

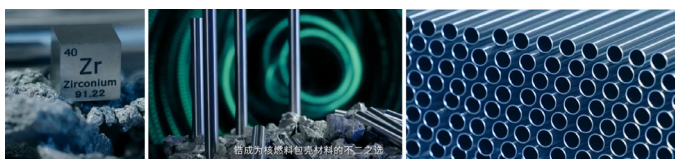
Thermo Fisher iCAP MTX ICP-MS/MS 测定特种锆中 28 种杂质元素含量

王飞

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键字：特种锆，Cd<0.00005%，多原子离子干扰，Zr.O，Zr.H，Zr.O.H，iCAP MTX ICP-MS/MS

前言：



海绵锆为锆合金制备用的最重要原材料。锆合金由于具有极低的热中子吸收特性和耐腐蚀性，常被用作水冷反应堆（压水堆、沸水堆、重水堆）的结构材料，如包壳管材、定位格架等，目前商用清洁能源电站绝大部分为水冷反应堆，所用燃料棒包壳材料均为锆合金，因此在清洁能源领域有着广泛的用途。首先，特种海绵锆广泛应用于清洁能源燃料组件的制造中。作为反应堆内部燃料棒的材料，锆材管可以提供良好的机械性能和耐腐蚀性能，保证清洁燃料的安全稳定运行。此外，在废料的处理和存储过程中，海绵锆也能够发挥重要作用，帮助减少放射性废料的危险性。其次，特种海绵锆还可以用于清洁能源领域的辅助设备制造。比如，在燃料循环中，海绵锆被用于制造反应堆内部的包壳管、制冷剂管道等设备，以保证能源设施的运行安全和稳定。此外，特种海绵锆还广泛应用于核磁共振成像（MRI）设备的制造中。由于海绵锆具有极低的放射性和良好的生物相容性，因此可以用于制造 MRI 设备中的材料和零部件，保证医学检查的准确性和安全性。综上所述，特种海绵锆在清洁能源领域有着重要的用途，不

仅可以用于燃料组件的制造，还可以用于清洁能源设施的辅助设备制造以及医疗设备的制造中。

全世界正在运行的清洁能源电站共有 400 多座，超九成都使用锆合金，作为燃料的包壳材料，但由于研制难度大，先前只有美国、法国、俄罗斯等少数国家掌握全流程的制造工艺，近些年中国锆合金包壳管的研发和制造迎来了突破。特种锆合金对于成分的要求非常苛刻，微少的杂质就会对锆合金的抗氧化和耐腐蚀性能带来极大影响，通常一个百万千瓦的清洁能源反应堆堆芯，需要近 50000 支 9.5mm 锆管管材，为保证反应堆堆芯安全运行，每 12 月左右就需要更换一次。因此，特种锆材的需求量势必逐年增加，未来特种海绵锆的发展将进入快车道。

摘要：

GB/T 26314-2010(ASTM, ASME 牌号对照) 为现行有效的锆及锆合金牌号和化学成分国家标准，涉及到 6 个牌号的应用方向。针对特种锆除主元素和 Cl、C、N、H、O 外，还包括到 19 个杂质元素的化学成分范围，针对杂质元素的仲裁分析按 GB/T 13747 国家标准的进行，该标准中包括 GB/T 13747.26-2022 25 元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法和 GB/T 13747.27-2020 16 元素的电感耦合等离子体质谱法。

化学成分	杂质元素，不大于	Al	—	—	—	0.007 5	0.007 5	0.007 5
		B	—	—	—	0.000 05	0.000 05	0.000 05
		Cd	—	—	—	0.000 05	0.000 05	0.000 05
		Co	—	—	—	0.002	0.002	0.002
		Cu	—	—	—	0.005	0.005	0.005
		Cr	—	—	—	0.020	—	—
		Fe	—	—	—	0.15	—	—
		Hf	—	—	—	0.010	0.010	0.010
		Mg	—	—	—	0.002	0.002	0.002
		Mn	—	—	—	0.005	0.005	0.005
		Mo	—	—	—	0.005	0.005	0.005
		Ni	—	—	—	0.007	—	0.007
		Pb	—	—	—	0.013	0.013	0.013
		Si	—	—	—	0.012	0.012	0.012
		Sn	—	—	—	0.005	—	—
		Ti	—	—	—	0.005	0.005	0.005
		U	—	—	—	0.000 35	0.000 35	0.000 35
		V	—	—	—	0.005	0.005	0.005
		W	—	—	—	0.010	0.010	0.010
		Cl	—	—	—	0.010	0.010	0.010
C	0.050	0.050	0.05	0.027	0.027	0.027		
N	0.025	0.025	0.025	0.008	0.008	0.008		
H	0.005	0.005	0.005	0.002 5	0.002 5	0.002 5		
O	0.10	0.16	0.18	0.16	0.16	0.16		

