

ICP-AES 中多重谱线拟合(MSF) 扣除光谱干扰法在 Th、U 测定中的应用

罗 艳, 丛海霞, 赵中奇, 胡伟青, 周 伟*, 何淑华

中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800

摘要:多元光谱拟合(MSF)校正法是一种新的校正多种基体干扰的方法。本工作采用 MSF 法,有效地校正了大量 U 基体对微量 Th 的干扰及大量 Th 基体对微量 U 的光谱干扰。对 $\rho(\text{U})/\rho(\text{Th}) = 200 : 0.1 \sim 200 : 1.0$ 和 $\rho(\text{Th})/\rho(\text{U}) = 200 : 0.1 \sim 200 : 1.0$ 的模拟样品进行测定,在 Th 波长 401.913 nm 下,200 mg/L U 中 0.1~1.0 mg/L Th 测定的测量误差为 0.33%~4.13%,在 U 波长 409.014 nm 下,200 mg/L Th 中 0.1~1.0 mg/L U 测定的测量误差为 4%~10%,得到较为满意的测定结果。

关键词:ICP-AES;基体效应;多元光谱拟合;Th;U

中图分类号:O657.4 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)01-0037-04

doi:10.7538/hhx.2015.37.01.0037

ICP-AES With MSF for Determination of Th and U

LUO Yan, CONG Hai-xia, ZHAO Zhong-qi, HU Wei-qing, ZHOU Wei*, HE Shu-hua

Shanghai Institute of Applied Physics of Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: This paper is mainly focused on the determination of trace element Th in U-base and trace element U in Th-base by ICP-AES. The interference elimination study was carried out by the method of MSF technology. At ratios of $\rho(\text{U})/\rho(\text{Th})$ and $\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})$ is in the range of 200 : 0.1 to 200 : 1.0, the relative deviations are 0.33%-4.13%, 4%-10% at 401.913 nm of Th and 409.014 nm of U, respectively. It was concluded that this method is simple and reliable.

Key words: ICP-AES; matrix effect; MSF; Th; U

在钍铀燃料循环的后处理流程的研究中,经常会分析大量 Th 中的 U,以及大量 U 中的 Th, Th 和 U 的谱线都比较复杂,采用原子发射光谱法将产生严重的光谱干扰^[1-3]。因此,必须预先将样品进行分离纯化,消除 Th、U 的干扰。

多元光谱拟合(MSF)校正法是一种用于校

正光谱干扰的有效方法。MSF 校正法是一种多变量方法,在多个波长记录信号响应值,利用多元线性回归和最小二乘法进行数学处理,从而区分出分析信号、干扰信号以及背景值,有效地用于电感耦合等离子体(ICP)的光谱信息校正光谱干扰,改善方法精密度和检出限^[4]。

收稿日期:2014-04-08;**修订日期:**2014-09-22

基金项目:中国科学院先导专项资助项目(钍铀放射化学与工程 XDA02030000)

作者简介:罗 艳(1987—),女,安徽池州人,硕士,助理研究员,环境工程专业

* **通信联系人:**周 伟(1970—),男,上海嘉定人,副研究员,从事放化分析测试平台的建设工作, E-mail: zhouwei@sinap.ac.cn

Ivaldi 等^[5]用 MSF 法测定了钨钼基体中的 In,对 24 个元素的研究表明,MSF 法得到的检出限比峰高法改善了 2~5 倍。陈维青等^[6]用多重谱线拟合(MSF)扣除光谱干扰法测定钢铁中磷,每 1 个钢铁标样溶液重复 10 次,存在严重光谱干扰的 P 213 nm 谱线采用 MSF 校正后测定精密度和检出限最好,比不存在光谱干扰的常用 P 178 nm 谱线精密度高 5 倍,相对标准偏差(s_r)在 2% 以内,检出限也比常用 P 178 nm 谱线的小 10 倍。在研究核燃料后处理 Thorex 工艺流程中经常会分析大量 Th 中的 U,或者大量 U 中的 Th。然而 Th、U 的谱线都非常复杂,Th 的大量存在势必会对微量 U 的测定造成严重的光谱干扰,反之亦然。一般都是通过化学分离的方式将大量元素分离出去再进行电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的分析测定。本工作尝试采用 MSF 光谱校正法,建立合适的校正模型,对一定范围内的 Th、U 比例的样品不经过化学分离直接进行 ICP-AES 分析测定,考察结果的可靠性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

