

离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定锆锡合金中痕量杂质元素

张亮亮, 王长华, 胡芳菲, 墨淑敏, 李继东*

国标(北京)检验认证有限公司, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088

摘要 锆锡合金具有优异的核性能, 被广泛应用于核工业领域, 其中的杂质元素含量通常控制在很低水平。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是一种可进行多元素同时分析的无机质谱技术, 已普遍应用于冶金分析领域。ICP-MS具有图谱简单、灵敏度高优点, 但也不可避免地存在质谱干扰问题, 需要用其他辅助手段予以解决。ICP-MS测定锆锡合金中Cd含量时其所有同位素均被Zr和Sn的多原子离子或同质异位素干扰, 需要进行基体分离。建立了ICP-MS测定锆锡合金中Cd, Al, B, Mg等11种痕量杂质元素含量的方法, 其中Cd, Mg等6种元素经微型阳离子交换柱分离富集后测定, 同时采用干扰校正方程校正了 ^{113}In 对 ^{113}Cd 的潜在干扰; 其他杂质元素离子不经分离直接采用内标法测定。在稀氢氟酸介质中, Cd^{2+} 等杂质离子被吸附在阳离子交换柱上, 而Zr则形成络阴离子不被吸附, 杂质元素与基体元素Zr分离并获得富集。杂质离子以盐酸洗脱后用ICP-MS检测, 消除了测定Cd时Zr基体对其产生的干扰。主要研究了Cd元素与Zr基体的分离条件, 包括上柱酸度、淋洗酸度、洗脱酸度、进样浓度和流速, 同时考察了其他杂质元素在经优化实验获得的分离条件下的行为。结果表明, Mg, Mn, Co, Cu, Pb 5种元素具有与Cd类似的分离富集行为, 可以同时进行测定。最终获得的分离条件为: 流速 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 泵入 2 mL 浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的样品(上柱酸度为 0.5% 氢氟酸), 用 0.5% 氢氟酸淋洗 9 min , 用 10% 盐酸洗脱 4.5 min 后测定。方法的分离周期约为 15 min , 各元素的检出限介于 $0.0058\sim 0.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 回收率在 $85\%\sim 110\%$ 之间, RSD值小于 5% 。采用本方法测定了Zr-zirlo核级锆锡合金样品中11种杂质元素的含量, 结果的精密度和准确度均满足相应产品标准的要求。

关键词 阳离子交换; 电感耦合等离子体质谱; 锆锡合金; 镉; 杂质元素

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2622-07

引言

锆及锆合金常用作核燃料的包覆材料, 其中痕量元素的含量对原子反应堆的效率具有较大的影响^[1], 必须严格控制。准确测定锆合金中杂质元素的含量具有十分重要的意义。GB/T 26314—2010《锆及锆合金牌号和化学成分》中明确规定了核工业用锆材中Cd, Al, B等11种微量元素的含量, 其中Cd含量不得超过 $0.000\ 05\%$ ^[2]。锆及锆合金中微量杂质元素含量的测定方法主要有原子发射光谱法^[3]、极谱法^[4]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等。电感耦合等离子体质谱法具有检出限低、多元素同时测定、线性范围宽等优点^[6], 是目前公认的强有力的痕量和超痕量无机元素的定量分析技术之一, 已广泛应用于金属材料分析领域^[7]。和其他

分析方法相比, ICP-MS虽然有诸多优势, 但也存在严重的干扰问题^[8-9]。ICP-MS测定锆锡合金样品中Cd含量时, Zr离子与溶液中大量存在的O, H元素易结合生成 ZrO^+ 和 ZrOH^+ 等, 严重地干扰 $^{106}\text{Cd}\sim^{113}\text{Cd}$ 的测定^[5], 而其余两个同位素 ^{114}Cd 和 ^{116}Cd 又受到Sn($\sim 1\%$)的同质异位素干扰。Cd的所有同位素均受到干扰, 无法直接测定。罗策等^[10]研究了ICP-MS测定锆及锆合金中Cd含量时的质谱干扰情况, 发现基体元素Zr、合金元素Nb和杂质元素Mo所形成的氧化物、氢氧化物多原子离子及合金元素Sn的同质异位素均会对Cd的相应同位素产生质谱干扰。马晓龙等^[5]用ICP-MS测定了锆基合金中的痕量Cd, 以 O_2 作为碰撞反应气, 消除了多原子离子 ZrOH^+ 对Cd测定的干扰, 检出限为 $0.122\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

