

# 应用微波消解-ICP-MS 法分析环境水样中的钍

黄 微,高 鹏,甘睿琳

北京市辐射安全技术中心,北京 100089

**摘要:**采用微波消解对环境水样进行前处理、应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)快速测定环境水样中钍含量,对测量条件和微波消解条件进行了优化,并从内标的选择、检出限、精密度、准确度、回收率以及实际样品测量等方面对结果进行分析。结果表明:以 $^{209}\text{Bi}$ 为内标分析水中钍时,测量结果的相对偏差最小,为0.2%~1.3%;该方法检出限为0.003  $\mu\text{g/L}$ ;考察了4个浓度水平下的方法精密度,相对标准偏差( $s_r$ )均小于6.0%( $n=6$ );进行了3个不同浓度水平下的标准物质测量和加标回收率实验,测定值与标准值基本吻合,加标回收率为93.4%~106.2%;对20个实际环境水样中钍质量浓度进行了测量,测定结果在2016年测量值范围之内,验证了该法测量环境水样中钍含量的实用性。

**关键词:**微波消解;电感耦合等离子体质谱法;环境水样;钍

中图分类号:TL751 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2020)03-0174-05

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019087

## Determination of Thorium in Environmental Water by Microwave Digestion-ICP-MS

HUANG Wei, GAO Peng, GAN Rui-lin

Beijing Radiation Safety Technology Center, Beijing 100089, China

**Abstract:** In this article, the microwave digestion method was used to pretreat the environmental water samples, and the inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was used to rapidly determine the thorium content in the environmental water samples. The measurement and microwave digestion conditions were optimized. The results were analyzed in the aspects of selection of internal standard, detection limits, precision, accuracy, recovery, and actual sample measurements. The experimental results show that the relative deviation of measurement when analyzing thorium in water with  $^{209}\text{Bi}$  as the internal standard is the smallest, 0.2%-1.3%; the detection limit of this method is 0.003  $\mu\text{g/L}$ . The precision of the method was investigated. The relative standard deviation( $s_r$ ) of the determination results is less than 6.0%( $n=6$ ). The reference material measurement and spiked recovery experiments were carried out at three different concentration levels. The measured values are basically consistent with the certified values, and the recoveries are 93.4%-106.2%. Twenty actual environmental water samples were measured. The results are within the range of results measured in 2016, which verifies the practicability of this method in measuring

thorium content in environmental water samples.

**Key words:** microwave digestion; ICP-MS; environmental water samples; thorium

钍是一种同时具有高毒性和放射性活性的长寿命元素<sup>[1]</sup>。环境水样中钍的分析是辐射环境质量评价的必测项目,也是保证公众安全应急分析的主要措施之一,因此快速、准确测定水中钍的含量具有重要的现实意义。

水中钍的分析方法有分光光度法、中子活化法、极谱法、荧光光度法、X射线荧光法和 $\alpha$ 、 $\gamma$ 能谱法等<sup>[2]</sup>。中子活化分析法需要强中子源、仪器昂贵,应用不普遍,主要用于土壤样品中钍的分析<sup>[3-4]</sup>。 $\gamma$ 能谱法必须假定钍衰变系列是经过长期平衡的,才能从子体衰变产物的测量中计算出钍同位素的含量,但在绝大多数情况下放射性衰变是不平衡的。X荧光光谱法的准确度也较差<sup>[5]</sup>。分光光度法具有设备简单、成本低的特点,所以国内辐射环境监测部门大多参考《水中钍的分析方法》<sup>[6]</sup>和《食品中放射性物质天然钍和铀的测定》<sup>[7]</sup>分析水中钍,但其前处理步骤多、分析时间长,不适合大批量样品分析,且实验中使用到的N-235和二甲苯等有机试剂,操作不当可能会对实验人员的身体造成伤害<sup>[8]</sup>;而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有的高灵敏度、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>[9]</sup>使其得到越来越广泛的应用。如潘洁等<sup>[8]</sup>用Mg(OH)<sub>2</sub>对水中钍进行浓集、采用ICP-MS对其测量,加标回收率在82.5%~92.2%,平行样的相对标准偏差约为5%( $n=11$ ),方法测定下限为1.2 ng/L;文献<sup>[10]</sup>中也对水中钍的分析流程做了一定的规范,但由于辐射环境监测具备一定特殊性,有必要对其做进一步研究。

