

# 砂岩铀矿地质样品中铀含量仲裁分析方法

## ——同位素稀释电感耦合等离子体质谱法

郭冬发, 武朝晖, 崔建勇, 谭 靖, 张彦辉

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

**摘要:** 本工作研究铀矿地质样品中铀含量仲裁分析方法——同位素稀释电感耦合等离子体质谱法。样品经混酸密闭消解溶矿, 采用浓缩铀为稀释剂, 使用高分辨电感耦合等离子体质谱测定铀同位素比值, 进而计算样品中的铀含量。本方法具有明晰的计量溯源特性, 铀的测量范围为  $1 \sim 10\,000 \mu\text{g/g}$ , 对于铀含量约为  $4 \mu\text{g/g}$  的砂岩样品, 相对扩展不确定度小于  $4.0\%$  (扩展因子  $K=2.57$ ), 可满足砂岩铀矿地质样品中铀含量仲裁分析要求。

**关键词:** 砂岩铀矿地质样品; 铀含量; 同位素稀释电感耦合等离子体质谱

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)03-0277-07

## Arbitral Analysis of Uranium in Sandstone Uranium Geological Samples by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

GUO Dong-fa, WU Zhao-hui, CUI Jian-yong, TAN Jing, ZHANG Yan-hui

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A method for determination of uranium in sandstone uranium geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) was evaluated. Samples were digested and spiked with highly enriched uranium (HEU) in a closed vessel using mixed acids, and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio was measured by high resolution ICP-MS. The method is capable of determining uranium contents of  $1\text{--}10\,000 \mu\text{g/g}$  with relative expanded uncertainty of  $4.0\%$  at uranium contents of  $4 \mu\text{g/g}$ , and is qualified for the arbitral analysis of uranium in sandstone uranium geological samples.

**Key words:** standstone uranium geological samples; uranium content; isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry

世界核电发展对铀的需求和铀供给之间的不平衡导致强劲的天然铀价格持续攀升已成为现实,而这种趋势还远未结束<sup>[1]</sup>。在这种需求

背景下,铀矿地质工作在近年来得到了全面加强,铀分析技术作为铀矿地质勘探技术的重要组成部分之一也不例外。

测定铀的方法<sup>[2]</sup>很多,如钒酸铵电位滴定法、5-Br-PADAP 分光光度法、偶氮胂Ⅲ光度法、示波极谱法。对于含量较高的铀矿石(0.04%~n%),亚铁-钒酸铵电位滴定法<sup>[3]</sup>给出了测定的精密度,即对于铀含量为0.0399%的样品,重复性相对标准差为1.2%;对于铀含量为0.424%的样品,重复性相对标准差为0.57%;对于铀含量在0.04%以下的样品,则未提供相应的数据。

同位素稀释质谱法<sup>[4]</sup>是公认的高精度元素含量分析方法,具有优秀的计量特性。在砂岩铀矿品位标准铀含量0.01%水平附近,传统的滴定法存在灵敏度不够的问题,因而不适宜作为边界品位铀含量的定值和仲裁分析。美国NIST生产的系列标准参考物质(NIST612, NIST613, NIST614等)中铀含量(0.005%~0.05%)定值采用ID-MS法;欧盟标准研究机构对水系沉积物中的铀含量也采用ID-MS方法进行定值。ID-MS<sup>[5]</sup>可以是ID-TIMS,也可以是ID-ICP-MS,两者都能满足分析要求。本工作在原有工作<sup>[5]</sup>基础上,采用ID-TIMS进行稀释剂的标定,用ID-ICP-MS进行样品测量,以实现砂岩铀矿地质样品中铀的仲裁分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器装置与试剂

高分辨电感耦合等离子体质谱仪, Finnigan MAT公司生产, ELEMENT型;高纯水亚沸蒸馏器;专用溶样罐,江苏正红塑料厂生产;微色谱柱装置,自制。

<sup>235</sup>U同位素稀释剂,由<sup>235</sup>U与<sup>238</sup>U原子丰度比为10.12浓缩铀配制;天然铀标准溶液,由八氧化三铀国家一级标准物质(GBW04205)和硝酸溶解配制;高纯硝酸、高纯氢氟酸,均由MOS级亚沸蒸馏纯化得到;优级纯高氯酸;高纯水,将二次去离子水亚沸蒸馏制得;阴离子交换树脂,AG 1×8,200~400目。

