

## 摘要

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的分析技术, ICP-MS 分析技术由于灵敏度高、检出限低、分析速度快、线性范围宽、可多元素测定、抗干扰能力强、适用于同位素比的快速测定等优点, 在痕量元素和同位素领域得到了大量的应用。本文研究了利用电感耦合等离子体质谱法测定高纯铟中十二种国标规定的杂质元素的分析方法, 对各元素测试条件进行了探讨, 为分析高纯铟中各杂质元素提供了有益的参考。

(1) 仪器参数、实验方法、测试模式及分析元素质量数确定。仪器参数根据仪器最优化条件调谐得到; 实验方法依据高纯铟的性质及仪器分析特点得到; 重点研究了 ICP-MS 测定高纯铟各杂质元素的测试模式及选择的质量数, 通过分析对比和选择, 确定了在 ICP-MS 的三种模式下,  $^{56}\text{Fe}$  采用 CCT 模式,  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  采用常规的 XS 模式,  $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  采用冷焰模式测试。

(2) 碰撞池技术 (CCT) 模式测定铁。 $^{56}\text{Fe}$  采用 CCT 测试模式, 在  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中, 把样品稀释 2500 倍, 以  $^{59}\text{Co}$  作为内标校正元素, 使用在线内标加入法测定样品, 方法加标回收率在 94.0~102.1 % 之间, 精密度为 6.67 %, 方法检出限为  $0.06\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(3) 常规 (XS) 模式下测定  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 。在常规模式下, 在  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中, 把样品稀释 2500 倍, 选取  $^{103}\text{Rh}$  作为  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$  内标校正元素,  $^{209}\text{Bi}$  作为  $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  内标校正元素, 使用在线内标加入法测定样品, 各元素加标回收率在 94.0~102.0% 之间, 精密度在 1.33~5.26% 之间, 方法检出限在  $0.05\sim 0.07\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间。

(4) 冷焰 (Cool Plasma) 模式下测定  $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 。在冷焰 (Cool Plasma) 模式下, 在  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中, 把样品稀释 2500 倍, 以  $^{45}\text{Sc}$  作为  $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  内标校正元素, 使用在线内标加入法测定样品, 各元素加标回收率在 96.0~102.5% 之间, 精密度在 3.33~5.83 % 之间, 方法检出限在  $0.05\sim 0.07\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱法, CCT, XS, Cool Plasma, 高纯铟

## ABSTRACT

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is an elemental measurement technology in the 1980s. Nowadays, ICP-MS has become an acknowledged powerful technique for the measurement of trace element and isotope, with a wide spectrum of applications. It has such analytical features as high sensitivity, extremely low limit of detection and wide linear dynamic range, simple lines, few interferences, rapid analysis, and capabilities for multi-element and isotope ratio determination. In this thesis, inductively coupled plasma mass spectrometry was applied for detecting the prescriptive twelve impurity elements in high purity indium, and investigating the detection condition for each element. The research has a beneficial significance for the detection of the impurity elements in high purity indium. The conclusions were indicated as follows:

(1) Firstly, instrument parameters, experimental method, detecting pattern and mass number of every element were determined by turning the optimal condition of instrument and character of instrument analysis, and by the quality of high purity indium respectively. The detecting pattern and the selected mass number were intensive to measure the impurity elements of high purity indium by ICP-MS. By comparing of the results, three modes were resolved to detect the impurity elements, which were collision cell technology (CCT) for  $^{56}\text{Fe}$ , conventional XS<sup>-</sup> mode for  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and cool plasma mode for  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ .

(2) Collision cell technology (CCT) was developed for the determination of  $^{56}\text{Fe}$  in high purity indium by ICP-MS. The sample was diluted by 2500 times in  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  nitric acid medium. As internal standard element  $^{59}\text{Co}$  was added into the sample, and on-line standard addition method was applied to detect the sample. The coefficient of recovery, RSD and the limit of detection were ranged from  $94.0\sim 102.1\%$ ,  $6.67\%$  and  $0.06\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  respectively. The determination result was satisfied.

(3)  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  were detected in the conventional XS- mode by ICP-MS. The same as above, the sample was diluted by 2500 times in  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  nitric acid medium, and then  $^{103}\text{Rh}$  and  $^{209}\text{Bi}$  were added into  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$  and  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  sample,

as internal standard element respectively until they were analyzed. On-line standard addition method was used to measure those elements. The coefficient of recovery, RSD and the limit of detection were investigated for all elements, the results were ranged from 94.0~102.0%, 1.33~5.26% and 0.05~0.07ng·mL<sup>-1</sup> respectively. The results indicate that the developed method was accurately, reliability and satisfied.

(4) The cool plasma mode of ICP-MS was applied to detect the three impurities of <sup>25</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>60</sup>Ni element in high purity indium. The elements were measured by On-line standard addition method. In the method, the sample was diluted by 2500 times in 0.3mol·L<sup>-1</sup> nitric acid medium, and <sup>45</sup>Sc was added to the sample as internal standard element. The coefficient of recovery, RSD and the limit of detection were ranged from 96.0~102.5 %, 3.33~5.83 % and 0.05~0.07 ng·mL<sup>-1</sup> for the elements respectively.

In this work, the three methods (Collision cell technology, the conventional XS<sup>-</sup> mode and cool plasma mode of ICP-MS) were developed to detect the twelve prescriptive impurity elements in high purity indium. The application of analytical instrument parameter and the methodological condition were investigated. The results illustrate that those technologies can provide a beneficial reference for the determination of the prescriptive impurities of metal elements in high purity metal.

**KEY WORDS** Inductively coupled plasma mass spectrometry, Collision cell technology, Conventional XS<sup>-</sup> mode, Cool plasma mode, High purity indium

## 原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：张江 日期：2009年4月16日

## 学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：张江 导师签名：王明 日期：2009年4月16日

## 第一章 文献综述

### 1.1 铟的性质、用途及发展趋势

铟—化学符号 In，原子序数 49，原子量 114.82，属周期系 IIIA 族。1863 年德国科学家 F.赖希和 H.T.里希特为了寻找铊而研究闪锌矿，用处理矿物所得的硫化物进行光谱分析，发现一条靛蓝色光谱线，他们认为属于一种新的化学元素，其英文名称的含义是“靛蓝色”。铟在地壳中的含量为  $1 \times 10^{-5} \%$ ，它虽然也有独立矿物，硫铟铜矿 ( $\text{CuInS}_2$ )、硫铟铁矿 ( $\text{FeInS}_4$ )、水铟矿 [ $\text{In}(\text{OH})_3$ ]，但量极少，绝大部分铟都分散在其他矿物中，主要是含硫的铅、锌矿物，闪锌矿中铟的含量为  $0.0001 \% \sim 0.1 \%$ ，铅锌冶炼厂和锡冶炼厂都能回收铟<sup>[1]</sup>。

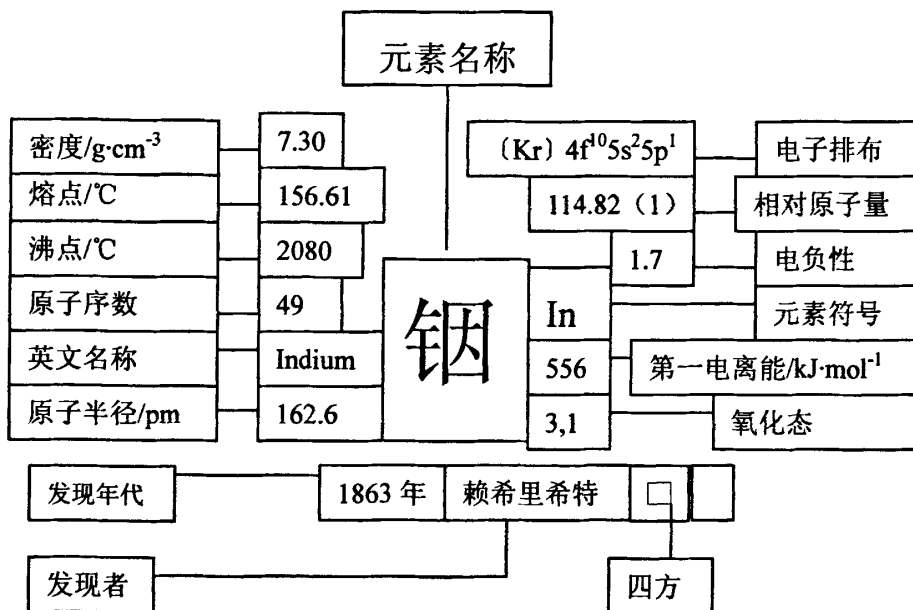


图 1-1 元素-铟的基本介绍

铟是银白色并略带淡蓝色的金属，熔点  $156.61^{\circ}\text{C}$ ，沸点  $2080^{\circ}\text{C}$ ，密度  $7.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ )。很软，能用指甲刻痕，比铅的硬度还低。铟的可塑性强，有延展性，可压成极薄的金属片。从常温到熔点之间，铟与空气中的氧作用缓慢，表面形成极薄的氧化膜，温度更高时，与氧、卤素、硫、硒、碲、磷作用。大块金属铟不与沸水和碱反应，但粉末状的铟可与水作用，生成氢氧化铟。铟与冷的稀酸作用缓慢，易溶于浓热的无机酸和乙酸、草酸。铟能与许多金属形成合金。铟的氧化态为 +1 和 +3，主要化合物有  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}(\text{OH})_3$ ，与卤素化合时，能形成一卤化物和三卤化物<sup>[2]</sup>。

表 1-1 铟的主要物理性质

名 称	参 数	单 位
密度 (20℃)	7.30	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
熔点	156.4	℃
沸点	2070	℃
平均比热 (0~100℃)	243	J/(kg·K)
熔化热	3.27	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
汽化热	232.4	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
热导率 (0~100℃)	80.0	W/(m·K)
电阻率 (20℃)	8.8	$\mu\Omega\cdot\text{cm}$

铟的化学性质与铁相似。常温下纯铟不被空气或硫氧化，温度超过熔点时，可迅速与氧和硫化合。纯度为 99.97 % 的铟是制作高速航空发动机银铅铟轴承的材料。易熔合金如伍德合金中，每加 1% 的铟，可降低熔点 1.45 ℃；当加至 19.1 % 时，熔点可降到 47 ℃。铟与锡的合金（各 50 %）可作真空密封材料；能使玻璃与玻璃或玻璃与金属相粘接。金、钯、银、铜与铟的合金常用来制作假牙和装饰品。铟是锗晶体管中的掺杂元素，在 PNP 锗晶体管生产中使用铟的数量最大。铟化合物半导体材料有：碲化铟可用作红外线检波器的材料；磷化铟可以制作微波振荡器。研究中的光纤维通信中 InGaAsP/InP 异质结激光器，也是铟新的用途。

通常将 5N 铟（99.999%）称为高纯铟，6N 以上的铟称为超高纯铟。制造化合物半导体材料如磷化铟、碲化铟等需使用 99.999 % 以上的高纯铟。制取这种高纯铟，需强化提纯手段如直拉单晶法提纯，并切去单晶头尾和使用更高纯的试剂等。

铟的传统应用于电子工业焊料、低熔合金、半导体、可溶阳极和核反应堆控制棒等；但近年铟主要应用于 ITO 靶材产业。ITO 靶材是一种既能透光又能导电的薄膜材料，在光学和电学方面应用最为突出，其要求的纯度很严格，质量等级至少在 In99.993 以上，在晶体管制造中，要求的铟质量等级达到 In99.999 或 In99.9999。铟的纯度越高，其应用上的性能越优越，铟的纯度对产品的性能及价格有决定性的作用<sup>[3-8]</sup>。因此，研究高纯铟中各杂质元素快速而有效的分析方法意义重大。

## 1.2 高纯铟生产工艺（制备）简介

高纯铟的制备方法很多，有升华法、区域熔炼法、真空蒸馏法、离子交换法、电解精炼法等<sup>[3, 9-10]</sup>。目前生产实践中用得最多的是电解精炼法制取，但由于镉、铊的氧化还原电势和铟接近，用电解法不能除去，而镉是铟中主要杂质，所以在电解之前需进行除镉。工业上除镉有蒸馏法、溶剂萃取法和在甘油碘化钾溶液中加入碘去镉等方法，本试验是将 4N 铟经过真空蒸馏后，可将绝大部分镉、铊及部分砷、锌、铅等元素除去，为二次电解创造条件。试验采用经真空蒸馏过的 4N 铟作为电解液造液原料，真空蒸馏铟作为造液金属制备第一代电解液，同样的原料铸成阳极进行一次电解，一

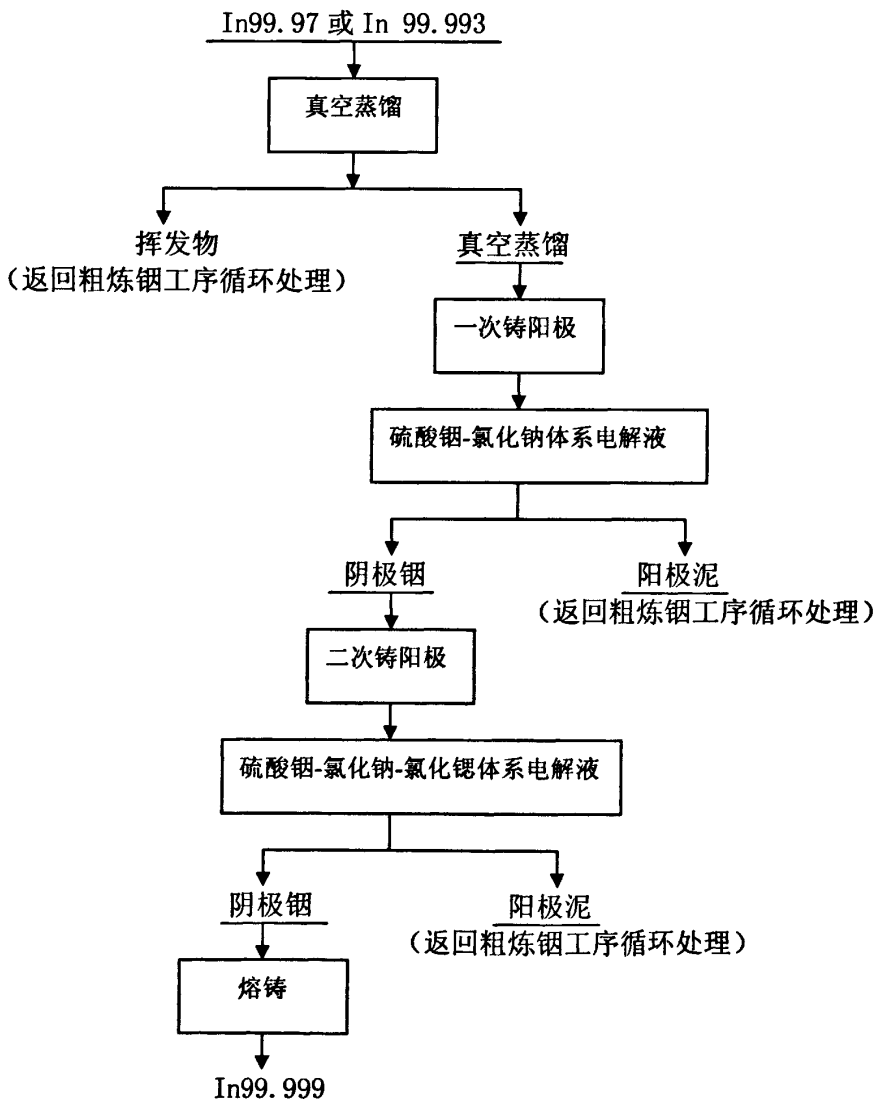


图 1-2 5N 铟生产工艺流程图

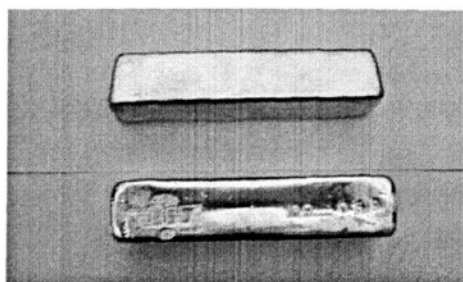


图 1-3 5N 钛实物图

次电解得到的阴极钛再作为造液原料金属，制备第二代电解液，逐步使电解液质量得到纯化。钛电解在陶瓷容器内进行，电解液为硫酸钛和氯化钠的水溶液。电解液中加入氯化钠，可减少溶液的电阻，在二次电解时，加入适量的高纯氯化锶，抑制铅的析出，另外，控制电解同名极距等达到最佳电解效果。溶液需保持微酸性（ $\text{pH}=1.5\sim 2.0$ ），以免钛水解。电解出来的阴极钛经洗涤干净、凉干，在高纯石墨样模中铸锭，可得到纯度为 99.999 % 的 5N 钛。目前我企业生产工艺流程图 1-2 及 5N 钛实物图 1-3。

制备的环境必须在经净化的室内进行，所用水为超纯水，试剂为高纯试剂；控制溶液含水量  $\text{In}$  不大于  $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应终点  $\text{pH}$  必须在 1.5~2.0 之间，在一定的槽电压和一定的一、二次电解电流密度下进行电解。

### 1.3 高纯钛中国国家技术标准、分析方法及其它相关分析方法简介

高纯钛-中国国家标准分析方法<sup>[1]</sup>是在 1981 年试验起草，后经多次修订，其技术标准发生了变化，但标准分析方法一直沿用至今。其技术标准见表 1-2。

表 1-2 高纯钛-中国国家标准分析技术标准

牌号	In≥ (%)	杂质含量，不大于 (ppm)											
		Fe	Cu	Pb	Zn	Sn	Cd	Tl	Mg	Al	As	Ni	Ag
In99.999	99.999	0.5	0.4	1.0	0.5	1.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

