

# 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法 测定高纯草酸中锌镍钡铅

贺 静, 苏 爽, 张 培, 卢梦娜, 韩华云\*

(郑州大学化学与分子工程学院, 河南郑州 450000)

**摘要:**高纯草酸是电子工业中重要的试剂,其纯度和洁净度对于产品的成品率、电性能和可靠性有很重要的影响。若用化学湿法对其中杂质进行测定,则前处理过程较为繁琐。由于缺少相应的标准物质,使得元素分馏效应和基质效应得不到很好的校正,故而激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)在定量分析中受到限制。在系统研究激光剥蚀条件对 LA-ICP-MS 测定结果影响的基础上,通过在高纯草酸中添加不同量的待测元素标准溶液,烘干研磨后压片,自制了一系列高纯草酸校准样品片以绘制校准曲线,同时将实际样品也压制成片,实现了采用 LA-ICP-MS 对高纯草酸中 Zn、Ni、Ba、Pb 这 4 种杂质元素的测定。在优化的实验条件下,各元素的线性范围为 50.0~600.0 ng/g,相关系数均大于 0.98,方法检出限为 3.2~21.1 ng/g。按照实验测定 6 个不同批次的高纯草酸样品中 Zn、Ni、Ba、Pb,每个样品平行测定 5 次,同时采用微波消解-ICP-MS 进行方法比对试验。结果表明,两种方法测定值基本一致,相对标准偏差(RSD)为 3.0%~15%;连续 3 天重复测定同一样品,每天重复测定 5 次,测定结果的相对标准偏差为 5.7%~16%。

**关键词:**激光剥蚀;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);高纯草酸;锌;镍;钡;铅

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)08-0001-07

高纯草酸主要应用在半导体行业芯片刻蚀和清洗表面颗粒或杂质等技术工艺中,其纯度和洁净度对于产品的成品率、电性能和可靠性有很重要的影响<sup>[1-2]</sup>,国际半导体设备与材料组织(SEMI)针对超净高纯试剂中金属杂质含量有明确规定<sup>[3]</sup>,高纯草酸是超净高纯试剂的一种,因此准确分析高纯草酸中 Zn、Ni、Ba、Pb 这 4 种痕量杂质元素含量具有重要意义。

采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对高纯草酸中杂质元素定量分析时,需要先对样品消解制备为澄清透明的样品溶液后再进行测定。采用普通湿法消解,处理过程繁琐耗时。采用微波消解,则受到最大样品处理量的限制,会导致方法检出限偏高,不能满足高纯草酸中痕量和超痕量元素分析的需要。激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是将激光剥蚀进样技术与电感耦合等离子体质谱联用的方法,可以直接分析固体样品,避免样

品在前处理过程中被污染,具有前处理简单、灵敏度高、目前已经有文献报道将 LA-ICP-MS 成功用于分析合金<sup>[4-5]</sup>、地质<sup>[6]</sup>、生物<sup>[7-8]</sup>等样品。然而由于缺少相应的标准物质,导致元素分馏效应和基质效应得不到很好的校正,使得 LA-ICP-MS 在定量分析中受到限制<sup>[9-10]</sup>。为此,实验室经常需要自制基体匹配校准物质对激光剥蚀定量分析进行校准<sup>[11-12]</sup>。本文在前人研究的基础上,对激光剥蚀的条件进行了优化,采用基体匹配法自制高纯草酸校准样品以校正基体效应,实现了对高纯草酸中 Zn、Ni、Ba、Pb 这 4 种杂质元素的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

NWR-213 激光剥蚀系统(美国 ESI);3636 X-Press 全自动液压压片机(美国 SPEX SamplePrep);OptiMass 9500 电感耦合等离子体直加

收稿日期:2019-05-31

作者简介:贺 静(1994—),女,硕士生,研究方向为无机元素光谱质谱分析;E-mail:346190083@qq.com

\* 通讯联系人:韩华云(1968—),女,副教授,博士,研究方向为无机元素光谱质谱分析;E-mail:ryan@zzu.edu.cn

速飞行时间质谱仪(澳大利亚 GBC)。

## 1.2 主要试剂

Zn 标准溶液(Zn GSB 04-1761-2004):1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; Ni 标准溶液(Ni GSB 04-1740-2004):1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; Ba 标准溶液(Ba GSB 04-1717-2004):1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; Pb 标准溶液(Pb GSB 04-1742-2004):1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以上单元素标准溶液均购自国家有色金属及电子材料有限公司。高纯草酸。