根据给出的特种锆中杂质元素限量，B和Cd为0.00005%，对于10B和11B的检测需要ICP-MS在轻质量区域具有更高的灵敏度，锆元素在离子源中具有颇高的氧化物产率，导致Cd(106、108、110、111、112、113、114、116)有6个同位素受到 $90\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $92\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $94\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $94\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ 、 $96\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $96\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ 、 $96\text{Zr}^{18}\text{O}$ 氧化物类多原子离子干扰，虽然 ^{116}Cd 不受基体 Zr^{16}O 类多原子离子干扰，但因 ^{114}Cd (丰度28.75%)与 ^{114}Sn (丰度0.66%)和 ^{116}Cd (丰度7.51%)与 ^{116}Sn (丰度14.54%)同位素完全重叠，Sn同样为样品中的共存元素和检测元素，只能通过唯一的IEC干扰系数方式间接测量，因此几乎不可以做为仲裁分析方法，这也是GB/T 13747.27-2020 16元素的电感耦合等离子体质谱法国家标准中不包括Cd为测试项目的关键因素。

Zr-0级锆Fe的限量为0.15%，Mn为0.005%，W为0.010%，Ta和Nb虽未作限量规定，但仍为产品控制检测项目，在高铁基体中 ^{55}Mn 潜在受到 ^{54}Fe 、 $^{54}\text{Fe}^{1}\text{H}$ 和 ^{56}Fe 质谱重叠和拖尾干扰，通常需要考虑质量分析器的丰度灵敏度和有效的干扰去除模式。 ^{181}Ta 潜在受到 $^{180}\text{Hf}^{1}\text{H}$ 的干扰，特别是 ^{93}Nb 严重受到 $^{92}\text{Zr}^{1}\text{H}$ 的干扰，针对这些干扰因素，ICP-MS/MS结构的仪器，设计有两级质量分析器和反应池结构，采用物理分辨和化学反应相结合的技术，目标分析离子首先经第一级质量分析器进行精准筛选通过离子质量数，再通过目标分析离子或干扰物离子的氧化、还原反应形成相应离子的质量数转移目的，最后经主质量分析器再次进行精确质量数筛选，达到类似化学分离的等效过程，实现了等效的化学高分辨效果，可靠地规避了邻近质谱的拖尾干扰和多原子离子类质谱重叠干扰，并能获得易受特定干扰的杂质元素理想的定量下限和结果准确度。

本文采用三重四极杆结构的iCAP MTX ICP-MS/MS针对特种锆中多种杂质元素进行了方法研究，特别是在0.00005%含量级的Cd、B和Nb等元素，对比第三方同类仪器得到了更为理想的准确度和检测灵敏度。

实验部分

样品前处理

样品溶解完全，加入内标后再以超纯水定容，摇匀即为待测溶液，并按同法制备试剂空白。

仪器：iCAP MTX ICP-MS/MS

测量参数：自动调谐设置

参数类型	设定值	设定值单位
RF功率	CH 1550, CM 1050	W
采样深度	5.0	mm
雾化器	FPA同心	0.4mL/min
雾化室	FPA旋流	高效旋流
中心管	蓝宝石	2.0mm
锥口	铂采样锥，铂截取锥	M模式
O ₂ 反应池氧气流量	O ₂ =0.30, iO ₂ =0.75	ml/min
He 反应池氦气流量	5.6	ml/min

