

## ICP-AES 分析超导粉中杂质元素的干扰系数矩阵校正法

包蕊<sup>1</sup>, 李建强<sup>1\*</sup>, 季春红<sup>1</sup>, 范慧俐<sup>1</sup>, 宋秀华<sup>2</sup>, 陈姗姗<sup>2</sup>

1. 北京科技大学应用科学学院, 北京 100083

2. 北京英纳超导技术有限公司, 北京 100176

**摘要** 利用 ICP-AES 法测定了铋系超导前驱粉(BSCCO)中 Fe, Cr, Ni, Si, Al 和 Ba 等微量杂质元素, 优化了仪器测定参数并研究了酸的种类及浓度对测定结果的影响。系统研究了 BSCCO 基体元素 Bi, Sr, Pb, Ca 和 Cu 对微量杂质元素测定的干扰, 分别测定了每个基体元素对测定元素的校正系数并组成交互干扰校正矩阵, 采用全选主元高斯消去法计算出基体元素产生的背景等效浓度, 再计算出样品的真实浓度。用此方法对合成标样中的上述微量杂质元素进行了测定, 分析结果的回收率 99.5%~100.5%, 测定了实际样品中的杂质元素, 并与 ICP-MS 法进行了对比, 二者结果一致。

**关键词** 干扰系数矩阵; ICP-AES; 杂质元素; 铋系超导前驱粉

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)06-1390-04

### 引言

高温超导材料提高了电力生产、传输、分配和利用的效率, 是一种适应可持续发展要求的绿色环保新材料。自 1986 年发现高温超导现象以来, 对高温超导的研究一直是材料领域研究的热点, 目前具有广泛实际应用前景的为铋系超导材料(BSCCO,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ) 和 YBCO( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) 等, 又以 BSCCO 的性能最为稳定<sup>[1]</sup>, 工业规模的铋系带材生产已经实现<sup>[2]</sup>, 国际上普遍采用装管法(PIT, powder in tube)制备铋系超导线材。最近研究表明, 超导线材内部最大电流密度较带材的整体超导电流密度要大得多<sup>[3]</sup>, 实用超导材料的超导性能还有很大的提高余地, 而高性能超导前驱粉是决定其超导性能、成本及在国际市场竞争力的主要因素。

适合工业化制备前驱粉的方法一般是化学法, 除了要考虑制备的前驱粉的化学和相组成外, 还必须保证前驱粉的纯度。制备前驱粉所用的原料都是有一定纯度的试剂, 但从化学角度看仍含有一定的杂质元素, 由于这些元素往往和前驱粉中的主体元素在结构和化学性质等方面相近, 在超导粉中很容易生成混晶或引起晶格缺陷, 造成最终产品的相组成不纯, 影响超导温度、电流等性能。近年有少量关于前驱粉表面或与套管接触面间其他元素的存在对超导性能影响的报道<sup>[4-6]</sup>, 超导前驱粉中其他元素的影响仅见碳存在对超导性

能影响的研究<sup>[7]</sup>, 未见其他杂质元素存在对超导性能影响的报道, 而杂质元素存在势必影响超导性能。研究超导粉中杂质元素对超导性能的影响对于研究铋系超导材料的机理及降低生产成本、提高市场竞争力具有十分关键的作用。因此对超导前驱粉中微量杂质元素进行准确、快速测定具有重要意义。

铋系超导前驱粉中可能产生严重影响的杂质元素有: Fe, Cr, Ni, Si, Al 和 Ba, 这些元素的测定主要有 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱)法<sup>[8-11]</sup>、AAS(原子吸收)法<sup>[12]</sup>、ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)法<sup>[13, 14]</sup>等。本文采用 ICP-AES 法测定杂质元素。

在 ICP-AES 测定过程中, 存在一定的基体干扰和光谱干扰, 虽有各种克服手段<sup>[15, 16]</sup>, 但由于铋系超导前驱粉中存在 Bi, Sr, Pb, Ca 和 Cu 五种基体元素, 需要考虑元素间的相互干扰, 而常规的校正方法使用不便。本文利用相互干扰系数矩阵消除基体干扰, 不用基体分离, 测定速度快, 并与 ICP-MS 结果进行对照, 结果满意。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验仪器及操作条件

IRIS Intrepid II XSP 型 ICP-AES(美国热电公司), 波长范围为 165~1 000 nm; 电荷注入(CID)探测器; 观测方向为

收稿日期: 2008-01-28, 修订日期: 2008-04-20

基金项目: “十一五”“863”项目(2006AA03Z236)资助

作者简介: 包蕊, 女, 1985年生, 北京科技大学应用科学学院硕士研究生 e-mail: apple8772024@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: lijq@sas.ustb.edu.cn