经过了二十多年的时间，多种元素分析方法已不适应目前分析技术的发展和生产需要。根据高纯钛的技术条件，高纯钛中痕量杂质含量一般在  $10^{-7}\%\sim 10^{-5}\%$ 。为此，一般必须采用预分离基体或富集待测元素之后，再用 AES、AAS、电化学分析、吸光度以及 NAA 和 SSMS 等进行测定。近年，有人采用辉光放电质谱法直接分析高纯钛中部分元素，并获得很高的灵敏度，如中科院上海硅酸盐研究所，就是采用辉光放电质谱法直接分析高纯钛，但辉光放电质谱仪价格昂贵，使用、维护费用高，很少单位使用。目前高纯钛国家标准分析方法沿用的还是老方法，铝、镉、铜、镁、铅、锌



的测定,先以高纯氢溴酸溶解样品,在 5M 氢溴酸溶液中,用异丙醚萃取两次铟基体,在石英坩埚中浓缩无机相,以铍作内标校正元素,在平头石墨电极上用交流断续电弧激发进行发射光谱测定;铁的测定,高纯盐酸溶解样品,在 7M 盐酸溶液中,用异丙醚萃取两次铁与主体铟基体分离,在石英坩埚中浓缩有机相,以铍作内标校正元素,在平头石墨电极上用交流断续电弧激发进行发射光谱测定;砷的测定,采用经提纯过的盐酸、硝酸中溶解样品,在盐酸、碘化钾、二氯化锡溶液中,金属锌粒将砷还原成砷化氢,用二乙基二硫代甲酸银(Ag-DDC)-三乙醇胺的氯仿溶液吸收,生成的有色络合物于波长 530nm 处测定其吸光度,通过标准曲线计算砷含量;铊的测定,先以高纯氢溴酸溶解样品,在 1.7M 氢溴酸溶液中,用异丙醚萃取两次铊与主体铟基体分离,在有机相中用罗丹明 B 发色,于波长 550nm 处测定其吸光度,通过标准曲线计算铊含量;锡的测定,采用高纯硫酸和硝酸溶解样品,加热除去过剩的硝酸,在 0.6 M 硫酸溶液中,锡(IV)与苯芴酮-溴代十六烷基三甲胺生成有色络合物,于波长 510nm 处测定其吸光度,通过标准曲线计算锡含量;镍和银的测定,先以高纯氢溴酸溶解样品,在 5M 氢溴酸溶液中,用异丙醚萃取两次铟基体,分离富集杂质元素,在石英坩埚中浓缩无机相,以铍作内标校正元素,在平头石墨电极上用交流断续电弧激发,进行发射光谱法测定。另外,高纯铟碲的测定,采用在  $H_2SO_4$ - $HReO_4$ -硫酸羟胺-聚乙烯醇体系中,Te 在 $-1.17V$ (相对汞池阳极)有一灵敏催化波,用 As 共沉淀富集 Te,用氢溴酸挥发分离 As,采用催化极谱法测定;硫的测定,采用氢溴酸-次磷酸钠-氢碘酸混合液溶解样品,硫与还原剂反应生成硫化氢,用氢氧化钠溶液吸收,利用硫(II)的阳极氧化波进行方波极谱测定;硅的测定,采用高纯硝酸溶解样品,加入氢氟酸转化不可溶硅,用硼酸络合过量的氟离子,在 pH1~1.51 范围内硅与钼酸铵生成  $\beta$  型硅钼络合物,然后在 1.5M 硫酸溶液中以异戊醇萃取,二氯化锡还原后,有机相于波长 630nm 处测定其吸光度,通过标准曲线计算硅含量。具体高纯铟的国家标准分析方法参见附录。这些方法大部分都要对样品进行前期的预处理,即利用有机试剂萃取分离铟基体或萃取富集杂质元素,然后再进行测定,对环境、试剂操作等要求高,操作时间长且繁琐,测试结果不稳定,方法有一定的局限性。

近年相继有分析工作者对铟或高纯铟中的部分元素采用其他方法测定,最主要的是利用先进分析仪器直接测定铟或高纯铟中的杂质元素,邓必阳、黄惠芝等<sup>[12]</sup>利用氢化物连续发生电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯铟中砷锑锡,因砷锑锡三种元素在微酸性条件下,易与硼氢化钠溶液中的氢结合成氢化物挥发逸出,利用氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱(HG-ICP-AES)检出限低、灵敏度高等特点,使逸出的氢化物发射强度得到显著提高,而对非形成氢化物的元素(Fe、Cu 等)的发射强度基本不受影响,从而可测定氢化物中的砷锑锡,其方法具有简便、灵敏、准确等优点。熊晓燕等<sup>[13]</sup>利用 ICP-AES 测定金属纯铟中杂质元素,刘仕传<sup>[14]</sup>利用电感耦合等离子体发射光谱法测定铟中杂质元素,都是利用发射光谱直接测定金属铟中的杂质元

素，而不用对铟基体进行预分离，虽然铟基体对杂质元素测定有一定的干扰，但各杂质元素相对含量较高，一般含量都在  $10^{-4}\%$ ~ $10^{-3}\%$ ，干扰程度不至于影响到测定的准确性，因电感耦合等离子体发射光谱法检出限只能达到检测 4N 金属的要求，所以杂质元素含量如更低些就无法检测。刑志强等<sup>[15]</sup>也利用等温平台石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铟中痕量杂质铅和砷，石墨炉原子吸收光谱法检出限低、高灵敏度性适合于分析痕量杂质元素，样品无需经预处理分离基体铟就可以测定杂质铅和砷，基体铟在测定过程中无明显干扰，通过加内标校正就可以达到分析要求，但其方法也存在测定结果不稳定性；程键等<sup>[16]</sup>利用火焰原子吸收光谱法直接测定精铟中铈，精铟基本上都是 3N 或 4N 的铟锭，其杂质元素含量相对较高，通过加入一定的内标元素进行校正，就可以达到分析目的，测定结果令人满意。但利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定高纯铟中多种杂质元素方法未见相关报道。

## 1.4 电感耦合等离子体质谱概述

### 1.4.1 电感耦合等离子体质谱起源及特点

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的分析技术，是由电感耦合等离子体 (ICP) 和质谱 (MS) 技术的联姻。早在 1975 年，由英国博士 Gray<sup>[17-18]</sup>通过自己的实验证明，在常压下工作的等离子体可以用作质谱仪的离子源，以利于简化质谱分析的操作和缩短测定所需的时间。后来美国 Fassel 教授及其博士研究生 Houk 等人借鉴 Gray 所做的毛细管电弧直流等离子体与质谱仪结合的杰出工作，开始了对 ICP-MS 的研究。从 1978 年至 1982 年期间，Houk 和 Gray 建立了共同的合作关系，并取得了显著的成果。稍后，加拿大、英国等国的科学家也相继对 ICP-MS 进行了研究，至 1983 年，加拿大 Sciex 公司和英国 VG 公司同时推出各自的第一代商品仪器 Elan250 和 VG PlasmaQuad，并逐渐向市场推广，从此，生产 ICP-MS 仪器厂家由最初的两家增加到至少 10 家以上。不同厂家的仪器不断升级换代，不断推出适应市场需求的产品，各种型号仪器的基本结构与早期仪器相似，但构件细节不断完善。在灵敏度、精密度、可靠性、抗干扰能力、自动化程度等方面有了很大的突破。主要体现在以下几个方面特点：

背景降低，灵敏度提高：现代仪器由于在等离子体工作模式（比如热等离子体高灵敏度模式）、离子透镜聚集系统以及电子倍增器方面的改进，不仅离子传输效率大大提高（灵敏度提高），而且背景显著降低。第一代仪器对中质量镧系元素同位素一般能产生  $10^7$  cps/ppm 的计数。而现代仪器可提高 500 倍以上，甚至可达到大于  $10^9$  cps/ppm。仪器背景噪音（连续谱背景噪音）也从每秒几千计数降低到每秒少于 10 个计数，最低可达到 0.x 个计数。由于灵敏度和背景的改善，所以对于特定元素的检

出限也从第一代仪器的  $10^{-11}$  ( $1\text{ppt}=10^{-12}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}=\text{p g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 降低至小于  $10^{-14}$  ( $1\text{ppt}=10^{-15}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}=\text{f g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 使用更有效的进样系统和优化条件, 可以得到低于  $10^{-15}$  的溶液检出限。

线性动态范围扩大: 早期仪器多使用通道式电子倍增器, 动态范围只有 6 个数量级。现代仪器使用双模式不连续打拿极电子倍增器, 以脉冲和模拟信号方式同时测定同一样品中低浓度和高浓度元素含量。准确检测的动态线性范围高于 8 个数量级。最新的 Varian ICP-MS 仪器则采用一种全数字倍增器, 并且运行中采用自动改变离子透镜偏压以改变灵敏度, 从而达到 9 个数量级的动态线性范围, 不用对两种计数模式的交叉进行校正。

多原子离子干扰的克服: 现代 ICP-MS 仪器在克服多原子离子干扰方面有了较大进展。除了在软件设计上增加了详细的干扰信息、校正公式和质量监控等措施外, 在仪器硬件方面采取了一些先进设计, 比如采用冷等离子体、屏蔽炬、碰撞反应池等技术消除或减少多原子离子干扰问题。

ICP-MS 联用技术发展: 近年来, ICP-MS 联用技术发展迅速。一些仪器在硬件和软件方面都考虑到了联用技术。比如, ICP-MS 与气相色谱、液相色谱、毛细管电泳等分离技术联用的接口, 与激光剥蚀联用的接口等。仪器除了标准配置外, 还提供多种可选件, 比如耐氢氟酸的进样系统, 有机分析系统, 环境分析接口等。

仪器自动化程度高: 仪器的一些设计细节也在不断改善, 结构更加合理、使用更加方便。尤其是在软件设计上实现了从等离子体参数设置到点火、调谐、分析操作全部自动化, 集成软件系统操作简易, 数据处理管理更为灵活。真空系统也采用涡轮分子泵代替早期的扩散泵, 减少了油蒸汽污染系统的可能性, 优良的工作真空可以保证获得较少拖尾效应的高质量质谱。ICP-MS 接口稳定, 易于维护, 样品引入系统外置, 易于操作更换。

#### 1.4.2 电感耦合等离子体质谱原理及发展

ICP-MS 是以电感耦合等离子体为离子源, 以质谱计进行检测的无机多元素分析技术。被分析样品通常以水溶液的气溶胶形式引入氩气流中, 然后进入由射频能量激发的处于大气压下的氩等离子体中心区, 等离子体的高温使样品去溶剂化、汽化解离和电离。部分等离子体经过不同的压力区进入真空系统, 在真空系统内, 正离子被拉出并按照其质荷比分离。检测器将离子转换成电子脉冲, 然后由积分测量线路计数。电子脉冲的大小与样品中分析离子的浓度有关。通过与已知的标准或参考物质比较, 实现未知样品的痕量元素定量分析。自然界出现的每种元素都有若干个同位素, 每个特定同位素离子给出的信号与该元素在样品中的浓度成线性关系。

ICP 中心通道温度高达约 7000 K, 引入的样品完全解离, 具有高的单电荷分析物离子产率、低的双电荷离子、氧化物及其他分子复合离子产率, 是比较理想的离子源。样品随载气进入高温 ICP 中被蒸发、解离、原子化和离子化。等离子体的中心部分进

入接口部分。等离子体质谱的接口由采样锥和截取锥组成，两锥之间为第一级真空。离子束以超音速通过采样锥并迅速膨胀，形成超声射流通过截取锥。中性粒子和光子在此被分离掉，而离子进入第二级真空的离子透镜系统被聚焦。聚焦后的离子束传输至第三级真空质谱分离器。这级真空的压力必须保证四极杆分析器和倍增器在施加高压的操作过程中不致产生电弧，同时使由于离子束与真空中存在的气体分子的碰撞而产生的散射不致过于严重。离子进入加有直流和射频电压的四极杆过滤器的一端，杆上施加的射频电压使所有离子偏转进入一个振荡路径而通过极棒。

电感耦合等离子体质谱仪由以下几部分组成：①样品引入系统；②离子源；③接口部分；④离子聚焦系统；⑤质量分析器；⑥检测系统。此外，仪器中还配置真空系统、供电系统以及用于仪器控制和数据处理的计算机系统。其基本构成见图 1-4。

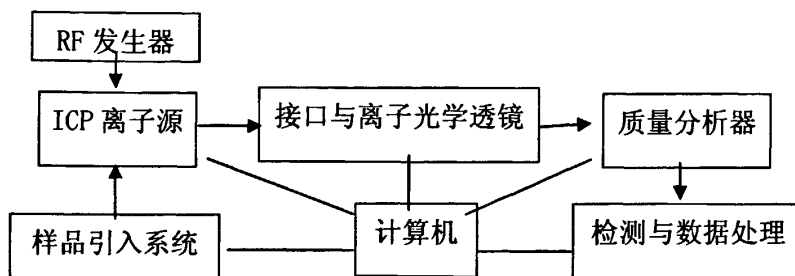


图 1-4 电感耦合等离子体质谱仪基本构成

(1)ICP 离子源：利用高温等离子体将分析样品的原子或分子离子化为带电离子的装置。是一种在大气压下气体无极放电现象，其能量通过射频发生器的耦合作用得以维持。当较冷的喷射管气流（载气）载带大部分样品气溶胶穿透等离子体中心时将形成一个空的通道，从而使施加电能的区域与含有样品的区域从结构上分开，因此 ICP 中物理和化学干扰较轻。等离子体感应区域的温度可高达 10000K，而中心通道温度可能在 5000~8000K 间，在此温度条件下样品的解离非常完全，几乎不存在任何分子碎片，极低的浓度就能产生很大的离子数，并且电离产物主要为单电荷离子，因此在元素的痕量分析中具有很高的潜在灵敏度。

目前几乎所有的等离子源质谱仪都使用 Ar-ICP 作为其离子源，近年来混合气体等离子体由于其独特的作用而成为研究的热点。一些研究者发现在氩气中若有其他一些分子气体存在，将改变等离子体的基本性质，如加入百分之几的氢气或氮气将增强电离过程，这个特性归因于这些双原子气体的更有效的能量传输。混合气体等离子体也可消除或减少多原子离子干扰。将氧气、氮气加至载气中对测试灵敏度有所降低，但能改善等离子体的稳定性，并有助于降低双氩离子的强度。

(2)RF 发生器：是 ICP 离子源的供电装置。用来产生足够强的高频电能，并通过电感耦合方式把稳定的高频电能输送给等离子炬。

(3)样品引入系统：可将不同形态（气、液、固）的样品直接或通过转化成为气态或气溶胶状态引入等离子体的装置。进样方法的研究方向是如何解决复杂样品的直接、快速分析，由于 ICP-MS 主要作为一种溶液分析法，因此溶液雾化法仍然是一种广泛使用的样品引入方法，但电热蒸发（ETV）能在进样过程中去除大量基体而减少质谱干扰及非谱干扰，比在复杂样品的分析中更有潜力。固体进样法不需要分解样品，因而不仅省时而且减少了污染的可能性，并且消除了溶液法中因水的存在引起多原子离子干扰，随着对校正标准的大量研究，特别是水溶液标样的成功应用，固体进样法必将在复杂基体中痕量杂质的元素分析得到更广泛的应用。

(4)接口与离子光学透镜：接口是常压、高温、腐蚀气氛的 ICP 离子源与低压（真空）、室温、洁净环境的质量分析器之间的结合部件，用以从 ICP 离子源中提取样品离子流；离子光学透镜是将接口提取的离子流聚焦成散角尽量小的离子束，以满足质量分析器的工作要求。在等离子体和样品离子提取过程中，由于离子被等量电子所平衡，离子束基本呈现出电中性，但在离子透镜系统中透镜建立起的电场将收集离子而排斥电子，这种高密度的离子流将由于离子间的排斥作用而引起空间电荷效应，这是质量歧视和基体效应的主要根源。重基体离子对分析物信号的抑制较轻离子更为广泛和严重，而重分析物离子受到的基体抑制轻于轻离子。

(5)质量分析器：带电粒子通过质量分析器后，按不同质荷比（ $m/z$ ）分开，并把相同  $m/z$  的离子束聚焦在一起，按  $m/z$  大小顺序组成质谱。改变施加在四极杆上的射频和直流电压，使其具有特定  $m/z$  的离子获得稳定的路径以通过四极杆而进入检测器，达到选择分离带电粒子的目的。

(6)多级真空系统：由接口外的大气压到真空状态质量分析器压力降低至少达 8 个数量级，这是通过压差抽气技术由机械真空泵、涡轮分子泵来实现的。

(7)检测与数据处理系统：检测器将质量分析器分开的不同  $m/z$  离子流接收，转换成电信号经放大、处理给出分析结果。

(8)计算机系统：对上述各部分的操作参数、工作状态进行实时诊断、自动控制及采集的数据进行科学运算。

上述(1)、(5)和(7)项是 ICP-MS 仪器的核心部分，其他各项是仪器辅助部分，但也是重要的组成部分。

诞生于 20 世纪 80 年代初期的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）分析技术，由于灵敏度高、检出限低、分析速度快、线性范围宽、可多元素测定、抗干扰能力强、适用于同位素比的快速测定等优点，被看作 20 世纪分析界最激动人心的发展之一。20 世纪 90 年代以来，由于 ICP-MS 技术的进步，ICP-MS 仪器的灵敏度和可靠性有了大幅度的提高。国内外该技术已广泛应用于地质、材料、环境、冶金、生物、医学、工业等领域，逐渐成为痕量、超痕量无机元素分析的常规成熟技术。虽然如此，但近年

