

## 痕量元素分析

# 使用单四极杆电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析纯金属和镍基高温合金中的杂质

## 作者

Fei Wang<sup>1</sup>、Yanping Wang<sup>2</sup>、Run Ye<sup>1</sup>、  
Alex Li<sup>1</sup>、Li Liu<sup>2</sup>、Min Xu<sup>1</sup>、Tomoko  
Vincent<sup>3</sup>

<sup>1</sup>赛默飞世尔科技，中国北京

<sup>2</sup>赛默飞世尔科技，中国上海

<sup>3</sup>赛默飞世尔科技，德国不来梅

## 关键词

批量分析，纯金属，高基质，冶金，镍基合金

## 目标

本应用说明旨在演示如何使用 ICP-MS 对纯金属和金属合金的杂质和主要成分进行可靠分析。

## 引言

材料性能是确保现代应用中成功使用材料的关键因素。特定机械或化学性能通常取决于材料中某些元素的存在和含量。由于很大一部分建筑材料都使用冶金产品，因此了解纯金属或合金中微量元素的浓度至关重要。现代金属材料可分为非铁金属和含铁金属。含铁材料以铁为主要成分，包括不同类型的钢（即铸铁或不锈钢）。它们具有耐高温和易于回收等性能。相反，非铁材料不含铁，包括铝、铜、锌等金属以及黄铜等合金。

含铁和非铁金属材料在现代建筑、汽车、航空航天、电子和（清洁）能源生产等各个行业中发挥着至关重要的作用。了解加工技术的特点、性能和潜在影响非常重要，可以确保冶金工程师设计和生产适合不同应用的高质量产品。需要明确主要成分、添加剂和痕量杂质，以确保最终产品满足耐腐蚀性和耐热性、导电性或成形性方面的性能要求。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有优异的灵敏度，通常是测定痕量和超痕量杂质的首选技术。它只需几分钟即可完成完整的多元素分析工作，因此样本处理量也很高。但广为人知的是，ICP-MS 在分析高基质样本时力有不逮。样本基质可能会显著影响仪器的灵敏度，导致内标的强烈波动（抑制和漂移），并导致系统维护增加，接口锥、炬管和中心管或雾化器阻塞还会增加不必要的停机时间。为了克服这一限制，必须使用液体稀释剂或使用仪器本身直接提供的氦气对样本进行稀释。

本应用的重点是开发一种快速、可靠、准确的方法，该方法使用具有氦气稀释 (AGD) 功能的 Thermo Scientific™ iCAP™ MSX ICP-MS 分析纯金属和金属合金材料中的主量和痕量元素。

实验

仪器参数的实验优化

将 iCAP MSX ICP-MS 与 Thermo Scientific™ iSC-65 自动进样器相结合，可用于所有分析。进样系统包括Peltier冷却系统（温度为 2.7 °C）、PFA 旋流雾化室（Savillex，美国明尼苏达州伊登普雷利）、PFA 同心雾化器(Savillex) 和 PLUS 炬管（带有 2.0 mm 内径的可拆卸式蓝宝石中心管）。内置氦气加湿器用于雾化器气体的加湿，以防止盐沉积在雾化器出口处，同时配有集成“氦气稀释”功能。

为了进一步增加仪器的正常运行时间，使用了IMH智能基体处理技术，这是 Thermo Scientific™ iCAP™ MX 系列 ICP-MS 仪器的独特功能，以减少在样本提取和清洗过程中接触样本基质。

