

ICP-AES 法测定铀铌锆合金中的铌和锆

王翠萍, 董世哲, 李琳, 贺美英

(包头核材料厂, 内蒙古 包头 014035)

摘要:将铀铌锆合金试样用硝酸、过氧化氢和氢氟酸溶解, 在 JY-70 II 改进型光电直读光谱仪上, 用内标同步稀释法, 快速、简便地测定了铀铌锆合金中的铌、锆含量。测量范围(质量分数)为: 铌, 1%~10%; 锆, 0.33%~3.33%。其相对标准偏差分别为: 铌, 优于 3.2%; 锆, 优于 2.5%。

关键词:铀铌锆合金; 电感耦合等离子体-原子发射光谱; 铌; 锆

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6931(2003)S0-0169-04

Determination of Nb and Zr in U-Nb-Zr Alloys by ICP-AES

WANG Cui-ping, DONG Shi-zhe, LI Lin, HE Mei-ying

(Baotou Nuclear Material Plant, Baotou 014035, China)

Abstract: The U-Nb-Zr alloy sample is dissolved by HNO₃, H₂O₂ and HF, and the contents of Nb and Zr in the sample are determined on the JY-70 II type ICP-AES by using the internal standard synchronous dilution method. The range of determination is 1%~10% and 0.33%~3.33%, respectively for Nb and Zr. The relative standard deviation is better than 3.2% for Nb, and 2.5% for Zr. The method is rapid and convenient for determining Nb and Zr in U-Nb-Zr alloy sample.

Key words: U-Nb-Zr alloy; ICP-AES; Nb; Zr

铀铌锆合金中铌和锆的含量直接影响着合金的性能, 工艺上需严格控制铌、锆的含量。本文所述铀铌锆合金中铌的质量分数为 1%~10%, 锆的为 0.5%~2.5%; 铌锆比为 3:1。有人曾用分光光度法测定了铀铌锆合金中的铌和锆, 其质量分数分别为铌 7.5%, 锆为 2.5%, 方法的相对标准偏差优于 5%, 回收率为 94%~106%。该法操作繁琐, 分析周期长。根据现有资料, 目前尚未查到国内外公开发表的相关文章。ICP-AES 法具有较宽的线性范围、很好

的检测灵敏度和较高的精密度, 可选择多道元素作测量单道元素的内标, 不仅可做微量元素分析, 而且可做常量元素分析, 且该方法操作过程简单, 分析速度快, 准确度高。

铀光谱谱线虽复杂, 但其检测灵敏度远比铌、锆差。这样, 可不分离铀直接测定铌和锆, 为了减少大比例稀释样品引起的误差, 提高光谱分析过程中的精密度, 加入内标元素同步稀释, 使待测元素和内标元素的比值不会因稀释而改变, 从而保证方法的准确度, 经稀释后铀的

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-03-30

作者简介: 王翠萍(1962—), 女, 山西保德人, 工程师, 分析化学专业

浓度很低,不会造成对仪器的污染。

采用 ICP-AES 法测定铈铈合金中铈和锆,需要解决 3 个问题:1) 找出溶解试样的最佳条件,保证试样溶解完全,且浓度和介质适合于上机测定;2) 选择合适的内标元素及其分析线;3) 选择合适的铈、锆分析线。本实验研究解决上述问题,建立铈铈合金中铈和锆的快速、简便分析方法,用于日常样品分析。

1 实验

1.1 仪器与试剂

测量仪器选用 JY70-II 改进型光电直读光谱仪,其测量条件如下。

1) 分析线:铈,316.340 nm(单道),扣背景位置,右 0.013 9;锆,343.823 nm(单道),扣背景位置,左 0.029 6;钒,310.230 nm(多道)。

2) 高频功率:电位器示数为 6.8。

3) 氩气流速:等离子气流速为 14 L/min;载气流速为 0.4 L/min。

4) 屏蔽气流速为 0.5 L/min;溶液提升量

为 1 mL/min;观察高度在工作线圈上方 10 mm;清洗时间为 10 s;积分时间为 10 s;采用分析方式为 5。

所用试剂均为优级纯试剂。水为去离子水,盐酸用优级纯试剂重蒸。

1) 盐酸溶液: $\rho(\text{HCl})=1:1$;氢氟酸: $\rho=1.128 \text{ g/mL}$;过氧化氢: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