来有关仪器分析性能的研究和改进一直没有停止。比如围绕着解决四极杆 ICP-MS 的多原子离子干扰新途径的研究(如动态碰撞/反应池技术)以及提高同位素比值分析精密度的新途径,各种联用技术在形态分析和微区分析中的应用等。从 ICP-MS 组织比拟沿用的 7 个阶段应用技术中,目前已发展应用到了第 6 阶段技术即科学原理的进一步深入理解及反馈阶段,相继推出的其他类型的等离子体质谱分析技术,比如高分辨扇形磁场等离子体质谱仪(ICP-SFMS)、飞行时间等离子体质谱仪(ICP-TOFMS)以及离子阱三维四极等离子体质谱仪(DQMS)等。四极杆 ICP-MS 仪器也不断换代,如动态碰撞反应池(DRC)等技术的引入,分析性能大大改善;液相和气相色谱以及毛细管电泳、激光剥蚀 ICP-MS 等联用技术发展迅速。

ICP-MS 技术除了大量用于元素分析外,在同位素比值分析、形态分析等方面的研究和应用也非常活跃,国内外很多专家做了大量的工作。Becker 等<sup>[19-20]</sup>利用 ICP-MS 测定同位素的精密度和准确度, Vanhaecke 等<sup>[21-22]</sup>在痕量元素分析和形态分析方面做了大量研究, Bacon 等<sup>[23]</sup>提供了大量 ICP-MS 基础研究和应用研究进展信息;刘湘生、胡圣虹等对 ICP-MS<sup>[24-29]</sup>的研究进展作了综合性评述,罗彦等<sup>[30]</sup>在激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析方面进行了研究,从仪器、基础研究诸方面评述 LA-ICP-MS 微区分析进展,重点介绍了与 ICP-MS 联用的激光技术发展、校正方法、分馏效应、剥蚀颗粒分布研究及仪器装置与实验技术改进,将激光微束聚焦于样品表面使之溶蚀汽化,由载气将样品微粒送入等离子体中电离,再经质谱系统进行质量过滤,最后用接收器分别检测不同质荷比的离子,LA-ICP-MS 将固体样品直接导入 ICP 不仅避免了湿法消解样品的种种困难和缺点,而且消除了水和酸所致的多原子离子干扰,还提高了进样效率,增强了 ICP-MS 的实际检测能力,突出了 LA-ICP-MS 技术原位、实时、快速的分析优势以及较高灵敏度,较好的空间分辨率( $<10\mu\text{m}$ ),多元素测定及可提高同位素比值信息的检测能力,并对 LA-ICP-MS 技术的应用作了回顾和展望。吕元琦等<sup>[31]</sup>对流动注射-电感耦合等离子体质谱应用做了研究,利用其超痕量无机多元素分析技术,具有分析速度快、灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、可以多元素同时测定等优点,提出了一种利用流动注射同位素稀释电感耦合等离子体质谱测定地质样品中钆的方法,在采样体积为 300 $\mu\text{L}$  的条件下,该法灵敏度较连续雾化进样提高了近 4 倍,分析速度为 60 样/min,检出限为 0.42 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。陈杭亭等<sup>[32]</sup>利用 ICP-MS 在生物样品分析方面做了研究,杨朝勇等<sup>[33]</sup>利用 ICP-MS 在同位素稀释法分析痕量元素方面进行了研究,以及在新型陶瓷材料方面作了研究分析,研究了地质样品中稀土元素 Sm、Eu、Gd 的同位素稀释-感耦等离子体质谱的测定方法,验证了同位素稀释法不受基体的影响,实验了利用 P<sub>507</sub> 树脂分离干扰元素 Ba、La 和 Pr 的条件,Sm、Eu、Gd 的检出限 (ng/g) 分别为 15、2.71、12,对标准样品 GSD-10 平行测定 10 次,各元素的相对标准偏差均 $<2.5\%$ ,标样测定结果与推荐值相符。可以说,ICP-MS 的应用得到了空前的发展,应用技术日趋成熟,随着科学技术的发展,ICP-MS 的应用更

加广阔。

## 1.5 电感耦合等离子体质谱在分析高纯金属及材料方面的应用

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析技术由于具有鲜明的技术特点, 在冶金和材料分析及高纯物质分析工作方面, 能解决质量分数为 99.99%~99.9999 % 的高纯金属材料中的杂质元素问题。高纯稀土已被应用于高科技的各个领域, 如电子元件、半导体、超导体、超磁体等, ICP-MS 法测定高纯稀土元素的突出优点, 源于载气、溶剂、气体夹带等的背景谱很简单, 各稀土元素的灵敏度很高几乎相同, 质量数相当集中, 利于优化测定参数, 所以稀土元素测定一直是 ICP-MS 分析技术应用的一个重点领域。高纯贵金属材料分析是 ICP-MS 的又一个重要应用领域<sup>[34-37]</sup>, 国家地质测试中心和北京有色金属研究总院等用 ICP-MS 测定了 Os 粉及高纯 Au、Ag、Pd、Pt 中的十几种杂质元素, 测定高纯镓、二氧化锗、硅片的杂质元素, 江西分析测试中心等单位利用 ICP-MS 测定高纯难熔金属 Ti、W、Zr、Ta、Nb 中的十几种痕量杂质元素, 一些单位分析高纯铋、高纯镉、高纯铅、纯铜、纯镍等多种痕量杂质元素, 可以说 ICP-MS 在分析高纯金属材料方面得到了很好的应用。

高纯铟已被广泛应用于高新技术的多个领域, 如半导体、超导体、ITO (Indium-Tin Oxide, 铟锡氧化物, 含  $\text{In}_2\text{O}_3$  90%~95% 和  $\text{SnO}_2$  10%~5%) 导电膜、有机化合物、电子元器件等, 在铟的生产和应用过程中, 铟的纯度对产品性能以及价格有决定性的作用, 如锡、铁等杂质对高纯磷化铟单晶生长位错的影响及位错分布, 杂质铜影响到 ITO 膜的延展性能等, 其它各种杂质元素或多或少都会影响到铟的物理和化学上的应用性能, 所以铟的纯度越高越好应用。在铟材料提炼的每一步骤需要对原材料的纯度进行测试, 特别是铟产品的测试。虽然传统分析方法中, 化学分析方法、石墨炉原子吸收分光光度法、ICP 原子发射光谱分析法等方法已被大量应用, 但这些方法都有较大的局限性, 如分析周期长、检出限低、稳定性差, 且大部分方法都需要应用有机物萃取分离基体后, 才能测定其杂质元素。ICP-MS 分析方法与上述方法相比, 利用 ICP-MS 的屏蔽炬管冷等离子体技术、碰撞/反应池技术等抗干扰能力强技术, 能解决以上传统分析方法不能解决的问题。

## 1.6 本课题研究的目的和意义

如前所述, 铟的用途越来越受到重视, 已广泛应用于多个领域, 特别是高纯度铟在高新尖端技术领域决定了产品的质量 and 用途, 铟的纯度越高, 其应用上的性能越优越。但高纯铟中各杂质元素精确的分析检测, 目前也困扰了各生产企业, 大部分生产企业采用传统的萃取分离技术, 然后再分步检测各杂质元素含量, 不但分析检测速度慢、分析方法难掌握, 而且分析结果的准确度、精密度也难以令人满意。随着社会进

步和生产科学技术的发展,寻找新的普通钢、高纯钢产品分析检测技术很有现实意义。本课题研究的就是为解决高纯钢在分析检测方面的技术难题,利用 ICP-MS 技术的优点,在测定钢的过程中,不需分离钢基体,就能测定高纯钢国标规定的十二种杂质元素。通过本项目研究试验,利用高精度分析仪器,基本上能分析高纯钢中规定必须检测的十二种杂质元素含量,为普通钢、高纯钢产品提供快速、简便、可靠的分析检测方法。



## 第二章 仪器参数、实验方法、测试模式及分析元素质量数确定

## 2.1 仪器设备及其优化参数

TJA X Series II 电感耦合等离子体质谱仪（美国热电公司），仪器全自动调谐给出工作参数见表 2-1、2-2、2-3，满足灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。

Human Power III超纯水器（北京普析公司）。

JBSY-S 提纯酸亚沸蒸馏器（浙江金坛晶玻实验仪器厂）。

ZG-III 高纯氦气净化器（北京欧思通科技公司）

聚氟乙烯烧杯（天津科密欧科技公司）

聚氯乙烯容量瓶（天津科密欧科技公司） 移液枪（天津科密欧科技公司）

表 2-1 ICP-MS 工作参数（常规 XS<sup>-</sup>）

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 功率	1250 W	截取锥孔径	0.7 mm（镍锥）
反射功率	2 W	信号检测方式	峰跳
载气流量	0.85 L·min <sup>-1</sup>	测量点/峰	3 峰
冷却气流量	13 L·min <sup>-1</sup>	采集时间	30 s
辅助气流量	0.7 L·min <sup>-1</sup>	停留时间	10ms/点
取样锥孔径	1 mm	扫描次数	40 次

表 2-2 ICP-MS 工作参数（Cool）

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 功率	518W	截取锥孔径	0.7 mm（镍锥）
反射功率	2W	信号检测方式	峰跳
载气流量	0.85 L·min <sup>-1</sup>	测量点/峰	3 峰
冷却气流量	13 L·min <sup>-1</sup>	采集时间	30s
辅助气流量	0.7 L·min <sup>-1</sup>	停留时间	10ms/点
取样锥孔径	1 mm	扫描次数	40 次

表 2-3 ICP-MS 工作参数 (CCT)

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 功率	518 W	截取锥孔径	0.7 mm (镍锥)
反射功率	2 W	信号检测方式	峰跳
载气流量	0.85 L·min <sup>-1</sup>	测量点/峰	3 峰
冷却气流量	13 L·min <sup>-1</sup>	采集时间	30s
辅助气流量	0.7 L·min <sup>-1</sup>	停留时间	10ms/点
碰撞气流量	7 m L·min <sup>-1</sup>	扫描次数	40 次
取样锥孔径	1 mm	-	-

## 2.2 试剂及标准

镁、铝、铁、镍、铜、锌、砷、银、铬、锡、铊、铅、铍、钴、钐、铀标准储备液： $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ （国家有色金属及电子材料测试中心）。

镁、铝、铁、镍、铜、锌、砷、银、铬、锡、铊、铅混合标准溶液：以上述各元素标准储备液逐级稀释至 0、1、5、10、20、40 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ （0.3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  介质溶液）。

硝酸，高纯。

硝酸（7.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ），以高纯硝酸（使用前再用亚沸蒸馏器提纯，天津科密欧试剂公司）配制。

实验用水（电导率 18.2  $\text{M}\cdot\text{cm}$ ）。

调谐液：10 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 Li、Co、Y、Ce、Tl 混合标准溶液（0.3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液）。

## 2.3 实验方法

称取高纯铟 0.1 g 于 250mL 的聚四氟乙烯烧杯中，加入 5mL 硝酸（7.5 $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），置于带有隔热板的电炉上低温（ $<200\text{ }^\circ\text{C}$ ）溶解样品。待样品溶解完全后，取下冷却，将样品溶液转移至 250mL 聚乙烯容量瓶中。以水定容，摇匀备用，同时做空白试验。

在优化的仪器试验条件下，采用在线内标加入法，随同标准溶液系列测定。

## 2.4 标准曲线

以混合标准溶液 0、1、5、10、20、40ppm（1%  $\text{HNO}_3$  介质）及内标溶液，在优化的仪器试验条件下，采用在线内标加入法，在各个模式下，采集标准溶液系列仪器

自动绘制标准工作曲线。

## 2.5 质量数及测试模式的确定

同量异位素重叠、多原子离子、氧化物、双电荷等干扰是 ICP-MS 是最常见的质谱干扰问题,都有可能影响到测试的准确性,其中又以同量异位素重叠、多原子离子干扰最为严重,有效地选择待测元素的质量数,可大大地减少或消除质谱干扰<sup>[38-39]</sup>。质量数的选用主要考虑干扰的同时,根据待测试元素同位素中各元素质量数所占 10% 以上(或前三位)的丰度,尽量选取丰度大、灵敏度高且同量异位素重叠或多原子分子等干扰少的同位素测定<sup>[40-42]</sup>,待测元素的质量数所占的丰度及存在的同量异位素在使用 Ar 气或 H<sub>2</sub>-He 气作为工作气时存在的多原子分子干扰见下表 2-4。

表 2-4 多原子分子干扰

元素质量数	丰度 (%)	存在的同量异位素	存在的多原子分子	选定的质量数
<sup>24</sup> Mg	79.0	-	<sup>12</sup> C <sub>2</sub>	√
<sup>25</sup> Mg	10.0	-	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> H	
<sup>26</sup> Mg	11.0	-	<sup>12</sup> C <sup>14</sup> N, <sup>12</sup> C <sup>13</sup> CH	
<sup>27</sup> Al	100	-	<sup>12</sup> C <sup>15</sup> N, <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N, <sup>12</sup> C <sup>14</sup> NH	√
<sup>56</sup> Fe	91.7	-	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> NH,	√
<sup>58</sup> Ni	68.3	<sup>58</sup> Fe (丰度 0.28%)	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> OH	
<sup>60</sup> Ni	26.1	-	-	√
<sup>63</sup> Cu	69.2	-	-	√
<sup>65</sup> Cu	30.8	-	<sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg	
<sup>64</sup> Zn	48.6	<sup>64</sup> Ni (丰度 0.91%)	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub>	
<sup>66</sup> Zn	27.9	-	<sup>40</sup> Ar <sup>26</sup> Mg	√
<sup>68</sup> Zn	18.8	-	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub>	
<sup>75</sup> As	100	-	<sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> ArH	√
<sup>107</sup> Ag	51.8	-	<sup>40</sup> Ar <sup>67</sup> Zn	
<sup>109</sup> Ag	48.2	-	-	√
<sup>111</sup> Cd	12.8	-	-	
<sup>112</sup> Cd	24.1	<sup>112</sup> Sn (丰度 0.97%)	-	

$^{114}\text{Cd}$	28.7	$^{114}\text{Sn}$ (丰度 0.65%)	-	√
$^{116}\text{Sn}$	14.5	$^{116}\text{Sn}$ (丰度 0.97%)	-	
$^{118}\text{Sn}$	24.2	-	-	
$^{120}\text{Sn}$	32.6	-	-	√
$^{203}\text{Tl}$	29.5	-	-	
$^{205}\text{Tl}$	70.5	-	-	√
$^{206}\text{Pb}$	24.1	-	-	
$^{207}\text{Pb}$	22.1	-	-	
$^{208}\text{Pb}$	52.4	-	-	√

从上表选择可知, 从理论上各待测元素选择测试的质量数为  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{109}\text{Ag}$ 、 $^{114}\text{Cd}$ 、 $^{120}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 。

对于不同配置的电感耦合等离子体质谱仪, 其测试模式基本上有三种, 即热焰(常规  $\text{Xs}^+$ 、 $\text{Xs}^-$ ) 模式、冷焰(Cool Plasma)模式和碰撞池技术(CCT)模式。热焰(常规)模式和冷焰(Cool Plasma)模式采用的工作气是氩气, 碰撞池技术(CCT)模式采用的工作气是  $\text{H}_2\text{-He}$  或  $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$  (本试验采用  $\text{H}_2\text{-He}$ ), 由于采用不同的气体作为工作气, 由此产生大量的多原子离子(分子)。所以选择测试模式时既要考虑待测元素的不同同位素灵敏度, 也要考虑同位素存在的多原子离子(分子)干扰问题。对  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  等低质量端且易电离元素测定时采用冷焰屏蔽炬模式, 可使多原子离子数量显著降低, 减少对分析元素的干扰, 对  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{109}\text{Ag}$ 、 $^{114}\text{Cd}$ 、 $^{120}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  等相对高质量端且较难电离元素测定用热焰屏蔽炬模式, 测定灵敏度明显得到提高<sup>[38]</sup>。

对待测元素灵敏度是以计数点 cps (计数/秒) 为计数单位进行计量, 表 2-5 为镁、铝、铁、镍、铜、锌、砷、银、铬、锡、铊、铅等十二种元素, 分别在浓度为  $10\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的混合标准溶液所采取不同测试模式(本试验在常规测试模式中采用  $\text{XS}^-$ ) 测定各自的计数灵敏度 ( $\text{cps}/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

表 2-5 测试模式选择

序号	元素质量数	测试模式	灵敏度 (Mcps/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	选择的测试模式
1	$^{24}\text{Mg}$	XS <sup>-</sup>	8.5	
		Cool	23	√
		CCT	21	
2	$^{27}\text{Al}$	XS <sup>-</sup>	12	
		Cool	46	√
		CCT	43	
3	$^{56}\text{Fe}$	XS <sup>-</sup>	<1	
		Cool	11	
		CCT	98	√
4	$^{60}\text{Ni}$	XS <sup>-</sup>	34	
		Cool	102	√
		CCT	85	
5	$^{63}\text{Cu}$	XS <sup>-</sup>	27	√
		Cool	5.8	
		CCT	25	
6	$^{66}\text{Zn}$	XS <sup>-</sup>	102	√
		Cool	37	
		CCT	23	
7	$^{75}\text{As}$	XS <sup>-</sup>	57	√
		Cool	9.8	
		CCT	8.6	
8	$^{109}\text{Ag}$	XS <sup>-</sup>	56	√
		Cool	12	
		CCT	8.0	
9	$^{114}\text{Cd}$	XS <sup>-</sup>	115	√
		Cool	45	
		CCT	36	

10	$^{120}\text{Sn}$	XS <sup>-</sup>	89	√
		Cool	13	
		CCT	8.7	
11	$^{205}\text{Tl}$	XS <sup>-</sup>	132	√
		Cool	78	
		CCT	9.5	
12	$^{208}\text{Pb}$	XS <sup>-</sup>	84	√
		Cool	17	
		CCT	<1	

