

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 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

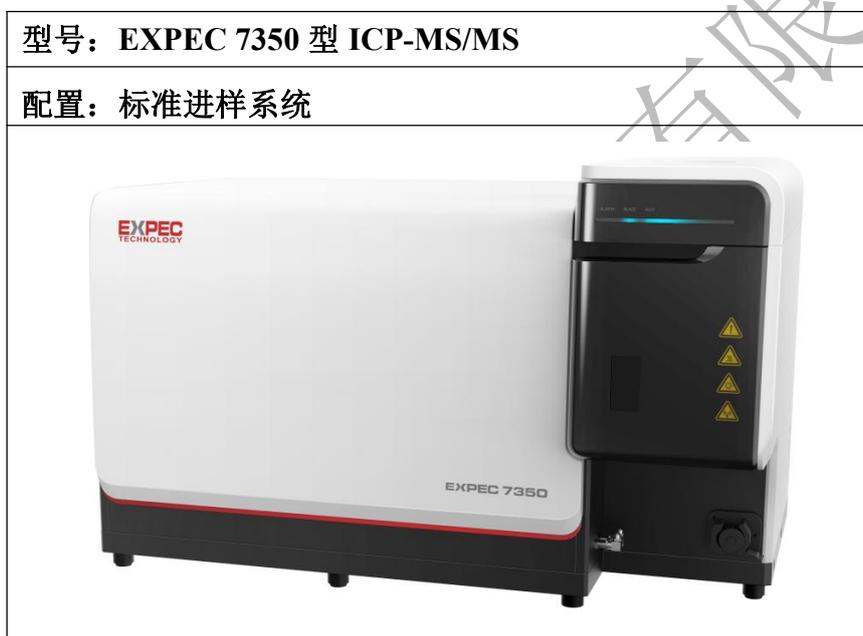


图 1 电感耦合等离子体质谱仪

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 ₂	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 Ω ·cm⁻¹ 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，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($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、 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 \rightarrow 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 \rightarrow 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	24±5	2.3±0.3	19±2	1.7±0.8	1.8±0.4	2.3±0.5	0.7±0.2	0.7±0.2
	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	24.57	2.49	20.12	1.48	1.86	2.19	0.78	0.79
	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	0.2±0.1	1.1±0.3	1.1±0.2	1.0±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1	0.8±0.2	-

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	-
AVE	0.15	0.91	1.07	1.03	0.92	1.13	0.73	-
RSD(%)	3.60	4.26	1.68	0.44	1.52	1.58	1.38	-

