

# EDXRF 法测定 U-Zr 合金中 Zr 含量

赵建龙, 王 雯, 高 戈, 余春荣, 吴伦强

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 为满足大量 U-Zr 合金常规分析的需求, 研究了用能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)法测定 U-Zr 合金中 Zr 的含量。切屑样品经溶解、转移、烘干等操作后, 制备出薄层样品, 用于 EDXRF 测量。与传统方法相比, 本方法简便、快速、准确, 适用于 Zr 含量在 6%~18% (质量分数, 下同) 范围的 U-Zr 合金样品的 Zr 含量测定, 测量结果的相对标准偏差( $n=6$ )不大于 1.0%, 方法扩展不确定度( $k=2$ )不大于 3%。

**关键词:** U-Zr 合金; 能量色散 X 射线荧光光谱分析; Zr 含量

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0278-04

U-Zr 合金是以金属铀(U)为基加入金属锆(Zr)形成的合金。锆金属具有硬度高、韧性强、热膨胀系数小、耐腐蚀性能优异, 低温塑性好的特性。锆与铀合金化可改善铀金属性能, 细化晶粒, 提高铀金属的韧性, 增强其耐腐蚀性。U-Zr 合金是近年来开发的重要的新型工程材料, 在未来的新型混合能源堆设计中, 它是包层材料的有力竞争者。这主要是考虑到该合金燃料的增殖性能好, 未来有可能实现合金燃料的干法快速后处理, 有利于提高能源堆的竞争力<sup>[1]</sup>。与此同时 U-Zr 合金在氢吸附、耐腐蚀及稳定性<sup>[2]</sup>方面也具有突出的表现。而对 U-Zr 合金而言, 其中 Zr 的含量是决定材料性能的关键指标。

目前, 国内外对于材料中 Zr 含量的测定主要有重量法、分光光度法<sup>[3]</sup>、EDTA 络合滴定法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法<sup>[4]</sup>、同位素稀释热电质谱(ID-TIMS)法<sup>[5]</sup>等。王翠萍等人<sup>[6]</sup>用 ICP-AES 法测定 U-Nb-Zr 合金中的 Nb 和 Zr, Zr 的测量范围为: 0.33%~3.33%。但上述方法样品处理繁琐、分析周期长, 不能满足大量常规分析的需求; 而且, 锆属于难溶金属, 其样品需用高浓酸和 HF 溶解, 试样溶液极易腐蚀玻璃器皿和仪器。因为 X 射线荧光分析具有制样简单、分析快速、结果准确等优点<sup>[7-10]</sup>, 本实验探讨了一种用能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)测定 U-Zr 合金中 Zr 含量的分析方法, 实现了对大量 U-Zr 合金样品的简便、快速、准确分析。

## 1 方法原理

用高纯铀和氧化锆按需要配制一系列 U-Zr 标准

溶液, 制成标准薄层样片, 在能量色散 X 射线荧光光谱仪上测得其 U 和 Zr 的特征 X 射线强度。根据被测样品中元素含量与其 X 射线荧光强度成正比的基本原理, 设标准试样中 Zr 含量为  $C_{Zr}$ , Zr 元素特征 X 射线峰强度 ( $I_{Zr}$ ) 与 U 元素的特征 X 射线强度 ( $I_U$ ) 之比为  $R_{Zr/U}$ , 那么, 采用最小二乘法对 Zr 元素含量  $C_{Zr}$  与其特征 X 射线峰强度比  $R_{Zr/U}$  进行线性拟合, 建立如下关系式:

$$C_{Zr} = a_0 + a_1 R_{Zr/U} \quad (1)$$

式中:  $C_{Zr}$  为 Zr 含量 (%);  $a_0$ ,  $a_1$  为拟合系数;  $R_{Zr/U}$  为特征 X 射线强度比。

测量未知样品时, 用 X 射线荧光光谱仪测得试样中 Zr 与 U 的特征 X 射线强度比, 代入式(1), 即可求出样品中 Zr 的含量  $C_{Zr}$ 。

## 2 实 验

### 2.1 仪器

(1) X 射线荧光光谱仪(美国 EDAX 公司, DX-95 型, 对 5.9 keV 峰的分辨力 FWHM=165 eV); (2) 电热板(2400 W); (3) 红外灯(1000 W); (4) 微量移液器。

