

电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯钼中痕量镉

刘元元, 胡净宇*

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要:高纯钼中痕量镉因受到钼氧、钼氮等多原子离子的严重干扰,即使采用高分辨质谱仪也无法准确分析。为了有效消除干扰,采用串联质谱的反应池技术,选取 ^{111}Cd 为分析同位素,分别在 H_2 和 NH_3 模式下讨论了 $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ Mo标准溶液和 $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ Mo- $1.000\ \text{ng}/\text{mL}$ Cd混合标准溶液的信号强度以及背景等效浓度(BEC)的变化趋势,并优化了气体流速;最终选择 $0.4\ \text{mL}/\text{min}$ 的 NH_3 做反应气,此时 $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ Mo标准溶液中Cd的背景等效浓度约为 $0.8\ \text{ng}/\text{L}$,表明钼氧、钼氮等多原子离子对Cd的干扰可被有效地消除。在选定的仪器测试条件下,校准曲线的线性相关系数大于 0.9999 ,方法检出限为 $2.7\ \text{ng}/\text{g}$,加标回收率为 $93\%\sim 105\%$ 。采用所建立的电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)测定高纯钼中痕量镉的方法分析高纯钼样品,测得结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 $0.50\%\sim 4.2\%$ 。

关键词:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);串联四级杆质谱;高纯钼;痕量镉

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)05-0001-06

高纯钼可用于耐高压大电流半导体器件的钼引线、门电极靶材等,其杂质的含量直接影响材料的功能,其中,杂质元素Cd的含量是其纯度要求的参数之一。目前文献中提到的高纯钼及含钼化合物中杂质测量方法主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1-2]、辉光放电质谱法(GD-MS)^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3-5]和光度法^[6]。ICP-MS因其高灵敏度和干扰较少而广泛用于金属材料中痕量元素的分析^[7-11]。然而杂质Cd因在高纯钼中含量低,且Cd所有同位素均受到钼氧、钼氮等多原子离子的干扰,即便采用碰撞池技术或高分辨质谱仪也不能很好地消除^[1-2],因此,应用质谱测定高含量钼样品中Cd受到挑战。王献科等人^[12]采用液膜分离富集-光度法测定了钼中痕量Cd;国家标准GB/T 4325.2—2013采用火焰原子吸收光谱法(AAS)^[13]测定了金属钼及含钼化合物中Cd,测定范围在 $0.0002\%\sim 0.100\%$ (质量分数),GB/T 4325.26—2013^[14]选取 ^{106}Cd 作为ICP-MS的分析同位素,测定范围在 $0.0001\%\sim 0.0050\%$ (质量分数)。

电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)是

在ICP-MS常规的质量过滤器(Q2)前方增加了一个质量过滤器(Q1),连接Q1和Q2的是反应系统(ORS),增加的Q1可以准确控制进入ORS内的物质种类,以剔除目标分析物离子及同质量数离子以外的所有离子,从而简化反应池中的化学反应过程。ORS中常用的反应气体有 H_2 和 NH_3 。本文在 NH_3 原位质量模式($Q1=Q2$)下较好地消除了钼氧、钼氮等多原子离子干扰,建立了ICP-MS/MS测定高纯钼中痕量Cd的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Agilent 8900型ICP-MS/MS(美国安捷伦科技有限公司),其工作参数见表1。

1.2 试剂

Mo、Cd单元素标准储备溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司); $10.00\ \text{mg}/\text{mL}$,介质为 $10\%(V/V)$ 盐酸,使用时逐级稀释为合适浓度的Mo、Cd单元素标准使用溶液;Mo、Cd混合标准溶液;根据Mo、Cd含量,由相应的单元素标准储备溶液配制成

收稿日期:2018-02-11

基金项目:钢研纳克检测技术股份有限公司自立研发项目基金(ZNCS114)

作者简介:刘元元(1989—),女,工程师,硕士生,主要从事标准物质的研制工作;E-mail:liuyy1280@163.com

* 通讯联系人:胡净宇(1969—),女,教授,博士,从事钢铁材料痕量元素分析测试与研究;E-mail:hujingyu@ncschina.com

表 1 电感耦合等离子体串联质谱仪的工作参数

Table 1 Operation parameters of ICP-MS/MS

参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
RF 功率/W	1550	氨气流量/(mL/min)	0.4
采样深度/mm	10	Q1 质量数	111
氩气流量/(L/min)	1.08	Q2 质量数	111
蠕动泵转速/(r/min)	0.10		

混合标准使用溶液, 介质为 5% (V/V) 盐酸; In 标准储备溶液 (钢研纳克检测技术股份有限公司): 1000 μg/mL, 介质为 10% (V/V) 盐酸; In 内标溶液: 0.010 μg/mL, 由 In 标准储备溶液逐级稀释得到, 介质为 5% (V/V) 盐酸。

实验用水为电阻率为 18.25 MΩ · cm 的超纯水; 实验所用硝酸、盐酸均为优级纯; 实验所用高纯氩气、氨气、氢气体积分数均大于 99.99%。

1.3 实验方法

称取 0.05 g (精确到 0.0001 g) 高纯钼样品于 50 mL 烧杯中, 加少量水润湿, 缓慢加入 5 mL 王水, 于控温电热板上 100 °C 加热至溶液清亮, 蒸小体积至 2 mL 左右。取下, 移入 50 mL 容量瓶中, 以 5% (V/V) 盐酸稀释至刻度, 混匀, 待测。经三通管在线加入 In 内标溶液, 对样品溶液进行测定。随同试样制备流程空白。

表 2 高纯钼样品中 Cd 同位素受到的质谱干扰

Table 2 The mass spectral interference of Cd isotopes in high-purity molybdenum samples

同位素 Isotope	丰度 Abundance/%	多原子离子干扰 Polyatomic ion interference	同质异位素干扰 Isobaric interference
¹⁰⁶ Cd	1.22	¹⁴ N ⁹² Mo(15.84%), ¹² C ⁹⁴ Mo(9.04%)	¹⁰⁶ Pd(27.33%)
¹⁰⁸ Cd	0.89	¹² C ⁹⁶ Mo(16.53%), ¹³ C ⁹⁵ Mo(15.72%), ¹⁴ N ⁹⁴ Mo(9.04%), ¹⁶ O ⁹² Mo(15.84%)	¹⁰⁸ Pd(26.71%)
¹¹⁰ Cd	12.43	¹² C ⁹⁸ Mo(23.78%), ¹³ C ⁹⁷ Mo(9.46%), ¹⁴ N ⁹⁶ Mo(16.53%), ¹⁶ O ⁹⁴ Mo(9.04%)	¹¹⁰ Pd(11.81%)
¹¹¹ Cd	12.86	¹³ C ⁹⁸ Mo(23.78%), ¹⁴ N ⁹⁷ Mo(9.46%), ¹⁶ O ⁹⁵ Mo(15.72%)	
¹¹² Cd	23.79	¹² C ¹⁰⁰ Mo(9.63%), ¹⁴ N ⁹⁸ Mo(23.78%), ¹⁶ O ⁹⁶ Mo(16.53%), ¹⁷ OH ⁹⁵ Mo(15.72%)	¹¹² Sn(0.96%)
¹¹³ Cd	12.34	¹³ C ¹⁰⁰ Mo(9.63%), ¹⁶ O ⁹⁷ Mo(9.46%), ¹⁷ OH ⁹⁶ Mo(16.53%)	¹¹³ In(4.28%)
¹¹⁴ Cd	28.81	¹⁴ N ¹⁰⁰ Mo(9.63%), ¹⁶ O ⁹⁸ Mo(23.78%), ¹⁷ OH ⁹⁷ Mo(9.46%)	¹¹⁴ Sn(0.66%)
¹¹⁶ Cd	7.66	¹⁶ O ¹⁰⁰ Mo(9.63%)	¹¹⁶ Sn(14.30%)

注: 括号中百分数为该同位素的丰度。

检出限为 0.0001% 左右, 无法满足质量分数小于 0.0001% 时的测定。ICP-MS/MS 可有效地将多原子离子干扰去除^[15], 当高纯钼的其他杂质含量未知时, 实验选择¹¹¹Cd 为分析同位素。

2.2 反应池内气体流速的选择

以 1000 μg/mL Mo 标准溶液为试样空白、1000 μg/mL Mo-1.000 ng/mL Cd 混合标准溶液为样品, 分别在不同流速的 H₂ 和 NH₃ 模式下采集 m/z

1.4 多原子离子的干扰消除原理

采用 NH₃ 原位质量模式(Q1=Q2), 以¹¹¹Cd 为分析对象进行测定时, 多原子离子的干扰消除原理^[15]见图 1。NH₃ 易与钼氧、钼氮等多原子离子反应, 使干扰物形成具有其他质量的新产物离子,¹¹¹Cd 便能够在原始质荷比处得到测量。

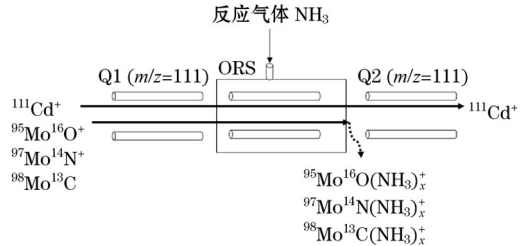


图 1 NH₃ 模式下测定 m/z=111 处信号的机理
Fig. 1 The reaction mechanism for determination of m/z = 111 at NH₃ mode

2 结果与讨论

2.1 分析同位素的选择

Cd 同位素的质谱干扰情况如表 2 所示。8 种天然同位素均受到钼基体带来的多原子离子的干扰, 除¹¹¹Cd 外其余 7 种同位素还受到原子同质异位素的干扰。国家标准 GB/T 4325.26-2013^[14] 选取¹⁰⁶Cd 作为 ICP-MS 的分析同位素, 但¹⁰⁶Cd 丰度低,

为 111 处的信号强度。样品空白中 Cd 的质量浓度, 即 Cd 的背景等效浓度(BEC)的计算公式见式(1)。

$$BEC = \rho_s \times \frac{I_b}{I_s - I_b} \quad (1)$$

式中: ρ_s 代表样品溶液中 Cd 的质量浓度; I_b 代表空白溶液的信号强度; I_s 代表样品溶液中的信号强度。图 2 是信号强度和 BEC 随气体流速变化而变化的情况。从图 2 可以看出, 随着两种气体流速的增大,

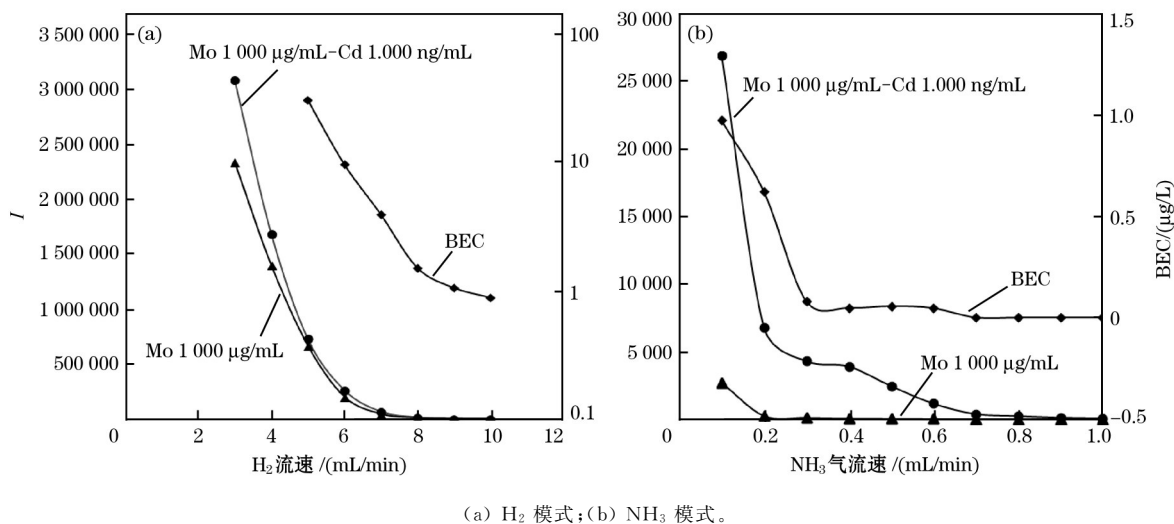


图 2 1000 µg/mL Mo 溶液和 1000 µg/mL Mo-1.000 ng/mL Cd 溶液中的信号强度及背景等效浓度与不同气体流速的关系

Fig. 2 The relationship between the signal intensity and BEC of 1000 µg/mL Mo and 1000 µg/mL Mo-1.000 ng/mL Cd with different gases flow rate

两溶液的信号强度和 BEC 均呈现先急速下降后趋于平稳的现象,这表明此时溶液中的 Mo 在 m/z 为 111 处产生的信号强度逐渐降低,即钼氧、钼氮等多原子离子对 Cd 的干扰逐渐减弱。对比图 2(a)和图 2(b)可知,NH₃ 反应模式时 1000 µg/mL Mo 标准溶液在 m/z 为 111 处的信号强度接近 0 时,BEC 较 H₂ 模式低了一个数量级,这表明 NH₃ 反应模式对干扰消除能力更强。当两气体流速过高时,虽然 BEC 会更低,但同时信号强度也更低,无法满足测试的需要。综合考虑 BEC 和灵敏度等问题,H₂ 的最佳流速定为 6.0 mL/min,此时 BEC_{H₂}(Cd)为 9.69 µg/L,NH₃ 的最佳流速定为 0.4 mL/min,此时 BEC_{NH₃}(Cd)为 0.8 ng/L。

2.3 反应池内气体的选择

为了验证 NH₃ 模式消除干扰的能力,分别在 H₂ 和 NH₃ 最佳流速下采集 10.00 ng/mL Cd 标准溶液和 1000 µg/mL Mo 标准溶液在 m/z 为 111 处的质谱峰形图,如图 3 所示。

由图 3(a)和图 3(b)对比可知,在 H₂ 反应模式下,1000 µg/mL Mo 标准溶液在 m/z 为 111 处的信号强度约为 500,而 10.00 ng/mL Cd 标准溶液在此处的信号强度约为 1000,这说明在此种模式下钼氧、钼氮等多原子离子对 Cd 的干扰仍然不可忽略;由图 3(c)和图 3(d)对比可知,在 NH₃ 反应模式下,1000 µg/mL Mo 标准溶液在 m/z 为 111 处的信号强度很低,约为 2,而 10.00 ng/mL Cd 标准溶液在

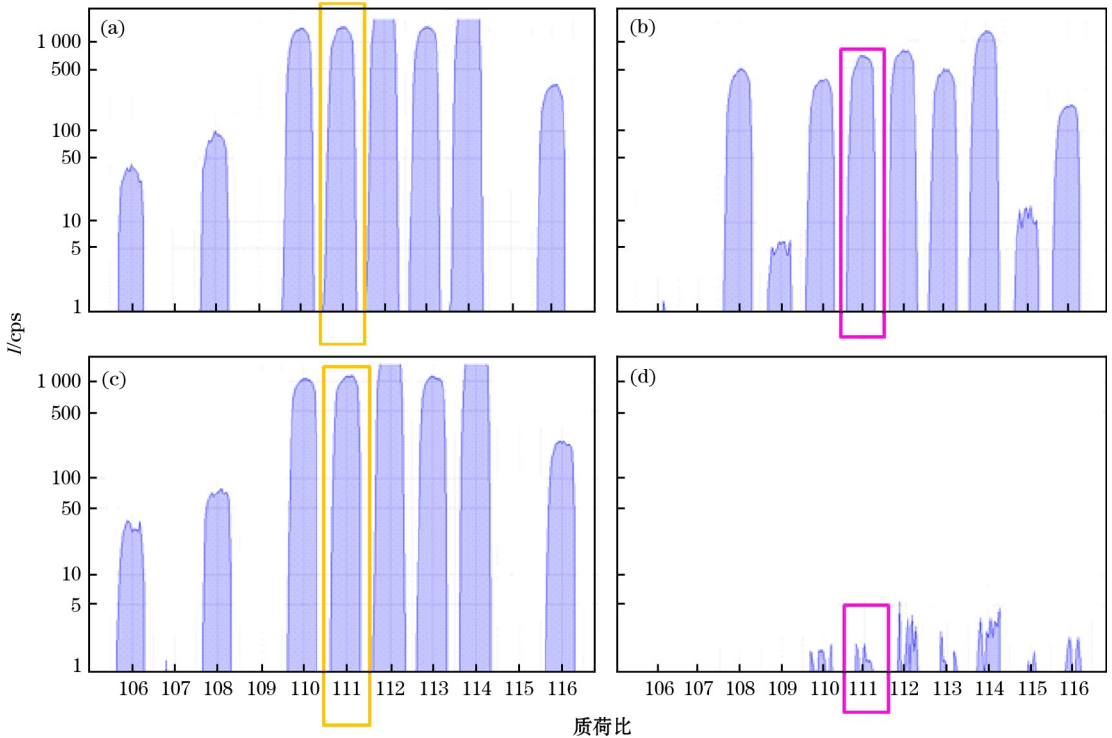
此处的信号强度约为 1000,这说明大部分钼氧、钼氮等多原子离子对 Cd 的干扰被有效地消除。综上所述,实验选择 NH₃ 反应模式。

2.4 反应气体对钼基体的干扰消除效果验证

为进一步验证 NH₃ 消除干扰的优势,在 H₂ 和 NH₃ 两种反应气最佳流速下考察 1.000 ng/mL Cd 标准溶液在 0.1000~1000 µg/mL 钼基体中的回收率情况,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在 H₂ 反应模式下,当钼基体质量浓度不大于 10.00 µg/mL 时 Cd 的回收率均接近 100%,但随着钼基体质量浓度的升高,回收率逐渐增加,最后达到 100% 的 7 倍左右,这说明当钼基体的质量浓度高于 10.00 g/mL 时 H₂ 作为反应气不能很好地消除钼氧、钼氮等多原子离子对于 Cd 的干扰;在 NH₃ 反应模式下,当钼基体质量浓度为 0.1000~1000 µg/mL 时 Cd 的回收率约为 100%,这说明以 NH₃ 作为反应气能够很好地消除钼氧、钼氮等多原子离子对于 Cd 的干扰。所以实验采用 0.4 mL/min 的 NH₃ 做反应气,且在绘制校准曲线时没有进行基体匹配。

2.5 校准曲线和检出限

在选定的仪器测试条件下,配制 Cd 质量浓度分别为 0.500、1.00、10.0、50.0、100 ng/mL 标准溶液系列,以 Cd 的质量浓度作为横坐标,质谱信号强度为纵坐标,绘制 Cd 的校准曲线,线性相关系数大于 0.9999。按照样品的处理步骤配制试剂空白,对空白溶液连续测定 11 次,计算得到空白值为 1.2 ng/g,



(a) H₂ 模式, 10.00 ng/mL Cd 标准溶液的峰形图; (b) H₂ 模式, 1000 μg/mL Mo 标准溶液的峰形图; (c) NH₃ 模式, 10.00 ng/mL Cd 标准溶液的峰形图; (d) NH₃ 模式, 1000 μg/mL Mo 标准溶液的峰形图。

图 3 不同气体模式下 10.00 ng/mL Cd 标准溶液和 1000 μg/mL Mo 标准溶液的峰形图

Fig. 3 The mass spectrums of 10.00 ng/mL Cd and 1000 μg/mL Mo standard solutions at different gas modes

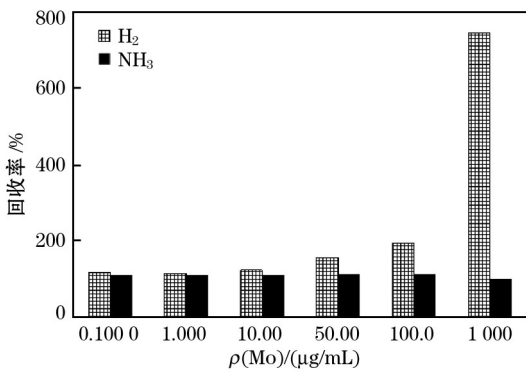


图 4 H₂ 及 NH₃ 模式下不同含量 Mo 基体中加入 1.000 ng/mL Cd 的回收率

Fig. 4 The recovery of 1.000 ng/mL Cd with different Mo matrix concentrations at H₂ and NH₃ modes

空白标准偏差为 0.5 ng/g。将 3 倍标准偏差与空白值加和得到方法检出限为 2.7 ng/g; 将 10 倍标准偏差与空白值加和计算得到方法测定下限为 6.2 ng/g。

2.6 加标回收试验

按照实验方法对高纯钼样品 1# 进行测定, 并进行加标回收试验, 结果见表 3。由表 3 可知, 回收

表 3 回收率试验结果

Table 3 Recovery test results

元素 Element	测定值 Found/ (μg/g)	加标量 Added/ (μg/g)	回收量 Recovered/ (μg/g)	回收率 Recovery/ %
Cd	0.923	0.500	1.449	105
		1.000	1.851	93
		2.000	2.982	103

率在 93%~105% 之间。

3 样品分析

按照实验方法, 对高纯钼样品 1#、2# 和 3# 分别平行测定 5 次, 结果见表 4。表 4 中, 参照值为 AAS 标准加入法结果^[13]。由表 4 可知, 测得结果的相对标准偏差(RSD)为 0.50%~4.2%。

4 结语

本文建立了高纯钼中痕量 Cd 的 ICP-MS/MS 测定方法, 该方法也为消除质谱分析中基体成分带来的氮、氧化物离子干扰提供了解决思路。

表 4 高纯钼中痕量镉的测定结果

Table 4 Determination results of trace cadmium in high-purity molybdenum

样品编号 Sample No.	测定值 Found/($\mu\text{g/g}$)	平均值 Average/($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 RSD/%	参考值 ^a Ref. values/($\mu\text{g/g}$)
1#	0.042, 0.039, 0.042, 0.039, 0.043	0.041	4.2	<2
2#	0.522, 0.560, 0.536, 0.545, 0.537	0.540	2.6	<2
3#	0.926, 0.928, 0.925, 0.917, 0.918	0.923	0.50	<2

参考文献:

[1] 王长华,李继东,潘元海.电感耦合等离子体质谱法测定高纯钼中 12 种杂质元素[J].分析试验室,2011,30(7):18-21.
WANG Chang-hua, LI Ji-dong, PAN Yuan-hai. The determination of 12 trace-impurities in high purity molybdenum by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analysis Laboratory, 2011, 30(7):18-21.

[2] 张肇瑞.高纯钼、钽的分析方法研究[D].北京:北京有色金属研究总院,2012.

[3] 刘芝花,宋旭东,蒋小岗,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化钼中钨量[J].化学试剂,2014,36(4):337-339.
LIU Zhi-hua, SONG Xu-dong, JIANG Xiao-gang, et al. Determination of tungsten in molybdenum trioxide by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Chemical Reagents, 2014, 36(4):337-339.

[4] 郑洪涛,汤志勇,黄晓胜,等.ICP-AES 测定纯三氧化钼和钼酸铵中痕量元素[J].中国钼业,2007,31(2):23-24.
ZHENG Hong-tao, TANG Zhi-yong, HUANG Xiao-sheng, et al. Determination of trace elements in high purity molybdenum trioxide and ammonium molybdate by ICP-OES[J]. China Molybdenum Industry, 2007, 31(2):23-24.

[5] 李汉超.ICP-AES 法测定金属钼中微量 Fe, Ni[J].化学分析计量,2014,23(4):73-75.
LI Han-chao. Determination of Fe and Ni in molybdenum by ICP-AES[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(4):73-75.

[6] 赵昱.直接钼蓝光度法测定高纯二硫化钼中微量硅[J].中国钼业,2006,30(4):48-50.
ZHAO Yu. Direct determination of trace silicon in pure molybdenum disulfide by reduced molybdosilicate spectrophotometric[J]. China Molybdenum Industry, 2006, 30(4):48-50.

[7] 胡净宇,王海舟.ICP-MS 在冶金分析中的应用进展[J].冶金分析,2001,21(6):27-32,15.
HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. Progress in application of ICP-MS in metallurgical analysis[J]. Metallurgical Analy-

sis, 2001, 21(6):27-32, 15.

[8] 胡净宇,王海舟.ICP-MS 测定铜锌合金中痕量元素[J].冶金分析,2004,24(6):1-5.
HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. Determination of trace elements in copper-zinc alloy by ICP-MS[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(6):1-5.

[9] 胡净宇,王海舟.电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中痕量镉和碲[J].冶金分析,2010,30(2):8-12.
HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. Determination of trace cadmium and tellurium in superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(2):8-12.

[10] 胡净宇,王海舟.电感耦合等离子体质谱干扰对钢铁及合金痕量分析的影响[J].冶金分析,2007,27(3):18-24.
HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. The influence of spectral interferences on trace analysis of steels & alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(3):18-24.

[11] 冯先进.ICP-MS 法同时测定金属铅中微量 Ni 和 Cd[J].有色金属工程,2006(4):138-139.
FENG Xian-jin. Determination of trace nickel and cadmium in lead metal by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Nonferrous Metals, 2006(4):138-139.

[12] 王献科,李玉萍,李莉芬.液膜分离富集、测定钼中痕量镉[J].中国钼业,1998,22(2):45-47.
WANG Xian-ke, LI Yu-ping, LI Li-fen. Separation enrichment and determination of trace cadmium by liquid membrane in molybdenum [J]. China Molybdenum Industry, 1998, 22(2):45-47.

[13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4325. 2—2013 钼化学分析方法第 2 部分:镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4325. 26—2013 钼化学分析方法第 26 部分:铝、镁、钙、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、镉、锡、锑、钨、铅和铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.

[15] Michiko Yamanaka. 消除氧化钼对镉的干扰[R].安捷伦应用手册,2017.

Determination of trace cadmium in high-purity molybdenum by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry

LIU Yuan-yuan, HU Jing-yu*

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The determination of trace cadmium in high-purity molybdenum is severely affected by multi-atomic ions such as molybdenum-oxygen and molybdenum-nitrogen, so it difficult to accurately analyze it even using high-resolution mass spectrometer. In order to effectively eliminate the interference, the reaction cell technique of tandem mass spectrometry was employed. ^{111}Cd was selected as the analytical isotope. The variation trends of signal strength of $1000\mu\text{g/mL}$ Mo standard solution and $1000\mu\text{g/mL}$ Mo- 1.000ng/mL Cd mixed standard solution as well as background equivalent concentration (BEC) were discussed under H_2 mode and NH_3 mode, respectively. The flow rate of gas was also optimized. Finally 0.4mL/min of NH_3 was selected as the reaction gas. At this time, the BEC of Cd in $1000\mu\text{g/mL}$ Mo standard solution was about 0.8ng/L , indicating that the interference of multi-atomic ions such as molybdenum-oxygen and molybdenum-nitrogen could be effectively eliminated. Under the selected instrumental conditions, the linear correlation coefficient of calibration curve was higher than 0.9999 , the detection limit of method was 2.7ng/g , and the recoveries were between 93% and 105% . The determination method of trace cadmium in high-purity molybdenum by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry was established. The proposed method was applied for the analysis of high-purity molybdenum samples. The relative standard deviations (RSD, $n=5$) of measured results were between 0.50% and 4.2% .

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); tandem quadrupole mass spectrometry; high-purity molybdenum; trace cadmium

广告目次

封面……湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司
封二……岛津企业管理(中国)有限公司
封三……南京和澳机电实业有限公司
封底……赛默飞世尔科技(中国)有限公司
内 1……株式会社理学
内 2……奥林巴斯(中国)有限公司
内 3……四川新先达测控技术有限公司
内 4……天津市耀安金属制品有限公司

内 5……北京海光仪器有限公司
内 6……德国 OBLF 分析仪器公司
内 7……洛阳特耐实验设备有限公司
内 8……醴陵市金利坭坭瓷厂
内 9……北京万联达信科仪器有限公司
内 10……钢研纳克检测技术有限公司
内 11……钢研纳克检测技术有限公司
内 12……德国耶拿分析仪器股份公司