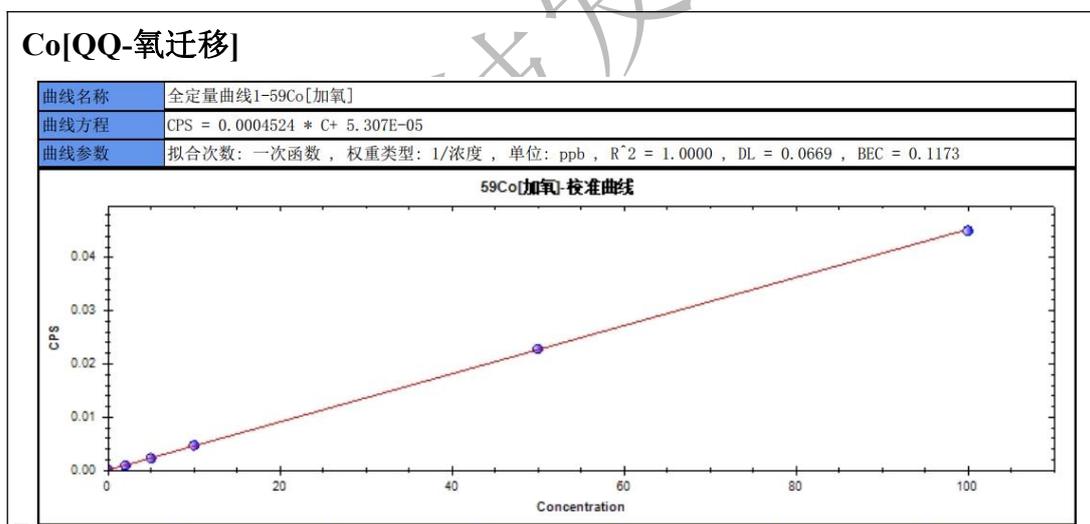
注:AVE:平均值

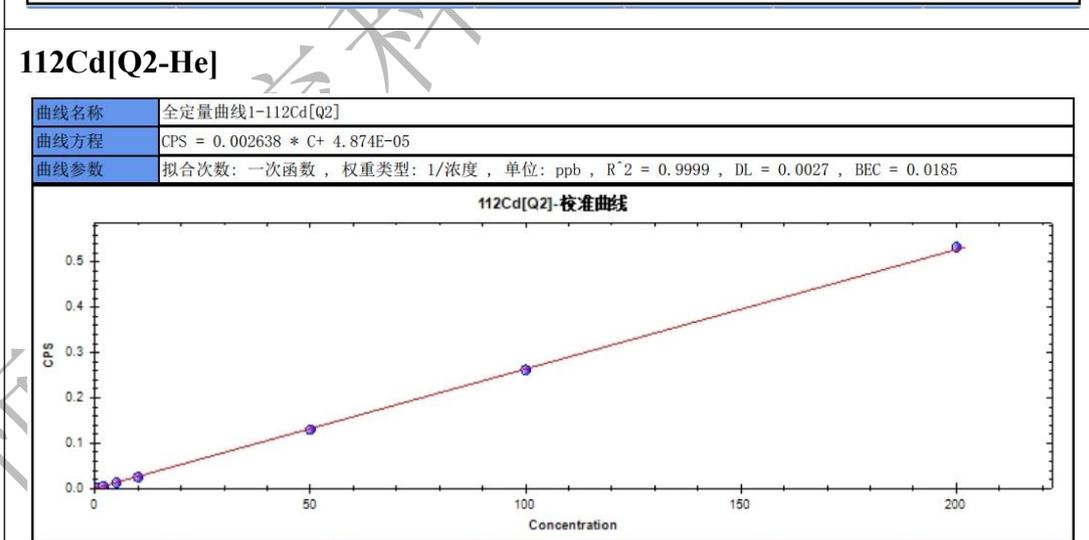
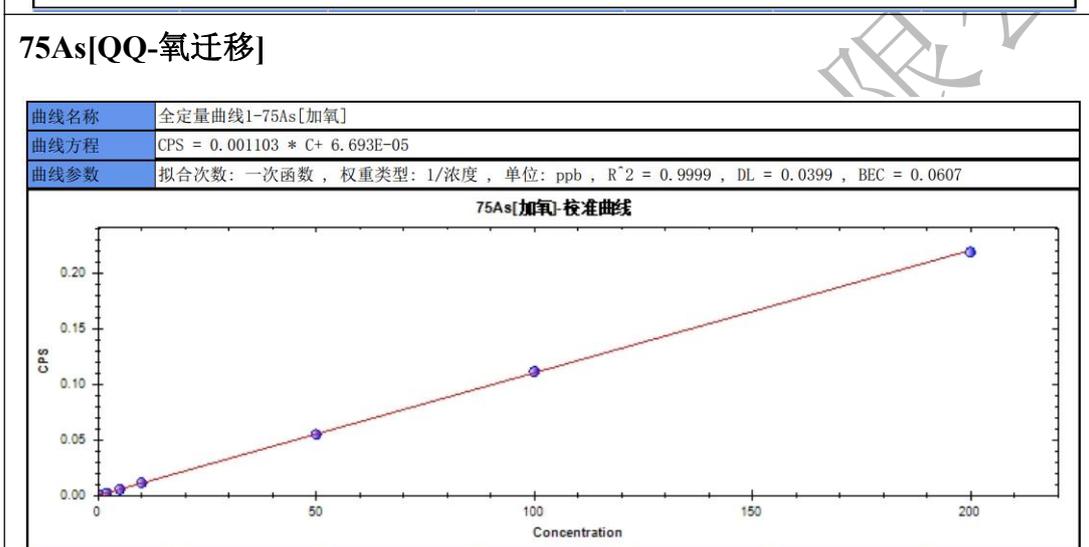
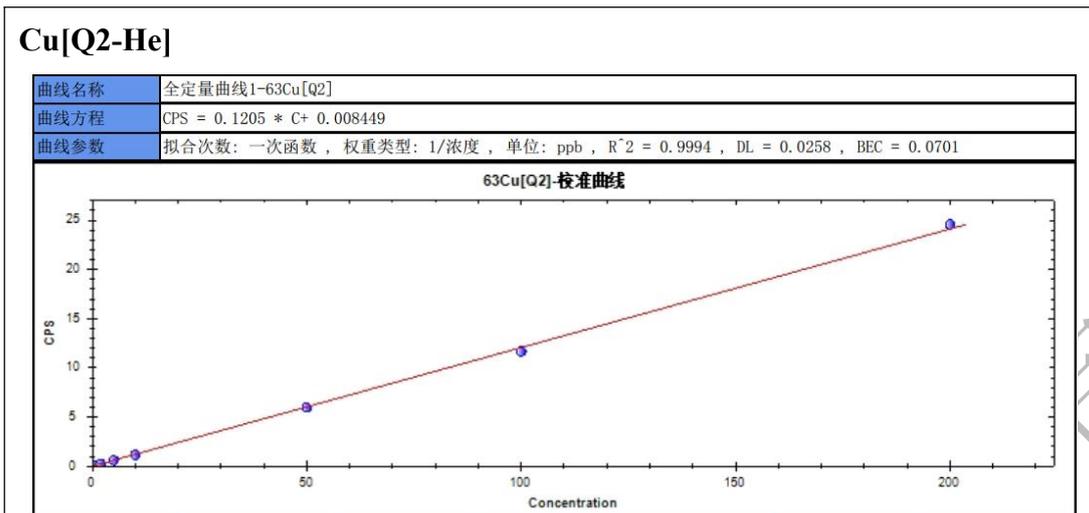
4 结论

