



电感耦合等离子体质谱法测定饮料中的铀

杨彦丽 周谔非 陈 光
(国家食品质量监督检验中心, 北京, 100094)

摘 要 建立了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定饮料中的铀. 对不同基质的饮料进行了前处理方法的摸索, 从精密度和回收率考察了方法的准确性, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.67%—8.21% ($n=6$), 加标回收率为 96.0%—109.0%, 方法检出限为 $0.010\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 方法准确可靠.
关键词 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 铀, 饮料.

铀是一种天然放射性元素, 在自然界中分布很广, 主要污染源来自于含铀矿石及核燃料工业废水. 铀进入动植物体内后, 仍然能发生蜕变放出射线刺激并影响动植物的生长, 进入人体则危害身体健康, 导致感染其它各种疾病. 铀主要蓄积在肝、肾脏和骨骼中, 根据剂量大小, 可引起急性或慢性中毒^[1]. 在 2006 年新颁布的生活饮用水卫生标准中未对饮用水及其相关产品中铀元素的含量作限定, 而国家污水排放标准中对铀元素的限量为 $0.050\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 日本的饮用水法规中严格规定铀的限量为 $0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 美国的限量为 $0.020\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, WHO 对饮用水的推荐限量为 $0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 近期网上有报道, 德国 1/8 矿泉水铀元素含量超标, 这也引起了我国的重视.

铀的测定方法包括容量法、分光光度法、激光荧光法、ICP-AES^[2-9]等, 这些方法存在需预先分离、手续繁琐、分析速度慢, 灵敏度低等缺点. 而电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有分析精密度高、基体效应小、分析速度快、灵敏度高、校正曲线线性范围宽等特点, 与其它检测技术相比具有不可比拟的优势, 可准确检测饮料中的痕量铀元素.

本实验采用添加硝酸并超声的方法对饮料进行处理, 电感耦合等离子质谱法进行检测, 外标法绘制标准曲线并结合在线内标校正, 方法准确可靠.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500a ICP-MS Babington 高盐雾化器; 石英双通道雾化室, Peltier 半导体控温于 $2\pm0.1^{\circ}\text{C}$; 石英一体化炬管, 2.5 mm 中心通道; Ni 材质样品锥, 采样锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.4 mm; MilliQ 超纯水系统, Element 型.
铀标准溶液: 水中铀成分分析标准物质 GBW (E) 080173 由国家标准物质研究中心购得; 内标溶液: $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Li, Sc, Ge, Y, In, Th, Bi 标准混合溶液, 稀释为 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (1% 硝酸介质); 调谐溶液: $10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 锂、钴、钇、铈、铊混合标准溶液; 硝酸, 优级纯, Merck 公司.

1.2 实验方法

取饮料 10 mL 加入 0.1 mL HNO₃ 溶液, 配制为 1% HNO₃ 基体的样品溶液, 超声 5 min, 样品溶液待测.
用 1% HNO₃ 逐级稀释铀标准溶液至 $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀标准系列. 在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线.
ICP-MS 仪器的工作参数如下: 功率 1250 W; 冷却气流速 $15\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 载气流速 $1.14\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 采样深度 8.6 mm; 全定量分析模式; $\text{Ce}^{0+}/\text{Ce}^{+}<0.5\%$; $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^{+}<3\%$; 内标加入方式: 在线内标加入, 以 ²⁰⁹Bi 作 ²³⁸U 的内标.

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

饮料包括纯净水、矿泉水、苏打水、雪碧、果汁等. 以饮料的基质来分类主要包括含二氧化碳饮用水和不含二氧化碳饮用水. 对于苏打水等带气饮用水如果直接进样, 在样品提取的过程中会有气泡的产生, 易造成信号不稳定而影响实验结果. 因此, 饮料样品上机之前要考虑去除其中的二氧化碳. 此外, 在酸性条件下, 铀元素更为稳定. 综上所述, 实验初步拟订的前处理方法为添加无机酸, 超声处理饮料. 这既能最大程度地去除二氧化碳, 又能保证铀元素在饮料中的稳定存在. 在 ICP-MS 测定中, 与其它无机酸相比, 硝酸所引入的多原子离子干扰对分析的影响最小, 且实验表明, 铀元素在硝酸介质中更为稳定, 因此在样品中加入硝酸.

