

ICP-MS 测定高纯钛中痕量杂质元素含量

ICPMS-237

摘要：参考 YS/T 892《高纯钛化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（报批稿），采用硝酸 - 氢氟酸分解试样后，使用电感耦合等离子体质谱仪直接测定，建立了一种简单快速测定高纯钛样品中多种痕量杂质元素含量的分析方法。实验结果表明：各元素的相关系数 $r > 0.9996$ ，加标回收率在 86.7%-104% 之间。该方法分析速度快，灵敏度高，可以准确分析高纯钛中多元素的含量。

关键词：ICP-MS 高纯钛 痕量 杂质元素

技术特点：

- ❖ 使用耐氢氟酸进样系统和铂锥结合，在低氦气消耗条件下获得准确的定量分析结果；
- ❖ 使用气体在线稀释系统和快速分析功能，降低了锥的维护频率。

纯钛，一般指纯度大于 99% 的钛材料，而纯度达到 99.99% 甚至更高的钛材料，则被称为高纯钛。高纯钛具有密度低、熔点高、耐腐蚀性好、塑性好等特点，近年来随着航空航天和电子信息等高科技行业的发展，高纯钛的需求量正在不断增加。

我国是海绵钛产能最大的国家，但是高纯钛大部分依赖于进口，在一定程度上限制了我国高纯钛的应用与推广。因此，研发高纯钛生产工艺，成为了我国钛工业发展的当务之急，也是拓展高纯钛材料更广泛应用的有效途径。高纯度的钛及钛合金具有良好的可塑性，当有杂质存在时变得脆而硬而影

响其性能，准确分析杂质元素的含量有利于对钛生产工艺进行质量控制。

目前国内高纯钛杂质元素分析主要采用辉光放电质谱法（GD-MS），但由于缺少固体标样，只能进行半定量分析。ICP-MS 检出限低，多元素同时测试，分析速度快，广泛应用于各个领域。本文参考 YS/T 892《高纯钛化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（报批稿），使用 ICP-MS 建立了一种测试高纯钛中多种杂质元素的测试方法。

■ 实验部分

1.1 仪器配置

表 1 ICP-MS 仪器配置

仪器	:	ICPMS-2050 LF (配备 AS-20 自动进样器)
雾化器	:	耐氢氟酸雾化器
雾化室	:	耐氢氟酸雾室
炬管	:	耐氢氟酸 Mini 炬管
采样锥	:	铂锥
截取锥	:	铂锥
内标元素加入方法	:	内标组件

1.2 分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

高频功率	: 1.20 kW	雾化室温度	: 5°C
等离子体气流速	: 9.0 L/min	池气体	: He/H ₂
辅助气流速	: 1.10 L/min	气体流速	: He 6 mL/min
载气流速	: 0.50 L/min		: H ₂ 7 mL/min
稀释气	: 0.30 L/min	池电压	: -40 V
采样深度	: 7.0 mm	能量过滤器电压	: 7.0 V

1.3 样品前处理

称取固体样品 0.1 g (精确至 0.0001 g) 于塑料消解管中, 加入少量水后, 加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸, 低温加热, 待样品完全溶解, 转移至 100 mL 塑料容量瓶并使用纯水定容, 混匀备用, 同时制备空白溶液和加标溶液。

■ 结果与讨论

2.1 溶液配制

标准溶液: 使用 2% HNO₃+2% HF 混合酸介质, 配制混合标准溶液系列, 各元素质量浓度见表 3。

内标溶液: 用 1% 硝酸溶液配制 Sc 和 Cs (浓度分别为 500 和 200 µg/L) 混合内标溶液, 使用内标组件在线加入。

表 3 标准溶液系列 (µg/L)

元素	内标	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4
²⁷ Al*	⁴⁵ Sc*	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
¹¹¹ Cd	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁵² Cr	⁴⁵ Sc	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁵⁶ Fe	⁴⁵ Sc	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁷¹ Ga	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁵⁵ Mn	⁴⁵ Sc	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁹⁵ Mo	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
²⁰⁸ Pb	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
¹²¹ Sb	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
¹¹⁸ Sn	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁸⁸ Sr	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁵¹ V	⁴⁵ Sc	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0
⁹⁰ Zr	¹³³ Cs	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0

