ICP-OES法测定八氧化三铀中多种杂质元素的方法验证与不确定度分析

邓海平 王大波 佘桂锋 方可睿
中广核铀业发展有限公司，中国·广东 阳江 529500

摘要：针对八氧化三铀（U_3O_8）中高浓度铀基体对痕量杂质测定的干扰，本文建立了基于 CL-TBP 萃淋树脂分离结合电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）同时测定铁、钙、镁、钼、钛、钒、锆七种元素的分析方法。通过优化分离条件及修正钒元素测定谱线，有效消除了基体效应与光谱干扰。该方法在灵敏度、准确度和精密度方面均表现优异，各元素检出限远低于国家标准规定，标准物质验证结果准确可靠，且在不同加标水平下具有良好的重复性。同时，通过对钙元素测量不确定度的系统评定，明确了各误差来源及其贡献，证实了该方法的可靠性与数据质量。该方法灵敏度高、抗干扰能力强，适用于核燃料循环中 U_3O_8 产品质量控制。

关键词：U_3O_8；ICP-OES；方法验证；不确定度

Method Validation and Uncertainty Analysis for the Determination of Multiple Impurity Elements in Triuranium Octoxide by ICP-OES

Deng Haiping, Wang Dabo, She Guifeng, Fang Kerui
CGNPC Uranium Resources Co., Ltd., China Guangdong Yangjiang 529500

Abstract: To address the interference of high-concentration uranium matrix on the determination of trace impurities in triuranium octoxide (U_3O_8), an analytical method was established based on CL-TBP extraction chromatography resin separation combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the simultaneous determination of seven elements: iron, calcium, magnesium, molybdenum, titanium, vanadium, and zirconium. By optimizing the separation conditions and correcting the analytical spectral line for vanadium, matrix effects and spectral interferences were effectively eliminated. The method exhibited excellent performance in terms of sensitivity, accuracy, and precision. The detection limits of all elements were far below the requirements of national standards, the verification results using certified reference materials were accurate and reliable, and good repeatability was achieved at different spiking levels. Furthermore, through a systematic evaluation of the measurement uncertainty for calcium, the sources and contributions of various errors were identified, confirming the reliability and data quality of the method. With high sensitivity and strong anti-interference capability, this method is suitable for quality control of U_3O_8 products in the nuclear fuel cycle.

Keywords: U3O8; ICP-OES; Method validation; Uncertainty

0 引言

铀氧化物是核燃料循环中的重要中间产品，其纯度直接影响后续核燃料的加工质量。U_3O_8 作为主要的铀化合物形式，其中含有的铁、钙、镁、钼、钛、钒、锆等杂质元素可能影响铀的化学性质，对核反应堆的安全运行产生潜在影响。因此，建立一种准确、灵敏、稳定的杂质元素检测方法至关重要。

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）具有多元素同时测定、线性范围宽、灵敏度高等优点，广泛应用于微量杂质分析。然而，铀基体的高浓度会对杂质元素的测定产生严重的基体效应和光谱干扰，直接测定困难，需采用化学分离手段去除基体。杜等人[1] 利用 CL-TBP 萃淋树脂将铀基体分离，以 ICP-OES 法准确测定了八氧化三铀中杂质元素钨；鄢等人[2] 采用 TBP 萃淋树脂萃取色层分离，ICP - MS 法测定 U_3O_8 中痕量杂质元素 Th 和 Zr，验证了该技术路线在实际样品分析中的可行性。此外，测量结果的可靠性不仅取决于方法的准确度和精密度，还需要通过不确定度评定来全面评估测量质量[3]。

本文旨在验证 ICP-OES 法测定 U_3O_8 中七种杂质元素的方法性能，并对钙含量的测量不确定度进行系统评定，

为实验室检测能力的建立提供数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪：型号：Avio 550，波长范围 167 nm~785 nm；

电子天平：分度值 0.1 mg

试剂：硝酸（优级纯）、氢氟酸（优级纯）、纯化硝酸、氩气（纯度≥ 99.99%）、CL-TBP 萃淋树脂（粒径 180~250 μm）、单元素或多元素标准储备液（浓度 100~1000 μg/mL）。

1.2 实验方法

用标准贮备溶液配置特定浓度的样品，使样品溶于硝酸后，在 C（HNO_3）=3 mol/L 硝酸介质中，使待测杂质元素与铀基体分离，收集杂质淋洗液，用电感耦合等离子体发射光谱仪测量杂质元素的特征谱线强度，通过浓度 - 谱线信号强度标准曲线，计算得到样品中的杂质元素含量。