由于样本基质相对较高 (0.1%)，预计会有大量复杂的多原子干扰。为了去除多原子干扰，本研究采用以氦气为碰撞/反应气体的

动能歧视 (KED) 作为综合干扰去除方法。表1总结了仪器配置和分析参数。

表1. 仪器配置和操作参数

参数	数值（常规分析）
雾化器	C-Flow 400d (C400d) PFA 同心雾化器 400 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
蠕动泵管	PVC 橙黄色管，内径为 0.51 mm
蠕动泵速度	25 rpm
加湿器	开启
雾化室	PFA旋流雾化室，温度为2.7 °C
炬管	PLUS 炬管
中心管	内径为 2.0mm 内径，蓝宝石
接口	铂取样锥和截取锥
等离子体功率	1,550 W
AGD 设置	AGD 5级
AGD 流速	0.50 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
雾化器气体	0.45 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
QCell 设置	He KED
QCell 气体流速	100% He 4.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
CR 偏差	-21 V
Q3 偏差	-18 V
扫描设置	基质元素为0.05秒，其他元素为0.1秒驻留时间，5次扫描，3次主运行
每个样本的分析时间	总共2分钟40秒：包括提取（45秒）和冲洗（25秒）、Step Ahead（17秒）、基质稳定时间（15秒）

样本制备

使用预先清洁（在 2% HNO<sub>3</sub>（Optima™ 级，Fisher Chemical™）中处理72小时）的聚丙烯瓶制备所有空白、标准品和样本。

制备了五种认证标准物质（镍基高温合金成分分析标准物质，NCS 标准材料部（中国北京），GBW01636、GBW01637、GBW01638、GBW01639、GBW01640）用于该分析。分析前对所有样本进行消解。

精确称量各样本约 0.1 g 的等分试样，放入 Teflon™ 烧杯中，加入1.5 mL HNO<sub>3</sub>（68% Tracel Metal™ 级，Fisher Chemical™）、4.5 mL HCl（35% Tracel Metal 级，Fisher Chemical）和 1 mL HF（47% Tracel Metal 级，Fisher Chemical）的混合酸进行消解，并在 180 °C 下使用电热板进行20分钟消解。然后将超纯水加入样本以制成 100 ml 溶液，使得在测量的样本溶液中总溶解固体量约为 0.1%。分析前未进行进一步稀释。本研究的一个目的是研究仪器的能力：不仅可以测定痕量杂质，还可以测量高浓度样本中的主要成分。

为了评估杂质定量分析的可行性，在含有 Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 各 1,000 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液中以 25 µg·L<sup>-1</sup> 水平进行加标回收测试，该溶液采用 10,000 mg·L<sup>-1</sup> 的单一标准溶液（SPEX CertiPrep™，美国新泽西州梅塔钦）制备。

尽管样本基质具有挑战性，但为了证明仪器的精准分析能力，对内标进行了严密的监测，以确定是否存在基质抑制。。

使用 2 v/v % HNO<sub>3</sub>（Optima 级，Fisher Scientific）制备样本稀释液、校准空白、一系列标准品和一个质控品 (QC)。使用一种内标

混合物（10 µg·L<sup>-1</sup> Rh 和 Re）加标所有样本和标准品。元素和最终浓度如表2所示。

结果与讨论

灵敏度和线性度

表3总结了应用内标、仪器检测限 (IDL)、获得的方法检测限 (MDL) 以及决定系数 (R<sup>2</sup>)，适用于本研究中分析的所有21种元素。请注意，分析物使用了不同的分辨率设置（正常和高）。测定主含量元素时使用高分辨率模式，将在给定质荷比下观察到的平均峰宽调整为约 0.4 amu（而不是正常分辨率下的约 0.7-0.8 amu）。这导致观察到的信号强度降低，从而减少了电子倍增器消耗并因此延长了使用寿命。发现所有分析物的决定系数 (R<sup>2</sup>) 均大于 0.9993，这表明每种分析物在确定的浓度范围内具有极好的线性响应。IDL 计算为校准空白重复测量10次所得标准偏差的三倍。请注意，这些 LOD 包括使用 AGD 应用的稀释因子。MDL 以仪器检测限为基础，但考虑了消解过程中产生的稀释因子1,000，并描述了固体样本材料中可以检测到的分析物最小值。

方法确认

标准物质分析

作为本研究的一部分，分析了五种镍高温合金认证标准物质，以验证方法的准确度和精度。结果表明，目标分析物的测定浓度与认证值相符，证明了方法准确度。对于所有标准物质，至少测量了来自两个独立样本的六组分析数据，因此也证明该方法可以提供极高精度（表4）。

