

# 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法 测定纯铜中铁锌砷锡锑铅铋

陈晓峰, 胡芳菲, 张 煦, 臧慕文, 童 坚\*

(国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088)

**摘要:**采用激光剥蚀固体进样和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)相结合的技术测定了纯铜中 Fe、Zn、As、Sn、Sb、Pb、Bi 共 7 种痕量元素。对激光剥蚀参数进行了优化, 确定实验条件如下所示: 激光能量为 100%, 剥蚀孔径为 200  $\mu\text{m}$ , 扫描速率为 50  $\mu\text{m}/\text{s}$ , 载气流量为 0.4 L/min。在优化的实验条件下, 对纯铜标准样品进行测定, 根据标准样品的认定值确定了测定元素的相对灵敏度因子(RSF), 各元素仪器检出限为 0.0065~0.31  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。将实验方法应用于纯铜样品中痕量杂质的测定, 测得结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 6.6%~26%。参照国家标准方法 GB/T 5121.28—2010 中的 ICP-MS 以及实验方法分别对纯铜实际样品中的杂质元素进行定量分析, 同时对两种方法的测定结果进行一致性检验, 结果表明, 对于 Fe、Zn、Sn、Bi 这 4 个元素,  $t < t_{0.05, 9}$ , 说明这两种方法测定结果的一致性较好, 具有可比性。由于其余 3 个元素的含量低于国家标准方法 GB/T 5121.28—2010 检出限, 因此未做平均值一致性检验。

**关键词:**激光剥蚀; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 纯铜; 相对灵敏度因子

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)12-0001-06

纯铜中多种痕量杂质的含量影响纯铜的电化学性能, 因此, 准确测定纯铜中痕量杂质元素显得至关重要。

激光剥蚀技术(LA)作为一种应用于大部分固体样品的引入方法, 与干扰少、灵敏度高的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用, 可以避免溶液制备中的稀释效应, 对降低方法检出限更为有利。该技术仅仅需要极少的样品消耗量, 可以实现微区分析和微损分析<sup>[1-9]</sup>。Christopher L<sup>[1]</sup>等人用此项技术成功地分析了镁合金表面元素的分布。本文以<sup>63</sup>Cu 的强度稳定且达到最大值为考察依据, 对激光剥蚀的实验条件进行优化, 确定了最佳仪器参数, 并通过计算各杂质元素的相对灵敏度因子(RSF)<sup>[10]</sup>, 最终实现了 LA-ICP-MS 内标定量法对纯铜中 Fe、Zn、As、Sn、Sb、Pb、Bi 共 7 种痕量元素的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

LSX-213 Nd: YAG 激光剥蚀系统(美国 Cetac 公

司); 7700 型电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司)。

### 1.2 实验样品

纯铜光谱标准样品 T02(中铝洛阳铜业有限公司), 其定值元素有 12 种, 包括 P、S 两种非金属元素以及 Fe、Ni、Zn、As、Sn、Sb、Pb、Bi、Se、Te 10 种金属元素; 纯铜实际样品。

### 1.3 仪器工作条件

所采用的仪器操作条件如表 1。各元素测定同位素为<sup>56</sup>Fe、<sup>68</sup>Zn、<sup>75</sup>As、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>208</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi。

表 1 优化的仪器参数

Table 1 Optimal parameters of instrument

LA	数值 Value	ICP-MS	数值 Value
激光波长/nm	213	射频功率/W	1450
激光能量/%	100	采样深度/mm	150
剥蚀孔径/ $\mu\text{m}$	200	信号采集方式	时间分辨模式(TRA)
脉冲频率/Hz	20	冷却气流量(Ar)/(L/min)	13.0
扫描速率/( $\mu\text{m}/\text{s}$ )	50	载气流速(He)/(L/min)	0.4
剥蚀方式	线扫描剥蚀		

收稿日期: 2018-07-11

作者简介: 陈晓峰(1992—), 男, 硕士生, 研究方向为冶金化学分析; E-mail: 1095716491@qq.com

\* 通讯联系人: 童 坚(1970—), 男, 教授, 研究方向为冶金化学分析; E-mail: huaxue@grinm.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光工作参数优化