从上表测试元素灵敏度及结合表中给出的多原子分子干扰可知,  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  采用冷焰屏蔽炬模式测定,  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{109}\text{Ag}$ 、 $^{114}\text{Cd}$ 、 $^{120}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  采用热焰屏蔽炬模式测定, 而  $^{56}\text{Fe}$  采用碰撞池技术 (CCT) 模式测定, 主要是热焰 (常规 XS<sup>+</sup>、XS<sup>-</sup>) 模式、冷焰 (Cool Plasma) 模式用的工作气、载气都是氩气, 在测定  $^{56}\text{Fe}$  时产生  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}$  多原子离子易对  $^{56}\text{Fe}$  造成干扰, 采用碰撞池技术 (CCT) 反应技术, 更有利于提高检测灵敏度和降低多原子离子的干扰<sup>[43-44]</sup>。

结合上面所选择的质量数和测试模式, 下面进行初步的验证, 即在存在不同质量数的待测元素的试样中加入一定各测试元素标准量, 测定回收率见下表 2-6、2-7。

表 2-6 XS 模式下质量数选择实验 (单位: ppm)

元素	加入量	测得量	回收率%	元素	加入量	测得量	回收率%
$^{24}\text{Mg}$	20	26	130	$^{110}\text{Cd}$	20	24	120
$^{25}\text{Mg}$	20	25	125	$^{111}\text{Cd}$	20	20	100
$^{26}\text{Mg}$	20	26	130	$^{112}\text{Cd}$	20	23	115
$^{56}\text{Fe}$	20	40	200	$^{114}\text{Cd}$	20	22	110
$^{57}\text{Fe}$	20	50	250	$^{116}\text{Sn}$	20	23	115
$^{58}\text{Ni}$	20	30	150	$^{118}\text{Sn}$	20	19	95
$^{60}\text{Ni}$	20	30	150	$^{120}\text{Sn}$	20	22	110
$^{63}\text{Cu}$	20	21	105	$^{203}\text{Tl}$	20	21	105
$^{65}\text{Cu}$	20	19	95	$^{205}\text{Tl}$	20	19	95

$^{64}\text{Zn}$	20	26	130	$^{206}\text{Pb}$	20	17	85
$^{66}\text{Zn}$	20	21	105	$^{207}\text{Pb}$	20	19	95
$^{107}\text{Ag}$	20	19	95	$^{208}\text{Pb}$	20	18	90
$^{109}\text{Ag}$	20	22	110	-	-	-	-

表 2-7 Cool 模式下质量数选择实验 (单位: ppm)

元素	加入量	测得量	回收率%	元素	加入量	测得量	回收率%
$^{24}\text{Mg}$	20	23	115	$^{110}\text{Cd}$	20	15	75
$^{25}\text{Mg}$	20	21	105	$^{111}\text{Cd}$	20	15	75
$^{26}\text{Mg}$	20	23	115	$^{112}\text{Cd}$	20	16	80
$^{56}\text{Fe}$	20	48	240	$^{114}\text{Cd}$	20	15	75
$^{57}\text{Fe}$	20	45	225	$^{16}\text{Sn}$	20	14	70
$^{58}\text{Ni}$	20	24	120	$^{118}\text{Sn}$	20	14	70
$^{60}\text{Ni}$	20	18	90	$^{120}\text{Sn}$	20	14	70
$^{63}\text{Cu}$	20	18	90	$^{203}\text{Tl}$	20	15	75
$^{65}\text{Cu}$	20	17	85	$^{205}\text{Tl}$	20	14	70
$^{64}\text{Zn}$	20	16	80	$^{206}\text{Pb}$	20	15	70
$^{66}\text{Zn}$	20	16	80	$^{207}\text{Pb}$	20	14	75
$^{107}\text{Ag}$	20	15	75	$^{208}\text{Pb}$	20	14	70
$^{109}\text{Ag}$	20	15	75	-	-	-	-

根据上表 2-6、2-7 的初步测试结果, 最终确定各待测元素的质量数选择见下表 2-8。

表 2-8 质量数选择结果

元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Mg	25	Al	27	Fe	56	Ni	60
Cu	63	Zn	66	As	75	Ag	107
Cd	111	Sn	118	Tl	205	Pb	207

## 2.6 小结

1、根据仪器最优化条件调谐得到了仪器参数条件：在 CCT 模式下的 RF 功率 518W，反射功率 2W，载气流量  $0.85 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，冷却气流量  $13 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅助气流量  $0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，碰撞气流量  $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，采集时间 30s，扫描次数 40 次；在常规 XS 模式下的 RF 功率 1250W，反射功率 2W，载气流量  $0.85 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，冷却气流量  $13 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅助气流量  $0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，采集时间 30s，扫描次数 40 次；在冷焰 Cool 模式下的 RF 功率 518W，反射功率 2W，载气流量  $0.85 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，冷却气流量  $13 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅助气流量  $0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，采集时间 30s，扫描次数 40 次。

2、依据高纯铟的性质及仪器分析特点得到了实验方法：0.1 g 高纯铟直接以浓硝酸在低温的聚四氟乙烯烧杯中溶解，样品溶液转移至 250mL 聚乙烯容量瓶中以水定容，在优化的仪器试验条件下，采用在线内标加入法，随同标准溶液系列测定，同时做空白试验。

3、研究了 ICP-MS 测定高纯铟各杂质元素的测试模式及选择的质量数，通过分析对比和选择，确定了在 ICP-MS 的三种模式下及各元素测试的质量数， $^{56}\text{Fe}$  采用 CCT 模式， $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  采用常规的 XS 模式， $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  采用冷焰 (Cool) 模式。



### 第三章 碰撞池技术 (CCT) 模式测定铁

#### 3.1 工作曲线

以预先配制好的混合标准溶液，按照实验方法随同试样测试，得到标准工作曲线如下图 3-1。

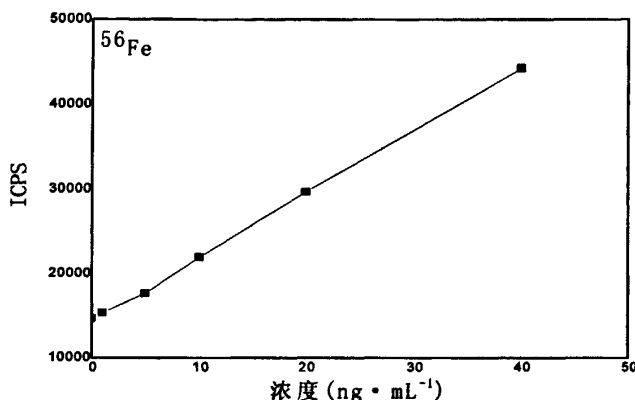


图 3-1 铁标准工作曲线

由图 3-1 可见，铁在 0~40 $\mu$ g/mL 范围内呈线性关系，相关系数为  $r=0.9996$ 。

#### 3.2 基体干扰、内标的选择及共存元素影响

基体效应（物理效应）是 ICP-MS 中最主要的非质谱干扰问题。基体干扰（物理效应）可通过稀释样品溶液基体浓度及加内标校正把干扰降低到最小，此举同时可消除仪器信号的漂移<sup>[45]</sup>。

对铟基体可选取内标元素为 <sup>45</sup>Sc、<sup>59</sup>Co、<sup>103</sup>Rh、<sup>209</sup>Bi 等，按照选择内标元素质量数和待测元素质量数相近且不干扰测定的原则，因此选取 <sup>59</sup>Co 作为内标元素。

根据选定的测试模式和质量数，在高纯铟中加入一定量的铁标准，按实验方法操作，将基体稀释至 2500 倍，使用在线内标加入法，在测定标准和试样的同时加入内标溶液与之混合，测定无内标结果与加内标结果。表 3-1 结果表明，铟基体对铁有一定抑制干扰，不加内标校正时回收率只有 62.2%~76.0%；通过加内标准校正并把基体稀释至 2500 倍后，回收率在 96.0%~101.5%，达到了良好校正的目的。

表 3-1 无内标与加内标结果比较

无内标			加内标		
加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
10	7.4	74.0	10	9.6	96.0
20	15.2	76.0	20	19.3	96.4
50	34.3	68.6	50	47.4	94.8
80	55.4	69.3	80	81.2	101.5
100	62.2	62.2	100	97.9	97.9

根据高纯钢国家技术标准规定，高纯钢中各杂质元素含量都在  $1.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  以下，在实验中按技术标准加入各杂质元素最高含量测定。结果表明，共存的杂质元素互不干扰测定。

### 3.3 进样浓度

从理论上，钢基体形成的多原子分子  $^{115}\text{In}^{18}\text{O}$  不会对十二种所测定的元素造成干扰，因此，高纯钢的分析基本上不用分离基体就可解决基体干扰问题，但在实际测试过程中，钢基体还是会形成一定的干扰，主要是基体成分在溶液中的浓度达到一定程度后能使被分析的离子流造成抑制所致，因此可通过稀释样品溶液基体浓度能把抑制效应减少到无关紧要的水平，消除部分基体对测定元素的干扰。另外，ICP-MS 主要以痕量分析为主，固体样品浓度应  $\leq 0.1\%$ 。下图是按实验方法把基体稀释至不同倍数 (250、500、750、1000、1250、1500、1750、2000、2250、2500、3000) 所测定铁的结果，从图 3-2 的结果可知，当基体稀释至 2000 倍后，测定结果基本保持不变。

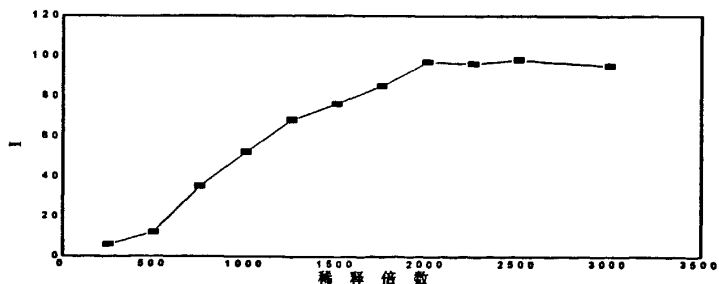


图 3-2 信号强度与基体稀释倍数关系图

### 3.4 酸和酸度的选择

铟是一种比较容易溶于酸的稀有金属，通常用于溶解的酸有硝酸、盐酸、高氯酸等。硝酸通常被认为是 ICP-MS 分析的最好的酸介质，因为在 ICP 所夹带的空气中已有  $\text{HNO}_3$  的组成元素，所以加入  $\text{HNO}_3$  基体后，由  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  形成的一些多原子离子并不显著增加<sup>[46]</sup>，因此本实验在溶解样品及配制各种标准溶液都采用硝酸。而盐酸和高氯酸尽管是分解金属比较好的酸，但在溶液中引入氯离子极易形成多原子离子，如  $^{75}\text{ArCl}^+$ 、 $^{51}\text{ClO}^+$  等，对测定  $^{75}\text{As}$  和  $^{51}\text{V}$  形成严重干扰，所以在 ICP-MS 分析中尽量避免使用  $\text{HCl}$ 。硫酸溶液的粘度大，测定过程中产生较大的雾粒，降低雾化效率，对测定有较大的物理干扰效应。

为了确定样品分析时使用的最佳酸度，按照实验方法溶解多份样品，在每份样品中分别加入不同浓度的酸度，在 CCT 模式及选定的质量数，采用在线内标加入法，测定每份样品信号值，以  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  酸度的信号作为 100，其他信号与其相比。表 3-2 结果表明，酸度从  $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  变化到  $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对于元素信号影响很小；但考虑到酸度过大时容易带入较多杂质引起污染，且加快取样锥孔的孔径增大，造成仪器灵敏度降低，所以本实验测试的酸度采用  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 。

表 3-2 酸度对信号的影响

酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)	酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)
0.15	98.5	0.45	100.3
0.23	99.6	0.60	100.8
0.30	100.0	0.75	99.8
0.38	99.7	0.90	99.6

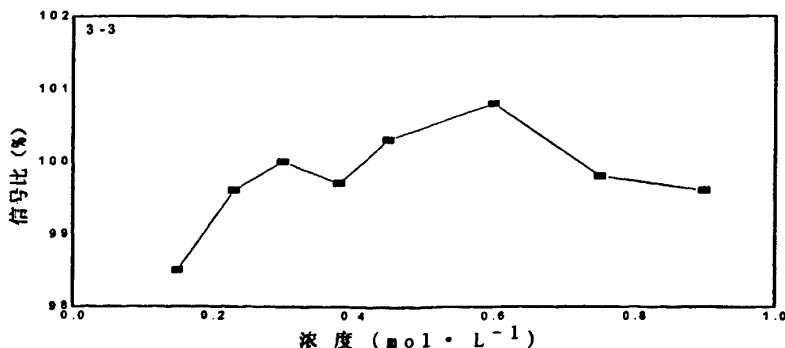


图 3-3 酸度与信号强度关系图

### 3.5 方法检出限

在优化的实验条件下,按实验方法对样品同条件处理的空白溶液进行 11 次连续测定,计算其标准偏差,以 3 倍标准偏差作为方法的检出限,即得测定铁元素的方法检出限为  $0.06\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 3.6 准确度和精密度测定

为了考察所建立测定方法的准确性与可靠性,以 5N 钢作为样品,进行铁的加标回收实验,由表 3-3 结果可见,方法的回收率 (R) 为 94.0%~102.1%。

在相同条件下对样品测定 11 次,得到铁的平均结果和精密度,由表 3-4 结果可见,方法的精密度 (RSD) <8%。

表 3-3 方法回收试验

加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
5	4.9	98.0
10	9.6	96.0
20	18.8	94.0
50	48.6	97.2
80	77.6	97.0
100	102.1	102.1

表 3-4 方法精密度试验

本法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
0.40	0.42	0.41	0.45	0.45	0.44	0.45	6.67
0.47	0.48	0.48	0.44	0.48			

### 3.7 与国家标准分析方法结果比较

国家标准分析方法中铁的分析是采用石墨电极交流断续电弧激发发射光谱法测定,具体操作方法见附录,以此方法对同一 5N 钢样品测定 8 次,得到平均结果和精密度,见表 3-5。

表 3-5 国标法分析结果

国标方法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
0.43	0.42	0.46	0.41	0.42	6.15
0.40	0.44	0.45	0.40		

表 3-6 分析方法结果比较

名称	含铁量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
本试验方法	0.45	6.67
国标法	0.42	6.15

从表 3-6 结果比较, 本试验方法和国标方法测定结果在样品含量值及精密度方面基本一致。虽然测定铁含量没有区别, 但在分析时间速度和操作方面有较大不同, 在试剂、仪器设备等外部条件具备的情况下, 本试验方法分析一个样品只需要 50 分钟就可以测试完毕, 分析操作步骤简便, 无需分离钢基体和富集铁, 直接可测定, 分析工作效率高, 方法简便、快捷、可靠; 而国标方法分析一个样品需要约 4.5 小时才能测试完毕, 分析操作步骤繁琐, 不易控制, 需要分离钢基体和富集铁, 使用大量对健康有害的有机萃取剂, 这对于生产企业来说, 分析工作效率低, 分析工作就无法满足生产需要。

### 3.8 小结

碰撞池技术 (CCT) 模式测定铁,  $^{56}\text{Fe}$  采用 CCT 测试模式, 在  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中, 把样品稀释至 2500 倍, 以  $^{59}\text{Co}$  作为内标校正元素, 使用在线内标加入法测定样品, 方法加标回收率在 94.0~102.1 % 之间, 精密度为 6.67 %, 方法检出限为  $0.06\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 方法测定结果与国标方法一致, 准确、可靠, 测定结果令人满意。

## 第四章 常规模式下测定铜、锌、砷、银、镉、锡、铊、铅

### 4.1 工作曲线

以预先配制好的混合标准溶液，按照实验方法随同试样测试，得到标准工作曲线如下图 4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6、4-7、4-8。

