



客户文章分享

ICP-AES

作者:

张壮伟

郭占

董世哲

贺美英

中核北方核燃料元件  
有限公司计量检测中心

# ICP-AES 法测定 M5 锆合金中铌和 15 种杂质元素

## 摘要

试样用硝酸、氢氟酸和硫酸分解，用 ICP-AES 法测定 M5 锆合金中铌和 15 种杂质元素含量。通过对分析线选择、基体浓度选择、酸度选择和方法检出限等试验，在优化仪器工作参数条件下，采用基体匹配和多谱图拟合技术校正了基体和共存元素间的干扰，研究了相应的分析方法。方法测定范围：Nb 为 0.5%~1.5%；Al、Mn、Mo、Ni、Ti、Cu、V：20 $\mu$ g/g~200 $\mu$ g/g；Ca、Co：5 $\mu$ g/g~50 $\mu$ g/g；Cd：0.2 $\mu$ g/g~2 $\mu$ g/g；Sn、Cr、Ta：30 $\mu$ g/g~300 $\mu$ g/g；Pb：50 $\mu$ g/g~500 $\mu$ g/g；Fe：100 $\mu$ g/g~1000 $\mu$ g/g。方法测量的相对标准偏差铌优于 4.0%，其它元素优于 10%，回收率为 90%~110%。

引言

M5 锆合金多用作压水堆核燃料元件管的包壳材料。随着我国核燃料元件制造技术的不断发展，对各类锆材需求量很大，质量要求也很高<sup>[1]</sup>。

关于锆材化学成分分析方法的调研结果表明，与日本的 JISH1650-88 相比 GB/T13743-92 所采用的仪器分析很少，只有镁测定使用 AAS 分析方法，铅用原子发射光谱法（AES），其它大多数杂质元素的测定采用化学法。含铌合金中铌的测定期刊论文报道，有采用分光光度法<sup>[2、3]</sup>和 X-射线荧光光谱法（XRF）<sup>[4]</sup>等，方法的相对标准偏差优于 5%。

等离子体发射光谱法（ICP-AES）在 90 年代进入成熟期，具有线性动态范围宽，检出限低，精密度好，无须分离基体可同时检测多种元素的优点。被世界科学家公认为最有前途的常规分析工具之一<sup>[5]</sup>，在我国其它材料分析中应用也相当普及<sup>[6~8]</sup>，但当前锆合金分析国家标准方法中 ICP-AES 法尚未问津。因此用现代仪器分析技术 ICP-AES 法研究锆合金化学成分具有重要的意义。

本文参考了锆-4 合金中主分与杂质元素的 ICP-AES 法企业标准方法<sup>[9]</sup>，研究了 M5 锆合金中铌和 15 种杂质元素的测定。针对 M5 锆合金金属锆铌合金，其中铌含量为 0.8%~1.2%的合金组成，在采用与文献<sup>[1]</sup>相同方法原理和试样分解条件的基础，主要研究合金元素的测量条件及其对杂质元素测量的光谱干扰，经仪器测量参数选择等，采用基体匹配和多谱图拟合软件技术，校正了基体及共存元素间的干扰。方法的检出限低，精密度好。

1 实验部分

1.1 方法原理

试样采用硝酸、氢氟酸加热分解，加入一定量稀硫酸溶液，高温蒸赶多余的氢氟酸。以钇作为合金元素铌的内标，在电感耦合等离子体发射光谱仪器上，于选定的分析线波长处测量发射光强度，采用基体匹配法和多谱拟合技术校正基体和共存元素间的光谱干扰，由标准曲线法测定试样中待测元素的质量分数。

1.2 仪器及工作参数

仪器：PE Optima2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪，CCD 检测器，波长范围 110-700nm。

工作条件：RF 发生器功率 1200W，冷却气流量 15L/min，载气流量 0.8L/min，辅助气流量 0.2L/min，蠕动泵流速 1.5mL/min，观测方式均为水平观测。各元素分析谱线见表 1。

表 1 元素分析线

元素	谱线波长（nm）	元素	谱线波长（nm）	元素	谱线波长（nm）
Al	394.401	Ni	232.003	Ti	334.903
Co	238.892	Pb	261.418	Cr	283.562
Cu	324.752	Sn	235.485	Fe	238.207
Mn	257.610	Cd	226.502	Ca	227.546
Mo	204.597	Ta	267.590	V	290.880
Nb	371.029	Y	269.706	—	—