解决质谱干扰的途径一般有分离干扰元素^[11]、冷等离

收稿日期: 2019-07-12, 修订日期: 2019-12-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0301400)资助

作者简介: 张亮亮, 1994年生, 北京有色金属研究总院硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: lijidong@grinm.com

e-mail: chengchengfenghuo@126.com

子体技术^[12]和碰撞-反应池技术^[13]等。对于基体产生的质谱干扰,最常用的方法是分离基体,如采用共沉淀分离^[11],固相萃取^[14]和离子交换分离^[15]法等。

离子交换分离法是一种应用广泛的分离富集方法,可以用来分离基体以消除干扰或富集杂质元素。黎蓉等^[15]通过阳离子交换柱将基体 Ti 和杂质元素分离,消除了 Ti 对杂质元素测定的干扰,建立了离子交换色谱-ICP-MS 测定高纯钛中痕量杂质元素的分析方法。目前,以离子交换-ICP-MS 法测定铅锡合金中痕量杂质元素含量的研究尚未见报道。

综上所述,采用 ICP-MS 测定铅锡合金中杂质元素含量的相关报道较少,消除干扰的方法也仅有 O₂ 碰撞/反应池技术,但大部分 ICP-MS 商品仪器为普通四极杆质谱仪,无法直接消除此类质谱干扰。本文拟采用微柱离子交换法分离 Zr 基体,实现普通四极杆 ICP-MS 快速测定铅锡合金中 Cd 等 11 种痕量杂质元素含量的目的。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

7700 Series 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国安捷伦科技有限公司,配耐氢氟酸进样系统,主要工作参数见表 1); 700 Series 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(美国安捷伦科技有限公司,主要工作参数见表 2); 蠕动泵。

表 1 ICP-MS 的工作条件及参数

Table 1 Operation parameters of ICP-MS

参数	数值
射频功率/W	1 550
采样深度/mm	8.5
载气流速/(L·min ⁻¹)	0.40
稀释气流速/(L·min ⁻¹)	0.75
雾化器泵速/(r·s ⁻¹)	0.20

表 2 ICP-OES 的工作条件及参数

Table 2 Operation parameters of ICP-OES

参数	数值
射频功率/W	1 200
等离子气流速/(L·min ⁻¹)	15.0
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	1.50
雾化气流速/(L·min ⁻¹)	0.75
观察高度/mm	10
泵速/(r·min ⁻¹)	15

1.2 材料与试剂

001×7 强酸性阳离子交换树脂(天津南开大学化工厂); B, Mg, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, W, Cs 单元素标准储备溶液(100 μg·mL⁻¹, 国标(北京)检验认证有限公司); Sc, Zr 单元素标准储备溶液(1 000 μg·mL⁻¹, 国标(北京)检验认证有限公司); 盐酸、硝酸和氢氟酸(北京化学试剂研究所, MOS 级); 氢氧化钠(北京化工厂, 优级纯); 去离

子水; 离子交换柱(由内径约 0.7 cm 的聚丙烯管制成, 柱床尺寸: 0.5 cm×2.9 cm i. d.。两端用海绵封口, 防止树脂渗漏); 纯铅样品(有研科技集团有限公司, 99.999%)。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

准确称取 0.500 0 g 铅锡合金样品于聚四氟乙烯烧杯中, 以 5 mL 去离子水润湿, 加入 1.05 mL 氢氟酸和 200 μL 硝酸。待样品完全溶解后定容于 10 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 得到基体浓度为 50 mg·mL⁻¹ 的待测溶液。将样品溶液稀释 50 倍后用 ICP-MS 直接测定其他未经分离的元素含量。随同试样做试剂空白。

1.3.2 装柱

加入悬浮在水中的树脂, 让其自行沉降以形成树脂床。以 10 mL 10% 盐酸淋洗, 去离子水淋洗至流出液呈中性; 以 10 mL 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液淋洗, 去离子水淋洗至流出液呈中性; 再以盐酸洗, 去离子水淋洗至流出液呈中性, 备用。

