

# 电感耦合等离子体质谱法与液体激光荧光法分析水中铀的比较

黄微, 高鹏, 宫增艳

北京市辐射安全技术中心, 北京 100089

**摘要:** **目的** 建立微波消解、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定水中铀的方法,并与液体激光荧光法进行比较。**方法** 应用建立的微波消解、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和液体激光荧光法分别测定不同水样中的铀含量。**结果** 液体激光荧光法和 ICP-MS 法的检出限分别为  $0.021 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.003 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 测定结果的标准偏差范围分别为 1.20% ~ 4.24% 和 0.78% ~ 3.46%, 精密度分别为 3.02% 和 0.71%, 采用两种方法对实际样品进行分析, 结果吻合。**结论** ICP-MS 测量水中铀的检出限低, 精密度和准确度更高, 但仪器昂贵, 测量成本高, 因此每个实验室要根据实际条件及样品含铀量大小选择分析方法。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 液体激光荧光法; 铀; 方法比较

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2019)05-0569-03

## Comparison of methods for analysis of Uranium in water by inductively coupled plasma mass spectrometry and liquid laser fluorescence

HUANG Wei, GAO Peng, GONG Zengyan

Beijing Radiation Safety Technology Center, Beijing 100089 China

**Abstract:** **Objective** To establish a method for the determination of Uranium in water by microwave digestion and ICP-MS, and compare it with the liquid laser fluorescence method. **Methods** The Uranium contents in different water samples were determined by the ICP-MS after microwave digestion and the liquid laser fluorescence method. **Results** The detection limits of liquid laser fluorescence and ICP-MS were  $0.021 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.003 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. The standard deviations of the two measurements were 1.20% ~ 4.24% and 0.78% ~ 3.46%, and their precisions was 3.02% and 0.71%, respectively. The actual samples were analyzed by the two methods, their results were in good agreement. **Conclusion** The detection limit of Uranium in water by ICP-MS is low, and its precision and accuracy are higher, but the instrument is expensive. Therefore, each laboratory should select the analysis method according to the actual conditions and the Uranium content of the sample.

**Key words:** ICP-MS; Liquid Laser Fluorescence; Uranium; Method Comparison

近年来,随着生活水平的提高,人们对饮用水的要求也越来越高,铀是水中的一种具有放射性和高毒性的长寿命天然元素<sup>[1-2]</sup>,它对人体的危害也正在逐渐受到人们的关注。因此,分析水中铀的含量不仅是天然放射性核素监测项目之一,也是辐射环境质量评价的必测项目之一,还是保证公众安全应急分析的主要措施之一,因此快速、准确的测定水中铀含量具有重要的现实意义。

目前水中铀的分析方法有液体激光荧光法、分光光度法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体质谱法等。分光光度法操作步骤繁琐,分析流程长,不适合大批量样品分析;液体激光荧光法具有设备简单、成本低等特点,所以国内辐射环境监测部门大多采用 HJ 840—2017《环境样

品中微量铀的分析方法》分析水中铀,但对于成分较为复杂的样品,此方法的干扰因素较大,准确度不高<sup>[4]</sup>;而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有高灵敏度,低检测限,宽动态范围,多元素同时分析,基体干扰小等优点<sup>[5]</sup>。此外,微波消解技术作为新的前处理手段具有时间短、污染少、损失少、消解效果好、效率高等特点,已经应用到食品、药品、化工以及环境监测等多个领域<sup>[6-7]</sup>。

本文拟采用微波消解前处理、ICP-MS 测定水中铀,并与国标方法《环境样品中微量铀的分析方法—(HJ 840—2017)》的测量结果进行了比较,探讨两种方法的各自特点。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器 Element II 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);WGJ-III型微量铀分析仪(杭州大吉光电仪器有限公司);UltraWAVE 超级微波化学平台(意大利 Milestone 公司);Milli-Q Integral 3 超纯水处理系统(美国密理博公司);万级超净实验室,百级超净实验台。

1.1.2 主要试剂 铀标准储备液浓度为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (美国 Spex 公司);质谱调谐液:Li、Y、U、Ti、Co 浓度为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Thermo 公司);内标溶液:Bi、Ho、In、Sc 混合溶液浓度为  $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (美国 Spex 公司),使用前用 2% 硝酸稀释成  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;硝酸(BV-III级,北京化学试剂研究所,经  $90^\circ\text{C}$  重蒸<sup>[8]</sup>);荧光增强剂(核工业北京地质研究院);实验中使用的水均为制得超纯水,  $18.2 \text{M}\Omega$ 。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 将  $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  铀标准储备液通过逐步稀释法,用 2% (V/V)  $\text{HNO}_3$  稀释,配制铀浓度分别为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准样品;参照 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》,分别采集密云水库、团城湖和怀柔水库水样,酸化至  $\text{pH} \leq 2$ ,静置后取上清液为待测样品。

1.2.2 液体激光荧光法 参照 HJ 840—2017《环境样品中微量铀的分析方法》。

1.2.3 电感耦合等离子体质谱法 准确量取 9.0 mL 摇匀后的样品于消解管中,加入 0.9 mL 浓硝酸和 0.1 mL 双氧水,将消解管放入微波消解仪,设定程序,使消解温度在 15 min 内升高到  $200^\circ\text{C}$ ,并在  $200^\circ\text{C}$  下保持 15 min。消解完毕后冷却至室温,转移至 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀,待测。

工作曲线的绘制,样品定量分析采用外标法,内标元素选用  $^{209}\text{Bi}$ 。用 2% 硝酸将铀标准储备液

( $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ ) 逐级稀释成浓度为 0.00、0.5、1、5、8、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  铀标准溶液,测定时采用样品与内标同时进样,绘制标准曲线。