## 1.3 仪器参数

LA-ICP-MS 工作参数如表 1 所示。

表 1 LA-ICP-MS 工作参数

Table 1 Operational conditions for LA-ICP-MS

ICP-MS		LA	
参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
射频功率/W	1 250	波长/nm	213
等离子体气流量/ (L/min)	10.0	剥蚀模式	点剥蚀
载气流量/(L/min)	1.0	能量/%	30
保护气流量/(L/min)	0.5	剥蚀孔径/ $\mu\text{m}$	60
积分模式	Analogue	载气流量/(L/min)	0.5
积分时间/s	30	频率/Hz	20
样品引入时间/s	14	剥蚀深度/ $\mu\text{m}$	5
X 位置/mm	10	激光预热时间/s	15
Y 位置/mm	-1.9	激光剥蚀时间/s	30
Z 位置/mm	-0.2	吹扫时间/s	60

## 1.4 激光样品的制备

校准样品:准确称取 0.7 g 高纯草酸放置于表面皿中,分别加入相同体积不同含量的上述 Zn、Ni、Ba、Pb 的单元素标准溶液,在恒温干燥箱中于 60  $^{\circ}\text{C}$  烘约 1 h,烘干溶剂后,转移至玛瑙研钵中研磨均匀。保持压力 20 t 持续时间 30 s 的条件下,用压片机制成直径为 13 mm、厚度为 2 mm 的片状样品。干燥后,根据加入标准溶液的浓度和称取高纯草酸的质量(加入标准溶液中元素总质量忽略不计)得到一系列自制高纯草酸校准样品片,其中添加的元素质量分数分别为 0.50.0、100.0、200.0、400.0、600.0 ng/g。

实际样品:称取 0.7 g 经玛瑙研钵研磨均匀后的高纯草酸,按照上述条件直接压片后制成高纯草酸片。

## 1.5 实验方法

按照表 1 选定的仪器条件,以各元素的测定同位素信号强度为考察对象,对自制高纯草酸校准样品片进行测定,绘制校准曲线,然后测定实际样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光剥蚀条件的优化

选取高纯草酸样品,按照实验方法制备高纯草酸片,固定其他实验条件,分别改变剥蚀模式、激光能量、激光频率、剥蚀孔径、载气流速等条件进行单因素条件试验,其中每个条件平行测定 3 次。以获得较高且稳定的各元素信号为原则对激光剥蚀的条件进行优化。

#### 2.1.1 剥蚀模式

激光剥蚀模式主要分为点剥蚀和线剥蚀。线剥蚀时剥蚀深度不变,激光束在水平方向以一定速度移动,优点是可以提供元素的空间分布信息,缺点是不断变化位置的激光束会降低激光剥蚀的效率,元素分辨率较低。点剥蚀是激光束持续剥蚀同一样品位置,灵敏度相对较高,但是对于厚度较薄的样品持续剥蚀会击穿样品,影响测定结果。

选取高纯草酸样品,分别选择点剥蚀和线剥蚀两种模式对样品中 Zn、Ni、Ba、Pb 进行测定,结果发现这两种剥蚀模式对所测 4 种元素信号强度的影响趋势基本一致。下面以 Ni(见图 1)为例进行说明。图 1 中,在有效的剥蚀时间(指激光真正剥蚀样品对应的信号强度大小,不包括激光预热时间的信号强度)内,点剥蚀模式下的 Ni 信号强度明显高于线剥蚀模式,所以实验选择点剥蚀模式。

