

# EXPEC 7350 三重四极杆 (ICP-MS/MS)测定镍合金中铝、锰、铁、钴、 锌、砷、铅、铋等 15 中杂质元素含量

## 1 前言

镍基合金因具有良好的抗氧化、抗腐蚀及断裂韧性等优异性能在航空、核电等领域得到广泛应用。合金中元素的种类及含量对材料的性能具有很大的影响，因此要对每种合金元素的含量进行严格控制，否则易在使用过程中析出有害相，损害合金的强度和韧性。砷锡锑铅等在合金中残存量极少，但对合金的性能影响却很大，当含量超出一定范围时就会降低钢的冲击韧性和抗拉强度、增加钢的脆性等。因此要严格控制钢中这些元素的含量，这不仅给材料冶炼提出了很高要求，也对化学分析工作提出了挑战。准确测定杂质元素的含量对于镍基合金材料研制、生产及实际应用中的质量控制具有重要意义。

近年来有关镍基合金化学成分分析方法的研究较多，分析方法呈现多样性，灵敏度与选择性也越来越高。常用的方法包括滴定法、分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子发射光谱法(FAES)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、原子荧光光谱法(AFS)、X 射线荧光光谱法和电化学法等。以上方法均存在一定的缺陷，如滴定法、分光光度法、电化学方法的检出限高，分析过程复杂；ICP-AES 检出限高；FAAS、AFS 无法实现多个微量或痕量元素的准确、快速、同步分析。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广的多元素同步检测手段，已被广泛应用于各种金属、合金材料中微量及痕量元素的定性、定量分析。但由于镍基高温合金成分较为复杂，基体对于测定结果的干扰比较严重，导致样品中的痕量元素难以准确测定。单四极杆质谱仪采用 He 气碰撞模式可以消除基体简单的多原子干扰，但是对于纯度很高的镍基合金而言，由于镍基体复杂，以  $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$ ， $^{58}\text{Ni}^{17}\text{O}^+$  为代表的多原子干扰对  $^{59}\text{Co}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$  造成的质谱重叠难以去除，导致测试结果严重偏大。基于该现状，三重四极杆(ICP-MS/MS)利用优越的反应池技术，使用  $\text{O}_2$  质量转移模式，可以有效去除  $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$ ， $^{58}\text{Ni}^{17}\text{O}^+$  对  $^{59}\text{Co}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$  在  $m/z$  59 和 75 处的强烈干扰，使其在  $M+16$  amu 测量处不受影响，以实现 Co, As 含量的稳定测试分析。而对于其他干扰较小的元素，基于 EXPEC 7350 强大的碰撞池技术即可实现该系列元素的良好测试分析。

本文使用三重四极杆(ICP-MS/MS)碰撞模式测定镍合金中的 Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Ag、Te 元素，氧气质量转移模式测定镍合金中的 Co、As，两种模式

结合可以有效去除多原子干扰，实现镍合金的稳定测试分析。通过对镍合金标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞和氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.999，方法检出限为 0.002~0.454 mg/kg，测试精密度优于 4.56%，15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行镍合金中杂质含量的准确测试分析提供思路和借鉴。

