

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 核级铁铬铝合金中 10 种杂质元素

杨平, 邓传东, 孙琳, 盛红伍\*, 安身平

(中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料国家重点实验室, 四川成都 610213)

**摘要:**核级铁铬铝合金是非常重要的包壳材料, 杂质元素含量对其性质有着十分重要的影响, 因此需要准确测定其含量。采用硝酸-盐酸混合酸溶解, 再加氢氟酸使样品完全溶解。选择 Mn 257.610 nm、Mo 204.598 nm、Nb 295.088 nm、Ni 231.604 nm、Si 212.412 nm、Ta 269.452 nm、Ti 334.941 nm、V 310.230 nm、Y 371.030 nm、Zr 327.305 nm 作为分析谱线, 采用基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应的影响, 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定核级 FeCrAl 合金中 Mn、Mo、Nb、Ni、Si、Ta、Ti、V、Y、Zr 等 10 种杂质元素含量的方法。各元素在线性范围内, 校准曲线线性相关系数均不小于 0.9997; 方法中各元素检出限为 0.30~31  $\mu\text{g/g}$ 。按照实验方法测定核级 FeCrAl 合金中 10 种杂质元素, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 1.1%~4.5%, 加标回收率为 95%~105%。

**关键词:**核级铁铬铝合金; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 锰; 钼; 钨; 镍; 钹; 硅; 钽; 钛; 钒; 钇; 锆

中图分类号: O657.31; TF03<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)11-0074-05

铁铬铝(FeCrAl)合金具有优良的高温抗氧化性能和高电阻率, 还具有优良导热、导电等性能, 因此是众多工业领域, 尤其是国防工业必需的关键材料。在 FeCrAl 合金中加入适量的杂质元素, 可以改变其性质和用途, 使之能满足更广泛的应用。Fe-CrAl 合金与目前压水堆(PWR)堆芯燃料组件结构相容性较好, 已成为耐事故燃料(ATF)包壳技术方案中最具工程应用前景的材料之一<sup>[1-2]</sup>。但是, 现有的 FeCrAl 合金不完全适用于反应堆中的包壳系统, 因而“核级”FeCrAl 合金的概念被提出。核级设计在这里主要包括几个重要的特点: 长时间高温下良好的力学性能、抗氧化性、抗辐照性能、长期水腐蚀抗性、与 UO<sub>2</sub> 燃料的兼容性和中子经济性等<sup>[3-4]</sup>。核级 FeCrAl 中杂质元素对其性质及质量可靠性有着十分重要的影响, 因此需要准确测定其含量。

对于合金中杂质元素的分析, 一般多采用分光光度法<sup>[5]</sup>、火焰原子吸收光谱法(FAAS)<sup>[6]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等<sup>[7-8]</sup>。分光光度法手续繁琐, 共存元素干扰严重, 不同元素必须采用不同的测定方法, 操作复杂、费时费力。

FAAS 检出限低, 但测定周期长、操作繁琐, 不适合多元素的同时分析; 而 ICP-AES 由于具有灵敏度高、检出限低、稳定性好、消除背景干扰能力强、动态线性范围宽、分析速度快、可实现多元素同时测定等优点, 广泛应用于微量及痕量元素的测定。

以往关于核级 FeCrAl 合金的研究主要集中于制备过程、结构表征、微观形貌等, 鲜见同时检测 FeCrAl 材料中多种杂质元素的方法报道。目前, FeCrAl 合金纤维丝中钨<sup>[9]</sup>、氮<sup>[10]</sup>的测定已有相关报道, 但针对 FeCrAl 合金中 Mn、Mo、Nb、Ni、Si、Ta、Ti、V、Y、Zr 等 10 种杂质元素的测定还鲜见报道。本文采用硝酸-盐酸混合酸和氢氟酸溶解样品, 采用基体匹配法绘制校准曲线, 使用 ICP-AES 测定 FeCrAl 合金中 10 种元素, 能够满足日常分析要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

iCAP6300 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国热电公司); BSA124S 电子天平(德国赛多利斯公司); 分度值 0.1 mg。