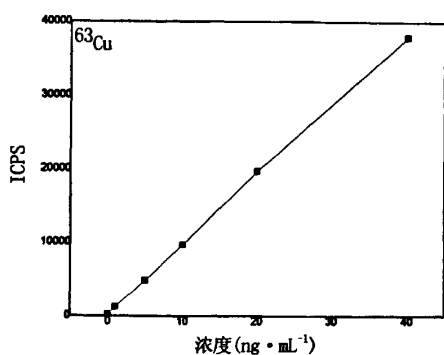


图 4-1 铜的标准工作曲线

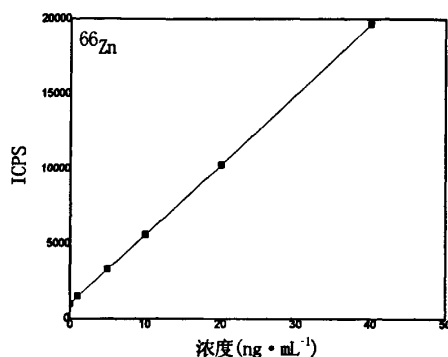


图 4-2 锌的标准工作曲线

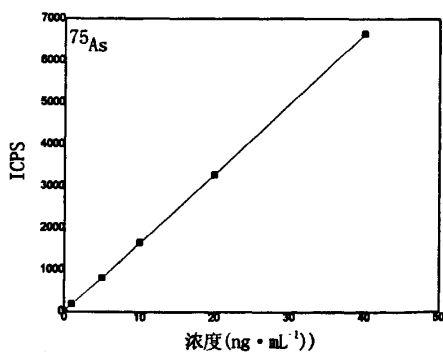


图 4-3 砷的标准工作曲线

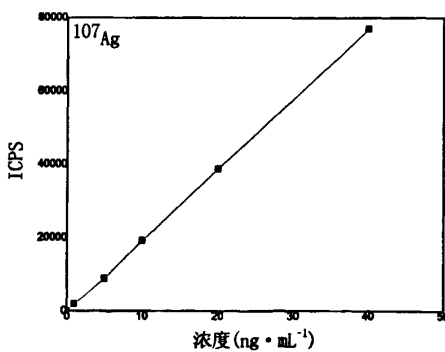


图 4-4 银的标准工作曲线

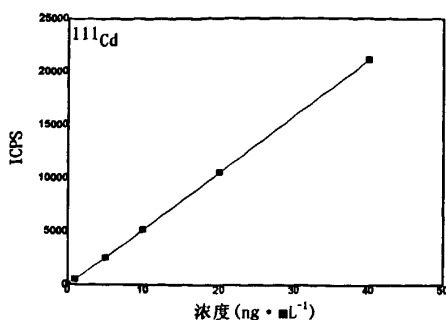


图 4-5 镉的标准工作曲线

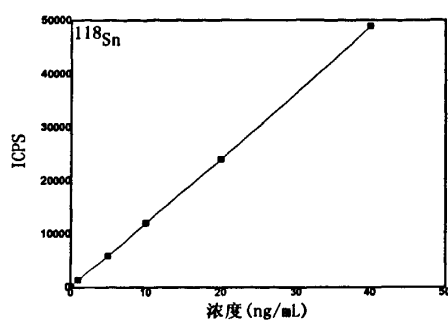


图 4-6 锡的标准工作曲线

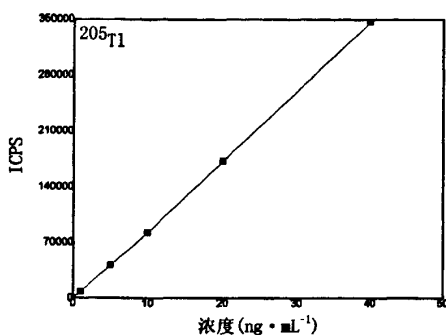


图 4-7 铊的标准工作曲线

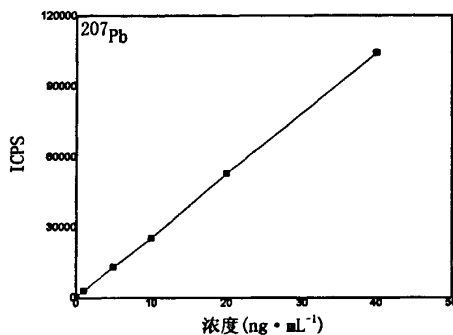


图 4-8 铅的标准工作曲线

由图 4-1~4-8 可见, 铜、锌、砷、银、镉、锡、铊、铅在 0~40 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}$  范围内均呈线性关系, 相关系数分别为  $r_{\text{铜}}=0.9998$ 、 $r_{\text{锌}}=0.9999$ 、 $r_{\text{砷}}=0.9999$ 、 $r_{\text{银}}=0.9999$ 、 $r_{\text{镉}}=0.9999$ 、 $r_{\text{锡}}=0.9996$ 、 $r_{\text{铊}}=0.9999$ 、 $r_{\text{铅}}=0.9999$ 。

## 4.2 基体干扰、内标选择和校正

根据 3.2 分析, 在本章实验选取  $^{103}\text{Rh}$  作为 Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn 的内标校正元素, 选取  $^{209}\text{Bi}$  作为 Tl、Pb 的内标校正元素。

根据选定的测试模式和质量数, 在高纯铟中加入一定量的混合标准, 按实验方法操作将基体稀释至 2500 倍, 使用在线内标加入法, 在测定的标准和试样的同时加入内标溶液与之混合, 测定无内标结果与加内标结果。表 4-1 结果表明, 铟基体对各测定元素均有一定干扰, 在不加内标校正时回收率均在 70% 以下; 通过加内标校正并把基体稀释至 2500 倍以后, 回收率在 94.5%~101.5%, 达到良好的校正目的。

表 4-1 无内标与加内标结果比较

元素	无内标			加内标		
	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
Cu	10	7.4	74.0	10	9.6	96.0
	20	15.2	76.0	20	19.3	96.5
	50	34.3	68.6	50	48.4	96.8
	100	62.2	62.2	100	97.9	97.9
Zn	10	8.1	81.1	10	9.8	98.0
	20	15.4	77.0	20	20.1	100.5
	50	33.5	67.0	50	48.5	97.0
	100	59.8	59.8	100	101.2	101.2
As	10	5.9	59.0	10	9.5	95.0
	20	16.8	84.0	20	18.9	94.5
	50	38.1	76.2	50	48.2	96.4
	100	60.0	60.0	100	98.7	98.7
Ag	10	7.6	76.0	10	9.6	96.0
	20	16.1	80.5	20	19.5	97.5
	50	34.6	69.2	50	50.2	100.4
	100	63.5	63.5	100	98.6	98.6
Cd	10	6.4	64.0	10	10.1	101.0
	20	17.0	85.5	20	19.8	99.0
	50	34.5	69.0	50	51.0	102.0
	100	68.9	68.9	100	97.9	97.9
Sn	10	6.8	68.0	10	9.8	98.0
	20	16.9	84.5	20	19.6	98.0
	50	38.9	77.8	50	50.3	100.6
	100	70.2	70.2	100	97.9	97.9



Tl	10	7.6	76.0	10	9.6	96.0
	20	14.2	71.0	20	19.3	96.5
	50	37.4	74.8	50	50.3	100.6
	100	69.1	69.1	100	100.4	100.4
Pb	10	6.9	69.0	10	9.9	99.0
	20	14.2	71.0	20	19.6	98.0
	50	31.2	62.4	50	49.8	99.6
	100	59.8	59.8	100	101.5	101.5

### 4.3 进样浓度

各元素与 3.3 分析步骤相同，在样品稀释 2250 倍时，如下图 4-9，测试信号出现平台，本实验也选择 2500 倍作为基体稀释倍数。

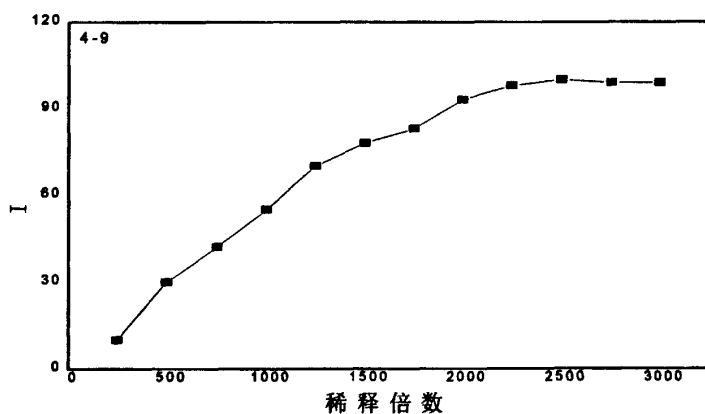


图 4-9 信号强度与基体稀释倍数关系图

### 4.4 酸和酸度的选择

根据日常所用各类酸的性质，硫酸溶液的粘度大，测定过程中产生较大的雾粒，降低雾化效率，对测定有较大的物理干扰效应；由于仪器的记忆效应，使用盐酸测定后残留的  $^{35}\text{Cl}$  形成  $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}$  易对  $^{75}\text{As}$  的测定产生严重干扰，此外，盐酸介质的标准溶液稳定性差；硝酸对铊铊有非常好的溶解性，测定过程中无严重多原子离子的干扰效应。

为了确定在常规 (XS) 模式样品分析时使用的最佳硝酸酸度, 与 3.4 试验测试酸度步骤相同, 得到酸度试验结果表 4-2。表 4-2 结果表明, 酸度从  $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  变化到  $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对于信号影响很小, 所以本实验测试的酸度也采用  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 。

表 4-2 酸度对信号的影响

酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)	酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)
0.15	99.2	0.45	100.3
0.23	99.8	0.60	99.7
0.30	99.4	0.75	100.2
0.38	100.1	0.90	101.2

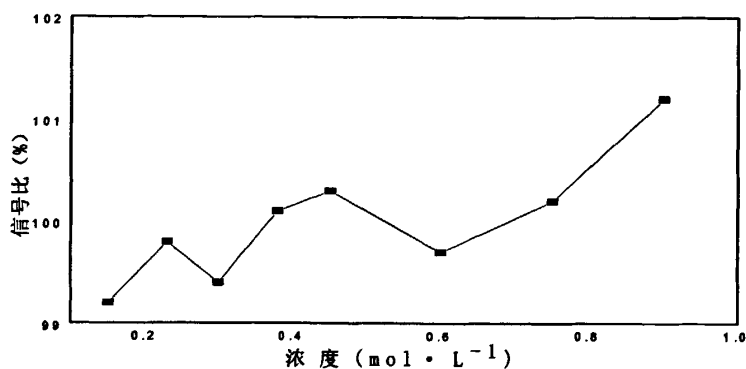


图 4-10 酸度与信号强度关系图

#### 4.5 各元素检出限测定

在优化的实验条件下, 按实验方法对样品同条件处理的空白溶液进行 11 次连续测定, 计算其标准偏差, 以 3 倍标准偏差作为方法的检出限, 即得测定元素的方法检出限, 见表 4-3。

表 4-3 各元素方法检出限

元素	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Tl	Pb
检出限 ( $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.05

#### 4.6 样品加标回收和精密度测定

为了考察所建立测定方法的准确性与可靠性, 以 5N 钢作为样品, 进行加标回收实验, 由表 4-4 结果可见, 方法的回收率 (R) 在 94.0~102.0% 之间。

在相同条件下对样品测定 11 次，得到平均结果和精密度，并与国家标准分析方法的测定结果相比，方法的精密度（RSD）1.33~5.26%之间，测定值令人满意。

表 4-4 方法回收试验

元素	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
Cu	5	4.9	98.0
	10	9.6	96.0
	50	48.6	97.2
	100	101.1	101.1
Zn	5	4.8	96.0
	10	9.7	97.0
	50	49.5	99.0
	100	100.3	100.3
As	5	4.7	94.0
	10	9.8	98.0
	50	50.1	100.2
	100	99.9	99.9
Ag	5	5.1	102.0
	10	9.9	99.0
	50	49.7	99.4
	100	96.8	96.8
Cd	5	5.1	102.0
	10	9.6	96.0
	50	50.2	100.4
	100	97.3	97.3
Sn	5	4.9	98.0
	10	10.2	100.2
	50	51.0	102.0
	100	100.3	100.3

Tl	5	4.8	96.0
	10	9.6	96.0
	50	48.9	97.8
	100	99.4	99.4
Pb	5	5.0	100.0
	10	9.9	99.0
	50	50.4	100.8
	100	100.3	100.3

表 4-5 精密度试验

元素	本法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
Cu	0.20	0.20	0.19	0.18	0.20	0.17	0.19	5.26
	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19			
Zn	0.42	0.42	0.41	0.42	0.43	0.40	0.41	2.85
	0.39	0.41	0.40	0.42	0.41			
As	0.52	0.50	0.49	0.50	0.50	0.49	0.50	2.40
	0.51	0.53	0.49	0.51	0.50			
Ag	0.10	0.10	0.11	0.095	0.098	0.096	0.099	4.34
	0.094	0.099	0.096	0.10	0.098			
Cd	0.39	0.38	0.38	0.37	0.38	0.36	0.38	2.08
	0.38	0.37	0.38	0.38	0.38			
Sn	0.65	0.64	0.65	0.67	0.66	0.65	0.66	1.41
	0.66	0.66	0.65	0.67	0.65			
Tl	0.54	0.53	0.53	0.54	0.52	0.53	0.53	1.89
	0.54	0.53	0.54	0.51	0.52			
Pb	0.81	0.80	0.82	0.81	0.82	0.79	0.81	1.33
	0.81	0.81	0.82	0.81	0.83			

#### 4.7 与国家标准分析方法结果比较

国家标准分析方法中铜、锌、银、镉、铅的分析是先经分离富集预处理, 然后采用石墨电极交流断续电弧激发发射光谱法测定, 砷、锡的分析是在一定的条件下, 采用加入显色剂发色进行吸收分光光度法测定, 铊的分析是先经分离富集预处理, 采用加入显色剂发色进行吸收分光光度法测定, 具体操作方法见附录, 以各元素采用不同方法对同一 5N 钢样品测定 8 次, 得到各元素平均结果和精密度, 见表 4-6。

表 4-6 各元素国标法分析结果

元素	国标方法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
Cu	0.21	0.22	0.20	0.23	0.21	7.84
	0.20	0.19	0.19	0.23		
Zn	0.45	0.46	0.44	0.47	0.46	2.88
	0.46	0.47	0.47	0.48		
As	0.49	0.50	0.46	0.44	0.47	4.46
	0.47	0.45	0.49	0.47		
Ag	0.10	0.097	0.095	0.095	0.098	5.18
	0.099	0.11	0.094	0.098		
Cd	0.39	0.42	0.45	0.43	0.44	6.20
	0.48	0.45	0.44	0.46		
Sn	0.62	0.61	0.60	0.57	0.60	4.11
	0.58	0.57	0.57	0.63		
Tl	0.55	0.59	0.61	0.56	0.58	3.89
	0.60	0.61	0.57	0.58		
Pb	0.72	0.71	0.73	0.69	0.72	2.11
	0.71	0.70	0.73	0.73		

表 4-7 分析方法结果比较

元素	本法测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	国标法测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Cu	0.19	0.21
Zn	0.41	0.46
As	0.50	0.47
Ag	0.099	0.098
Cd	0.38	0.44
Sn	0.66	0.60
Tl	0.53	0.58
Pb	0.81	0.72

从表 4-7 和 4-8 结果比较, 本试验方法和国标方法测定各元素平均含量值基本一致, 但精密度差别较大, 除了锌和铅两元素比较接近外, 国标方法测定其它元素的精密度较差, 即表现出测试结果的不稳定性, 主要原因是大部分元素在分离富集不完全, 5N 钢中本身各杂质元素含量又极低, 在富集、浓缩、装电极等操作过程中稍微掌握不好就容易发生损失, 摄谱、读谱都通过人工进行, 容易产生人为误差, 吸光光

表 4-8 分析方法精密度比较

元素	本法 RSD/%	国标法 RSD/%
Cu	5.26	7.84
Zn	2.85	2.88
As	2.40	4.46
Ag	4.34	5.18
Cd	2.08	6.20
Sn	1.41	4.11
Tl	1.89	3.89
Pb	1.33	2.11

度法测定痕量元素时，操作繁琐、过程长，容易在操作、试剂中带来污染或发色不完全等。

另外，在分析时间速度和操作方面也有较大不同，在试剂、仪器设备等外部条件具备的情况下，本试验方法分析上述八种元素约只需 1 小时就可以测试完毕，分析操作步骤简便，无需分离镉基体和富集各元素，直接可测定，分析工作效率高，方法简便、快捷、可靠；而国标方法分析上述八种元素约需要 14 小时才能测试完毕（单人操作），分析操作步骤繁琐，不易控制，部分元素需要分离镉基体和富集杂质元素，使用大量对健康有害的有机萃取剂，这对于生产企业来说，分析工作效率低下，分析工作就无法起到指导生产作用。

#### 4.8 小结

常规 (XS) 模式下测定  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ ，在  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中，把样品稀释至 2500 倍，选取  $^{103}\text{Rh}$  作为  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$  内标校正元素， $^{209}\text{Bi}$  作为  $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  内标校正元素，使用在线内标加入法测定样品，各元素加标回收率在 94.0~102.0% 之间，精密度在 1.33~5.26% 之间，方法检出限在  $0.05\sim 0.07 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间，测试结果与国标法相符，准确、可靠，测定结果令人满意。

## 第五章 冷焰模式下测定镁、铝、镍

### 5.1 工作曲线

以预先配制好的混合标准溶液，按照实验方法随同试样测试，得到标准工作曲线如下图 5-1、5-2、5-3。

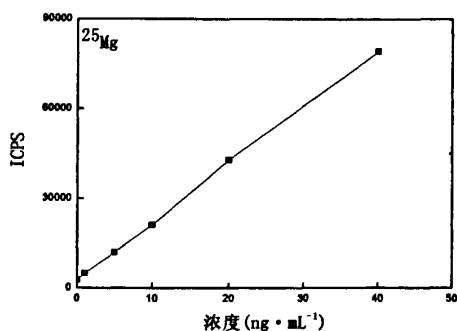


图 5-1 镁的标准工作曲线

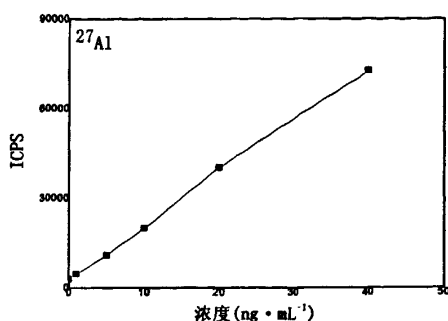


图 5-2 铝的标准工作曲线

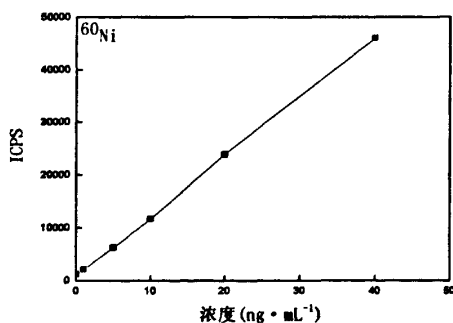


图 5-3 镍的标准工作曲线

由图 5-1~3 可见，镁、铝、镍：在  $0\sim 40\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内均呈线性关系，相关系数分别为  $r_{\text{Mg}}=0.9995$ 、 $r_{\text{Al}}=0.9991$ 、 $r_{\text{Ni}}=0.9997$ 。