### 1.2 铀稀释剂的配制与标定

#### 1) 铀稀释剂的配制

制备铀浓度约为0.10 g/L稀释剂储备液。分取10.00 mL该储备液称重配制成质量分数约为20 μg/g的稀释剂工作溶液,其准确值待标定。

#### 2) 天然八氧化三铀标准溶液的配制

准确称取天然八氧化三铀标准物质(GBW04205)0.1181 g,制备成铀质量分数为1.0 mg/g天然八氧化三铀标准物质储备液。分取5.000 g该储备液,称重配制为铀质量分数为100.0 μg/g、2 mol/L HNO<sub>3</sub>介质的工作溶液。

#### 3) 铀稀释剂的标定

该铀同位素标准物质中<sup>235</sup>U丰度采用TIMS准确测定。用天然八氧化三铀标准溶液( $R_{58SRM}=0.00725$ )对其含量进行反标定,然后根据式(2)计算稀释剂的铀质量分数 $w_S$ (μg/g)。

### 1.3 样品预处理与测定

根据样品中铀的含量范围,按式(4)编制计算程序,计算样品和稀释剂的取样量,原则是使稀释误差倍增因子接近最小。准确称取适量的试样和稀释剂,采用混合酸消解,将消解的样品在微色谱柱上分离纯化铀后,采用空白加入法于优化好工作参数的高分辨等离子体质谱仪上,测定铀同位素比值<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳稀释比计算、稀释剂浓度标定及其不确定度

同位素稀释法的关键技术之一是选用合适的稀释剂,使样品和稀释剂混合后具有最佳稀释比,进而得到最小的稀释误差倍增因子<sup>[4]</sup>。根据文献<sup>[4]</sup>,按式(1)计算混合物最佳稀释比 $R_{58Mopt}$ 。

$$R_{58Mopt} = \sqrt{R_{58S}R_{58SRM}} = \sqrt{10.12 \times 0.00725} = 0.271 \quad (1)$$

式中: $R_{58S}$ 和 $R_{58SRM}$ 分别为稀释剂和天然八氧化三铀标准物质溶液中<sup>235</sup>U和<sup>238</sup>U丰度比值。

以最佳稀释比 $R_{58Mopt}$ 代替式(2)中的 $R_{58M}$ ,可得稀释剂质量分数与标准物质质量分数之间的关系为:

$$w_S = \frac{1 + R_{58S}}{1 + R_{58SRM}} \cdot \frac{R_{58M} - R_{58SRM}}{R_{58S} - R_{58M}} \cdot \frac{235.27}{237.98} \cdot \frac{m_{SRM}}{m_S} w_{SRM} \quad (2)$$

式中: $w_{SRM}$ 、 $w_S$ 分别为天然八氧化三铀标准物质溶液和稀释剂中铀的质量分数(μg/g);

$m_{SRM}$ 、 $m_S$  分别为天然八氧化三铀标准物质溶液、稀释剂的取样量 (g);  $R_{58M}$  为稀释剂和天然八氧化三铀标准物质溶液混合物中  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  原子丰度比。

按照文献[6]中的方法,对式(2)中各分量的不确定度进行合成,得到  $\omega_S$  的合成标准不确定度为:

$$\mu_c(\omega_S) = (\mu^2 R_{58S} c_1^2 + \mu^2 R_{58SRM} c_2^2 + \mu^2 R_{58M} c_3^2 + \mu^2 m_{SRM} c_4^2 + \mu^2 m_S c_5^2 + \mu^2 \omega_{SRM} c_6^2)^{1/2} \quad (3)$$