垂直观察。

操作条件:长波扫描时间为 20 s 短波扫描时间为 10 s。

辅助气流量为  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 泵速为 130 rpm; RF 功率为 1 150 W; 雾化气压力为 30 psi (1 psi = 6 890 Pa)。

## 2.2 试剂与标准溶液

标准储备溶液: Fe, Cr, Ni, Si, Al 和 Ba ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 分别用高纯金属 Fe, Ni, Al, Si 和 Cr, 优级纯  $\text{BaCO}_3$  用酸溶解 (Si 用碱熔), 配制成  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的储备液。用时以 (1+19) 盐酸稀释到所需浓度。

Cu, Ca, Pb, Sr, Bi ( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 分别用高纯金属 Cu, Pb, Bi, 优级纯  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{SrCO}_3$  配制。

硝酸 (优级纯), 盐酸 (优级纯), 高纯水。

## 2.3 样品处理方法

准确称取铋系超导前驱粉  $0.1000 \text{ g}$  于小烧杯中, 加少量高纯水润湿, 缓慢加入  $4 \text{ mL}$  (1+1) 的盐酸和  $4 \text{ mL}$  (1+1) 的  $\text{HNO}_3$ , 加热使之完全溶解, 冷却后转移到  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用高纯水稀释至刻度, 摇匀, 测定。

## 3 结果及讨论

### 3.1 分析线的选择

经查询仪器光谱库, 参考有关文献, 结合所分析的铋系超导材料样品中各元素含量及 Bi, Pb, Sr, Ca 和 Cu 对待测元素干扰情况的实验结果, 综合考虑谱线干扰少、背景低、信噪比高的谱线作为被测元素的分析谱线, 结果如表 1 所示。

Table 1 Analytical wavelengths for impurities, matrix elements and detection limits

元素	Al	Ba	Cr	Fe	Ni	Si
测定波长/nm	396.152	233.527	284.325	259.940	341.476	251.612
光谱级次	85	144	118	129	98	133
标准偏差	0.001 8	0.000 7	0.001 5	0.001 2	0.001 1	0.000 6
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.005 4	0.002 1	0.004 5	0.003 6	0.003 3	0.001 8
元素	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	
测定波长/nm	223.1	220.4	232.2	315.9	324.8	
光谱级次	151	152	145	106	103	

### 3.2 仪器参数选择

通过正交实验, 综合考虑灵敏度和基体的影响, 对泵速 (120, 130, 140 rpm)、RF 功率 (950, 1 150, 1 350 W) 和雾化气压力 (25, 30, 35 psi) 进行优化, 最优条件为: 泵速 130 rpm、RF 功率 1 150 W 和雾化气压力 30 psi。

### 3.3 酸种类及浓度对测定的影响

对超导前驱粉样品溶解实验表明, 其可以溶解于盐酸和硝酸的混合酸中, 分别试验了盐酸、硝酸及混合酸对测定的影响, 结果表明, 随酸浓度的增加, 除硅外其他元素谱线强度均有所降低, 考虑样品溶解及样品溶液需保持一定的酸度, 选择测定液中保持 2% ( $\varphi$ ) 盐酸和 2% ( $\varphi$ ) 硝酸介质, 并在测定时使标准溶液中酸含量与样品中一致以消除干扰。

### 3.4 基体元素对测定的影响

铋系超导粉含有五种基体元素, 实验表明, Ba 和 Cr 的测定不受基体元素的影响, Fe, Al, Si 和 Ni 均存在光谱干扰, 并使测定的准确度变差, 必须对光谱干扰进行校正。

### 3.5 干扰系数矩阵校正干扰

光谱干扰可以采用校正系数方法进行校正, 对于多个基

$$\begin{bmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.000 6 & 0.000 3 & 0.000 \\ -0.000 1 & -0.000 & 0.001 3 & -0.000 & 0.000 \\ 0.000 1 & 0.000 7 & 0.000 8 & 0.000 1 & 0.000 5 \\ -0.000 3 & -0.000 1 & -0.000 1 & -0.000 4 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_{\text{Cu}} \\ c_{\text{Bi}} \\ c_{\text{Ca}} \\ c_{\text{Sr}} \\ c_{\text{Pb}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{\text{Fe}'} \\ c_{\text{Al}'} \\ c_{\text{Si}'} \\ c_{\text{Ni}'} \\ c_{\text{Ba}'} \\ c_{\text{Cr}'} \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中  $c_{\text{Cu}}$ ,  $c_{\text{Bi}}$ ,  $c_{\text{Ca}}$ ,  $c_{\text{Sr}}$ ,  $c_{\text{Pb}}$  为干扰元素浓度。用计算机采用全选主元高斯消去法解线性方程组, 可得  $c_{\text{Fe}'}$ ,  $c_{\text{Al}'}$ ,  $c_{\text{Si}'}$ ,

