

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 测定盐湖水中铀含量

闵秀云^{1,2}, 许建新¹, 李雷明^{1,2}, 马海州¹, 范惠萍³, 吕亚平¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 青海盐湖科技开发有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘要: 利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术, 对比分析了直接稀释法和基体匹配法测定含盐水样中微量铀的精密性、准确度和回收率。结果表明, 两种方法的铀标准曲线线性相关系数均大于0.999 9, 精密性、准确度和回收率都满足样品测定要求, 二者均可用于盐湖水中微量铀的测定。但基体匹配法稳定性高, 重现性好, 更适用于盐湖水中微量铀的快速、准确测定。

关键词: 铀; 电感耦合等离子体质谱法; 盐湖; 直接稀释法; 基体匹配法

中图分类号: P575; P619.14

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)02-0018-06

引言

天然水中铀的常规测定方法主要有分光光度法^[1-4]、X-射线荧光法^[5-8]、激光荧光法^[9, 5, 8-9]、 α 能谱法^[10, 5, 10]、中子活化法^[11, 5, 8, 11]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[12-14]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[5, 14-16]。虽然X-射线荧光法能在不破坏样品的条件下进行快速准确测定, ICP-AES的基体效应小、精度高且分析速度快, 但这两种方法只能分析mg/L级的铀, 具有高检测限的缺点。尽管其它方法可分析 $\mu\text{g/L}$ 级的铀, 但分光光度法易受其它元素干扰, 激光荧光法要求样品中不含引起荧光猝灭的物质, 中子活化法存在其他放射性元素的干扰, 而 α 能谱法存在²³⁴U和²³⁰Th的 α 能级重叠, 所以这几种分析方法都要求对待测样品进行复杂的富集和化学分离, 其处理过程具有繁琐且耗时的缺点。上述测定方法的缺点严重制约了它们的进一步发

展, 尤其是限制了它们在地球化学领域中的应用。最近几十年迅速发展起来的ICP-MS分析技术因其低检测限、高精密度、基体效应小、分析速度快、校正曲线线性范围宽等优点, 已成为目前最为有力的微量元素分析技术之一。

盐湖水中的铀含量一般为 $\mu\text{g/L}$ 级或更低, 不需富集即可用ICP-MS进行测定。但是ICP-MS通常要求待测样品的含盐量在0.1%~0.2%左右^[17-18], 而盐湖水的含盐量一般大于5.0%^[9]。待测样品的含盐量过大不仅会增大基体干扰, 影响仪器的灵敏度, 而且进样过程中将在矩管、采样锥孔或离子透镜上产生盐类沉积, 造成锥孔堵塞或仪器损坏。因此, 利用ICP-MS测定盐湖水中的铀含量, 不能直接对原始样品进行测定, 需采用不同方法对原始样品进行预处理, 以减少待测样品的含盐量, 使其满足ICP-MS对待测样品含盐量的要求。由于盐湖水的成分十分复杂, 即使通过样品预处理使其含盐量满足ICP-MS的要求, 但其基体效应可能仍然存在, 需采用不同的方法减小基体干

收稿日期: 2012-03-02; 修回日期: 2012-04-05

基金项目: 中科院西部之光人才培养计划项目; 中科院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-YW-N50)

作者简介: 闵秀云(1987-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铀地球化学。

通信作者: 许建新。E-mail: xwjx59@yahoo.com.cn。

扰,目前可用的方法主要有直接稀释法^[20-21]、基体匹配法^[22]、内标法^[23]、标准加入法^[24]、同位素稀释法^[25-27]及化学分离^[28]等。其中,内标法和同位素稀释法需分别在标准溶液和待测样品中加入内标元素和同位素稀释剂,存在试剂用量大、测试成本高且耗时等缺点;标准加入法需要在几个等份样品溶液中逐份递增地加入含被测元素的标准,具有待测样品用量大的缺点,且该方法仅适用于小批量样品的分析;化学分离法的操作繁琐,实验周期长。相比之下,直接稀释法和基体匹配法具有实验成本低、操作简单和实验周期短等优点。