考察了硝酸含量对结果的影响, 分别加入 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% (V/V) 的硝酸于饮料中, 对不同基质的

饮料进行加标回收实验来考察酸度对结果的影响，在不同介质饮料样品中加入的铀元素标准浓度均为 $5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，检测结果见表 1。

表 1 不同样品在不同介质中的加标回收实验

样品	0% HNO_3		1% HNO_3		2% HNO_3		3% HNO_3		4% HNO_3		5% HNO_3	
	本底	加标 回收率 $\%$	本底	加标 回收率 $\%$	本底	加标 回收率 $\%$	本底	加标 回收率 $\%$	本底	加标 回收率 $\%$	本底	加标 回收率 $\%$
某苏打水 1	1.81	25.1	8.05	96.3	8.15	97.4	8.26	101.3	7.63	105.6	8.11	97.6
某苏打水 2	4.21	101.3	4.25	99.5	4.42	102.3	4.21	105.6	4.02	102.3	4.41	100.2
某可乐	2.05	166.3	0.45	102.6	0.39	103.6	0.36	98.4	0.48	96.2	0.31	97.5
某雪碧	0.21	101.2	0.15	103.6	0.11	100.3	0.15	99.5	0.14	101.2	0.12	99.8
某纯净水	2.36	102.3	2.15	100.6	2.06	96.4	2.14	98.2	2.21	99.6	2.42	101.2
某矿泉水	1.21	99.6	1.32	98.6	1.15	101.4	1.28	102.5	1.32	99.4	1.24	103.2

从以上结果可知，某苏打水 1 和某可乐添加硝酸和不添加硝酸的数据相差很大，不添加硝酸的苏打水 1 的本底值明显低于添加硝酸后的检测结果，同时其加标回收率也只有 25.1%。不添加硝酸的某可乐的本底值又高于添加硝酸后的检测结果，同时其加标回收率也高，达到 166.3%。可能存在溶液基体的问题。检测了进行实验的 6 种饮料的 pH 值，苏打水的 pH 值约在 5.5 左右，可乐和雪碧的 pH 值约在 3.0 左右，饮用水的 pH 值约在 7.0 左右，似乎不仅仅是样品的酸度对铀元素检测值发生影响，铀元素在饮料中存在的状态和饮料中含有的基体应该是更大的影响因素。对于不同的体积分数的硝酸添加量，饮料样品的本底值和加标回收均无显著性差异，加标回收结果也都符合要求。在满足实验要求的情况下应尽量选择加酸量少的实验条件，以保证试剂空白尽量小，所以选择了硝酸的体积分数为 1%。

对超声时间进行了考察，超声时间选择了 2、5、10、20、30min，样品的检测数据没有显著性的变化，但是对于可乐等带气样品来说，2min 超声时间不能完全排掉饮料中的气体，在样品提升的过程会带入气泡而影响实验的结果。所以最终的前处理条件确定为取饮料样品 10mL 加入 0.1mL HNO_3 溶液，配制为 1% HNO_3 基体的水溶液，超声 5min。

2.2 方法的线性范围、检出限及回收率

ICP-MS 具有极宽的线性范围（9 个数量级），完全满足本实验的要求，本实验中铀工作曲线的相关系数达到 0.9995 以上。检出限为试剂空白溶液 11 次测量值的标准差的 3 倍（ 3σ ）所对应的浓度。铀的检出限为 $0.010\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