### 5.2 基体干扰、内标选择和校正

根据 3.2 分析，在本章实验选取  $^{45}\text{Sc}$  作为 Mg、Al、Ni 的内标校正元素。表 5-1 为无内标与加内标校正结果比较。

表 5-1 无内标与加内标结果比较

元素	无内标			加内标		
	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
Mg	10	6.4	64.0	10	9.7	97.0
	20	11.8	59.0	20	19.0	95.0
	50	34.5	69.0	50	47.8	95.6
	100	60.9	69.0	100	96.9	96.9
Al	10	7.5	75.0	10	9.6	96.0
	20	14.8	74.0	20	19.1	95.5
	50	37.0	74.0	50	48.3	96.6
	100	70.1	70.1	100	97.4	97.4
Ni	10	5.9	59.0	10	9.6	96.0
	20	12.4	62.0	20	19.4	97.0
	50	31.9	63.8	50	49.6	99.2
	100	60.4	60.4	100	100.3	100.3

### 5.3 进样浓度

各元素与 3.3 分析步骤相同，在样品稀释 2000 倍时，如下图 5-4，测试信号出现平台，本实验也选择 2500 倍作为基体稀释倍数。

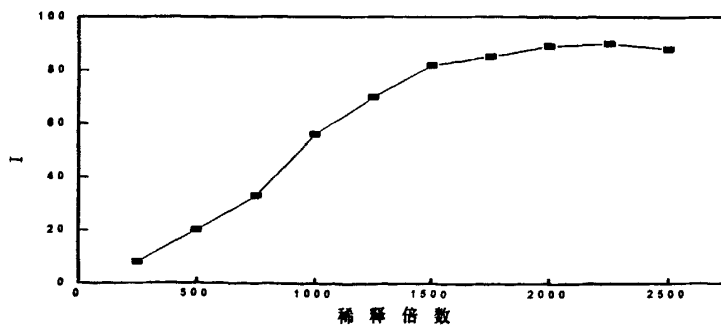


图 5-4 信号强度与基体稀释倍数关系图



## 5.4 酸和酸度的选择

本章实验的测试模式与 4.4 相同，都是采用 XS 模式，只是选择不同的内标元素，在此条件下测试酸度的结果也与 4.4 基本一致，如下图 5-5，酸度从  $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  变化到  $0.9\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对于信号影响很小，但考虑到酸度过大时容易带入较多杂质引起污染，且加快取样锥锥孔的孔径增大，造成仪器灵敏度降低，所以本实验测试的酸度与 3.4、4.4 相同，都采用  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 。

表 5-2 酸度对信号的影响

酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)	酸度 ( $\text{c}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	信号比 (%)
0.15	98.5	0.45	101.4
0.23	99.6	0.60	102.5
0.30	100.0	0.75	99.8
0.38	99.2	0.90	99.2

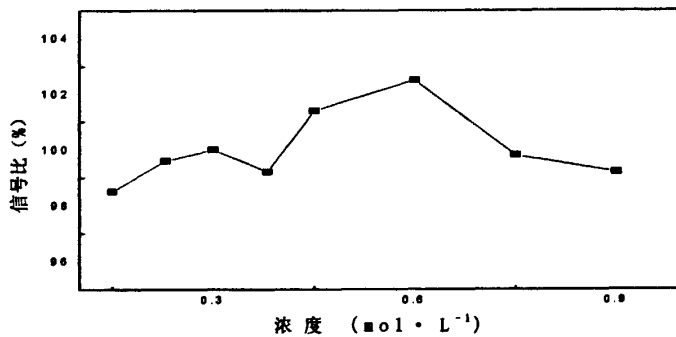


图 5-5 酸度与信号强度关系图

## 5.5 各元素检出限测定

在优化的实验条件下，按实验方法对样品同条件处理的空白溶液进行 11 次连续测定，计算其标准偏差，以 3 倍标准偏差作为方法的检出限，即得测定元素的方法检出限，见表 5-3 结果。

表 5-3 各元素方法检出限

元素	Mg	Al	Ni
检出限 ( $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	0.06	0.07	0.05

## 5.6 样品加标回收和精密度测定

为了考察所建立测定方法的准确性与可靠性,以 5N 钢作为样品,进行加标回收实验,由表 5-4 结果可见,方法的回收率(R)在 96.0~102.5%之间。

在相同条件下对样品测定 11 次,得到平均结果和精密度,并与国家标准分析方法的测定结果相比,方法的精密度(RSD)在 3.33~5.83%之间,测定值与国标方法相符。

表 5-4 方法回收试验

元素	加标量 (ng)	测试量 (ng)	回收率 R/%
Mg	5	4.9	98.0
	10	9.6	96.0
	50	48.6	97.2
	100	101.1	101.0
Al	5	4.8	96.0
	10	9.8	98.0
	50	48.9	97.8
	100	102.5	102.5
Ni	5	4.8	96.0
	10	10.1	101.0
	50	51.0	102.0
	100	100.3	100.3

表 5-5 精密度试验

元素	本法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
Mg	0.42	0.40	0.41	0.44	0.43	0.42	0.42	3.33
	0.43	0.43	0.41	0.43	0.45			
Al	0.22	0.24	0.22	0.24	0.23	0.23	0.24	5.83
	0.22	0.25	0.26	0.25	0.23			
Ni	0.15	0.15	0.17	0.15	0.16	0.15	0.16	5.75
	0.14	0.16	0.16	0.16	0.17			

## 5.7 与国家标准分析方法结果比较

国家标准分析方法中镁、铝、镍的分析是先经分离富集预处理,然后采用石墨电极交流断续电弧激发发射光谱法测定,具体操作方法见附录,以各元素采用不同方法对同一 5N 钢样品测定 8 次,得到各元素平均结果和精密度,见表 5-6。

表 5-6 各元素国标法分析结果

元素	国标法分次测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%
Mg	0.45	0.43	0.45	0.47	0.45	4.01
	0.46	0.47	0.42	0.46		
Al	0.24	0.20	0.22	0.21	0.22	6.60
	0.22	0.24	0.23	0.21		
Ni	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13	6.36
	0.13	0.14	0.13	0.12		

表 5-7 分析方法结果比较

元素	本法测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	国标法测定值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Mg	0.42	0.45
Al	0.24	0.22
Ni	0.16	0.13

表 5-8 分析方法精密度比较

元素	本法 RSD/%	国标法 RSD/%
Mg	3.33	4.01
Al	5.83	6.60
Ni	5.75	6.36

从表 5-7 和 5-8 结果比较,本试验方法和国标方法测定各元素平均含量值及精密度基本一致。虽然测定镁、铝、镍含量没有区别,但在分析时间速度和操作方面就有较大不同,在试剂、仪器设备等外部条件具备的情况下,本试验方法分析上述三元素约需要 50 分钟就可以测试完毕,分析操作步骤简便,无需分离钢基体和富集铁,直接可测定,分析工作效率高,方法简便、快捷、可靠;而国标方法分析上述三元素约需要约 7 小时才能测试完毕,分析操作步骤繁锁,不易控制,需要分离钢基体和富集

铁, 使用大量对健康有害的有机萃取剂, 这对于生产企业来说, 分析工作效率低, 分析工作无法满足生产需要。

## 5.8 小结

冷焰 (Cool Plasma) 模式下测定  $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 。在冷焰 (Cool Plasma) 模式下, 在  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸介质中, 把样品稀释至 2500 倍, 以  $^{45}\text{Sc}$  作为  $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$  内标校正元素, 使用在线内标加入法测定样品, 各元素加标回收率在 94.0~102.5% 之间, 精密度在 3.33~5.83% 之间, 方法检出限在  $0.05\sim 0.07\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间, 测试结果与国标法相符, 准确、可靠, 测定结果令人满意。

## 第六章 样品分析及分析方法应用

### 6.1 最优化条件下，样品的加标回收和精密度试验

分析步骤：称取高纯铟 0.1g 于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5mL 硝酸 ( $7.5\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ )，置于带有隔热板的电炉上低温 ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 溶解样品。待样品溶解完全后，取下冷却，将样品溶液转移至 250mL 聚乙烯容量瓶中。以水定容，摇匀备用，同时做空白试验。

在优化的仪器试验条件下，称取 7 份实际样品，其中 6 份加入各元素适量标准，按照铁 ( $^{56}\text{Fe}$ ) 采用  $^{59}\text{Co}$  作为内标校正元素，在碰撞池技术 (CCT) 模式测定；铜 ( $^{63}\text{Cu}$ )、锌 ( $^{66}\text{Zn}$ )、砷 ( $^{75}\text{As}$ )、银 ( $^{107}\text{Ag}$ )、镉 ( $^{111}\text{Cd}$ )、锡 ( $^{118}\text{Sn}$ ) 采用  $^{103}\text{Rh}$  作为内标校正元素，在 XS 模式测定；铊 ( $^{205}\text{Tl}$ )、铅 ( $^{207}\text{Pb}$ ) 采用  $^{209}\text{Bi}$  作为内标校正元素，在 XS 模式测定；镁 ( $^{25}\text{Mg}$ )、铝 ( $^{27}\text{Al}$ )、镍 ( $^{60}\text{Ni}$ ) 采用  $^{45}\text{Sc}$  作为内标校正元素，在冷焰 (Cool Plasma) 模式测定。测定结果见表 6-1，测试结果平均回收率在 94.7~105.0% 之间，回收率相对标准偏差 (RSD) ( $n=6$ ) 在 1.29~5.76 % 之间。

表 6-1 回收率和精密度

元素	测定值 (ng)	加标量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)	RSD (%)
Fe	45	30	29.1	97.0	4.25
Cu	18	30	28.9	96.3	5.02
Zn	40	30	30.7	102.3	1.95
As	50	30	28.4	94.7	1.65
Ag	9.9	30	30.1	100.3	3.86
Cd	36	30	31.2	104.0	2.72
Sn	65	50	49.6	99.2	1.72
Tl	52	30	28.6	95.3	1.54
Pb	82	50	49.3	98.6	1.29
Mg	42	50	48.9	97.8	3.45
Al	23	50	51.3	102.6	5.76
Ni	16	30	31.5	105.0	5.05

## 6.2 实验室间结果比对

为了考察实验室间分析结果的再现性,以同一样品分给上海硅酸盐研究所、四川娥眉半导体材料厂及本实验室分析,测试结果见表 6-2。

表 6-2 实验室间结果比对

元素	本实验结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	上海硅酸盐研究所结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	娥眉半导体材料厂结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Fe	0.45	0.12	0.36
Cu	0.19	0.20	0.18
Zn	0.41	0.08	0.25
As	0.50	0.45	0.42
Ag	0.099	0.058	0.12
Cd	0.38	0.48	0.42
Sn	0.66	0.09	0.51
Tl	0.53	0.70	0.55
Pb	0.81	0.65	0.78
Mg	0.42	0.47	0.44
Al	0.24	0.23	0.25
Ni	0.16	0.12	0.17

表 6-2 测试结果表明,实验室间测试再现性较好,除了铁、锌、银、锡的分析结果差异稍大外,其它各元素分析结果基本一致。铁、锌、银、锡四元素产生分析结果差异的主要原因是由于所用的分析方法不同所致。据了解,娥眉半导体材料厂实验室所用的分析方法是电感耦合等离子体质谱法和发射光谱法结合测定所得数据,与本实验室所用的电感耦合等离子体质谱法测定所得的数据基本一致,各杂质元素含量值符合 5N 钢技术标准规定,且误差控制在允许误差范围内;而上海硅酸盐研究所实验室所用的分析方法是辉光质谱法,此方法所用分析仪器比本实验室所用分析仪器更先进,仪器检出限更低,灵敏度更高,抗干扰性更强,所采取的进样方式是固体进样,减少了在样品预处理过程中外部带来的污染源,并且所分析数据结果都符合 5N 钢技术标准规定,对分析结果更有把握性、更可靠。

### 6.3 分析方法应用情况

广西华锡集团来宾冶炼厂从 1998 年开始生产 4N 铟产品, 年产量从原来和 10 吨到至今的 40 多吨, 从 2007 年中旬开始生产 5N 铟产品, 年产量 1~2 吨。由于原国标分析高纯铟方法操作难度大, 工作效率低, 难以适应生产需要数据的及时性要求, 也得不到客户的认同。为此, 根据企业生产经营发展需要, 我企业实验室进行了利用电感耦合等离子体质谱法测定高纯铟的试验研究工作。

目前我企业从 2008 年中上旬开始已使用电感耦合等离子体质谱法测定企业生产的 4N 铟和 5N 铟。从近期使用情况看, 除了前期企业一次性投入购买质谱仪的资金外, 生产过程中分析检测的化学药品、玻璃器皿、人工等各种费用与以前相比明显下降, 特别是需要检测分析的人员减少了, 而工作效率得到较大提高, 原来 4N 铟分析九个元素, 如六人上岗操作, 基本上分析完一批半成品或成品需要 3.5 小时, 而如今一人上岗操作只需 1 小时就可以测试完成, 原来 5N 铟分析十二个元素, 如六人上岗操作, 基本上分析完一批半成品或成品需要六小时, 而如今两人上岗操作只需 50 分钟就可以测试完成, 这对于生产线而言, 及时、准确的出具生产数据, 对生产起到很大的促进作用。鉴于此, 在 2008 年 9~11 月份由广西华锡集团、广西冶金研究院、广西桂林矿产地质研究院共同起草的高纯氧化铟、高纯氢氧化铟国家标准分析方法就是借鉴本分析方法制定, 目前这两部国家标准分析方法已通过全国有色金属标准化技术委员会及有关专家审定, 正在出版发行。

自从企业采用本分析方法分析 4N、5N 铟以后, 客户对铟产品的检验报告数据的信任度明显提高, 客户对铟产品的反映质量问题明显减少。据统计, 从 2004 年至 2007 年的四年间, 客户对企业铟产品反映的质量问题平均达 6 次/年, 其中涉及分析方法所检测数据问题平均达 4 次/年, 但 2008 年对检测数据有疑问的质量反馈信息只有 1 次。据了解, 企业 4N、5N 铟产品的客户基本上是欧美、日本、韩国、香港及台湾等国家或地区, 他们所用的分析方法基本上是仪器分析方法, 所使用分析仪器都是 ICP 或 ICP-MS, 他们对我国国内所用的化学分析方法标准普遍不认同, 对所出具的检验报告可信度不高。在 2008 年企业铟产品的部分客户对企业的生产工艺、检测方法、仓储等情况进行了实地考察了解, 他们对我企业使用的分析方法及出具的检测报告持认同态度, 从而建立起良好的信任关系。

随着社会的进步和科学技术的发展, 在检测方面的新方法、新技术层出不穷, 研究快速、简便、准确、可靠的分析方法也是社会生产需求, 利用高端分析仪器研究的分析方法近几年得到了迅猛发展, 将在今年 4~5 月份重庆召开的高纯铟国家标准分析方法任务落实会上, 电感耦合等离子体质谱法是制定高纯铟、高纯硒、氧铟镓等国家标准分析方法的其中一种方法。

## 6.4 小结

在优化的仪器试验条件下,按照各元素测试模式和所选用的内标校正元素,采用在线内标加入法,随同标准溶液系列测定7份实际样品,且加入各元素适量标准,测得平均回收率在94.7~105.0%之间,相对标准偏差(RSD)(n=6)在1.29~5.76%之间。通过三个实验室间的测试结果比对,相互之间结果相符。利用电感耦合等离子体质谱法测定铟产品,对企业生产起到很好促进作用,也获得了客户的肯定。



## 第七章 结论

针对在本企业生产经营发展过程中遇到的实际困难,本论文进行了高纯钢检测分析方法的研究,利用电感耦合等离子体质谱测定高纯钢中十二种国标规定的杂质元素,借助高精度分析仪器,试验对各元素测试条件进行了探讨,为高纯钢产品提供快速、简便、可靠的分析检测方法。本文研究成果结论如下:

1、仪器参数、实验方法、测试模式及分析元素质量数确定。仪器参数是根据仪器最优化条件调谐得到。依据高纯钢的性质及仪器分析特点、条件试验,得到实验方法:0.1 g 高纯钢直接以浓硝酸在低温的聚四氟乙烯烧杯中溶解,样品溶液转移至250mL 聚乙烯容量瓶中以水定容,在优化的仪器试验条件下,采用在线内标加入法,随同标准溶液系列测定,同时做空白试验。

通过分析、对比和选择,确定了测试的三种模式、元素质量数及内标校正元素, $^{56}\text{Fe}$ 以 $^{59}\text{Co}$ 作为内标校正元素,采用CCT模式测定; $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 以 $^{103}\text{Rh}$ 作为内标校正元素, $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 以 $^{209}\text{Bi}$ 作为内标校正元素,采用常规的XS模式测定; $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 以 $^{45}\text{Sc}$ 作为内标校正元素,采用冷焰模式测定。

2、通过对样品的加标回收试验,十二种分析元素的加标回收率在94.7~105.0%之间,精密度在1.29~5.76%之间。

通过本试验方法与国家标准分析方法比较,两种分析方法测定十二种元素结果相符,无明显差别,且元素含量都达到5N 钢技术标准要求,但国标方法测试各元素的精密度在2.11~7.84%之间,本试验方法稳定性优于国标方法。

通过实验室间结果比对,三个实验室测试结果基本相符,实验室间测试再现性较好,利用电感耦合等离子体质谱法测定钢产品,对企业生产起到很好促进作用,也获得了客户的肯定。

总之,本试验方法分析结果精密度、准确度良好,元素检出限满足分析要求,各分析方法及实验室间样品测试结果相符,试验达到预期效果,为企业生产经营创造良好途径,也为下一步制定高纯钢国家标准分析方法提供有益参考。

