

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定含硼聚乙烯核屏蔽材料中的硼

杜宝华^{1,2} 盛迪波^{1,2} 王日中^{1,2} 罗志翔^{1,2}

(1. 湖南省核地质与核技术应用中心,长沙 410000;
2. 湖南省电离辐射计量与仪器工程技术研究中心,长沙 410000)

摘 要 含硼聚乙烯作为一种广泛应用的核屏蔽材料,准确掌握其中硼含量对于辐射防护屏蔽工程设计和屏蔽效果目标计算具有重要的意义。采用碳酸钠 950 °C 熔融试样,以盐酸(1+1)溶液浸提熔融块,利用全程序空白实验溶液作为打底液配制校准系列曲线溶液作线性校准,建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定含硼聚乙烯核屏蔽材料中硼量的方法。试样测试溶液与线性校准系列溶液中大量钠离子基体相匹配,有效消除试样溶液与工作曲线溶液因离子强度、黏度等物理因素引起的非光谱干扰对测定结果准确度的影响;选用 15% 的王水冲洗进样系统,有效消减了硼在测定过程中存在的记忆效应问题;测试不同含量水平的试样,方法精密度(RSD, $n=6$)为 0.70%~1.6%;以方法比对和加标回收方式验证方法的准确度,与化学滴定法分析测试结果无显著性差异,相对误差为-1.6%~1.9%,加标回收率为 99.0%~102%。方法操作简便,能够快速准确地为工艺生产、屏蔽工程设计计算等提供可靠的分析数据。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;碳酸钠熔融;含硼聚乙烯;基体匹配;硼

中图分类号: O657.31 O613.8⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)03-0274-04

Determination of Boron Content in Boron-containing Polyethylene Nuclear Shielding Materials by ICP-OES

DU Baohua^{1,2}, SHENG Dibo^{1,2}, WANG Rizhong^{1,2}, LUO Zhixiang^{1,2}

(1. Hunan Nuclear Geology and Nuclear Technology Application Center, Changsha, Hunan 410000, China;
2. Hunan Province Ionizing Radiation Measurement and Instrumentation Engineering Technology Research Center, Changsha, Hunan 410000, China)

Abstract Boron containing polyethylene is a widely used for nuclear shielding material, accurately mastering the boron content is of great significance for radiation protection shielding engineering design and shielding effect target calculation. In this paper, sodium carbonate was used to melt the sample at 950 °C, and the molten block was leached with 50% hydrochloric acid solution. The blank test solution of the whole program was used as the primer solution to prepare a series of calibration curve solutions for linear

收稿日期: 2022-04-18 **修回日期:** 2022-06-05

基金项目: 湖南省地质院重大共性关键技术科研项目(HNGSTP202215)

作者简介: 杜宝华,男,高级工程师,主要从事等离子体光/质谱分析研究。E-mail: aabhd@163.com

引用格式: 杜宝华,盛迪波,王日中,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定含硼聚乙烯核屏蔽材料中的硼[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(3): 274-277.

DU Baohua, SHENG Dibo, WANG Rizhong, et al. Determination of Boron Content in Boron-containing Polyethylene Nuclear Shielding Materials by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(3): 274-277.

calibration, a method for the determination of boron in boron containing polyethylene nuclear shielding materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) was established. The sample test solution is matched with a large amount of sodium ion matrix in the linear calibration series solution, which effectively eliminates the influence of non-spectral interference caused by physical factors such as ionic strength and viscosity between the sample solution and the working curve solution on the accuracy of the measurement results; 15% aqua regia was used to flush the sampling system, which effectively weakened the “memory effect” problem in the determination process of boron; The method precision (RSD, $n=6$) was 0.70% to 1.6% for samples with different content levels; The accuracy of this method was verified by method comparison and standard addition recovery method, there was no significant difference between the analytical test results and the chemical volume titration method. The relative error was -1.6% to 1.9%; the recovery rate was 99.0% to 102%. This method is easy to operate and can provide reliable analysis data for process production, shielding engineering design and calculation quickly.