2 结果与讨论

2.1 测定谱线选择

参考标准 GB/T 11848.15-2025《铀矿石浓缩物分析方法第 15 部分：铁、钙、镁、钼、钛、钒、锆的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》[4] 中给出的谱线，对八氧化三铀溶液各元素进行测试，结果如表 1 所示。

从表 1 中可以发现，V 的谱线为 310.23 时，测得的强度平均值为 -1370，明显异常。当改变谱线为 290.88 时，异常消失。这可能是因为 310.23 nm 谱线受到基体元素（如铀）或其他共存元素的强光谱干扰，导致 V 的净信号被严重抑制甚至出现负值，而 290.88 nm 谱线受干扰较小，因此选择使用 290.88 nm 谱线测定 V，其他元素使用国标中的推荐谱线测定。

2.2 方法验证结果

2.2.1 检出限

进行不少于 7 次全流程空白试验，通过 3 倍的标准偏差（式 (1)）得到各元素的测定下限，各元素的测定下限不高于国标要求值，则表明试验能达到检出限要求，结果见表 2。

$$LOD = \frac{SD * V}{m} * 3 \quad (1)$$

由表 2 可知，七种元素的检出限均远低于国家标准规定的测定下限，表明该方法具有足够灵敏度，能够满足痕量杂质元素的检测需求。

2.2.2 准确度试验

取八氧化三铀标准物质 GBW04205 对 Ca、Ti、Mo、Fe、V 等元素含量进行测量，以验证测量结果的准确性，所得结果列于表 3。

由表 3 可知，标准物质中各杂质元素的含量均在标准值的不确定度范内，证明了测量结果的准确性。

2.2.3 精密度试验

取八氧化三铀样品，用标准贮备溶液与实际样品配制 2 个梯度（5 μg、45 μg）的加标样品，对同一个样品进行不少于 6 次重复性测定，计算各元素的标准偏差，测定结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出：铁、钙、镁、钼、钛、锆六种元素在两个加标水平下均表现出良好的精密度，当加标量为 5 μg 时，RSD 均小于 6.5%，当加标量提高至约 45 μg 时，RSD 降至 2.1% 以下，方法稳定性显著改善。随加标浓度增加，RSD 呈下降趋势，符合分析化学的一般规律。

表1 各元素谱线波长及测量结果

	Fe	Ca	Mg	Mo	Ti	V	Zr	V
波长/nm	259.94	422.673	280.27	202.03	334.941	310.23	343.823	290.88
平均强度	4695.5	113753	22342	42	436	-1370	185	857
浓度/mg·L^{-1}	0.235	0.282	0.174	/	/	-0.036	/	0.090

表2 各元素检出限验证结果

元素	检测浓度（mg/L）							检出限（μg/g）		
	样品编号									
	1	2	3	4	5	6	7	方法测定下限	国标测定下限	是否合格
Ca	0.327	0.023	0.029	0.023	0.023	0.026	0.028	0.164	1	合格
Fe	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.010	0.220	2	
Mg	0.023	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.031	1	
V	-0.223	-0.096	-0.097	-0.100	-0.105	-0.114	-0.110	0.437	1	
Mo	0.009	0.005	0.004	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.146	2	
Ti	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.024	2	
Zr	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	0.096	1	

表3 八氧化三铀标准物质杂质元素测量结果

元素	Ca	Ti	Mo	Fe	V
测量值（μg/g）	96.48	7.38	30.8	72.74	1.36
标准值（μg/g）	97.6±10.1	8.05±1.75	28.2±2.8	77.6±7.6	1.55±0.45

表4 加标重复性测定结果

加标5μg的含量（μg）									
元素	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	实测平均含量	理论含量	相对标准偏差
Ca	5.900	5.600	5.775	5.500	5.725	5.625	5.688	5.5	2.5 %
Fe	7.738	7.563	7.938	7.538	7.313	6.763	7.475	7.0	5.4 %
Mg	2.675	2.325	2.625	2.650	2.700	2.850	2.638	2.5	6.5 %
V	2.325	2.250	2.125	2.025	2.0250	2.1500	2.150	2.0	5.6 %
Mo	2.425	2.375	2.400	2.450	2.400	2.400	2.408	2.5	1.1 %
Ti	2.775	2.800	2.775	2.800	2.725	2.700	2.763	2.5	1.5 %
Zr	2.625	2.700	2.600	2.600	2.575	2.575	2.613	2.5	1.8 %
加标45μg的含量（μg）									
元素	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	实测平均含量	理论含量	相对标准偏差
Ca	46.692	46.967	46.417	46.367	46.717	47.367	46.754	45	0.8 %
Fe	41.738	42.063	42.088	41.988	41.563	42.763	42.033	45	1.0 %
Mg	43.817	44.192	44.092	43.992	43.292	44.917	44.050	45	1.2 %
V	41.725	41.425	40.975	40.400	41.400	41.650	41.263	45	1.2 %
Mo	49.313	49.988	50.013	49.963	47.663	48.213	49.192	45	2.1 %
Ti	42.779	43.329	43.304	43.254	44.129	44.079	43.479	45	1.2 %
Zr	47.904	47.629	47.229	47.229	46.579	47.629	47.367	45	1.0 %

