

ICP-MS 测定高纯钛中痕量杂质元素含量

ICPMS-254

摘要：参考标准 YS/T 892-2024《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》，采用硝酸 - 氢氟酸分解试样后，使用 ICPMS-2050LF 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中 14 种痕量杂质元素含量的分析方法。结果表明该方法检出限低，准确度高，稳定性好，各元素方法检出限在 0.004~0.2 mg/kg 之间。对样品进行连续 5 小时测试，加标样中各元素回收率在 85.5%~120% 之间，标样中各元素回收率在 91.0%~117% 之间，该方法分析速度快，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。

工业上，纯度大于 99% 的钛被称为纯钛；而纯度达到 99.99% 以上的钛则被定义为高纯钛。高纯钛不仅具备更低的密度、更高的熔点与优异的耐腐蚀性，其核心优势在于极高的塑性，这是其应用于航空航天结构件、电子信息靶材及超高纯半导体设备的关键所在。正因如此，近年来高纯钛的需求随高科技产业发展而迅猛增长。

高纯钛是以海绵钛为原料，通过一系列极其复杂和精密的提纯工艺制备的高端产品。我国虽然是全球最大的海绵钛生产国，但在高纯钛领域却面临严峻挑战：高端产品高纯钛长期依赖进口，在一定程度上限制了我国高纯钛的应用与推广。

杂质元素是导致钛材脆化的关键因素，因此，要

实现从海绵钛到高纯钛的产业升级，必须攻克两大核心任务：一是研发高效、稳定的高纯钛制备工艺；二是建立对痕量杂质的精准分析能力，为生产工艺优化和质量控制提供科学依据。这不仅是我国钛工业发展的当务之急，更是拓展高纯钛更广泛应用的必由之路。

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 892-2024《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》，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	铂采样锥
截	取	锥	铂截取锥
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 6.5 mL/min
载气流速	: 0.50 L/min	气体流速	: H ₂ 7 mL/min
稀释气	: 0.30 L/min	池电压	: (He)-50 V/ (H ₂)-40 V
采样深度	: 8.0 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 2.00 和 1.00 mg/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	STD5
²⁷ Al*	⁴⁵ Sc*	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	25.0
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	25.0
⁷¹ Ga	⁴⁵ Sc	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	--
⁶⁰ Ni	⁴⁵ Sc	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: * 代表使用的是 H₂ 反应模式