表2. 校准标准品的浓度详情总结，CCV（持续校准验证）。

所有数值均以 µg·L<sup>-1</sup> 为单位。

	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5	STD-6	QC CCV	加标回收
Be、Mg、Ca、Ga、As、Se、Cd、 Ag、In、Sb、Pb、Bi	25	50	100	-	-	-	25	25
Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn	25	50	100	250,000	500,000	1,000,000	250,000	-

表3. 内标、R<sup>2</sup>、LOD结果汇总

内标溶液		四极分辨率	R <sup>2</sup>	LOD (µg·L <sup>-1</sup> )	MDL (µg·kg <sup>-1</sup> )
<sup>9</sup> Be	<sup>103</sup> Rh	正常	0.9999	<0.001	<0.001
<sup>24</sup> Mg		正常	0.9999	0.69	690
<sup>27</sup> Al		高	0.9993	0.05	50
<sup>44</sup> Ca		正常	0.9998	0.06	60
<sup>53</sup> Cr		高	> 0.9999	0.03	30
<sup>55</sup> Mn		高	0.9999	0.08	80
<sup>57</sup> Fe		高	0.9999	0.04	40
<sup>58</sup> Co		高	> 0.9999	0.006	6
<sup>60</sup> Ni		高	> 0.9999	0.02	20
<sup>63</sup> Cu		高	0.9996	0.02	20
<sup>66</sup> Zn		高	0.9999	0.051	51
<sup>71</sup> Ga		正常	0.9999	<0.001	1
<sup>75</sup> As		正常	0.9998	0.09	90
<sup>78</sup> Se		正常	0.9998	0.79	790
<sup>82</sup> Se		正常	0.9998	1.34	1,340
<sup>106</sup> Cd		正常	> 0.9999	0.041	41
<sup>107</sup> Ag		正常	> 0.9999	0.001	1
<sup>115</sup> In		正常	> 0.9999	0.001	1
<sup>121</sup> Sb		正常	> 0.9999	0.01	10
<sup>208</sup> Pb	<sup>185</sup> Re	正常	> 0.9999	0.001	1
<sup>209</sup> Bi		正常	> 0.9999	0.001	1

表4. 获得的镍基合金定量结果。分析物浓度报告为 mg·kg<sup>-1</sup>。总结了分析物结果，仅显示具有参考值的结果。已为每种认证标准物质制备两个样本和重复3次分析，并使用六个分析结果评估标准偏差 (stdev)。

GBW 1636					GBW 1637			
	测量值	标准偏差	回收率	参考值	测量值	标准偏差	回收率	参考值
<sup>63</sup> Cu	471.17	8.60	83%	571	293.68	2.29	81%	363
<sup>66</sup> Zn	10.53	0.42	88%	12	10.50	0.28	81%	13
<sup>71</sup> Ga	29.31	0.64	95%	31	30.49	0.32	90%	34
<sup>75</sup> As	6.31	0.24	94%	6.7	13.27	0.17	95%	14
<sup>82</sup> Se	10.91	0.88	111%	9.8	13.76	0.52	115%	12
<sup>106</sup> Cd	0.30	0.06	97%	0.31	0.06	0.04	-	< 0.02
<sup>107</sup> Ag	0.73	0.02	93%	0.78	0.73	0.02	73%	1
<sup>115</sup> In	0.73	0.10	83%	0.88	7.25	0.09	101%	7.2
<sup>121</sup> Sb	1.35	0.09	96%	1.4	3.53	0.06	107%	3.3
<sup>208</sup> Pb	3.61	0.13	106%	3.4	3.60	0.04	97%	3.7
<sup>209</sup> Bi	0.16	0.01	113%	0.14	0.21	0.04	111%	0.19

表4. (续)

