

ULTIMA 2 ICP-AES 在铀基体中的分析应用

1. 前言

对铀进行分析有多种目的。其主要的应用领域则着重于在核工业中对铀的几个阶段进行分析。第一阶段是分析矿石中的痕量铀，其难点为伴生元素对铀具有一定光谱干扰。另一个阶段是分析高浓缩铀样品中的杂质元素含量。由于铀的很多谱线超出了 ICP-AES 使用的波长范围，分析痕量级的元素具有一定的难度，其原因如下：第一，需要选定无光谱干扰的分析线，第二，在此基体中经常要对稀土元素进行测试，增加了潜在的光谱干扰，从而加剧了分析的复杂性。

因此，必须要有一种具有较高分辨率的 ICP-AES 才能在此复杂基体完成分析工作，我们使用 ULTIMA 2 ICP-AES 在高浓度铀基体中分析痕量元素，通过仪器在此基体中检出限测试，来评估其分析性能。

2. 仪器

ULTIMA 2 型 ICP-AES 配备有使用 1,2 级光的 2400g/mm 刻线光栅，其分辨率在 160-320nm 波长范围内优于 5pm，因此在谱线复杂的基体中，使得对于大多待分析元素，从而大大增加了选择最灵敏线的机会。

使用同心雾化器以及旋流雾室，再配合以专利的护套气装置和 3mm 内径的中心管，进样系统的每一部分都为优化样品的进样效率而设计，包括样品在等离子体中的停留时间，能量转移的优化，稳健性和检出限等等。

ULTIMA 2 的配置见表 1，操作条件和测试条件见表 2

表 1 仪器规格

配置	规格
光学架构	切尼-特纳型 (Czerny-Turner Type)
焦距	1 m
光栅刻线数	2400g/mm 使用 1 级光和 2 级光
光室恒温	32±0.1°C
RF 发生器	40.68 MHz 固态水冷
炬管类型	垂直炬管，径向观测，全等离子体观测

*全等离子体观测即为测量整个等离子体的正常分析区域，优点是增强了灵敏度

表 2 操作条件

仪器参数	条件
RF 发生器功率	1100 W
等离子气	12 L/min
辅助气	0 L/min
护套气	0.2 L/min
雾化气	0.7 L/min
读数方式	最大值, 单点
积分时间	分析元素 6s 背景 3s
入射狭缝	20µm
出射狭缝	15µm Na, K, Li 80 µm
PMT 电压	750V Ca 393.366 nm 550V
PMT 增益	100 Ca 393.366 nm 10

3. 实验

45 种元素的检出限在使用单元素溶液作校准曲线后可得,该检出限同样适用于多元素溶液中 16 种元素的检出限。

使用 10g/L 的 U 储备液来配置 2g/L 的 U 基体空白溶液。

分别将 1g/L 的单元素储备液稀释 100 倍, 由于铯灵敏度不高, 可用 10g/L 的铯稀释 20 倍后使用。U 在所有样品中的最终浓度均为 2g/L。

对于多元素混标的母液 A, 见表 3 所示, 是稀释 100 倍后的浓度。铯作为加标以保证 500mg/L 的最终浓度从而保证更好的检出限。U 最终浓度为 2g/L。

所有单标溶液均使用 Spex CertiPrep 品牌标准溶液。

表 3. 各元素在母液 A 中的浓度

Element	Concentration g/L	Element	Concentration g/L
Baryum	0.266	Neodymium	0.680
Cerium	0.399	Praseodymium	0.189
Cesium	0.615	Ruthenium	0.184
Chromium	0.020	Samarium	0.132
Iron	0.050	Strontium	0.143
Lanthanum	0.205	Tellurium	0.080
Manganese	0.266	Yttrium	0.079
Molybdenum	0.565	Zirconium	0.610

所有的检出限均使用 3 次测量的平均值, 每次测量读数 10 次, 下面为测量检出限的公式。

$D.L = 3XSB$, DL 是以 µg/L 为单位的检出限, 而 SB 为 10 次空白的相对标准偏差。

4. 结果

单元素校准后得到的检出限可见表 4，多元素混标的见表 5。

每个元素其大部分的灵敏线都可用，但慎重对待谱线的选择，因为在多元素混标中有着较多的光谱干扰。

表 4. 单元素校准的检出限

Element / Wavelength	Detection limits µg/L	Element / Wavelength	Detection limits µg/L
Ag 328.068	27	Nb 316.340	19
Ag 338.289	27	Nd 401.225	11
Al 167.020	1.2	Ni 221.647	6.2
B 249.773	8.2	Pb 182.142	21
Ba 493.409	0.10	Pr 417.942	20
Be 234.861	0.18	Pt 214.423	16
Bi 223.061	37	Rh 343.489	42
Ca 393.366	1.4	Ru 240.272	11
Cd 214.438	1.2	Sb 206.833	9.0
Ce 413.765	57	Sc 361.384	0.41
Co 238.892	12	Si 251.611	20
Cr 205.559	1.2	Sm 356.826	28
Cs 455.531	47*	Sm 359.262	26
Fe 238.204	3.1	Sn 189.930	7.6
Ga 294.364	0.3*	Sr 421.552	0.66
Gd 335.048	33	Ta 238.706	16
Ir 212.681	4.2	Te 214.281	13
K 766.490	19	Ti 336.121	5.6
La 379.478	7.0	V 292.402	27
Li 670.784	0.67	W 207.911	6.2
Mg 279.553	0.50	Y 377.433	2.5
Mn 260.575	2.1	Zn 213.856	0.60
Mo 202.030	1.8	Zr 339.198	17
Na 588.995	4.1		