2.2 标准曲线

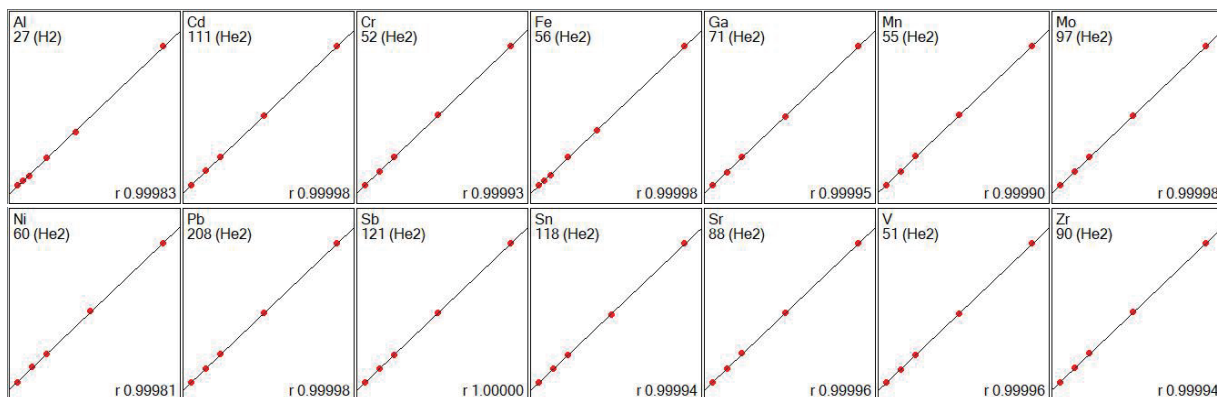


图 1 标准曲线图

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 (μg/L)	仪器定量限 (μg/L)	方法检出限 (mg/kg)	方法定量限 (mg/kg)
²⁷ Al	0.16	0.52	0.2	0.5
¹¹¹ Cd	0.01	0.04	0.01	0.04
⁵² Cr	0.04	0.15	0.04	0.2
⁵⁶ Fe	0.09	0.29	0.09	0.3
⁷¹ Ga	0.02	0.05	0.02	0.05
⁵⁵ Mn	0.03	0.09	0.03	0.09
⁹⁵ Mo	0.009	0.03	0.009	0.03
⁶⁰ Ni	0.22	0.75	0.2	0.8
²⁰⁸ Pb	0.004	0.01	0.004	0.01
¹²¹ Sb	0.006	0.02	0.006	0.02
¹¹⁸ Sn	0.02	0.05	0.02	0.05
⁸⁸ Sr	0.008	0.03	0.008	0.02
⁵¹ V	0.01	0.04	0.01	0.04
⁹⁰ Zr	0.04	0.12	0.04	0.1

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 5 次测定的 RSD 均小于 4.50%，加标回收率在 96.0%-114% 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=5)	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	9.10	0.83	0.0009	5.00	13.9	96.0
Cd	N.D.	--	N.D.	2.00	2.00	100
Cr	0.689	2.40	0.00007	2.00	2.77	104
Fe	16.4	0.35	0.0016	5.00	22.1	114
Ga	N.D.	--	N.D.	2.00	1.96	98.0
Mn	0.177	4.24	0.00002	2.00	2.14	98.2
Mo	2.90	0.40	0.0003	2.00	4.90	98.0
Ni	2.35	1.36	0.0002	2.00	4.49	107
Pb	0.054	3.24	0.000005	2.00	2.17	106
Sb	N.D.	--	N.D.	2.00	2.04	102
Sn	N.D.	--	N.D.	2.00	2.07	104
Sr	N.D.	--	N.D.	2.00	2.04	102
V	0.689	1.01	0.00007	2.00	2.68	99.6
Zr	0.448	1.25	0.00004	2.00	2.51	103

说明：N.D. 表示小于检仪器检出限或方法检出限。

2.5 稳定性考察

按照实验方法，以样品、加标样 (Al、Fe 加标浓度为 $5.00 \mu\text{g/L}$ ，其余元素加标浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$)、标样 (Al、Fe 浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ ，其余元素浓度为 $1.00 \mu\text{g/L}$) 顺序进行连续 5 小时测试。样品平行测定 30 次，RSD 值均小于 10.0%；加标样平行测定 6 次，RSD 值均小于 5.00%；标样平行测试 6 次，RSD 值均小于 10.0%。

表 6 稳定性实验

样品		加标样		标样	
分析元素	RSD (%, n=30)	分析元素	RSD (%, n=6)	分析元素	RSD (%, n=6)
Al	4.64	Al	1.81	Al	2.44
Cd	--	Cd	3.70	Cd	3.45
Cr	9.77	Cr	2.44	Cr	1.44
Fe	1.96	Fe	1.87	Fe	2.10
Ga	--	Ga	3.11	Ga	3.49
Mn	9.52	Mn	2.62	Mn	1.34
Mo	4.12	Mo	0.96	Mo	1.55
Ni	5.76	Ni	2.54	Ni	9.63
Pb	8.85	Pb	4.26	Pb	3.65
Sb	--	Sb	4.48	Sb	2.15
Sn	--	Sn	2.55	Sn	2.40
Sr	--	Sr	5.13	Sr	2.91
V	2.16	V	1.48	V	2.82
Zr	5.41	Zr	4.54	Zr	1.64

按照实验方法,连续5小时对加标样(Al、Fe加标浓度为5.00 μg/L,其余元素加标浓度为2.00 μg/L)、标样(Al、Fe浓度为10.0 μg/L,其余元素浓度为1.00 μg/L)进行6组测试,加标样中各元素回收率在85.5%~120%之间,标样中各元素回收率在91.0%~117%之间。

