

团 体 标 准

T/QGCML 4997—2025

提锆尾渣中铀含量的电感耦合等离子体质谱法测定

Determination of Uranium Content in Zirconium Tailings by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

2025 - 07 - 22 发布

2025 - 08 - 06 实施

全国城市工业品贸易中心联合会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂与材料 1

6 仪器与设备 2

7 样品制备 2

8 结果计算 4

9 方法性能 4

10 质量保证 4

11 注意事项 4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由南昌航空大学提出。

本文件由全国城市工业品贸易中心联合会归口。

本文件起草单位：南昌航空大学、浙江省疾病预防控制中心、东华理工大学、湖州学院、江西理工大学、江西省生态环境监测中心、豫章师范学院、赣州市赣县区城市建设投资集团有限公司、江西水利电力大学、北京碧水源科技股份有限公司、江西师范大学。

本文件主要起草人：谢宇、曹艺耀、戴莹、罗永平、李金辉、姜凌霄、任鸿、王鹏、王玉秀、罗林、王振希、王锐、张小亮、邱灵佳、凌云。

本文件为首次发布。

提锆尾渣中铀含量的电感耦合等离子体质谱法测定

1 范围

本文件规定了锆尾渣中铀含量的电感耦合等离子体质谱法测定的术语定义、方法原理、试剂与材料、仪器与设备、样品制备、结果计算、方法性能、质量保证、注意事项。

本文件适用于锆尾渣废弃物中铀的测定，若通过验证，本文件也可适用于其他金属矿尾渣中铀元素的测定。

注：固体废物样品量为0.1 g，消解后定容体积为50.0 ml时，测定范围为 0.1 mg/kg~4000 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锆尾渣 zirconium tailings

锆英石精矿经碱熔、酸浸等工艺提取锆后的固体残留物，主要含硅、铝、铁、镁、钙、钛、锌、钇、锆、钡、镧、铈、钕等氧化物及微量铀、钍等放射性元素。

3.2

基体分离 matrix separation

通过 CL-TBP 萃淋树脂 选择性吸附铀，以 3 mol/L 硝酸溶液 淋洗去除铝、钙等 19 种杂质元素，再以 4 mol/L 盐酸溶液分离钍元素的步骤。

3.3

内标法 internal standard method

向试样与标准溶液中加入恒定量的 铑 (Rh) 内标溶液 (*m/z 103*)，通过监测内标信号强度变化校正仪器漂移及基体效应的定量方法。

4 方法原理

锆尾渣样品经酸混合液高压密闭消解后，消解液进入电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 的雾化器中被雾化，由氩载气带入等离子体火炬中。目标元素 (铀) 在高温等离子体中被气化、电离形成离子。离子经离子透镜系统聚焦后进入质量分析器，根据离子的质荷比 (m/z) 进行分离。待测铀离子 (如²³⁸U⁺) 由检测器检测，产生的信号强度与试样溶液中铀的浓度在一定范围内成正比。

5 试剂与材料

5.1 一般规定

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子。

5.2 水

应符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.3 酸类

5.3.1 浓硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3.2 浓硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3.3 浓盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3.4 氢氟酸: $\rho(\text{HF})=1.49\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3.5 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.76\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3.6 过氧化氢: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$, 优级纯。

5.4 八氧化三铀 (U_3O_8)

基准或光谱纯, U_3O_8 含量大于99.97%。

5.5 铀标准储备溶液制备

将八氧化三铀放至马福炉中850℃灼烧0.5 h, 取出置于干燥器中冷却至室温。称取0.1179 g于50 mL烧杯内, 用2~3滴水润湿后加入5 mL 硝酸溶液, 于电热板上加热溶解并蒸发至近干, 注意控制温度防止溅出, 然后用硝酸酸化水(1+99, V/V)溶解, 定量转入100 mL 容量瓶内, 用硝酸酸化水(1+99, V/V)稀释至标线。

5.6 氙气

纯度不低于 99.99%。

5.7 内标

铋 (Bi) 元素标准溶液, 推荐使用 ^{209}Bi , 质量浓度约为20 $\mu\text{g/L}$ 。

6 仪器与设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)

配备雾化器 (如同心雾化器)、雾化室 (如旋流雾化室或恒温雾化室)、石英炬管、离子透镜系统、四极杆质量分析器、检测器 (如电子倍增器) 及耐酸进样系统 (如全惰性材料管路)。

6.2 消解设备

6.2.1 微波消解仪。

6.2.2 聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚四氟乙烯内衬消解罐, 耐压 $\geq 10\text{ MPa}$ (约 100 bar)。

6.3 分析天平

感量0.0001 g。

6.4 电热板

控温精度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, 温度范围室温~250 $^\circ\text{C}$ 。

6.5 实验室常用器皿

聚四氟乙烯 (PTFE) 烧杯、容量瓶 (50 mL)、移液管等。

6.6 筛网

孔径150 μm (100目)。

7 样品制备

7.1 采样与保存

应按照HJ/T 20的规定执行。样品应置于密闭容器中，密封避光保存，避免污染。

7.2 试样制备

7.2.1 试样前处理

将采集的铅尾渣样品充分混匀，过150 μm（100目）筛。取筛下物作为分析试样。

7.2.2 微波消解法

7.2.2.1 准确称取过筛后试样，应精确至 0.0001 g，置于洁净干燥的微波消解罐中。依次加入：

- a) 6 mL HNO₃;
- b) 2 mL HCl;
- c) 0.5 mL HF;
- d) 1 mL H₂O₂。

7.2.2.2 按表 1 程序消解。冷却后转移至 50 mL PTFE 坩埚，于电热板（180℃）赶酸至近干。加 2 mL 5% HNO₃ 溶解残渣，定容至 50 mL，待测。