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

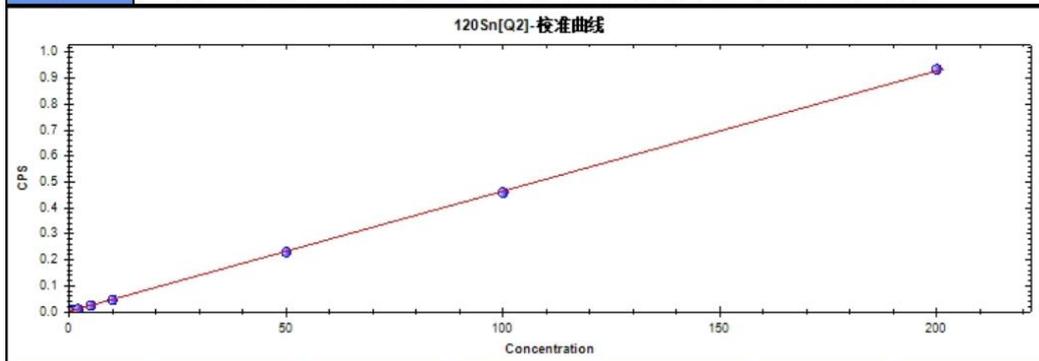
5.1 标准曲线





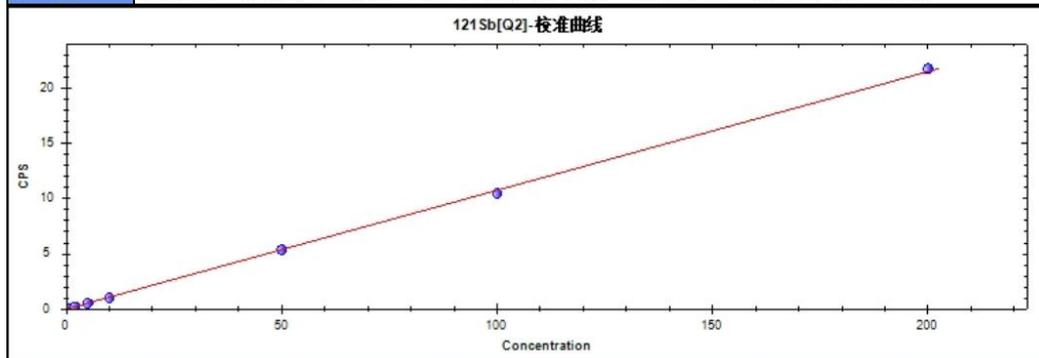
120Sn[Q2-He]

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, $R^2 = 1.0000$, $DL = 0.0016$, $BEC = 0.0018$