体元素的影响, 元素间会产生交互影响, 采用各个干扰系数组成干扰系数矩阵来消除总体干扰。

干扰系数的测定,

$$\text{干扰系数 } K = X/c_N \text{ (或 } K = X/I_N) \quad (1)$$

式中  $X$  为干扰元素在分析元素波长处所贡献的浓度  $c'$  (或强度  $I'$ ), 即“背景等效浓(强)度”,  $c_N$  ( $I_N$ ) 为仪器确定的干扰元素浓(强)度,  $K$  为干扰系数。

测定方法为: 分别取一系列浓度的单个基体元素, 在与杂质元素相同的测定条件下测定在各测定元素波长处的浓(强)度, 并计算出相应的干扰系数。

样品分析时在测定杂质元素的同时还需要测定干扰元素的浓度 (实验中基体元素浓度也需要测定, 不在本文讨论范围内), 经过实验选择基体元素测定波长及级次见表 1。

杂质元素间干扰较小, 且杂质元素含量很低, 干扰可以忽略不计。

上述测得的基体元素对杂质元素的干扰系数及由该干扰系数组成交互干扰校正矩阵如下 (式 2)

$c_{\text{Ni}'}$ ,  $c_{\text{Ba}'}$ ,  $c_{\text{Cr}'}$  为基体产生的背景等效浓度, 待测元素的真实浓度  $c_Z$  为测定浓度  $c$  与背景等效浓度  $c'$  的差值, 即

$$c_z = c - c' \quad (3)$$

### 3.6 合成样品分析

选用杂质元素浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、基体元素浓度为

$1\ 000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的组成合成样品溶液, 依照测定条件对杂质元素进行测定, 并按(2)式和(3)式对测定结果进行校正, 结果见表 2。

**Table 2 Comparison of analytical results with and without spectral correction and recovery of sample**

元素/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	Fe	Al	Si	Ni	Ba	Cr
加入量	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
测定值	10.90	11.20	12.20	9.10	9.97	9.97
校正值	10.03	9.99	10.05	9.95	9.97	9.97
回收率/%	100.3	99.9	100.5	99.5	99.7	99.7

从表中结果可以看出, 未经干扰系数矩阵校正过的测定值与溶液的真实浓度间误差较大, 经过校正后的值与真实浓度非常接近, 可见干扰系数矩阵法很好地消除了主量元素对杂质元素测定所产生的光谱干扰。回收率在  $99.5\% \sim 100.5\%$  之间。

### 3.7 样品分析

分别测定了五种超导前驱粉的杂质元素含量, 并利用检出限更低的 ICP-MS 测定了 5<sup>#</sup> 样品中的杂质元素含量, 与校正结果进行比对。测定结果如表 3。

**Table 3 Analytical results for BSCCO and comparison with results of ICP-MS( $n=6$ )**

元素/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Al	Ba	Cr	Fe <sup>*</sup>	Ni	Si	
1 <sup>#</sup>	测定值	41.0	1.2	5.5	32.6	$\leq 0.1$	15.5
	校正值	33.5	1.2	5.5	29.4	$\leq 0.1$	2.6
2 <sup>#</sup>	测定值	6.9	1.6	22.4	49.9	$\leq 0.1$	373.8
	校正值	5.8	1.6	22.4	46.0	$\leq 0.1$	357.7
3 <sup>#</sup>	测定值	55.2	1.5	$\leq 0.1$	44.1	$\leq 0.1$	232.8
	校正值	53.2	1.5	$\leq 0.1$	39.6	$\leq 0.1$	215.5
4 <sup>#</sup>	测定值	31.3	1.6	11.9	3.8	$\leq 0.1$	213.5
	校正值	29.9	1.6	11.9	$\leq 0.1$	$\leq 0.1$	195.4
5 <sup>#</sup>	测定值	7.0	2.7	0.4	18.3	$\leq 0.1$	132.3
	校正值	5.6	2.7	0.4	13.5	$\leq 0.1$	114.9
ICP-MS 测定值	4.0	3.8	0.3	12.4	$\leq 0.1$	102.8	

由表 3 结果可见, 经干扰校正后结果与 ICP-MS 的测定一致, 可以认为干扰系数矩阵很好地消除了铋系超导粉主量元素对杂质元素的干扰问题。

## 4 结 论

本实验建立了利用 ICP-AES 同时测定铋系超导前驱粉中 Fe, Cr, Ni, Si, Al 和 Ba 六种元素的分析方法, 确定了仪器的最佳工作条件和各元素的分析谱线, 研究了酸度及基体元素对测定的影响, 并设计了扣除基体干扰的方法。

实验选择了 Fe 2 599, Cr 2 843, Ni 3 414, Si 2 516, Al 3 961 和 Ba 2 335 作为分析谱线。

通过正交实验综合选择确定了最佳工作条件: 泵速 130 rpm、RF 功率 1 150 W、雾化气压力 30.0 psi。在选定条件下研究了硝酸及盐酸含量对测定的影响, 确定了样品溶液介质为 2% 硝酸和 2% 盐酸。采用干扰系数矩阵法并用全选主元高斯消去法解线性方程组很好地消除了基体元素的光谱干扰。

合成样品测定结果表明, 本方法回收率在  $99.5\% \sim 100.5\%$  之间, 符合测定的要求。用上述方法测定超导前驱粉中杂质元素的含量, 并与 ICP-MS 结果进行了对比, 表明: 该方法结果准确, 可满足铋系超导前驱粉中杂质元素的直接测定。方法无须复杂的预处理, 简便、快速、准确。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Argyropoulou R, Ochsenk M Uhn-Petropoulou, Dounis C, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 181(1-3): 2.
- [ 2 ] YI Han-ping, ZHANG Jin-song, LIU Qing, et al(易汉平, 张劲松, 刘庆, 等). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2004, 14(S1): 341.
- [ 3 ] Vase P, Flukiger R, Leghissa M, et al. *Superconductor Science and Technology*, 2000, 13: 71.
- [ 4 ] Tokuda T, Hidaka K, Kishida S. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2007, 463: 942.
- [ 5 ] Hamadneh I, Agil A, Yahya A K, et al. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2007, 463: 207.
- [ 6 ] Makarova M V, Kazin P E, Yu D, et al. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2005, 419: 61.
- [ 7 ] Yavuz M, Maeda H, Vance L, et al. *Superconductor Science and Technology*, 1998, 11: 1166.
- [ 8 ] Lilli Paama, Eed Pärnoja, Paavo Perämäki. *J. Anal. At. Spectrom*, 2000, 15: 571.
- [ 9 ] Yang Xiuhuan, Wei Jinfang, Liu Hongtao. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, 53: 1405.
- [ 10 ] KAI Xiao-ming, LI Cheng, WANG Jie, et al(开小明, 李诚, 王杰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(12): 2576.
- [ 11 ] ZHU Xiao-mei, GE Hong-guang(朱小梅, 葛红光). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(10): 1262.
- [ 12 ] Barth P, Hassler J, Kudrik I, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62: 924.
- [ 13 ] Karl X Yang, Kamal Swami. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62: 1177.
- [ 14 ] RUI Yu-kui, KONG Xiang-bin, QIN Jing(芮玉奎, 孔祥斌, 秦静). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(6): 1201.
- [ 15 ] TANG Hua-ying, FANG Yan, LIU Hui-li, et al(唐华应, 方艳, 刘惠丽, 等). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2007, 27(12): 43.
- [ 16 ] Ma Xiaoguo, Li Yibing. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 579: 47.

## Correction of Spectral Interferences with Mutual Interference Coefficient Matrix for Determination of Impurities in Bi-Based Superconductor Powder by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

BAO Rui<sup>1</sup>, LI Jian-qiang<sup>1\*</sup>, JI Chun-hong<sup>1</sup>, FAN Hui-li<sup>1</sup>, SONG Xiu-hua<sup>2</sup>, CHEN Shan-shan<sup>2</sup>

1. School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Innova Superconductor Technology Co. Ltd, Beijing 100176, China

**Abstract** In the present paper a method was proposed for the determination of Fe, Cr, Ni, Si, Al and Ba in Bi-based superconductor powder (BSCCO,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES). The operation parameters for ICP-AES were optimized, and the influences of acid kind and concentration were examined. The interferences of matrix elements Bi, Sr, Pb, Ca and Cu in Bi-based superconductor powder on the determination of impurities were studied systematically. The interference coefficients of Bi, Sr, Pb, Ca and Cu were obtained for each target elements respectively, and the mutual interferences matrix was constituted with the above coefficients. The equated concentrations of background from matrix elements were calculated by interferences coefficients matrix and concentrations of Bi, Sr, Pb, Ca and Cu using Gaussian elimination with full pivoting method. Then the concentrations of impurities were obtained by calculation of differences. By means of the mutual interference coefficients matrix, the artificial sample was determined for the target elements with the recovery coefficient of 99.5%-100.5%. The superconductor powers were analysed with satisfactory results also, and the results were identical with the reference values from ICP-MS.

**Keywords** Mutual interferences coefficient matrix; ICP-AES; Impurities; Bi-based superconductor powder

(Received Jan. 28, 2008; accepted Apr. 20, 2008)

\* Corresponding author