1.3 试剂及标准溶液

本方法所用水均为重蒸去离子水。

- 1.3.1 硝酸：优级纯，在亚沸蒸馏器中重蒸后使用。
- 1.3.2 硝酸溶液： $\varphi(\text{HNO}_3)=40\%$ ，用硝酸（1.3.1）与水配制。
- 1.3.3 硝酸溶液： $\varphi(\text{HNO}_3)=10\%$ ，用硝酸（1.3.1）与水配制。
- 1.3.4 硫酸：优级纯。
- 1.3.5 硫酸溶液： $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\%$ ，用硫酸（1.3.4）与水配制。
- 1.3.6 氢氟酸：优级纯。
- 1.3.7 锆基体溶液： $\rho(\text{Zr})=1000\mu\text{g/mL}$ 。
- 1.3.8 铌基体溶液： $\rho(\text{Nb})=10\mu\text{g/mL}$ 。
- 1.3.9 各单一待测元素的标准溶液： $\rho(\text{M})=1\text{mg/mL}$ ，国家标准。
- 1.3.10 混合标准系列溶液

以硝酸溶液（1.3.3）为介质，用各单一待测元素的标准溶液（1.3.9）、锆基体溶液（1.3.7）和铌基体溶液（1.3.8）配制成混合标准系列溶液如表 2、表 3。

表 2 标准系列溶液（ $\mu\text{g/mL}$ ）

标号	杂质元素浓度					基体浓度		
	Pb	Al、Mn、Mo、Ni、Ti、Cu、V	Cd	Ca、Co	Sn、Ta、Cr	Fe	Nb	Zr
1	0	0	0	0	0	0	50	4900
2	0.25	0.1	0.001	0.025	0.15	0.5	50	4900
3	2.5	1.0	0.01	0.25	1.5	5	50	4900

表 3 系列标准溶液  $\mu\text{g/mL}$

标号	合金元素	基体浓度	内标元素
	Nb	Zr	Y
1	0	4900	5
2	25	4900	5
3	50	4900	5
4	75	4900	5

1.4 实验方法

1.4.1 试样制备

对于将车屑状试样经硝酸溶液（1.3.2）低温加热处理，去除表面油污，用水冲洗三次，再用无水乙醇（分析纯）清洗两次，低温烘干备用。

#### 1.4.2 试料

称取 0.1250g 制备好的试样 (5.1), 准确至 0.0001g 作分析用试料。

#### 1.4.3 杂质元素分析

##### 1.4.3.1 空白试验

加入相应的铈、锆基体, 随同试样做杂质元素空白试验。

##### 1.4.3.2 试样分解

1.4.3.2.1 将试料 (5.2) 放入 100mL 聚四氟乙烯杯中, 加入 5 mL 硝酸溶液 (1.3.2), 0.7mL 氢氟酸 (1.3.6), 在 2.5kW 的调温电热板上于 100V 电压下加热并蒸至近干。

1.4.3.2.2 加 5 mL 硫酸溶液 (1.3.5), 在 150V 电压下, 蒸至约 1mL。

1.4.3.2.3 加 5 mL 硝酸溶液 (1.3.3), 蒸至约 1mL, 冷却至室温。

1.4.3.2.4 用硝酸溶液 (1.3.2) 为介质转移至 25 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 作为试样溶液 A, 用于测定除铈以外的 15 个杂质元素的含量。

#### 1.4.4 合金元素铈的分析

##### 1.4.4.1 空白试验

加入相应锆基体, 随同试样做铈测定的空白试验。

##### 1.4.4.2 试样分解

1.4.4.2.1 按 1.4.3.2.1~1.4.3.2.3 步骤操作

1.4.4.2.2 用硝酸溶液 (1.3.2) 为介质转移至已盛有 250  $\mu\text{g}$  钇内标的 25 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 作为试样溶液 B, 用于测定铈的含量。

#### 1.4.5 多谱图拟合 (MSF) 程序设计

建立的 MSF 模型程序, 校正基体和元素间的光谱干扰。

#### 1.4.6 测定

按仪器工作条件和编制好的测定程序, 在电感耦合等离子体发射光谱仪上分别测定系列标准溶液、空白溶液和试样溶液中各待测元素的质量分数。

### 1.5 结果计算

#### 1.5.1 杂质元素

杂质元素的测定结果以质量分数表示, 按公式 (1) 计算, 单位为微克每克 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )。

$$\omega(\text{M}) = \omega_1 - \omega_0 \dots \dots \dots (1)$$

式中:  $\omega(\text{M})$ ——试样中待测杂质元素的质量分数,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$\omega_1$ ——仪器打印出试样溶液 A 中待测杂质元素的质量分数,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