式中:  $c_1 \sim c_6$  为各分量的灵敏系数,是函数  $\omega_S$  对各分量的偏微分。

本工作采用 TIMS 测定  $R_{58M}$ 。实际标定结果及铀稀释剂标定各环节的不确定度分量贡献列于表 1。

从表 1 可看出,稀释剂铀质量分数的合成标准相对不确定度为 0.28%,主要来自  $R_{58M}$  相对不确定度(0.21%)。因此,采用 TIMS 方法测定  $R_{58M}$ ,对稀释剂标定相当重要。扩展因子  $K$  取为 2,浓稀释剂的标定结果为  $(17.35 \pm 0.10) \mu\text{g/g}$ 。称取  $\omega_{S1} = (17.35 \pm 0.10) \mu\text{g/g}$  的稀释剂  $(1.0000 \pm 0.0001) \text{g}$ ,用 2%  $\text{HNO}_3$

溶液稀释至  $(50.000 \pm 0.001) \text{g}$ ,得到铀质量分数  $\omega_{S2} = 0.347 \pm 0.002$  的稀释剂。

### 2.2 样品含量与稀释剂用量估算

根据式(2)导出样品含量计算公式为:

$$\omega_P = \frac{1 + R_{58P}}{1 + R_{58S}} \cdot \frac{R_{58S} - R_{58M}}{R_{58M} - R_{58P}} \cdot \frac{m_S}{m_P} \cdot \frac{237.98}{235.27} \cdot \omega_S \quad (4)$$

式中:  $m_S$  为稀释剂用量 (g);  $\omega_S$  为稀释剂中铀质量分数 ( $\mu\text{g/g}$ );  $m_P$  为称样量 (g);  $R_{58M}$  为测得混合样品中  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  原子丰度比;  $\omega_P$  为样品中的铀含量 ( $\mu\text{g/g}$ )。

根据文献[4],当  $R_{58M}$  为最佳稀释比时,具有最小的误差倍增因子  $f(R)$ ,  $f(R)$  接近 1。用同位素稀释法进行铀同位素仲裁分析时,应已知样品中的铀含量,然后决定最佳的样品称样量和稀释剂用量。铀矿地质样品中  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  原子丰度比  $R_{58P} = 0.00725$ ,最佳稀释比  $R_{58Mopt} = 0.271$ ,稀释剂中  $R_{58S} = 10.12$ ,将其代入式(4),得到样品含量及其称样量与稀释剂用量之间的关系,部分计算结果列于表 2。

表 1 铀同位素稀释剂的计量特性

Table 1 Metrological specifications of HEU spike

特性参数	平均值	不确定度分量	
		标准不确定度	来源
八氧化三铀基准铀含量质量分数, $\omega_1$ (%)	84.450	0.017	证书
质量分数为 $\omega_1$ 的八氧化三铀基准量, $m_1$ (g)	0.1184	0.0001	天平
定容质量, $m_2$ (g)	100.044	0.002	天平
八氧化三铀基准溶液 U 质量分数, $\omega_2$ (mg/g)	0.9994	0.0009	合成
质量分数为 $\omega_2$ 的八氧化三铀溶液量, $m_3$ (g)	5.036	0.001	天平
定容质量, $m_4$ (g)	50.025	0.002	天平
稀释的八氧化三铀基准溶液 U 质量分数, $\omega_{SRM}$ (mg/g)	0.1006	0.0001	合成
质量分数为 $\omega_{SRM}$ 的八氧化三铀溶液量, $m_{SRM}$ (g)	0.1008	0.0001	天平
浓缩铀稀释剂量, $m_S$ (g)	0.1758	0.0002	天平
八氧化三铀基准 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 原子丰度比, $R_{58SRM}$	0.00725	0.00001	证书
混合物中 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 原子丰度比, $R_{58M}$	0.2785	0.0006	试剂、均化、分离、TIMS 仪器各环节合成
浓缩铀稀释剂中 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 原子丰度比, $R_{58S}$	10.1207	0.0030	TIMS 仪器
浓缩铀稀释剂铀质量分数, $\omega_S$ ( $\mu\text{g/g}$ )	17.35	0.05	由式(3)合成

注:  $\omega_2 = m_1/m_2 \times \omega_1 \times 1000$ ,  $\omega_{SRM} = m_3/m_4 \times \omega_2$ ,  $\omega_S$  由式(2)算得

表2 样品中铀含量与稀释剂用量间的关系

Table 2 Relation between uranium contents in samples and required amount of spike