收稿日期: 2019-02-13

作者简介: 杨平(1969—), 男, 工程师, 大学本科, 主要从事材料分析工作; E-mail: yp0610@163.com

\* 通讯联系人: 盛红伍(1970—), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事核材料研究工作; E-mail: 13808071838@163.com

ICP-AES 工作条件:等离子源频率为 27.12MHz; RF 功率为 1150 W;雾化气流量为 0.50 L/min;辅助气流量为 0.5 L/min;观测方式为水平观测;分析泵速为 50 r/min;冲洗时间为 25 s;氩气(纯度不小于 99.99%);耐氢氟酸型进样系统;波长范围为 166~847 nm。

## 1.2 主要试剂

硝酸:优级纯;盐酸:优级纯;硝酸-盐酸混合酸: $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{盐酸}}:V_{\text{水}}=3:2:5$ ;氢氟酸:优级纯。

铁基体溶液:25 mg/mL,称取 2.5 g 铁粉置于 100 mL 烧杯中,加入硝酸和盐酸溶解,冷却后,定容于 100 mL 容量瓶中;铬基体溶液:10 mg/mL,称取 1.0 g 铬粉(99.99%)置于 100 mL 烧杯中,加入硝酸和盐酸溶解,冷却后,定容于 100 mL 容量瓶中;铝基体溶液:5.0 mg/mL,称取 0.50 g 铝粉(99.99%)置于 100 mL 烧杯中,加入硝酸和盐酸溶解,冷却后,定容于 100 mL 容量瓶中。

## 1.3 实验方法

准确称取 0.10 g(精确到 0.0001 g)样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 硝酸-盐酸混合酸,盖上表面皿,120℃左右加热溶解,冷却至室温。再加 1.0~1.5 mL 氢氟酸,使样品完全溶解。将溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。在 ICP-AES 上进行测量。

## 1.4 结果的计算

按式(1)计算各待测元素含量:

$$w_i = \frac{b \times V \times 10^{-4}}{m} \quad (1)$$

式中: $w_i$ 为样品中各元素含量,%; $b$ 为测得元素的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$ ; $V$ 为试液的体积,mL; $m$ 为样品的质量,g。

## 1.5 标准溶液系列的制备

分别移取各元素的标准溶液于 4 个 100 mL 容量瓶中,再各加 10 mL 硝酸-盐酸混合酸、1.0~1.5 mL 氢氟酸,并分别加入与待测试液中铁、铬、铝相同量的铁、铬、铝(溶液中铁、铬、铝的质量浓度分别为 0.75、0.15、0.050 mg/mL),定容、摇匀。此标准溶液系列中各元素的质量浓度见表 1。

# 2 结果与讨论

## 2.1 溶样酸

不同的溶样酸使溶液的黏度和表面张力不同,从而使离子质点的运动速度及分布发生变化,进而影响雾化效率,导致谱线强度的变化,最终对测定造

表 1 标准溶液系列中各元素的质量浓度

Table 1 Mass concentration of each element in standard solution series  $\mu\text{g/mL}$

元素 Element	S1	S2	S3	S4
Mn	0	1.0	5.0	10
Mo	0	10	20	40
Nb	0	5.0	10	20
Ni	0	1.0	5.0	10
Si	0	1.0	2.0	4.0
Ta	0	1.0	5.0	10
Ti	0	1.0	5.0	10
V	0	0.50	1.0	2.0
Y	0	0.20	0.40	1.0
Zr	0	1.0	2.0	4.0