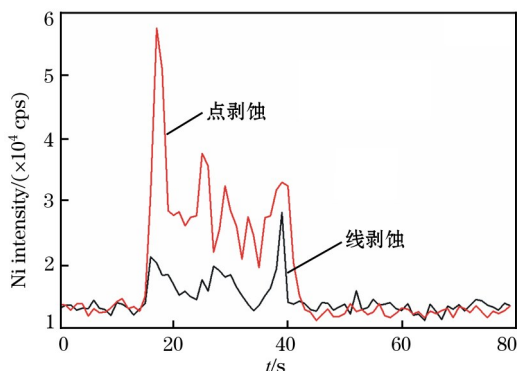


图 1 不同剥蚀模式下 Ni 的信号强度

Fig. 1 Signal intensity of Ni under different scan mode

#### 2.1.2 激光能量

激光能量也是影响待测元素分析结果的重要条件。激光能量过小,样品中元素不能完全释放,灵敏度较低;激光能量过大,分馏效应严重,稳定性变差。选取高纯草酸样品,分别改变激光能量为 30%、40%、

50%和60%进行测定,结果如图2所示。由图2可见,在试验范围内,随着激光能量的增加,Zn、Ba信号强度无明显变化,Pb的信号强度呈现先保持稳定后略微上升的趋势,Ni的信号强度稍有上下波动,说明所试验的能量范围均能较好地从中激发4种待测元素。误差棒越大,表示信号强度稳定性越差。从图2可以看出,在试验范围内,随着能量的增加,Ni的误差棒逐渐变大,说明其对应信号强度的稳定性逐渐变差;Zn信号强度的稳定性基本不受能量变化的影响。故实验选择30%作为激光输出能量。

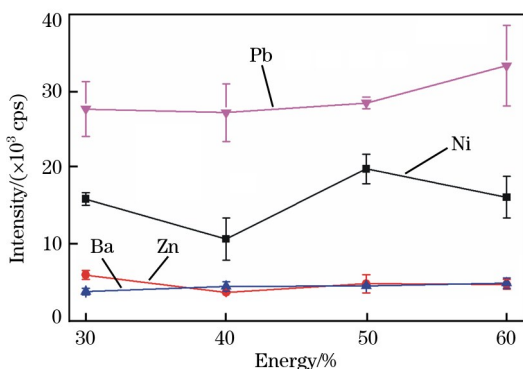


图2 激光能量对各元素信号强度的影响  
Fig. 2 Effect of laser energy on signal intensity of each element

### 2.1.3 激光频率

激光频率会影响样品的剥蚀量从而影响元素的灵敏度和精密度。激光频率高,剥蚀量增加,灵敏度提高;频率越低,剥蚀量越低,灵敏度降低。分别改变激光频率为2、5、10和20 Hz进行试验,所得待测元素的信号强度如图3所示。由图3可见,随着激光频率的增加,Zn的信号强度基本稳定,Ba的信号强度呈现先略微上升随后稍有降低的趋势,Pb和

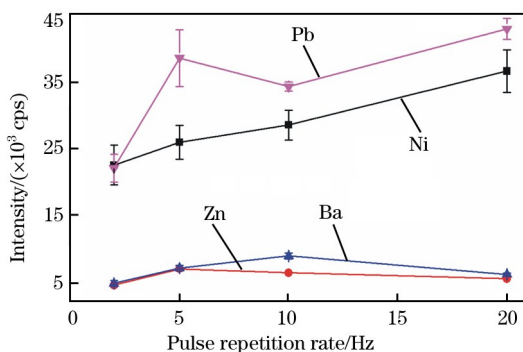


图3 激光频率对各元素信号强度的影响  
Fig. 3 Effect of pulse repetition rate on signal intensity of each element

Ni的信号强度逐渐升高;随着激光频率的增加,Pb的误差棒减小,说明其对应信号强度的稳定性增加,Zn、Ni和Ba的误差棒基本一致。在激光频率为20 Hz时,考虑到Pb和Ni的信号强度较大,实验最终选择激光频率为20 Hz。