1.3.3 基体分离

用蠕动泵以 2 mL·min⁻¹ 的流速将 2 mL 样品溶液泵入离子交换柱, 此时 Cd²⁺ 等杂质离子被吸附在柱上, 而基体 Zr⁴⁺ 形成 ZrF₆²⁻ 等络阴离子不被吸附。以 20 mL 0.5% 氢氟酸淋洗柱上残留的 Zr, 在进行条件试验时分段收集于 10 个容量瓶中, 定容至 10 mL, 以 ICP-OES 测定淋洗液中 Zr 的浓度; 以 9 mL 10% 盐酸洗脱杂质离子, 加入内标元素, 定容于 10 mL 容量瓶中, 以 ICP-MS 测定 Cd 的回收率。

2 结果与讨论

2.1 基体干扰

2.1.1 质谱干扰

ICP-MS 测定铅锡合金中 Cd 时的质谱干扰见表 3。

表 3 ICP-MS 测定铅锡合金中 Cd 时的质谱干扰

Table 3 The mass spectrum interference of determination of Cd in zircaloy by ICP-MS

同位素	主要干扰	同位素	主要干扰
¹⁰⁶ Cd	⁹⁰ Zr ¹⁶ O ⁺	¹¹² Cd	⁹⁶ Zr ¹⁶ O ⁺ , ¹¹² Sn ⁺
¹⁰⁸ Cd	⁹¹ Zr ¹⁶ OH ⁺ , ⁹² Zr ¹⁶ O ⁺	¹¹³ Cd	⁹⁶ Zr ¹⁶ OH ⁺
¹¹⁰ Cd	⁹⁴ Zr ¹⁶ O ⁺	¹¹⁴ Cd	¹¹⁴ Sn ⁺
¹¹¹ Cd	⁹⁴ Zr ¹⁶ OH ⁺	¹¹⁶ Cd	¹¹⁶ Sn ⁺

由表 3 可以看出, ICP-MS 测定铅锡合金中的 Cd 时, Cd 的所有同位素均被干扰。经离子交换将 Zr 分离后, 有望实现普通四极杆质谱仪对 Cd 的直接测定。

2.1.2 基体干扰强度

配制浓度分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 50, 100, 500, 1 000 μg·mL⁻¹ 的 Zr 标准溶液, 考察受 Zr 基体干扰较轻的¹¹¹Cd 和¹¹³Cd 的被干扰情况。不同浓度 Zr 标准溶液对¹¹¹Cd 和¹¹³Cd 的干扰强度见图 1。

图 1 的结果表明, Zr 基体对 Cd 有明显的正干扰, 干扰强度随 Zr 浓度的降低而减小。经基体分离, 溶液中 Zr 含量

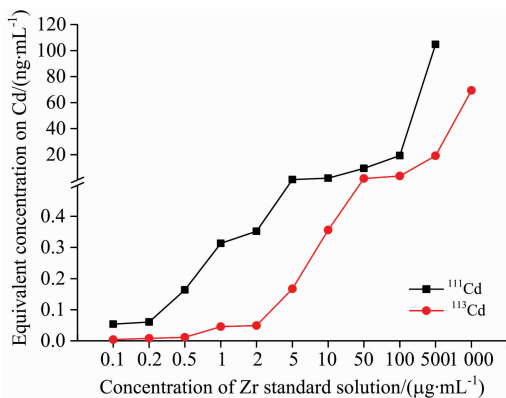


图 1 不同浓度 Zr 标准溶液对 Cd 的干扰强度

Fig. 1 The interference on Cd of Zr standard solution with different concentrations

低于 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 在 ^{111}Cd 和 ^{113}Cd 处的背景等效浓度分别为 0.35 和 $0.05 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 具有明显的差异。对于 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的产品测定下限要求, 选择 ^{113}Cd 进行测定更为合适, 但 ^{113}Cd 存在 ^{113}In 的潜在干扰。通常锆锡合金中 In 含量均为痕量水平, 可以通过干扰校正方程来消除该潜在干扰。干扰校正方程的推导如式(1)和式(2)

$$I_{\text{In}(115)} = I_{\text{总}(115)} - I_{\text{Sn}(115)} = I_{\text{总}(115)} - I_{\text{Sn}(117)} \times 0.36/7.68 \quad (1)$$

$$I_{\text{In}(113)} = I_{\text{In}(115)} \times 4.3/95.7 \quad (2)$$

式(1)中, 0.36 , 7.68 分别为 ^{115}Sn 和 ^{117}Sn 的丰度。式(2)中, 4.3 , 95.7 分别为 ^{113}In 和 ^{115}In 的丰度。