表5 工作曲线的强度值和样品测量结果

序号	工作曲线浓度 c_i（μg/ml）	工作曲线强度值I_i			样品测量值（ug/g）	样品溶液浓度（mg/L）
		I_1	I_2	I_3		
1	0	1959.10	1921.7	1850.3	29.81	0.3950
2	0.1	45246.4	44833.4	44776.0	30.40	0.4020
3	0.2	70098.4	69833.7	68750.1	29.81	0.3870
4	0.5	177459.2	178838.8	178637.3	31.69	0.4050
5	1.0	383281.5	383239.8	387033.9	28.84	0.3760
6	2.0	813428.8	826177.2	821560.8	30.43	0.3830

2.3 不确定度评定

2.3.1 不确定度评定模型

以钙元素为例，对各杂质元素含量的测量不确定度进行评定，不确定度评定模型见式 2。

$$\omega_{Ca=}\frac{(c-c_0)\times v}{m\times\overline{Rec}} \quad (2)$$

其中 w_{Ca}—样品中钙的含量，μg/g；

c—样品溶液的测量溶度，μg/mL；

c_0—空白溶液的测量溶度，μg/mL；

v—样品定容体积，mL；

m—样品质量，g；

$\overline{Rec}$ 是前处理平均回收率。

2.3.2 测量重复性的不确定度分量

取 6 个平行样品进行测量，所得结果列于表 5。根据表 5 的测量结果，可计算得钙含量的平均值和数据列的标准差 s。平均值 $\bar{x}$=30.16 μg/g，标准差 s=0.9454 μg/g。其标准不确定度和相对标准不确定度分别为：

$$u(s_c)=\frac{s}{\sqrt{n}}=0.386\mu g/g \qquad u_{rel}(s_c)=\frac{u(s_c)}{x}=0.0128$$

2.3.3 测量溶液浓度的标准不确定度

测量溶液浓度的标准不确定度由工作曲线变动性的不确定度分量和标准溶液的不确定度分量合成。

（1）工作曲线变动性的不确定度分量计算

配置工作曲线获得工作曲线的信号强度，利用线性回归分析进行计算。测量结果见表 5。

对工作曲线测量结果进行线性回归分析，可将强度和工作曲线浓度的关系写成一元线性回归方程 I=bc+a，利用最小二乘法计算斜率和截距：

$$\text{斜率 } b=\frac{\sum c_iI_i-\frac{\sum c_i I_i}{n}}{\sum c_i^2-\frac{(\sum c_i)^2}{n}}=408900.74;$$

$$\text{截距 } a=\frac{\sum I_i-b\sum c_i}{n}=-9030.11$$

工作曲线变动性的标准差 s_R 为：

$$s_R=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}[I_i-(a+bc_i)]^2}{n-2}}=15529.20$$

由工作曲线变动性引起浓度 c 的标准不确定度分量：

$$u(c)_1=\frac{s_R}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(c-\bar{c})^2}{\sum_{i=1}^{n}(c_i-\bar{c})^2}}=0.023$$

其中 $\bar{c}$ 为工作曲线的平均浓度。

因此，工作曲线变动性的相对标准不确定度分量

$$u_{rel}(c)_1=\frac{u(c)_1}{c}=0.0557$$

（2）标准溶液的不确定度分量

钙标准溶液浓度为 1000 μg/mL（k=2），稀释 100 倍，其本身的不确定度为：0.7%。标液稀释的不确定度为：

$$u(c_B)_1=1000*0.7\%/2/100=0.0350\ \mu g/mL$$

$$u_{rel}(c_B)_1 = \frac{u(c_B)_1}{c} = 0.0035$$

根据上述分量，计算测量溶液浓度的相对标准不确定度分量为：

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}^2(c)_1 + u_{rel}^2(c_B)} = 0.0578$$

2.3.4 试样定容体积的不确定度分量

定容体积的不确定度通常由容量瓶允差、温度和定容重复性引起，需分别评定各项分量，以计算试样定容体积的不确定度。

试验所用的 6ml A 级容量瓶允差为 ±0.02 mL，按矩形分布，其不确定度为：

$$u_{cal} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.01155\text{ml}$$

另外，温度偏离校准温度（通常 20℃）会引起体积变化，实验室温度与校准温度（20℃）每偏差 1℃，水的体积变化约 0.02%，按矩形分布计算温度分量。实验室温度变化 22 ± 1.5℃。其不确定度为：

$$u_{temp} = \frac{V \cdot \alpha \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{6 \times 0.0002 \times 1.5}{\sqrt{3}} = 0.00104\text{ml}$$

