was dissolved and diluted to 1 000 mL		7.5 g 样品溶解定容到 50 mL，取 20 mL 萃取富集至 3 mL 7.5 g of copper dissolved and diluted to 50 mL, 20 mL aliquots were extracted and concentrated to 3 mL	
空白平均值 Blank mean value / $g \cdot g^{-1}$	未检出 (Not detected) (1.8×10^{-14})	未检出 (Not detected) (1.2×10^{-14})	5.8×10^{-13}	2.2×10^{-13}
标准偏差 Standard deviation / $g \cdot g^{-1}$	6×10^{-12}	4×10^{-12}	2.5×10^{-14}	2.2×10^{-14}
方法检出限 Method detection limit / $g \cdot g^{-1}$	1.8×10^{-11}	1.2×10^{-11}	6.6×10^{-13}	2.9×10^{-13}
方法定量限 Method quantitation limit / $g \cdot g^{-1}$	6×10^{-11}	4×10^{-11}	9.8×10^{-13}	4.8×10^{-13}
样品 C62 溶液 Sample C62 solution / $g \cdot g^{-1}$	未检出 (Not detected) ($<1.8\times10^{-11}$)	未检出 (Not detected) ($<1.2\times10^{-11}$)	4.0×10^{-12}	4.6×10^{-12}
富集因子 Enrichment factor	Th：222 U：383			
检出限增益因子 Detection limit gain factor	Th：27 U：41			

注：富集因子/检出限增益因子计算时，未检出元素浓度按检出限值作为替代计算
Note: For calculation of enrichment factors/detection limit gain factors, concentrations of non-detected elements were substituted with their detection limit values

得 Th 和 U 的平均浓度分别为 1.31×10^{-12} $g \cdot g^{-1}$（RSD=5.1%）和 0.75×10^{-12} $g \cdot g^{-1}$（RSD=7.8%），柱间极差分别小于 0.18×10^{-12} $g \cdot g^{-1}$ 和 0.16×10^{-12} $g \cdot g^{-1}$。这表明同批次 SPE 柱的填料重量、流速及杂质背景均一性良好；Th 和 U 的 RSD 值均远低于痕量水分析要求的 20%，表明方法重复性良好。

对高纯铜样品 C62 溶液进行加标回收实验以评估方法准确度。取 20.0 mL 该溶液作为基质，分别加入 5×10^{-12} g 和 10×10^{-12} g 的钍铀混合标准溶液。每个加标浓度平行进行 5 次实验，严格按照§2.4 流程分离萃取后 ICP-MS 测定。5×10^{-12} g 加标浓度下 Th 回收率为（100±9）%，U 回收率为（100±3）%；10×10^{-12} g 加标浓度下 Th 回收率为（101±6）%，U 回收率为（95±4）%。两种加标浓度回收率接近 100%，表明萃取柱对痕量元素 Th 和 U 未出现明显的吸附死体积或早期穿透现象。该方法能提供准确、稳定的定量结果，满足痕量分析要求。

表3 Th 和 U 萃取分离精密度测试结果
Table 3 Precision test results for Th and U extraction separation

元素 Element	测定值 Measured value / 10^{-12} $g \cdot g^{-1}$						平均值 Average value / 10^{-12} $g \cdot g^{-1}$	相对标准偏差 Relative standard deviation / %
Th	1.34	1.39	1.37	1.31	1.21	1.26	1.31	5.1
U	0.83	0.67	0.75	0.80	0.70	0.75	0.75	7.8

3.2.3 富集效率和检出限增益

本文采用 EF 来衡量草酸络合-UTEVA 树脂萃取方法对 Th、U 的实际富集能力，同时引入检出限增益因子（Detection Limit Gain Factor，DLGF）来比较固相萃取法相较于直接测量法在检测能力上的提升程度。样品 C62 中 Th 和 U 的 EF 值分别为 222 和 383，DLGF 值分别为 27 和 41（表 2）。但固相萃取前处理过程中，实际 Th 和 U 富集了近 1 000 倍，EF 值