2.2 离子交换条件的选择

2.2.1 上柱酸度

样品溶液介质分别为 0.5% , 1% , 1.5% , 2% 氢氟酸, 分离柱事先以对应浓度的氢氟酸进行平衡处理。均以 $10 \text{ mL } 0.5\%$ 氢氟酸淋洗柱上残留的 Zr, 以 10% 盐酸洗脱杂质离子, 进样量为 10 mg (含 Cd 100 ng), 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。不同上柱酸度下淋洗液中 Zr 浓度的变化如图 2 所示, Cd 的回收率如表 4 所示。

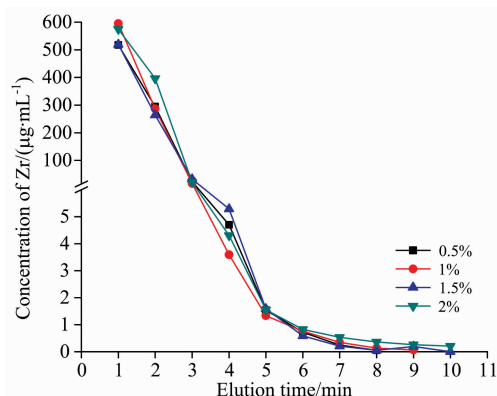


图 2 不同上柱酸度下淋洗液中 Zr 浓度的变化

Fig. 2 The variation of concentration of Zr in the eluent under different medium acidity

表 4 不同上柱酸度下 Cd 的回收率

Table 4 Recovery of Cd under different medium acidity

上柱酸度	Cd 的回收率/%
0.5% HF	93.2
1% HF	93.0
1.5% HF	88.9
2% HF	81.6

在稀氢氟酸介质中, Zr^{4+} 和 F^- 形成 ZrF_6^{2-} 等络阴离子不被树脂吸附, Cd^{2+} 等杂质离子和树脂发生可逆反应 $\text{RH} + \text{A}^+ = \text{RA} + \text{H}^+$ 。介质的酸度影响 Zr 的存在形态和杂质元素的交换反应方向。在 Zr/Cd 分离体系中, 若酸度过低, 基体 Zr 会部分以阳离子形态存在而被树脂吸附, 占据很大的柱容量且增加淋洗时间; 若酸度过高, 交换反应向左移动, Cd 等杂质元素无法全部被树脂吸附, 淋洗时会很快发生漏穿而影响分离效果。因此, 需要选择合适的上柱酸度使基体 Zr 尽可能不被吸附, Cd 等杂质可以较好地被树脂吸附而实现分离。

由图 2 可以看出, 在四种上柱酸度下, 溶液中的 Zr 含量在淋洗 10 min 后均降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下, 变化趋势基本一致, 此时 Zr 引起的干扰可以忽略; 由表 4 数据可知, 随着上柱酸度的增高, Cd 的回收率逐步降低。当氢氟酸浓度为 2% 时, Cd 的回收率降至 81.6% 。最终选择酸度较低的 0.5% 氢氟酸作为样品介质。

2.2.2 淋洗酸度

样品介质为 0.5% 氢氟酸, 分别用 $10 \text{ mL } 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2% 氢氟酸淋洗, 以 10% 盐酸洗脱杂质离子, 进样量与流速同 2.2.1。测定淋洗液中 Zr 的浓度和洗脱液中 Cd 的含量。不同淋洗酸度下淋洗液中 Zr 浓度的变化如图 3 所示, Cd 的回收率如表 5 所示。