本文利用 ICP-MS 的上述优点,用直接稀释法和基体匹配法分别测定无基体匹配和基体匹配的铀标准溶液,通过对比分析二者的准确度和精密度,比较两种方法测定含盐水样中铀含量的优劣程度。同时,将 6 个盐度不同的盐湖湖水样稀释至含盐量小于或等于 0.2%,然后分别用直接稀释法和基体匹配法测定其铀含量,并对这两种方法的测定结果进行显著性评价,以确定适用于盐湖水中微量铀的快速、简便且准确的测定方法。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂与仪器

铀标准溶液,1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的铀标准,美国 IV 公司;实验用水,超纯水,电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$; HNO_3 ,UP 级,苏州晶瑞化学有限公司;VG Axiom SC 型高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)。

1.2 仪器工作条件

雾化系统,DRC II 标准系列的石英雾化器,石英旋流雾室,石英矩管;RF 功率,1 270 W;辅助气流量,0.57 L/min;冷却气流量 15.1 L/min;雾化气流量 0.55 L/min;停留时间 25 ms;进样时间 30 s,冲洗时间 25 s。

1.3 铀标准溶液的制备

根据直接稀释和基体匹配的原理,制备两组以 2% (v/v) 的 HNO_3 作溶剂的无基体和基体匹配的铀标准溶液,浓度依次为 0.000 0、0.100 0、0.200 0、0.400 0、0.600 0、0.800 0 $\mu\text{g/L}$,将其分别作为直接稀释法和基体匹配法的标准溶液。其中,基体匹配法的铀标准溶液中加入等量盐湖湖水所含的主要基体 Na^+ 和 Cl^- ,并使该铀标准系列中 NaCl 的百分含量等于 0.2%。

2 实验结果与讨论

2.1 检出限

以 UP 级的 HNO_3 为溶质,电导率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水为溶剂,配制 2% (v/v) 的 HNO_3 作为空白溶液,在相同的工作条件下平行测定 12 次,计算测定结果的标准偏差,以该标准偏差的 3 倍为检出限^[17-18]。本实验测得铀的检出限为 $0.3387 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ 。

2.2 工作曲线

对 ICP-MS 进行质量校正和参数调试,确定仪器的最佳工作条件如 1.2 所述。然后建立分析实验,对上述两组铀标准溶液进行测定,获得直接稀释法和基体匹配法的工作曲线。结果见表 1。

表 1 工作曲线

Table 1 The working curve

编号	直接稀释法		基体匹配法	
	理论值/($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)	理论值/($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)
1	0.100 0	0.096 84	0.100 0	0.098 33
2	0.200 0	0.204 8	0.200 0	0.201 9
3	0.400 0	0.406 4	0.400 0	0.401 4
4	0.600 0	0.596 6	0.600 0	0.597 3
5	0.800 0	0.801 8	0.800 0	0.801 0
线性相关系数	0.999 92		0.999 97	

由表 1 可知,两种测定方法的铀标准溶液工作曲线的线性相关系数均大于 0.999 9,其线性相关性很好。

2.3 精密度、准确度和回收率实验

1) 精密度 用直接稀释法和基体匹配法分别对浓度为 0.200 0 $\mu\text{g/L}$ 的无基体匹配和基体匹配的铀标准溶液平行测定 5 次,计算测定结果的相对标准偏差(RSD)。对无基体匹配溶液,两种方法测定获得的相对标准偏差分别为 1.067% 和 1.895%;对基体匹配溶液,获得的相

对标准偏差分别为 1.853% 和 1.646%。根据美国 EPA200.8 标准法中关于分析方法的相对标准偏差的规定,以上相对标准偏差值均小于 5%^[7-18]。说明这两种方法的分析结果的精密度都很好,但直接稀释法测定无基体匹配溶液的精密度略高于基体匹配法,而基体匹配法测定基体匹配溶液的精密度略高于直接稀释法。

2) 准确度 采用直接稀释法和基体匹配法,分别测定浓度为 0.100 0、0.200 0、0.400 0 $\mu\text{g/L}$ 的无基体匹配和基体匹配的铀标准溶液,并计算测定值的相对误差(表 2)。