**关键词：**ICP-MS/MS，镍合金，碰撞模式，氧气质量转移，杂质元素

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

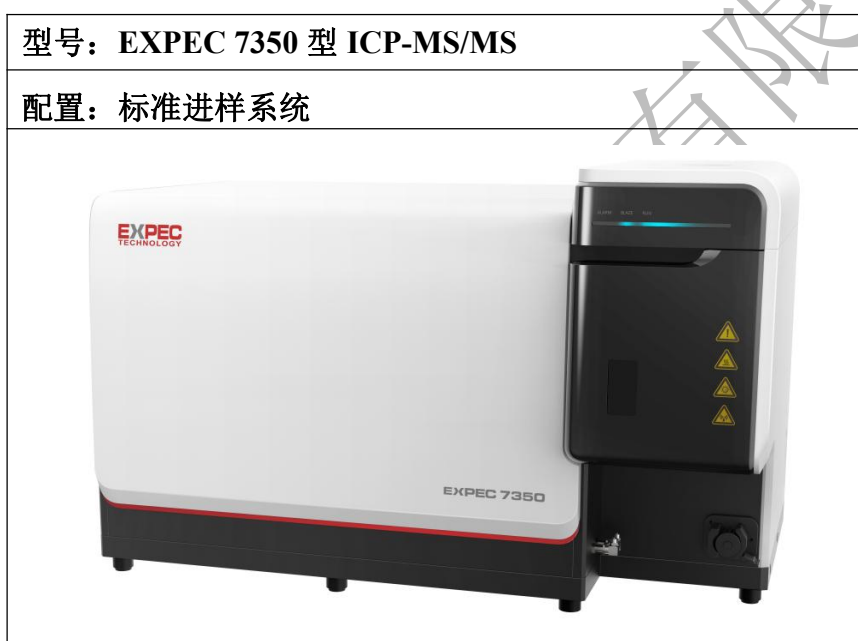


图 1 电感耦合等离子体质谱仪

表 1 电感耦合等离子质谱仪检测参数

| 仪器参数               | 设定值          | 仪器参数    | 设定值         |
|--------------------|--------------|---------|-------------|
| 等离子体功率             | 1550 W       | 碰撞气-He  | 1.55 mL/min |
| 冷却气                | 14.0 L/min   | 蠕动泵转速   | 25 r/min    |
| 辅助气                | 1.0 L/min    | 驻留时间    | 30 ms       |
| 雾化气                | 0.921 L/min  | 采样深度    | 1.71 mm     |
| 附加气                | 0.230 mL/min | 通道数     | 3           |
| 反应气-O <sub>2</sub> | 0.2 mL/min   | Q1 入口电压 | -32 V       |
| 提取透镜电压             | -174 V       | 池偏置电压   | -18 V       |

### 2.2 试剂及标准品

**试剂：**优级纯盐酸；优级纯硝酸；优级纯氢氟酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

**纯水：**18.25M $\Omega$ ·cm<sup>-1</sup> 去离子水；

**标准溶液：**Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Te 单元

素标准溶液，1000  $\mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属研究院。

### 2.3 样品处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于 PFA Beaker 中，依次加入 3 mL 盐酸、2 mL 硝酸、0.3 mL 氢氟酸放于 150 $^{\circ}\text{C}$  电热板加热，待其消解完全后赶酸至 2 mL。冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

### 2.4 标准曲线

精密量取 Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Te 标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 2 标准曲线浓度梯度

| 溶液编号 | 元素   | 标准溶液浓度( $\mu\text{g/L}$ )             |
|------|--|---------------------------------------|
| 1    | Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、<br>Cd、Sn、Sb、Pb、Bi | 0.0/0.5/2.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0 |
| 2    | Ag   | 0.0/0.1/0.5/1.0/1.5/2.0/5.0/10.0      |
| 3    | Te   | 0.0/0.5/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0 |

## 3 结果和讨论

### 3.1 标准曲线与检出限

在表 2 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以全流程方法空白样品连续分析 11 次，所得结果以 3 倍标准偏差稀释倍数计算各元素方法检出限，见表 3。各元素测定质量数、分析模式、线性相关性(相关系数以  $R^2$  来衡量)也列于表 3，典型的标准曲线图见附录。

表 3 测定元素质量数、相关系数及检出限

| 元素 | 质量数   | 模式     | 线性相关系数 | 方法检出限 (mg/kg) |
|----|-------|--------|--------|---------------|
| Al | 27    | Q2-He  | 0.9990 | 0.454         |
| Mn | 55    | Q2-He  | 0.9995 | 0.020         |
| Fe | 56    | Q2-He  | 0.9993 | 0.350         |
| Co | 59→75 | QQ-氧迁移 | 1.0000 | 0.070         |
| Cu | 63    | Q2-He  | 0.9994 | 0.025         |
| Zn | 66    | Q2-He  | 0.9999 | 0.094         |
| As | 75→91 | QQ-氧迁移 | 0.9999 | 0.040         |
| Se | 82    | Q2-He  | 0.9999 | 0.224         |
| Cd | 112   | Q2-He  | 0.9999 | 0.013         |
| Sn | 120   | Q2-He  | 0.9999 | 0.049         |
| Sb | 121   | Q2-He  | 0.9997 | 0.011         |
| Pb | 206   | Q2-He  | 0.9996 | 0.004         |
| Bi | 209   | Q2-He  | 0.9999 | 0.004         |

|    |         |       |        |       |
|----|---------|-------|--------|-------|
| Ag | 107     | Q2-He | 1.0000 | 0.002 |
| Te | 128→128 | QQ-He | 0.9998 | 0.009 |