$w_P/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$m_P/\text{g}$	$w_S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$m_S/\text{g}$	$m_{\text{Sopt}}/\text{g}$	$f(R)$
1.0	0.050 0	0.347	0.050 0	0.042 1	1.06
10	0.050 0	0.347	0.400 0	0.421 0	1.06
50	0.050 0	17.35	0.050 0	0.042 1	1.06
100	0.050 0	17.35	0.100 0	0.084 2	1.06
200	0.050 0	17.35	0.170 0	0.168 4	1.06
500	0.050 0	17.35	0.400 0	0.421 0	1.06
1 000	0.050 0	17.35	0.800 0	0.842 0	1.06
2 000	0.050 0	17.35	1.700 0	1.684 0	1.06
10 000	0.050 0	17.35	8.400 0	8.420 0	1.06

注:  $m_{\text{Sopt}}$  为稀释剂最佳加入量

### 2.3 样品消解、稀释剂均化和基体分离

从表2数据可见,对称样量为0.050 0 g,即铀含量在1%以下的样品,可将稀释剂直接加到固体样品中,然后消解。对于高含量的样品,则需在样品完全消解后,分取样品,使参与混合的样品量符合表2要求,最后加稀释剂。称样量不宜大,否则,样品消解较为困难,基体成分会影响同位素比值测量结果。实验表明,将稀释剂直接加到样品中与样品一起消解,直至样品消解完全,即可达到同位素均化的目的。

测量液中铀的绝对量对保证同位素比值测量相当重要。实验证明,对于低铀含量样品,需采用微柱加压阴离子交换法<sup>[5]</sup>分离纯化,使铀浓度(10~50  $\mu\text{g}/\text{L}$ )满足ICP-MS测量要求;对铀含量较高的样品,若经稀释后测量液中铀浓度能达到10~50  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,基体浓度小于1 mg/g,样品则可不经分离。

### 2.4 仪器工作条件、校正系数及其不确定度

实验优化仪器主要工作条件和参数,采用具有跳峰方式的ICP-MS同位素分析程序测量空白溶液及铀同位素标准物质( $R_{58S}$ 已知)中 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 强度( $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 、 $I_5$ 、 $I_8$ ),得到仪器的校正系数 $\delta_{58}$ :

$$\delta_{58} = \frac{I_5 - I_{50}}{I_8 - I_{80}} \cdot \frac{1}{R_{58S}} \quad (5)$$

$\delta_{58}$ 的不确定度 $\mu(\delta_{58})$ 由 $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 、 $I_5$ 、 $I_8$ 和 $R_{58S}$ 5个变量的不确定度合成得到,即:

$$\mu(\delta_{58}) = \delta_{58} \cdot \left( \frac{\mu^2(I_5) + \mu^2(I_{50})}{(I_5 - I_{50})^2} + \frac{\mu^2(I_8) + \mu^2(I_{80})}{(I_8 - I_{80})^2} + \frac{\mu^2(R_{58S})}{(R_{58S})^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

其中: $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 、 $I_5$ 、 $I_8$ 分别为铀同位素标准溶液和测量空白中 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 的离子流强度( $\text{s}^{-1}$ ); $\mu(i)$ 为变量*i*的不确定度分量。

从式(6)可知,只有当空白溶液中铀的含量与铀同位素标准溶液中铀的含量相比可忽略不计时, $\delta_{58}$ 的不确定度方为最小。

$\delta_{58}$ 及其不确定度 $\mu(\delta_{58})$ 列于表3。

表3 ICP-MS仪器校正系数 $\delta_{58}$ 及其不确定度 $\mu(\delta_{58})$ Table 3 ICP-MS correction factor  $\delta_{58}$  and its uncertainties  $\mu(\delta_{58})$ 