U、Th 标准溶液(1 000 mg/L),优级纯,国药集团化学试剂有限公司; $w=65\%$ 的 HNO_3 ,优级纯,苏州晶瑞有限公司;超纯水,电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,由 Millipore 超纯水处理系统制得。

Optima 8000 型 ICP-AES,美国 PerkinElmer 公司。

1.2 仪器条件的选择

仪器参数列于表 1。

表 1 仪器参数

Table 1 Instrument parameters

参数(Parameters)	数值(Values)
射频发生器(RFG)	40.68 Hz
RF 功率(RF power)	1 300 W
样品冲洗时间(Delay time)	30 s
等离子气体流量(Plasma gas flow rate)	15.0 L/min
辅助气流量(Coolant gas flow rate)	0.2 L/min
雾化气流量(Carrier gas flow rate)	0.55 L/min
样品提升量(Pump rate)	1.5 mL/min
元素及波长(Element and wavelength)	U 409.014 nm Th 401.913 nm

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制 将 1 000 mg/L 的 Th 和 U 标准储备液逐级稀释到 0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L。

1.3.2 模拟样品的配制 分别配制 200 mg/L 的 Th 和 U 的溶液作为干扰物质,样品信息列于表 2。每个样品设置 3 个平行样。

表 2 样品信息表
Table 2 Information of sample

No.	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		$\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})$
	Th	U	
1#	0.1	200	0.1:200
2#	0.2	200	0.2:200
3#	0.5	200	0.5:200
4#	1.0	200	1.0:200
5#	200	0.1	200:0.1
6#	200	0.2	200:0.2
7#	200	0.5	200:0.5
8#	200	1.0	200:1.0

1.3.3 多元光谱拟合(MSF)文件的建立

(1) 收集谱图

分别收集试剂空白溶液和各待测元素及基体干扰元素的纯溶液的谱图^[7]。所用溶液质量浓度为 0.2、100 mg/L 的 U 和 Th,空白溶液采用 HNO_3 。

(2) 建立 MSF 文件

调出 MSF 数据处理程序,打开谱图收集的数据库,在各元素分析线下定义各组分在分析中所起的作用,分析物 a、干扰物 i、空白 b,然后建立一个 MSF 文件。利用所建立的 MSF 模型分析已知样品,如结果不符,可修正模型浓度及定义各组分在分析中所起的作用,直至达到要求。最后可应用此 MSF 模型进行常规分析。

1.3.4 样品测定步骤 依次测定标准系列和配制的模拟样品溶液,测得的数据调用 MSF 模型,比较校正前后结果的变化。

2 结果与讨论

2.1 不同波长下的峰形图

图 1 是 100 mg/L 的 U 在 401.721~402.099 nm 范围的原子发射谱图,Th 的原子发射特征波长为 401.913 nm。图 2 是 100 mg/L 的 Th 在波长 408.818~409.204 nm 范围的原子发射谱图,U 的

原子发射特征波长为 409.014 nm。从图 1 可以看出,100 mg/L 的 U 在 401.913 nm Th 波长下,有明显的吸收峰,造成虚假信号,大量 U 的存在会对 Th 的测定造成严重的光谱干扰;U 在波长 409.014 nm 下,大量 Th 的存在也会造成严重的光谱干扰。大量 Th 中测 U 或者大量 U 中测 Th 均会造成严重的测量误差。