### 3.2 测试精密度

使用镍合金消解液连续进样 7 次, 根据测试结果评价测试精密度, 各元素精密度整体 RSD < 4.56 %, 具体测试结果如下表。

表 4 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

| 样品名称 | 平行      | Al[Q2-He] | Mn[Q2-He] | Fe[Q2-He] | Co[QQ-氧迁移] | Cu[Q2-He] | Zn[Q2-He] | As[QQ-氧迁移] | Se[Q2-He] |
|------|---------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| 镍合金  | 测试1     | 25.48     | 2.52      | 20.20     | 1.38       | 1.80      | 2.04      | 0.78       | 0.73      |
|      | 测试2     | 25.93     | 2.47      | 20.43     | 1.38       | 1.77      | 2.15      | 0.79       | 0.76      |
|      | 测试3     | 26.00     | 2.44      | 19.93     | 1.29       | 1.76      | 2.18      | 0.79       | 0.77      |
|      | 测试4     | 25.41     | 2.48      | 20.30     | 1.29       | 1.84      | 2.29      | 0.79       | 0.75      |
|      | 测试5     | 25.71     | 2.46      | 20.00     | 1.36       | 1.79      | 2.04      | 0.80       | 0.73      |
|      | 测试6     | 25.82     | 2.42      | 19.90     | 1.33       | 1.80      | 2.24      | 0.82       | 0.82      |
|      | 测试7     | 25.42     | 2.41      | 19.71     | 1.36       | 1.76      | 2.09      | 0.79       | 0.78      |
|      | AVE     | 25.68     | 2.46      | 20.07     | 1.34       | 1.79      | 2.15      | 0.80       | 0.76      |
|      | RSD (%) | 0.96      | 1.57      | 1.27      | 2.91       | 1.42      | 4.56      | 1.86       | 4.21      |
| 样品名称 | 平行      | Cd[Q2-He] | Sn[Q2-He] | Sb[Q2-He] | Pb[Q2-He]  | Bi[Q2-He] | Ag[Q2-He] | Te[QQ-He]  | -         |
| 镍合金  | 测试1     | 0.15      | 0.95      | 1.06      | 1.04       | 0.93      | 1.15      | 0.75       | -         |
|      | 测试2     | 0.15      | 0.90      | 1.11      | 1.03       | 0.93      | 1.16      | 0.79       | -         |
|      | 测试3     | 0.15      | 0.95      | 1.08      | 1.05       | 0.92      | 1.12      | 0.66       | -         |
|      | 测试4     | 0.15      | 0.94      | 1.10      | 1.04       | 0.93      | 1.14      | 0.79       | -         |
|      | 测试5     | 0.16      | 0.90      | 1.08      | 1.05       | 0.93      | 1.13      | 0.75       | -         |
|      | 测试6     | 0.15      | 0.90      | 1.09      | 1.03       | 0.92      | 1.14      | 0.69       | -         |
|      | 测试7     | 0.15      | 0.87      | 1.09      | 1.05       | 0.91      | 1.12      | 0.74       | -         |
|      | AVE     | 0.15      | 0.92      | 1.09      | 1.04       | 0.92      | 1.14      | 0.73       | -         |
|      | RSD (%) | 3.89      | 3.36      | 1.52      | 1.08       | 0.79      | 1.37      | 4.11       | -         |

### 3.3 实际样品测试

对镍合金样品的三个平行样进行分析, 测试结果见表 5。

表 5 元素测试结果 (单位: mg/kg)

| 样品名称 | 元素     | Al[Q2-He]      | Mn[Q2-He]      | Fe[Q2-He]      | Co[QQ-氧迁移]     | Cu[Q2-He]      | Zn[Q2-He]      | As[QQ-氧迁移]     | Se[Q2-He]      |
|------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 镍合金  | 参考值    | <b>24±5</b>    | <b>2.3±0.3</b> | <b>19±2</b>    | <b>1.7±0.8</b> | <b>1.8±0.4</b> | <b>2.3±0.5</b> | <b>0.7±0.2</b> | <b>0.7±0.2</b> |
|      | Ni-1   | 24.44          | 2.54           | 20.99          | 1.54           | 1.88           | 2.25           | 0.79           | 0.78           |
|      | Ni-2   | 24.60          | 2.44           | 19.29          | 1.46           | 1.86           | 2.17           | 0.76           | 0.77           |
|      | Ni-3   | 24.67          | 2.50           | 20.07          | 1.45           | 1.83           | 2.17           | 0.79           | 0.82           |
|      | AVE    | <b>24.57</b>   | <b>2.49</b>    | <b>20.12</b>   | <b>1.48</b>    | <b>1.86</b>    | <b>2.19</b>    | <b>0.78</b>    | <b>0.79</b>    |
|      | RSD(%) | 0.50           | 1.88           | 4.23           | 3.32           | 1.55           | 2.08           | 2.22           | 3.48           |
| 样品名称 | 元素     | Cd[Q2-He]      | Sn[Q2-He]      | Sb[Q2-He]      | Pb[Q2-He]      | Bi[Q2-He]      | Ag[Q2-He]      | Te[QQ-He]      | -              |
| 镍合金  | 参考值    | <b>0.2±0.1</b> | <b>1.1±0.3</b> | <b>1.1±0.2</b> | <b>1.0±0.1</b> | <b>0.9±0.1</b> | <b>1.1±0.1</b> | <b>0.8±0.2</b> | -              |