取 5 种不同基质的饮料，按照所建立的方法分别进行两个不同梯度的加标回收实验（见表 2），试验结果令人满意。

表 2 回收率实验结果

水样	饮用水中铀的测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收量 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 $\%$
某苏打水	4.36	1.00 10.0	1.92, 10.64	107.0 97.9
某可乐	0.39	1.00 10.0	1.51, 10.44	104.0 99.7
某雪碧	0.21	1.00 10.0	1.51, 10.7	96.0 101.5
某矿泉水	1.12	1.00 10.0	2.19, 11.0	107.0 98.8
某纯净水	0.72	1.00 10.0	1.81, 10.54	109.0 98.2

2.3 实际样品检测数据和精密度实验

取 10 种不同的饮料各平行做 6 次，相对标准偏差（RSD）为 1.67%—8.21%（ $n=6$ ），检测结果见表 3。

表 3 分析结果及精密度（ $n=6$ ）

水样	测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$							RSD $\%$
某矿泉水 1	1.02	1.11	1.06	1.03	1.04	1.06		3.04
某矿泉水 2	3.21	3.33	3.45	3.29	3.15	3.41		3.47
某矿泉水 3	0.88	0.92	0.90	0.90	0.92	0.90		1.67
某纯净水 1	0.77	0.75	0.75	0.74	0.78	0.76		1.94
某纯净水 2	1.56	1.54	1.36	1.48	1.62	1.54		5.86
某纯净水 3	2.36	2.44	2.56	2.21	2.19	2.54		6.69
某可乐 1	1.67	1.52	1.51	1.45	1.65	1.55		5.48
某雪碧 1	0.89	0.79	0.85	0.75	0.82	0.71		8.21
某苏打水 1	4.26	4.52	4.21	4.44	4.31	4.19		3.05
某苏打水 2	2.69	2.65	2.54	2.87	2.89	2.44		6.64

3 结论

从实验结果可以看出，利用电感耦合等离子体质谱法测定饮料中铀的方法具有操作简单、干扰小、灵敏度高和重现性好等特点，可以准确测定 饮料中铀的含量。

参 考 文 献

[1] 刘树铮, 孙世荃, 铀毒理学 [M] . 北京: 原子能出版社, 1995, 53
[2] 强亦忠, 简明放射化学教程 [M] . 北京: 原子能出版社, 1999, 41—43
[3] 郭一飞, 梁俊福, 焦荣洲等, 分光光度法测定高放废液处理工艺中的 U [J]. 原子能科学技术, 2000, 34 (3) : 252—257
[4] 郭一飞, 梁俊福, 焦荣洲, 激光荧光法测定高放废液处理工艺中的铀 [J]. 原子能科学技术, 1997, 31 (4) : 321—327
[5] 张彩虹, 激光荧光法直接测定环境样品中的微量铀 [J] . 核技术, 1999, 22 (9) : 551—556
[6] 齐文启, 孙宗光, 李国光等, ICP-MS 及其在环境分析中的应用 [J] . 环境科学研究, 1997, 10 (2) : 40—44
[7] 李社红, 郑宝山, 朱建明 等, 额尔齐斯河流域及某稀有多金属矿废水铀、钍含量分布及其环境影响 [J] . 矿物学报, 2003, 23 (4) : 308—312
[8] 刘先国, 杨问华, 方金东 等, 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定地质试样中铀 [J] . 岩矿测试, 1997, 16 (4) : 296—298, 302
[9] 江祖成, 胡斌, 曾纪铭, 海水中某些稀有金属的分离预富集和 ICP光谱法测定研究 [J] . 分析试验室, 1995, 14 (2) : 1—4

DETERMINATION OF URANIUM IN SOFT DRINK BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

YANG Yan-li ZHOU An-fei CHEN Guang

(China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT

The method for determination of uranium in soft drink ing by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. Sample preparation for different soft drink was investigated and precision and recovery results were evaluated. The relative standard deviations (RSD s) were 1.67% —8.21% (n = 6), the spiked recovery were 96.0% —109.0% and the detection limit was 0.010μg• L⁻¹. The method was accurate and reliable.

Keywords ICP-MS, uranium, soft drink