成影响。FeCrAl 合金主要成分为铁、铬、铝,只使用一种强酸很难彻底地溶解,而且耗时比较长。因此,试验分别采用硫酸-磷酸混合酸、硝酸-盐酸混合酸溶解 FeCrAl 合金样品。结果表明,采用硫酸-磷酸混合酸溶解样品,能够完全地溶解样品,但是由于磷酸、硫酸的黏度较大,雾化效果差,在实际上机测定时进样速度减慢,易产生物理干扰,进而使测定灵敏度降低,不适宜上机测定;采用硝酸-盐酸混合酸,在电热板上加热至 120℃左右进行溶解,样品的大部分能够快速溶解,但是在烧杯中还残留部分物质,冷却至室温后,再加氢氟酸,能使样品快速、完全地溶解。因此本文选择硝酸-盐酸混合酸加氢氟酸的方法溶解样品。

## 2.2 分析谱线

FeCrAl 合金中存在的元素种类多,光谱干扰是 ICP-AES 最为严重的干扰。利用 iTEVA 软件,拍摄含所有待测元素溶液的全谱图,剔除那些受元素干扰及元素间相互干扰的谱线,选择不受干扰的分析谱线,每个待测元素选择 2~3 条强度不等的分析谱线,并对选择的分析谱线进行校正。用标准溶液和基体溶液进行各元素的图谱叠加与对照,选择强度大、峰型好、干扰少的谱线作为分析线。所选各元素的分析谱线分别为:Mn 257.610 nm、Mo 204.598 nm、Nb 295.088 nm、Ni 231.604 nm、Si 212.412 nm、Ta 269.452 nm、Ti 334.941 nm、V 310.230 nm、Y 371.030 nm、Zr 327.305 nm。

## 2.3 基体效应

电感耦合等离子体原子发射光谱法中干扰分为两大类,即光谱干扰和非光谱干扰。对于光谱干扰,可以选择受干扰较少的分析谱线来避免;而非光谱干扰,可以采用基体匹配法配制标准溶液系列,即在

标准溶液中加入基体匹配物,从而补偿待测元素在实际样品中与标准溶液中受到影响的差异。

试验首先考察铁、铬、铝对待测元素的测定是否存在基体效应。配制了含有基体铁(0.75 mg/mL)、铬(0.15 mg/mL)、铝(0.05 mg/mL)的标准溶液系列和不含基体的标准溶液系列。标准溶液系列中各待测元素质量浓度同表 1。按仪器工作条件对标准溶液系列进行测定,以各元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,分别绘制校准曲线。结果表明,基体匹配法绘制的校准曲线其线性回归方程的斜率比

未进行基体匹配的低,说明基体对各元素存在抑制作用。本法通过基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应的影响,即在标准溶液系列中加入与试液中相同量的铁、铬、铝。

## 2.4 校准曲线和检出限

按仪器工作条件对标准溶液系列进行测定,以各元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,见表 2;在相同工作条件下测定空白溶液 11 次,用测定结果标准偏差的 3 倍作为检出限,测定结果标准偏差的 10 倍作为测定下限,见表 2。

表 2 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数,检出限和测定下限

Table 2 Linear ranges, linear regression equations, correlation coefficients of calibration curve, detection limits and low limits of determination

元素 Element	线性范围 Linear range/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数( $R^2$ ) Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ ( $\mu\text{g/g}$ )	测定下限 Low limit of determination/( $\mu\text{g/g}$ )
Mn	1.0~10	$y=6.647 \times 10^4 x + 4.014 \times 10^2$	0.9999	0.30	1.0
Mo	10~40	$y=4.237 \times 10^2 x - 4.516$	1.0000	8.7	29
Nb	5.0~20	$y=4.712 \times 10^3 x + 1.334 \times 10^2$	0.9999	6.9	23
Ni	1.0~10	$y=3.610 \times 10^3 x + 1.496 \times 10^2$	1.0000	1.5	5.0
Si	1.0~4.0	$y=3.739 \times 10^2 x + 4.871 \times 10^2$	1.0000	22	73
Ta	1.0~10	$y=1.237 \times 10^3 x + 9.864 \times 10^2$	0.9999	31	103
Ti	1.0~10	$y=3.063 \times 10^3 x + 1.145 \times 10^3$	0.9997	0.60	2.0
V	0.50~2.0	$y=1.434 \times 10^4 x + 1.687 \times 10^3$	1.0000	2.4	8.0
Y	0.20~1.0	$y=1.232 \times 10^5 x - 3.164 \times 10^2$	1.0000	0.9	3.0
Zr	1.0~4.0	$y=1.385 \times 10^4 x + 4.504 \times 10$	1.0000	6.0	20