2) 铈标准贮备溶液:1 g/L;锆标准贮备溶液:1 g/L;钒内标贮备溶液:10 g/L;酒石酸溶液:50 g/L,铈溶液:10 g/L。

3) 铈、锆混合标准贮备液:按表 1 所列的量分取上述标准溶液,用水配制成 100 mL,转移至塑料瓶中保存。

4) 铈、锆混合上机标准溶液:分取上述各混合标准贮备液 1 mL 置于 3 个 100 mL 容量瓶中,以水定容,移入塑料瓶中保存。

3 个标准待测液对应的样品编号和铈、锆质量分数分别为:1#,1.00%、0.33%;2#,2.50%、0.83%;3#,10.00%、3.33%。

表 1 标准系列贮备液

Table 1 Standard series of stored solution

标准样品号	铈加入量/mg	锆加入量/mg	钒加入量/mg	酒石酸加入量/mL	钒内标加入量/mL
1#	1.00	0.33	98.67	5	1
2#	2.50	0.83	96.67	5	1
3#	10.00	3.33	86.67	5	1

1.2 实验方法

1) 将样品用硝酸(1:2)低温加热清洗至出现金属光泽后,再用水清洗两次,乙醇脱水低温烘干(若表面无氧化,则直接用乙醇清洗,低温烘干)。

2) 称取 100 mg 试样于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 2 mL HCl,1 mL H_2O_2 ,低温溶解后,加 1~2 滴氢氟酸,溶液变清亮,继续溶解样品中的铈和锆 2 min,稍提高温度,加入 2 mL HCl 赶除多余氢氟酸,样品体积浓缩为 2 mL 左右时,冷却,转移至已盛有 5 mL 酒石酸溶液、1 mL 钒内标溶液的 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。分取 1 mL 上述溶液至 100 mL 容量瓶中定容。此溶液为待测溶液,试样浓度为 10 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 试样溶解

铈铈合金样品中的铈、锆属难熔金属,能否溶解完全直接影响测定结果的准确性。

不加氢氟酸,用盐酸和过氧化氢虽能使样品溶解,但样液不清亮,测量时结果偏低,这是由于试样中的铈、锆溶解不完全所致。

氢氟酸对铈、锆有较强的络合能力,它是溶解铈、锆的最佳溶剂。实验表明:在 100 mg 样品中加入 1~2 滴氢氟酸,能使铈锆溶解完全,测定结果稳定。

本实验在待测液中加入 1~2 滴(约 0.1 mL)氢氟酸,再用盐酸赶除多余的氢氟酸,

这时,样液中残留氢氟酸的量再稀释 10 000 倍后,上机测定对分析仪器无影响。

2.2 内标的选择

对于内标同步稀释法,内标的选择极其重要。应尽量选择性质较相似且对待测元素无干扰的元素作为内标。

根据多年经验和实验,选择钒作测定铌和锆的内标。钒在试样测定溶液中的浓度为 1 mg/L。

实验表明,不采用内标时,测量结果的精密程度达不到 5%。

2.3 分析线的选择

选择铌、锆较灵敏的分析线进行轮廓扫描,并在适当的位置扣除背景。

经多次实验证实:铌、锆的分析线分别为 316.340 nm 和 343.823 nm 时,测定精度和稳定性均好。以下试验采用这两条分析线。

2.4 干扰实验

在相当于低号标准的铌(0.1 mg/L)、锆(0.033 mg/L)溶液中,分别加入 10、20、30、40 mg/L 的铀,观察铌和钒、锆和钒的谱线强度比 $I_{Nb/V}$ 、 $I_{Zr/V}$ 的变化。

结果表明,随着铀浓度的增加,谱线强度比逐渐减小。在铀浓度为 20 mg/L 以下时,谱线强度比值变化较小;在 10 mg/L 时,根据铌 316.340 nm 和锆 343.823 nm 的扫描轮廓图可看出:铀对铌、锆均无干扰,锆对铌无干扰;而铌对锆略有影响,但此干扰可在适当位置(左:0.029 6 nm)扣除背景消除。

根据铌 316.340 nm 的检测限 0.04 mg/L、锆 343.823 nm 的检测限 0.007 1 mg/L 和试样稀释操作的方便,采用试样分析浓度为 10 mg/L,此时,铌的低标溶液浓度为 0.1 mg/L,锆的低标溶液浓度为 0.033 mg/L,满足铌、锆测定灵敏度的要求。

在此浓度下,铀对分析线和内标线强度比的影响均不大,但为避免标准溶液与样品溶液不一致带来系统误差,在标准溶液中也加入与试样溶液中相同浓度的铀,从工作曲线可看出,曲线线性良好。在此浓度下,其它杂质的含量极低,它们的干扰不予考虑。

2.5 酒石酸加入量对铌、锆测定的影响

铌和锆是易水解元素,分析试样溶液及标

准溶液皆是接近中性的稀溶液,若不采取措施,铌、锆将发生水解而缓慢产生沉淀,尤其是铌。为此,加入酒石酸,使铌和锆与之形成稳定络合物,防止水解。

实验表明:加入酒石酸 1~6 mL,测定结果在测量精度范围内一致。为使标准溶液稳定性好,在标准溶液和样品中均加入相同量的酒石酸溶液。本实验选择的酒石酸溶液加入量为 5 mL。