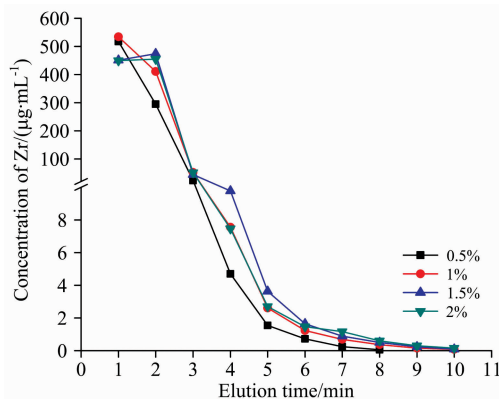


图 3 不同淋洗酸度下淋洗液中 Zr 浓度的变化

Fig. 3 The variation of concentration of Zr in the eluent under different leaching acidity

提高淋洗酸度, 可以将柱上残留的 Zr 快速洗脱, 但 Cd 等杂质元素在淋洗过程中可能损失; 淋洗酸度过低则增加淋洗时间, 分离周期变长。因此, 需要选择合适的淋洗酸度使基体 Zr 被快速洗脱, 而 Cd 等杂质可以较好地保留在树脂上。

由图 3 可以看出, 在 4 种淋洗液酸度下, 溶液中的 Zr 含

量在淋洗 10 min 后均降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下, 变化趋势基本一致; 由表 5 可知, 随着淋洗酸度的增高, Cd 的回收率逐步降低。当氢氟酸浓度为 2% 时, Cd 的回收率降至 80.1%。最终选择酸度较低的 0.5% 氢氟酸作为淋洗液。

表 5 不同淋洗酸度下 Cd 的回收率

淋洗酸度	Cd 的回收率/%
0.5% HF	93.2
1% HF	86.1
1.5% HF	81.9
2% HF	80.1

2.2.3 洗脱酸度

样品介质和淋洗液均为 0.5% 氢氟酸, 分别用 2%, 5%, 10%, 15%, 20% 盐酸洗脱 10 min, 分段收集于 10 个容量瓶中, 加入内标元素后用 ICP-MS 测定, 其他条件同 2.2.1。不同洗脱酸度下洗脱液中 Cd 浓度的变化如图 4 所示。

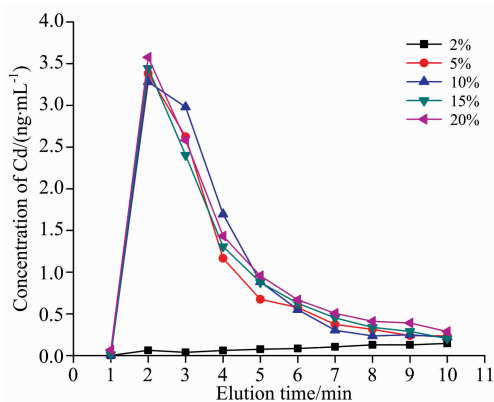


图 4 不同洗脱酸度下洗脱液中 Cd 浓度的变化
Fig. 4 The variation of concentration of Cd in the eluent under different elution acidity

洗脱过程中发生上柱交换反应的逆反应 $\text{RA} + \text{H}^+ = \text{RH} + \text{A}^+$ 。增高酸度, 可以将 Cd 等杂质元素快速洗脱, 有利于缩短分离时间, 提高分析速度; 酸度太低则需要较长洗脱时间, 甚至无法洗脱。图 4 的结果表明, 洗脱液为 2% 盐酸时, 被树脂吸附的 Cd 元素无法洗脱。洗脱液为 5%, 10%, 15%, 20% 盐酸时, Cd 均可在 9 min 内定量洗脱。此阶段考察了除 Cd 之外的其他杂质元素在以上分离条件下的行为, 发现 Mg, Mn, Co, Cu, Pb 5 种元素具有较好的分离富集效果, 回收率均可达到或超过 85%, 但无法用 5% 盐酸快速洗脱。为避免酸度过高, 同时保证 Cd 等 6 种杂质元素洗脱完全, 选择 10% 盐酸作为洗脱液。

2.2.4 流速

流速对分离效果及周期有着重要影响。加快流速可以更快地将树脂上残留的 Zr 洗出柱外, 缩短分离周期, 但流速过高有可能使 Cd 等杂质元素来不及发生交换反应而漏失; 较低流速下水相中金属离子和树脂接触时间增长, 交换反应较为完全, 但会延长分离周期。因此, 需要选择合适的流速,