### 1.5.2 合金元素铌

合金元素铌的测定结果以质量分数表示，数值以百分数（%）计，按公式（2）计算。

$$\omega(\text{Nb}) = \omega_1 - \omega_0 \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\omega(\text{Nb})$ ——试样中铌的质量分数，数值为百分数（%）；

$\omega_1$ ——仪器打印出试样溶液 B 中铌的质量分数，数值为百分数（%）；

$\omega_0$ ——仪器打印出空白溶液(1.4.4.1)中铌的质量分数，数值为百分数（%）。

测定结果保留小数点后两位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样分解

锆属于难溶金属，必须加入氢氟酸才能完全溶解。中村 靖<sup>[2]</sup>在其试验中加入氢氟酸后，未采取任何掩蔽措施直接上机测定，其氢氟酸在样品中的浓度比本实验低一倍；石冢纪夫<sup>[3]</sup>采用硼酸掩蔽氢氟酸，防止石英矩管的损坏。由于本法使用的仪器不是耐氢氟酸型雾化器和矩管，必须对氢氟酸进行掩蔽，硼酸加入的量应尽可能少，以减少仪器记忆效应。实验发现，采取文献<sup>[1]</sup>试样分解方法，即选择 10mL 硝酸和 0.7mL 氢氟酸分解试样后，加入 5mL 硫酸（3%）高温加热赶除氢氟酸，可不必加入硼酸，避免硼对仪器的污染，取得了理想的试样分解条件。

### 2.2 分析谱线的选择

ICP 光源激发的能量很高，因而会发射大量谱线，使待测元素的分析谱线受到不同程度的干扰。选择元素分析谱线既要具有足够高的灵敏度又要避免其它谱线的重叠干扰或部分重叠干扰。在仪器 110nm~700 nm 波长范围内，每种元素都有多条分析灵敏线可供选择，通过各待测元素与锆基体分析谱线的谱图描述，根据基体谱线对待测元素的干扰情况，方法选择灵敏度高，受基体干扰少的分析谱线用于分析，由此绘制的工作曲线的线性相关系数均达 0.999 以上，由此选择的分析谱线见表 4。

表 4 元素分析线及相关系数

元素	实验过程选择的分析谱线 (nm)	最终选用线 (nm)	相关系数
Cd	228.802, 214.440, 226.502, 361.051	226.502	0.9990
Al	396.153, 308.215, 394.401, 237.313, 09.271	394.401	0.9999
Co	228.616, 238.892, 230.786, 236.380, 231.160	230.786	0.9990
Cu	327.393, 324.752, 224.708, 213.597, 222.778	324.752	0.9996
Mn	257.610, 259.372, 260.568, 294.920, 293.305	257.610	0.9999
Mo	202.031, 203.845, 204.597, 281.616	204.597	0.9998
Ni	231.604, 221.648, 232.003, 341.476, 227.002	232.003	0.9996
Ti	334.940, 336.121, 337.279, 334.903, 368.519	334.903	0.9998
Ta	226.230, 240.063, 233.198, 267.590, 248.870	267.590	0.9998
Pb	220.353, 217.000, 261.418, 283.406, 224.688	220.353	0.9999
Cr	267.716, 205.560, 283.563, 284.325	267.716	0.9999
Fe	238.204, 239.562, 259.939, 234.349	238.207	0.9999
Sn	189.927, 235.485, 283.998, 242.170	235.485	0.9999
Ca	317.933, 315.887, 393.366, 396.847, 227.546	227.546	0.9997
V	292.464, 310.230, 290.880, 309.310, 292.402	290.880	0.9999
Nb	309.411, 313.079, 269.706, 292.780	269.706	0.9990

## 2.3 试样浓度的选择

### 2.3.1 锆基体对杂质测定的影响

M5 锆合金的主成分元素是锆、铌、氧，其中锆为余量达 98%以上。锆对待测元素谱线强度有抑制作用、谱线的重叠干扰、锆的强发射引起的杂散光使背景增强、信背比变小等几种现象。为了降低试样中主成分的基体效应和光谱干扰，在满足分析测定灵敏度的前提下，应尽可能降低基体元素在样品溶液中的浓度。在方法选定的各元素分析谱线下，分别试验了锆浓度为 1 mg/mL~10 mg/mL 时，待测元素的信号强度值测量情况，结果见表 5。