此外,常规的前处理方法各有局限性,如湿法消解使用浓硝酸,挥发出来的气体会危害人体健康,温度较高时甚至暴沸;化学前处理法样品体积大,实验过程繁琐,对操作要求较高,时间长。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>[11-12]</sup>。

综上所述,由于环境水样组成复杂,存在显著的基体效应<sup>[13]</sup>,且环境水样中钍的含量通常很低<sup>[14]</sup>,而目前水中钍的分析方法存在流程复杂、分析时间长、不方便操作等问题,难以满足快速、准确测定水中钍含量的要求。因此本工

作拟通过微波消解-ICP-MS法分析环境水样中的钍,为环境水样中钍的分析寻求更快速、简便、准确的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Element II型高分辨电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪,美国赛默飞世尔科技公司;Ultra-WAVE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;万级超净实验室和百级超净实验台,北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

钍标准储备液,钍的质量浓度为1 mg/L,美国Spex公司;质谱调谐液,Li、Y、U、Ti、Co质量浓度均为1  $\mu$ g/L,购于Thermo公司;内标溶液:Bi、Ho、In、Sc混合溶液,质量浓度为10 mg/L,美国Spex公司,使用前用5%(质量分数,下同)硝酸稀释成10  $\mu$ g/L;硝酸,优级纯,北京化学试剂研究所,经90  $^{\circ}$ C重蒸;30%(质量分数,下同)过氧化氢,优级纯,北京化学试剂研究所;实验中使用的水均为自制的超纯水,18.2 M $\Omega$ 。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 ICP-MS工作条件的优化** 用调谐液调试仪器,对矩管位置、电感耦合等离子体参数、质谱仪参数和测量参数进行优化,以使灵敏度和分辨率达到最佳状态,优化后的工作条件如下:等离子气流量为16.05 L/min;辅助气流量为0.80 L/min;载气流量为1.02 L/min;分析模式为定量分析;重复次数为6次;射频功率为1 240 W;总获取时间为60 s;蠕动泵转速0.1 r/s;氧化物比率为2.0%;双电荷比率为2.3%。

**1.2.2 样品的处理** 量取9.0 mL摇匀后的待测样品于消解试管中,加入0.9 mL浓硝酸<sup>[15]</sup>和0.1 mL 30%过氧化氢,微波消解处理,微波消解程序列入表1。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。

**1.2.3 样品的测定** 样品定量分析采用外标法。用5%硝酸将钍标准储备液(1 mg/L)逐级稀释成质量浓度为0、0.5、1、5、8、10  $\mu$ g/L钍标准溶液,测定时采用样品与内标同时进样,绘制标准曲线,测定处理后的样品。

表1 微波消解程序  
Table 1 Procedure of microwave digestion

最大功率/W	输出功率/%	爬坡时间/min	最大压力/Pa	温度/°C	保持时间/min
1 200	100	5	$1.5 \times 10^7$	120	
1 200	100	5	$1.5 \times 10^7$	170	
1 200	100	5	$1.5 \times 10^7$	200	
1 200	100		$1.5 \times 10^7$	200	15

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解条件的选择

以硝酸-过氧化氢为消解体系、加标环境水样为分析样品,对最高消解温度、保持时间进行正交实验,结果列入表2。由表2可知,在160~200 °C内最高消解温度对结果有一定影响,保持时间以15 min为宜。因此,选择最高消解温度200 °C、保持时间15 min作为消解条件。

标核素,在仪器最优条件下对标准值为1、5、10、20、40  $\mu\text{g/L}$ 的钍标准溶液进行测定,测量结果的相对偏差示于图1。从图1可以看出:以 $^{115}\text{In}$ 为内标,测量结果的相对偏差为6.0%~11.0%;以 $^{165}\text{Ho}$ 为内标,测量结果的相对偏差为2.6%~7.8%;以 $^{187}\text{Re}$ 为内标,测量结果的相对偏差为6.0%~23.5%;以 $^{209}\text{Bi}$ 为内标,测量结果的相对偏差最小,为0.2%~1.3%,因此内标核素选用 $^{209}\text{Bi}$ 为宜。