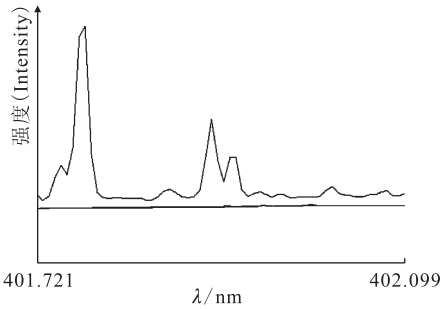


图 1 100 mg/L 的 U 在 401.721~402.099 nm 下的谱图

Fig. 1 Spectra display of 401.721-402.099 nm at U mass concentration of 100 mg/L

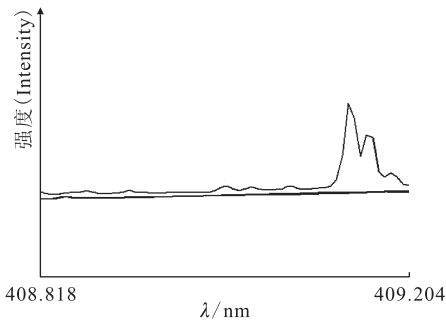


图 2 100 mg/L 的 Th 在 408.818~409.204 nm 下的谱图

Fig. 2 Spectra display of 408.818-409.204 nm at Th mass concentration of 100 mg/L

2.2 调用 MSF 前后峰形图的变化

以 3# 样品($\rho(\text{U})=200\text{ mg/L}$, $\rho(\text{Th})=0.5\text{ mg/L}$)和 7# 样品($\rho(\text{Th})=200\text{ mg/L}$, $\rho(\text{U})=0.5\text{ mg/L}$)为例,比较调用 MSF 模型前后峰形的变化,结果示于图 3。从图 3 可以看出,经过 MSF 模型校正后,可以较好地将对干扰峰分离出去,得到分析物的峰形更加对称完美。

2.3 调用 MSF 模型后结果的变化

表 3 为 401.913 nm Th 波长下大量 U 中 Th 含量的测定结果。从表 3 可以看出,U 质量浓度为 200 mg/L 时,模拟样品中 Th 质量浓度为 0.1~1.0 mg/L,ICP-AES 在 Th 波长为 401.913 nm 时实测得的 Th 质量浓度分别为 4.50~5.53 mg/L,测量误差为 453%~4 400%,严重失真。调用 MSF 模型以后,Th 在 401.913 nm 波长下,测量误差仅为 0.33%~4.13%,精密度为 2.01%~3.19%($n=3$),均在 4% 以内,比较稳定,测定结果明显改善。因此,在铀钍浓度比($\rho(\text{U})/\rho(\text{Th})$)在 200 : 0.1~200 : 1.0 范围内,选择 Th 波长为 401.913 nm,即使不经过预分离,也能够对大量 U 中 Th 进行较为准确地测定。

表 4 为 409.014 nm U 波长时大量 Th 中 U 含量的测定结果。从表 4 可以看出,Th 质量浓度为 200 mg/L 时,模拟样品中 U 质量浓度为 0.1~1.0 mg/L,ICP-AES 在 U 波长为 409.014 nm 时实测得的 U 质量浓度分别为 0.66~1.70 mg/L,测量误差在 70%~560%。调用 MSF 模型后,在 409.014 nm U 波长下,测量误差为 4%~10%,精密度为 0.61%~4.91%($n=3$)。因此,在钍铀浓度比($\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})$)在 200 : 0.1~200 : 1.0 范围内,选择 U 波长为 409.014 nm,如果不经过预分离,选用 MSF 校正法,对大量 Th 中 U 的测定能在一定程度上有所改善。

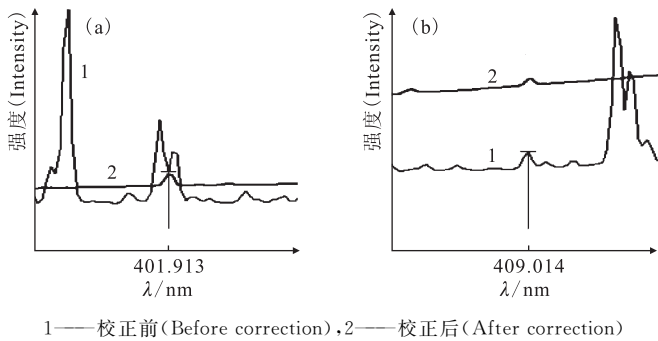


图 3 $\rho(\text{U})/\rho(\text{Th})=200:0.5$ 和 $\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})=200:0.5$ 条件下 Th(a)、U(b) 的谱图
Fig. 3 Spectrum of Th(a) and U(b) at $\rho(\text{U})/\rho(\text{Th})=200:0.5$ and $\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})=200:0.5$