参数	数值
空白中 $^{235}\text{U}$ 计数强度( $I_{50}$ ), $\text{s}^{-1}$	10
$I_{50}$ 的不确定度分量 $\mu(I_{50})$ , $\text{s}^{-1}$	2
铀同位素标准溶液中 $^{235}\text{U}$ 计数强度( $I_5$ ), $\text{s}^{-1}$	120 976
$I_5$ 的不确定度分量 $\mu(I_5)$ , $\text{s}^{-1}$	605
铀同位素标准溶液中 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 的原子丰度比 $R_{58S}$	0.100
$R_{58S}$ 的不确定度 $\mu(R_{58S})$	0.001
空白中 $^{238}\text{U}$ 计数强度( $I_{80}$ ), $\text{s}^{-1}$	497
$I_{80}$ 的不确定度分量 $\mu(I_{80})$ , $\text{s}^{-1}$	45
铀同位素标准溶液中 $^{238}\text{U}$ 计数强度( $I_8$ ), $\text{s}^{-1}$	1 116 540
$I_8$ 的不确定度分量 $\mu(I_8)$ , $\text{s}^{-1}$	5 583
$\delta_{58}$	1.084
$\delta_{58}$ 的合成标准不确定度 $\mu(\delta_{58})$	0.013

2.5 样品中铀同位素比值测量、含量计算及其不确定度

在与校正仪器相同的工作条件下,测量空白和混合试样中<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U强度( $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 、 $I_5$ 、 $I_8$ ),按式(7)计算混合物中测量的 $R_{58M}$ ,其不确定度 $\mu(R_{58M})$ 由 $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 、 $I_5$ 、 $I_8$ 和 $\delta_{58}$ 5个变量的不确定度分量合成得到。再用式(4)计算样品中的铀含量 $w_p$ ,其合成标准不确定度 $\mu(w_p)$ 由式(9)计算得到,结果列于表4。

$$R_{58M} = \frac{I_5 - I_{50}}{I_8 - I_{80}} \cdot \frac{1}{\delta_{58}} \quad (7)$$

$$\mu(R_{58M}) = R_{58M} \left[ \frac{\mu^2(I_5) + \mu^2(I_{50})}{(I_5 - I_{50})^2} + \frac{\mu^2(I_8) + \mu^2(I_{80})}{(I_8 - I_{80})^2} + \frac{\mu^2(\delta_{58})}{(\delta_{58})^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$\mu(w_p) = [\mu^2(R_{58S})c_1^2 + \mu^2(R_{58P})c_2^2 + \mu^2(R_{58M})c_3^2 + \mu^2(m_p)c_4^2 + \mu^2(m_s)c_5^2 + \mu^2(w_s)c_6^2]^{1/2} \quad (9)$$

其中: $I_5$ 、 $I_8$ 、 $I_{50}$ 、 $I_{80}$ 分别为样品和测量空白中<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U的离子流强度( $s^{-1}$ ); $\mu(i)$ 为变量*i*的不确定度分量; $c_1 \sim c_6$ 为各分量的灵敏系数,是函数 $w_p$ 对各分量的偏微分。

从式(9)可知,只有当空白中铀的含量和混合物中铀的含量相比可忽略不计时, $R_{58M}$ 的不确定度方为最小。

2.6 基体及分离对测量结果的影响

选择含量相当、基体不同的样品,不经化学分离,在ICP-MS实验条件下测试。结果表明,不同基体对测量结果影响不同。沉积物(如GBW07310)含有较高的硅酸盐( $SiO_2$ 含量为88.89%),在样品消解时,硅以氟化物形式挥发,实质上降低了基体的总浓度,即使不分离,测量结果仍与标准参考值吻合较好。碳酸岩(GBW07108)含硅( $SiO_2$ 含量为15.60%)较低,钙含量(CaO含量为35.67%)较高,溶液中基体浓度较高。样品不经分离,直接测量消解溶液中铀同位素比值,导致测量结果偏高。

按实验条件对标准物质GBW07310和GBW07108进行化学分离,按与以上相同的方法测量,结果列于表5。为保证分析结果的准确性,对消解后基体成分高的样品,分离是必要的。

