

均匀实验设计-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 N36 锆合金中微量钠元素含量

惠泊宁¹ 李维敏¹ 章海霞² 黄增鑫¹ 文惠民¹ 周军¹

(1 西部新锆核材料科技有限公司, 西安 710299;

2 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 太原 030024)

摘要 建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 N36 锆合金中微量钠元素含量的分析方法。对样品溶解方法、观测方式、谱线选择、基体效应干扰等对实验的影响进行了讨论。采用均匀试验设计法确定了最佳的等离子体发生器功率、等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量。实验结果表明, 锆基体对测定结果有较大影响。采用基体匹配消除干扰, 在均匀实验设计优化的仪器测定参数下, 实验证明, 方法的相对标准偏差(RSD, $n=11$) $<5\%$, 加标回收率在 $95\%\sim 105\%$ 。所建立的方法快捷、简便、准确, 满足核用 N36 锆合金中微量钠元素的分析要求。

关键词 N36 锆合金; 微量; 钠; 电感耦合等离子体发射光谱法; 均匀试验设计

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)02-0061-04

Determination of Trace Sodium Element in N36 Zirconium Alloy by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Uniform Experimental Design

HUI Boning¹, LI Weimin¹, ZHANG Haixia², HUANG Zengxin¹, WEN Huimin¹, ZHOU Jun¹

(1. Western Energy Material Technologies Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710299, China;

2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology of Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract The method for determination of trace sodium in N36 zirconium alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry is established. The influence factors are discussed, such as sample dissolution ways, plasma view, spectra lines, matrix interference, etc. The uniform experiment design is used to determine the optimum RF power, plasma gas flow, auxiliary gas flow and nebulizer gas flow. The results indicate that the zirconium matrix has interferences on the measurement. Under the optimum instrument parameters obtained by uniform experimental design, interferences were eliminated by using

收稿日期: 2018-12-08

修回日期: 2019-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701137)

作者简介: 惠泊宁, 男, 工程师, 主要从事核材料理化性能研究。E-mail: burninghill@163.com

本文引用格式: 惠泊宁, 李维敏, 章海霞, 等. 均匀实验设计-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 N36 锆合金中微量钠元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 61-64.

HUI Boning, LI Weimin, ZHANG Haixia, et al. Determination of Trace Sodium Element in N36 Zirconium Alloy by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Uniform Experimental Design[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 61-64.

the matrix matching method. The relative standard deviation (RSD, $n=11$) was less than 5%, and recoveries were in the range of 95%—105%. Based on the results obtained in the present work, it is concluded that the method is fast, simple and accurate, and can meet the analytical requirements for trace sodium in the N36 zirconium alloy for nuclear use.

Keywords N36 zirconium alloy; trace; sodium; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; uniform experimental design

前言

金属锆以及锆合金因其热中子吸收截面小,抗水侧腐蚀性能好等优点,以及良好的可加工性以及热传导性等特质,长期以来被广泛应用于核反应堆包壳材料^[1]。中国在 20 世纪 80 年代开始研究自主知识产权的第三代锆合金,成功研发出了堆外性能、堆内辐照后性能等与国际领先的法国 M5、美国 Zirlo 水平相当的 N36 锆合金^[2],N36 锆合金是我国自主化知识产权“华龙一号”核电站所用“CF3”核燃料组建的包壳材料^[3],2018 年 11 月我国首次实现自主品牌的 N36 锆合金工业化规模生产。

研究发现钠元素对锆合金的耐腐蚀性能具有负面影响,N36 锆合金对钠元素提出了严格的控制要求,因此准确测定微量钠含量对锆合金产品质量至关重要。目前我国尚无测定锆合金中钠含量的化学分析方法标准。

本方法采用氢氟酸与硝酸溶液溶解 N36 锆合金样品^[4-6],采用基体匹配消除基体效应干扰^[7-8],使用均匀试验设计确定等离子体发生器功率、等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量四个因素的测定参数^[9-10],采用垂直炬管与轴向观测的电感耦合等离子体发射光谱法测定溶液中微量钠,运用加标回收与精密度实验对方法进行验证。实验结果表明本方法操作简便,测定快速、准确,能够满足 N36 锆合金中微量钠的测定要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器

PE Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司):耐氢氟酸进样系统。

移液器(梅特勒托利多公司):规格 100、200、1 000、2 000、5 000 μL 。

XPE205 电子分析天平(梅特勒托利多公司):精度 0.01 mg。

超纯水机(密理博中国有限公司):出水水质满

足国标电子级一级水。

1.2 试剂与材料

高纯锆($\omega(\text{Zr})\geq 99.99\%$, $\omega(\text{Na})\leq 0.0001\%$,企业自制)、氢氟酸(BV-3 电子级,北京化学试剂厂)、硝酸(BV-3 电子级,北京化学试剂厂)、钠标准储备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,美国 IV)、钠标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,钠标准储备溶液稀释获得)。