### 2.1.4 剥蚀孔径

剥蚀孔径影响着激光剥蚀的样品量。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,信号强度越低,灵敏度越低;剥蚀孔径越大剥蚀样品量越多,相应的灵敏度越高,继续增加剥蚀孔径,激光剥蚀气溶胶中元素浓度趋于平衡,元素灵敏度增长幅度减小<sup>[13]</sup>,信号强度趋于平稳。在25~80 μm范围内改变剥蚀孔径进行试验,结果如图4所示。由图4可见,随着剥蚀孔径的增加,Zn、Ba的信号强度大小基本稳定不变,但Ni和Pb的信号强度呈现先增加后保持稳定的趋势。考虑到当孔径为60 μm时,Ni和Pb的信号强度较高,且继续增加剥蚀孔径Ni和Pb的信号强度增长放缓并趋于平稳,所以实验选择剥蚀孔径为60 μm。

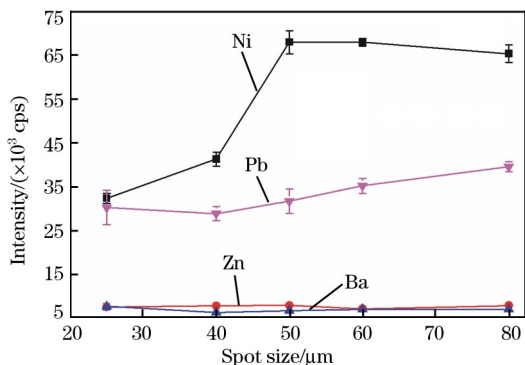


图4 剥蚀孔径对元素信号强度的影响  
Fig. 4 Effect of spot size on signal intensity of each element

### 2.1.5 载气流速

实验所用的激光剥蚀系统以氦气作载气,样品经过激光剥蚀后形成气溶胶,通过载气输送到等离子体炬管处。载气流速过小,无法完全输送样品气溶胶,导致气溶胶在管中沉积,长时间积累会导致气体空白值升高;流速过大,容易在剥蚀池内形成涡流,使样品气溶胶不能连续载入等离子体中,影响信号的稳定性,同时使样品气溶胶在等离子体中停留时间过短,无法完全使待测元素解离,从而导致灵敏度降低。分别以不同载气流速(0.3~0.8 L/min)进行试验,结果如图5所示。由图5可见,在载气流量为0.3~0.5 L/min的区间内,Pb和Ni的信号强度逐

渐增加并在 0.5 L/min 达到最大值; 在 0.5~0.8 L/min 区间内, Ni 的信号强度保持稳定, Pb 的信号强度呈下降趋势; 载气流速对 Ba 和 Zn 信号强度的影响并不显著。故实验选择载气流速为 0.5 L/min。

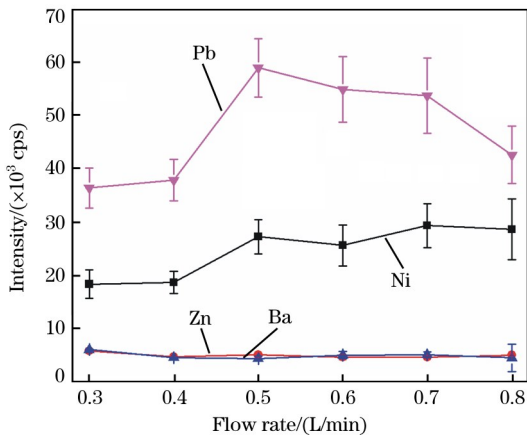


图 5 载气流速对各元素信号强度的影响

Fig. 5 Effect of flow rate on signal intensity of each element

## 2.2 同位素的选择

Zn、Ni、Ba 稳定存在的丰度较高的同位素有<sup>58</sup>Ni、<sup>60</sup>Ni、<sup>64</sup>Zn、<sup>66</sup>Zn、<sup>67</sup>Zn、<sup>68</sup>Zn 和<sup>135</sup>Ba、<sup>137</sup>Ba、<sup>138</sup>Ba 等。实验所用的 ICP-MS 不带碰撞池, 质荷比 ( $m/z$ ) 56~58 处信号强度极易受到<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>18</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> 和<sup>40</sup>Ar<sup>18</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> 的干扰, 气体空白在此区间内的信号强度较高, 所以将质荷比为 56~58 区间内的信号强度屏蔽以避免信号强度过高损坏质量检测器, 从而影响了部分<sup>58</sup>Ni 的信号强度, 导致其灵敏度降低, 故最终实验选择<sup>60</sup>Ni 作为分析同位素。<sup>64</sup>Zn、<sup>66</sup>Zn 和<sup>68</sup>Zn 的丰度较高, 但是分别容易受到<sup>32</sup>S<sup>32</sup>S<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>26</sup>Mg<sup>+</sup> 和<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 的干扰, 且校准曲线线性相关系数较低, 在 0.95~0.97 范围内。<sup>67</sup>Zn 的丰度虽然较低, 灵敏度也较小, 但是受干扰程度小, 校准曲线线性相关系数可达到 0.98, 故实验选择<sup>67</sup>Zn 作为分析同位素。<sup>136</sup>Ba 的空白值较高, <sup>138</sup>Ba 校准曲线线性相关系数只有 0.95, <sup>135</sup>Ba 校准曲线线性相关系数达到 0.98, 故实验选择<sup>135</sup>Ba 作为分析同位素。自然界中<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb 的丰度会因为受不同程度 U 和 Th 衰变的影响而发生改变, 实验采用 Pb 同位素加和的方法进行校准, 即以<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb 和<sup>208</sup>Pb 的信号强度之和作为 Pb 的测定信号强度。

## 2.3 基体效应的校正

目前激光剥蚀应用中商业化标准物质较少, 若

能利用现有标准对高纯草酸中元素含量进行定量分析, 可进一步简化实验操作, 扩大激光剥蚀的应用范围。采用美国国家标准与技术研究院 (NIST) 研制的 SRM 614、612 和 610 系列玻璃标准物质绘制校准曲线, 其他条件参照实验方法, 对高纯草酸中 Cr、Mn、Ni、Ba 和 Pb 的含量进行测定, 同时将测定结果与微波消解-ICP-MS 的测定结果进行对比, 结果如表 2 所示。由表 2 可见, 采用玻璃标准物质做校准曲线, 所得结果较 ICP-MS 明显偏高。观察测定后的这两种样品片可发现, 高纯草酸样品片的剥蚀坑较大较深, 这说明在仪器工作参数相同的条件下, 激光剥蚀高纯草酸的样品量大于玻璃标准物质, 故而相同元素含量产生的信号强度在两者中差异明显, 进而导致所得结果的误差较大。通过对比表 2 中各元素参考值 (微波消解-ICP-MS 测定值) 和表 3 中玻璃标准物质各元素的认定值发现, 玻璃标准物质中各元素的认定值远高于高纯草酸实际样品中各元素的含量, 因此在使用玻璃标准物质绘制的校准曲线测定高纯草酸实际样品时, 误差也会较大。综上所述, 实验选择基体匹配法自制一系列高纯草酸校准样品片来绘制校准曲线以校正基体效应。

表 2 SRM 玻璃标准物质校准 LA-ICP-MS 与 ICP-MS 测定高纯草酸中铬、锰、镍、钡、铅的结果对比

Table 2 Results comparison of Cr, Mn, Ni, Ba, Pb in high-purity oxalic acid by LA-ICP-MS with glass

SRM calibration and ICP-MS		ng/g				
样品编号 Sample No.	方法 Method	Cr	Mn	Ni	Ba	Pb
1	LA-ICP-MS	3 255	1 709	5 889	2 253	200
	ICP-MS	257.2	264	301	48.0	41.0
2	LA-ICP-MS	9 494	2 201	6 861	1 910	871
	ICP-MS	192	208	267	38.8	41.7

表 3 SRM 系列玻璃标样中各元素认定值

Table 3 The certified values of each element in series of glass SRM

元素 Element	SRM 614	SRM 612	SRM 610
Cr		35.0	415
Mn		37.7	457
Ni	0.95*	38.8	458.7
Ba		38.6	453
Pb	2.32	38.57	426

注: \* 表示参考值。

## 2.4 校准曲线和检出限

按照 1.4 小节, 在高纯草酸中添加不同量的待

测元素标准溶液,烘干研磨后压片,使添加的元素均匀分布在高纯草酸基体中。以不添加元素标准溶液的高纯草酸校准样品片为空白,在优化的条件下测定系列高纯草酸校准样品片的信号强度  $y$ ,对添加的元素质量分数  $x$  (ng/g)作图,绘制校准曲线,如表4所示。实际样品测定时,将样品中待测元素信号强度均减去相应气体空白后代入校准曲线线性回归方程中,经计算可得到样品中各元素含量。检出限(DL)由连续测定 11 次空白信号强度的标准偏差计算得到,见式(1)。

$$DL = 3S_b / k \quad (1)$$

式中: $S_b$  为 11 次载气空白信号强度的标准偏差, cps; $k$  为校准曲线斜率。

表 4 校准曲线和检出限

Table 4 Calibration curve and detection limit

元素 Element	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(R) Correlation coefficient	检出限 DL Detection limit/(ng/g)
Ni	$y = 48.4x - 598$	0.9928	3.2
Zn	$y = 7.98x + 112$	0.9807	21.1
Ba	$y = 10.65x - 423$	0.9889	16.2
Pb	$y = 496x - 10309$	0.9948	11.7

### 3 样品分析

在上述优化后的条件下测定了 6 个不同批次的高纯草酸样品,每个样品平行测定 5 次,同时采用微波消解-ICP-MS 进行方法比对试验,结果如表 5 所

表 5 LA-ICP-MS 和 ICP-MS 测定高纯草酸中锌、镍、钡和铅的结果对比

Table 5 Results comparison of Zn, Ni, Ba, Pb in high-purity oxalic acid by LA-ICP-MS and ICP-MS

样品编号 Sample No.	方法 Method	Ni		Zn		Ba		Pb	
		测定值 Found/(ng/g)	RSD/ %	测定值 Found/(ng/g)	RSD/ %	测定值 Found/(ng/g)	RSD/ %	测定值 Found/(ng/g)	RSD/ %
1	LA-ICP-MS	324	12	45.1	5.7	46.3	3.0	43.9	4.2
	ICP-MS	301	0.12	65.9	0.82	48.0	1.6	41.0	2.2
2	LA-ICP-MS	387	5.6	69.1	3.3	34.1	5.3	58.5	7.7
	ICP-MS	267	0.33	55.0	1.2	38.8	3.4	41.7	1.9
3	LA-ICP-MS	353	11	95.8	9.2	35.5	5.2	54.2	10
	ICP-MS	316	0.37	64.7	4.3	34.7	5.2	32.4	3.7
4	LA-ICP-MS	173	15			95.3	4.4	43.9	13
	ICP-MS	115	0.54	29.6	2.2	106	2.1	35.0	2.3
5	LA-ICP-MS	366	7.3	32.5	6.3				
	ICP-MS	345	0.24	37.6	3.7	17.6	4.3		

示。由表 5 可见,测定结果的相对标准偏差(RSD)为 3.0%~15%;实验方法和微波消解-ICP-MS 测定值基本一致。连续 3 天重复测定同一样品,每天重复测定 5 次,测定结果的相对标准偏差为 5.7%~16%。

### 参考文献:

[1] 穆启道.集成电路制作技术的发展与超净高纯试剂的应用[J].集成电路应用,2003,14(2):56-60.  
MU Qi-dao.Development of integrated circuit fabrication technology and application of ultra-clean high-purity reagents[J].Integrated Circuit Application,2003,14(2):56-60.

[2] 郑学根,邱晓生,汪道明.一种新型超净高纯试剂在半导体技术中的应用[J].半导体技术,2005,30(9):20-23.  
ZHENG Xue-gen, QIU Xiao-sheng, WANG Dao-ming. Application of a new super-clean and high-purity reagent type in semiconductor technology [J]. Semiconductor Technology,2005,30(9):20-23.

[3] 刘天照.介绍 SEMI 标准的化学试剂规范[J].中国石油和化工标准与质量,1991(10):30-31.  
LIU Tian-xi.Introduction of the SEMI standard chemical reagent specification[J].Chinese Chemical Standards and Quality in Petroleum,1991(10):30-31.

[4] 陈晓峰,胡芳菲,张煦,等.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[J].冶金分析,2018,38(12):1-6.  
CHEN Xiao-feng, HU Fang-fei, ZHANG Xu, et al.Determination of iron, zinc, arsenic, tin, antimony, lead and bismuth in pure copper by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2018,38(12):1-6.