在保证分离效果的前提下尽量缩短分离周期。

将流速分别设置为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 和 3.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量保持不变。进样、淋洗和洗脱的流速保持一致, 淋洗和洗脱过程分别观察 10 min。不同流速下淋洗液中 Zr 浓度的变化见图 5, 洗脱液中 Cd 浓度的变化见图 6, Cd 的回收率见表 6。

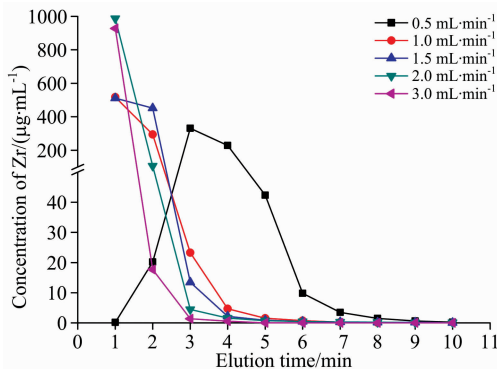


图 5 不同流速下淋洗液中 Zr 浓度的变化

Fig. 5 The variation of concentration of Zr in the eluent under different flow rate

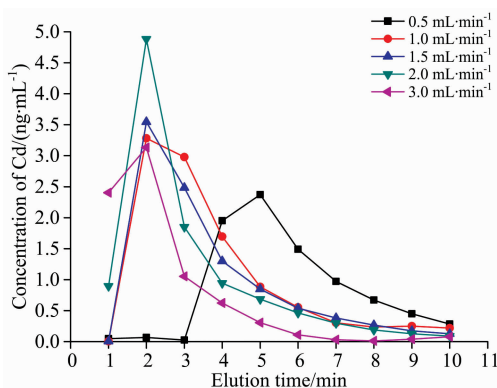


图 6 不同流速下洗脱液中 Cd 浓度的变化

Fig. 6 The variation of concentration of Cd in the eluent under different flow rate

表 6 不同流速下 Cd 的回收率

流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	Cd 的回收率/%
0.5	95.0
1.0	93.2
1.5	88.9
2.0	84.9
3.0	69.8

由图 5 可以看出, 流速越快, 淋洗液中 Zr 的浓度降低速度越快。淋洗 5 min 后, 在 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 及更高流速下, 淋洗液中 Zr 的浓度均可降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下, 可以达到去除干扰的目的。图 6 的结果表明随着流速的加快, 吸附在树脂上的 Cd 越快被洗脱。洗脱 5 min 后, 在 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 及更高流速下, 收集的洗脱液中 Cd 的浓度均可降至 1.0 $\text{ng} \cdot$

mL^{-1} 以下, 说明大部分 Cd 已被洗脱。

由表 6 可以看出, 一定洗脱液体积下, 流速在 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \sim 2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Cd 的回收率较好。当流速达到 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 回收率偏低, 可能是因为流速过快, 使得洗脱液与树脂接触时间短, 交换反应不够充分。为缩短分离周期, 同时保证杂质元素洗脱完全, 选择淋洗和洗脱流速均为 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2.5 进样浓度

在一定的进样体积下, 增加进样浓度可以提高富集倍数, 降低方法的检出限。在上述选定分离条件下, 将进样浓度从 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增加至 20, $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 进样时间 1 min。测定淋洗液中 Zr 残留浓度降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 所需要的时间, 同时收集 9 mL 洗脱液, 测定 Cd 的回收率, 结果如见表 7。

表 7 不同进样浓度下淋洗液中 Zr 浓度降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 所需时间和 Cd 的回收率

Table 7 The required time for concentration of Zr decreasing to $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ in the eluent and recovery of Cd under different sampling concentration

进样浓度 /($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	所需时间 /min	Cd 的回收率 /%
10	5	99.1
20	7	92.3
50	9	90.3

由表 7 可以看出, 随着进样浓度的提高, 溶液中残留的 Zr 降至 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 所需要的时间越长。为达到富集杂质元素的目的, 选择进样浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 进样时间 1 min, 相对于 ICP-MS 通常采用的 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的进样浓度, 此时待测元素被富集 10 倍, 可获得更低的方法检出限。