表2 微波消解正交实验

Table 2 Orthogonal test of microwave digestion

实验编号	最高消解温度/°C	保持时间/min	测定结果相对偏差/%
1	160	10	8.13
2	160	15	8.11
3	160	20	26.2
4	170	10	13.1
5	170	15	2.16
6	170	20	13.3
7	180	10	22.0
8	180	15	11.9
9	180	20	29.1
10	190	10	10.2
11	190	15	9.55
12	190	20	28.0
13	200	10	7.16
14	200	15	5.30
15	200	20	8.93

### 2.2 内标的选择

通常选择与待测元素在电离电势及质量数方面相近的元素作为内标。在进样的同时,在线引入内标元素来校正待测溶液与标准溶液基体差异造成的待测元素响应值偏差。HJ 700-2014<sup>[10]</sup>推荐Re作为分析钍的内标。根据目前多数实验室的实际情况,分别以 $^{115}\text{In}$ 、 $^{209}\text{Bi}$ 、 $^{165}\text{Ho}$ 、 $^{187}\text{Re}$ 为内

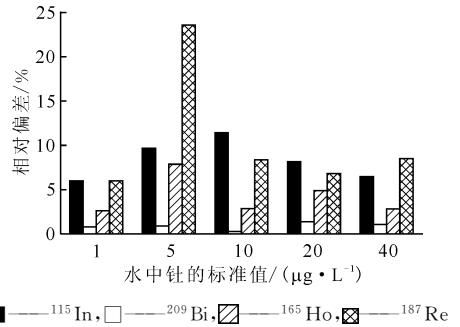


图1 不同内标对测量结果的影响

Fig. 1 Influence of different internal standards on measurement results

### 2.3 标准曲线和检出限

通常环境水样的钍含量很低,因此选择钍质量浓度为0~10  $\mu\text{g/L}$ 的钍标准溶液做标准曲线。用实验室的重蒸酸和超纯水配制空白样品,按照1.2节的方法,微波消解处理后,以 $^{209}\text{Bi}$ 为内标,平行测定10次,计算标准偏差 $\delta$ ,以 $3\delta$ 作为方法检出限。最后得出:标准曲线方程为 $y=1.03020x$ ,相关系数为0.99998,标准偏差 $\delta=0.1\%$ ,检出限为0.003  $\mu\text{g/L}$ ,该曲线线性关系良好。

### 2.4 分析方法的精密度

选择4个钍含量的样品,按照1.2节的方法,微波消解处理后,以 $^{209}\text{Bi}$ 为内标,测定钍的含量,结果列入表3。由表3可知:相对标准偏差( $s_r$ )均小于6.0% ( $n=6$ ),方法的精密度好。

表 3 方法的精密度  
Table 3 Precision of method

编号	$\rho_{\text{det}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$						$\bar{\rho}_{\text{det}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_r/\%$
1	0.93	0.90	0.91	0.95	0.92	1.04	0.94	5.43
2	3.86	3.95	3.89	3.75	3.81	3.79	3.84	1.89
3	9.44	9.35	9.40	9.47	9.50	9.42	9.43	0.56
4	13.0	12.8	13.2	12.8	12.6	11.9	12.7	3.53

### 2.5 分析方法的准确度和回收率

用钍标准储备液逐级稀释,选取 3 个不同浓度的钍标准样品,每个浓度平行制备 3 份,按照 1.2 节的方法,微波消解处理后,以<sup>209</sup>Bi为内标,测定钍的含量。再平行制备 3 份自来水样品,分别加入 0.91、4.55、9.10  $\mu\text{g/L}$  的钍标

准溶液,测定加标回收率,方法的准确度和回收率结果列入表 4。由表 4 可知:钍标准溶液的测定值与标准值基本吻合,测定值与标准值的相对偏差范围为 3.30%~4.61%;加标回收率为 93.4%~106.2%。综上,该法具有良好的准确度和回收率。

表 4 方法的准确度和回收率  
Table 4 Accuracy and recovery of method

$\rho_{\text{stand}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{\rho}_{\text{det}}(\text{Th})^{1)}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差/%	$\rho_{\text{add}}(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho'_{\text{det}}(\text{Th})^{2)}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
0.91	0.94	3.30	0.91	0.85	93.4
4.55	4.34	4.61	4.55	4.75	104.4
9.10	8.70	4.40	9.10	9.67	106.2