## 参考文献

- [1] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.3
- [2] 屠海令, 赵国权, 郭青蔚. 有色金属-冶金、材料、再生与环保[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.2 (303)
- [3] 费多洛夫, 阿克楚林著(俄). 钢化学手册[M]. 张启运, 徐克敏, 编译. 北京: 北京大学出版社, 2005.5
- [4] 陈志飞, 沈湘黔, 宁明顺. 锌钢实用冶金[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1994.4
- [5] 朱水波. 高纯钢的应用[J]. 中国有色冶金, 1982, 02 (12): 57~60
- [6] 陈薇, 徐柳苏, 李东等. 我国纳米钢的研究现状[J]. 沿海企业与科技, 2005 (02): 78~81
- [7] 冯同春, 杨斌, 刘大春等. 钢的生产技术与产业现状[J]. 冶金丛书, 2007 (02): 245~259
- [8] 梁杏初. 发挥钢资源优势发展钢的高新产业[J]. 广东有色金属学报, 2002, (S1): 108~110
- [9] 戴军. 高纯钢的制备[J]. 中国有色冶金, 1995, 04 (12): 38~43
- [10] 石怀源. 钢精炼工艺的改进[J]. 南方金属, 2008 (04): 50~53
- [11] 中华人民共和国国家标准局. GB2594.1~2594.5-81, 高纯钢分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987-06-26
- [12] 邓必阳, 黄惠芝, 谢建新. 氢化物连续发生电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯钢中砷锑锡[J]. 理化检验 (化学分册), 2006, 8 (5): 68~70
- [13] 熊晓燕, 王津. 金属钢中杂质元素的 ICP-AES 测定[J]. 广东有色金属学报, 2006, 3(1): 17~19
- [14] 刘传仕. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钢中杂质元素[J]. 矿冶, 2005, 3 (2): 24~26
- [15] 刑志强, 郭兴家, 康平利, 等. 等温平台石墨炉原子吸收光谱法测定高纯钢中痕量杂质铅和砷[J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2005, 5 (4): 33~34
- [16] 程建, 刘新玲. 火焰原子吸收光谱法直接测定精钢中铈[J]. 冶金分析, 2004, 11 (6): 32~33
- [17] Gray A L, Houk R S, Jarvos K E. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. England: Chapman & Hall, 1992. 43~45
- [18] Data A R, Gray A L. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. England: Chapman & Hall, 1989. 38~39
- [19] Becker J S, Dietze H J. 1999. Precise isotope ratio measurements for uranium, thorium

- and plutonium by quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, pp. 482~488
- [20] Becker J S, Dietze H J. 2000. Precise and accurate isotope ratio analysis by ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, pp. 23~30
- [21] Vanhaecke F, Moens L, Dams R, et al. 1999b. Evaluation of the Isotope Ratio Performance of an Axial Time-of-Flight ICP Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 71(15), pp. 3297~3303
- [22] Vanhaecke F, Wannemacker G D, Moens L, et al. 2001. The Use of Sector Field ICP-Mass Spectrometry for Rb-Sr Geochronological Dating. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, pp. 915~920
- [23] Bacon J R, Crain J S, Vaek L V, Willam J G. 2001. Atomic Spectrometry Update, pp. Atomic mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16. pp. 879~915
- [24] 邵友彬. 等离子体质谱在元素分析中的应用. *岩矿测试*, 1992, 11(1~2):24~36
- [25] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展. *分析实验室*, 2006, 22(1): 94~100
- [26] 胡圣虹, 罗彦, 马彦芳等. 近年来电感耦合等离子体质谱技术进展. *国外分析仪器*, 2005, 2:1~13
- [27] 刘湘生, 张安定. 电感耦合等离子体质谱技术新进展. *现代科学仪器*, 2000, (1):19~26
- [28] 陈登云, Tye Christopher. ICP-MS 技术及应用. *现代仪器*, 2001, (4):8~11
- [29] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 曹淑琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展. *质谱学报*, 2002, 23(3):164~179
- [30] 罗彦, 胡圣红, 林守麟等. 2001. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展. *分析化学*, 29(11):1345~1352
- [31] 吕元琦, 尹明, 李冰. 流动注射——电感耦合等离子体质谱应用现状及进展. *岩矿测试*, 2001, 20(2):115~124
- [32] 陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱法在生物样品分析中的应用. *分析化学*, 2001, 29(5):592~600
- [33] 杨朝勇, 庄峙厦, 谷胜等. 同位素稀释法电感耦合等离子体质谱在痕量元素分析中的应用. *分析测试学报*, 2001, 20(2):87~92
- [34] 刘英, 臧慕文, 刘安生, 徐纪成, 李华昌. 有色金属进展-有色金属分析检测[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007. (11): 113~126
- [35] 张万祥. 现代有色冶金分析、测试新工艺新技术实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. (11): 245~259
- [36] 符斌, 李华昌. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社. 2004. (10): 187~197
- [37] 王海. 冶金分析前沿[M]. 北京: 科学出版社. 2004. 324~327

- [38] 刘江晖, 焦红, 谢守新, 谢湘娜, 胡思, 谢玉珊. ICP-MS 同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析试验室, 2007, 26 (12): 52~55
- [39] 郭鹏. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钽中 28 种痕量杂质元素[J]. 分析试验室, 2008, 27 (3): 106~109
- [40] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.8: 292~301
- [41] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.9: 275~296
- [42] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.9: 244~247
- [43] 施燕支, 王英峰, 王艳泽, 陈玉红. 带八极杆碰撞/反应池的电感耦合等离子体质谱法测定中药中的微量元素[J]. 分析试验室, 2007, 26 (3): 47~50
- [44] 李政军, 黄金凤, 刘健斌, 等. 八极杆碰撞/反应池-ICP-MS 测定纯铜中的磷[J]. 分析试验室, 2007, 26 (1): 76~78
- [45] 张华, 王英峰, 施燕支, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定镁合金中的多种元素[J]. 分析试验室, 2007, 26 (6): 47~49
- [46] Tan S H, Horlick G. Appl Spectrosc, 1986.40:445~460

## 致 谢

值此论文完成之际，我要衷心感谢我的导师尹周澜教授，感谢每一位热心帮助我的老师、同学、朋友，感谢我的亲人。

在这两年多的学习和工作中，尹周澜教授对我进行了大量的学习和试验工作的指导。尹老师严谨的治学态度、精湛渊博的学术造诣、高超的研究水平和严于律己宽以待人的品质让我受益终身。在她的帮助下，我顺利地完成了工程项士学业，积累了经验知识，把所学理论知识和实际实践工作经验很好地结合起来。我所取得的进步与尹老师的谆谆教导分不开，在此再次对我的导师表示最衷心的感谢和崇高的敬意！

感谢钟胜奎博士给予我的无私帮助和指导，使我能顺利完成科研工作，谨致以诚挚的谢意！

感谢宋照荣厂长、黄敏日书记、苏杰光主任、文丕忠副厂长、符志坚副厂长等领导，以及我的同事及课题组成员林信钊、黄旭、王薇惟等对我学习和工作的指导和帮助，感谢教导和帮助过我的化工院的所有老师和同学、朋友们，有了你们的辛勤劳动，才有我今天的收获。

特别感谢我的爱人和孩子，他们给予我信心，自始至终地给予我鼓励和支持，在此论文完成之际，对他们表示最真挚的谢意，祝愿他们健康平安！

最后，感谢各位评审专家和教授对论文的批阅和指正！

覃祚明  
2009.3.25

## 攻读学位期间的主要研究成果

- [1] 覃祚明, 尹周澜, 王薇惟. 火焰原子吸收光谱法测定锡锭中铬的研究[J]. 分析试验室, 2007, 26: 186~188
- [2] 覃祚明, 尹周澜, 黄旭, 王薇惟. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯钢中铁[J]. 岩矿测试, 2008, 27 (3): 193~196

## 附录：高纯钢国家标准分析方法

### 一、高纯钢中铝、镉、铜、镁、铅、锌量的测定（化学光谱法）

(GB 2594.1—81)

总则及一般规定按 GB 1467—78 执行。

#### 1、方法提要

在 5M 氢溴酸溶液中，用异丙醚萃取钢，浓缩杂质，以铍做内标，用交流断续电弧激发进行光谱测定。本方法可同时测定铝、镉、铜、镁、铅及锌六个元素。

测定范围：0.1~2.0ppm。

#### 2、试剂与仪器

氢溴酸（8.5M）：蒸馏后使用。

异丙醚：化学纯，使用前蒸馏提纯，并用 5M 氢溴酸饱和。

二次蒸馏水。

贮备标准溶液：

铍标准液：取光谱纯氧化铍，用盐酸（特纯、比重 1.19）溶解后，配成每毫升含 0.1 毫克铍的盐酸（1+4）溶液。

钠标准溶液：取光谱纯氯化钠，用水溶解后，配成每毫升含 5 毫克钠的溶液。

钢标准溶液：取金属钢（99.999%），用盐酸（特纯、比重 1.19）溶解后，配成每毫升含 10 毫克钢的盐酸（1+4）溶液。

铝标准溶液：取金属铝（99.999%），用盐酸（特纯、1+1）溶解后，配成每毫升含 1 毫克铝的盐酸（1+4）溶液。

镉标准溶液：取金属镉（99.999%），用硝酸（特纯、1+1）溶解后蒸干，再加盐酸溶解，配成每毫升含 1 毫克镉的盐酸（1+4）溶液。

铜标准溶液：取金属铜（99.999%），用硝酸（特纯、1+1）溶解后蒸干，再加盐酸（特纯、比重 1.19）溶解，配成每毫升含 1 毫克铜的盐酸（1+4）溶液。

镁标准溶液：取金属镁（99.999%），用盐酸（特纯、1+1）溶解后，配成每毫升含 1 毫克镁的盐酸（1+4）溶液。

铅标准溶液：取金属铅（99.999%），用硝酸（特纯、1+4）溶解后蒸干，再加盐酸（特纯、比重 1.19）溶解，配成每毫升含 1 毫克铅的盐酸（1+4）溶液。

锌标准溶液：取金属锌（99.999%），用盐酸（特纯、比重 1+1）溶解后，配成每毫升含 1 毫克锌的盐酸（1+4）溶液。

内标溶液：分别取一定量贮备标准溶液，配成每 0.2 毫升含 0.1 微克铍；10.0 微

克钠；40.0 微克铟的盐酸（1+4）溶液。

标准级差溶液的配制：分别取一定量各杂质贮备标准溶液，先配得最高含量标准，然后用内标溶液逐次稀释成五个级差溶液：每 0.2 毫升分别各含 3.0、1.0、0.3、0.1、0.03 微克铝、镉、镁、铅、锌；分别各含 1.0、0.3、0.1、0.03、0.01 微克铜；含 0.1 微克铍；含 10.0 微克钠；含 40.0 微克铟的盐酸（1+4）溶液。

聚苯乙烯—苯溶液（1.5%）。

显影液与定影液：按感光板说明书配制。

感光板：光谱紫外 II 型。

石墨电极：光谱纯，直径 6 毫米，长 25 毫米平头电极。使用前用 1 滴聚苯乙烯—苯溶液封闭。

摄谱仪：中型色散摄谱仪。

交流断续电弧发生器。

非记录式测微光度计。

### 3、分析步骤

称取 1.000 克试样三份，分别置于 30 毫升石英坩埚中，加 10 毫升 8.5M 氢溴酸（随同试样做三份试剂空白，先加 4 毫升 8.5M 氢溴酸蒸干，再加 6 毫升 8.5M 氢溴酸），盖上表面皿，在防尘罩中加热（约 60℃）溶解后，冷至室温，用水洗入分液漏斗中并稀释至 10 毫升，加 20 毫升异丙醚，振荡 2 分钟，静置分层后，将水相移入另一分液漏斗中，重复萃取 1 次，静置分层后，水相放入 15 毫升石英坩埚中，在防尘罩中加热（约 100℃）蒸干，加 3 滴王水蒸干，取出稍冷，加 0.2 毫升内标溶液溶解残渣，将溶液滴在一对平头石墨电极上，同时吸取标准级差溶液各 0.6 毫升，分别滴在三对平头石墨电极上，在红外灯下烤干，以备摄谱。

光谱条件：

摄谱仪 中型石英摄谱仪，一次摄谱能得 2000~3500 埃光谱，倒数线色散率 3.9~22 埃/毫米。三透镜照明系统，狭缝宽 10 微米，中间光栏高 5 毫米，光圈 1:15。或具有同等性能的仪器。

光源 交流电弧发生器，用交流断续电弧，断续频率 120 次/分，燃弧时间 1/20 秒，电流 9 安培，无预燃，曝光 60 秒，电极间隙 3 毫米。

感光板处理：20℃显影 4 分钟，定影至通透，用水洗 10 分钟，晾干。

光度测量与计算：用测微光度计测量分析线对的黑度值，以  $\Delta P - \lg C$  绘制工作曲线。

分析线对：

分析线波长（埃）	内标线波长（埃）
Al 3082.1	Be 3321.3



Cd 3403.7	Be 3321.3
Cu 3273.9	Be 3321.3
Mg 2779.8	Be 2650.4
Pb 2833.0	Be 2650.4
Zn 3345.0	Be 3321.3

杂质 (X) 的含量按下式计算:

$$X (\text{ppm}) = \frac{\gamma - \gamma_0}{W}$$

式中:  $\gamma$ ——从工作曲线上查得杂质的量 (微克);

$\gamma_0$ ——从工作曲线上查得杂质空白的量 (微克);

$W$ ——称样量 (克)。

#### 4、允许差

测定元素	测定范围 (ppm)	允许差 (ppm)
Al		
Cd	<0.5	0.3
Cu	0.5~1.0	0.4
Mg		
Zn		
Pb	<1.0	0.5
	1.0~2.0	0.6

## 二、高纯钢中铁量的测定

(化学光谱法)

(GB 2594.2—81)

总则及一般规定按 GB 1467—78 执行。

### 1、方法提要

在 7M 盐酸溶液中,用异丙醚萃取铁与主体钢分离,浓缩后,以铍做内标,用交流断续电弧激发,进行光谱测定。

测定范围: 0.1~1.0ppm。

### 2、试剂与仪器

盐酸(比重 1.19)、(7M): 特纯。

过氧化氢(30%): 特纯。

异丙醚: 化学纯,使用前蒸馏提纯,并用 7M 盐酸饱和。

二次蒸馏水。

贮备标准溶液:

铍标准溶液: 取光谱纯氧化铍,用盐酸溶解后,配成每毫升含 0.1 毫克铍的盐酸(1+4)溶液。

钠标准溶液: 取光谱纯氯化钠,用水溶解后,配成每毫升含 5 毫克钠的溶液。

钢标准溶液: 取金属钢(99.999%),用盐酸溶解后,配成每毫升含 10 毫克钢的盐酸(1+4)溶液。

铁标准溶液: 取光谱纯铁粉,用盐酸及少量硝酸溶解后,配成每毫升含 1 毫克铁的盐酸(1+4)溶液。

内标溶液: 分别取一定量贮备标准溶液,配成每 0.2 毫升含 0.1 微克铍; 10.0 微克钠; 40.0 微克钢的盐酸(1+4)溶液。

标准级差溶液的配制: 取一定量铁贮备标准溶液,以内标溶液稀释配得每 0.2 毫升含 3.0 微克铁的标准溶液,然后用内标溶液逐次稀释成五个级差溶液,每 0.2 毫升溶液分别各含 3.0、1.0、0.3、0.1、0.03 微克铁; 含 0.1 微克铍; 含 10.0 微克钠; 含 40.0 微克钢的盐酸(1+4)溶液。

聚苯乙烯—苯溶液(1.5%)。

显影液与定影液: 按感光板说明书配制。

感光板: 光谱紫外 II 型。

石墨电极: 光谱纯,直径 6 毫米,长 25 毫米平头电极。使用前用 1 滴聚苯乙烯—苯溶液封闭。

摄谱仪: 中型石英摄谱仪。

交流断续电弧发生器。

非记录式测微光度计。

### 3、分析步骤

称取 1.000 克试样三份，分别置于 15 毫升石英坩埚中(随同试样做三份试剂空白)，加 3 毫升盐酸，盖上表面皿，在防尘罩中低温（小于 90℃）溶解完全。加 3 滴过氧化氢煮沸并蒸干。稍冷，加 5 毫升盐酸溶解盐类，溶液移入 60 毫升分液漏斗中，用 7M 盐酸稀释至 10 毫升，加 10 毫升异丙醚，振荡 1 分钟，静置分层后弃去水相。加 10 毫升 7M 盐酸振荡 1 分钟，静置分层后弃去水相。将有机相移入 15 毫升石英皿中，在红外灯下（不大于 80℃）烤干。取下稍冷加入 0.2 毫升内标溶液溶解残渣，将溶液滴在一对平头石墨电极上，同时吸取标准级差溶液各 0.6 毫升，分别滴在三对平头石墨电极上，在红外灯下烤干，以备摄谱。

光谱条件：

摄谱仪 中型石英摄谱仪，一次摄谱能得 2000~3500 埃光谱，倒数线色散率 3.9~22 埃/毫米。三透镜照明系统，狭缝宽 10 微米，中间光栏高 5 毫米，光圈 1:15。或具有同等性能的仪器。

光源 交流电弧发生器，用交流断续电弧，断续频率 120 次/分，燃弧时间 1/20 秒，电流 9 安培，无预燃，曝光 60 秒，电极间隙 3 毫米。

感光板处理：20℃显影 4 分钟，定影至通透，用水冲洗 10 分钟，晾干。

光度测量与计算：用测微光度计，测量分析线铁 2599.5 埃及内标线铍 2650.4 埃的黑度。以  $\Delta P - \lg C$  绘制工作曲线。由工作曲线查出测定元素量。