表4 砂岩样品中铀含量测定及其不确定度

Table 4 Measurement of uranium and evaluation of uncertainties

参数	数值
空白中 <sup>235</sup> U计数强度 $I_{50}, s^{-1}$	12
$I_{50}$ 的不确定度分量 $\mu(I_{50}), s^{-1}$	2
样品溶液中 <sup>235</sup> U计数强度 $I_5, s^{-1}$	54 345
$I_5$ 的不确定度分量 $\mu(I_5), s^{-1}$	272
$\delta_{58}$	1.084
$\delta_{58}$ 的合成标准不确定度 $\mu(\delta_{58})$	0.013
浓缩铀稀释剂浓度 $w_s, \mu g/g$	0.338 7
$w_s$ 的不确定度 $\mu(w_s), \mu g/g$	0.001
样品称量 $m_p, g$	0.200 1
$m_p$ 的不确定度 $\mu(m_p), g$	0.000 13
样品中铀含量 $w_p, \mu g/g$	3.94
空白中 <sup>238</sup> U计数强度 $I_{80}, s^{-1}$	520
$I_{80}$ 的不确定度分量 $\mu(I_{80}), s^{-1}$	43
样品溶液中 <sup>238</sup> U计数强度 $I_8, s^{-1}$	241 005
$I_8$ 的不确定度分量 $\mu(I_8), s^{-1}$	1 205
浓缩铀稀释剂 <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U比值 $R_{58S}$	10.12
$R_{58S}$ 的不确定度 $\mu(R_{58S})$	0.003
浓缩铀稀释剂称量 $w_s, g$	0.515 9
$w_s$ 的不确定度 $\mu(w_s), g$	0.000 13
样品混合溶液中 <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U比值 $R_{58M}$	0.208 4
$R_{58M}$ 的不确定度 $\mu(R_{58M})$	0.003 0
$w_p$ 的合成标准不确定度 $\mu(w_p), \mu g/g$	0.06

2.7 分析方法性能评价

1) 检测范围

按表2提供的稀释剂浓度和称样量,最佳检测范围为1~10 000  $\mu g/g$ ,此时,具有最小的误差倍增因子,适合仲裁分析。对于非仲裁分析,可采用改变称样量和稀释剂浓度等方法扩展检测范围。对低含量样品,称样量最大可达到1 g,但此时必须分离基体,否则,将影响混合物比值的测量。对于高含量的铀矿物,可采取逐级稀释的方法来减小样品量,扩展检测范围。

2) 扩展不确定度

采取多次独立测量的方法,测量一砂岩铀矿中的铀含量并按式(9)计算其测量不确定度,结果列于表6。表中扩展因子*K*为2.57,其他符号含义同前述。

表5 化学分离后基体对测定结果的影响

Table 5 Effect on results from different matrix with chemical separation

样品		$w_S/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$m_P/\text{g}$	$m_S/\text{g}$	$R_{58M}$	$R_{58P}$	$R_{58S}$	$w_P/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
沉积物 <sup>1)</sup>	GBW07310	0.338 7	0.126 2	0.283 1	0.333 6	0.007 25	10.308 7	2.092
	GBW07310	0.338 7	0.106 2	0.309 5	0.441 7	0.007 25	10.308 7	2.020
	GBW07310	0.338 7	0.111 0	0.251 2	0.332 7	0.007 25	10.308 7	2.117
								(2.08±0.05)
碳酸岩 <sup>2)</sup>	GBW07108	0.338 7	0.103 8	0.227 24	0.355 2	0.007 25	10.308 7	1.911
	GBW07108	0.338 7	0.100 5	0.219 31	0.360 5	0.007 25	10.308 7	1.875
	GBW07108	0.338 7	0.100 4	0.222 56	0.375 2	0.007 25	10.308 7	1.826
								(1.87±0.04)

注:括号内为3个平行样品的 $w_P$ 的平均值±标准偏差

1) GBW07310 证书提供的铀含量参考值为2.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 不确定度为0.3  $\mu\text{g}/\text{g}$

2) GBW07108 证书提供的铀含量参考值为1.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 不确定度为0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$

表6 砂岩铀矿中铀含量6次独立测定结果及其不确定度

Table 6 Individual measurement results of uranium contents and its uncertainties ( $n=6$ )