注:1)  $n=3$

2) 测定值均为扣除本底后的结果

### 2.6 环境水样中钍的测量结果

根据文献[16],采集 20 个环境水样,来源包括饮用水、地下水、地表水及其它复杂水体,按照 1.2 节的方法,微波消解处理后,以<sup>209</sup>Bi为内标,对水中钍的质量浓度进行测定,结果列入表 5。由表 5 可

知:本次测量钍的质量浓度为 0.13~0.73  $\mu\text{g/L}$ ,所有水样的钍质量浓度均在 2016 年测量值范围之内(0.01~0.78  $\mu\text{g/L}$ [17])。

据调研,国内绝大多数省辐射监测机构分析水中的钍含量均采用 N-235 萃取/分光光度法,该法是将水样共沉淀后再溶解、萃取,然后进行分光光度测量,具有较高的回收率和重现性,但分析步骤繁琐,流程长,一般需要 1~2 天,加标回收率范围约为 91.3%~95.8%[2]。与之相比,本工作采用的微波消解-ICP-MS 法,前处理过程简单易操作,仅 4 h 左右即可获得测定结果,极大缩短了分析时间,且适合大批量样品的测量,同时方法的精密度和准确度更好。

表 5 水中钍含量

Table 5 Thorium content of water in some points of a city

样品编号	$\rho(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	样品编号	$\rho(\text{Th})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
W001	0.22	W011	0.19
W002	0.23	W012	0.17
W003	0.41	W013	0.16
W004	0.13	W014	0.18
W005	0.16	W015	0.20
W006	0.13	W016	0.19
W007	0.28	W017	0.18
W008	0.16	W018	0.28
W009	0.73	W019	0.31
W010	0.16	W020	0.16

### 3 结论

采用微波消解-ICP-MS 法快速分析环境水样中的钍含量,从最高消解温度和时间等方面优化了微波消解的条件,对内标元素进行了选择,最终确定以<sup>209</sup>Bi为内标,并从检出限、精密度、准确度、回收率以及实际样品分析等方面对方法进行了验

证。结果表明:

(1) 该法快速、简便、准确,适合分析大批量环境水样中钍的含量,可为我国辐射环境监测提供方法参考;

(2) 采用微波消解法处理环境水样比传统的前处理方法速度更快、更安全。

#### 参考文献:

- [1] 苏涛,张丽华,钱红娟. 钍中微量钍的分析方法研究[J]. 中国原子能科学研究院年报,2008;259-260.
- [2] 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.
- [3] 朱益平,肖德明. 越南在地球化学研究中用仪器中子活化分析测定铀和钍含量[J]. 国外铀金地质,1995,12(1):92-96.
- [4] 张正为,侯新生. 罗布泊地区环境样品中的放射性检测[J]. 广东微量元素科学,2009,16(7):56-58.
- [5] 张鸿文,甘璇玑,肖德明,等. 低含量铀、钍的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 分析测试通报,1986,5(5):19-23.
- [6] 国家环境保护局. GB 11224-89 水中钍的分析方法[S]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [7] 中华人民共和国卫生和计划生育委员会. GB 14883. 7-2016 食品中放射性物质天然钍和铀的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [8] 潘洁,刘建华,董冲,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水中钍[J]. 辐射防护,2016,36(6):413-416.
- [9] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定:电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [11] 曹璨,王志嘉,吴冬冬,等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定软胶囊中 10 种痕量元素[J]. 质谱学报,2015,36(5):442-447.
- [12] 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.
- [13] 黄达峰,罗修泉,李喜斌,等. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006:154-155.
- [14] 周锦帆. 水中痕量钍分析的进展[J]. 环境科学与技术,1985(2):22-23.
- [15] Jarvis K E. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明,李冰,译. 北京:原子能出版社,1997:140-141.
- [16] 国家环境保护总局. HJ/T 61-2001 辐射环境监测技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社,2001.
- [17] 中华人民共和国环境保护部. 2016 全国辐射环境质量报告[R]. 北京:中华人民共和国环境保护部,2017.