2.6 样品分析

按实际样品组成,配制含铌质量分数分别为 1.00%、7.50%、10.00%,锆为铌质量分数的 1/3,即 0.33%、2.50%、3.33% 的铀、铌、锆合成样品,分别编号为样品 A、样品 B、样品 C。

使样品溶液浓度为 10 mg/L,按仪器选择条件测定精密度和回收率,对质量分数铌 7.50%、锆 2.50% 的合成样进行了 6 次分取稀释试验;对实际样品进行溶 1 g 大样、分取 100 mg 小样和直接称取 100 mg 小样试验的测定结果比较。

从结果可以得出,分取稀释过程的误差可忽略。但为了减少误差,样品的稀释比例应与标准的稀释比例相近。

为考察仪器、样品均匀性等因素引起样品测定结果的波动性,在不同时间进行了测定,测定结果列于表 2、3。

按不同时间多次测定,1# 样品中铌的质量分数大部分落在 7.50%~7.80% 之间,锆落在 1.95%~2.15% 之间。

不同时间测定的结果略有差异,这表明:一方面样品本身可能不均匀;另一方面,对于高含量样品的测定,仪器波动对测定结果的影响不能忽视。

表 2 合成样品的分析结果

Table 2 Analytical results of complex sample

样品	$\bar{w}(n=6)/\%$		$s_r(w)/\%$		平均回收率/%	
	Nb	Zr	Nb	Zr	Nb	Zr
A	1.03	0.34	1.4	2.5	103.0	103.0
B	7.53	2.53	0.52	1.6	100.4	101.2
C	10.03	3.36	0.20	0.86	100.3	100.9

表3 实际样品的分析结果

Table 3 Analytical results of actual sample

样品	测量时间	$\bar{w}(n=6)/\%$		$s_r(w)/\%$	
		Nb	Zr	Nb	Zr
1#	2001-05-25	7.62	2.02	1.1	0.58
	2001-05-25	7.77 ¹⁾	2.06 ¹⁾	0.88	0.72
	2001-11-28	7.57	2.06	1.0	1.4
2#	2001-11-30	2.42	0.63	1.9	2.4
	2001-11-30	2.38 ¹⁾	0.67 ¹⁾	1.1	1.2
3#	2001-12-02	1.06	0.59	3.2	2.1

注:1) 大样分取小样的分析结果

2.7 样品比对测量结果

用1#、2#、3#3个实际样品,同时采用相同的样品处理方法,分别采用ICP-AES法和XRF法(X荧光光谱法)进行测定。两种方法的分析结果列于表4。

从表4所列数据可看出,两种方法的分析结果相互符合较好。

表4 分析结果比较

Table 4 Comparison of the analytical results

样品	成分含量 $w/\%$			
	ICP-AES法		XRF法	
	Nb	Zr	Nb	Zr
1#	7.62	2.07	7.81	1.91
2#	2.97	0.71	2.69	0.74
3#	1.06	0.59	1.06	0.62

注:比对分析中, $n=4\sim 6$

3 结论

采用ICP-AES内标同步稀释法,不经铀分离直接测定了铀铌锆中铌和锆的含量,测定范围内铌的相对标准偏差(RSD)优于3.2%,锆的RSD优于2.5%。本方法与XRF法的测定结果符合较好。

在测量过程中,应注意保持仪器处于稳定状态。若出现数据异常,则应检查仪器条件,并重新测量标准溶液和试样溶液。

(上接第165页,From p. 165)

4) 恒温条件影响量热计的灵敏度,内外恒温体温差升高,灵敏度有所升高,但噪声水平相应增加,信噪比减小。

参考文献:

- [1] Kapulla H, Heine R. Experimental Results and Experience With the KfK-Tritium Calorimeter [J]. Fusion Technol, 1992, 28: 1 020~1 025.
- [2] Mason JA, Vassallo G. Tritium Measurement by Isothermal Calorimetry [J]. Fusion Technol, 1992, 21: 425~429.
- [3] Thornton MI, Vassallo G, Miller J, et al. Design and Performance Testing of a Tritium Calorimeter [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, 1995, 363: 598~603.
- [4] Hans A, Reinhard K, Rolf H. Tritium Inventory Measurement Using Calorimetry [J]. Fusion Technol, 1992, 21: 412~418.
- [5] ANSI N15.22-1987, Plutonium-bearing Solids Calibration Techniques for Calorimetric Assay [S].