表 1 微波消解程序

步骤	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	5	150	3
2	3	175	5

7.3 ICP-MS 参数设定

仪器条件应符合下列各项：

- a) 射频功率：1 600 W;
- b) 等离子气流速：18 L/min;
- c) 雾化气流速：0.8 L/min;
- d) 检测质量数：m/z 238 (U) ；
- e) 扫描模式：跳峰 (Dwell time: 50 ms) 。

7.4 校准曲线

7.4.1 用硝酸溶液（5+95，V/V）逐级稀释铀标准贮备溶液，配制铀标准工作溶液系列，浓度点建议包括：0 μg/L, 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 50.0 μg/L, 100.0 μg/L。

7.4.2 向各浓度点标准溶液中加入内标溶液（5.6），使其最终浓度与试样溶液中的内标浓度一致（如 10 μg/L Bi）。

7.4.3 按照设定的仪器条件，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，记录 238U 和 209Bi 的信号强度（或计数）。

7.4.4 以铀标准溶液浓度为横坐标（X），待测铀同位素信号强度（或信号强度/内标信号强度比）为纵坐标（Y），绘制校准曲线。

7.4.5 校准曲线的相关系数应≥0.999。

7.5 测定

7.5.1 将待测试样溶液和空白溶液分别加入内标溶液，使其最终浓度与标准系列中的内标浓度一致。

7.5.2 在与绘制校准曲线完全相同的仪器条件下，依次测定空白溶液和试样溶液，记录 238U 和 209Bi 的信号强度（或计数）。

7.5.3 每个试样溶液平行测定 3 次。

8 结果计算

8.1 计算方法

铈含量 (ω , $\mu\text{g/kg}$) 按以下公式1计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:

C —试样溶液铈浓度 ($\mu\text{g/L}$);

C_0 —空白溶液铈浓度 ($\mu\text{g/L}$);

V —试样定容体积 (mL);

m —试样质量 (g)。

8.2 结果表示

8.2.1 计算结果保留三位有效数字。

8.2.2 当测定结果小于 1 mg/kg 时, 保留至小数点后两位; 当测定结果大于等于 1 mg/kg 时, 保留至小数点后一位。

9 方法性能

9.1 检出限

按空白溶液连续测定 11 次标准偏差的 3 倍计算, 方法检出限为 $0.1\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

9.2 精密度

对同一铅尾渣试样 (铈含量在测定范围内) 进行6次独立平行测定, 计算测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 $2.5\% \sim 5.8\%$ 。

9.3 准确度

采用加标回收率试验评价准确度。在试样消解前加入已知量的铈标准溶液, 按照7.2.2和7.5进行分析, 计算加标回收率。本方法加标回收率范围为 $92\% \sim 108\%$ 。

10 质量保证

10.1 每批样品 (≤ 20 个) 应至少做两个全程空白试验。

10.2 每批样品应至少做 10% 的平行样测定 (至少 1 个)。当样品量少于 10 个时, 应至少做 1 个平行样。

10.3 每批样品应至少做 1 个基体加标回收试验, 加标量应接近待测物浓度或在校准曲线中间浓度点附近。

10.4 校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。

10.5 每批样品分析时, 应测定校准曲线中间浓度点 (如 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$) 作为质控样, 其测定结果应在标示值的 $\pm 10\%$ 范围内。

10.6 内标回收率 (即试样或标准溶液中实际测得的内标信号强度与初始设定的预期信号强度之比) 应控制在 $85\% \sim 115\%$ 范围内。若超出范围, 应检查进样系统、雾化效率或仪器稳定性, 必要时重新测定。

11 注意事项

11.1 实验中使用的高氯酸、硝酸、过氧化氢具有强氧化性和腐蚀性; 盐酸、氢氟酸具有强挥发性和腐蚀性。操作人员必须佩戴防护眼镜、防腐蚀手套、实验服等个人防护用品, 并在通风橱内进行操作。

注：实验中使用的高氯酸、硝酸、过氧化氢具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

11.2 氢氟酸腐蚀性强，接触皮肤会造成严重灼伤。使用氢氟酸时应格外小心，并配备 5% 的葡萄糖酸钙凝胶作为应急解毒剂。

11.3 微波消解操作必须严格遵守设备操作规程，禁止超压、超温运行。消解罐组装需对称、平衡，拧紧力矩需均匀。消解完成后，必须充分冷却至室温才能打开消解罐。

11.4 赶氢氟酸过程必须在聚四氟乙烯（PTFE）器皿中进行，避免玻璃器皿被腐蚀。确保赶尽氢氟酸，防止其损坏 ICP-MS 的玻璃进样系统（如：使用玻璃雾化室）。

11.5 实验产生的废酸及含重金属废液应分类收集，交有资质的单位处理，不得随意排放。

11.6 铀是放射性元素，操作含铀标准溶液和样品时，应遵守实验室相关放射性安全规定。