### 2.2 材料与试剂

(1) 金属铀(U, 99.8%); (2) 氧化锆( $ZrO_2$ , 99.99%); (3) 氢氟酸(HF,  $\rho=1.15$  g/mL, AR); (4) 硝酸( $HNO_3$ ,  $\rho=1.42$  g/mL, AR); (5) 柠檬酸( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , 饱和溶液); (6) 聚四氟乙烯烧杯(25 mL); (7) 滤纸片( $\Phi 40$  mm); (8) 聚四氟乙烯片(50 mm×50 mm); (9) 塑料试样杯( $\Phi 40$  mm×40 mm); (10) 迈拉(Mylar)膜(厚度 12  $\mu$ m)。

收稿日期: 2015-12-10

作者简介: 赵建龙, 男, 1990 年生, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626979, E-mail: zhaojianlong@caep.cn

2.3 确定试样量

(1)用电子天平称取 5 个不同质量的 U-Zr 合金切屑样, 分别置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 HNO<sub>3</sub> 在电热板上加热溶解, 缓慢滴加 HF 数滴, 待溶解完全后加入适量饱和柠檬酸, 定容; (2)用移液器分别移取稀释液 300 μL, 滴加于聚四氟乙烯板上, 放置滤纸片, 并在红外灯下缓慢烘干, 用迈拉膜将其封装于塑料试样杯上; (3)用 X 射线荧光光谱仪测得不同试样量的 Zr Kα 线 (15.7 keV)、U Lα 线 (13.5 keV) 峰强度, 获得滤纸片上样品量 (*m*) 与其 Zr Kα、U Lα 峰强度比关系曲线 (见图 1); (4)从图 1 可知: 当滤纸片上样品量 *m* 为 11~17 mg 时, Zr、U 特征峰强度比出现平台区, 故确定每片滤纸片上试样量为 13±1 mg。

2.4 X 射线荧光光谱仪测量条件

(1) X 射线管: 铯靶; (2) 管压: 30 kV; (3) 管流: 40 μA; (4) 测量时间: 400 s。

2.5 标准溶液配制

分别配制 8 个 Zr 含量为 6%~18% 的 U-Zr 标准溶液。其方法如下: 按需要准确称取金属铀和 ZrO<sub>2</sub> 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 HNO<sub>3</sub> 在电热板上加热溶解, 缓慢滴加 HF 数滴, 直至样品完全溶解, 加入 2~3 mL 柠檬酸饱和溶液, 冷却后, 定容至 5 mL, 制成 U-Zr 标准溶液, 待用。

2.6 薄层标样制备

用微量移液器吸取 U-Zr 标准溶液 300 μL, 滴于聚四氟乙烯片上, 覆盖滤纸片, 在红外灯下烘烤。将烤干的滤纸标样片夹于两 Mylar 膜之间, 套封于塑料

试样杯上, 待测。

2.7 拟合工作曲线

在 X 射线荧光光谱仪上测量各标样, 获得各标样 Zr Kα 线 (15.7 keV) 和 U Lα 线 (13.5 keV) 的净峰强度。用最小二乘法对标样的 Zr 含量与 R<sub>Zr/U</sub> 强度比进行线性拟合, 实验拟合曲线如图 2 所示 (横坐标为 R<sub>Zr/U</sub>, 纵坐标为 Zr%), 其线性相关系数为 0.999。

2.8 试样制备

(1)称取 250 mg U-Zr 合金切屑样品, 置于聚四氟乙稀溶样杯中, 加入 HNO<sub>3</sub> 在电热板上加热溶解, 直至不再产生黄烟, 缓慢滴加 HF 数滴, 至样品完全溶解, 加入 2~3 mL 柠檬酸饱和溶液, 冷却后定容至 5 mL; (2)用移液器吸取 300 μL 样品溶液滴于聚四氟乙稀板上, 覆盖滤纸片, 并置于红外灯下烘烤, 将烤干的滤纸试样片夹于两 Mylar 膜之间, 套封于塑料试样杯上, 待测。

2.9 测量与计算

(1) 在 X 射线荧光光谱仪上测得试样中 Zr Kα 线、U Lα 线的净峰强度; (2) 求得强度比 R<sub>Zr/U</sub>, 基于工作曲线计算出试样中 Zr 的含量。