1.3 样品溶解

准确称取数份 N36 锆合金样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),分别置于多组 100 mL 耐氢氟酸烧杯中,均加入少量纯水浸没样品,并分别依次滴加 4.0 mL 氢氟酸与 2.0 mL 硝酸,待样品完全溶解并冷却后,分别转移至多组 100 mL 耐氢氟酸容量瓶中,纯水定容,摇匀待测。

1.4 仪器测定参数均匀试验设计

使用电感耦合等离子体发射光谱仪,选择垂直炬管,轴向观测模式,进样泵速 1.5 mL/min,在波长为 Na 589.592 nm 的分析谱线下对制备的 N36 锆合金溶液进行测定。将等离子体发生器功率、等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量四个因素的测定参数,采用 $U_0(6^4)$ 均匀试验设计,详见表 1。将钠元素光谱强度平均值与相对标准偏差的比值作为输出,使用 SPSS 软件拟合方程,计算出最佳测定参数。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解方法选择

锆合金通常采用氢氟酸与硝酸进行溶解,在不耐氢氟酸器皿中可使用浓硫酸与硫酸铵溶解。锆与氢氟酸反应速率非常快,因硝酸具有强氧化性,加入硝酸可适当降低反应速率,也可氧化溶解锆合金中的锡、铈、铁,且有利于溶解反应生成的四氟化锆。研究认为硝酸可将反应过程中不断暴露出的锆金属表面迅速氧化成致密的氧化膜,降低锆与氢氟酸反应速度,且硝酸根有较强的配位性,会与反应产物四氟化锆生成配位化合物,增大其溶解度。

表 1 仪器测定参数均匀实验设计

Table 1 Uniform experimental design for instrument parameters

试验号	水平号	等离子体功率/W	水平号	等离子气流量/(L·min ⁻¹)	水平号	辅助气流量	水平号	雾化气流量/(L·min ⁻¹)
1	1	1 100	2	8	3	0.4	6	0.7
2	2	1 150	4	10	6	0.7	5	0.6
3	3	1 200	6	12	2	0.3	4	0.5
4	4	1 250	1	7	5	0.6	3	0.4
5	5	1 300	3	9	1	0.2	2	0.3
6	6	1 350	5	11	4	0.5	1	0.2

2.2 观测方式选择

本方法采用垂直炬管,轴向观测方式进行测定。因被测溶液中锆合金含量为 0.5%,酸溶后生成的氟化锆等化合物含量较高,高盐样品分析推荐使用垂直炬管。因锆合金中钠元素含量很低,轴向观测方式的灵敏度高,适用于分析含量低的元素。

2.3 分析谱线选择

根据仪器推荐的分析谱线 Na 589.592 nm、Na 330.237 nm、Na 588.995 nm、Na 330.298 nm,分别考察了 N36 锆合金中锆基体与锡、铈、铁三种合金元素对钠元素的谱线干扰情况,比较灵敏度以及信背比,确定波长为 Na 589.592 nm 的分析谱线与锆、锡、铈、铁元素均不存在干扰情况,并可取得良好的线性。

2.4 基体效应干扰影响

实验分别考察了锆基体浓度为 0、1 000、5 000、10 000 μg/mL 时,对浓度为 0.01 μg/mL 钠元素测定的影响。结果表明锆基体的存在对钠元素特征光谱信号值有增强作用。大量锆元素雾化后在等离子体激发过程中电离,大量激发态的锆电子云会在 10⁻¹² s 后返回基态,在该过程中释放大量能量。因钠元素原子量小,所需激发能量小,易激发,锆等离子体释放的能量会增加钠元素等离子体化的概率。因此为保证分析结果的科学性,实验采用基体匹配的方法来消除锆基体效应对测定的干扰。

2.5 校准曲线

分别称取 6 份高纯锆 0.500 0 g,与样品同方法处理,分别移取 0、100、1 000、2 000、4 000、5 000 μL 钠标准溶液,定容于 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中,配制成系列混合标准溶液。标准系列溶液的质量浓度为 0、10、100、200、400、500 μg/L。于 ICP-OES 在选定的波长处进行测定,以钠元素浓度为横坐标,钠元素特征光谱强度为纵坐标,绘制校准曲线,校准曲线的线性相关系数≥0.999。

2.6 仪器测定参数均匀实验

依据表 1 中 6 种实验条件依次测定 N36 锆合

金样品溶液各 7 次,使用 SPSS 软件拟合方程,结果详见表 2。

表 2 仪器测定参数均匀实验结果

Table 2 Results of uniform experimental design for instrument parameters(n=7)

实验号	光谱强度平均值	相对标准偏差/%	光谱强度平均值/相对标准偏差
1	557 074	0.93	59 900 430
2	560 250	0.87	64 396 552
3	575 227	0.63	91 305 873
4	575 312	1.55	37 116 903
5	575 317	2.04	28 201 814
6	575 340	2.36	24 378 814