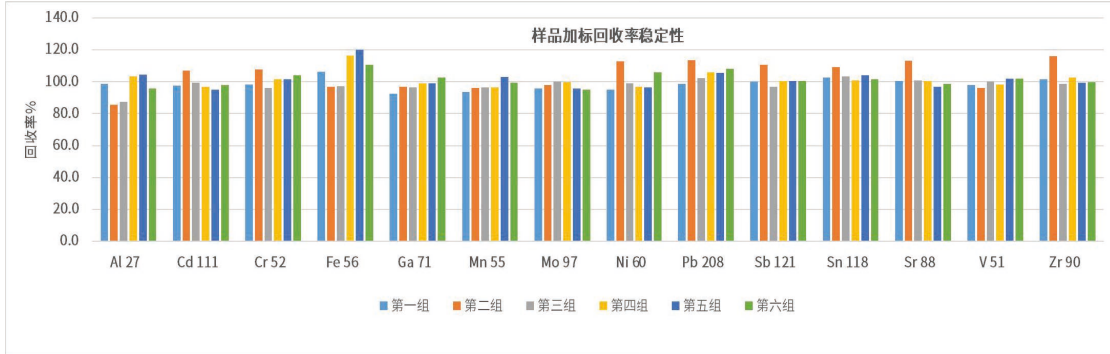


图2 连续5小时6组加标样回收率稳定性图

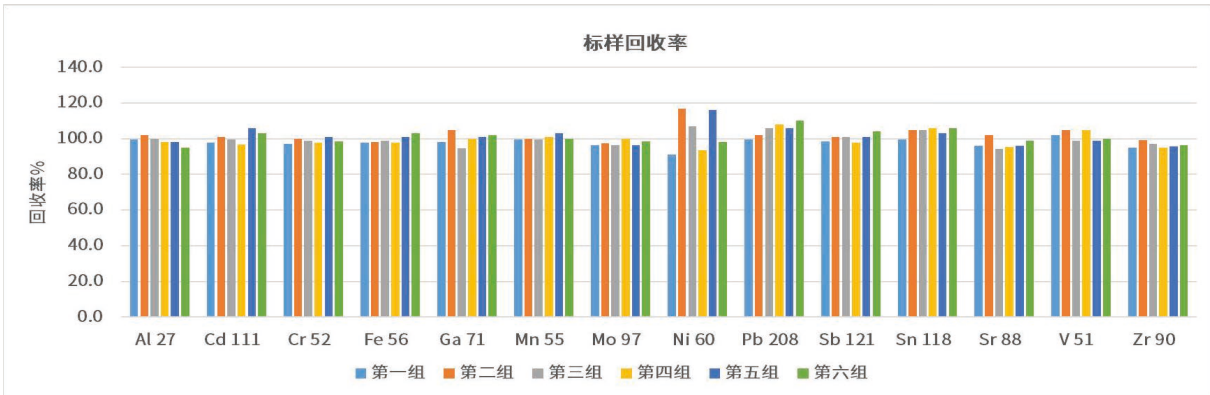


图3 连续5小时6组标样回收率稳定性图

2.6 内标稳定性

对样品进行连续5小时测试,计算每次内标强度与第一个样品内标强度比值,内标回收率在72.0%~100%之间。

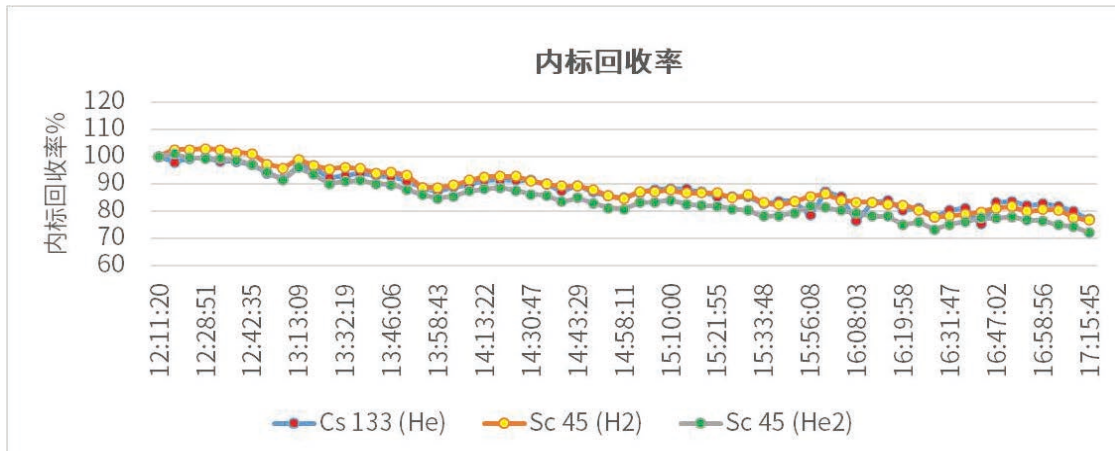


图4 连续5小时内标回收率稳定性图

■ 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 892-2024 中要求元素含量为 0.0001%-0.010% 的测试需求。

岛津应用云