3 结果与讨论

3.1 比对实验

为了验证工作曲线的可靠性和测量结果的准确性, 实验中, 用标准液配制了 8 个溶液样, 制成试样, 用本实验建立的分析方法进行测量, 结果见表 1。

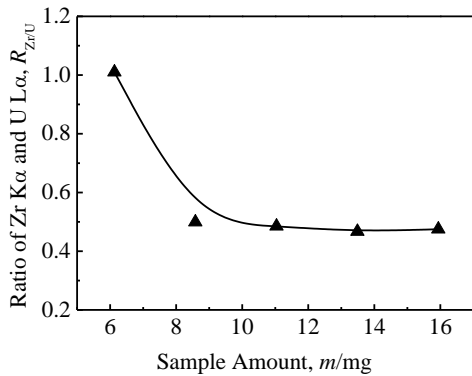


图 1 滤纸片上样品量 (*m*) 与其 Zr Kα、U Lα 峰强度比关系曲线

Fig.1 Plots of sample amount against the ratio of Zr Kα and U Lα

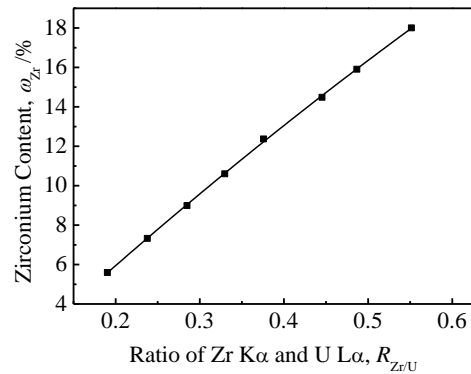


图 2 Zr 含量与 Zr、U 特征峰强度比关系曲线

Fig.2 Content of Zr against the ratio of Zr Kα and U Lα

表 1 化学配制样的实测结果

Table 1 Comparison of disposed and measured values (ω<sub>Zr</sub>/%)

Sample No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
Disposed value	5.5	7.3	8.2	10.6	12.1	14.9	15.9	18.5
Measured value	5.5	7.4	8.2	10.5	12.1	15.0	16.1	18.6
Discrepant value/%	0	1.4	0	-0.9	0	0.7	1.3	0.5

从表 1 可知：本分析方法对 8 个溶液样的实测值与化学配制值能很好地吻合，其相对偏差不大于 2%。

### 3.2 长期稳定性实验

为了考察测量方法在较长时间内的稳定性，实验配制了 5 个薄层试样，在 1 个月内对其进行了 6 次重复测量，测量结果见表 2。

从表 2 可知：在较长时间内，本方法对 U-Zr 试样重复测量结果的相对标准偏差不大于 1.0%。

### 3.3 EDXRF 法与 WDXRF 法的比较

实验中，分别将 10 个 U-Zr 合金切屑样制备试样，用能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) 和波长色散 X

射线光谱法 (WDXRF) 对其进行测量，测试结果

列于表 3。从表 3 可知：EDXRF 与 WDXRF 测量结果能很好地吻合，其偏差为仪器测量统计误差。

### 3.4 测量不确定度评定

#### 3.4.1 测量不确定度的主要来源

(a) EDXRF 方法偏差引入的不确定度： $u(x)_1$ ；  
(b) EDXRF 方法长期稳定性偏差引入的不确定度： $u(x)_2$ ；  
(c) 峰强度统计引入的不确定度： $u(x)_3$ ；  
(d) 标准样品引入的不确定度： $u(x)_4$

#### 3.4.2 合成标准不确定度 $u(x)_c$

由上述实验可知， $u(x)_1=0.71%$ ； $u(x)_2=0.41%$ ； $u(x)_3=0.5%$ ； $u(x)_4=0.9%$ ，则合成标准不确定度  $u(x)_c$  为：

$$u(x)_c = \sqrt{(u(x)_1)^2 + (u(x)_2)^2 + (u(x)_3)^2 + (u(x)_4)^2} = 1.3\%$$

#### 3.4.3 扩展不确定度 $U_x$

取扩展因子  $k=2$ ，置信水平 0.95 时，扩展不确定度  $U_x$  为： $U_x=ku(x)_c=2.6%$ 。

表 2 5 个配制样在 1 个月内对其进行 6 次测量结果

Table 2 Results of Zr content of six times measurement in one month for five samples ( $\omega_{Zr}/\%$ )

