



ICP-MS 法测定高纯锡中痕量锌、铝、镉和银

马晓敏, 禄妮, 周恺, 孙宝莲, 李波

(西北有色金属研究院, 陕西西安 710016)

摘要: 金属锡因其良好的物理性能被广泛应用于国防军工、电子设备以及食品包装等多个领域。而其中的杂质元素直接影响锡的性质, 所以锡锭的产品标准中对于杂质元素有着严格的要求。该文选择美国 PerkinElmer 公司 NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 建立检测高纯锡中四种痕量杂质元素锌、铝、镉和银的方法。对仪器参数、同位素选择、酸度影响及内标元素的实验条件分别进行优化。该方法具有样品前处理简单、灵敏度高、稳定性好的特点, 各元素的检出限均小于 0.147 3 ng/mL。加标回收实验表明, 各待测元素的回收率在 94.0%~109% 之间, 精密度实验 11 次平行实验结果 RSD 均小于 5.2%, 与 ICP-AES 方法数据比对结果相吻合, 说明样品检测实验结果准确度高、精密度好、结果稳定可靠。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 高纯锡; 痕量; 检测限

文献标志码: A **文章编号:** 1674-5124(2018)06-0038-04

Quantitative determination of Zinc, Aluminium, Cadmium and Silver in high-purity Tin by ICP-MS

MA Xiaomin, LU Ni, ZHOU Kai, SUN Baolian, LI Bo

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Tin is widely used in defense industry, electronic equipment, food packaging and other fields because of its good physical properties. The impurities directly affects the quality of tin, so the standard of tin put forward a claim for impurity elements. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) of PE was used for the detection of four trace impurity elements zinc, aluminum, cadmium and silver in high purity tin. Instrument parameters, isotope, acidity and internal standard elements were optimized. This method is simple, sensitive and stable, the detection limit of each element is less than 0.147 3 ng/mL. The recovery rate of each element is between 94.0% and 109%, and the RSDs of 11 parallel experiments in precision experiment were less than 5.2%, which was consistent with the results of ICP-AES. The results show that the method is accurate, precise and reliable.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry; high purity tin; trace; detection limit

0 引言

金属锡熔点低、无毒且耐腐蚀, 能与许多金属

形成合金, 有良好的延展性以及外表美观等特性, 使得锡的重要性和应用范围不断显现和扩大^[1]。目

收稿日期: 2017-11-22; 收到修改稿日期: 2018-01-08

作者简介: 马晓敏(1985-), 女, 陕西西安市人, 工程师, 硕士, 主要从事稀有金属材料中元素的测定。

前, 锡被广泛应用于国防军工、电子设备以及食品包装等领域^[2]。但金属锡中的杂质元素直接影响锡的性质, 锡锭的产品标准中对于锌、铝、镉和银等杂质元素有着严格的要求, 例如: 纯度大于 99.95% 的锡中, 要求锌、铝、镉和银 4 种杂质质量分数均小于 0.001 0%。

锡中杂质的主要分析方法有光度法^[3]、光电直读光谱法^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5]、原子吸收光谱法^[6-7]和电感耦合等离子体质谱法。其中光度法实验步骤繁琐, 痕量元素测定容易引入新的杂质; 电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收光谱法稳定性好, 但对于痕量元素的检测灵敏度不够。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)基体干扰小、灵敏度高、稳定性好, 并且可以多元素同时测定。近年来, ICP-MS 越来越多的应用于高纯金属和高纯金属氧化物分析, 如高纯钛^[7]、高纯钨^[8]、高纯钼^[9]、高纯氧化钼^[10]、高纯氧化钛^[11]高纯钪和高纯氧化钪^[12]。

研究结果表明与 ICP-AES 相比, 大多数元素的检测限可提高 1~2 个数量级。但现有 ICP-MS 法测定锡中杂质需先将基体去除, 不但操作复杂且易引入新的杂质^[13-15]。