采集模式

Quantify	Identifier	Q3 Analyte	SQ / TQ	Plasma	CR Gas Flow	CR Gas	Q1 resolution	Q3 resolution
Analyte	7Li 7Li (CH-TQ-N/A)	7Li	TQ	High	None	None	High	Normal
Analyte	9Be 9Be (CH-TQ-N/A)	9Be	TQ	High	None	None	High	Normal
Analyte	11B 11B (CH-TQ-N/A)	11B	TQ	High	None	None	High	Normal
Analyte	23Na 23Na (CH-TQ-He)	23Na	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	24Mg 24Mg (CH-TQ-He)	24Mg	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	27Al 27Al (CH-TQ-He)	27Al	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	28Si 28Si.16O (CM-TQ-O ₂)	28Si.16O	TQ	Medium	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	31P 31P.16O (CH-TQ-O ₂)	31P.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	39K 39K (CM-TQ-O ₂)	39K	TQ	Medium	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	44Ca 44Ca (CH-TQ-He)	44Ca	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	48Ti 48Ti.16O (CH-TQ-O ₂)	48Ti.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	51V 51V.16O (CH-TQ-O ₂)	51V.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	52Cr 52Cr (CH-TQ-He)	52Cr	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	55Mn 55Mn (CH-TQ-O ₂)	55Mn	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	56Fe 56Fe (CH-TQ-O ₂)	56Fe	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	59Co 59Co (CH-TQ-He)	59Co	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	60Ni 60Ni (CH-TQ-He)	60Ni	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	63Cu 63Cu (CH-TQ-He)	63Cu	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	66Zn 66Zn (CH-TQ-He)	66Zn	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	93Nb 93Nb.16O (CH-TQ-O ₂)	93Nb.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	100Mo 100Mo.16O (CH-TQ-O ₂)	100Mo.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	113Cd 113Cd (CH-TQ-iO ₂)	113Cd	TQ	High	High	O ₂	High	Normal
Analyte	118Sn 118Sn.16O (CH-TQ-O ₂)	118Sn.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
ISTD	169Tm 169Tm (CH-TQ-N/A)	169Tm	TQ	High	None	None	High	Normal
ISTD	169Tm 169Tm (CH-TQ-He)	169Tm	TQ	High	Normal	He	High	Normal
ISTD	169Tm 169Tm.16O (CH-TQ-iO ₂)	169Tm.16O	TQ	High	High	O ₂	High	Normal
ISTD	169Tm 169Tm.16O (CM-TQ-O ₂)	169Tm.16O	TQ	Medium	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	177Hf 177Hf.16O (CH-TQ-O ₂)	177Hf.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	181Ta 181Ta.16O (CH-TQ-O ₂)	181Ta.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	182W 182W.16O (CH-TQ-O ₂)	182W.16O	TQ	High	Normal	O ₂	High	Normal
Analyte	208Pb 208Pb (CH-TQ-He)	208Pb	TQ	High	Normal	He	High	Normal
Analyte	238U 238U (CH-TQ-He)	238U	TQ	High	Normal	He	High	Normal/XS