	GBW 1638				GBW 1639			
	测量值	标准偏差	回收率	参考值	测量值	标准偏差	回收率	参考值
<sup>63</sup> Cu	148.2	1.16	86%	172	77.0	2.32	82%	94
<sup>66</sup> Zn	11.6	0.26	83%	14	14.4	0.40	96%	15
<sup>71</sup> Ga	34.6	0.29	91%	38	50.4	1.36	97%	52
<sup>75</sup> As	91.7	0.93	96%	96	43.8	1.34	100%	44
<sup>82</sup> Se	4.2	0.80	103%	4.1	2.6	0.35	103%	2.5
<sup>106</sup> Cd	<MDL	0.06	-	<0.02	0.1	0.03	-	<0.02
<sup>107</sup> Ag	2.7	0.08	106%	2.6	4.7	0.12	106%	4.4
<sup>115</sup> In	2.4	0.03	91%	2.6	35.5	1.15	115%	31
<sup>121</sup> Sb	17.5	0.21	109%	16	52.8	1.65	108%	49
<sup>208</sup> Pb	4.6	0.10	99%	4.7	8.3	0.08	101%	8.2
<sup>209</sup> Bi	1.1	0.16	90%	1.2	2.1	0.01	106%	2

	GBW 1640			
	测量值	标准偏差	回收率	参考值
<sup>63</sup> Cu	43.0	1.38	81%	53
<sup>66</sup> Zn	10.4	0.80	80%	13
<sup>71</sup> Ga	46.8	0.82	95%	49
<sup>75</sup> As	24.8	0.37	99%	25
<sup>82</sup> Se	2.2	0.18	100%	2.2
<sup>106</sup> Cd	0.06	0.06	-	< 0.02
<sup>107</sup> Ag	5.9	0.07	110%	5.4
<sup>115</sup> In	10.6	0.18	106%	10
<sup>121</sup> Sb	34.6	0.34	105%	33
<sup>208</sup> Pb	11.0	0.07	100%	11
<sup>209</sup> Bi	1.8	0.05	99%	1.8

加标回收测试

为了进一步验证分析的准确度，在 25 µg·L<sup>-1</sup>浓度下进行加标回收，将加标溶液添加到含有 Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 各 1,000 mg·L<sup>-1</sup>的溶液中。从分析中获得的结果表明，大多数元素在85%至105%的范围内具有极好的加标回收率。这表明所用分析方法的可靠性和准确度（图1）。

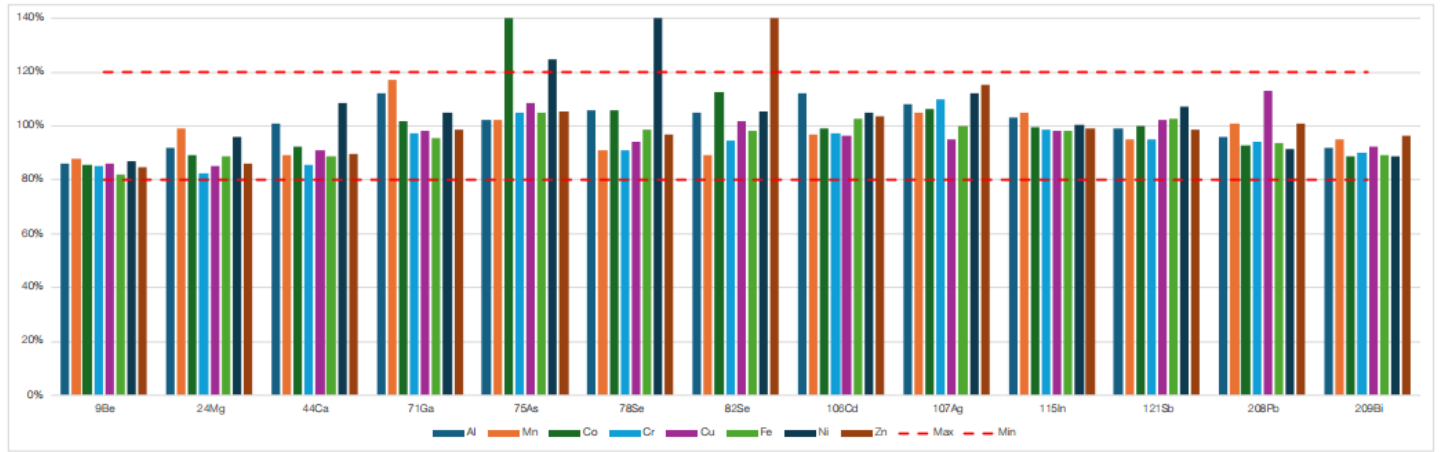


图1. 在含有 Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 各1,000 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液中进行加标回收测试后获得的结果