No.	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	Average	RSD/%
S1	5.6	5.5	5.5	5.5	5.6	5.5	5.5	0.9
S2	8.2	8.1	8.2	8.1	8.0	8.2	8.1	1.0
S3	12.2	12.2	12.2	12.1	12.1	12.1	12.2	0.5
S4	14.9	15.0	15.1	14.9	15.2	15.0	15.0	0.8
S5	20.0	19.9	19.9	20.0	20.0	20.1	20.0	0.4

射线荧光光谱法 (WDXRF) 对其进行测量，测试结果

表 3 EDXRF 法与 WDXRF 法的测量结果

Table 3 Contents of Zr measured by EDXRF and WDXRF ( $\omega_{Zr}/\%$ )

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
EDXRF	5.9	7.0	7.0	9.9	8.4	13.0	7.8	8.4	10.2	15.2
WDXRF	6.0	7.1	6.9	9.9	8.5	13.0	7.7	8.6	10.2	15.2
Discrepant value	0.10	0.10	0.10	0.00	0.10	0.00	0.10	0.2	0.00	0.00

## 4 结 论

1) 本实验建立的分析方法适用于 Zr 含量在 6%~18% 范围内的 U-Zr 合金 Zr 含量的测定。该方法快速、简便，其重复测量结果的相对标准偏差 ( $n=6$ ) 不大于 1%，方法扩展不确定度 ( $k=2$ ) 不大于 3%。

2) 通过切屑取样，本实验建立的分析方法可实现对 U-Zr 合金件 Zr 偏析情况的检测。

3) 测定 U-Zr 合金中 Zr 含量既可用 EDXRF 法，亦可用 WDXRF 法。

4) 本实验制备的薄层标样可保存较长时间、反复使用。

### 参考文献 References

[1] Shi Xueming(师学明), Peng Xianjue(彭先觉). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2010, 31(4): 5  
[2] Basak Chandra Bhanu. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011,

416: 280

[3] Wang Chunyan(王春燕), Zhang Junmin(张俊敏). *Guangdong Chemical Industry(广东化工)*[J], 2008, 35(11): 117  
[4] Marin Ayranov, Joaquin Cobos1, Karin Popa et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2009, 27(1): 123  
[5] Ramakumar K L, Saxena M K, Raman V A. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry-Articles*[J], 1992, 158(1): 13  
[6] Wang Cuiping(王翠萍), Dong Shizhe(董世哲), Li Lin(李琳) et al. *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2003, 37(S1): 169  
[7] Yang Mingtai(杨明太), Gao Ge(高戈), Chen Jinhua(陈锦华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32(4): 317  
[8] Yang Mingtai(杨明太), Gao Ge(高戈), Qi Honglian(齐红莲). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(11): 2065  
[9] Yang Suolong(杨锁龙), Yu Chunrong(余春荣), Yang Guang-

wen(杨光文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 539

wen(杨光文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 535

[10] Yang Mingtai(杨明太), Wu Lunqiang(吴伦强), Yang Guang-

## Determination of Zr Content in U-Zr Alloy by EDXRF

Zhao Jianlong, Wang Wen, Gao Ge, Yu Chunrong, Wu Lunqiang  
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** To meet the demand of a large amount of U-Zr alloy routine analysis, energy dispersion X-ray fluorescence was used to determine zirconium content in U-Zr alloy. The thin-layer samples were prepared through dissolution, transferring and drying for EDXRF determination. Compared to traditional methods, this method is of simplicity, rapidness and accuracy. It can be used to determine the Zr content in the range of 6%~18% (mass fraction) in U-Zr alloy. The relative standard deviation (RSD) ( $n=6$ ) is not above 1.0%. The extended-uncertainty ( $k=2$ ) is not above 3%.

**Key words:** U-Zr alloy; energy-X-ray fluorescence analysis; Zr content

---

Corresponding author: Wu Lunqiang, Senior Research Fellow, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626955, E-mail: wulunqiang@163.com