结果与讨论

按照设定的测量参数和采集模式，进行标准曲线和样品的测量，所有测试数据完成于常规等级非洁净间实验室，数据信息如下：

1. 样品数据结果

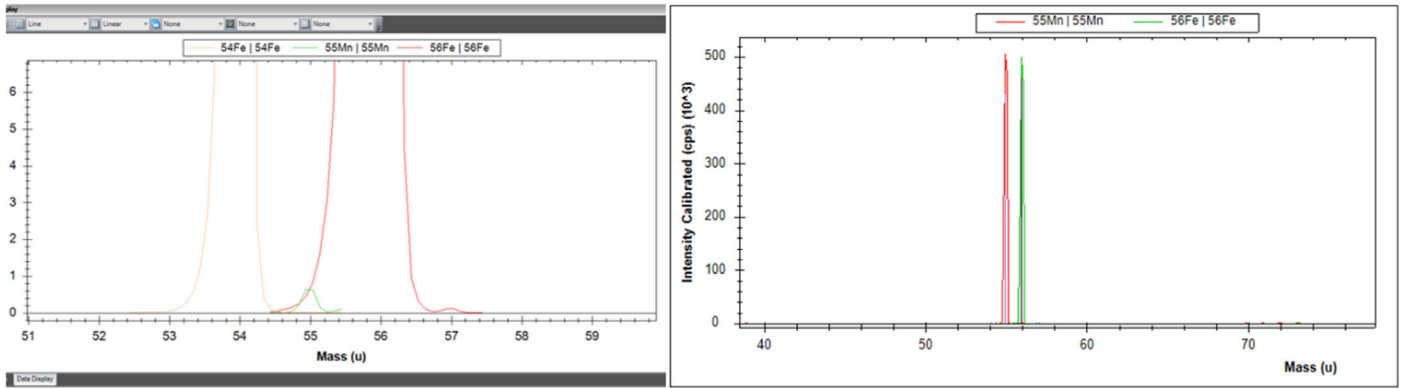
名称	产品控制标准		特锆1, %				特锆2, %				
牌号	HZr-01	OES/MS 参考1	MSMS 参考2, 3 rd	iCAP MTX		MS 参考1	OES 参考2	MSMS参考3, 3 rd	iCAP MTX		
Cd (镉)	0.00005	0.0001	0.0000072	0.000019	0.00000240	0.00000335	0.0001	0.00005	0.00002	0.000007	0.00000281
Cr (铬)	0.010	0.022	0.0211		0.02107816	0.02149442	0.023	0.018	0.0184		0.01840831
Ni (镍)	0.007	0.072	0.0626		0.06316414	0.06341762	0.0092	0.011	0.0113		0.01125292
Fe (铁)	0.060	0.08	0.0563		0.05618594	0.05887336	0.02	0.025	0.0192		0.01816768
Hf (铪)	0.008	0.0078	0.01542		0.00796239	0.00744602	0.0079	0.0075	0.0148		0.00806326
Al (铝)	0.0075	0.0005	0.000345		0.00027062	0.00030085	0.0005	0.0028	0.00062		0.00038381
Co (钴)	0.001	0.0006	0.000655		0.00063073	0.00060141	0.0001	0.00034	0.000114		0.00014422
Cu (铜)	0.003	0.0001	0.000465		0.00029745	0.000296754	0.0001	0.00035	0.000145		0.00026443
Mg (镁)	0.015	0.0001	0.00041		0.00059849	0.00050831	0.0001	0.00054	0.00047		0.00059538
Mn (锰)	0.0035	0.0028	---		0.00239714	0.00245413	0.0012	0.0024	---		0.00135461
Mo (钼)	0.005	0.0001	0.0000689		0.00005926	0.00005475	0.0001	0.0001	0.000193		0.00012633
Na (钠)	0.015	0.0001	0.00193		0.00221983	0.00230504	0.0001	0.004	0.00195		0.00257031
P (磷)	0.001	0.0005	0.00042		0.00035461	0.00041272	0.0005	0.00021	0.00042		0.00017936
Pb (铅)	0.005	0.0001	0.000234		0.00012991	0.00012416	0.0001	0.0001	0.000278		0.00013801
Ti (钛)	0.005	0.0006	0.000545		0.00045677	0.00042077	0.001	0.0011	0.00045		0.00093487
V (钒)	0.005	0.0001	0.00011		0.00006585	0.00009014	0.0002	0.00026	0.00024		0.00025495
W (钨)	0.005	0.0001	0.00052		0.00003385	0.00002770	0.0001	0.0001	0.00278		0.00030191
Ca (钙)	---	0.0001	0.00278		0.00287927	0.00307941	0.0001	0.0001	0.00262		0.00257683
B (硼)	0.00005	0.0001	0.000013		0.00000000	0.00000000	0.0001	---	0.0000149		0.00000000
Sn (锡)	0.0050	0.0001	0.00004		0.00002698	0.00008485	0.0001	---	0.00027		0.00002469
U (铀)	0.0003	0.0001	0.0000047		0.00000417	0.00000481	0.0001	---	0.0000042		0.00000392
Ta (钽)	---	0.0001	0.000068		0.00000335	0.00000309	0.0001	---	0.000144		0.00000194
Nb (铌)	---	0.0003	0.0006		0.00008054	0.00008004	0.0005	---	0.000754		0.00013103
Li (锂)	---	---	0.000003		0.00000454	0.00000336	0.0001	---	0.0000031		0.00000457
K (钾)	---	---	0.00100		0.00093946	0.00103379	0.0001	---	0.00085		0.00092696
Zn (锌)	---	---	0.0007		0.00064223	0.00070217	0.0001	---	0.00071		0.00070768
Be (铍)	---	---	0.00000014		0.00000040	0.00000000	0.0001	---	0.00000015		0.00000042
Si (硅)	---	---	---		0.00123405	0.00133144	---	---	---		0.00197076