Keywords inductively coupled plasma emission spectrometry; melted sodium carbonate; boron-containing polyethylene; matrix matching; boron

随着当前用于和平目的的核能及辐射源的广泛应用,人们越来越重视 γ 射线和中子的屏蔽设计安全问题。聚乙烯是一种高含氢量高分子材料,具有较强减弱快中子的优良特性,硼具有较大的热中子吸收截面,铅能够有效屏蔽 γ 射线。因此,通常将硼和铅等化合物及元素添加到热熔融的聚乙烯塑料中,制备成含铅硼聚乙烯核屏蔽复合材料。该复合材料对快中子、热中子以及 γ 辐射具有良好的综合屏蔽效果^[1]。含硼聚乙烯板具有优良的工程性能、耐腐蚀性强,具备良好的耐 γ 辐射性能,并且无活化产物,次级 γ 射线能量比较低,使用温度 80~100 $^{\circ}\text{C}$,应用时易加工可简化屏蔽体结构、减轻重量以及缩小体积,有效地防止中子辐射给个人及社会造成的危害。由于含硼聚乙烯屏蔽材料中硼含量以及硼在屏蔽材料中分布的均匀性对屏蔽效果具有重要影响。因此,在使用时需对材料中的硼含量进行准确测量,为辐射防护屏蔽工程设计和屏蔽效果目标计算提供重要的科学依据。

有关含硼聚乙烯复合屏蔽材料中硼量测定的方法研究报道较少,卢菊生等^[2]采用碱熔融-离子交换分离去除溶液中的铅后,用碱滴定法测定铅硼聚乙烯屏蔽材料中总硼量,容量法属于经典分析方法,熔融分解后,需要过柱分离,操作条件不易掌握,耗费时间较长,相比于传统化学分析方法,ICP-OES 分析技术在主、微量成分含量测定中具有样品处理简单、不需要分离基体、分析效率高、精密度好等诸多优点^[3-4],已广泛应用于含硼合金等复合材料中硼含量的测定^[5-7],但鲜有文献研究 ICP-OES 法测定含硼聚乙烯核屏蔽材料中硼量,以及研究 ICP-OES 法

测定硼元素时存在的“记忆效应”^[8-9]。本文探究了试样溶解方法选择,仪器分析谱线的选择,校准系列曲线的配制、降低测定过程中“记忆效应”的措施以及该方法的精密度及准确度等,建立了 ICP-OES 法准确测量含硼聚乙烯核屏蔽材料中硼含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP-6300 全谱直读光谱仪 (Thermo Fisher Scientific)、CID 检测器、iTEVA 操作软件、高盐雾化器、高纯氩气(纯度 $>99.999\%$),仪器主要工作参数见表 1。

表 1 ICP-OES 仪器工作参数
Table 1 Working conditions of the ICP-OES instrument

设定条件	工作参数	设定条件	工作参数
发射功率/W	1 150	泵稳定时间/s	5
雾化器流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5	冲洗时间/s	40
辅助气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5	长波积分时间/s	10
分析泵速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50	垂直观测高度/mm	12
冲洗泵速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	100	测量次数/次	1

1.2 标准溶液及主要试剂

硼标准溶液: $\rho(\text{B})=1\ 000\ \text{mg/L}$ (购于坛墨质检标准物质中心)。

盐酸($\rho=1.19\ \text{g/mL}$,分析纯),硝酸($\rho=1.42\ \text{g/mL}$,分析纯),粉状碳酸钠(分析纯),超纯水

(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 实验方法

准确称取 0.5 g (精确至 0.0001 g) 含硼聚乙烯碎屑试样, 置于 30 mL 刚玉坩埚中, 加入粉状碳酸钠固体粉末 3.0 g , 搅拌均匀后, 上面再均匀覆盖 2.0 g 碳酸钠, 置于马弗炉中, 从低温慢慢升温至 950°C , 每隔 30 min 取出, 轻轻晃动坩埚, 使样品和熔融碳酸钠充分混匀, 保温熔融 1.5 h 后, 取出稍冷, 置于 200 mL 塑料烧杯, 加入 20 mL 的稀盐酸 (1+1) 溶液提取, 待反应完全后, 用去离子水洗净坩埚, 溶液完全转入 100 mL 石英容量瓶冷却至室温后定容、摇匀。准确移取 5.00 mL 试液于 50 mL 石英容量瓶中, 加入 2 mL 盐酸, 定容, 摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法选择

通常含硼聚乙烯等复合材料中, 硼是以碳化硼化合物形式存在, 目前, 测定碳化硼中硼含量的主要分解方法为碳酸钙、碳酸钠等碳酸盐高温熔融分解样品^[10]。本文拟采用碳酸钠作为熔剂, 当无水碳酸钠作为熔剂时, 通常加入量为试样的 $8\sim 10$ 倍, 熔融温度 $900\sim 950^\circ\text{C}$; 本实验确定试样量为 0.5 g 时, 熔剂量为 5.0 g , 熔样温度 950°C , 当温度达到设定值后, 分别设定恒温保温时间 30 、 60 、 90 、 120 min , 浸取定容、分取稀释后测定。实验表明恒温保温时间 90 min , 试样已分解完全, 如表 2 所示。