本文依据灵敏度、双电荷数目比例、背景强度和精密度等仪器参考指标, 进行了一系列仪器工作

最佳参数的优化, 如载气、辅助气、等离子气 3 种气体的流量和 ICP 发生功率, 建立了不经分离富集直接快速测定高纯锡中锌、铝、镉和银含量的方法。综合待测元素的天然丰度和干扰因素, 选择了最佳的同位素。通过在线加入内标的方法, 有效地消除了基体干扰。在最优的条件下, 采集各元素信号绘制标准曲线, 相关系数均在 0.999 以上。对空白溶液进行 11 次连续检测, 计算出待测元素的检出限, 4 种元素的检出限均小于 0.147 3 ng/mL, 表明本方法具有高的灵敏度和低的检测限。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸(MOS 级), 盐酸(MOS 级), 超纯水(二级去离子水, 电导率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。调谐溶液: 1 ng/mL 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合溶液; PE 公司 N9300233 混合标准溶液: 10 $\mu\text{g/mL}$ Zn、Al、Cd、Ag 等元素; Rh 国家标准溶液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 钢铁研究总院; Sc 国家标准溶液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 钢铁研究总院。

1.2 仪器

美国 PerkinElmer 公司 NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪, 配置同心雾化器, 实验中选择玻璃雾室。仪器的主要参数如表 1 所示; Storius 公司 arium pro 型纯水机; Storius 公司 BSA 124s 型天平; 电热板。

表 1 仪器工作参数

载气流量/(L·min ⁻¹)	辅气流量/(L·min ⁻¹)	等离子气流量/(L·min ⁻¹)	功率/W	Rpa	Rpq	采样锥	截取锥	扫描方式
0.89	1.2	18	1000	0	0.25	镍锥 $\Phi 1.1$	镍锥 $\Phi 0.9$	跳峰方式

1.3 标准溶液和内标溶液的制备

将上述 N9300233 混合标准溶液配制成系列标准溶液, 使其中待测元素 Zn、Al、Cd、Ag 的质量浓度分别为: 0.00, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00, 100.00 ng/mL。标准溶液介质为 2% HNO_3 。配置 Rh 和 Sc 混合溶液, 其中 Rh 和 Sc 含量约为 10 ng/mL。

1.4 样品的溶解

准确称取 0.1000 g 高纯锡屑状样品, 置于烧杯中, 加入 2 mL 王水, 在电热板上加热溶解, 溶解后溶液清亮。待溶液冷却后转至 100 mL 容量瓶中, 定容备用。随同做试剂空白。

1.5 工作曲线的绘制

采用电感耦合等离子质谱仪检测, 以质量分数为横坐标, 信号强度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.6 样品的测定

按标准系列、样品空白、样品的顺序进行检测。进样采用两路蠕动泵, 一路进试剂空白、标准系列和样品, 另一路始终进混合内标溶液。确保标准溶液和样品与内标溶液雾化前混合。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数

通过对含有 Be、Mg、In、U(质量浓度为 1 ng/mL) 的调谐溶液中元素灵敏度、氧化数比例 CeO^+/Ce^+ 、双电荷数目、背景和精密度逐一检查, 进行仪器参数的优化和调谐。待 ICP-MS 点火稳定后, 在调谐窗口观察 Be、Mg、In、U 的质荷比的强度(用 cps 表示), 以选出 ICP-MS 的最佳参数, 使仪器达到灵敏度和精密度最高、稳定性最好的状态。每次测定

3个平行样,最终参数如表1所示。

2.2 测定同位素选择

根据丰度大、干扰小、灵敏度高的原则来选择同位素,综合考虑信噪比、稳定性及待测元素间的相互干扰,保证分析结果的准确性。如镉元素,天然丰度较大的同位素 Cd111.9030、Cd113.9040 和 Cd115.9050 都与基体锡元素有干扰,因此,在实验中 Cd 应避免选择这几种同位素。经过仔细筛选,各待测元素选用的同位素见表2。

表2 元素同位素选择及干扰

元素	质量数	天然丰度/%	干扰物
Al	26.9815	100.000000	BO,CN,BeO
Zn	65.9260	27.900000	TiO,VO,SO ₂ ,Ba ²⁺
Cd	110.9040	12.800000	MoO
Ag	106.9050	51.839000	YO,ZrO