表 5 锆基体浓度对待测元素信号强度的影响

元素浓度 $\mu\text{g/g}$	不同锆基体浓度 mg/mL 下测量的信号强度 (I)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cd 0.2	309	301	317	279	306	296	300	289	251	243
Al 20	3885	4090	4329	4440	4617	4740	4546	4031	3586	3473
Co 5	309	307	318	318	329	329	318	313	317	301
Cu 20	1035	1067	1166	1175	1228	1223	1206	1187	1135	1134
Mo 20	733	722	722	698	706	668	684	673	678	642
Mn 20	2867	2858	2874	2802	2891	2880	2866	2782	2800	2748
Ni 20	2940	3037	3263	3279	3419	3379	3359	3345	3288	3211
Ca 2	7719	7681	7688	7637	7638	7559	7500	7509	7544	7512
Ti 20	2234	2172	2173	2053	2074	1929	1904	1891	2041	1803
Ta 30	7559	7274	7547	7112	7310	6767	6504	6511	6199	6173
Pb 50	5178	5141	4693	4992	5084	4762	4468	4291	4274	3680
Cr 30	4142	4091	3713	3386	3373	3123	3013	2746	2703	2735
Fe 100	3242	1424	1612	1679	1903	2010	2104	2200	2349	2351
Sn 30	7220	3656	3213	2933	2850	2653	2471	2287	2196	2189

由表 4 可以看出，铅基体浓度在 1mg/ml ~10mg/ml 时，除 Al、Cu 、Ni 外，其它各元素的谱线信号强度随着基体浓度的增加逐渐降低，当基体浓度为 5mg/mL 时，各待测元素的强度信号能保证方法检测限要求，故选用 5mg/mL 的试样浓度。

2.3.1 铅基体对铌测定的影响

在铌的不同分析谱线下，分别试验了铅浓度为 1 mg/mL、2 mg/mL、5 mg/mL、10 mg/mL 时，对 25μg/mL 铌的信号强度值测量情况，结果见图 1。

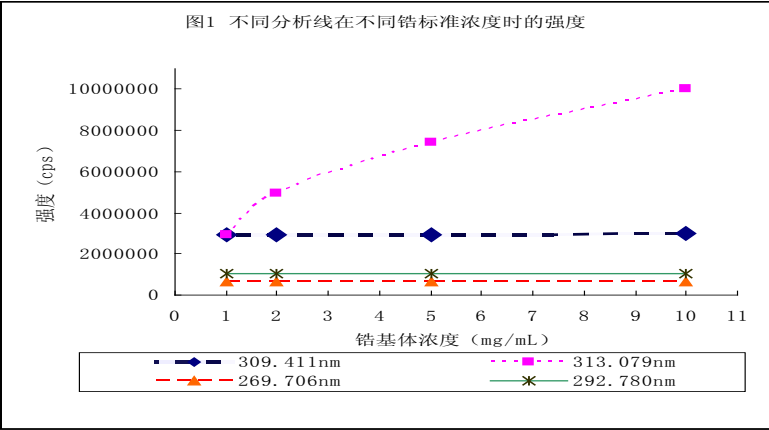


图 1 铅基体浓度对铌测定影响

由上图可以看出，除 313.079 外，其它谱线均不受铅基体浓度的影响，由方法选择试样浓度为 5 mg/mL 用于铌的分析。

2.4 基体及元素间的干扰

基体与待测元素之间分析谱线的重叠，直接影响测定结果的准确性，因而必须进行干扰的校正。大量铅、铌基体的存在，其较强的发射线能引起待测元素强度信号测量的背景增大，本方法采用基体匹配法消除了基体的干扰，对基体及待测元素的光谱干扰实验结果见表 6。

表 6 元素干扰表

待测元素	Al394.401	Ni232.003	Ti334.903	Co238.892	Pb261.418
干扰线	Nb394.367	Cr232.008 Nb232.024	Nb334.906	Zr238.921 Fe238.863 Pb238.877	Fe261.382 Hf261.429
干扰类型	线翼干扰	线翼干扰	重叠干扰	线翼干扰	线翼干扰
待测元素	Sn235.485	Fe238.207	Mn257.610	Cd226.502	Ca227.546
干扰线	Fe235.489 Nb235.495	—	Zr257.612	Zr226.503 Fe226.505	—
干扰类型	重叠干扰	—	重叠干扰	重叠干扰	—
待测元素	V290.880	Cu324.752	Ta267.590	Cr283.562	Mo204.597
干扰线	—	Nb324.747	Nb267.594	Fe283.572 Fe283.546	—
干扰类型	—	线翼干扰	重叠干扰	重叠干扰	—
待测元素	Nb269.706	Y371.029			
干扰线	—	—			
干扰类型	—	—			