[5] 金献忠,陈建国,张建波.冷等离子体激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定钢铁中 14 种元素[J].冶金分析,2014,34(1):10-16.  
JIN Xian-zhong, CHEN Jian-guo, ZHANG Jian-bo.Determination of fourteen elements in iron and steel by cool

- plasma laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(1): 10-16.
- [6] Ming L, Hu Z, Shan G, et al. Direct quantitative determination of trace elements in fine-grained whole rocks by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2015, 35(1): 7-22.
- [7] Kim U J, Kannan K. Method for the determination of iodide in dried blood spots from newborns by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90: 3291-3298.
- [8] StäRk H J, Wennrich R. A new approach for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using thin layers of spiked agarose gels as references [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(6): 2211-2217.
- [9] Claverie F, Fernández B, Pécheyran C, et al. Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(7): 891-902.
- [10] Limbeck A, Galler P, Bonta M, et al. Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(22): 6593-6617.
- [11] Leite T D F, Jr R E, Fonseca T C O D, et al. Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2011, 66(5): 314-320.
- [12] Hsieh H F, Chang W S, Hsieh Y K, et al. Lead determination in whole blood by laser ablation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2009, 79(2): 183-188.
- [13] 徐鸿志, 靳兰兰, 李爱荣, 等. 激光剥蚀等离子体质谱分析中激光剥蚀参数对信号响应的影响[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 171-175.
- XU Hong-zhi, JIN Lan-lan, LI Ai-rong, et al. The effects of laser ablation operating parameters on signal response in LA-ICP-MS microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(3): 171-175.

## Determination of zinc, nickel, barium and lead in high-purity oxalic acid by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry

HE Jing, SU Shuang, ZHANG Pei, LU Meng-na, HAN Hua-yun \*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** The high-purity oxalic acid is an important reagent in the electronics industry. Its purity and cleanliness have important influence on the rate of finished products, the electrical property and reliability of products. If the impurities are determined by the chemical wet method, the pretreatment process will be complicated. Due to the lack of corresponding standard reference materials, the elemental fractionation effect and matrix effect cannot be well corrected, which limits the application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in quantitative analysis. The influence of laser ablation conditions on the determination results by LA-ICP-MS was systematically investigated. A series of high-purity oxalic acid calibration standard samples were prepared after drying and grinding by adding different amounts of standard solutions of analytes. Meanwhile, the actual sample was also prepared to tablets. The determination of four impurity elements including Zn, Ni, Ba and Pb in high-purity oxalic acid by LA-ICP-MS was realized. Under the optimized experimental conditions, the linear ranges of elements were between 50.0 ng/g and 600.0 ng/g. The correlation coefficients were higher than 0.98, and the detection limits were in the range of 3.2-21.1 ng/g. The contents of Zn, Ni, Ba and Pb in different six bathes of high-purity oxalic acid sample were determined according to the experimental method. Each sample was determined for 5 times. Meanwhile, the method of ICP-MS after microwave digestion was also used for comparison. The results showed that two methods had good consistency. The relative standard deviations (RSD,  $n =$

5) were between 3.0% and 15%. One sample was determined repeatedly within three days, and the RSDs ( $n=5$ ) were between 5.7% and 16%.

**Key words:** laser ablation; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); high-purity oxalic acid; zinc; nickel; barium; lead

## 广告目次

封面 .....	湖南火神仪器有限公司	内 4 .....	醴陵市金利坭坭瓷厂
封二 .....	岛津企业管理(中国)有限公司	内 5 .....	四川新先达测控技术有限公司
封三 .....	南京和澳自动化科技有限公司	内 6 .....	钢研纳克检测技术股份有限公司
封底 .....	日立分析仪器(上海)有限公司	内 7 .....	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 1 .....	株式会社理学	内 8 .....	湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司
内 2 .....	洛阳特耐实验室设备有限公司	内 9 .....	北京海光仪器有限公司
内 3 .....	布鲁克(北京)科技有限公司	内 10 .....	德国 OBLF 分析仪器公司