2.3 检测同位素和内标元素的选择

按照丰度大、干扰小、灵敏度高的原则选择测定同位素质量数, 按照待测元素和内标元素在质量数和电离能尽量相匹配的原则选择内标元素, 选择结果见表 8。

2.4 方法检出限和定量限

将 0.5 g 纯 Zr 样品按 1.3.1 所述溶样方法溶解, 定容至 10 mL 容量瓶中, 作为与样品基体接近的空白溶液进行检出限试验。将 11 份溶液按上述分离条件分离后测定 Cd 等 6 种元素, 其他未分离的元素用基体浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液直接测定。分别以 3 倍和 10 倍标准偏差计算方法的检出限和定量限, 结果见表 8。

2.5 方法精密度和加标回收率

将 Zr-zirlo 核级锆合金样品按上述方法平行测定 5 次, 计算精密度, 并采用加标回收的方法进行了准确度验证, 结果见表 9。

表 8 方法检出限和定量限

Table 8 Detection limit and limit of quantitation of the method

待测元素	内标元素	空白测定值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, $n=5$)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
^{11}B	^{133}Cs	0.175	0.21	0.69
$^{24}\text{Mg}^*$	^{45}Sc	0.609	0.099	0.33
^{51}V	^{133}Cs	0.259	0.071	0.24
^{52}Cr	^{133}Cs	0.295	0.13	0.42
$^{55}\text{Mn}^*$	^{45}Sc	0.310	0.044	0.15
$^{59}\text{Co}^*$	^{45}Sc	0.054	0.005 8	0.019
^{60}Ni	^{133}Cs	2.13	0.21	0.70
$^{63}\text{Cu}^*$	^{45}Sc	0.446	0.028	0.092
$^{113}\text{Cd}^*$	^{133}Cs	0.097	0.011	0.037
^{182}W	^{133}Cs	0.113	0.060	0.20
$^{208}\text{Pb}^*$	^{133}Cs	0.141	0.006 1	0.020

注: 带 * 的元素是经过分离富集后测定的

Note: Elements with * were determined after separation and enrichment

表 9 方法精密度和加标回收率

Table 9 Method precision and recovery

待测元素	初始值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD(% $n=5$)	回收率 /%
^{11}B	0.69	0.5	1.15	4.3	92
$^{24}\text{Mg}^*$	0.33	5	8.17	4.0	97.4
^{51}V	0.24	0.5	0.78	2.9	108
^{52}Cr	29.0	30	60.0	4.4	103
$^{55}\text{Mn}^*$	2.86	30	57.3	4.6	95.7
$^{59}\text{Co}^*$	0.071	1	1.69	2.7	98.0
^{60}Ni	3.13	5	7.61	3.7	89.6
$^{63}\text{Cu}^*$	0.096	1	2.03	3.4	107
$^{113}\text{Cd}^*$	0.13	1	2.30	4.6	100
^{182}W	0.27	0.5	0.76	1.8	98.0
$^{208}\text{Pb}^*$	0.23	5	7.12	2.2	96.4

注: 带 * 的元素是经过分离富集后测定的, 加标量考虑了富集效果

Note: Elements with * were determined after separation and enrichment, the enrichment effects was considered in the test of recovery

3 结论

建立了 ICP-MS 法测定锆合金中 11 种微量杂质元素含量的方法。采用离子交换法有效消除了基体干扰, 实现了痕量 Cd 元素的测定, 同时 Mg 等另 5 种元素获得了富集, 降低了检出限; 方法分离周期控制在 15 min 左右, 具有较快的分析速度; B 等其他 5 种元素不经分离直接测定。方法的定量限为 $0.019 \sim 0.33 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 进一步提高进样浓度有望实现更低的检出限。本实验方法可为同类合金样品中相同元素的测定提供参考。