由表 6 可见，基体铌、锆对大多数待测元素的测定存在重叠干扰和线翼干扰，待测元素间也存在一定的干扰。

## 2.5 干扰校正方法

多谱拟合技术校正光谱干扰是经谱峰分离和拟合方法扣除谱线干扰。遵循光谱学原理，主要根据谱线强度具有加和性，使任何实际的光谱干扰波形分解为若干 Gaussian 曲线与一个直流背景值的迭加，针对表 5 两种干扰情况进行拟合。利用多组分图谱拟合技术不仅可用于消除基体和待测元素间产生的光谱干扰，也可消除待测元素间产生的光谱干扰。

根据表 5 干扰现象，方法采用标准与试样中锆、铌基体匹配的方法，对于受铌基体光谱干扰较重 Ti、Sn，以 50 $\mu\text{g/mL}$  的 Nb 溶液作干扰液，对 Ti、Sn 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正；对于受锆基体光谱干扰的 Co、Mn，以 4900 $\mu\text{g/mL}$  的 Zr 溶液，对 Co、Mn 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正。对于元素间的光谱干扰，以 1.5 $\mu\text{g/mL}$  的 Cr 标准作干扰液对 Ni 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正；以 5 $\mu\text{g/mL}$  的 Fe 和 2.5 $\mu\text{g/mL}$  的 Pb 标准作干扰液对 Co 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正；以 5 $\mu\text{g/mL}$  的 Fe 和 0.5 $\mu\text{g/mL}$  的 Hf 标准作干扰液对 Pb 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正；以 5 $\mu\text{g/mL}$  的 Fe 标准作干扰液对 Cr、Sn、Cd 分析元素的上限点浓度标准进行多谱拟合校正。

多谱拟合（MSF）校正程序设计步骤为：

- 1) 输入各元素测量的试剂空白值
- 2) 输入单一待校正元素上限点浓度标准溶液测量的谱图
- 3) 对每一待校正元素，分别输入作为干扰元素时各单一元素相应浓度下测量的谱图。
- 4) 将上述三步输入内容建立一个数据集。
- 5) 打开多谱拟合（MSF）校正程序窗口
- 6) 打开数据集，在各元素分析谱线下定义各干扰元素在测量中的校正作用。将空白溶液标识为 b，干扰元素标识为 i，待测元素标识为 a 建立一个 MSF 校正程序。

利用所建立的 MSF 模型程序测量理论合成试样，测量值与理论值应相一致，否则重新通过改变干扰元素的浓度修改干扰校正，直至两者相一致，确定模型程序用于分析。

## 2.6 酸度对测定结果的影响

### 2.6.1 酸度对杂质测定的影响

不同的酸性介质，因其物理性质不同，使溶液的提升量和雾化效率也不同，因而影响谱线的强度。本实验采用硝酸介质。在表 6 所列的不同浓度硝酸介质下，分别测定杂质元素的信号强度，测定结果见表 7。



表 7 不同酸度对待测元素谱线信号强度的影响

元素 (波长 nm)	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%
Cd 226.502	595	591	588	587	393	481	523
Al 394.401	3598	3176	2893	3066	3049	2871	2692
Co 230.786	4623	4154	3740	3727	3667	3606	3356
Cu 324.752	1469	1435	1301	1298	1287	1178	1274
Mo 204.597	1554	1385	1331	1360	1332	1237	1231
Mn 257.610	5457	4955	4714	4669	4619	4404	4285
Ni 232.003	6709	6230	5853	6107	5928	5718	5632
Ti 334.903	3827	3451	3199	3305	3313	3186	3024
Ta 267.590	1319	1200	1170	1141	1174	1080	1098
Ca 227.546	7143	7354	6821	6806	6319	6875	6713
Pb 220.353	1417	1893	1201	1006	1265	1144	1072
Cr 267.716	8457	8504	8369	8054	7564	7401	6810
Fe 238.207	9756	9746	9584	9003	8864	7412	6231
Sn 235.485	9992	9965	9721	9310	8612	7746	6951
V 290.880	2949	2767	2549	2576	2547	2490	2499