表 5 为多元素校准的检出限

Element/ Wavelength	Detection limits µg/L
Ba 493.409	0.14
Ce 413.765	42
Cr 205.559	1.2
Cs 455.531	34*
Fe 238.204	2.6
La 379.478	9.3
Mn 260.575	1.7
Mo 202.030	2.0
Nd 401.225	9.1
Pr 417.942	26
Ru 240.272	9.9
Sm 356.826	34
Sm 359.262	23
Sr 215.284	3.7
Te 214.281	83
Y 377.433	1.8
Zr 339.198	5.9

*单位为 mg/L

对于大多数的元素，在考虑了统计差异的情况下，多元素校准得到的检出限与使用单元素校准所获得的类似，对锶，必须使用替代谱线，以避免元素的光谱干扰。碲的检出限也不太理想，这是由于背景较高，超过 6 倍。锆的多元素校准检测限较高比较令人费解。对获得的单元素标准和多元素标准谱图进行分析比较，没有发现任何这方面的改善明显原因。

一些元素的谱图见 Fig1.图中分别显示了去离子水基质中标准，2g/L 的 U 基体和 2g/L 的 U 基体加多元素标准的谱图。由图中可以看出有许多的光谱干扰和背景，ULTIMA2 无与伦比的分辨率使之成为这种分析的最合适的工具。

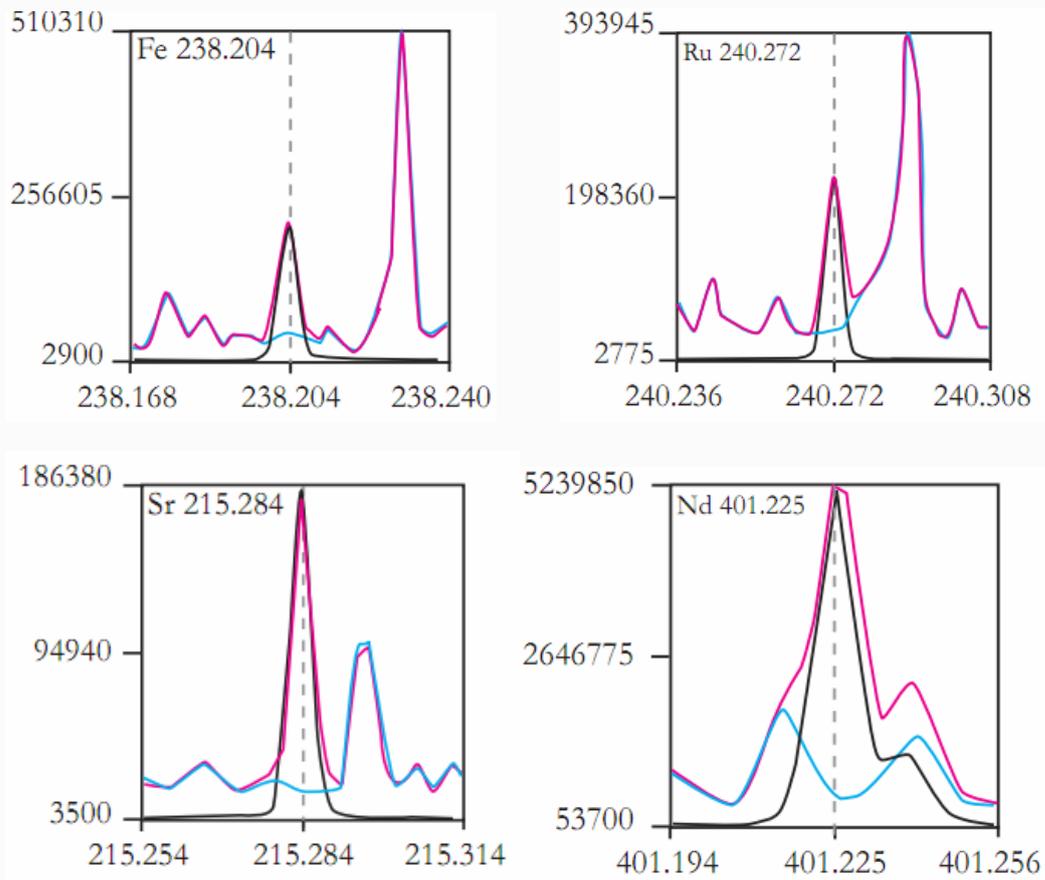


Figure 1: Profiles of Sr 215, Fe 238, Ru 240 and Nd 401 in Uranium 2 g/L (■ Std ■ U 2 g/L ■ Std in U 2 g/L)

5. 结论

ULTIMA 2 无与伦比的分辨率使得谱线的选择更加容易，从而更加简便地开发方法.更重要的是，与替代谱线相比，可以选取灵敏线以保证更低的检出限。

使用单元素和多元素标准，我们得到了高浓度 U 基体中许多元素的检出限，证明了即使在分析具有复杂谱线的基体中，ULTIMA 2 的仍具有较高的灵敏度。