表 2 不同保温时间样品分解效果
Table 2 Decomposition effect of samples
with different holding time

试样编号	保温熔融时间/min	硼测定结果/%
PE-B3	30	4.82
PE-B3	60	6.21
PE-B3	90	6.56
PE-B3	120	6.54

2.2 分析谱线选择

iCAP6300 型全谱直读光谱仪 iTEVA 操作软件自带元素常用光谱分析谱线库, 谱线库中硼元素前四条谱线依次是: 249.773 、 249.678 、 208.959 、 208.893 nm 。对于含硼聚乙烯而言, 主成分聚乙烯成分在高温下完全损失, 溶液成分相对单一, 不存在潜在干扰, 几条谱线均可用于定量分析。考虑到 208.959 、 208.893 nm 谱线在紫外区 (iCAP6300 光谱仪切换波长为 238 nm), 灵敏度较低, 谱线容易漂移, 造成分析结果不稳定。因此, 选择灵敏度适中且

无光谱干扰的 $B 249.678 \text{ nm}$ 谱线进行分析测定。

2.3 记忆效应的消减

ICP-OES 法测定硼元素过程中存在“记忆效应”已引起该领域相关研究人员的重视, 杜宝华等^[8]使用 ICP-OES 法测定地质样品中硼时采用 10% 盐酸、 10% 硝酸、 10% 王水冲洗管路, 最终确定 10% 王水清洗进样管路, 可以有效降低硼的记忆效应; 在标准曲线下, 以 20 mg/L 的硼标准溶液连续测定 10 次, 测量值由 20.062 mg/L 增加到 20.355 mg/L , 存在记忆效应, 但和刘永明等^[9]研究相比较, 记忆效应相对较弱, 究其原因可能为两者溶液介质不同导致。本文在前人研究的基础上, 采用较高酸度的王水 (15%) 冲洗进样系统, 约 40 s 左右, 基本会降至空白水平发射强度, 未发现有明显“记忆效应”。同时, 文献^[8]和^[9]一致认为测定过程中存在的“记忆效应”可能原因为在高温情况下硼与石英矩管反应有关。因此, 测完一批样品后, 应立即清洗矩管, 以降低硼在矩管上的记忆效应。

2.4 工作曲线的绘制

在 ICP 光谱分析方法中, 溶液的基体干扰和待测元素与干扰元素之间的光谱干扰是影响分析结果准确的主要因素。本方法选择的分析谱线不存在潜在的光谱干扰, 但是碱熔融引入大量的钠盐基体, 严重影响分析测试结果。因此, 本方法采用基体匹配法配制线性校准曲线用于定量校准。于 6 个 50 mL 塑料容量瓶中预先准确加入 5.00 mL 与样品同程序处理的空白实验溶液, 再分取 0 、 0.25 、 0.50 、 1.0 、 2.0 、 5.0 mL $\rho(\text{B})=1000 \text{ mg/L}$ 的硼标准溶液置于上述容量瓶中, 加入 2 mL 盐酸, 定容至刻线后摇匀, 此硼校准曲线系列为 0 、 5.00 、 10.0 、 20.0 、 40.0 、 100.0 mg/L 。设定仪器参数条件, 点燃等离子体, 等离子体稳定 30 min 以上, 依次进行仪器校准和试样测定。

2.5 方法精密度实验

按照实验方法, 对三个含量水平的试样进行 6 次平行测定, 从表 3 统计结果可见, 6 次测定相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 $0.70\%\sim 1.6\%$ 。

表 3 方法精密度

Table 3 Precision tests of the method ($n=6$) /%								
试样编号	硼测量值						平均值	RSD
PE-B1	1.02	1.04	1.02	1.03	1.04	1.06	1.04	1.6
PE-B2	2.51	2.52	2.54	2.51	2.53	2.56	2.53	0.81
PE-B3	6.56	6.62	6.54	6.64	6.56	6.65	6.60	0.70