## 2.5 精密度试验

按照选定的实验条件,选择实验方法测定核级 FeCrAl 合金样品中 Mn、Mo、Nb、Ni、Si、Ta、Ti、V、

Y、Zr,进行精密度试验,结果见表 3。表 3 数据表明,结果的相对标准偏差(RSDs,  $n=6$ )为 1.1%~4.5%。

表 3 核级 FeCrAl 合金样品中 10 种杂质元素的测定结果

Table 3 Determination results of 10 impurity elements in nuclear grade FeCrAl alloy sample

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
Mn	0.0151, 0.0152, 0.0153, 0.0154, 0.0151, 0.0149	0.0152	1.2
Mo	2.18, 2.16, 2.14, 2.19, 2.10, 2.13	2.15	1.6
Nb	1.24, 1.25, 1.27, 1.29, 1.27, 1.25	1.26	1.5
Ni	0.101, 0.099, 0.100, 0.102, 0.103, 0.101	0.101	1.4
Si	0.185, 0.184, 0.183, 0.176, 0.176, 0.176	0.180	2.5
Ta	0.415, 0.405, 0.407, 0.404, 0.411, 0.407	0.408	1.1
Ti	0.0970, 0.0971, 0.0990, 0.101, 0.0991, 0.0984	0.0980	1.5
V	0.0972, 0.0961, 0.0961, 0.0993, 0.0940, 0.0941	0.0961	2.0
Y	0.0196, 0.0217, 0.0205, 0.0194, 0.0197, 0.0194	0.020	4.5
Zr	0.198, 0.192, 0.202, 0.199, 0.193, 0.199	0.197	2.1

## 2.6 加标回收试验

选择 1 个核纯 FeCrAl 合金样品,按照实验方法

进行加标回收试验,结果见表 4。表 4 数据表明,回收率为 95%~105%。

表 4 核纯级 FeCrAl 合金中 10 种杂质元素的  
加标回收试验结果

Table 4 Recovery test results of 10 impurity elements in  
nuclear grade FeCrAl alloy sample

元素 Element	测定值 Found/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加标量 Added/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	测定总量 Total found/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	回收率 Recovery/ %
Mn	0.20	0.20	0.39	95
		0.30	0.49	97
Mo	21.5	10.0	31.6	101
		15.0	36.5	100
Nb	12.1	5.0	17.2	102
		10.0	22.1	100
Ni	0.10	0.10	0.20	100
		0.20	0.31	105
Si	2.02	1.0	2.99	97
		2.0	3.98	98
Ta	6.65	3.0	9.68	101
		4.0	10.7	101
Ti	0.99	1.0	1.97	98
		2.0	2.98	100
V	1.01	0.40	1.41	100
		0.80	1.80	99
Y	0.29	0.20	0.48	95
		0.30	0.58	97
Zr	1.97	1.0	2.95	98
		2.0	3.96	100

## 参考文献:

[1] 高士鑫,李文杰,陈平,等.FeCrAl 包壳燃料棒辐照行为研究[J].核动力工程,2017,38(5):175-177.  
GAO Shi-xin, LI Wen-jie, CHEN Ping, et al. Study on irradiation behavior of fuel rods with FeCrAl cladding[J]. Nuclear Power Engineering, 2017, 38(5): 175-177.

[2] 周军,邱绍宇,杜沛南,等.耐事故燃料包壳用 FeCrAl 不锈钢的研究进展[J].材料导报,2017,31(S2):47-51.  
ZHOU Jun, QIU Shao-yu, DU Pei-nan, et al. Research progress in the FeCrAl alloys for accident tolerant fuel cladding[J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 47-51.