与实际富集倍数间存在较大差距。这与EF和DLGF值的计算方式有关。因EF和DLGF值计算时，直接测量法中未检出元素的浓度使用检出限值进行替代，从而导致EF和DLGF值降低。

理想情况下，当富集过程无损失且空白为零时，EF与DLGF值应接近。但本实验中，Th的EF值约为DLGF值的8倍，U的差异约为9倍，富集因子与检出限增益因子出现明显的差异，表明富集效率的提升未能完全转化为等比例的最终检测灵敏度增益。回收试验证明Th和U的回收率均超过90%，目标物含量损失并非造成EF与DLGF显著差异的主要原因。该差异主要源于EF与DLGF评估方法的本质不同：EF仅反映目标物在最终洗脱液中的浓度提升倍率，而DLGF则进一步考虑了实际分析中空白背景的增加对MDL的影响；DLGF值计算包含空白贡献，能更真实地反映方法整体检测能力的实际提升程度。本方法中草酸等试剂的本底放射性影响计入MDL的计算导致DLGF值降低。制备和使用放射性本底更低的草酸等试剂，降低流程空白，可优化方法检出限，提升富集效率和检测能力。若空白中Th、U含量可忽略不计，其理论DLGF值Th：240，U：182，与EF值趋于一致。

3.3 方法应用

为验证方法的实际适用性，本研究选取了4个不同来源的金属铜样品进行分析：C31和C32（中诺新材料科技有限公司，纯度分别为99.995%和99.999%）、C62（源自PandaX-I实验屏蔽体，洛阳铜业集团，2011年生产）以及C63（洛阳铜业集团，2025年生产）。样品经切割、清洗、消解后，采用草酸络合-UTEVA树脂固相萃取法分离富集，ICP-MS测定Th、U含量，结果详见表4。

由表4可知，C31、C32和C63中Th和U的含量水平接近，纯度更高的C32其Th、U含量略低于C31，这与预期相符。源自PandaX-I实验屏蔽体的样品C62中Th和U的含量高于其他样品。洛阳铜业集团2025年生产的铜C63较2011年生成的铜C62中Th、U含量明显降低。

表4 铜样品中Th和U含量测量结果
Table 4 Results of Th and U concentrations for copper

元素 Element	样品 Sample（10^{-12} g·g^{-1}）/（μBq·kg^{-1}）			
	C31	C32	C62	C63
Th	1.13±0.06 / 4.59±0.24	1.10±0.12 / 4.47±0.49	4.04±0.39 / 16.40±1.58	1.31±0.07 / 5.32±0.28
U	0.75±0.06 / 9.26±0.74	0.71±0.06 / 8.77±0.74	4.56±0.23 / 56.32±2.84	0.75±0.06 / 9.26±0.74

注：*1×10^{-12} g·g^{-1} Th activities =4.06 μBq·kg^{-1}，1×10^{-12} g·g^{-1} U activities =12.35 μBq·kg^{-1}

Note: *1×10^{-12} g·g^{-1} Th activities =4.06 μBq·kg^{-1}, 1×10^{-12} g·g^{-1} U activities =12.35 μBq·kg^{-1}

4 结语

本文针对高纯铜中超痕量Th、U定量分析的难点，开发了一种基于草酸络合-UTEVA树脂固相萃取与ICP-MS联用的高效分析方法。通过构建0.1 mol·L^{-1} HNO_3-5 mmol·L^{-1} $H_2C_2O_4$微体积洗脱体系，成功实现Th和U在仅3 mL洗脱体积下的同步高效富集。方法简化了传统多柱串联方案的复杂流程，并有效规避蒸发复溶过程中可能导致的Th水解损失问题。通过优化草酸用量，降低试剂引入的放射性污染。Th和U的方法检出限分别达到6.6×10^{-13} g·g^{-1}和2.9×10^{-13} g·g^{-1}，加标回收率稳定在90%~110%。与直接ICP-MS测量法相比，本方法的富集因子达222倍（Th）和383倍（U），方法检出限显著降低至原值的1/27（Th）和1/41（U），大幅提升了检测灵敏度。草酸的本底放射性限制了方法检出限的改善幅度，后续尝试蒸馏等方式去除草酸中痕量的Th和U，制备低本底草酸、提升方法的极限性能。方法也有望用于其他高纯金属材料超痕量放射性杂质的定量分析，为扩展低本底材料谱系提供技术支撑。