铁的含量按下式计算：

$$\text{Fe (ppm)} = \frac{\gamma - \gamma_0}{W}$$

式中： $\gamma$ ——从工作曲线上查得的铁量（微克）；

$\gamma_0$ ——从工作曲线上查得的铁空白量（微克）；

W——称样量（克）。

### 4、允许差

含铁量 (ppm)	允许差 (ppm)
<0.5	0.3
0.5~1.0	0.4

### 三、高纯钢中砷量的测定

#### [二乙氨基二硫代甲酸银 (Ag-DDS) 法]

(GB 2594.3—81)

总则及一般规定按 GB 1467—78 执行。

#### 1、方法提要

在盐酸、碘化钾、二氯化锡溶液中，金属锌粒将砷还原成砷化氢，用 Ag-DDS—三乙醇胺的氯仿溶液吸收。生成的有色络合物于波长 530nm 处测其吸光度。小于 2 微克的硒、碲、汞不干扰测定。

测定范围：0.3~3.0ppm

#### 2、试剂与仪器

硝酸（比重 1.42）：特纯。

盐酸（比重 1.19）：特纯。

氯仿：特纯。

二氯化锡溶液（10%）：称取 10 克二氯化锡溶解于 50 毫升热盐酸中，用水稀释至 100 毫升，混匀。

碘化钾溶液（15%）：称取 15 克碘化钾溶解于 100 毫升水中，混匀。

无砷锌粒。

氢溴酸（8.5M）：蒸馏后使用。

硫酸肼：优级纯。

乙酸铅棉花：脱脂棉在乙酸铅溶液（4 克乙酸铅、2 毫升乙酸加 100 毫升水，摇匀）中浸湿后取出，在 100~105℃ 下烘干备用。

吸收溶液：称取 0.250 克二乙氨基二硫代甲酸银，置于 100 毫升氯仿和 20 毫升三乙醇胺溶液中，搅拌至溶。贮于棕色瓶中，放置过夜使用。

砷标准溶液：

（甲）称取 0.1320 克三氧化二砷（光谱纯）置于 50 毫升烧杯中，加入 10 毫升 2% 氢氧化钠溶液溶解，用盐酸酸化后移入 1000 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 毫克砷。

（乙）移取 1.00 毫升溶液（甲）于 100 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 1 微克砷。

砷化氢发生瓶。

#### 3、分析步骤

称取 2.000 克试样，置于 50 毫升烧杯中（同时进行空白试验）加入 6 毫升硝酸，2 毫升盐酸，盖上表面皿，于低温处溶解并蒸干。移去表面皿，加热除去氮的氧化物，

取下冷却，加入 8 毫升盐酸溶解，将溶液移入 200 毫升蒸馏瓶中，用 13 毫升水洗涤烧杯，合并洗液。加入 2 克硫酸胂，摇匀。然后加入 2 毫升 8.5M 氢溴酸，加热进行蒸馏，用盛有 10 毫升水的发生瓶接收，收集 15 毫升馏出液后取下，加入 1 毫升 15% 碘化钾溶液，摇匀。加入 3 毫升 10% 二氯化锡溶液，摇匀。放置 15 分钟，加入 5 克无砷锌粒，立即接上盛有 3.00 毫升吸收溶液的吸收管，在常温下吸收 50 分钟，取下吸收管，加氯仿至 3.00 毫升，混匀。移入 1 厘米比色皿中，以空白为参比，于波长 530nm 处测其吸光度。从工作曲线上查得砷量。

#### 工作曲线的绘制

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 毫升砷标准溶液（乙），分别置于发生瓶中，加入 4 毫升盐酸，用水稀释至 25 毫升，摇匀。以下操作同分析步骤。测其吸光度，绘制工作曲线。

砷的含量按下式计算：

$$\text{As (ppm)} = \frac{\gamma}{W}$$

式中： $\gamma$ ——从工作曲线查得的砷量（微克）；

$W$ ——称样量（克）。

#### 4、允许差

含砷量 (ppm)	允许差 (ppm)
<0.5	0.3
0.5~1.0	0.4
1.1~3.0	0.5

## 四、高纯铟中铊量的测定 (罗丹明 B 吸光光度法) (GB 2594.4—81)

总则及一般规定按 GB 1467—78 执行。

### 1、方法提要

试样以氢溴酸分解后，在 1.7M 氢溴酸中用异丙醚萃取铊，用罗丹明 B 发色。于波长 550nm 处测其吸光度。小于 5 毫克铟、3 毫克镓、锑不干扰测定。

测定范围为 0.5~3.0ppm。

### 2、试剂

氢溴酸 (8.5N)：蒸馏后使用。

异丙醚：化学纯。

罗丹明 B 溶液 (0.02%)：称 0.100 克罗丹明 B 溶于 500 毫升 1M 盐酸中，混匀。

萃洗液：1.7M 氢溴酸。

磺基水杨酸 (10%)。

铊标准溶液：

(甲) 称取 0.1300 克硝酸铊 (光谱纯) 置于 50 毫升烧杯中，加入少量水溶解，移入 1000 毫升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 毫克铊。

(乙) 取 2.00 毫升溶液 (甲)，移入 100 毫升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 2 微克铊。

### 3、分析步骤

称取 1.000 克试样，置于 50 毫升烧杯中，加入 8.3 毫升 8.5M 氢溴酸 (空白烧杯中加入 3.3 毫升 8.5M 氢溴酸)，置于低温处溶解 (空白蒸干)，取下放冷。溶液移入 60 毫升分液漏斗中 (于空白烧杯中加 5.0 毫升 8.5M 氢溴酸)，用水洗涤烧杯并转入分液漏斗中，用水稀释至 25 毫升 (如溶液发黄，可加入 1~2 毫升 10% 磺基水杨酸)，摇匀。加入 6.00 毫升异丙醚，振荡 1 分钟，静置分层后弃去水相，加入 10 毫升萃洗液，振荡 30 秒，静置分层后弃去水相，加入 5 毫升罗丹明 B，振荡 30 秒，静置分层后弃去水相。将有机相移入 1 厘米比色皿中，以空白为参比，于波长 550nm 处，测其吸光度。从工作曲线上查得铊量。

工作曲线的绘制：

移取 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50 毫升铊标准溶液 (乙)，分别置于盛有 5.0 毫升 8.5N 氢溴酸的 60 毫升分液漏斗中，用水稀释至 25 毫升，以下操作同分析步骤。测其吸光度，绘制工作曲线。

铊的含量按下式计算：

$$Tl (\text{ppm}) = \frac{\gamma}{W}$$

式中： $\gamma$ ——从工作曲线上查得试样的含铊量（微克）；

$W$ ——称样量（克）。

#### 4、允许差

含铊量 (ppm)	允许差 (ppm)
0.5~1.0	0.3
1.1~2.0	0.4
2.1~3.0	0.5

## 五、高纯铟中锡量的测定

### (苯芴酮—溴代十六烷基三甲胺吸光光度法)

(GB 2594.5—81)

总则及一般规定按 GB 1467—78 执行。

#### 1、方法提要

试样用硫酸和硝酸溶解，加热除去过剩的硝酸，在 0.6M 硫酸溶液中，锡（IV）与苯芴酮—溴代十六烷基三甲胺生成的有色络合物，于波长 510nm 处测其吸光度。

铋、铁（III）离子的干扰，借加入酒石酸、高锰酸钾和抗坏血酸消除。

在显色溶液中，分别含 1 克铟、2 微克铜、镉、锌、铝、镁、硅、硒、碲、钙、铅、铋，1 微克砷和 10 微克铁、钨均不干扰锡的测定。

测定范围：0.5~2.0ppm。

#### 2、试剂

硫酸（比重 1.84）、（1+3）：特纯。

硝酸（1.8M）：特纯。

酒石酸溶液（5%）。

高锰酸钾溶液（1%）。

抗坏血酸溶液（2%）：每 100 毫升抗坏血酸溶液中加入 5 滴硫酸（1+3），摇匀。贮存于棕色瓶中备用（可稳定两周）。

苯芴酮溶液（0.04%）：称取 0.08 克苯芴酮溶于 195 毫升乙醇和 5 毫升硫酸（1+3）中，摇匀。贮存于棕色瓶中备用。

溴代十六烷基三甲胺溶液（3%）：称取 6 克溴代十六烷基三甲胺，加 200 毫升乙醇，在 50~60℃ 水浴中加热溶解，摇匀。贮存于棕色瓶中备用。

苯芴酮—溴代十六烷基三甲胺混合溶液：将 0.04% 苯芴酮溶液与 3% 溴代十六烷基三甲胺溶液在使用时等体积混合。

锡标准溶液：

（甲）称取 0.1000 克金属锡（99.99%），置于 150 毫升烧杯中，加 10 毫升硫酸，盖上表面皿高温溶解，取下放冷，移入盛有 30 毫升水的 1000 毫升容量瓶中，放冷后，用硫酸（1+3）洗净表面皿和烧杯并稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 毫克锡。

（乙）吸取 5.00 毫升溶液（甲），置于 250 毫升容量瓶中，用硫酸（1+3）稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 2 微克锡。

#### 3、分析步骤

称取 2.500 克试样置于 150 毫升烧杯中（同时做空白试验），加入 12.5 毫升硫酸（1+3）和 10 毫升 1.8M 硝酸[空白加入 7.5 毫升硫酸（1+3）和 10 毫升 1.8M 硝酸]盖



上表面皿加热溶解<sup>②</sup>，取下表面皿，蒸发至析出大量盐类（空白彻底蒸干），取下放冷，烧杯中加 20 毫升水[空白加 15 毫升水和 5.0 毫升硫酸（1+3）]，盖上表面皿，加热使盐类溶解，取下放冷，用水分别洗入 25 毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

分别移取 10.00 毫升（试样及空白）溶液置于 25 毫升比色管中，加 1.0 毫升 5% 酒石酸溶液，1 滴 1% 高锰酸钾溶液，摇匀。加 1.0 毫升 2% 抗坏血酸溶液，摇匀。加 0.75 毫升苯芴酮—溴代十六烷基三甲胺混合溶液，用水稀释至 15 毫升，摇匀。在 20~30℃ 放置 30 分钟，移入 3 厘米比色皿中，以空白溶液为参比，于波长 510nm 处，测其吸光度。从工作曲线上查出相应的锡量。

工作曲线的绘制：

移取 0.00、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 毫升锡标准溶液（乙），分别置于一组 25 毫升比色管中，各补加硫酸（1+3）至 2.00 毫升，加水稀释至 10 毫升，加 1.0 毫升 5% 酒石酸溶液，以下操作同分析步骤。测其吸光度，绘制工作曲线。

锡的含量按下式计算：

$$\text{Sn (ppm)} = \frac{\gamma}{W \times \frac{V_1}{V}}$$

式中：  $\gamma$ ——从工作曲线上查得的锡量（微克）；  
 $V$ ——试液总体积（毫升）；  
 $V_1$ ——分取试液体积（毫升）；  
 $W$ ——称样量（克）。

#### 4、允许差

含锡量 (ppm)	允许差 (ppm)
0.5~1.0	0.3
1.1~2.0	0.4

注：若试样中含锆，待试样溶解完全后，加 2~3 毫升盐酸（特纯，比重 1.19）摇匀。加热蒸发至刚冒三氧化硫白烟。

## 六、高纯钢中银和镍的分析方法

(补充件)

本标准适用于 GB 8003—87《高纯钢》中银和镍的测定。测定范围  $1 \times 10^{-5}\%$  ~  $1.5 \times 10^{-4}\%$ 。

本标准遵守 GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则和一般规定》。

### A. 1 方法提要

在 5M 氢溴酸溶液中, 用异丙醚萃取钢, 分离富集杂质元素, 以铍作内标, 用交流断续电弧激发, 发射光谱法测定银和镍。

### A. 2 试剂

A.2.1 氢溴酸 (8.5M): 蒸馏后使用。

A.2.2 异丙醚: 化学纯, 使用前蒸馏提纯, 并用 5M 氢溴酸饱和。

A.2.3 二次蒸馏水

A.2.4 盐酸 (1+4), 特纯。

A.2.5 硝酸 (1+1), 特纯。

### A. 3 标准液和内标液

A.3.1 铍标准液: 取光谱纯氧化铍, 用盐酸 (特纯,  $\rho 1.19\text{g/cm}^3$ ) 溶解后, 配成 1mL 含 0.1mg 铍的盐酸 (A.2.4) 溶液。

A.3.2 钠标准溶液: 取光谱纯氧化钠, 用水溶解后, 配成 1mL 含 5mg 钠的溶液。

A.3.3 钢标准溶液: 取金属钢 (纯度为: 99.999%), 用盐酸 (A.2.4) 溶解后, 配成 1mL 含 10mg 钢的盐酸 (A.2.4) 溶液。

A.3.4 银标准溶液: 取金属银 (纯度为: 99.999%), 用硝酸 (A.2.5) 加热溶解后, 驱逐氮氧化物, 配成 1mL 含银 1mg 的硝酸 (A.2.5) 溶液。

A.3.5 镍标准溶液: 取金属镍 (纯度为: 99.999%), 用硝酸 (A.2.5) 加热溶解, 驱逐氮氧化物, 配成 1mL 含镍 1mg 的盐酸 (A.2.4) 溶液。

A.3.6 内标准液: 分别取一定量 A.3.1、A.3.2、A.3.3 的标准溶液, 配成每 0.2mL 含 0.1 $\mu\text{g}$  铍; 10.0 $\mu\text{g}$  钠; 40.0 $\mu\text{g}$  钢的盐酸 (A.2.4) 溶液。

A.3.7 标准级差溶液: 分别取 A.3.1、A.3.2、A.3.3、A.3.4、A.3.5 (根据需要确定所取体积量), 配成每 0.2mL 分别含 3.0 $\mu\text{g}$  镍、含 1.0 $\mu\text{g}$  银, 然后用 A.3.6 逐次稀释成五个级差溶液: 每 0.2mL 分别含 3.0、1.0、0.3、0.1、0.03 $\mu\text{g}$  镍, 分别含 1.0、0.3、0.1、0.03、0.01 $\mu\text{g}$  银, 含 0.1 $\mu\text{g}$  铍, 含 10.0 $\mu\text{g}$  钠, 含 40.0 $\mu\text{g}$  钢的盐酸 (A.2.4) 溶液。

A.3.8 聚苯乙烯—苯溶液。

### A. 4 仪器与材料

A.4.1 显影液与定影液按光谱感光板说明书配制。

A.4.2 感光板：光谱紫外II型。

A.4.3 石墨电极：光谱纯，直径6mm，长25mm平头电极。使用前用1滴聚苯乙烯—苯溶液（A.3.8）封闭。

A.4.4 摄谱仪：中型色散摄谱仪。

A.4.5 交流电弧发生器。

A.4.6 测微光计。

## A. 5 分析步骤

A.5.1 测定数量：称取三份试样进行测定，取其平均值。

A.5.2 试样量：每份称取1.00g试样。

A.5.3 空白试验：随同做三份空白试验。

A.5.4 测定

A.5.4.1 将试样（A.5.2）置于30mL石英坩埚中，加10mL氢溴酸（A.2.1）随同试样做三份空白试验，先加4mL氢溴酸（A.2.1）蒸干，再加6mL氢溴酸（A.2.1），盖上表面皿，在防尘罩中加热（约60℃）溶解后，冷至室温，用水洗入分液漏斗中，并稀释至10mL，加20mL异丙醚（A.2.2），振荡2min，静置分层后，将水相移置另一分液漏斗中，重复萃取一次，静置分层后，水相放入15mL石英坩埚中，在防尘罩中加热（约100℃）蒸干，加3滴王水蒸干，取出稍冷，加0.2mL内标溶液（A.3.6）溶解残渣，将溶液滴在一对平头石墨电极上，同时从各级差溶液（A.3.7）中取0.6mL，分别滴在三对平头石墨电极上，在红外灯下烤干，以备摄谱。

A.5.4.2 摄谱条件：摄谱仪：中型石英摄谱仪，光谱范围2000~5000Å，倒数线色散率3.9~22 Å/mm。三透镜照明系统，狭缝宽10μm，中间光栏高5mm，光圈1:15。或具有同等性能的仪器。光源：交流电弧发生器，用交流断续电弧，断续频率120次/min，燃弧时间1/20s，电流10A，无预燃，曝光60s，电极间隙3mm。

A.5.4.3 感光板处理：20℃显影4min，定影至通透，用水洗10min，晾干。

A.5.4.4 光度测量与计算：用测微光度计测量分析线对的黑度值，以 $\Delta P - \lg C$ 绘制工作曲线，由工作曲线查出被测元素含量。

分析线对见表A1

表A1

分析线对波长 Å	内标线波长 Å
Ag 3280.68	Be 3321.34
Ni 3002.49	Be 3321.34

分析结果的计算，按下式计算试样中各杂质元素的百分含量：

$$\text{Me} (\%) = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^{-4}}{m_0} \times 100$$

式中： $m_2$ ——自工作曲线上查得试样中杂质元素量， $\mu\text{g}$ ；

$m_1$ ——自工作曲线上查得的空白中杂质元素量， $\mu\text{g}$ ；

$m_0$ ——称样量，g。

#### A. 6 允许差

实验之间分析结果的差值应不大于表 A2 中所列的允许差。

测定元素	测定范围	允许差
Ag、Ni	$5 \times 10^{-5}\% \sim 1 \times 10^{-4}\%$	$4 \times 10^{-5}\%$

附加说明：

本标准由沈阳冶炼厂负责起草。

本标准主要起草人吕德梅、姚立业、王新。

自本标准实施之日起，原冶金工业部部标准 YB 1711—78《高纯钢》作废。