2.3 酸度影响

实验中使用 MOS 级硝酸和盐酸,虽然其中各杂质的含量很小,但是对于高纯物质的分析却不可忽视,因为其直接影响元素的测定下限。本实验考察了不同酸度下,元素的信号变化。在酸度为 0.5%、1%、2%、3% 和 5% 逐渐增加的条件测定待测元素的信号,发现 Zn、Cd 和 Ag 的信号几乎没有变化,而 Al 的信号有所增大。故在溶解样品时应尽量减小酸的用量。并确保标准系列溶液和样品中酸度完全一致。

2.4 内标元素的选择

ICP-MS 分析中的基体效应是指基体元素在测量过程中使待测元素信号的强度增强或抑制而形成的非谱线干扰。实验过程中使用内标会有效克服基体效应,提高实验稳定性。

分别取不同浓度的锡基体溶液加入 1 ng/mL 的标准溶液,通过回收量来考察锡基体对待测元素的影响,实验结果如表3所示。从结果来看,基体确实会影响待测元素的信号,从而使回收率偏低;基体浓度越大,信号抑制作用越明显。因此,需要加入内标元素来进行校正,从而保证分析结果的准确性。本实验通过在线加入内标的方法有效补偿由基体效应而引起的测量偏差。

实验中采用两种内标 Sc 和 Rh 来进行计算,并统计回收率。由实验结果可知,Sc 为内标时,Al 和

表3 不同基体浓度对待测元素的影响

锡基体浓度/(mg·mL ⁻¹)	ng/mL		
	0	0.5	1
Al	0.96	0.92	0.64
Zn	1.01	0.96	0.72
Cd	1.00	0.87	0.78
Ag	1.05	0.83	0.67

Zn 的回收率介于 90%~110%,而 Cd 和 Ag 的回收率偏大。Rh 为内标时,Cd 和 Ag 的回收率结果令人满意。最终 Zn 和 Al 的测定选择 Sc 为内标,Ag 和 Cd 的测定选择 Rh 为内标。

2.5 工作曲线和相关系数

在仪器参数最优的条件下,依次检测空白溶液和各系列标准溶液,以浓度为横坐标,采集各元素信号与内标元素信号的比值为纵坐标,绘制标准曲线,相关系数均在 0.999 以上,结果如图1所示。

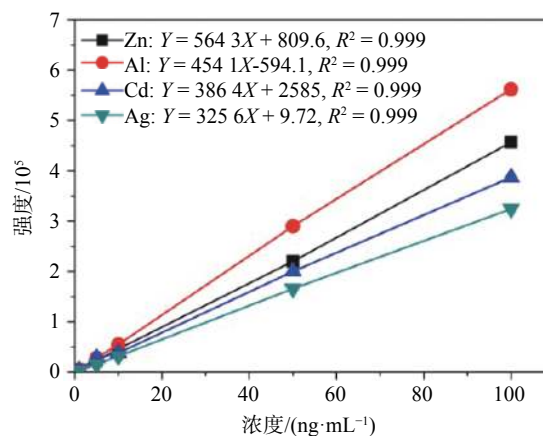


图1 标准曲线

2.6 工作曲线和相关系数

通过对空白溶液进行 11 次连续检测,计算出标准偏差 SD,三倍的标准偏差对应的浓度即为元素的检出限。本方法中各元素的检出限见表4。

表4 元素的检出限 (n=11)

元素	ng/mL	
	标准偏差	检出限
Al	0.0396	0.1188
Zn	0.0491	0.1473
Cd	0.0041	0.0123
Ag	0.0071	0.0213

3 样品测定

3.1 随同空白实验

样品前处理时随同做试剂空白。经检测, 试剂空白中的 Al、Zn、Cd 和 Ag 元素的含量均小于 1 ng/mL。

3.2 加标回收实验

为了证明所建方法的准确性, 进行了加标回收实验, 3 个样品中各元素加标浓度分别为 1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL, 回收结果如表 5 所示。可以看出, 4 种元素的加标回收率在 94.0% 到 109% 之间, 实验结果的准确性和稳定性均令人满意。

