

文章编号:0253-9950(2001)03-0178-06

# 硅藻土,硬铝,不锈钢,金属铜和 镍中杂质含量的全分析

王兴尧<sup>1</sup>,赵敦忠<sup>2</sup>,李 泽<sup>1</sup>,吴 杰<sup>1</sup>,罗上庚<sup>1</sup>,刘大鸣<sup>1</sup>

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413; 2. 中国建筑材料科学研究院,北京 100024)

**摘要:**为提供 NDA 标准样品用的基体材料、容器材料和镀层材料中杂质元素含量的有关数据,并建立杂质元素含量的全分析方法,采用火花源质谱法分析了硅藻土,硬铝,不锈钢,金属铜和镍样品中杂质元素含量,每个样品获得了约 60 个杂质元素的半定量分析结果。

**关 键 词:** 杂质含量; 火花源质谱法; 全分析

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A

特种核材料测量中所用的 NDA (Nondestructive assay) 标准样品要求尽量能适应不同种类的物料,其特性量值要准确可靠,并具有足够长的使用寿命。国外研制的 NDA 标准样品没有对基体材料、容器材料和镀层材料进行杂质含量的全分析<sup>[1,2]</sup>。然而,作为标准样品,分析数据应当完整,并且这些材料中所含杂质可能会影响 NDA 的测量,应对其杂质含量进行全分析以便评价杂质对 NDA 测量的影响。火花源双聚焦质谱仪具有探测灵敏度高 ( $< 10^{-9}$ ),可作绝对测量和同时分析多种元素的特点,尤其适合作微量元素的全分析,能满足 NDA 核标准样品对杂质元素分析的要求。本工作用 MS-702 型火花源双聚焦质谱仪对硅藻土,硬铝,不锈钢,金属铜和镍等材料样品进行了试分析,每个样品获得了约 60 个杂质元素的半定量分析结果,对 NDA 标准样品的定值,材料的选取和质量控制具有重要的意义。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器和材料

**1.1.1 仪器** MS-702 型火花源双聚焦质谱仪,英国产品;ZEOS 型光谱投影仪,前东德产品;贝克曼 00-25 型粉末试样压片机,15 t;红外灯干燥箱,自制;202 型半导体显影恒温器,18~20℃,天津仪器厂产品;DF160 电子分析天平,灵敏度为 0.1 mg,中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司产品。

收稿日期:2000-11-16; 修订日期:2000-12-12

作者简介:王兴尧(1962-),男,山东青岛人,博士,核化学化工专业

**1.1.2 材料** 银粉,纯度为99.99%,中国有色金属工业公司云南分公司产品;硝酸为优级纯;伊尔福(Ilford)Q<sub>2</sub>型离子感光板,英国产品;表面漂白液,内部显影液(MK3),酸性定影液(ID13),不锈钢模具,均为自制;聚乙烯芯模,直径为11 mm,高为20 mm。

**1.1.3 测量条件** 分析器真空度为 $2.7 \times 10^{-5}$  Pa,离子源真空度为 $2.7 \times 10^{-5}$  Pa,分辨率为3 000,火花电压为40 kV,加速电压为20 kV,脉冲重复频率为 $300 \text{ s}^{-1}$ ,脉冲宽度为50  $\mu\text{s}$ ,磁场电流210 mA,质量数范围:8~280。

## 1.2 样品的制备

**1.2.1 硅藻土样品** 准确称取250 mg硅藻土(随机取样),放入高温炉中,在500 °C下煅烧约2 h,破坏硅藻土中所有的有机杂质,然后置于清洗过的玛瑙研钵中研磨30 min。称取500 mg银粉与样品混合,继续在玛瑙研钵中研磨30 min。先将聚乙烯芯模进行修正,然后用无水乙醇脱脂,用氢氟酸和5% HNO<sub>3</sub>溶液浸泡约3 min,用水充分冲洗,于低温红外干燥箱中烘干。不锈钢模具用无水乙醇擦洗干净。将样品装入聚乙烯芯模内,用聚四氟乙烯棒压实,把芯模放到不锈钢压样模内,于压力机上加压15 t,并保持2 min。将压制成分析用的样品电极在红外灯干燥箱中干燥,备用。

**1.2.2 硬铝、不锈钢、铜、镍样品** 将硬铝、不锈钢、铜、镍(随机取样)加工成分析用的样品电极(直径为2.5 mm,高为10 mm)。先用自来水冲洗,再用50% HNO<sub>3</sub>浸泡3~5 min,然后用蒸馏水冲洗,最后放入蒸馏水中煮沸3~5 min,置于红外灯干燥箱中干燥,备用。