[3] 刘俊凯,张新虎,恽迪.事故容错燃料包壳候选材料的研究现状及展望[J].材料导报,2018,32(11):1757-1778.  
LIU Jun-kai, ZHANG Xin-hu, YUN Di. A complete review and a prospect on the candidate materials for accident-tolerant fuel claddings[J]. Materials Review, 2018, 32(11): 1757-1778.

[4] YAMAMOTO Y, PINT B A, TERRANI K A, et al. Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 703-716.

[5] 冯强,马兆明.钢铁及铁合金化学分析方法[M].北京:中国标准出版社,1993.

[6] 陈彩霞,刘英,王长华,等.火焰原子吸收光谱法测定齿科烤瓷修复用金基和钯基合金中银的不确定度评定[J].分析试验室,2014,33(5):578-581.  
CHEN Cai-xia, LIU Ying, WANG Chang-hua, et al. Evaluation of uncertainty for the determination of silver content in gold alloys and palladium alloy and palladium alloys for dental ceramic restorative by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(5): 578-581.

[7] 费浩,王树安,张泓澍.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不锈钢中元素[J].分析试验室,2009,28(S1):268-271.  
FEI Hao, WANG Shu-an, ZHANG Hong-shu. Determination of elements in stainless steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(S1): 268-271.

[8] 马兵兵,弥海鹏,周西林,等.微波消解-ICP-AES法测定拟薄水铝石中 11 种微量或痕量杂质元素[J].分析试验室,2017,36(2):194-197.  
MA Bing-bing, MI Hai-peng, ZHOU Xi-lin, et al. Determination of 11 micro or trace elements in pseudoboehmite by ICP-AES with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(2): 194-197.

[9] 杨军红,李侗,翟通德,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁铬铝纤维丝中钇[J].冶金分析,2016,36(2):75-78.  
YANG Jun-hong, LI Tuo, ZHAI Tong-de, et al. Determination of yttrium in iron-chromium-aluminum fiber by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(2): 75-78.

[10] 石新层,杨军红,刘厚勇,等.惰气熔融-热导法测定铁铬铝金属纤维中氮含量[J].冶金分析,2012,32(8):63-65.  
SHI Xin-ceng, YANG Jun-hong, LIU Hou-yong, et al. Determination of nitrogen content in FeCrAl metal fibre by inert gas fusion-thermal conductivity method [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(8): 63-65.

## Determination of ten impurity elements in nuclear grade iron-chromium-aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

YANG Ping, DENG Chuan-dong, SUN Lin, SHENG Hong-wu\*, AN Shen-ping

(State Key Laboratory for Reactor Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** Nuclear grade Fe-Cr-Al alloy is a very important cladding material. The content of impurity elements in nuclear grade Fe-Cr-Al alloy is critical to its properties and should be accurately determined. The sample was dissolved with nitric acid-hydrochloric acid mixture. Then hydrofluoric acid was added to completely dissolve the sample. Mn 257.610 nm, Mo 204.598 nm, Nb 295.088 nm, Ni 231.604 nm, Si 212.412 nm, Ta 269.452 nm, Ti 334.941 nm, V 310.230 nm, Y 371.030 nm, Zr 327.305 nm were selected as the analytical spectral lines. The calibration curve was prepared by matrix matching method to eliminate the matrix effect. Consequently the determination method of ten impurity elements (including Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, V, Y and Zr) in nuclear grade iron-chromium-aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. Within the linear ranges of each element, the correlation coefficients of calibration curves were all greater than 0.9997. The detection limits of elements in this method were in the range of 0.30-31  $\mu\text{g/g}$ . Ten impurity elements in nuclear grade iron-chromium-aluminum alloy were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) were between 1.1% and 4.5%. The spiked recoveries were between 95% and 105%.

**Key words:** nuclear grade iron-chromium-aluminum alloy; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); manganese; molybdenum; niobium; nickel; silicon; tantalum; titanium; vanadium; yttrium; zirconium