2.6 方法准确度

由于聚乙烯样品中的硼含量参数尚无有证标准物质, 方法准确度实验采用传统化学滴定法联合加

标回收方式进行验证,表 4 结果显示,ICP-OES 法测定结果与滴定法结果相吻合,以化学滴定法测定结果为参考,ICP-OES 法测量结果相对误差为 $-1.9\% \sim 1.6\%$,加标回收率为 $99.0\% \sim 102\%$ 。

表 4 方法准确度

Table 4 Accuracy tests of the method							/%
试样编号	ICP-OES 法测定结果	加标量	测定量	回收率	容量法测定结果	相对误差	
PE-B1	1.04	1.00	2.06	102	1.06	-1.9	
PE-B2	2.53	2.00	4.51	99.0	2.49	1.6	
PE-B3	6.60	5.00	11.57	99.4	6.62	-0.30	

3 结论

建立了 ICP-OES 法测定含硼聚乙烯核屏蔽材料中硼量的方法,与传统的滴定法相比较,简化了操作手续,提高了分析效率;通过仪器自带软件,筛选了光谱分析谱线;采用基体匹配法配制标准系列进行线性校准,有效削弱了待测试液与校准曲线因离子强度、黏度等物理因素引起的非光谱干扰对测定结果准确度的影响;采用较高酸度(15%)的王水清洗进样管路,有效降低了硼的“记忆效应”。本方法测量结果与滴定法测试结果无显著性差异,可用于含硼聚乙烯核屏蔽材料中硼量的精确测定,为辐射防护屏蔽工程设计提供科学理论依据。

参考文献

[1] 吕继新,陈建廷. 高效能屏蔽材料铅硼聚乙烯[J]. 核动力工程,1994(4):370-374.
LYU Jixin, CHEN Jianting. High effective shielding material lead-boron polyethylene [J]. Nuclear Power Engineering, 1994(4):370-374.

[2] 卢菊生,田久英,盛红伍,等. 铅硼聚乙烯屏蔽材料中总硼的测定[J]. 理化检验(化学分册),2007,43(11):943-944.
LU Jusheng, TIAN Jiuying, SHENG Hongwu, et al. Determination of total boron in lead-boron polyethylene shielding material[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2007, 43 (11): 943-944.

[3] 温士强,万峰,孙衍,等. ICP-OES 法测定快递包装中 5 种金属元素[J]. 中国无机分析化学,2021,11(2):1-3.
WEN Shiqiang, WAN Feng, SUN Kan, et al. Determination of the contents of 5 metal elements in express packages by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2):1-3.

[4] 张丽. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定聚碳酸酯中重金属铅、镉、汞、铬[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):28-31.
ZHANG Li. Determination of heavy metals lead, cadmium, mercury and chromium in polycarbonate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical

Chemistry, 2020, 10(4):28-31.

[5] 李婷,侯晓东. ICP-AES 测定复合食品包装材料中硼含量条件的探讨[J]. 食品工业,2015,36(1):208-210.
LI Ting, HOU Xiaodong. Determination of boron in composite food packaging materials by ICP-AES[J]. The Food Industry, 2015, 36(1):208-210.

[6] 马兵兵,邓雄. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 Al-B 中间合金中高含量硼[J]. 轻合金加工技术, 2017,45(10):45-48.
MA Bingbing, DENG Xiong. Determination of high content of boron in aluminum boron master alloys by ICP-AES [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2017,45(10):45-48.

[7] 王丹,王春浩,李辉. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍基/钴基高温合金中硼磷硅[J]. 中国无机分析化学,2021,11(1):60-63.
WANG Dan, WANG Chunhao, LI Hui. Determination of boron, phosphorus and silicon in nickel-based or cobalt-based superalloys by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1):60-63.

[8] 杜宝华,盛迪波,罗志翔,等. 低压密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的硼[J]. 岩矿测试,2020,39(5):690-698.
DU Baohua, SHENG Dibo, LUO Zhixiang, et al. Determination of boron in geological samples by ICP-OES with low-pressure closed digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5):690-698.

[9] 刘永明,李桂芝. 电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定盐酸苯海索[J]. 分析化学,2001,29(1):66-69.
LIU Yongming, LI Guizhi. Indirect determination of benzhexoli in tablets by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(1):66-69.

[10] 国家有色金属局. 核级碳化硼粉末化学分析方法 总硼量的测定:YS/T 423. 1—2000[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
National Non-ferrous metal. Methods for chemical analysis of nuclear-grade boron carbide powder-determination of total boron content: YS/T 423. 1—2000[S]. Beijing:China Standard Press, 2000.