

电感耦合等离子体质谱法 直接测定有机相中痕量锆

张磊¹, 唐辉², 王辉¹, 何辉¹, 刘方¹, 李辉波¹

(1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413; 2. 中核 404 有限公司, 甘肃 兰州 732850)

摘要: 采用配备有机进样器的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)建立了快速、直接测定有机相(选取 30% 磷酸三丁酯/煤油作为研究体系)中痕量锆的方法。选择适宜的表面活性剂以增强有机相在水相中的溶解度, 对 ICP-MS 在有机进样条件下的工作参数进行了优化和选择, 并以铟和铟作为内标消除干扰。研究表明, 表面活性剂的加入可使有机相与水相互溶, 该方法的检出限为 0.017 ng/g (3S, $n=11$), 样品加标回收率在 97.0%~102.5% 之间, 方法精密度均小于 3.0%。该方法能满足实际样品的分析需求, 可实现 PUREX 流程有机相中痕量锆的直接测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 有机样品; 表面活性剂; 锆

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)02-0156-06

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2014.0068

Determination of Trace Zirconium in Organic Phase by ICP-MS

ZHANG Lei¹, TANG Hui², WANG Hui¹, HE Hui¹, LIU Fang¹, LI Hui-bo¹

(1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. China Nuclear Industrial 404 General Corp, Lanzhou 732850, China)

Abstract: A simple, reliable and feasible method was built for determining of trace Zirconium in organic phase by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) equipped with an sampler for organic phase. The surfactant of Triton X-100 was used to improve the organic phase solubility in aqueous solution, and the instrumental operating parameters and experimental conditions were optimized with the standard solution of organic-aqueous phase mixture. The effect of matrix on determination of Zirconium was discussed in detail by ICP-MS. The internal standard element of Sr or In was employed to eliminate the signal suppression effect induced by matrix and instrument signal drift. The results suggest that the addition of surfactant can make the organic phase to dissolve in aqueous phase. The detection limits (3S, $n=11$) of the method are no greater than 0.017 ng/g. Satisfied recoveries varied from 97.0% to 102.5% are achieved. The relative standard derivations (RSDs) are less than 3.0%. In short, the method is very

收稿日期: 2014-04-21; 修回日期: 2014-06-04

作者简介: 张磊(1986—), 女(汉族), 河北辛集人, 研究实习员, 从事核燃料循环与分析研究。E-mail: ctstzhanglei@163.com

通信作者: 何辉(1972—), 男(汉族), 陕西咸阳人, 研究员, 从事核燃料循环与材料研究。E-mail: hehui@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2014-12-02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0068.html>

promising in determination of trace Zirconium in organic phase.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); organic sample; surfactant; Zirconium

硝酸溶解辐照燃料元件铀芯所得的料液中,含有大量的裂变元素。锆(^{95}Zr)作为其中一种产率较高、寿命较长的核素,具有强 γ 放射性,其化学行为复杂,可以部分被磷酸三丁酯萃取,对后续工艺产生干扰,最终影响铀、钚产品的收率及指标。PUREX(plutonium uranium reduction extraction)是目前唯一工业化的后处理流程,采用30%磷酸三丁酯/煤油(TBP/煤油)作为有机相进行萃取^[1],主要包括共去污分离循环、钚净化循环及铀净化循环等流程。在PUREX流程中,从共去污分离循环到铀、钚的最终纯化循环的主要任务之一是设法从铀、钚产品中除去锆等裂变元素。为了确定锆在后处理流程中的走向,保证物料平衡及铀、钚产品的合格,需对各物流中锆的含量进行准确、快速的测定。在实际工作中,为了减少操作人员的吸收剂量,首先采用非放材料进行工艺流程实验,对于不同含量的锆可采用分光光度法^[2-3]、电感耦合等离子体发射光谱法^[4-7](ICP-AES)及电感耦合等离子体质谱法^[8-11](ICP-MS)等进行测定。