## 2.6.2 酸度对铈测定的影响

取 7 份 25 $\mu$ g/mL 铈标液，加入不同浓度硝酸溶液，分别测定其信号强度，结果见图 3。

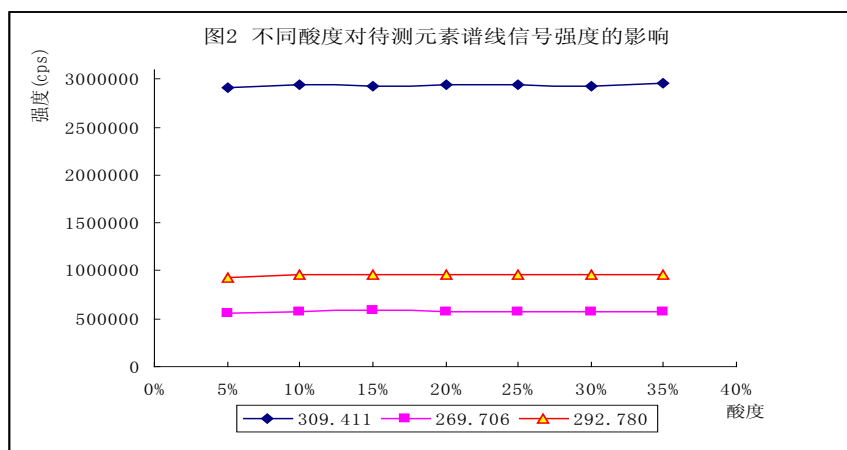


图 2 酸度影响

从上述表 7 和图 2 中可以看出，硝酸介质浓度变化在 $\varphi(\text{HNO}_3)=5\%\sim 35\%$ 时，元素测量的强度信号变化不明显，本实验选用 $\varphi(\text{HNO}_3)=10\%$ 的硝酸介质。

2.7 雾化气流量的选择实验

功率、观测高度和载气流量是 ICP-AES 法的三个关键因素，而载气流量是主要因素，它不仅影响单位时间内输入炬焰中样品的量和雾化效率，还影响分析元素在 ICP 通道内的停留时间。本法在功率为 1200W，观察方式为水平时，在不同流量的雾化气状态下，以 25μg/mL 铈为例，考察雾化器流量对待测元素测定信号的影响。结果见图 3。

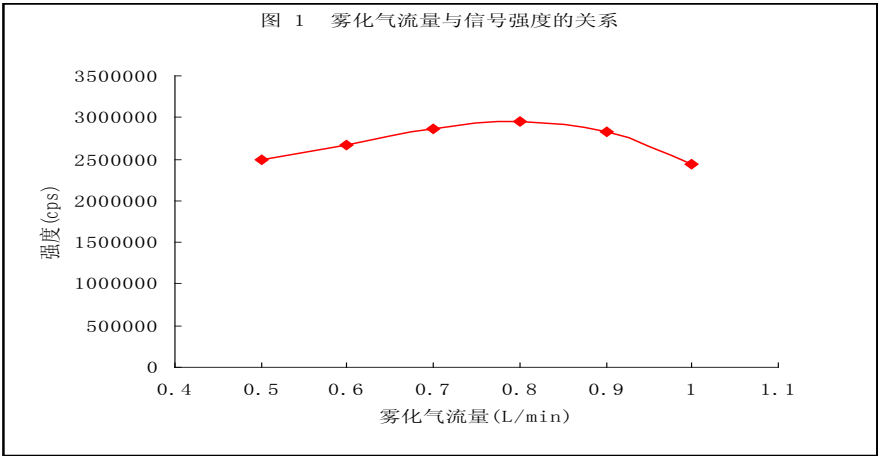


图 3 雾化气流量与信号强度的关系

由图 3 可见，载气流量选择为 0.8L / min 时，信号强度较高，测量稳定。所以本实验选择雾化气流量为 0.8L/min。

2.8 内标元素及其谱线的选择

内标的使用主要是为了减少谱线强度的波动对测量结果带来的影响，因此选用合适的内标元素及其浓度具有重要的意义。内标法选择原则是 1) 内标元素与分析元素谱线的波长应尽量接近；2) 内标元素应是谱线简单、对待测元素谱线无谱线重叠；3) 内标元素不引起附加的干扰效应<sup>[5]</sup>。根据文献<sup>[5]</sup>铅-4 中杂质元素测定，本方法选择钇作内标，以校正铈的测定。

分别选择钇的三条谱线 371.029nm、324.227 nm、360.070 nm，测定 1mg/mL、2mg/mL、5mg/mL、10mg/mL 的铅标准溶液中钇空白的强度，观察其强度变化。结果见图 4。