表 2 标准样品测定

Table 2 The determination of standard samples

编号	直接稀释法			基体匹配法		
	理论值/ ($\mu\text{g/L}$)	测定值/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %	理论值/ ($\mu\text{g/L}$)	测定值/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
1	0.100 0	0.099 92	-0.80	0.100 0	0.102 5	2.50
2	0.200 0	0.206 8	3.40	0.200 0	0.212 3	6.15
3	0.400 0	0.402 6	0.65	0.400 0	0.407 1	1.78
4	0.100 0	0.093 89	-6.11	0.100 0	0.099 37	-0.628
5	0.200 0	0.196 67	-1.67	0.200 0	0.198 2	-0.896
6	0.400 0	0.393 0	-1.76	0.400 0	0.403 3	0.824

注:1~3 为无基体的铀标准溶液;4~6 为基体匹配的铀标准溶液

对无基体匹配的铀标准溶液,直接稀释法测定结果的相对误差值较基体匹配法小;对基体匹配的铀标准溶液,直接稀释法测定结果的相对误差值(-6.11% ~ -1.67%)明显高于基体匹配法(-0.896% ~ 0.824%)。因此,测定不含盐的样品时,直接稀释法的准确度高于基体匹配法,而测定含盐样品时,基体匹配法的准确度明显高于直接稀释法。

由此说明 ICP-MS 分析技术中确实也存在基体干扰。目前,人们对基体干扰的机理尚不清楚^[29]。ICP-MS 的标准曲线是标准溶液中待测元素的信号强度随浓度变化的函数,未知样品中待测元素的浓度则是根据其信号强度和标准曲线的斜率计算得到的。根据我们的实验数据,用直接稀释法测定基体匹配的溶液时,测定值均低于理论值,而用基体匹配法测定无基体

匹配的溶液时,测定值均高于理论值。直接稀释法的标准溶液中不含基体,而基体匹配的待测溶液的测定值低于理论值,可能是由于基体的存在使待测元素的信号强度降低所造成的。基体匹配法所用的标准溶液已被加入了基体,其对无基体匹配溶液的测定值高于理论值,说明在建立标准曲线时,基体干扰也导致了信号强度的降低。因此,基体对铀的信号强度具有一定的抑制作用;对于含盐样品,基体匹配法可达到校正基体干扰的目的。

3) 回收率实验 取相同体积的两个盐湖水质样(用 1、2 表示)各 3 份,其中一份直接定容至 100 mL,用来测定加标前水样的铀含量。另外两份中分别加入 10 $\mu\text{g/L}$ 的铀标准溶液 1 mL 和 4 mL,再定容至 100 mL。同时测定其铀含量,并计算加标回收率(表 3)。

表 3 样品中铀的回收率

Table 3 Recoveries of uranium in the samples

编号	直接稀释法				基体匹配法			
	测定量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	测定总量/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/ %	测定量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	测定总量/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/ %
1	0.095 63	0.100 0	0.196 0	100	0.097 14	0.100 0	0.201 1	104
		0.400 0	0.485 2	97.4		0.400 0	0.490 7	98.4
2	0.919 7	0.100 0	0.194 4	102	0.096 40	0.100 0	0.192 4	96.1
		0.400 0	0.477 6	96.4		0.400 0	0.503 0	102

结果表明,直接稀释法和基体匹配法的加标回收率分布在 96.1% ~ 104% 之间,二者没有明显差异。根据验证分析方法的可靠性规定,一种分析方法的加标回收率应在 85.0% ~ 115% 之间^[17-18]。因此,以上两种方法均满足样品检测的要求。

2.4 样品分析

将 6 个盐湖水样(含盐量按编号依次增大),通过逐级稀释(250 倍)使其含盐量小于或等于 0.2%,再分别用直接稀释法和基体匹配法测定铀含量。结果如表 4 所示。

表 4 样品铀的测定

Table 4 The determined of uranium in samples

编号	直接稀释法		基体匹配法	
	测定浓度/($\mu\text{g/L}$)	实际浓度/($\mu\text{g/L}$)	测定浓度/($\mu\text{g/L}$)	实际浓度/($\mu\text{g/L}$)
1	0.096 00	24.00	0.097 09	24.27
2	0.102 3	25.58	0.104 2	26.05
3	0.128 5	32.13	0.131 7	32.93
4	0.093 58	23.40	0.097 29	24.32
5	0.122 3	30.58	0.126 0	31.50
6	0.131 4	32.85	0.135 4	33.85