ICP-MS具有灵敏度高、线性范围广和干扰少等优点,已广泛应用于水相中痕量锆的测定^[12-14]。但有机相标准物质购买困难,有机进样对进样系统的损害较大,制约了有机相中元素直接测定方法的发展。目前,有机相中的锆仍采用反萃入水相再测量的方法,过程中伴随着锆的损失、回收率不稳定以及操作繁琐等问题。本研究拟采用加入表面活性剂的方法将有机相与水相互溶^[15-16],将水相标准物质用于有机溶液的测定,通过对仪器参数、氧气流量的优化以及内标元素的选择,建立ICP-MS直接、准确测定有机相中痕量锆的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Elan DRC-e型电感耦合等离子体质谱:美国Perkin Elmer公司产品,配备SuperCold有机进样系统;Milli-Q超纯水处理系统(制得的

纯水电阻率大于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$):美国Millipore公司产品;AL204型电子天平:美国Mettler-Toledo公司产品;GL-88B漩涡混合器:海门市其林贝子仪器制造有限公司产品;KA-1000型离心机:上海安宁科学仪器厂产品。

HNO_3 、HF(优级纯):北京化学试剂研究所产品;仪器优化试剂($10\text{ }\mu\text{g/L}$ Ba、Be、Ce、Co、In、Mg、Pb、Ru、U混合溶液):美国Perkin Elmer公司产品;锆、铈、钍标准溶液($1\text{ }000\text{ mg/L}$):由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;TritonX-100:国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 实验方法

仪器调谐液的制备:取一定量 10 ng/g 优化溶液,按比例加入表面活性剂与TBP/煤油,通过天平称量得到其准确浓度。

仪器漂移测试溶液的制备:以体积百分含量为2% HNO_3 、0.2% HF的水溶液作为水相稀释剂,配制浓度为 10 ng/g 的Zr、Sr、In混标溶液,按一定比例与表面活性剂、TBP/煤油混合,得到均匀透明的待测溶液。

标准溶液的制备:以含2% HNO_3 、0.2% HF的水溶液作为水相稀释剂,配制浓度为0、1、5、10、20、50、100、200 ng/g 水相标准溶液。将不同浓度的水相溶液与表面活性剂和TBP/煤油按一定比例混合,形成均匀透明的待测溶液。在配制过程中,尽可能保证每个样品所取水相溶液质量与溶液总质量保持一致,最终结果以天平称量计算为准。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的选取

TBP/煤油在水相中的溶解度约为 0.3 g/L ^[17],不能满足测量需求,为解决这一问题,本实验采用添加表面活性剂的方法以增大其在水中的溶解度。表面活性剂是具有亲水基团和亲油基团的两亲分子,为避免引入其他离子,选取仅含碳、氢、氧的非离子表面活性剂作为添加剂,其亲水基主要由一定量的含氧基团(一般为醚基

和羟基)组成,容易与水分子缔合形成氢键。

为使 TBP/煤油溶于 2% HNO_3 、0.2% HF 水溶液中,选取具有增溶作用的 TritonX-100 (聚乙二醇单辛基苯基醚)作为添加剂^[17-18],其分子结构示于图 1。有机相与水相互溶后会引期待测元素的稀释,导致分析灵敏度降低,为使这一影响降至最低,首先进行一系列水相与有机相的配比实验,在水相与有机相质量比分别为 99:1,9:1,1:1 和 1:9 条件下,加入不同量 TritonX-100 进行实验,综合考虑稀释倍数、溶解情况及混合液粘度,确定水相与有机相的配比为 9:1。

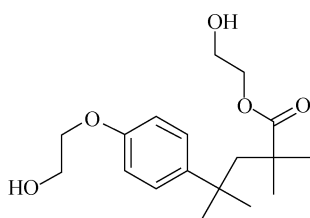


图 1 TritonX-100 分子结构式

Fig. 1 The molecular structure of TritonX-100

选取水相与有机相的质量比为 9:1,加入不同质量的 TritonX-100,漩涡混合器振荡 5 min,静置 1 h,再次振荡后静置 1 h,以 35 000 r/min 离心 10 min,观察溶液的分层情况,实验结果列于表 1。

表 1 TritonX-100 添加量对溶解性能的影响
Table 1 Effect of the amount
of Triton X-100 on solubility

Triton X-100/g	溶解性	Triton X-100/g	溶解性
0.02	—	1.2	—
0.2	—	1.4	—+
0.4	—	1.6	—+
0.6	—	1.8	+
0.8	—	2.0	+
1.0	—		