基体元素信号值远远高于其空白值,且基体元素信号值的稳定性也是影响测定结果稳定性的主要因素,故实验选择 $^{63}\text{Cu}$ 的信号强度为考核对象。在表1中其他条件参数不变的情况下,采用纯铜光谱标准样品T02逐级优化了激光剥蚀系统的激光能量、剥蚀孔径、扫描速率以及载气流速4个影响激光剥蚀固体进样产生瞬时信号的关键参数,使 $^{63}\text{Cu}$ 的信号强度稳定并达到最大值<sup>[11]</sup>。

#### 2.1.1 激光能量

激光能量大小主要影响单位时间内产生的气溶胶颗粒的多少以及气溶胶颗粒传输到等离子体过程中的表现,从而影响信号强度。分别以不同百分比(80%~100%)的激光能量强度进行测定,每个百分比重复测定5次,得到样品中 $^{63}\text{Cu}$ 信号强度平均值及其相对标准偏差(RSD),结果如图1和图2所示。由图1和图2可见,随着激光能量从80%逐渐增加到100%, $^{63}\text{Cu}$ 的信号强度逐渐增加,其相对标准偏差逐渐降低。这可能是因为激光能量越高,单位时间内剥蚀量越大,产生的气溶胶颗粒越多,因而信号

强度会越高;激光能量越低,样品不能充分的被剥蚀产生稳定数量的气溶胶颗粒,因而信号相对标准偏差越大。故选定100%能量强度为能量参数。

#### 2.1.2 剥蚀孔径

剥蚀孔径越大激光剥蚀过程所覆盖的样品面积越大,产生的气溶胶颗粒越多,信号强度越高;剥蚀孔径越小,产生的气溶胶颗粒与剥蚀后样品表面坑壁碰撞的概率越大,信号稳定性越差。分别以不同剥蚀孔径(10~200 $\mu\text{m}$ )进行测定,每个剥蚀孔径重复测定5次,考察了剥蚀孔径对样品中 $^{63}\text{Cu}$ 信号强度平均值及其相对标准偏差的影响,结果如图3和图4所示。由图3和图4可见,随着剥蚀孔径从10 $\mu\text{m}$ 逐渐增加到200 $\mu\text{m}$ , $^{63}\text{Cu}$ 的信号强度也逐渐增加,同时其相对标准偏差逐渐降低。故选定200 $\mu\text{m}$ 为剥蚀孔径参数。