致谢 感谢北京大学王思广副教授分享样品处理经验，感谢中国科学院上海应用物理研究所李玉兰研究员就测试方法对比分析提出的建议。

作者贡献声明 朱燕负责实验方案的设计与实施、数据分析及论文撰写；江丽协助论文撰写；张涛负责项目整体设计、文章审阅。

参考文献

1 Liu J L, Chen X, Ji X D. Current status of direct dark matter detection experiments[J]. Nature Physics, 2017, **13** (3): 212–216. DOI: 10.1038/nphys4039.

2 Heusser G. Low-radioactivity background techniques[J]. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 1995, **45**: 543–590. DOI: 10.1146/annurev.nucl.45.1.543.

3 Roszkowski L, Sessolo E M, Trojanowski S. WIMP dark matter candidates and searches: current status and future

prospects[J]. Reports on Progress in Physics, 2018, **81**(6): 066201. DOI: 10.1088/1361-6633/aab913.

4 张涛, 韩柯, 刘江来, 等. 低放射性本底金属钛冶炼工艺研究[J]. 核技术, 2022, **45**(11): 110201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.110201.
ZHANG Tao, HAN Ke, LIU Jianglai, *et al*. Investigation of vacuum melting technique for low background titanium [J]. Nuclear Technique, 2022, **45**(11): 110201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.110201.

5 Collaboration T L, Akerib D S, Akerlof C W, *et al*. LUX-ZEPLIN (LZ) conceptual design report[J]. Physics, 2015. DOI: 10.48550/arXiv.1509.02910.

6 Cao X G, Chen X, Chen Y H, *et al*. PandaX: a liquid xenon dark matter experiment at CJPL[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2014, **57**(8): 1476 – 1494. DOI: 10.1007/s11433-014-5521-2.

7 Alduino C, Alessandria F, Balata M, *et al*. The CUORE cryostat: an infrastructure for rare event searches at millikelvin temperatures[J]. Cryogenics, 2019, **102**: 9 – 21. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2019.06.011.

8 Fukuda S, Fukuda Y, Hayakawa T, *et al*. The Super-Kamiokande detector[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2003, **501**: 418 – 462. DOI: 10.1016/S0168-9002(03)00425-X.

9 Cebrián S, Gómez H, Luzón G, *et al*. Cosmogenic activation in germanium and copper for rare event searches[J]. Astroparticle Physics, 2010, **33**(5 – 6): 316 – 329. DOI: 10.1016/j.astropartphys.2010.03.002.

10 Dobson J, Ghag C, Manenti L. Ultra-low background mass spectrometry for rare-event searches[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2018, **879**: 25 – 30. DOI: 10.1016/j. nima. 2017.10.014.

11 Nisi S, Copia L, Dafinei I, *et al*. ICP-MS measurement of natural radioactivity at LNGS[J]. International Journal of Modern Physics A, 2017, **32**(30): 1743003. DOI: 10.1142/s0217751x17430035.

12 Becker J S. Mass spectrometry of long-lived radionuclides [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, **58**(10): 1757 – 1784. DOI: 10.1016/s0584-8547(03)00156-3.

13 Croudace I W, Russell B C, Warwick P W. Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterisation in support of nuclear decommissioning: a review[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, **32**(3): 494 – 526.

