

# 动态反应池—电感耦合等离子体质谱法测定 高纯铈中 23 种痕量杂质元素

李继东, 王长华, 郑永章

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:**建立了动态反应池—电感耦合等离子体质谱法测定高纯铈中 Mg、Al、Si、Ca、Fe 等 23 种痕量元素的分析方法。优化选择了测定同位素; 采用以 H<sub>2</sub> 作为动态反应池反应气消除了 Si、Ca 和 Fe 的质谱干扰, 并确定最佳 H<sub>2</sub> 流量为 4 mL/min; 采用 Rh 为内标元素补偿了仪器信号漂移和基体效应。方法测定下限介于 0.037~0.77 ng/mL, 加标回收率在 92%~112% 之间, 相对标准偏差小于 10%。该方法可以满足 4N5 高纯铈中 23 种痕量杂质元素的测定。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱法; 反应池技术; 高纯铈; 杂质元素

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

铈是电和热的不良导体, 在常温下不易氧化, 有抗腐蚀性能。铈在合金中的主要作用是增加硬度, 常被称为金属或合金的硬化剂; 高纯度铈及铈金属互化物(铈铈、银铈、镓铈等)也是生产半导体和热电装置的理想材料<sup>[1]</sup>。

目前, 铈中杂质元素测定方法有原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[4]</sup>以及辉光放电质谱法<sup>[5]</sup>等, 前三种方法对于纯度 4N 以上高纯铈中多数杂质元素的测定比较困难, 一些元素的测定下限达不到要求; 辉光放电质谱法虽然可以实现 6N 以上高纯铈中杂质元素的测定, 但缺乏固体标样, 通常为半定量方法, 同时所用设备价格昂贵, 不易普及。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种痕量分析技术, 具有检出限低、谱线简单、能进行多元素同时分析等优点, 在有色<sup>[6]</sup>、地质<sup>[7]</sup>、环境卫生<sup>[8]</sup>等领域已得到了广泛的应用。V Balarama Krishna 等采用柱分离和基体挥发的办法分离铈基体后, 以石墨炉原子吸收光谱法和 ICP-MS 为检测手段测定了高纯铈中的杂质元素<sup>[9]</sup>。该法检出限达到了 ng/g 的水平, 但对一些重要的杂质元素如 Al、Si、Ca、Fe 和 As 等未进行测定, 测定元素个数偏少,

同时分析周期较长, 不能满足样品快速分析的需求。ICP-MS 测定溶液中 Si、Ca、Fe 等元素时因受到工作气体氩气及其复合离子或溶剂复合离子(如 CO<sup>+</sup>、Ar<sup>+</sup> 和 ArO<sup>+</sup> 等)的干扰, 无法直接测定高纯铈中痕量 Si、Ca、Fe 等元素。本文在四极杆分析器之前加入一个碰撞/反应池, 通入 H<sub>2</sub> 与多原子复合离子进行反应消除了质谱干扰, 测定了 4N5 高纯铈样品中的 23 种杂质元素, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司), 仪器主要的工作参数如表 1 所示。

### 1.2 试剂

Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、As、Cd、In、Ag、Pt、Au、Pb 标准储备溶液(北京有色金属研究总院): 1 mg/mL; Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、As、Cd、In、Ag、Pt、Au、Pb 标准工作溶液: 1.0 μg/mL, 分别移取 1.0 mL 各元素标准储备溶液于 1 000 mL 塑料容量瓶中, 加入 20 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 混匀; Sn、Sb、Bi 标准储备溶液(北京有色金属研究总院):

收稿日期: 2011-03-15

基金项目: 国家科技支撑计划, 科研用高纯无机试剂核心单元物质及共性关键技术的研究与开发(2006BAF07B02)

作者简介: 李继东(1976-), 男, 高级工程师, 从事高纯金属材料分析工作; E-mail: Lijidong@grinnm.com

1 mg/mL; Sn, Sb, Bi 标准工作溶液: 1.0 μg/mL, 分别移取 1.0 mL 各元素标准储备溶液于 1 000 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 盐酸(1+1), 用水稀释至刻度, 混匀; Si, Ti, Mo, W 标准储备溶液(北京有色金属研究总院): 1 mg/mL; Si, Ti, Mo, W 标准工作溶液: 1.0 μg/mL, 分别移取 1.0 mL 各元素标准储备溶液于 1 000 mL 塑料容量瓶中, 加入

20 mL 硝酸(1+1)和 10 mL 氢氟酸(1+1), 用水稀释至刻度, 混匀; Sc, Rh 和 Tl 混合内标溶液: 1.0 μg/mL, 分别移取 1.0 mL Sc, Rh 和 Tl 标准储备液于 1 000 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 混匀。

试验中所用试剂均为优级纯, 水为二次去离子水。

表 1 电感耦合等离子体质谱主要工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

参数 Parameters	数值 Value	参数 Parameters	数值 Value
RF 功率(W) RF power	1 500	盘透镜偏转电压(V) Plate bias lens voltage	-30
等离子体气流量(L/min) Plasma flow	15	四级杆聚焦电压(V) QP focus voltage	2
辅助气流量(L/min) Auxiliary flow	1	分辨率(10%峰高)(u) Resolution(10% peak height)	0.7±0.1
雾化气流量(L/min) Nebulizer flow	1	测量方式 Measurement mode	跳峰 Hopping
补偿气流量(L/min) Make-up flow	0	测量点/峰 Measurement point/peak	3
H <sub>2</sub> 流量(mL/min) Hydrogen flow	4	扫描次数 Scan times	3
提取透镜 1 电压(V) Extract 1 lens voltage	-140	积分时间(ms) Integration time	100
提取透镜 2 电压(V) Extract 2 lens voltage	4	进样速度(mL/min) Sampling rate	0.2
欧米伽透镜偏转电压(V) Omega bias lens voltage	0.2		

### 1.3 实验方法

**1.3.1 样品处理** 准确称取 0.1 g(精确至 0.1 mg)试样于 50 mL 聚四氟烧杯中, 加入 3 mL 硝酸, 加热至试剂溶解, 冷却, 转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 加入 2 mL 混合内标溶液, 以水定容至刻度, 混匀, 待测。随同做试剂空白。

**1.3.2 校准溶液的配制** 分别移取 1.0 μg/mL Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, As, Cd, In, Ag, Pt, Au, Pb 的混合标准溶液, 1.0 μg/mL Sn, Bi 混合标准溶液和 1.0 μg/mL Si, Ti, Mo, W 混合标准溶液 0, 0.50, 1.0, 2.0, 5.0 和 10.0 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中, 移取 0.20 mL 1.0 μg/mL Sc, Rh 和 Tl 混合内标溶液于各容量瓶中, 以硝酸(1+99)稀释至刻度, 混匀。此系列溶液含各被测元素浓度依次为 0, 5, 10, 20, 50 和 100 ng/mL, 含各内标元素 20 ng/mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定同位素的选择

根据丰度高和无干扰的原则来选择分析同位素, 各元素分析同位素如表 2 所示。其中 Si, Ca 和 Fe 受到<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>和<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>等离子的干扰, 需要采用反应池技术消除干扰; <sup>24</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>48</sup>Ti, <sup>52</sup>Cr 和 <sup>55</sup>Mn 可能存在 <sup>12</sup>C<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>12</sup>C<sup>15</sup>N<sup>+</sup>、

<sup>12</sup>C<sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>、<sup>16</sup>O<sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>和<sup>15</sup>N<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>的干扰, 但溶剂中这些复合干扰离子产生的背景等效浓度均小于 0.01 ng/mL, 不影响这几个元素的测定, 故产生的质谱干扰可以忽略不计; 剩余的其它杂质元素在高纯锑样品测定时不存在质谱干扰, 选择合适的同位素可直接进行测定。

### 2.2 Si, Ca 和 Fe 的质谱干扰

选用 He 和 H<sub>2</sub> 分别进行试验, 结果表明采用 He 做反应气时, 消除 Si 和 Ca 的质谱干扰效果较差。故选用 H<sub>2</sub> 作为动态反应池反应气进行 Si, Ca 和 Fe 的质谱干扰试验, 结果见图 1。图 1 中每个图左侧纵坐标是表示溶液中不同同位素测定强度值的变化, 右侧纵坐标是表示计算机软件根据两种溶液中该同位素的强度值自动计算出的背景等效浓度变化。由图 1 可知, 采用 H<sub>2</sub> 模式可使 Si, Ca 和 Fe 的干扰背景(背景等效浓度)降低几十至几百倍, 随着 H<sub>2</sub> 流量在 0~7 mL/min 范围内逐渐加大, 被测元素的背景信号响应值在不断下降, 同时被测元素的信号响应值也在下降, 但其下降的速度和幅度远小于背景信号响应值。由相应的背景等效浓度曲线可知, 当 H<sub>2</sub> 流量为 0~4 mL/min 时, 被测元素的背景等效浓度随着 H<sub>2</sub> 流量的增加下降明显; 当 H<sub>2</sub> 流量约为 4~10 mL/min

时,背景等效浓度基本保持稳定的状态。综合考虑背景等效浓度和被测元素信号响应值,实验选择在  $H_2$  流量为 4 mL/min 模式下消除  $^{12}C^{16}O^+$ 、 $^{40}Ar^+$  和  $^{40}Ar^{16}O^+$  复合离子干扰。

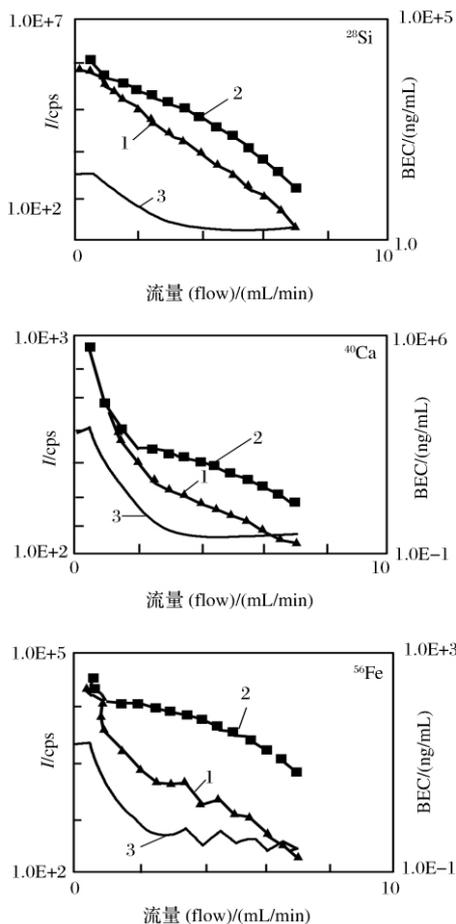


图 1 反应池技术的去干扰效果图

Fig 1 Effects of eliminating interferences by reaction cell technology

1. 背景 (Blank); 2. 10 ng/mL 的混合标准溶液 (Mixed standard solution); 3. 背景等效浓度 (Background equivalent concentration, BEC)。

### 2.3 基体效应

考察了样品溶液中铈基体浓度对被测杂质元素的影响。分别在 0~5 mg/mL 的铈基体溶液中加入 20 ng/mL 混合标准溶液,测定各杂质元素信号值的变化。把无基体时所测信号定义为 100,计算其它溶液条件下得出的信号值。结果表明当铈基体溶液浓度不大于 1.0 mg/mL 时,被测元素的信号值降低幅度均小于 10%,基体效应不明显;当铈基体溶液浓度大于 1.0 mg/mL 时,基体抑制效应随着铈基体浓度的增加明显增大,至铈基体浓度为 5.0 mg/mL 时待测元素信号值降低了近 40%。本实验选用铈基体浓度为 1.0 mg/mL 来进行样品测定。

由于所分析的铈样品未进行基体分离,样品中总溶解固体含量较高,约为 1.0 mg/mL,因而分析过程中存在明显的基体效应。试验了 3 种内标元素对铈基体样品中待测元素测定的校正作用。在 1.0 mg/mL 基体溶液中加入 20 ng/mL 的混合标准溶液,分别采用 Sc、Rh 和 Tl 作为内标进行测定,计算回收率。结果表明,采用以上 3 种元素作为内标,大部分元素的回收率在 85%~115% 之间,效果较好。以 Sc 为内标,部分高质量数元素回收率略微偏高;以 Tl 为内标,测定元素的回收率整体略微偏低,个别元素回收率仅为 85%;以 Rh 为内标,测定元素的回收率均介于 90%~115%。综合考虑,实验选择 Rh 为内标元素来补偿仪器信号漂移和基体效应。

### 2.4 检出限和测定下限

对 11 份全流程空白溶液进行测定,计算标准偏差,以 3 倍的标准偏差作为检出限,10 倍的标准偏差作为测定下限,各元素检出限和测定下限统计结果见表 2。

表 2 检出限和测定下限

Table 2 The detection limits and lower limits of quantitation

同位素 Isotopes	检出限 (ng/mL) Detection limits	测定下限 (ng/mL) Lower limits of quantitation	同位素 Isotopes	检出限 (ng/mL) Detection limits	测定下限 (ng/mL) Lower limits of quantitation
$^{24}Mg$	0.036	0.12	$^{75}As$	0.058	0.19
$^{27}Al$	0.054	0.18	$^{95}Mo$	0.025	0.083
$^{28}Si$	0.23	0.77	$^{107}Ag$	0.033	0.11
$^{40}Ca$	0.18	0.60	$^{111}Cd$	0.018	0.060
$^{48}Ti$	0.024	0.080	$^{115}In$	0.028	0.095
$^{52}Cr$	0.025	0.083	$^{118}Sn$	0.055	0.18

续表 2

同位素 Isotopes	检出限 (ng/mL) Detection limits	测定下限(ng/mL) Lower limits of determination	同位素 Isotopes	检出限 (ng/mL) Detection limits	测定下限(ng/mL) Lower limits of determination
<sup>56</sup> Fe	0.018	0.060	<sup>184</sup> W	0.032	0.11
<sup>55</sup> Mn	0.022	0.074	<sup>195</sup> Pt	0.042	0.14
<sup>59</sup> Co	0.011	0.037	<sup>197</sup> Au	0.031	0.10
<sup>60</sup> Ni	0.031	0.10	<sup>208</sup> Pb	0.039	0.13
<sup>64</sup> Zn	0.061	0.20	<sup>209</sup> Bi	0.046	0.15
<sup>63</sup> Cu	0.041	0.14			

称完样品后直接在相应烧杯中加入适量混合标准溶液进行加标回收试验。每个样品平行测定 7 次, 结果见表 3。

### 3 样品分析

对国内某企业生产的高纯锑进行测定, 并在

表 3 高纯锑样品测定

Table 3 The analytical results of high purity antimony samples

元素 Element	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ ) Found	加标量为 1.0 $\mu\text{g/g}$ Addition of 1.0 $\mu\text{g/g}$			加标量为 20.0 $\mu\text{g/g}$ Addition of 20.0 $\mu\text{g/g}$		
		测定总量	相对标准偏差	回收率	测定总量	相对标准偏差	回收率
		( $\mu\text{g/g}$ ) Total found	(%, $n=7$ ) RSD	(%) Recovery	( $\mu\text{g/g}$ ) Total found	(%, $n=7$ ) RSD	(%) Recovery
Mg	<0.12	1.05	4.7	105	20.5	1.2	103
Al	<0.18	0.98	5.2	98	21.4	1.3	107
Si	<0.77	1.10	7.8	110	21.5	2.4	108
Ca	0.79	1.82	2.6	103	19.8	3.2	95
Ti	<0.080	0.97	3.5	97	20.6	1.9	103
Cr	<0.083	1.05	3.7	105	20.2	0.89	101
Fe	0.49	1.54	2.7	105	20.1	1.5	98
Mn	<0.074	1.02	1.4	102	19.7	0.96	99
Co	<0.037	0.95	2.1	95	21.7	0.89	109
Ni	<0.10	1.12	4.2	112	21.1	1.05	106
Zn	0.79	1.89	1.7	110	20	1.8	96
Cu	<0.14	0.98	2.9	98	19.8	1.5	99
As	0.86	1.95	3.7	109	20.8	3.2	100
Mo	<0.083	0.97	1.5	97	21.3	1.6	107
Ag	<0.11	0.92	5.2	92	20.7	0.95	104
Cd	<0.060	1.03	1.5	103	18.9	1.4	95
In	<0.095	0.99	3.5	99	21.1	0.87	106
Sn	0.67	1.75	4.1	108	19.8	1.5	96
W	<0.11	1.00	3.4	100	21.1	0.93	106
Pt	<0.14	0.99	2.2	99	21.3	1.2	107
Au	<0.10	1.05	2.7	105	20.3	1.1	102
Pb	0.45	1.49	3.2	104	19.8	0.96	97
Bi	1.3	2.36	2.7	106	21.6	2.1	102

### 参考文献:

[1] 刘述平, 我国的锑深加工产品[J]. 矿产综合利用

(Multipurpose Utilization of Mineral Resources), 2003(1): 29-32.

[2] 傅明, 胡宇东, 杨万彪, 等, 火焰原子吸收法连续测

- 定氧化锑中铅、铜、铁含量[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2003, 2(5): 997-998.
- [3] 郭汉城,钟梅芳. 焙烧富集分离—硒化氢发生原子荧光光谱法测定纯锑中微量硒[J]. 理化检验化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2002, 38(12):622-623.
- [4] 张兰,关雄俊,莫达松. ICP-AES 法测定三氧化二锑中杂质[J]. 光谱实验室(Chinese Journal of spectroscopy laboratory), 2001, 18(4):517-518.
- [5] 荣百炼,普朝光,姬荣斌,等. 辉光放电质谱法测定高纯锑中的痕量杂质元素[J]. 质谱学报(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society), 2004, 25(2): 96-99.
- [6] 田孔泉,郝红梅,张卫杰,等. ICP-MS 测定超高纯铋锑及其化合物中痕量杂质元素[J]. 光谱实验室(Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2004, 21(3):551-555.
- [7] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 2000, 21(3):368-372.
- [8] 李金英. ICP-MS 在环境分析中的应用研究[J]. 质谱学报(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society), 1996, 17(3):18-22.
- [9] M V Balarama Krishna, D Karunasagar, J Arunachalam. Studies on the determination of trace elements in high-purity Sb using GFAAS and ICP-QMS[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363(4): 353-358.
- [10] 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(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society), 2010, 31(1):1-11.
- [11] 陆文伟. 碰撞/反应池技术在等离子体质谱仪上的应用和发展[J]. 质谱学报(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society), 2005, 26(Sup): 91-94.
- [12] 覃祚明,尹周澜,黄旭. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯铟中铁[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 2008,27(3):193-196.
- [13] 荆淼,沈阳,沈金灿. 应用带八级杆碰撞/反应池(ORS)的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定大洋海水中的痕量元素[J]. 环境化学(Environmental Chemistry), 2004, 23(5): 600-604.
- [14] 施燕支,王艳泽,王英锋. 带八极杆碰撞/反应池的电感耦合等离子体质谱测定中药中的微量元素[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2007,26(3):47-50.

## Determination of twenty-three trace impurity elements in high purity antimony by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Ji-dong, WANG Chang-hua, ZHENG Yong-zhang  
(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Twenty-three trace impurities in high purity antimony such as Mg, Al, Si, Ca and Fe were determined by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. The determination isotope was optimized and selected. The spectral interference of Si, Ca and Fe was eliminated with H<sub>2</sub> as reaction gas of dynamic reaction cell. The optimal H<sub>2</sub> flow rate was established as 4 mL/min. The instrumental signal shift and matrix effect were compensated with Rh as internal standard element. The lower limits of quantitation were in the range of 0.037-0.77 ng/mL, the recoveries of standard addition were 92 %-112 %, and the relative standard deviations (RSD) were smaller than 10 %. This proposed method could meet the requirements for the determination of twenty-three trace impurities in 4N5 high purity antimony.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry; reaction cell technology; high purity antimony; impurity elements