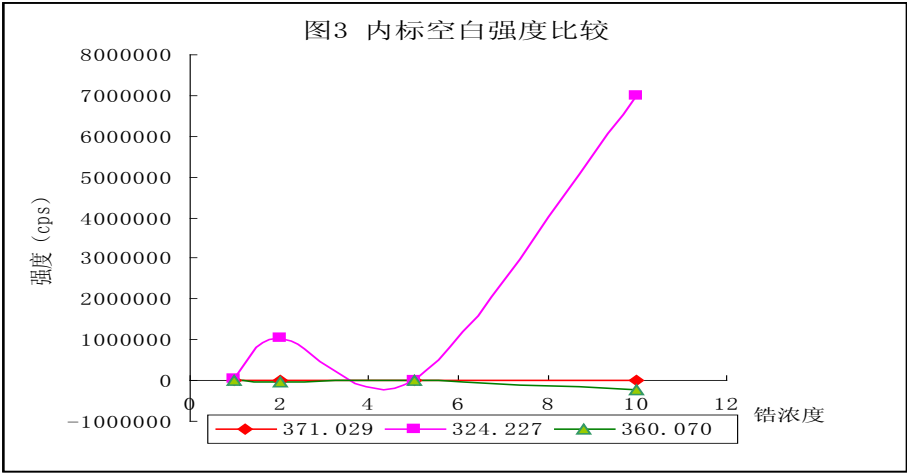


图 4 内标元素选择

由上图可以看出，在铅基体存在的条件下，谱线 371.029 nm 的稳定性较好，不受铅的干扰。所以本实验选择 Y371.029 nm 作为内标元素。

2.9 内标元素浓度的选择

配制含铈质量分数分别为0.50%~1.50%的铅合金合成试样。分别以铈浓度为1μg/mL、5μg/mL、10μg/mL、15μg/mL作内标，测量合成样品中不同质量分数铈的相对标准偏差，比较结果见表8。

表 8 不同浓度内标元素对测量结果影响的比较 (n=6)

内标浓度	理论值 (%)	实测平均值 (%)	RSD (%)
1μg/mL	0.500	0.506	5.4
	0.800	0.801	4.2
	1.00	1.02	3.9
	1.50	1.48	3.4
5μg/mL	0.500	0.501	5.2
	0.800	0.810	4.3
	1.00	0.994	3.2
	1.50	1.49	3.0
10μg/mL	0.500	0.497	3.8
	0.800	0.795	3.4
	1.00	1.02	2.8
	1.50	1.49	2.3
15μg/mL	0.500	0.505	4.1
	0.800	0.809	3.6
	1.00	0.994	3.3
	1.50	1.510	3.1

对上表中浓度和测量的相对标准偏差作图得图5。

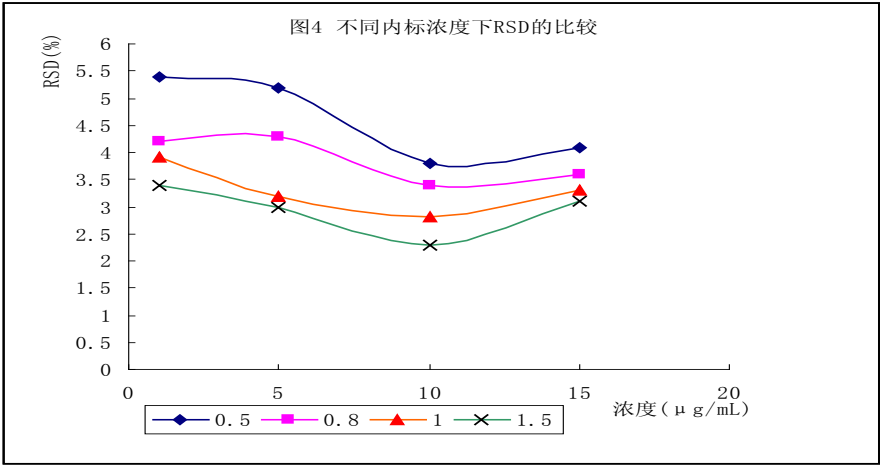


图 5 不同内标浓度下测量精密度比较

由上图可以看出，当内标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$  时，测得的相对标准偏差最小，为 2.3%~3.8%，所以选择内标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.10 方法检出限实验