O₂ 反应模式 : On-Mass or Mass-Shift

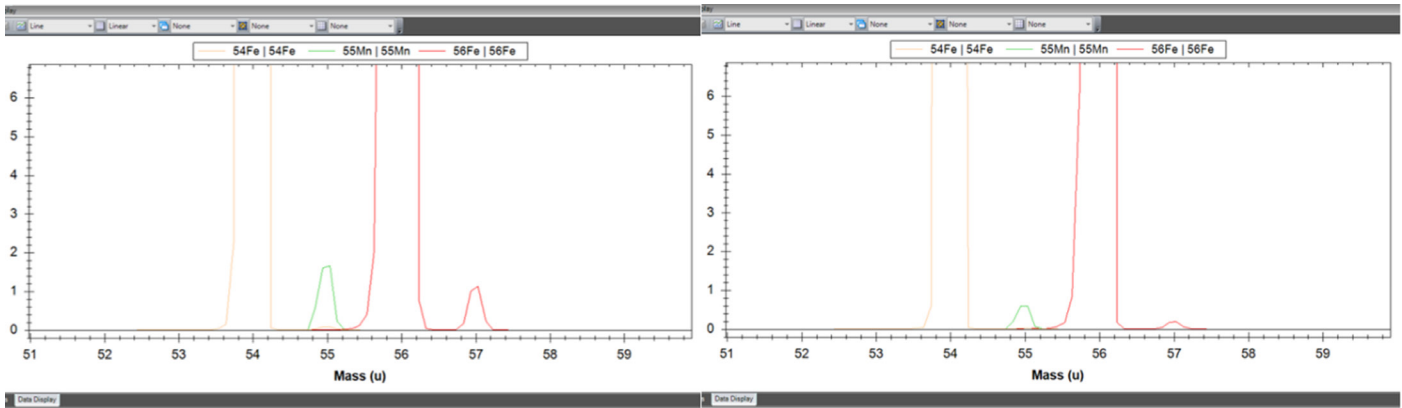
在含有高浓度铁的样品溶液中，⁵⁵Mn 可潜在受到邻近质谱峰 ⁵⁴Fe 和 ⁵⁶Fe 的拖尾干扰，通常在碰撞反应池中加入 H₂ 气体实现电荷转移是消除此类干扰的一种重要方式，即 $MH^+ + H_2 \rightarrow M + H_3^+$ 和 $M^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + M$ 两种反应行为进行，这两种反应行为对消除离子源中少量形成的 MH⁺ 离子干扰较为有效。

随着溶液中铁含量的显著提高，H₂ 模式的电荷转移干扰去除效率开始下降，在提高 H₂ 反应气体流量的同时需要评估共存的碰撞效应带来的灵敏度损失影响，同时由于 Fe-FeH 具有负的形成焓 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和较低的溶解焓 $\Delta H_s (+0.25 \text{ eV/atom } @ < 900^\circ \text{C})$ ，在碰撞反应池中过量加入的 H₂ 气体反而加速 ⁵⁴Fe₂ 的形成，造成对 ⁵⁵Mn 的正向性贡献干扰，不利于低浓度 ⁵⁵Mn 的准确测量。因此，质量分析器的丰度灵敏度成为首要因素，在单四极杆 SQ ICP-MS 结构的仪器中，质量分析丰度灵敏度通常在 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-8}$ 水平，而在三重四极杆 TQ ICP-MS/MS 结构的仪器中，综合丰度灵敏度可以很容易实现优于 5×10^{-10} 水平 (Q1xQ3, 理论值为 $5 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-15}$)，实验选择了含有 5390mg/L 的 Fe 溶液进行了测试，首先设定 Q1 进行 $55 \pm 0.35 \text{ amu}$ 的精准质量数筛选，分别 QCell 碰撞反应池中使用了 NA(无气体)、He、O₂、H₂、NH₃ 5 种测量模式，通过 Q3 质量分析器的 On-Mass 采集模式对 ⁵⁴Fe、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe 离子进行监测可以如下结论：