## 1.3 测定程序

**1.3.1 摄谱与曝光** 按要求开机,装入感光板。将压制好的样品电极安装到质谱仪离子源电极夹内,待真空度达到要求后,用选定的仪器参数进行预曝光(约50 nC)以除去样品表面可能的沾污,然后按照300,100,30,10,3,1,3  $\times 10^{-1}$ ,1  $\times 10^{-1}$ ,3  $\times 10^{-2}$ ,1  $\times 10^{-2}$ ,3  $\times 10^{-3}$ ,1  $\times 10^{-3}$ ,3  $\times 10^{-4}$ ,1  $\times 10^{-4}$  nC的曝光量进行摄谱,每摄谱一次,转动一次感光板。每个样品分析一次。

**1.3.2 感光板的显影与定影** 在暗室中,从感光盒中取出已曝光的感光板,用水冲洗后,在漂白液中漂白70 s,流水冲洗20~30 s,然后将感光板放到显影液中显影5 min,用水冲洗,置于定影液中3~5 min,用水冲洗,自然晾干,待测光用。

**1.3.3 谱线分析与计算** 将显影、定影并晾干的感光板置于光谱投影仪上,读出被测杂质元素和内标元素刚好出现的曝光量,代入下列半定量公式计算被测元素的质量分数<sup>[3]</sup>:

$$w_i = w_s \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{I_s}{I_i} \cdot \frac{M_i}{M_s} \cdot 10^6. \quad (1)$$

式中: $w_s, w_i$ 分别为内标和被测元素的质量分数; $E_s, E_i$ 分别为内标和被测元素等黑度时的曝光量; $I_s, I_i$ 分别为内标和被测元素的丰度; $M_s, M_i$ 分别为内标和被测元素的相对原子质量。本工作用样品本身的主体元素为内标元素。

## 2 结果和讨论

### 2.1 硅藻土的分析

分析样品系北京市旭东化工厂生产的化学纯硅藻土(Q/H88-048-96)。对硅藻土中含量较高的元素(Si, Al, S, Cl, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti)分别采用氟硅酸钾容量法,EDTA容量法,硫酸钡沉淀重量法,分光光度法,等离子体发射光谱法(ICP-AES)等进行分析,结果列入表1。综

合火花源质谱法的分析结果(内标元素为 Si,质量分数为 40 %,根据表 1 结果计算)和表 1,硅藻土中 68 种元素的分析结果列入表 2。

表 1 硅藻土的分析结果

Table 1 Results of component analyses of diatomite by different methods

成份 (components)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
10 <sup>2</sup> w	86.8	3.67	0.19	0.003 8
分析方法 (analytical methods)	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 容量法 (capacity method)	EDTA 容量法 (capacity method)	BaSO <sub>4</sub> 重量法 (weight method)	分光光度法 (spectrophotometric method)

  

成份 (components)	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
10 <sup>2</sup> w	5.09	1.49	0.56	0.36	0.34	0.17
分析方法 (analytical methods)	等离子体发射光谱法(ICP-AES)					

注(note):用重量法分析硅藻土的烧失量为 1.34 % (the losing weight of calcined diatomite by weight method is 1.34 %)

表 2 硅藻土中 68 种元素的分析结果

Table 2 The analysis results of 68 elements in diatomite

Z ≤ 30			Z > 30								
M	10 <sup>6</sup> w	M	10 <sup>6</sup> w	M	10 <sup>6</sup> w	M	10 <sup>6</sup> w	M	10 <sup>6</sup> w		
H	< 1.5 × 10 <sup>3</sup>	Ti	1.0 × 10 <sup>3</sup>	Ca	5.0	Rh	< 0.48	Pr	< 0.67	W	< 2.9
O	< 5.2 × 10 <sup>4</sup>	V	66	Ge	2.6	Pd	< 1.9	Nd	< 2.6	Re	< 1.4
F	2.7	Cr	2.7	As	< 0.36	Cd	< 1.9	Sm	< 2.7	Os	< 2.2
Na	3.8 × 10 <sup>4</sup>	Mn	0.88	Se	< 0.77	In	0.58	Eu	< 1.4	Ir	< 1.5
Mg	2.0 × 10 <sup>3</sup>	Fe	1.0 × 10 <sup>4</sup>	Br	< 0.77	Sn	< 1.8	Gd	< 3.1	Pt	< 2.8
Al	1.94 × 10 <sup>4</sup>	Co	2.6	Rb	< 0.58	Sb	< 1.0	Tb	< 0.77	Au	< 0.96
P	40	Ni	3.8	Sr	< 0.53	Te	< 1.8	Dy	< 2.8	Hg	< 3.2
S	7.6 × 10 <sup>2</sup>	Cu	4.0	Y	< 0.43	I	< 0.63	Ho	< 0.77	Tl	< 1.4
Cl	3.8	Zn	0.63	Zr	< 0.87	Cs	< 1.8	Er	< 2.4	Pb	< 1.9
K	4.6 × 10 <sup>3</sup>			Nb	< 0.45	Ba	< 0.92	Tm	< 0.82	Th	< 1.1
Ca	2.6 × 10 <sup>3</sup>			Mo	< 1.9	La	< 0.67	Yb	< 2.6	U	< 1.2
Sc	22			Ru	< 1.5	Ce	< 0.77	Hf	< 2.6		

注(notes):硅藻土的主要成分为 SiO<sub>2</sub>,质量分数 w<sub>i</sub> = 0.868 (the main component of diatomite is SiO<sub>2</sub>, the mass fraction w<sub>i</sub> = 0.868)

如果硅藻土用作 SGS (Segmented gamma-ray scanner) 轴标准样品的基体材料,只考虑对 <sup>235</sup>U 的 186 keV 处 射线时,可通过下式<sup>[4]</sup>计算出硅藻土的质量衰减系数:

$$\mu_{\text{硅藻土}} = \sum_i w_i \mu_i \quad (2)$$

式中:μ<sub>硅藻土</sub>, μ<sub>i</sub> 分别为硅藻土、第 i 种杂质元素对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的 186 keV 处 射线的质量衰减系数, w<sub>i</sub> 为第 i 种杂质元素的分密度。将上述测得的杂质含量 w<sub>i</sub> 和相应的质量衰减系数 μ<sub>i</sub> 代入式(2)得到 μ<sub>硅藻土</sub> = 0.126,而

$$\mu_{\text{SiO}_2} = \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}} + 2 M_{\text{O}}} \mu_{\text{Si}} + \frac{2 M_{\text{O}}}{M_{\text{Si}} + 2 M_{\text{O}}} \mu_{\text{O}} = 0.126。$$

式中,  $M_{Si}$  和  $M_O$  分别是硅和氧的相对原子质量;  $\mu_{Si}$ ,  $\mu_O$  分别是硅和氧的质量衰减系数。计算结果说明, 硅藻土中杂质元素的影响较小, 可以用做 NDA 标准样品的基体材料。

2.2 硬铝, 不锈钢, 金属铜和镍的分析

表 3, 表 4, 表 5 和表 6 分别列出了硬铝 (L T21), 不锈钢 (0Cr21Ni10), 金属铜 (T2) 和镍 (N6) 的火花源质谱分析结果。

表 3 硬铝中 68 种杂质元素的分析结果

Table 3 The analysis results of 68 elements in duralumin

Z 30		Z > 30									
M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$		
B	0.16	Mn	1.1	Ga	4.2	Pd	< 1.4	Nd	< 2.0	Os	< 1.7
F	0.70	Fe	75	Ge	< 2.5	Ag	< 0.78	Sm	< 2.1	Ir	< 1.1
Na	28	Co	< 0.22	As	< 0.28	Cd	< 1.4	Eu	< 1.1	Pt	< 2.1
Mg	> 1.0 × 10 <sup>3</sup>	Ni	1.1	Se	5.8	In	< 0.44	Gd	< 2.4	Au	< 0.74
Si	> 1.0 × 10 <sup>3</sup>	Cu	1.1	Br	< 0.59	Sn	< 1.4	Tb	< 0.59	Hg	< 2.5
P	0.38	Zn	1.7	Rb	< 0.44	Sb	< 0.78	Dy	< 2.1	Tl	< 1.1
Cl	0.17			Sr	< 0.39	Te	< 1.4	Ho	< 0.59	Pb	< 1.5
K	5.2			Y	< 0.33	I	< 0.48	Er	< 1.8	Bi	< 0.78
Ca	0.51			Zr	< 0.65	Cs	< 1.4	Tm	< 0.62	Th	< 0.86
Sc	< 0.17			Nb	< 0.34	Ba	< 0.71	Yb	< 2.0	U	< 0.88
Ti	8.1			Mo	< 1.5	La	< 0.51	Hf	< 2.0		
V	0.19			Ru	< 1.2	Ce	< 0.58	W	< 2.2		
Cr	< 0.23			Rh	< 0.37	Pr	< 0.52	Re	< 1.1		

注 (notes): 内标元素为 Al, 含量按 100 % 计算 (the inner standard element is Al, the content is 100 %)

表 4 不锈钢中 59 种杂质元素的分析结果

Table 4 The analysis results of 59 elements in stainless steel

Z 30		Z > 30									
M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$		
B	3.6	Zn	0.65	As	< 0.20	Ag	< 0.57	Sm	< 1.5	Os	< 1.2
Na	0.63			Se	0.43	In	< 0.32	Eu	< 0.78	Ir	< 0.84
Mg	0.85			Br	< 0.43	Sn	3.4	Gd	< 1.7	Pt	< 1.6
Cl	1.3			Rb	< 0.32	Sb	1.9	Tb	< 0.43	Au	< 0.54
K	3.8			Sr	< 0.29	Te	< 1.0	Dy	< 1.6	Hg	< 1.8
Ca	3.7			Y	< 0.24	I	< 0.35	Ho	< 0.43	Tl	< 0.78
Sc	0.12			Zr	< 0.49	Cs	< 0.36	Er	< 1.4	Pb	< 1.1
Ti	1.8			Nb	< 0.25	Ba	< 0.52	Tm	< 0.46	Bi	< 0.57
V	47			Mo	< 1.1	La	< 0.38	Yb	< 1.5	Th	< 0.63
Mn	500			Ru	0.86	Ce	< 0.43	Hf	< 1.5	U	< 0.65
Co	0.54			Rh	< 0.28	Pr	< 0.38	W	< 1.6		
Cu	84			Pd	< 1.1	Nd	< 1.4	Re	< 0.81		

注 (notes): 内标元素为 Fe, 含量按 70 % 计算 (the inner standard element is Fe, the content is 70 %)

表 5 铜中 68 种杂质元素的分析结果

Table 5 The analysis results of 68 elements in copper

Z < 30		Z > 30									
M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$		
B	0.05	Cr	0.22	Ga	<0.42	Pd	<1.4	Nd	<1.9	Os	<1.7
F	0.07	Mn	0.20	Ge	<0.71	Ag	<0.76	Sm	<2.0	Ir	<1.1
Na	0.28	Fe	2.2	As	<0.27	Cd	<1.4	Eu	<1.0	Pt	<2.1
Mg	0.37	Co	<0.21	Se	<0.57	In	<0.43	Gd	<2.3	Au	<0.72
Al	0.33	Ni	<0.32	Br	<0.58	Sn	<1.3	Tb	<0.58	Hg	<2.4
Si	11	Zn	<0.47	Rb	<0.42	Sb	<0.76	Dy	<2.1	Tl	<1.0
P	0.11			Sr	<0.38	Te	<1.3	Ho	<0.58	Pb	<1.4
Cl	0.17			Y	0.32	I	<0.47	Er	<1.8	Bi	<0.76
K	0.50			Zr	<0.63	Cs	<1.3	Tm	<0.61	Th	<0.84
Ca	0.15			Nb	<0.33	Ba	<0.68	Yb	<1.9	U	<0.86
Sc	<0.16			Mo	1.5	La	<0.50	Hf	<2.0		
Ti	7.9			Ru	<1.2	Ce	<0.57	W	<2.2		
V	0.18			Rh	<0.36	Pr	<0.51	Re	<1.1		

注 (notes): 内标元素为 Cu, 含量按 100 % 计算 (the inner standard element is Cu, the content is 100 %)

表 6 镍中 61 种杂质元素的分析结果

Table 6 The analysis results of 61 elements in nickel

Z < 30		Z > 30									
M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$	M	$10^6 w$		
B	<0.03	Cr	4.4	Ga	<0.24	Pd	<0.83	Sm	<1.2	Os	<0.98
F	0.04	Mn	100	Ge	<0.42	Ag	<0.45	Eu	<0.61	Ir	<0.66
Na	0.16	Fe	100	As	0.16	Cd	<0.82	Gd	<1.3	Pt	<1.2
Mg	700			Br	<0.34	In	<2.6	Tb	<0.34	Au	<0.43
Al	200			Rb	<0.25	Te	<0.79	Dy	<1.2	Hg	<1.4
Si	66			Sr	<0.22	I	<0.28	Ho	<0.35	Tl	<0.62
Cl	0.10			Y	<0.19	Cs	<0.79	Er	<1.0	Pb	<0.84
K	0.09			Zr	<0.37	Ba	<0.40	Tm	<0.35	Bi	<0.45
Ca	2.9			Nb	<0.21	La	<0.29	Yb	<1.2	Th	<0.49
Sc	0.10			Mo	<0.84	Ce	<0.33	Hf	<0.38	U	<0.50
Ti	0.47			Ru	<0.68	Pr	<0.30	W	<1.3		
V	0.11			Rh	<0.21	Nd	<1.1	Re	<0.64		

注 (notes): 内标元素为 Ni, 含量按 100 % 计算 (the inner standard element is Ni, the content is 100 %)

### 3 结 论

在 NDA 标准样品中,用硬铝作 SGS 铀标准样品的容器材料,用不锈钢作 SGS 钚标准样品的容器材料,金属铜和镍分别被镀在 AWCC 工作标准样品中铀片的表面。对于 Li 和 Be 元素,可以通过改变磁流量进行测定。如果将本方法作些技术改进,可使测得的杂质元素数目达到 70 个左右,基本达到 Matassek<sup>[1]</sup>报道的有证标准物质的分析水平。根据测定的数据,就能进行杂质元素对 NDA 分析影响的评价工作。

#### 参考文献:

- [1] MATASSEK P. Accurate Determination of the <sup>235</sup>U Isotope Abundance by Gamma Spectrometry, A User's Manual EC-NRM-171/NBS-SRM-969[Z]. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1985. 52 ~ 58.
- [2] HSUE S T, STEWART J E, SAMPSON T E, et al. Guide to Nondestructive Assay Standards: Reproduction

Criteria, Availability and Practical Considerations[R]: LA-3340-MS. USA: Los Alamos Scientific Laboratory, 1997. 80~82.

[3] 建筑材料科学研究院. 玻璃陶瓷化学成分分析[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1985. 451.

[4] 汲长松. 核辐射探测器及其实验技术手册[M]. 北京:原子能出版社, 1990. 76.

## PANORAMIC ANALYSIS OF IMPURITY CONTENTS IN DIATOMITE, DURALUMIN, STAINLESS STEEL, COPPER AND NICKEL

WANG Xing-yao<sup>1</sup>, ZHAO Dun-zhong<sup>2</sup>, LI Ze<sup>1</sup>, WU Jie<sup>1</sup>, LUO Shang-geng<sup>1</sup>, LIU Da-ming<sup>1</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(48), Beijing 102413, China;

2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** In order to offer the concerned data of matrix, container and plating materials in NDA standards and set up a panoramic analysis method about impurity element contents, the impurity element contents in diatomite, duralumin, stainless steel, copper and nicker are analyzed by spark source mass spectrometry. About 60 impurity element contents in each sample with semi-quantitative analysis are obtained.

**Key words:** impurity content; spark source mass spectrometry; panoramic analysis

### 第四届放射分析 第九届活化分析 学术讨论会简讯

第四届放射分析和第九届活化分析联合学术会议在中国核学会核化学与放射化学学会、中国核物理学会以及国家自然科学基金委员会的支持下,于 2001 年 4 月 13 日~17 日在厦门大学举行。来自全国 25 个有关院校和科研单位的近 160 多位代表参加了会议。大会收到报告 110 篇,涵盖了放射分析和活化分析的各分支领域。既反映了这一学科的发展趋势和现代动向,也充分反映了近 3 年来我国科学工作者取得的优秀成果。会议安排了 7 个大会特邀报告,15 个大会报告和 85 个分会报告。报告内容主要包括:(1)活化分析;(2)放射化学分析(裂变产物,核燃料,产额,示踪分析等);(3)放射物理分析(加速器质谱,PIXE 和扫描质子微探针,同步辐射,穆斯堡尔谱学,核径迹技术,正电子湮没技术等);(4)环境中放射性核素分析(低水平放射性计数法,ICP-MS,GC-MS 等);(5)放射分析质量控制;(6)核分析方法与非核分析方法之比较;(7)放射分析方法在核科学技术、生物、环境、地学、材料和考古等领域中的应用。与会代表一致认为,这是一次人气旺,学术水平高,与国际接轨,体系学科与方法交叉的学术会议。

中国核学会核化学与放射化学学会  
副 理 事 长 柴 之 芳