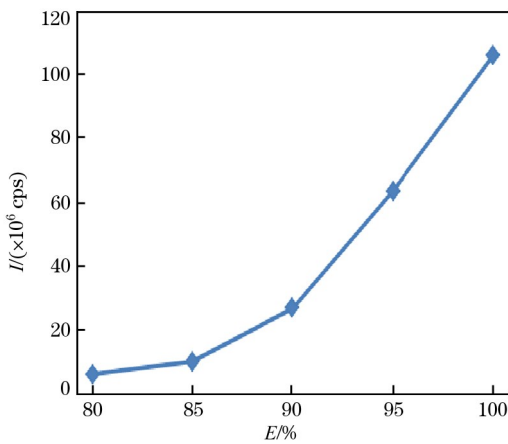


图1 激光能量对信号强度的影响

Fig. 1 Effect of laser energy on signal intensity

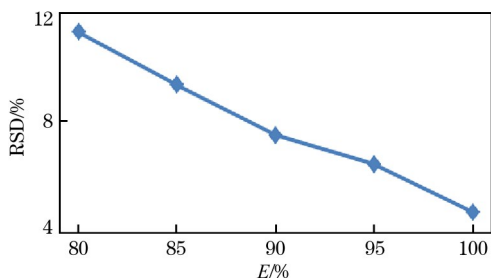


图2 激光能量对信号强度相对标准偏差的影响

Fig. 2 Effect of laser energy on RSD of signal intensity

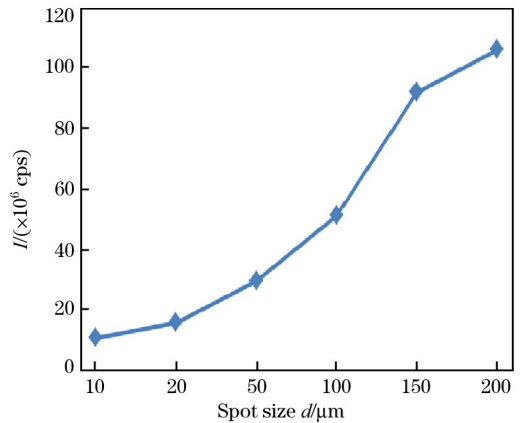


图3 剥蚀孔径对信号强度的影响

Fig. 3 Effect of spot size on signal intensity

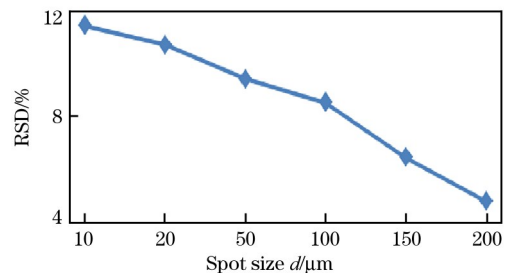


图4 剥蚀孔径对信号强度相对标准偏差的影响

Fig. 4 Effect of spot size on RSD of signal intensity

#### 2.1.3 扫描速率

扫描速率的快慢决定了激光停留在同一样品表面的时间长短。扫描速率过慢,停留时间过长,会导致剥蚀坑的纵横比过小,气溶胶颗粒与剥蚀后样品表面坑壁的碰撞概率过大,影响剥蚀效率。扫描速率过快,停留时间过短,会导致信息丢失。分别以不

同扫描速率(30~70 μm/s)进行测定,每个扫描速率重复测定5次,考察了扫描速率对样品中<sup>63</sup>Cu信号强度平均值及其相对标准偏差的影响,结果如图5和图6所示。由图5可见,随着扫描速率的逐渐增加,<sup>63</sup>Cu的信号强度先随之增加后逐渐减低,当扫描速率为50 μm/s时,<sup>63</sup>Cu的信号强度最大。由图6可见,扫描速率在30~50 μm/s区间内,相对标准偏差变化幅度较小,而在50~70 μm/s区间内相对标准偏差增大明显。综合考虑<sup>63</sup>Cu的信号强度及其稳定性,实验选定扫描速率参数为50 μm/s。

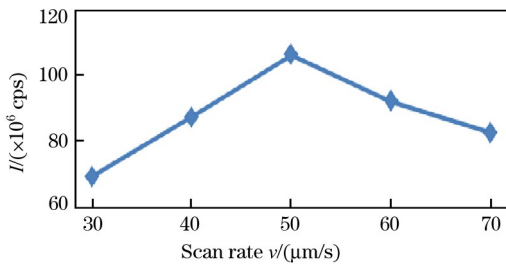


图5 扫描速率对信号强度的影响

Fig. 5 Effect of scan rate on signal intensity

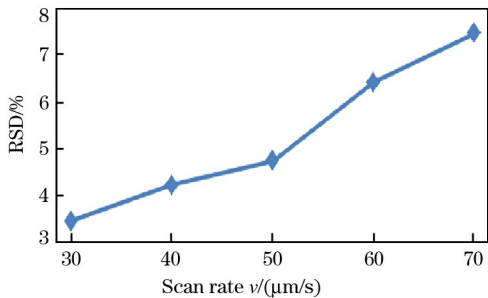


图6 扫描速率对信号强度相对标准偏差的影响

Fig. 6 Effect of scan rate on RSD of signal intensity

### 2.1.4 载气流量

载气流量的大小主要影响剥蚀产生的气溶胶颗粒在管道内和 ICP-MS 系统内的传输,从而影响元素的馏效应。此外,由于实验采用的载气为氦气,当氦气流量过大时,会有不小的概率使 ICP-MS 系统熄火,影响总体实验的稳定性。分别以不同载气流量(0.2~0.6 L/min)进行测定,每个载气流量重复测定5次,考察了载气流量对样品中<sup>63</sup>Cu信号强度及其相对标准偏差的影响,结果如图7和图8所示。由图7可见,随着载气流量的增加,<sup>63</sup>Cu的信号强度先是逐渐增加后逐渐减低,当载气流量为0.4 L/min时,<sup>63</sup>Cu的信号强度最大。由图8可见,载气流量在0.2~0.4 L/min区间内,相对标准偏差逐渐降低,而在0.4~0.6 L/min区间内相对标准偏差保持稳定。实验选定扫描速率为0.4 L/min。

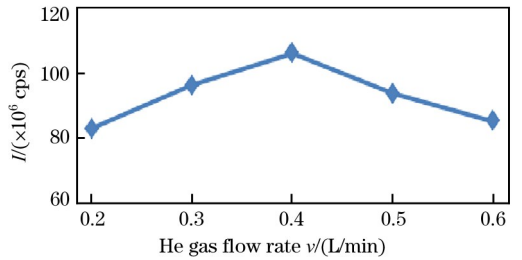


图7 载气流量对信号强度的影响

Fig. 7 Effect of He gas flow rate on signal intensity

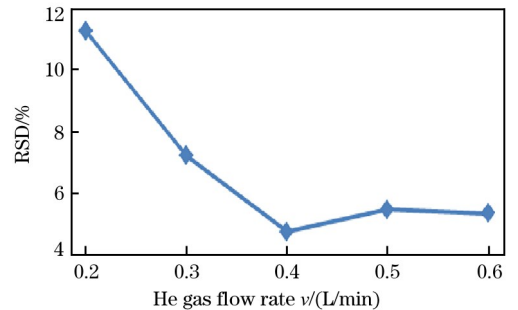


图8 载气流量对信号强度相对标准偏差的影响

Fig. 8 Effect of He gas flow rate on RSD of signal intensity

### 2.2 使用相对灵敏度因子校正基体效应

在选定的仪器参数条件下,采用 LA-ICP-MS 获取纯铜标准样品的各元素信号值,平行测定6次,然后根据各元素丰度以及其相对于基体元素的信号值大小,用归一化法计算出各元素的含量,并与认定值对比,计算相对灵敏度因子(RSF),公式见式(1)。

$$RSF = \frac{I_1 \times A_2}{I_2 \times A_1 \times \omega_0} \times 10^6 \quad (1)$$

式中: $\omega_0$  为标准样品中杂质元素含量的认定值, μg/g; $I_1$  为杂质元素的信号值, cps; $I_2$  为基体元素的信号值, cps; $A_1$  为杂质元素的丰度, %; $A_2$  为基体元素的丰度, %。

表2中Zn的相对灵敏度因子接近1,表明由归一化法计算所得的标准样品中该元素的测定结果和认定值较为吻合,所受基体效应干扰小。Sn、Sb和Bi的相对灵敏度因子较其他元素较高,可能是因为

表2 由纯铜标准样品计算所得各元素的相对灵敏度因子(RSF)

Table 2 Calculation results of relative sensitivity factor (RSF) of impurity elements with pure copper certified reference material

元素 Element	Fe	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
RSF	1.21	0.93	0.23	3.62	2.13	1.74	2.36

Sn, Sb 和 Bi 的熔点、沸点较低, 在剥蚀过程中更容易产生气溶胶颗粒所导致的。

### 2.3 仪器检出限

在选定的参数条件下, 采集 11 次激光未剥蚀时的载气空白信号。以 11 次载气空白信号值的 3 倍标准偏差与基体元素信号值的比值计算得到各待测元素对应的检出限, 公式见式(2), 结果见表 3。

$$w = \frac{I_1 \times A_2}{I_2 \times A_1} \times 10^6 \quad (2)$$

式中:  $w$  为杂质元素的含量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $I_1$  为杂质元素的 11 次载气空白信号值的 3 倍标准偏差, cps;  $I_2$  为基体元素的信号值, cps;  $A_1$  为杂质元素的丰度, %;  $A_2$  为基体元素的丰度, %。

其中, Bi 的 11 次载气空白信号值均为零, 默认

表 3 各元素检出限

Table 3 Detection limit of each element

元素 Element	空白值 $I/\text{CPS}$	检出限 $DL/(\mu\text{g/g})$
Fe	6743, 6741, 6745, 6744, 6743, 6741, 6742, 6750, 6746, 6749, 6747	0.064
Zn	310, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320	0.31
As	10, 10, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20	0.079
Sn	320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 320, 330, 320	0.24
Sb	40, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 50	0.10
Pb	10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 20	0.11

其 11 次载气空白信号值的 3 倍标准偏差为 1 CPS<sup>[11-13]</sup>, 计算得到 Bi 的检出限为 0.0065  $\mu\text{g/g}$ 。综上所述, 各元素的检出限为 0.0065~0.31  $\mu\text{g/g}$ 。

### 3 样品分析

用实验方法分析待测纯铜样品中 Fe、Zn、As、

Sn、Sb、Pb、Bi, 平行测定 6 次。根据各元素丰度和基体元素的信号值, 用归一化法计算出各元素的含量并用表 2 所得的相对灵敏度因子进行校正, 结果见表 4。由表 4 可知, 测得结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 6.6%~26%。

参照国家标准方法 GB/T 5121.28—2010<sup>[14]</sup> 中的

表 4 纯铜样品中痕量杂质元素的测定结果

Table 4 Determination results of trace impurity elements in pure copper sample

元素 Element	测定值 Found $w/(\mu\text{g/g})$	平均值 Average $w/(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差 RSD/%
Fe	13.69, 16.54, 16.79, 19.45, 15.71, 18.64	13.9	13
Zn	32.04, 31.84, 28.82, 30.46, 27.19, 31.94	32.8	6.6
As	0.08, 0.08, 0.12, 0.10, 0.11, 0.13	0.45	20
Sn	20.67, 14.45, 18.66, 19.59, 23.65, 20.97	5.4	16
Sb	1.05, 0.67, 0.59, 0.93, 0.90, 0.76	0.38	22
Pb	1.00, 0.66, 1.07, 1.01, 0.64, 0.61	0.48	26
Bi	1.25, 1.39, 1.47, 1.19, 1.34, 1.57	0.58	11

ICP-MS 以及实验方法分别对纯铜实际样品中的杂质元素进行定量分析, 所得测定平均值见表 5。对两种方法进行平均值一致性检验, 以考察两种方法所得结果是否一致, 结果如表 6 所示。由表 6 可见, 对于 Fe、Zn、Sn、Bi 这 4 个元素,  $t < t_{0.05, 9}$  ( $t_{0.05, 9}$  表示显著性水平为 0.05, 自由度为 9 情况下,  $T$  检验临界值表中的数值), 说明这两种方法测得结果的一致性较好, 具有可比性。由于其余 3 个元素的含量低于国家标准方法 GB/T 5121.28—2010 检出限, 因此未

做平均值一致性检验。

表 5 两种方法对纯铜样品中痕量杂质元素的测定结果对比

Table 5 Comparison for the determination results of trace impurity elements in pure copper

方法 Method	56 Fe	68 Zn	75 As	118 Sn	121 Sb	208 Pb	209 Bi
实验方法	13.9	32.8	0.45	5.4	0.38	0.48	0.58
GB/T 5121.28—2010	13.9	33.1	<0.5	5.0	<0.5	<0.5	0.56

表 6 平均值一致性检验结果

Table 6 Mean value consistency test results

统计量	Fe	Zn	Sn	Bi
$t$	0.12	0.36	1.95	1.62
$t_{0.05,9}$	2.26	2.26	2.26	2.26

## 参考文献:

[1] Christopher L, Yves M, Patrik S, et al. Quantitative element mapping of Mg alloys by laser ablation ICP-MS and EPMA[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(1): 127-132.

[2] Johanna S B. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(12): 1805-1820.

[3] Gregor M, Frank S, Davide B. Fast steel-cleanliness characterization by means of laser-assisted plasma spectrometric methods[J]. Talanta, 2006, 70(5): 991-995.

[4] Detlef G, Bodo H. Sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(3): 255-265.

[5] Hideo H, Isamu O, Tomokazu T, et al. Determination of traces of phosphorus in steels by laser ablation/low-pressure helium-ICP-MS[J]. Analytical Sciences, 2002, 18(12): 1387-1391.

[6] 汪奇, 张文, 王立云, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3379-3383.

WANG Qi, ZHANG Wen, WANG Li-yun, et al. Quantitative determination of elements in plant sample by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(12): 3379-3383.

[7] 陈玉红, 王海舟. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法分析小尺寸钢铁及合金的样品制备与定量方法研究[J]. 冶金分析, 2009, 29(2): 1-7.

CHEN Yu-hong, WANG Hai-zhou. Investigation on sample preparation and quantitative method for analysis of small-scale iron, steel and alloy by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(2): 1-7.