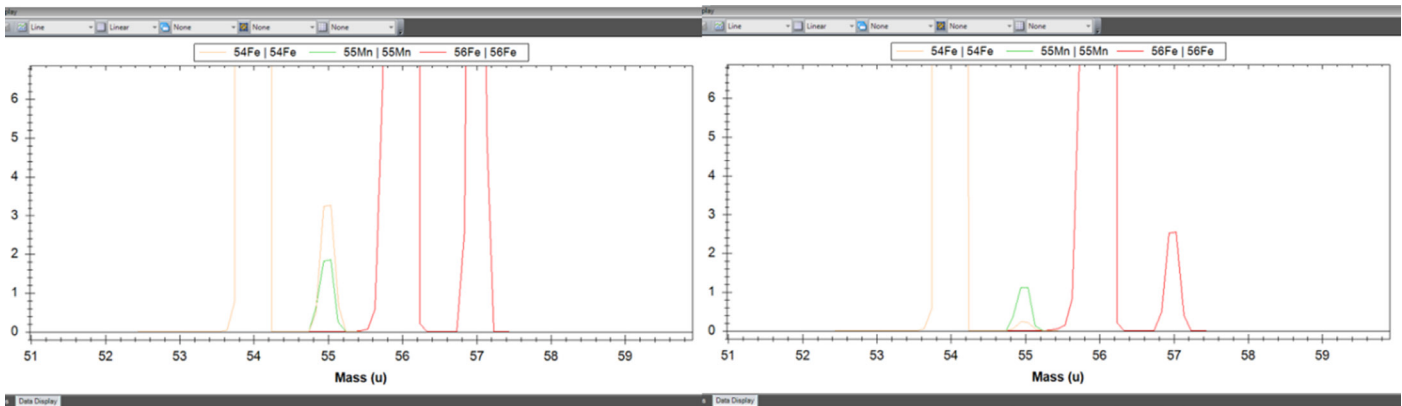
1.NA(无气体)模式: 56Fe的 m-1 拖尾是 55Mn 的主要干扰形式, 通过设定 Q3 高分辨模式解决 (右图 $m \pm 0.15\text{amu}$);



2.He & O₂ 模式: 两种模式下 56Fe 的拖尾干扰得到有效去除, 几乎不产生贡献干扰; He 模式下 54Fe.1H 仍然存在对 55Mn 存在贡献干扰, 干扰水平约为高于预期值的 10% 左右; O₂ 对于 5000mg/L 量级的 Fe 溶液是最为有效的碰撞反应池干扰去除模式, 并且不受铁基体产生的任何干扰, 可确保结果的 100% 准确性。



3.H₂ & NH₃ 模式: 两种模式下 56Fe 的拖尾干扰水平微弱, 几乎不产生贡献干扰; 两种模式下 54Fe.1H 是最主要的干扰形式, 其中 H₂ 模式更严重于 NH₃ 模式, 主要源于 Fe-FeH 的形成焓和溶解焓特性、电荷转移效率以及碰撞反应池中与氢气发生的副反应。H₂ 模式下干扰水平约为高于预期值的 150% 左右, NH₃ 模式下干扰水平约为高于预期值的 30% 左右。



结论

实验方法进行了特种锆中 28 种杂质元素的测试，通过行业产品指标、不同类仪器和不同实验室不同品牌仪器的数据对比，显示了 iCAP MTX ICP-MS/MS 在灵敏度 ($<0.00005\%$ B 和 $<0.00005\%$ Cd)、干扰去除能力 ($<0.00005\%$ Cd 和 $<0.0003\%$ Nb@4000mg/L 量级锆溶液中, 以及 Hf、W 和 Ta)、准确度、基体耐受性等方面具有更为优异的表现, 完全适用于该行业中特种锆、海绵锆、氧化锆、氯化锆、氧氯化锆同类产品中多种杂质元素的准确检测。

iCAP MTX ICP-MS/MS 为 Thermo Fisher 公司最新一代三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪, 硬件控制系统装配有 32 位 ARM 528MHz 微控制器, 设计使用了 MDLV(Mass Depended Lenses Voltage) 技术, 结合快速电压驱动响应的离子镜控制主板实现与质量分析器跳峰同步扫描通过对自动调谐过程对锥口、提取透镜、偏转透镜、聚焦透镜等组件的多级电压进行优化, 保证低、中、高质量区分别具有最佳的离子传输效率和获得更为优异的灵敏度。软件系统 (硬件控制) 开发了 High Matrix Optimization 功能, 在确认分析进程和分析性能的前提下, 该功能将可以避免 45% 不必要的样品溶液引入离子源、锥口组件、透镜组件、质量分析器和碰撞反应池系统, 减少样品在锥口系统的沉积和延长沉积周期, 这对于环境、食品、第三方、金属、高盐等行业应用中对锥口寿命和清洗维护周期的关注具有显著改善。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific