

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定 氧化铟锡靶材中 13 种痕量杂质元素

墨淑敏, 王长华, 李娜, 邱长丹

(国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088)

摘要:氧化铟锡中杂质元素的含量是衡量其产品性能的重要参数。采用盐酸以微波消解法处理样品, 以 Cs 为内标, 氦气模式下测定²⁴Mg、²⁷Al、⁵²Cr、⁵⁸Ni、⁶³Cu、⁶⁴Zn、⁹⁰Zr、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、¹¹¹Cd, 氦气碰撞反应池模式测定²⁸Si、⁴⁰Ca、⁵⁶Fe, 实现了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对氧化铟锡靶材(ITO)中镁、铝、硅、钙、铬、铁、铜、镍、锌、镓、镉、铅、铊等 13 种痕量杂质元素的测定。实验表明, 当氧化铟锡基体质量浓度为 1.00 mg/mL 时, 基体效应可忽略; 13 种杂质元素在 1.0~100 ng/mL 范围内线性良好, 线性相关系数均大于 0.9990。方法检出限为 0.002~0.15 μg/g, 测定下限为 0.007~0.50 μg/g。将方法应用于氧化铟锡靶材样品中 13 种痕量杂质元素的分析, 相对标准偏差(RSD, n=7)均小于 5%, 加标回收率为 88%~114%。采用实验方法对氧化铟锡靶材样品进行分析, 并与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行对比, 二者测定值基本一致。

关键词:微波消解; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 氧化铟锡靶材; 杂质元素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)04-0015-05

氧化铟锡靶材(简称 ITO)主要喷涂在玻璃、塑料及电子显示屏上, 用作透明导电膜, 还可以减少对人体有害的电子辐射^[1]。ITO 靶材中氧化铟和氧化锡的质量比通常为 9:1, 除了电阻率和透光率两大性能指标外, 氧化铟锡中杂质元素的含量也是衡量其产品性能的重要参数。

氧化铟锡产品标准 GB/T 20510—2017 对该产品中铁、铝、硅、铜、铅、铬、镍、镉、铊等元素的含量进行了规定, 多数元素的质量分数要求不大于 0.0005%^[2]。目前对于氧化铟锡靶材中化学成分的检测方法报道并不多。黄瑾等^[3]采用辉光放电质谱法测定了氧化铟锡靶材中的主体元素和痕量元素含量, 该方法不需要溶解样品, 但方法为半定量分析, 缺少标样, 且设备昂贵, 运行成本高。张红梅等^[4]采用碱熔样品 EDTA 滴定法测定了氧化铟锡靶材中铟的含量。吴文启、曾艳等^[5-6]通过盐酸和硝酸混酸溶解样品, 氢溴酸除锡后用 EDTA 滴定法测定了废铟锡氧化物靶材中铟的含量。孙洪涛等^[7]于低温加热条件下用盐酸分解, 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定了氧化铟锡靶材超细复合粉中的痕量杂质。王志萍等^[8]采用微波消解法

处理样品, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了氧化铟锡靶材中的 11 种杂质元素; 采用该方法测定时, 由于硅、铊等元素的灵敏度差, 因此为了提高检出限, 配制样品溶液的基体质量浓度为 10 g/L, 基体效应明显, 故而需要进行基体匹配, 导致操作步骤繁琐。与 ICP-AES 相比, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)能够提供更低的检出限, 更适用于微痕量元素的定量分析^[9-10]。本文采用微波消解法处理氧化铟锡靶材样品, 通过条件试验, 选择合适的同位素、内标元素, 建立了 ICP-MS 测定氧化铟锡靶材中镁、铝、硅、钙、铬、铁、铜、镍、锌、镓、镉、铅、铊等 13 种痕量杂质元素的方法。方法灵敏度高, 且无需基体匹配, 易于操作。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作条件

7700 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。仪器最佳工作条件: 发射功率为 1500 W; 采样深度为 8 mm; 载气流速为 0.5 L/min; 稀释气流速为 0.7 L/min; 氢气流速为 4 L/min; 积分时间为 0.1 s, 测量方式为跳峰。

收稿日期: 2019-01-02

作者简介: 墨淑敏(1980—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事有色金属材料分析; E-mail: msmustb@126.com

Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司), 消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Step	功率 Power/ W	升温时间 Heating time/min	温度 Temperature/ °C	保温时间 Holding time/min
1	1200	10	120	10
2	1200	10	180	30

1.2 标准溶液与试剂

镁、铝、硅、钙、铬、铁、铜、镍、锌、镉、镉、铅、铊、铊、铯单元素标准贮存溶液(有研科技集团有限公司): 1.000 mg/mL; 混合标准溶液: 镁、铝、硅、钙、铬、铁、铜、镍、锌、镉、镉、铅、铊、铊、铯的质量浓度均为 1.000 μg/mL, 由各单元素标准贮存溶液逐级稀释得到; 混合内标溶液: 铊、铊、铯的质量浓度均为 1.000 μg/mL, 由铊、铊、铯标准贮存溶液逐级稀释得到。

盐酸(北京化学试剂研究所): 金属-氧化物-半导体(MOS)级; 实验用水为去离子水(电阻率为 18.3 MΩ·cm)。

1.3 样品的处理

准确称取 0.10 g(精确至 0.0001 g)样品于微波消解罐中, 加入 3.0 mL 盐酸。盖好密封盖后, 置于微波消解仪中。按照表 1 设定的程序消解样品, 冷却后取出, 转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 加入 1.00 mL 混合内标溶液, 用水稀释至刻度, 混匀待测。试剂空白随同样品一同处理。

2 结果与讨论

2.1 消解条件

按照实验方法, 分别比较了 3.0 mL 硝酸、3.0 mL 盐酸、3.0 mL 王水 3 种酸对样品的消解效果。结果发现, 采用 3.0 mL 硝酸进行消解, 溶液中有白色沉淀, 而采用 3.0 mL 盐酸或 3.0 mL 王水均能够使 0.10 g 氧化钢锡靶材样品完全溶解。实验采用 3.0 mL 盐酸。

对微波消解法中设置的消解温度和时间进行了优化。按照实验方法, 选择推荐功率为 1200 W, 对消解程序第 2 步中的消解温度和时间进行选择试验, 结果见表 2。表 2 表明, 当消解程序第 2 步中的消解温度和时间分别为 180 °C 和 30 min 时, 样品可消解完全。因此实验选择消解程序第 2 步为于 180 °C 保温 30 min。

表 2 微波消解条件试验

Table 2 Microwave digestion condition test

消解温度 Temperature/°C	试验现象 Test phenomenon		
	10 min	20 min	30 min
120	有不溶物	有不溶物	有不溶物
150	有不溶物	有不溶物	有不溶物
180	有不溶物	有不溶物	溶解完全

2.2 测定同位素和测定模式

质谱分析中通常依据丰度高且无干扰的原则来选择被测元素同位素, 因此选定²⁴Mg、²⁷Al、⁵²Cr、⁵⁸Ni、⁶³Cu、⁶⁴Zn、⁹⁰Zr、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、²⁸Si、⁴⁰Ca、⁵⁶Fe 为测定同位素。由于氧化钢锡靶材中存在大量的钢和锡基体, 导致¹¹²Cd、¹¹⁴Cd、¹¹⁶Cd 受到锡基体干扰, ¹¹³Cd 受到钢基体干扰, 因此实验选择丰度为 12.80% 的¹¹¹Cd 进行定量分析。ICP-MS 测定时通常采用氩气模式, 但²⁸Si、⁴⁰Ca、⁵⁶Fe 在氩气模式下受到¹⁴N¹⁴N、⁴⁰Ar 及⁴⁰Ar¹⁶O 等双电荷的影响, 导致其每秒计数(CPS)的背景噪声远高于氢气模式, 具体见表 3。因此实验选择氢气碰撞反应池下测定²⁸Si、⁴⁰Ca、⁵⁶Fe。

表 3 不同模式下硅、钙、铁的噪声背景

Table 3 Noise background of silicon, calcium and iron under different modes

同位素 Isotope	氩气模式 Argon mode	氢气模式 Hydrogen mode
²⁸ Si	2×10 ⁴	2500
⁴⁰ Ca	9×10 ⁷	4162
⁵⁶ Fe	2×10 ⁵	4188

2.3 基体效应

基体浓度越大, 基体效应越明显。ICP-MS 分析中一般控制基体质量浓度不大于 1 mg/mL。按照实验方法, 采用高纯钢(纯度大于 99.999%)和高纯锡(纯度大于 99.999%)按氧化钢锡靶材中钢锡的质量比合成基体溶液(即每 100 mL 溶液中含有 0.0744 g 钢与 0.0078 g 锡), 再移取 2.00 mL 质量浓度为 1.000 μg/mL 的混合标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 1.00 mL 混合内标溶液, 稀释至刻度, 摇匀, 该溶液中各杂质元素的质量浓度理论值为 20.0 ng/mL。按照实验方法进行测定, 测定值见表 4。表 4 表明, 各杂质元素的测定值与理论值基本一致, 这说明当氧化钢锡基体质量浓度为 1.00 mg/mL 时, 基体效应可忽略。

表 4 基体对各元素测定结果的影响

Table 4 Influence of matrix on determination results of each element

ng/mL

元素 Element	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Zr	Cd	Pb	Tl
测定值 Found	19.6	20.1	19.8	20.5	20.3	20.0	19.7	19.9	20.1	20.2	19.9	19.5	19.9

2.4 内标元素

以 3%(V/V)盐酸为介质,考察了各元素质量浓度为 20.0 ng/mL 的杂质元素混合标准溶液、空白溶液及 1.00 mg/mL 基体溶液中钪、铑、铯各内标元素

信号响应值的变化情况,结果见表 5。表 5 数据表明,在这 3 种溶液中,3 种内标元素的信号响应值均无明显的抑制或增强。实验选择¹³³Cs 作为内标元素。

表 5 内标元素在标准溶液、空白溶液和基体溶液中的信号响应值

Table 5 Signal response values of internal standard elements in standard solution,

blank solution and matrix solution

CPS

内标元素 Internal standard element	标准溶液 Standard solution	空白溶液 Blank solution	基体溶液 Matrix solution
⁴⁵ Sc	11.0×10 ⁴	10.8×10 ⁴	10.6×10 ⁴
¹⁰³ Rh	18.7×10 ⁴	18.5×10 ⁴	18.2×10 ⁴
¹³³ Cs	25.6×10 ⁴	25.2×10 ⁴	24.8×10 ⁴

2.5 校准曲线和检出限

分别移取 0、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 混合标准溶液于一组 100 mL 容量瓶,然后加入 3.0 mL 盐酸和 1.00 mL 混合内标溶液,稀释至刻度,摇匀。以¹³³Cs 为内标元素,在电感耦合等离子体质谱仪上进行测定。以各杂质元素与内标元素的

信号强度比值(Y)为纵坐标,各杂质元素的质量浓度(X)为横坐标绘制校准曲线。所得各元素的线性范围、校准曲线线性方程及线性相关系数见表 6。对空白溶液连续测定 11 次,计算空白标准偏差,以 3 倍空白标准偏差计算检出限,以 10 倍空白标准偏差计算方法的测定下限,结果见表 6。

表 6 校准曲线线性方程、检出限和测定下限

Table 6 Linear equation of calibration curve, detection limit and low limit of determination

同位素 Isotopes	线性方程 Linear equation	线性范围 Linear range/(ng/mL)	线性相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/(μg/g)	测定下限 Low limit of determination/(μg/g)
²⁴ Mg	Y=0.0092X+0.0043	1.0~100	0.9997	0.004	0.015
²⁷ Al	Y=0.0117X+0.0069	1.0~100	0.9999	0.008	0.030
²⁸ Si	Y=0.0017X+0.0388	1.0~100	0.9992	0.15	0.50
⁴⁰ Ca	Y=0.0077X+0.0088	1.0~100	0.9995	0.050	0.18
⁵² Cr	Y=0.0181X+0.0069	1.0~100	0.9997	0.012	0.042
⁵⁶ Fe	Y=0.0148X+0.0055	1.0~100	0.9999	0.045	0.15
⁶³ Cu	Y=0.0116X+0.0032	1.0~100	0.9998	0.005	0.018
⁵⁸ Ni	Y=0.0108X+0.0059	1.0~100	0.9998	0.010	0.035
⁶⁴ Zn	Y=0.0061X+0.0017	1.0~100	0.9994	0.006	0.020
⁹⁰ Zr	Y=0.0223X+0.0797	1.0~100	0.9996	0.015	0.051
¹¹¹ Cd	Y=0.0044X+0.0007	1.0~100	0.9995	0.002	0.007
²⁰⁸ Pb	Y=0.0344X+0.0042	1.0~100	0.9993	0.014	0.048
²⁰⁵ Tl	Y=0.0525X+0.0003	1.0~100	0.9998	0.005	0.018

2.6 精密度和加标回收试验

按照实验方法,对 1#氧化钢锡靶材样品中的 13 种杂质元素进行测定,每个样品平行测定 7 次,同

时对各杂质元素进行加标回收试验,结果见表 7。由表 7 可见,各杂质元素测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.8%~3.2%,回收率为 88%~114%。

表 7 1# 氧化钢锡靶材样品中杂质元素的精密度和加标回收试验结果

Table 7 Results of precision and recovery test for determination of trace impurities in indium tin oxide target sample 1#

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 RSD ($n=7$)/%	加标量 Added/($\mu\text{g/g}$)	测得总量 Total found/($\mu\text{g/g}$)	回收率 Recovery/%
Mg	1.22	1.2	1.00	2.36	114
Al	3.93	1.8	5.00	8.78	97
Si	18.27	3.2	20.00	38.55	102
Ca	8.05	1.5	10.00	17.49	94
Cr	3.12	0.9	5.00	8.06	99
Fe	9.96	1.7	10.00	20.21	103
Cu	2.14	2.2	2.00	4.13	100
Ni	5.87	2.3	5.00	10.75	98
Zn	0.88	2.5	1.00	1.93	105
Zr	33.22	0.8	30.00	65.71	108
Cd	1.06	1.9	1.00	1.94	88
Pb	6.20	1.2	5.00	11.48	106
Tl	1.85	2.3	1.00	2.93	108

3 样品分析

选取杂质元素含量较高的 2# 氧化钢锡靶材样品,按照实验方法对其中铝、硅、钙、铬、铁、铜、镍、锆、镉、铅、铊进行测定,并采用 ICP-AES^[8]进行了方法比对,具体数据见表 8。

表 8 2# 氧化钢锡靶材样品中杂质元素的比对结果

Table 8 Comparison results of impurities in indium tin oxide target sample 2#

元素 Element	本法测定值 Found by proposed method/($\mu\text{g/g}$)	ICP-AES	
		测定值 Found/($\mu\text{g/g}$)	测定波长 Test wavelength/nm
Al	86.8	87.2	396.1
Si	81.2	80.8	251.6
Ca	91.8	93.5	396.8
Cr	103.7	103.3	267.7
Fe	98.4	99.6	238.2
Cu	84.9	86.6	324.7
Ni	91.1	87.3	221.6
Zr	73.5	72.3	327.3
Cd	44.0	44.5	214.4
Pb	94.0	91.2	220.3
Tl	56.8	59.3	306.7

参考文献:

[1] 催诣. 浅议 ITO 靶材的制备方法及发展趋势[J]. 有色矿冶, 2013, 29(4): 36-39.
CUI Yi. Shallow analyses the preparation methods and development trend of ITO target[J]. Non-ferrous Mining

and Metallurgy, 2013, 29(4): 36-39.

[2] 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 20510—2017 氧化钢锡靶材[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
[3] 黄瑾, 郭斌斌, 郑清洪. 辉光放电质谱法测定氧化钢锡靶材中的元素含量[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 765-768.
HUANG Jin, GUO Bin-bin, ZHENG Qing-hong. Impurities concentration detection in ITO target by glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(7): 765-768.
[4] 张红梅, 陈锐. ITO 粉及 ITO 靶材中铜的测定-EDTA 容量法[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 188-190.
ZHANG Hong-mei, CHEN Rui. Determination of indium in ITO powder and ITO target by EDTA titration[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 188-190.
[5] 吴文启, 黄煦, 李奋, 等. EDTA 滴定法测定废钢锡氧化物靶材中铜[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 37-39.
WU Wen-qi, HUANG Xu, LI Fen, et al. Determination of indium in waste indium-tin oxide target by EDTA titration[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(11): 37-39.
[6] 曾艳, 武明丽. EDTA 滴定法测定钢锡氧化物废靶粉中铜的含量[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 91-99.
ZENG Yan, WU Ming-li. Determination of indium in ITO waste target powder by EDTA titration[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(5): 91-99.
[7] 孙洪涛, 王晓艳, 邓培. ICP-AES 法测定氧化钢-氧化锡(ITO)超细复合粉末中痕量杂质[J]. 宁夏工程技术, 2003, 2(3): 232-234.
SUN Hong-tao, WANG Xiao-yan, DENG Pei. Determination of trace impurities in $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) ultrafine composite powder by ICP-AES[J]. Ningxia Engineering

- Technology,2003,2(3):232-234.
- [8] 王志萍,孙洪涛,王巧.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化锡靶材中11种痕量杂质元素[J].冶金分析,2018,38(5):60-65.
WANG Zhi-ping,SUN Hong-tao,WANG Qiao.Determination of eleven trace impurity elements in indium tin oxide target material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(5):60-65.
- [9] 黄子敬,陈孟君,邓华阳,等.微波消解-ICP-MS混合模式测定动植物源食品中11种金属元素[J].分析实验室,2017,36(1):24-28.
HUANG Zi-jing,CHEN Meng-jun,DENG Hua-yang, et al.Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by microwave digestion with ICP-MS in mixed mode[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017,36(1):24-28.
- [10] 张立峰,张秀艳,张翼明,等.电感耦合等离子体质谱法测定铜镁合金中稀土杂质[J].冶金分析,2014,34(6):33-37.
ZHANG Li-feng,ZHANG Xiu-yan,ZHANG Yi-ming, et al.Determination of rare earth impurities in lanthanum-magnesium alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2014,34(6):33-37.

Determination of thirteen trace impurity elements in indium tin oxide target material by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

MO Shu-min, WANG Chang-hua, LI Na, QIU Chang-dan
(Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: The content of impurity elements in indium tin oxide (ITO) is an important parameter to measure the product performance. The sample was treated in hydrochloric acid by microwave digestion. Cs was selected as the internal standard. ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{52}Cr , ^{58}Ni , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{90}Zr , ^{208}Pb , ^{205}Tl and ^{111}Cd were determined under argon mode. The content of ^{28}Si , ^{40}Ca and ^{56}Fe was determined under hydrogen collision reaction cell mode. The determination of 13 trace impurity elements (including magnesium, aluminum, silicon, calcium, chromium, iron, copper, nickel, zinc, zirconium, cadmium, lead and thallium) in ITO target material by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was realized. The experiments showed that the matrix effect could be ignored when the mass concentration of ITO matrix was 1.00 mg/mL. The linearity was good for 13 impurity elements in range of 1.0-100 ng/mL and the linear correlation coefficients were all higher than 0.9990. The detection limit was 0.002-0.15 $\mu\text{g/g}$. The low limit of determination was 0.007-0.50 $\mu\text{g/g}$. The proposed method was applied for the analysis of 13 trace impurity elements in indium tin oxide target material sample. The relative standard deviation (RSD, $n=7$) were all less than 5%. The recoveries were between 88% and 114%. The indium tin oxide target material sample was analyzed according to the experimental method. The found results were basically consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); indium tin oxide target material; impurity element