表 5 加标回收实验结果

加标浓度/(ng·mL ⁻¹)	元素	检测浓度/(ng·mL ⁻¹)	回收率/%
1	Al	0.94	94.0
	Zn	1.08	108
	Cd	0.99	99.0
	Ag	0.97	97.0
5	Al	5.17	103
	Zn	5.23	105
	Cd	5.32	106
	Ag	5.15	103
10	Al	10.82	108
	Zn	10.83	108
	Cd	10.2	102
	Ag	10.9	109

3.3 方法精密度及比对实验

在仪器选定的工作条件下, 对某一高纯锡样品进行了 11 次平行测定, 进行精密度实验, 并与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定结果进行了比对, 实验结果如表 6 所示。

表 6 精密度实验及数据比对实验结果 ($n=11$)

元素	平均浓度/%	RSD/%	ICP-AES 测定结果/%
Al	0.0004	5.2	0.0005
Zn	0.0002	2.4	<0.0005
Cd	0.0011	1.3	0.0010
Ag	0.0001	3.4	<0.0005

从表中结果可以看出, 方法精密度 RSD 小于 5.2%, 说明方法精密度良好; 不同分析方法测定结果基本吻合, 说明结果可靠。

4 结束语

本文采用 ICP-MS 检测 4 种元素, 并对仪器参数、同位素选择、酸度影响及内标元素的实验条件分别进行了优化。建立了不经分离富集直接快速测定高纯锡中锌、铝、镉和银含量的方法。

综合待测元素的天然丰度和干扰因素, 选择了最佳的同位素。通过在线加入内标的方法, 有效的消除了基体干扰。在最优的条件下, 采集各元素信号绘制标准曲线, 相关系数均在 0.999 以上。对空白溶液进行 11 次连续检测, 计算出待测元素的检出限, 4 种元素的检出限均小于 0.147 3 ng/mL, 表明本方法具有高的灵敏度和低的检出限。本方法样品前处理简单, 灵敏度高, 稳定性好, 与其他检测方法进行了实验结果比对, 结果准确可信, 可以很好的满足高纯锡中杂质元素锌、铝、镉和银的痕量分析。

参考文献

- [1] 张振华. 锡电镀原理、应用与分类综述[J]. 硅谷, 2011, 22(1): 6.
- [2] 邵寒冰. 钢带 MSA 电镀锡工艺优化及杂质控制技术研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [3] 谭凤. 铬天青 S 分光光度法测定锡渣中的铝[J]. 云南化工, 2017, 44(5): 79–82.
- [4] 覃祥明. 光电直读光谱法测定锡锭中杂质元素的应用研究[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(4): 62–64.
- [5] 宋小年, 冯天培. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯金属锡中痕量杂质元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 282–284.
- [6] 王涛. 石墨炉原子吸收光谱法测定高纯锡中的杂质元素[J]. 山东冶金, 2000, 22(5): 58–59.
- [7] 李娜, 刘英, 李艳芬. ICP-MS 法测定高纯钛中痕量元素[J]. 分析试验室, 2011, 30(12): 22–25.
- [8] 钟道国, 潘建忠, 刘鸿. 纯钨制品中杂质的 ICP-MS 测定方法研究[J]. 中国钨业, 2009, 24(1): 43–46.
- [9] 王长华, 李继东, 潘元海. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯钨中 12 种杂质元素[J]. 分析试验室, 2011, 30(7): 18–21.
- [10] 郭鹏. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钨中 28 种痕量杂质元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(3): 109–112.
- [11] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定、二氧化钛中痕量元素[J]. 冶金分析, 2009, 29(10): 7–12.
- [12] 墨淑敏, 潘元海, 王长华. 电感耦合等离子体质谱法测定纯钨或氧化钨中的 25 种杂质[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1455–1458.
- [13] 陈亚敏. 火焰原子吸收法测定锡精矿中的 Pb、Cu 和 Bi[J]. 检验检疫学刊, 1993, 3(5): 52–53.
- [14] 魏建军, 郎春燕, 林龙飞, 等. 溴化分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯锡中的 16 种杂质元素[J]. 分析化学, 2013, 41(6): 927–930.
- [15] 金智宏. 氯化分离-ICP-MS 法测定高纯锡中的杂质元素 Pb[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(5): 59–61.

(编辑:徐柳)