但是，如前所述，对于某些元素，仅靠 KED 无法完全去除基质产生的特定干扰，因此导致假阳性结果。在钴 (Co) 存在的情况下，由于同质异位素  $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$  的形成，As 存在显著偏差；而在 Ni 和 Zn 存在的情况下，Fe 显示出明显的假阳性结果。但在后一种情况下，通过适当选择需要监测的同位素可以避免干扰。在  $1,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  镍基质存在的情况下， $^{78}\text{Se}$  呈现假阳性，而使用  $^{82}\text{Se}$  可以进行监测并具有良好的准确度。同样，在  $1,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Zn 存在的情况下， $^{82}\text{Se}$  受到干扰，但可以使用  $^{78}\text{Se}$  进行测量。此时大量干扰（例如， $^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}$  对  $^{78}\text{Se}$  和  $^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}$  对  $^{82}\text{Se}$  的干扰）会导致不正确的结果。但是，对于这些情况，三重四极杆 ICP-MS 将能够避免所有干扰，<sup>1,2</sup>结果通常为所有基质中的杂质分析物提供极好的回收率。

### 长期稳健性评估

为了模拟高通量分析，对包含先前已分析过样本溶液的较大批次进行了分析。

对仪器进行校准后，对含有认证标准物质（在消解过程中稀释至 0.1% 基质含量）或含有  $1,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  单元素标准溶液的样本进行分析，并进行所需的 QC 检查。分析总数为 258（包括 160 个冶金基质样本和 21 个校准品和 56 个 QC 检查），总分析时间约为 9 小时（图 2）。

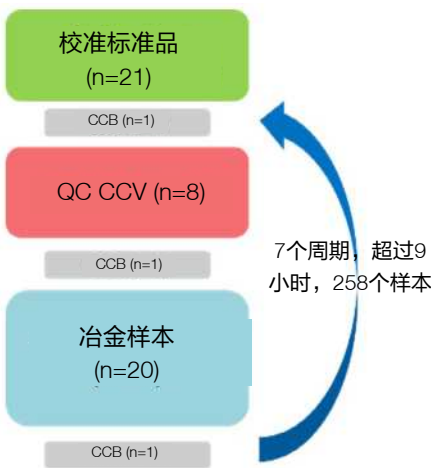


图2. 为测试所提议方法的长期性能而分析的批次示意图。分为 7 部分，每部分包含 20 个金属基体样本。

图 3 显示了所有分析物的回收率，该分析是 21 种同位素的持续校准验证检查 (CCV,  $n=7$ ) 的一部分。如表 2 所示，QC 检查涵盖了两种典型杂质（在  $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度下进行测试）以及在含铁和非铁材料中发现的高浓度基质元素。QC 检查在  $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度下进行。数据表明回收率极佳（在 90% 至 105% 范围内）。因此，iCAP MSX ICP-MS 可实现稳健可靠的长期分析，即使对于在金属及合金样本分析中发现的挑战性基质也是如此。

无论基质成分如何，内标响应都是一致的，完全在校准曲线初始空白测量响应的 80-120% 普遍接受范围内。在该批次的整个运行期间，两种内标（Rh 和 Re）均显示出可预测的回收率（约在 83% 至 112% 范围内），在 9 小时内表现出稳健的分析性能。