|               |             |             |             |             |             |             |             |   |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---|
| Ni-1          | 0.14        | 0.89        | 1.08        | 1.03        | 0.92        | 1.15        | 0.73        | - |
| Ni-2          | 0.15        | 0.88        | 1.05        | 1.02        | 0.91        | 1.14        | 0.74        | - |
| Ni-3          | 0.15        | 0.95        | 1.07        | 1.03        | 0.94        | 1.11        | 0.72        | - |
| <b>AVE</b>    | <b>0.15</b> | <b>0.91</b> | <b>1.07</b> | <b>1.03</b> | <b>0.92</b> | <b>1.13</b> | <b>0.73</b> | - |
| <b>RSD(%)</b> | 3.60        | 4.26        | 1.68        | 0.44        | 1.52        | 1.58        | 1.38        | - |

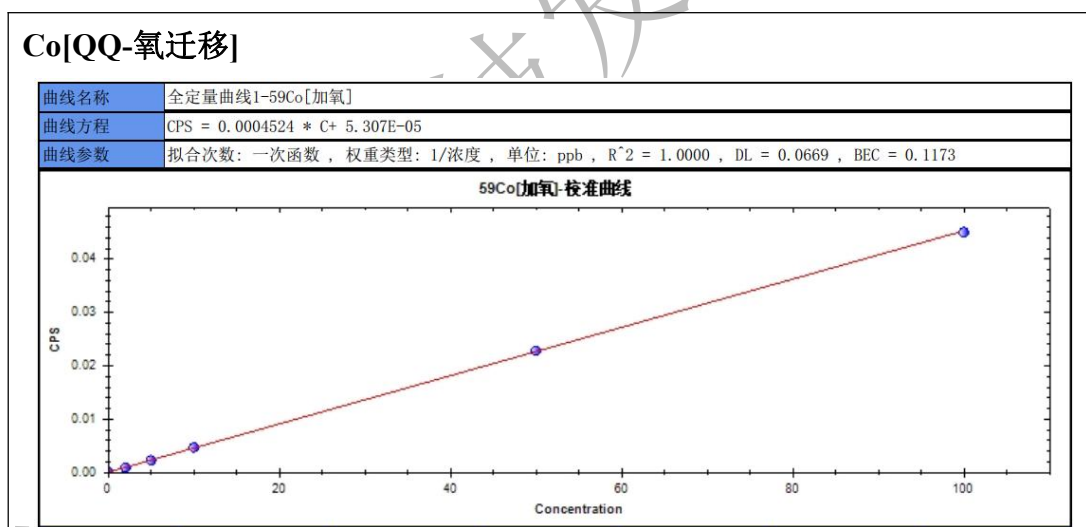
注:AVE:平均值

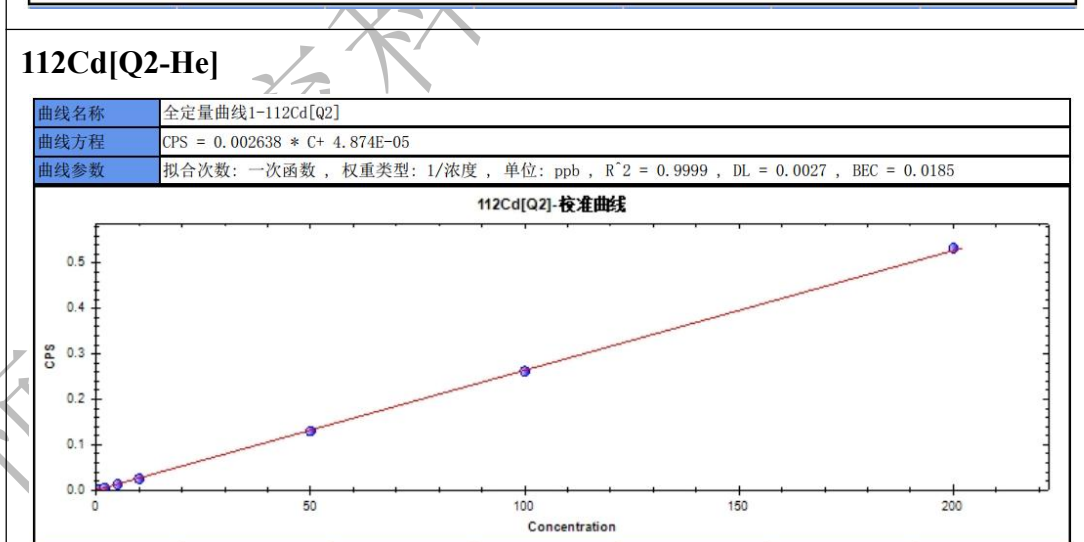
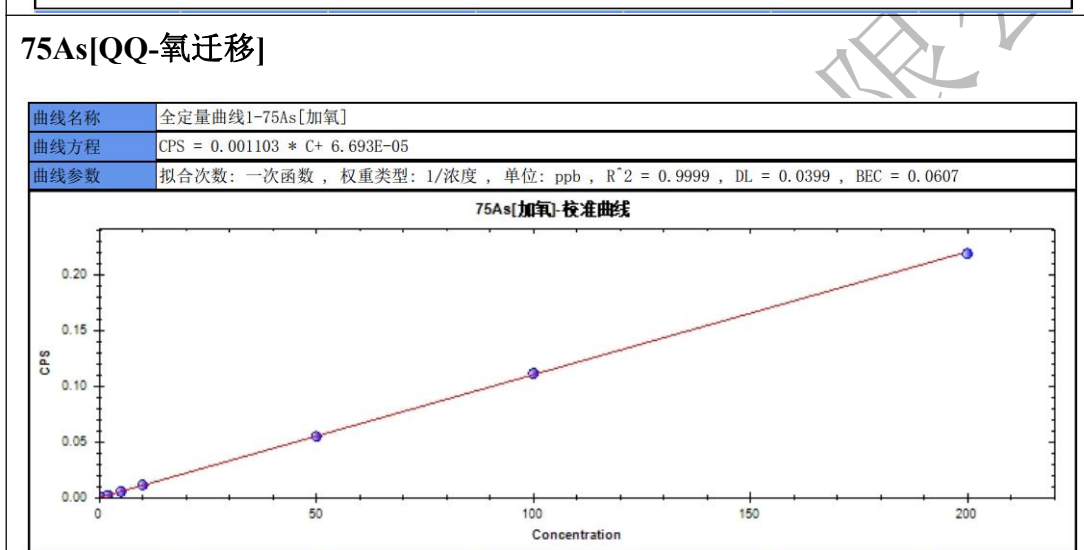
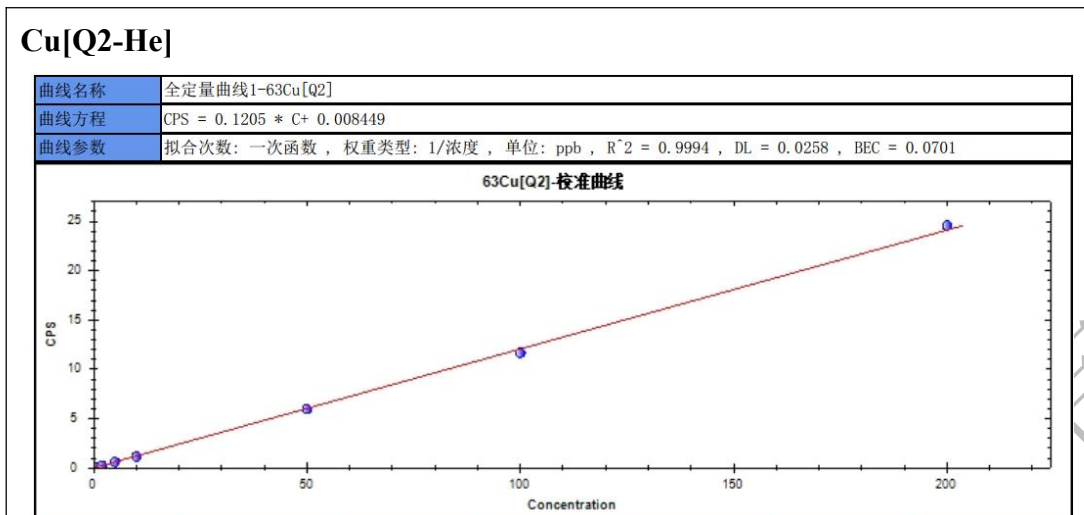
## 4 结论