[8] 周慧, 汪正, 朱燕, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法

测定碳化硅器件中杂质元素[J]. 分析化学, 2014, 42(1): 123-126.

ZHOU Hui, WANG Zheng, ZHU Yan, et al. Quantitative analysis of trace elements in silicon carbide device by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(1): 123-126.

[9] 雷天宇. LA-ICP-MS 测定纯钛和纯钨中痕量杂质方法研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.

[10] 胡净宇, 王海舟. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱内标定量法测定高温合金中痕量元素[J]. 冶金分析, 2008(1): 1-5.

HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. Trace analysis of superalloy by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with internal standard[J]. Metallurgical Analysis, 2008(1): 1-5.

[11] 梁婷, 胡兆初, 刘勇胜, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱无内标定量分析钢铁样品[J]. 冶金分析, 2010, 30(4): 1-8.

LIANG Ting, HU Zhao-chu, LIU Yong-sheng, et al. Quantitative analysis of steel by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry without applying an internal standard[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(4): 1-8.

[12] 柳小明, 高山, 袁洪林, 等. 193 nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. 岩石学报, 2002(3): 408-418.

LIU Xiao-ming, GAO shan, YUAN Hong-lin, et al. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193 nm LA-ICPMS[J]. Acta Petrologica Sinica, 2002(3): 408-418.

[13] 田佳, 刘鹏宇, 冯流星, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定氧化镧中 14 种稀土杂质[J]. 稀有金属, 2018, 42(1): 106-112.

TIAN Jia, LIU Peng-yu, FENG Liu-xing, et al. Determination of 14 rare earth impurities in lanthanum oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(1): 106-112.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5121. 28—2010 铜及铜合金化学分析方法 第 28 部分: 铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、银、镉、锡、铋、碲、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

# Determination of iron, zinc, arsenic, tin, antimony, lead and bismuth in pure copper by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Xiao-feng, HU Fang-fei, ZHANG Xu, ZANG Mu-wen, TONG Jian\*  
(Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China)

**Abstract:** Seven trace elements in pure copper, including Fe, Zn, As, Sn, Sb, Pb, Bi, were determined by laser ablation solid injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The laser ablation parameters were optimized and the following experimental conditions were adopted: the laser energy was 100%, the spot size was 200 μm, the scan rate was 50 μm/s, and the carrier gas flow rate was 0.4 L/min. The certified reference material of pure copper was determined under the optimum experimental conditions. The relative sensitivity factors (RSF) of tested elements were obtained based on the certified values of certified reference material. The detection limits of elements were 0.0065-0.31 μg/g. The trace impurities in pure copper sample were determined according to the experimental method, and the relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) of results were between 6.6% and 26%. The contents of impurity elements in pure copper actual sample were quantitatively analyzed respectively according to ICP-MS in GB/T 5121.28-2010 of national standard method and the proposed method. Meanwhile, the consistency test of determination results by the above two methods was conducted. For these four elements including Fe, Zn, Sn and Bi, the results showed that  $t$  was less than  $t_{0.05,9}$ , which indicated good consistency for the two methods with comparability. Since the contents of other elements were lower than the detection limit of GB/T 5121.28-2010 of national standard method, the consistency test of average value was not performed.

**Key words:** laser ablation; inductively coupled plasma mass spectrometry; pure copper; relative sensitivity factor

## 广告目次

封面 .....	湖南火神仪器有限公司	内 6 .....	四川新先达测控技术有限公司
封二 .....	岛津企业管理(中国)有限公司	内 7 .....	天津市耀安金属制品有限公司
封三 .....	南京和澳机电实业有限公司	内 8 .....	醴陵市金利坭坭瓷厂
封底 .....	日立分析仪器(上海)有限公司	内 9 .....	北京万联达信科仪器有限公司
内 1 .....	株式会社理学	内 10 .....	第十九届中国国际冶金工业展览会
内 2 .....	北京海光仪器有限公司	内 11 .....	湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司
内 3 .....	布鲁克(北京)科技有限公司	内 12 .....	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 4 .....	洛阳特耐实验室设备有限公司	内 13 .....	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 5 .....	德国 OBLF 分析仪器公司	内 14 .....	赛默飞世尔科技(中国)有限公司