说明: 1) * 代表使用的是 H₂ 反应模式; 2) Fe 元素内标由标准推荐的 Cs 改为 Sc, 稳定性明显提高。

2.2 标准曲线

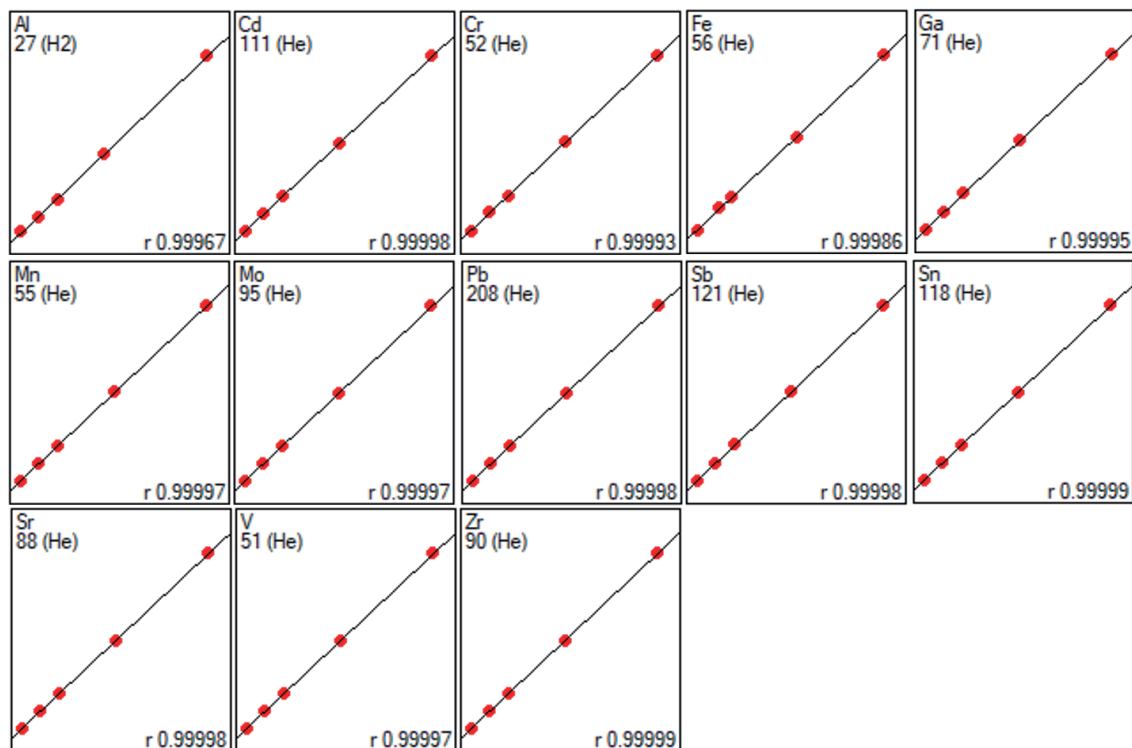


图 1 标准曲线图

2.3 检出限考察

使用样品空白溶液测定 11 次，分别以样品空白浓度的 3 倍和 10 倍标准偏差 (SD) 计算仪器检出限和定量限。按照样品称样量 0.1 g，定容体积 100 mL，计算得到该方法的检出限和定量限，结果见表 4，满足标准要求的元素含量测试下限 0.0001% 的要求。

表 4 检出限和定量限

分析元素	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	仪器定量限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 (%)	方法定量限 (%)
^{27}Al	0.05	0.17	0.000005	0.000017
^{111}Cd	0.007	0.02	0.0000007	0.000002
^{52}Cr	0.02	0.07	0.000002	0.000007
^{56}Fe	0.18	0.60	0.000018	0.00006
^{71}Ga	0.007	0.02	0.0000007	0.000002
^{55}Mn	0.003	0.01	0.0000003	0.000001
^{95}Mo	0.002	0.007	0.0000002	0.0000007
^{208}Pb	0.0005	0.002	0.00000005	0.0000002
^{121}Sb	0.007	0.02	0.0000007	0.000002
^{118}Sn	0.004	0.01	0.0000004	0.000001
^{88}Sr	0.004	0.01	0.0000004	0.000001
^{51}V	0.007	0.02	0.0000007	0.000002
^{90}Zr	0.002	0.007	0.0000002	0.0000007