本文使用三重四极杆(ICP-MS/MS)碰撞模式测定镍合金中的 Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Ag、Te，氧气质量转移模式测定镍合金中的 Co，As，两种模式结合可以有效去除多原子干扰，实现镍合金的稳定测试分析。通过对镍合金标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞和氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.999，方法检出限为 0.002~0.454 mg/kg，测试精密度优于 4.56%，15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。

## 5 附录

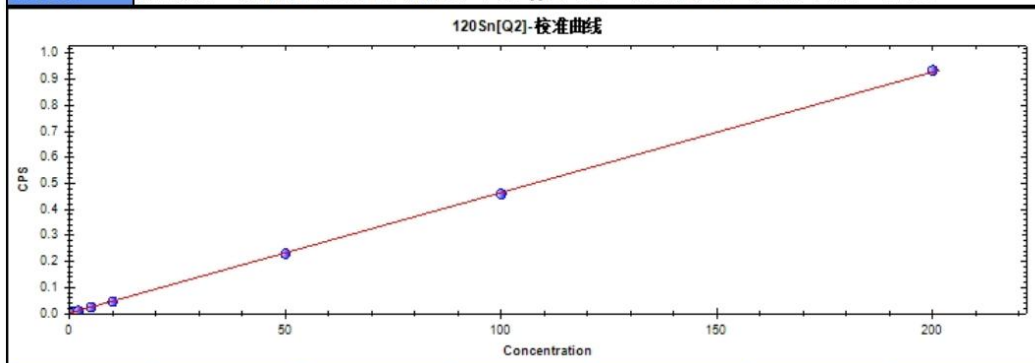
### 5.1 标准曲线





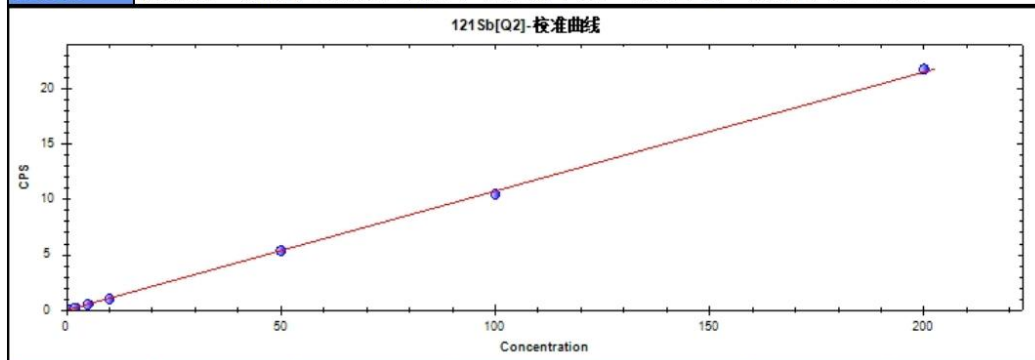
### 120Sn[Q2-He]

|      |   |
|------|---|
| 曲线名称 | 全定量曲线1-120Sn[Q2]  |
| 曲线方程 | $CPS = 0.004629 * C + 0.002226$   |
| 曲线参数 | 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9999$ , DL = 0.0278, BEC = 0.4808 |



### 121Sb[Q2-He]

|      |   |
|------|---|
| 曲线名称 | 全定量曲线1-121Sb[Q2]  |
| 曲线方程 | $CPS = 0.1076 * C + 0.001047$   |
| 曲线参数 | 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$ , DL = 0.0072, BEC = 0.0097 |



### 107Ag[Q2-He]

|      |  |
|------|--|
| 曲线名称 | 全定量曲线1-107Ag[Q2]   |
| 曲线方程 | $CPS = 0.007985 * C + 0.0001872$   |
| 曲线参数 | 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 1.0000$ , DL = 0.0016, BEC = 0.0018 |