将表 1 中“等离子体发生器功率、等离子体气流量、辅助气流量、雾化气流量”作为输入,表 2 中“光谱强度平均值与相对标准偏差的比值”作为输出,使用 SPSS 软件进行拟合。计算得出等离子体发生器功率越大,激发强度越大,但当功率为 1 200 W 后无显著影响。等离子气流量对结果具有线性递增的影响,辅助气流量与雾化气流量有交互作用,对结果具有极值为最大值的回归式抛物线多次函数回归式抛物线影响,最适等离子体矩焰条件见表 3。

表 3 等离子体最适激发条件

Table 3 The optimum plasma excitation conditions

等离子体功率/W	等离子气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	雾化气流量/(L·min ⁻¹)
1 200	12	0.4	0.5

2.7 方法的检出限与定量限

以 0.500 g 高纯锆为基体配制 100 mL 空白溶液,平行测定 11 份空白溶液,标准偏差为 0.92 μg/L。以测定结果 3 倍标准偏差 2.75 μg/L 为方法检出限,质量百分比为 0.000055%。以测定结果 10 倍标准偏差 9.2 μg/L 为方法定量限^[11],质量百分比为 0.00018%。

2.8 精密度实验

使用本方法测定 N36 锆合金样品中钠元素,平行 11 次测定结果见表 4。由表 4 可见测定结果的精密度在 5% 以内,证明精密度良好。

表 4 钠元素测定的精密度

Table 4 Precision of sodium determination($n=11$)

/%

样品	实测值						平均值	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD
N36-Na-1	0.001 7	0.001 7	0.001 7	0.001 9	0.001 8	0.001 7	0.001 7	0.000 079	4.6
	0.001 8	0.001 7	0.001 7	0.001 6	0.001 7				
N36-Na-2	0.003 5	0.003 2	0.003 5	0.003 3	0.003 4	0.003 4	0.003 3	0.000 112	3.4
	0.003 3	0.003 2	0.003 4	0.003 3	0.003 2				
N36-Na-3	0.004 3	0.004 0	0.004 2	0.004 2	0.004 1	0.004 1	0.004 2	0.000 104	2.5
	0.004 2	0.004 3	0.004 2	0.004 0	0.004 1				

2.9 加标回收实验

结果表明加标回收率在 95%~106%，说明本方法准确度好。

按本方法将样品溶解，加入不同浓度的标准溶液，定容后进行加标回收率测定，结果见表 5。实验

表 5 钠元素回收率

Table 5 Recovery of sodium

元素	实测值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
Na	17.3	10.00	28.39	104
		15.00	31.65	98
		20.00	38.05	102

3 结语

本实验采用氢氟酸与硝酸的混酸溶解锆合金样品，采用 ICP-OES 法测定锆合金中钠元素含量。该方法操作便捷，分析速度快，检出限低，回收率与精密度好，表明本方法准确可靠，满足锆合金中钠含量的分析要求。对 N36 锆合金化学成分的质量控制具有现实意义。

参考文献

[1]扎依莫夫斯基 Ac 核动力用锆合金[M]. 姚敏智,译. 北京:原子能工业出版社,1988:1.

[2]刘建章,赵文金,薛祥义,等. 核结构材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007:5-8.

[3]赵文金,周邦新,苗志,等. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学技术 (Atomic Energy Science and Technology),2005,39(增刊):2-9.

[4]杨军红,李陀,石新层. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定 N18 锆合金中 Nb,Sn,Fe,Cr 元素含量

[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2015,5(2):47-49.

[5]李剑,孙友宝,马晓玲,等. 氢氟酸直接进样-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定氧化锆中多种杂质元素[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2013,3(增刊):31-32.

[6]郭蓉,廖志海. 原子吸收光谱法测定新锆合金中镉[J]. 光谱实验室 (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory),2009,26(2):345-347.

[7]阮桂色. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2011,1(4):15-18.

[8]李波,禄妮. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锆及锆合金中钛[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis),2014,34(1):63-66.

[9]汤普森 M,沃尔什 J N. ICP 光谱分析指南[M]. 北京:冶金工业出版社,1991:33-34.

[10]郑国经. ATC001 电感耦合等离子体发射光谱分析技术[M]. 北京:中国标准出版社,2011:18-19.

(上接第 60 页)

[2]王黎明. 分光光度法联测不锈钢中铬和锰的发展[J]. 机械管理开发 (Mechanical Management and Development),2002,127(3):119-120.

[3]袁秉鉴. 光度法快速测定不锈钢中的铬、镍、钼、钛、锰[J]. 化学分析计量 (Chemical Analysis and Meterage),2010,19(1):55-57.

[4]沈京沙,杨桂法. 还原光度法同时测定不锈钢中铬和锰[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis) 2001,21(5):59-60.

[5]辛仁轩,余正东,郑建明,等. 电感耦合等离子体原子发射

光谱法原理及应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,2012:199.

[6]叶江雷,弓振斌,沈爱斯. 茶叶中 9 种农药残留的毛细管气相色谱法测定 [J]. 分析仪器 (Analytical Instrumentation),2005(2):2023.

[7]李永库,李晓静,徐远金. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定茶叶中 11 种残留有机磷农药[J]. 理化检验-化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis),2008,44(6):563-565.