References

- [1] LIU Jian-zhang(刘建章). Nuclear Structural Material(核结构材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 5.
- [2] GB/T 26314—2010 National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Designation and Composition of Zirconium and Zirconium Alloys(锆及锆合金牌号和化学成分).
- [3] MA Xiao-min, WANG Hui, LI Bo, et al(马晓敏, 王 辉, 李 波, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册), 2015, 51(12): 1693.
- [4] GB/T 13747.17—2017 National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Methods for Chemical Analysis of Zirconium and Zirconium Alloys-Part 17: Determination of Cadmium Content-Polarography(锆及锆合金化学分析方法示波极谱法测定镉量).
- [5] MA Xiao-long, LI Gang, LI Yan, et al(马晓龙, 李 刚, 李 艳, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册), 2014, 50(3): 345.
- [6] LIU Hu-sheng, SHAO Hong-xiang(刘虎生, 邵宏翔). Technology and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱技术与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 3.
- [7] JIN Lan-lan, WANG Xiu-ji, LI Hui-lai, et al(靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2016, 36(7): 1.
- [8] Machado R C, Amaral C D B, Schiavo D, et al. Microchemical Journal, 2017, 130: 271.
- [9] Houk R S. Anal. Chem., 1986, 58(1): 97A.
- [10] LUO Ce, LEI Xiao-yan, HUANG Yong-hong, et al(罗 策, 雷小燕, 黄永红, 等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2016, 32(4): 515.
- [11] Li Yatai, Guo Wei, Wu Zhiwei, et al. Microchemical Journal, 2016, 126(2016): 194.
- [12] CHEN Xue, WANG Jun, FENG Liu-xing, et al(陈 雪, 王 军, 冯流星, 等). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2016, 37(1): 31.
- [13] Yamada Noriyuki. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 110(2015): 31.
- [14] LIU Bing-bing, LIU Jia, ZHANG Chen-ling, et al(刘冰冰, 刘 佳, 张辰凌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(12): 3917.
- [15] LI Rong, LI Na, TONG Jian, et al(黎 蓉, 李 娜, 童 坚, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2009, 37(5): 749.

Determination of Trace Impurity Elements in Zircaloy by Ion Exchange-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy

ZHANG Liang-liang, WANG Chang-hua, HU Fang-fei, MO Shu-min, LI Ji-dong*

Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., National Analysis and Testing Center of Nonferrous Metals and Electronic Materials, Beijing 100088, China

Abstract Zircaloy has been widely applied in the nuclear industry for its excellent nuclear properties, in which the impurity element content is usually controlled at a very low level. Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) is an inorganic mass spectrometry for the simultaneous analysis of multiple elements and has widely been used in the metallurgical analysis. ICP-MS has such advantages as simple spectrogram and high sensitivity, but inevitably there is mass spectrum interference problems, which need to be solved by other auxiliary means. Matrix separation is required for all isotopes are interfered by polyatomic ions or isobars of Zr and Sn when Cd in zircaloy was determined by ICP-MS. A method for the determination of 11 trace impurity elements including Al, B, Mg in zircaloy by ICP-MS was developed, among which 6 elements such as Cd and Mg were separated and enriched by micro cation exchange column. The potential interference of ^{113}In on ^{113}Cd was corrected by the interference correction equation. Other impurity elements ions were directly determined by internal standard method without separation. Impurity ions such as Cd^{2+} in dilute hydrofluoric acid were adsorbed on the cation exchange column, while Zr forms a complex anion which was not adsorbed, thus impurity ions were separated from matrix elements and got enriched. The impurity ions were eluted with hydrochloric acid and detected by ICP-MS, thereby eliminating the interference of Zr on the determination of Cd. The experimental conditions for the separation of Cd and Zr were studied, including medium acidity, leaching acidity, elution acidity, sampling

concentration and flow rate. The behavior of other impurity elements under the separation conditions obtained by an optimization experiment was also investigated. The results demonstrate that Mg, Mn, Co, Cu, Pb have similar behavior of separation and enrichment to Cd and can be determined simultaneously. The final separation conditions were as follows. 2 mL sample with concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ was pumped with a flow rate of $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (medium acidity was 0.5% hydrofluoric acid), then leached with 0.5% hydrofluoric acid for 9 min, and finally eluted with 10% hydrochloric acid for 4.5 min. The separation period of the method is about 15 min, and detection limit were $0.0058 \sim 0.21 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. The recoveries ranged from 85% to 110%, and RSD is less than 5% for each element. The 11 impurity elements in Zr-zirlo zircaloy sample of nuclear grade were analyzed by this method, and the precision and accuracy of results both meet the requirements of corresponding product standard.

Keywords Cation exchange; Inductively coupled plasma mass spectroscopy; Zircaloy; Cadmium; Impurity elements

(Received Jul. 12, 2019; accepted Dec. 5, 2019)

* Corresponding author