测定结果表明,基体匹配法对 6 个盐湖水样铀含量的测定值均高于直接稀释法的测定值。

为评价这两种方法的测定结果,对上述两组

数据进行了显著性检验。通过计算 $F_{\text{计算}}$ 和 $t_{\text{计算}}$ 值(表 5),并分别与置信度为 95% 时 $F_{\text{表}}$ 、 $t_{\text{表}}$ 的临界值(即 $F_{\text{表}}$ 和 $t_{\text{表}}$)比较,用以判断两种方法的测定结果之间是否存在显著性差异。

表 5 测定结果的显著性检验

Table 5 Significance test of the determined results

编号	平均值/($\mu\text{g/L}$)		标准偏差/($\mu\text{g/L}$)		显著性差异	
	直接稀释法	基体匹配法	直接稀释法	基体匹配法	F -检验	t -检验
					$F_{\text{计算}}$	$t_{\text{计算}}$
1	0.096 00	0.097 09	0.8749×10^{-3}	1.997×10^{-3}	5.210	1.118
2	0.102 3	0.104 2	2.114×10^{-3}	1.291×10^{-3}	2.681	1.715
3	0.128 5	0.131 7	1.043×10^{-3}	1.365×10^{-3}	1.713	4.165
4	0.093 58	0.097 29	1.357×10^{-3}	1.544×10^{-3}	1.295	4.036
5	0.122 3	0.126 0	0.7740×10^{-3}	1.537×10^{-3}	3.943	4.808
6	0.131 4	0.135 4	1.960×10^{-3}	1.100×10^{-3}	3.175	4.079

注:本次实验选取的置信度为 95%;两种方法的测定次数均为 $n=5$ (自由度 $f=4$);对应的 $F_{\text{表}}=6.39$, $t_{\text{表}}=2.776$ ^[9]

显然, $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$, 说明上述两种分析方法的精密度无显著性差异。对于 1、2 号样品, $t_{\text{计算}} < t_{\text{表}}$, 即两种方法的测定结果无显著性差异。对于其他样品, $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$, 即两种方法的测定结果有显著性差异, 这可能是由于样品的基体干扰增大所造成的。

3 结 论

1) 本实验经仪器优化, 确定 ICP-MS 的最佳工作条件后, 测得铀的检测限为 $0.3387 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ 。该检测限能够满足盐湖水平稀释后(含盐量小于或等于 0.2%) ICP-MS 对铀含量的检测要求。

2) 直接稀释法和基体匹配法的工作曲线的线性相关系数均大于 0.9999, 其精密度、准确度和回收率都满足样品分析要求。两种方法均可用于含盐样品(含盐量小于或等于 0.2%) 铀含量的测定, 但基体匹配法的精密度和准确度都高于直接稀释法。

3) 直接稀释法和基体匹配法对盐湖水中铀含量的测定结果的显著性检验表明, 当样品的基体含量较低时, 两种方法的测定结果无显著性差异, 说明这两种方法均可获得比较准确的测定结果。随着基体含量的增大, 两种方法的测定结果会出现显著性差异, 说明尽管 ICP-MS 本身具有基体效应小的优点, 但对于基体含量较高的盐湖水平, 仍然存在比较明显的基体干扰。因此, 基体匹配法更适用于盐湖水中微量铀的测定。

参考文献:

- [1] 董灵英. 铀的分析 [M]. 北京: 原子能出版社, 1982.
- [2] 中科院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 1973.
- [3] 应敏, 陈贻文, 张晓敏, 等. DMPAQ 分光光度法测定岩石中微量铀 [J]. 核化学与放射性化学, 1997, 19(1): 59 - 64.
- [4] Tosheva Z, Stoyanova K, Nikolchev L. Comparison of different methods for uranium determination in water [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004, 72(1-2): 47 - 55.
- [5] 吉艳琴. 环境样品中痕量铀、钍、镭和钷的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 分析方法研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [6] Rathore D P S. Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices [J]. Talanta, 2008, 77(2): 9 - 20.
- [7] 遼克思. X 射线荧光光谱法测定岩石中铀和钍 [J]. 分析实验室, 2010, 29(增刊): 33 - 35.
- [8] 金梅荪. 微量铀分析方法的进展 [J]. 辐射防护通讯, 1982(6): 2 - 9.
- [9] Ramdoss K, Amma B G, Umashankar V, et al. Cold dissolution method for the determination of uranium in various geological materials at trace levels by laser fluorimetry [J]. Talanta, 1997, 44(6): 1095 - 1098.
- [10] Carter H E, Warwick P, Cobb J, et al. Determination of uranium and thorium in geological materials using extraction chromatography [J]. Analyst, 1999, 124: 271 - 274.
- [11] 杜鸿善, 李贵群, 董桂芝, 等. 用预浓集分离中子活化分析法测定海水中微量铀 [J]. 地球科学(B 辑), 1996, 26(1): 47 - 51.
- [12] 吴涛, 康厚军, 张东, 等. 水中铀的电感耦合等离子体发射光谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(6): 845 - 846.
- [13] 江祖成, 胡斌, 曾纪铭, 等. 海水中某些稀有金属的分离预富集和 ICP 光谱法测定研究 [J]. 分析试验室, 1995, 14(2): 1 - 4.
- [14] Juracir S S, Teixeira L S G, Walter N L, et al. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: an overview [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674(2): 143 - 156.
- [15] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 新进展 [J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164 - 179.
- [16] 马生凤, 温宏利, 许俊玉, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中 44 个元素 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 552 - 556.
- [17] 王小如. 电感耦合等离子质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [18] U. S. Environmental Protection Agency. USA EPA method 200.8, determination of trace metals in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry [S]. Revision 5.4. USA: 1994.
- [19] 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 等. 中国盐湖志 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [20] 何蔓, 胡斌, 江祖成, 等. 用于研究 ICP-MS 中基体效应的逐级稀释法 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(12): 2232 - 2237.
- [21] 刘莹, 翟世奎, 张爱滨, 等. ICP-MS 测定海水中溶解态痕量重金属—直接稀释法 [J]. 海洋学报, 2008, 30(5): 151 - 158.
- [22] Field M P, Cullen J T, Sherrell R M. Direct determination of 10 trace metals in 50 μL samples of coastal seawater using desolvating micro-nebulization sector field ICP-MS

- [1] . Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14: 1425 - 1431.
- [2] 郑建国, 张展霞. ICP-AES 中内标法的应用研究 III—用内标法校正基体干扰 [J]. 分析测试学报, 1996, 15(1): 21 - 24.
- [3] 张翼明, 郝冬梅, 崔爱端, 等. 稀土金属中 14 种非稀土杂质的 ICP-MS 法同时测定 [J]. 稀土, 2002, 23(2): 34 - 54.
- [4] 刘峻岭. 同位素稀释—等离子体质谱法测量痕量铀浓度方法研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [5] 孟宪厚, 黄达峰, 宋新, 等. 质谱同位素稀释法同时测定海水中痕量铀和钍 [J]. 海洋学报(中文版), 1985, 7(6): 728 - 732.
- [6] 孟宪厚. 介绍一种能准确测定盐湖水中痕量铀的方法 [J]. 海洋湖沼通报, 1987(4): 44 - 48.
- [7] Unsworth E R, Cook E M, Steve J. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 442(1): 141 - 146.
- [8] 李金英, 姚继军, 赵永刚, 等. 电感耦合等离子质谱分析的应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 1998.
- [9] 薛华, 李隆弟, 郁鉴源, 等. 分析化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Determination of Uranium Content in Salt Lake Water

MIN Xiu-yun^{1,2}, XU Jian-xin^{* 1}, LI Lei-ming^{1,2}, MA Hai-zhou¹, FAN Hui-ping³, LV Ya-ping¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China;

3. Qinghai Salt Lake Science and Technology Development Ltd. Co., Golmud, 816000, China)

Abstract: The precision, accuracy and recovery of direct dilution method and matrix matching method used to determine trace uranium in the brackish water were comparatively analyzed by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results show that the linear correlation coefficients of uranium standard curve for the two methods are greater than 0.999 9. Meanwhile, the accuracies and recoveries of the two methods can meet the requirement of sample determination. The two methods can be used for determining trace uranium in salt lake water. The stability and reproducibility of matrix matching method are better than direct dilution method. So the matrix matching method is more suitable for determination of trace uranium content in salt lake.

Key words: Uranium; ICP-MS; Salt lake water; Direct dilution method; Matrix matching method

《盐湖研究》2012 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发刊。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008 - 858X; CN63 - 1026/P。邮发代号: 56 - 20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971 - 6301683