对于定容重复性，由于平行测定已经包含了定容的随机误差，不再重复计入。

合成定容体积的标准不确定度和相对标准不确定度分量为：

$$u(V) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{temp}^2} = 0.0116\text{ml} \quad u_{rel}(V) = 0.0116/6 = 0.00193$$

2.3.5 称样质量的不确定度分量

天平称量样品质量的不确定度 U_{rel}（m）有 2 个分量：称量误差、重复性。由于对样品进了多次重复测量，读数重复性已随机化，称量的重复性不确定度分量可在总的测量重复性不确定度中考虑。

对于称量误差标准不确定度，称量使用的天平为万分之一天平，即可精确到 0.1 mg。按均匀分布计算：

1 次称量的称量误差标准不确定度为 $\frac{0.1mg}{\sqrt{3}} = 0.058$ mg，称量 2 次，故称量误差标准不确定度

$$u(m) = \sqrt{0.058^2 + 0.058^2} = 0.082\text{ mg}$$

称量的质量为 200 mg，所以称量误差相对标准不确定度为：u_{rel}（m）=0.082/200=0.0004

2.3.6 样品前处理回收率

样品前处理不确定来源于树脂分离过程元素吸附、淋洗不完全、样品消解不完全带来系统偏差，采用加标回收试验 A 类评定。

实验室开展 6 次前处理加标回收试验，使用平均回收率 $\overline{Rec}$=0.915；回收率实验标准差 S（$\overline{Rec}$）=0.0282。

回收率平均值标准不确定度：$u(\overline{Rec}) = \frac{S(\overline{Rec})}{\sqrt{n}} = 0.0115$

回收率相对不确定度：$u_{rel}(\overline{Rec}) = \frac{u(\overline{Rec})}{\overline{Rec}} = 0.01285$

2.3.7 合成标准不确定度评定

对上述各项不确定度分量进行合成，所得相对合成标准不确定度为：

$$u_{crel}(w_{Ca}) = \sqrt{u^2{}_{rel}(s_c) + u^2{}_{rel}(c) + u^2{}_{rel}(m)} = 0.059$$

合成标准不确定度为：

$$u_c(w_{Ca}) = w_{Ca} \times u_{crel}(w_{Ca}) = 1.7808$$

95% 置信水平下，包含因子 $k = 2$，扩展不确定度为：

$$U = u_c(w_{Ca}) \times 2 = 3.5616$$

因此，测量所得钙元素的含量为：

w_{Ca}=（30.16±3.56）μg/g　　$k = 2$

3 结语

本研究成功建立了一种利用 CL-TBP 萃淋树脂分离结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定八氧化三铀中铁、钙、镁、钼、钛、钒、锆七种杂质元素的分析方法，通过优化实验条件，修正了钒元素的测定谱线以消除铀的强干扰。方法验证结果显示，七种元素的测定下限均远低于国家标准要求，灵敏度满足分析需求，标准物质的测定结果均在标准值不确定度范围内，准确度良好；加标回收实验表明，各元素相对标准偏差（RSD）均小于 2.1%。同时，以钙元素为例系统评定了测量不确定度，考虑了重复性、工作曲线、标准溶液、定容体积、称样质量及前处理回收率等分量，最终得出钙含量的扩展不确定度（k=2）为 3.56 μg/g。综上所述，该方法操作稳定、结果准确，完全满足核燃料循环中对八氧化三铀产品杂质控制的严格要求，可为实验室检测能力的建立及核材料质量控制提供有力的技术支撑和数据依据。

参考文献：

[1] 杜桂荣，牛洁，刘扬等. ICP-OES 法测定八氧化三铀中杂质元素钨[J]. 化学分析计量，2014, 000(001):42-44.

[2] 鄢飞燕，刘朝，张鑫等. TBP 萃淋树脂分离 ICP - MS 测定八氧化三铀中的钍和锆[J]. 化学分析计量，2016, 25(3):4.

[3] 魏运芳，曹满，聂佳仪. 不确定度评定中 A 类评定与 B 类评定的探讨[J]. 计量技术，2011(2):3.

[4] GB/T 11848.15-2025，铀矿石浓缩物分析方法 第 15 部分：铁，钙，镁，钼，钛，钒，锆的测定 电感耦合等离子体发射光谱法[S].

作者简介：邓海平（1997.08-），男，汉族，重庆奉节人，硕士，助理工程师，研究方向：从事核燃料理化检测研究。