14 周源, 韩昌财, 费泽杰, 等. 电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪(ICPTOF-MS)的物理设计与仿真[J]. 核技术, 2025, **48**(9): 090504. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2025.hjs.48.250010. CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.250010.
ZHOU Yuan, HAN Changcai, FEI Zejie, *et al*. Physical design and simulation of inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer (ICP-TOF-MS) [J]. Nuclear Technique, 2025, **48**(9): 090504. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2025. hjs. 48.250010. CSTR: 32193.14. hjs. CN31-1342/TL.2025.48.250010.

15 Qian Z C, Si L, Abdukerim A, *et al*. Low radioactive material screening and background control for the PandaX-4T experiment[J]. Journal of High Energy Physics, 2022, **2022**(6): 147. DOI: 10.1007/JHEP06(2022)147.

16 Gázquez M J, Paz Gómez D C, Alonso J J, *et al*. A new methodology based on TRU resin to measure U-, Th-isotopes and ^{210}Po by alpha-particle spectrometry[J]. Talanta, 2023, **253**: 123972. DOI: 10.1016/j. talanta. 2022.123972.

17 Michel H, Levent D, Barci V, *et al*. Soil and sediment sample analysis for the sequential determination of natural and anthropogenic radionuclides[J]. Talanta, 2008, **74**(5): 1527 – 1533. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.09.030.

18 毕明亮, 廖深, 李小燕. 典型伴生矿废渣中钍元素含量测定方法优化[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.
BI Mingliang, LIAO Shen, LI Xiaoyan. Optimization of thorium content determination method in typical associated ore waste residue[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.

19 应浙聪, 赵胜洋. TEVA-TEVA 色层分离大量铀中的微量镎[J]. 核化学与放射化学, 2020, **42**(4): 242 – 248. DOI: 10.7538/hhx.2020.YX.2019061
YING Zhecong, ZHAO Shengyang. Separation of Trace Neptunium in bulk uranium using TEVA-TEVA extraction chromatography[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, **42**(4): 242 – 248. DOI: 10.7538/hhx.2020.YX.2019061.

20 Grinberg P, Willie S, Sturgeon R E. Determination of thorium and uranium in ultrapure lead by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2005, **77**(8): 2432 – 2436. DOI: 10.1021/

ac048539t.

21 袁影, 王思广. 电感耦合等离子体质谱法测定单晶铜中痕量放射性核素钍和铀的含量[J]. 核技术, 2018, **41**(9): 090301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.
YUAN Ying, WANG Siguang. Determination of thorium and uranium in copper using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(9): 090301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.

22 Kaizer J, Nisi S, Povinec P P. Radiopurity measurements of aluminum, copper and selenium materials for underground experiments and mass spectrometry development[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, **322**(3): 1447 – 1454. DOI: 10.1007/s10967-019-06857-3.

23 Gileva O, Choe J, Kim Y, *et al*. Thorium and uranium trace ICP-MS analysis for AMoRE project[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2023, **194**: 110673. DOI: 10.1016/j.apradiso.2023.110673.

24 Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, *et al*. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1992, **266**(1): 25 – 37. DOI: 10.1016/0003-2670(92)85276-c.

25 Ekberg C, Albinsson Y, Comarmond M J, *et al*. Studies on the complexation behavior of thorium(IV). 1. hydrolysis equilibria[J]. Journal of Solution Chemistry, 2000, **29**(1): 63 – 86. DOI: 10.1023/A: 1005166517699.

26 Erten H N, Mohammed A K, Choppin G R. Variation of stability constants of thorium and uranium oxalate complexes with ionic strength[J]. Radiochimica Acta, 1994, **66 – 67**: 123 – 128. DOI: 10.1524/ract.1994.6667.special-issue.123.

27 Fujiwara A, Kameo Y, Hoshi A, *et al*. Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration[J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1140**(1 – 2): 163 – 167. DOI: 10.1016/j. chroma. 2006. 11.084.