1.2.4 仪器工作参数 微波消解程序见表 1。ICP-MS 仪器参数和工作条件见表 2。测量前使用仪器自带标准溶液对灵敏度和分辨率进行调谐。微量铀分析仪的测量方式采用标准加入法。

表 1 微波消解程序

最大功率 /W	输出功率 /%	爬坡时间 /min	最大压力 /bar	温度 / $^\circ\text{C}$	保持时间 /min
1200	100	5.00	150	120	—
1200	100	5.00	150	170	—
1200	100	5.00	150	200	—
1200	100	—	150	200	15.00

表 2 ICP-MS 仪器参数

参数	数值	参数	数值
冷却气/(L/min)	16.05	射频功率/W	1395
辅助气/(L/min)	0.92	重复次数	6
载气/(L/min)	1.068	总获取时间/s	40

## 2 结果

2.1 两种分析方法的检出限 用实验室的重蒸酸和超纯水配置空白样品,在工作条件下平行测定 10 次,计算标准偏差  $\delta$ ,以  $3\delta$  作为方法检出限。实验结果见表 3。

表 3 分析方法的检出限

方法	标准偏差 $\delta/\%$	方法检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
液体激光荧光法	0.7	0.021
ICP-MS	0.1	0.003

2.2 两种分析方法的精密度 选择铀浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准样品,平行制备 8 个,分别使用液体激光荧光法和 ICP-MS 法测定其中铀的含量,计算相对标准偏差(RSD%),结果均小于 4.0%。实验结果见表 4。

表 4 两种分析方法的精密度

方法	测定值/( $n=8, \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )								$\bar{x}$	RSD/%
液体激光荧光法	10.5	10.6	10.4	11.3	10.7	10.2	10.6	10.5	10.6	3.02
ICP-MS	9.34	9.36	9.33	9.32	9.34	9.26	9.39	9.18	9.32	0.71

2.3 两种分析方法的准确度 选择铀浓度分别为 1、5、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准样品,分别使用液体激光荧光法和 ICP-MS 法测定铀的含量,测定值与标准值基本吻合。液体激光荧光法测定值与标准值的标准偏差范围在 1.20% ~ 4.24%,ICP-MS 法测定值与标准值的

标准偏差范围在 0.78% ~ 3.46%,后者准确度明显优于前者。实验结果见表 5。

2.4 两种方法测定实际样品水中铀的结果 分别使用液体激光荧光法和 ICP-MS 法对密云水库、团城湖、怀柔水库水中铀含量进行分析,两种方法的分析

结果见表 6。

表 5 两种分析方法的准确度

标准值 /( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		标准偏差/%	
	液体激光荧光法	ICP-MS	液体激光荧光法	ICP-MS
1	0.83	0.89	1.20	0.78
5	5.16	4.87	1.13	0.92
10	10.6	9.51	4.24	3.46

表 6 水中铀含量

样品 编号	液体激光荧光法测定值 /( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			ICP-MS 测定值 /( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			标准 偏差 /%
	1	2	均值	1	2	均值	
1	1.35	1.37	1.36	1.37	1.32	1.35	1.06
2	0.69	0.70	0.695	0.71	0.69	0.70	0.35
3	1.08	1.02	1.05	1.15	1.15	1.15	7.07

实验结果表明：用两种不同的方法分别测定三个实际水样中的铀，结果一致性好，两种方法测量结果的标准偏差最大为 7.07%，最小为 0.35%，符合相关要求。

### 3 讨论

液体荧光法和电感耦合等离子体质谱法分析水中铀均具有较低的检出限、较好的准确度和精密度<sup>[9]</sup>，激光液体荧光法具有操作简单、成本低、高浓度样品要稀释等特点，与其相比，电感耦合等离子质谱法检出限更低、精密度和准确度更高，但仪器昂贵，测

量成本高<sup>[10]</sup>，因此每个实验室要根据实际条件及样品含铀量大小选择不同的分析方法。

### 参考文献

- [1] 田青, 吉艳琴, 尹亮亮, 等. 核电站周边饮用水中铀的电感耦合等离子体质谱分析[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2011, 31(2): 160-162.
- [2] 闫冬, 何映雪, 丁库克等. 某铀矿周边常用蔬菜铀富集水平的调查分析[J]. 中国辐射卫生, 2017, 26(4): 401-403.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. HJ 840—2017. 环境样品中微量铀的分析方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [4] 周花珑, 甘毓璘, 黄彬丽. N-235 萃取/分光光度法测定水中铀和钍[J]. 大众科技, 2012, 14(160): 60-61.
- [5] 赵晓光, 聂亚峰, 张爱红, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水中铀钍元素的含量[J]. 化学分析计量, 2016, 25(5): 28-31.
- [6] 姚朝英, 任兰. 微波消解在环境监测中的应用[J]. 内蒙古环境保护, 2005(4): 53-55.
- [7] K. E., 贾维斯, 等. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [8] 鲁业明, 孙鹏, 梁帮宏, 等. 人体尿液中痕量铀的高分辨电感耦合等离子体质谱测定方法研究[J]. 中国辐射卫生, 2017, 26(2): 224-226.
- [9] 田小利, 林健. 激光荧光法和电感耦合等离子体质谱法测定水中铀[J]. 化工管理, 2018, 10: 41-45.
- [10] 王莹, 铁梅, 康平利, 等. ICP-MS 等三种测定蝇虫草硒含量方法的比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 815-818.

收稿日期: 2019-03-07