2.4 样品分析及准确度考察

使用 ICPMS-2050LF 测定了高纯钛样品中杂质元素含量，并通过样品加标回收率实验进行准确度考察。实验结果见表 5 所示，样品加标回收率在 86.7%-104% 范围内。

表 5 高纯钛样品分析及加标回收率

分析元素	测试值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%, n=6)	样品含量 (%)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Al	N.D.	--	N.D.	2.00	2.03	102
Cd	N.D.	--	N.D.	1.00	0.897	89.7
Cr	0.310	7.92	0.00003	1.00	1.33	102
Fe	5.18	2.95	0.00052	1.00	6.15	97.0
Ga	N.D.	--	N.D.	1.00	0.867	86.7
Mn	0.098	7.86	0.00001	1.00	1.07	97.2
Mo	0.637	1.46	0.00006	1.00	1.58	94.3
Pb	0.033	4.03	0.000003	1.00	0.994	96.1
Sb	N.D.	--	N.D.	1.00	0.891	89.1
Sn	0.020	6.70	0.000002	1.00	0.903	88.3
Sr	N.D.	--	N.D.	1.00	1.04	104
V	1.70	2.56	0.00017	1.00	2.68	98.0
Zr	0.095	5.25	0.00001	1.00	0.971	87.6

说明：N.D. 表示小于检仪器检出限或方法检出限。

2.5 内标稳定性考察

按照实验方法进行连续 4 小时测试，内标回收率在 80%-120% 之间。

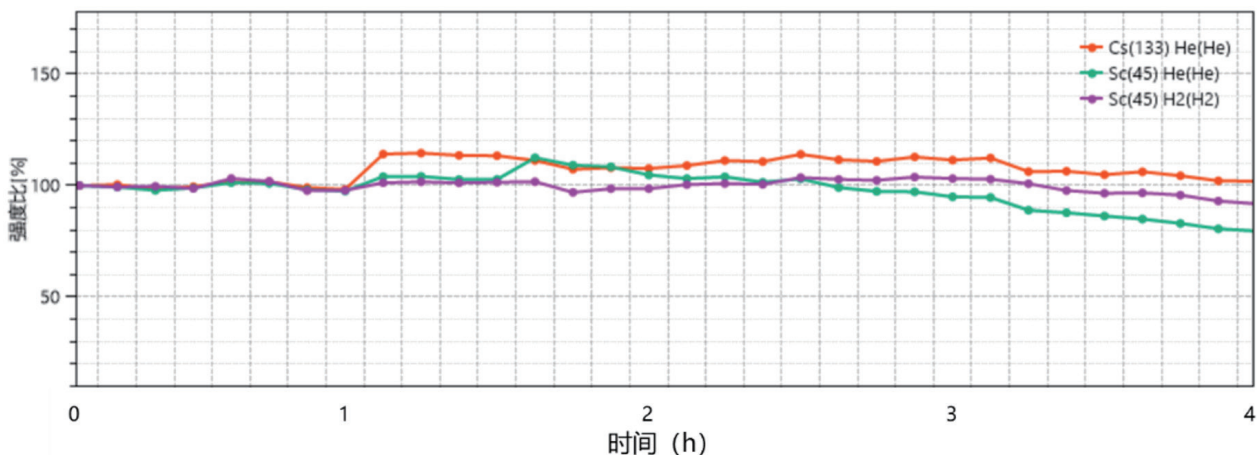


图 2 内标回收率图

■ 结论

本文使用 ICPMS-2050LF 电感耦合等离子体质谱仪结合氢氟酸进样系统，建立了快速准确测试高纯钛中多种元素的分析方法。该方法准确度高，检出限低，适用于高纯钛中多元素测试，满足标准 YS/T 892 中要求元素含量为 0.0001%-0.010% 的测试需求。

岛津应用云