对基体空白溶液进行 12 次连续测定，计算杂质元素测量的标准偏差，将标准偏差的 3 倍定义为本方法的检出限，方法检出限计算结果见表 9。

表 9 待测元素的方法检出限

元素波长 (nm)	s	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	元素波长 (nm)	s	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )
Cd 226.502	0.0005	0.0015	Ni 232.003	0.0024	0.0072
Al 394.401	0.0016	0.0048	Ti 334.903	0.0033	0.0099
Co 230.786	0.0017	0.0051	Ta 267.590	0.0008	0.0024
Cu 324.752	0.0028	0.0084	Ca 227.546	0.0018	0.0054
Mo 204.597	0.0028	0.0084	Pb 220.353	0.0034	0.0102
Mn 257.610	0.0017	0.0051	Cr 267.716	0.0017	0.0051
Sn 235.485	0.0038	0.0114	V 290.880	0.0033	0.0099

由表 9 可见，本方法各杂质元素测量下限高于方法检出限约 10 倍以上，能达到信号强度准确测量的要求。

2.11 精密度和回收率实验

2.11.1 杂质元素的精密度和回收率实验

按方法选定的分析条件和测量步骤，六平行测定，做方法下限点标准和 5 倍下限点标准的加入回收率实验。计算方法测量的精密度和回收率，实验结果见表 10。

表 10 精密度和回收率实验 (n=6)

$\mu\text{g/g}$

元素	加入量	测定值	RSD%	回收率%	加入量	测定值	回收率%	RSD%
Al	20	19.3	7.8	96	100	95.8	96	6.9
Ti	20	21.5	5.3	108	100	93.2	93	4.8
Mo	20	20.6	6.3	103	100	97.2	97	6.2
Cu	20	21.1	4.5	106	100	102.1	102	4.3
Mn	20	19.1	5.8	96	100	106.1	106	5.0
Ni	20	18.8	8.5	94	100	99.1	99.1	8.1
Ta	30	29.3	7.0	98	150	145	97	6.9
Pb	50	48.7	5.3	97	250	263	105	5.1
Cd	0.2	0.21	5.3	105	1	1.08	108	5.1
Ca	5	4.8	4.1	96	25	25.2	101	4.0
Fe	100	105	8.3	105	500	515	103	8.2
Cr	30	29.2	6.4	97	150	156	104	6.2
Sn	30	28.9	6.6	96	150	155	103	1.6
Sn	30	28.9	6.6	96	150	155	103	1.6
Co	5	5.3	7.8	106	25	24.6	98	1.6
V	20	20.1	4.1	105	100	116	96	3.4

2.11.2 铌的精密密度、回收率和数据比对

按方法选定的分析条件和测量步骤，六平行测定，做方法下限点标准的加入回收率实验。计算方法的回收率，实验结果见表 11。

表 11 铌的精密密度、回收率和数据比对

谱线 (nm)	本底值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)	加入值 (%)	回收率 (%)	厂家测定值 (%)
269.706	0.99	0.99	1.4	0.50	99~103	1.00
	0.98					
	1.01					
	0.99					
	0.98					
	1.01					

由表 10、表 11 可知，测量的相对标准偏差铌优于 4%，其它元素优于 10%，回收率在 90%~110%之间，其中铌的测定结果与厂家提供测量结果相一致。

3 结论

达到了 M5 铝合金中各元素准确分析的技术指标要求。适用于 M5 铝合金试样中铌和 15 种微量元素的分析。

## 参考文献:

- [1] 刘翰晟,《锆和锆合金化学分析标准方法进展》,上海有色金属,1997。
- [2] 中村 靖,能登善德.分析化学[日],1982,31(8):413。
- [3] 石冢纪夫,上蓑义则,柘植 明。分析化学(日),1985,35(8):487。
- [4] X射线荧光光谱法测定 M5 锆合金中铌. 2009 年,内部资料。
- [5] 高鸿,分析化学前沿,北京,科学出版社,1991。
- [6] 王红锋,王水婷.金属材料 ICP-AES 法分析中基体干扰及校正技术[J].材料开发与应用(Development and Application of materials),2003,18(4):42~46。
- [7] 张宝松,ICP-AES 法测定高温合金铌、钼、锆、钨[J].光谱实验室(Chinese Journal of spectroscopy laboratory 1996,13(2) 47-51)。
- [8] 童坚,吴率友.锆、钨的 ICP-AES 法研究及应用[J].现代科学仪器(Modern Scientific Instruments),2000,4:62~63。
- [9] Q/JH J 286-2002《锆合金中主成分和杂质元素的测定》,2002 年,内部资料。

## PerkinElmer, Inc.

大中华区总部  
地址:上海张江高科园区李冰路67弄4号  
邮编:201203  
电话:(021) 3876 9510  
传真:(021) 387 91316  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表,请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利,恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。