测量次数	$w_S$ $/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\mu(w_S)/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$m_P/\text{g}$	$\mu(m_P)/\text{g}$	$m_S/\text{g}$	$\mu(m_S)/\text{g}$	$R_{58M}$	$\mu(R_{58M})$
1920_1	17.35	0.05	0.100 4	0.000 1	0.192 1	0.000 2	0.324 0	0.001 6
1920_2	17.35	0.05	0.100 1	0.000 1	0.206 4	0.000 2	0.350 5	0.001 8
1920_3	17.35	0.05	0.100 4	0.000 1	0.193 0	0.000 2	0.324 5	0.001 6
1920_4	17.35	0.05	0.099 8	0.000 1	0.220 4	0.000 2	0.371 6	0.001 9
1920_5	17.35	0.05	0.100 1	0.000 1	0.189 5	0.000 2	0.316 0	0.001 6
1920_6	17.35	0.05	0.099 8	0.000 1	0.206	0.000 2	0.347 2	0.001 7
测量次数	$R_{58P}$	$\mu(R_{58P})$	$R_{58S}$	$\mu(R_{58S})$	$w_P/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\mu(w_P)/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	相对扩展合成不确定度	
1920_1	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	94.06	0.58		
1920_2	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	93.28	0.57		
1920_3	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	94.36	0.58		
1920_4	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	93.92	0.58		
1920_5	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	95.57	0.59		
1920_6	0.007 25	0.000 01	10.120	0.003	94.31	0.58		
					(94.2±0.75)	(0.58)	2.59%	

注:2.59%=2.57/√(0.58/94.25)<sup>2</sup>+(0.75/94.25)<sup>2</sup>;第6列括号内为平均值±标准偏差;第7列括号内为 $\mu(w_P)$ 平均值

评价结果表明:对于铀含量约为94  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的砂岩铀矿,多次独立测量的相对扩展不确定度小于2.6%;对于铀含量约为4  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的砂岩样品(表4),相对扩展不确定度小于4.0%。

## 2.8 仲裁分析应用

应用本方法为某项目进行了铀含量仲裁分析,结果列于表7。表7数据表明,本方法具有较小的测量不确定度,适合砂岩铀矿的仲裁分析。

表7 ID-ICP-MS 仲裁分析应用实例  
Table 7 Examples for actual uranium samples  
by ID-ICP-MS

样品编号	铀含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	ID-ICP-MS	ICP-MS(外标)
样品 1	93.8±2.4	91.0±9.1
样品 2	93.1±2.4	95.0±9.5
样品 3	92.7±2.4	89.0±8.9
样品 4	965±16	903±45
样品 5	958±15	961±48
样品 6	962±16	933±47

注:扩展因子  $K=2.57$

### 3 结语

通过优化测量条件以及不确定度的评价计算所建立的 ID-ICP-MS 测定砂岩铀矿中的铀含量的方法,具有明确的计量特性。不确定度评价表明,混合物比值的测量不确定度分量最大,因此,控制混合物中铀同位素比值及其不确定度大小是本方法的关键。对铀含量为  $94 \mu\text{g/g}$  水平的砂岩铀矿分析表明,其相对扩展不确定度小于  $2.6\%$ ;对于铀含量为  $4 \mu\text{g/g}$

左右的砂岩样品,其相对扩展不确定度小于  $4.0\%$ 。本方法适合用作砂岩铀矿的定值和仲裁分析。

### 参考文献:

- [1] 铀资源、生产与需求:2005 版红皮书[M]. [出版地不详]:经合组织核能机构(OECD/NEA)和国际原子能机构(IAEA)联合出版,2005.
- [2] 宋金如. 铀矿石的化学分析[M]. 北京:原子能出版社,2006.
- [3] 国家技术监督局. GB/T 13070—91 铀矿石中铀的测定:电位滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,1992.
- [4] ADAMS F, GIBBELS R, Van GRIEKEN R. 无机质谱法[M]. 祝大昌,译. 上海:复旦大学出版社,1993:301-361.
- [5] 郭冬发,武朝晖,崔建勇,等. 同位素稀释高分辨等离子体质谱技术测定痕量锂硼铀铅等元素提高测量准确度的方法研究[M]. 北京:核工业北京地质研究院年报,2004.
- [6] 魏昊,乔东,江丽媛,等. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002:27-28.