注:“—”代表不溶解,“—+”代表溶液浑浊,“+”代表溶解;实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$

由表 1 可见,当 TritonX-100 加入量为有机相量的 1.8 倍以上时,两相达到互溶。因此,在后续实验中均采用水相:有机相:TritonX-100=9:1:2(质量比)进行配制,以保证两相

充分互溶,溶解效果将在内标元素的选择中进一步验证。

2.2 仪器及工作参数的优化

ICP-MS 仪器的工作参数直接影响测定灵敏度和精密度,在测定前使用调谐液对仪器进行最佳化条件选择,仪器操作使用标准模式。有机进样系统主要包括小口径中心管、挡板旋流雾化室、PE 加氧系统、雾化室制冷系统等部件。其中小口径中心管有助于提升样品进入等离子体速度,防止等离子体熄灭;挡板旋流雾化室能使样品更均匀地进入仪器,起到稳定等离子体的作用;加氧系统能够避免矩管、中心管积碳现象,并能稳定等离子体,提高实验精密度;制冷系统可降低挥发性有机物传输效率,降低温度对挥发性有机样品测试的影响,保证等离子体的稳定以及实验的精密度。

进样过程中,为防止等离子体熄火,应选择较低的样品提升速率。当氧气通入量较低时,随测量过程的进行,矩管和中心管出现轻微的积碳现象,严重时可导致中心管堵塞,分析测试终止,因此需选择足够的氧气通入量。因溶液中含有机物质,需将雾化室温度调低,同时溶液中含水,故雾室温度选择 2 $^{\circ}\text{C}$ 。优化后的仪器工作参数列于表 2。

表 2 仪器工作参数

Table 2 Working parameters of instrument

参数	数值
中心管管径/mm	1.0
氧气流量/(mL/min)	56
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2.0
样品提升速率/(L/min)	0.6
RF 功率/W	1 200
冷却气流量/(L/min)	15.0
辅助气流量/(L/min)	1.2
载气流量/(L/min)	0.62
透镜电压/V	8.6
采样锥/mm	铂 $\varnothing$ 1.1
截取锥/mm	铂 $\varnothing$ 0.9
扫描方式	跳峰

2.3 干扰对锆测定的影响

样品测定过程中不可避免的存在各种干

扰,主要包括谱线干扰和基体干扰。对于后处理流程中的有机相料液,主要包含铀、钚等锕系元素以及铈、钇等裂片元素。在锆的测量中,基本不会产生谱线干扰,但在样品测定过程中存在基体干扰以及仪器信号不稳定的问题。内标法能够很好的捕捉和校正样品测定过程中仪器信号的瞬时和长期漂移,同时能够校正一般的基体效应。

选择合适的内标元素,可以在一定程度上消除干扰。依据内标元素的选取原则,本实验选取铈和钇作为内标元素,待测同位素分别为 ^{90}Zr 、 ^{88}Sr 、 ^{115}In ,测试溶液浓度约为7.5 ng/g,通过2 h测定,得到的漂移曲线示于图2。通过观察锆的漂移曲线可以看到,其误差均在5%以内,没有出现极大极小值,这表明水相与有机相已充分互溶,并且锆在溶液中分散均匀。同时可以看到,元素钇与锆的漂移方向基本一致,且幅度最为接近,经过长时间测量后仍可保持一致的变化趋势。通过计算得到锆与铈和锆与钇测量数据的相关系数分别为0.884 5和0.898 2,进一步验证了钇与锆的相关性更优。

2.4 标准曲线和方法的检出限

通过对所配制的标准溶液进行测定,得到以不同元素为内标的标准曲线,无内标添加时的线性相关系数为0.999 65,以铈和钇作为内标添加时,线性相关系数分别为0.999 79和0.999 75。可以看到,加入内标元素后,所得标准曲线的线性均有所改善,当选择铈作为内标元素时,具有更好的线性关系。

在优化的实验条件下,用试剂空白溶液(含2% HNO_3 、0.2% HF 的水溶液,TBP/煤油和TritonX-100按质量比9:1:2混合)连续测量11次,以测量结果的标准偏差3倍所对应的浓度为方法的检出限,计算得到方法检出限为0.017 ng/g。

2.5 方法的准确度和精密度

为验证方法的准确度和精密度,选取不同加标量的含锆溶液进行加标回收实验,计算加标回收率。同时进行7次平行样的独立分析,计算方法的精密度,结果列于表3。由表3可见:方法的精密度均优于3.0%;加标水平为13.02 ng/g时,回收率为97.0%~100.9%;加标水平为65.38 ng/g时,回收率为98.6%~102.5%。

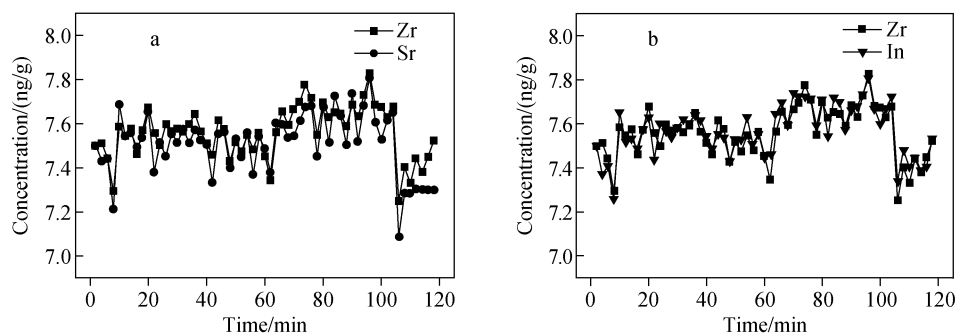


图2 仪器的漂移曲线

Fig. 2 Drift curve of instrument

表3 加标回收率和精密度测定结果($n=7$)

Table 3 Recoveries and precisions of the method ($n=7$)

内标元素	原含量/(ng/g)	加标量/(ng/g)	测定总量/(ng/g)	回收率/%	方法精密度/%
1-none	12.63	13.02	25.13	98.97	0.3
1-Sr	12.63	13.02	25.87	100.86	1.5
1-In	12.63	13.02	24.87	96.96	1.7
2-none	12.63	65.38	79.93	102.46	0.2
2-Sr	12.63	65.38	76.95	98.64	1.0
2-In	12.63	65.38	75.75	99.67	0.4

2.6 分析结果对照实验

应用本方法对实际样品(含锆、钨及铀等元素 30%TBP/煤油溶液)进行测定,同时与反萃入水相^[18]以及直接有机相(正十二烷)稀释进样测定进行对比,结果列于表 4。方法 1、2、3 分别对应混合液进样、水相进样及有机相进样。由表 4 可见:混合溶液进样及水相进样的线性良好,有机相进样的线性较差;同时可以看到,反萃入水相进样数值较低,这是由于受反萃率的限制。通过对比,选择混合溶液进样以获得更准确的测定结果。

表 4 不同进样方式的实验结果对比
Table 4 Control experiment of different methods

方法	线性相关系数	测定值/(ng/g)	RSD/%(n=7)
1	0.999 7	23.78	0.5
2	0.999 7	21.72	0.3
3	0.998 9	—	4.7

注:方法 1 为表面活性剂预处理进样;方法 2 为反萃入水相进样;方法 3 为有机相进样

3 结论

本研究通过加入表面活性剂实现了有机相与水相的互溶,选用适当的内标元素显著消除了仪器漂移对分析结果的影响,建立了 30%TBP/煤油中痕量锆的检测方法。加入有机相样品 2 倍的表面活性剂实现有机相与水相的完全互溶;在仪器优化的基础上进行测量,通入一定流速的 O₂ 避免锥孔处碳的凝结堵塞;测量过程中选择铟作为内标元素,所得结果更为准确。该方法的检出限、精密度和加标回收率等均令人满意,能够满足对痕量锆分析的要求,可用于实际样品的定量分析。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社,1995:135-137.
- [2] EI-SAYED A A, HAMED MOSTAFA M, EIR-EEFY S A. Determination of micro-amounts of zirconium in mixed aqueous organic medium by normal and first-derivative spectrophotometry[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2010, 65 (11): 1 113-1 117.
- [3] ABBASPOUR A, BARAMAKEH L. Dual-wavelength β -correction spectrophotometry for selective determination of Zr[J]. Talanta, 2002, 57: 807-812.
- [4] MARIN A, JOAQUIN C, KARIN P, et al. Determination of REE, U, Th, Ba and Zr in simulated hydrogeological leachates by ICP-AES after matrix solvent extraction[J]. Roudinella Journal of Rare Earths, 2009, 27(1): 123-127.
- [5] SHARIATI S, YAMINI Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298: 419-425.
- [6] 雷宏田. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜合金中锆量的不确定度评定[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(1): 70-73.
LEI Hongtian. Uncertainty evaluation on determination of zirconium in copper alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(1): 70-73 (in Chinese).
- [7] 张殿凯,张卓,臧慕文,等. ICP-AES 测定钛合金中铝、钼和锆的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 526-530.
ZHANG Diankai, ZHANG Zhuo, ZANG Muwen, et al. Uncertainty evaluation of Al, Mo and Zr in the Titanium Alloys by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(2): 526-530(in Chinese).
- [8] GAUTIER C, COPPO M, CAUSSIGNAC C, et al. Zr and U determination at trace level in simulated deep groundwater by Q ICP-MS using extraction chromatography[J]. Talanta, 2013, 106: 1-7.
- [9] KARANDASHEV V K, ZHERNOKLEEVA K V, TURANOV A N, et al. Determination of admixtures of high-melting metals in rare-earth metals and their compounds[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2012, 67(4): 340-348.
- [10] OSVÁTH S, VAJDA N, STEFÁNKA Z, et al. Determination of ⁹³Zr and ²³⁷Np in nuclear power plant wastes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 287: 459-463.
- [11] 李冰,胡静宇,赵墨田. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 1-11.
LI Bing, HU Jingyu, ZHAO Motian. The performance and application on the collision/reaction cell ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spec-

- trometry Society, 2010, 31(1): 1-11 (in Chinese).
- [12] FEUERSTEIN J, BOULYGA S F, GALLER P, et al. Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS)[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2008, 99: 1 764-1 769.
- [13] 殷学博, 曾志刚, 李三忠, 等. 电感耦合等离子体质谱测试硫化物中的微量元素[J]. 分析化学, 2011, 39(8): 1 228-1 232.
- YIN Xuebo, ZENG Zhigang, LI Sanzhong, et al. Determination of trace elements in sulfide samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(8): 1 228-1 232 (in Chinese).
- [14] PEARCE N J G, WESTGATE J A, PERKINS W T, et al. The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 289-322.
- [15] 李果, 毛华军, 巩宗强. 几种表面活性剂对柴油及多环芳烃的增溶作用[J]. 环境科学研究, 2011, 24(7): 775-780.
- LI Guo, MAO Huajun, GONG Zongqiang, et al. Solubilization of diesel and polycyclic aromatic hydrocarbons by certain kinds of surfactants[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(7): 775-780 (in Chinese).
- [16] 孙儒瑞, 黄品鲜, 李伟光. 曲拉通 X-100 为表面活性剂形成石油醚与水乳液稳定性的研究[J]. 应用化工, 2013, 42(1): 26-29.
- SUN Rurui, HUANG Pinxian, Li Weiguang, et al. Study on stabilities of the formation of petroleum ether and water emulsion with Triton X-100 as surfactant[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(1): 26-29 (in Chinese).
- [17] 江燕斌, 李秀喜, 宋光均, 等. 高浓含酚炼油碱渣碳化液萃取脱酚的研究[J]. 炼油设计, 2001, 31(5): 45-49.
- JIANG Yanbin, QIAN Yu, LI Xiuxi, et al. Extraction dephenol for caustic phenolic sludge in refinery [J]. Petroleum Refinery Engineering, 2001, 31(5): 45-49 (in Chinese).
- [18] 伍涛, 李金英, 郑维明, 等. ICP-MS 法测定铀中的痕量锆[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(3): 179-182.
- WU Tao, LI Jinying, ZHENG Weiming, et al. Determination of trace Zr in U_3O_8 using ICP-MS method[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2002, 24(3): 179-182 (in Chinese).