表 3 Th 波长为 401.913 nm 时大量 U 中 Th 含量的测定
Table 3 Determination of trace Th in U-based at Th 401.913 nm

No.	$\rho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			精密度(Precision)/%		测量误差(Error)/%	
	理论值 (Theoretical value)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)
1#	0.1	4.50	0.10	1.97	2.07	4 400	0.33
2#	0.2	4.59	0.20	0.49	3.19	2 195	1.83
3#	0.5	4.98	0.52	0.97	2.01	897	4.13
4#	1.0	5.53	1.03	0.55	2.04	453	3.86

注(Note): $n=3,\rho(\text{U})=200\text{ mg/L}$

表 4 U 波长为 409.014 nm 时大量 Th 中 U 含量的测定
Table 4 Determination of trace U in Th-based at U 409.014 nm

No.	$\rho(\text{U})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			精密度(Precision)/%		测量误差(Error)/%	
	理论值 (Theoretical value)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)	校正前 (Before correction)	校正后 (After correction)
5#	0.1	0.66	0.11	1.21	4.61	560	10
6#	0.2	0.77	0.22	0.28	4.91	285	10
7#	0.5	1.10	0.52	1.08	0.89	120	4
8#	1.0	1.70	1.10	1.72	0.61	70	10

注(Note): $n=3,\rho(\text{Th})=200\text{ mg/L}$

2.4 检出限

在前述仪器条件下,通过标准溶液做工作曲线,运用 MSF 校正测定 200 mg/L Th、U 基体溶液在 U、Th 元素所选波长处的质量浓度值,平行测定 11 次,计算标准偏差,以标准偏差的 3 倍作为方法的检出限。

$$\text{DL}(200\text{ mg/L Th})=s(200\text{ mg/L Th})\times 3=0.022\times 3=0.066\text{ mg/L U}$$

$$\text{DL}(200\text{ mg/L U})=s(200\text{ mg/L U})\times 3=0.007\times 3=0.021\text{ mg/L Th}$$

即 200 mg/L Th、U 基体溶液对 U、Th 元素的检测限分别为 0.066、0.021 mg/L。

3 结 论

(1) 通过建立合适的 MSF 模型,采用 MSF 法测定大量 U 中的 Th 以及大量 Th 中 U,有效地校正光谱干扰和扣除背景值,从而改善了峰形。

(2) 多元光谱拟合(MSF)校正法校正光谱干扰,在 $\rho(\text{Th})/\rho(\text{U})=200:0.1\sim 200:1.0$ 以及 $\rho(\text{U})/\rho(\text{Th})=200:0.1\sim 200:1.0$ 范围内,选择 U 波长 409.014 nm、Th 波长 401.913 nm,测定大量 Th 中的 U 以及大量 U 中的 Th,能够有效地减少测量偏差,运用 MSF 校正测定 200 mg/L Th、U 基体溶液中的 U、Th 检测限分别为 0.066 mg/L 和 0.021 mg/L,对类似样品的分析具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] Gopalkrishnan M, Radhakrishnan K, Dharni P S, et al. Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Talanta, 1997, 44: 169-176.

[2] Alamelu D, Choudhary A K, Aggarwal S K. Determination of impurities in thoria (ThO₂) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry(LA-ICP-MS)[J]. J Nucl Mater, 2010, 406: 356-359.

[3] Fujino O, Umetani S, Ueno E. Determination of uranium and thorium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction separation into diisobutyl ketone[J]. Anal Chim Acta, 2000, 420: 65-71.

[4] 沈兰荪. ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究[M]. 北京:北京工业大学出版社,1997.

[5] Ivaldi J, Tracy D, Hoult R, et al. Method and apparatus for comparing spectra: US, 5308982[P]. 1994.

[6] 陈维青,陈泽明. 多重谱线拟合(MSF)扣除光谱干扰法在电感耦合等离子体发射光谱法测定钢铁中磷的应用研究[J]. 光谱实验室,2000,17(2):185-189.

[7] 丁莉莉,卢汉兵,郝啸. 多元光谱拟合(MSF)等离子体发射光谱法测定猪肝中的痕量元素 Pb 和 Mo[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2007,41(4):557-560.