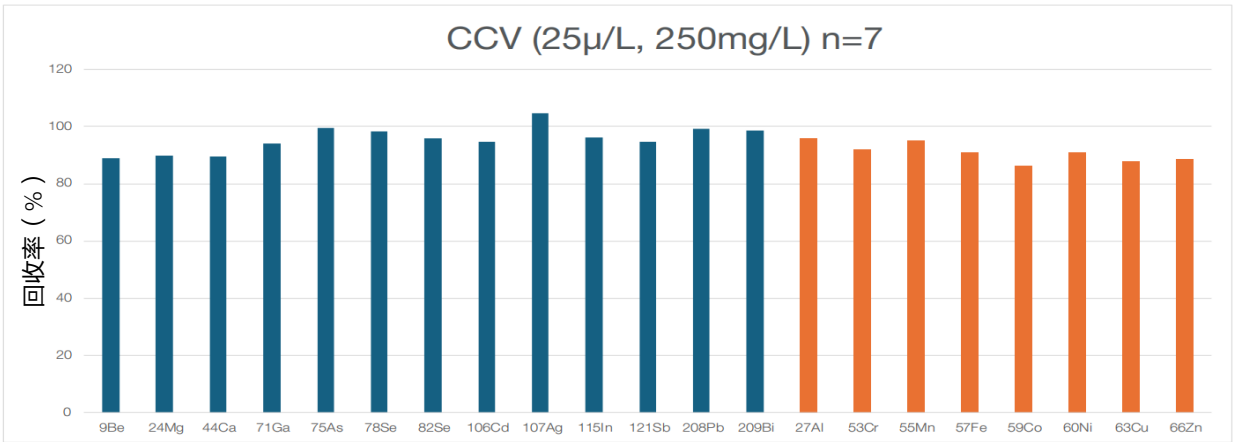


图3. 测量 21 种同位素的 QC 校准验证结果。蓝色条为  $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，橙色条为  $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （请参阅表 2）。



## 结论

使用 iCAP MSX ICP-MS 分析了消解镍基高温合金认证标准物质中的20种元素以及含有  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  元素的选定单元素标准溶液（通常用于制备非铁材料和合金）。在分析物中，几种关键干扰可能导致意外偏差，但 He KED 模式在大多数情况下可以实现一致的去除效果。对该分析方法进行了严格测试，获得的结果清楚地证明了以下分析优势：

- 将单一测量模式与其他功能结合使用，提高仪器生产率，促使总分析时间缩短至 <3 分钟/样本（包括提取和清洗时间）。
- 研究中所涉及20种元素（包括主量以及痕量和超痕量杂质）的分析结果与认证值非常吻合。
- 开发的方法提供了所有分析物需要的检测限和线性响应，并覆盖了25至  $1,000,000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的动态范围。

已证明“氦气稀释”（AGD 5 级）功能可以有效地克服与基质含量高且多变相关的挑战。稀释在仪器内部自动完成，无需额外的样

本处理。AGD 完全集成于 Qtegra ISDS 软件中，因此易于设置和操作。

## 参考文献

1. Manecki, M.; Kutscher, D.; McSheehy Ducos, S. Thermo Fisher Scientific, Application Note 43404 - Accurate measurement of elemental impurities in metals and metal alloys using triple quadrupole ICP-MS, 2020. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-43404-ICP-MS-Impurities-Metals-Alloys-AN43404-EN.pdf>
2. Vincent, T.; Rantanen, M.; Kalliovaara, E.; Köymäri, H. Thermo Fisher Scientific, Application Note 44463 - Robust and accurate analysis of refined nickel using triple quadrupole ICP-MS, 2020. [https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-44463-icp-ms-refined-nickel-an44463-en.pdf?icid=CAD\\_blog\\_mining\\_2023Aug](https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-44463-icp-ms-refined-nickel-an44463-en.pdf?icid=CAD_blog_mining_2023Aug)

## 致谢

感谢钢研纳克检测技术股份有限公司（中国北京）在样本制备方面提供的帮助。

 欲了解更多信息，请访问 [thermofisher.com/icpms](https://thermofisher.com/icpms)

一般实验室设备 – 不适用于诊断程序。© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. 保留所有权利。除非另有规定，否则所有商标均为 Thermo Fisher Scientific 及其子公司所有。Teflon 是 Chemours Company FC, LLC 的商标。SPEX CertiPrep 是 SPEX CertiPrep Group LLC 的商标。本信息作为 Thermo Fisher Scientific 产品功能的示例提供。不鼓励以任何可能侵犯他人知识产权的方式使用这些产品。规格、条款和价格可能有所变化。并非所有产品在所有国家均有销售。详情请咨询当地销售代表。AN003162 0724

**thermo** scientific