

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铜合金中磷、硫的含量

1、前言

铜合金因为其独特的材料特性，在工业生产、航空、航天领域广泛使用。铜合金通常是一种共晶合金体。在目前的铜合金材质中，其性能主要为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量所决定。因为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量以及性质各异，所以在定量研究以及材料特性上也表现出较大的不同。

对单四极杆 ICP-MS 加碰撞模式而言，测定铜合金中 P、S 仍具有很大的挑战。P、S 元素具有较低的电离效率大大降低分析信号强度，导致其灵敏度不能满足测试要求。与此同时 P 元素易受到 CO^+ 、 NO^+ 、 COH^+ 、 NOH^+ 、 N_2H^+ ，S 也容易受到 O_2^+ 、 NO^+ 等干扰，而三重四极杆（ICP-MS/MS）拥有优越的反应池技术，使待测元素 P 在反应池中进行氧气质量转移。因此， P^+ 可以很高效地转化成它们的氧化物离子 PO^+ ，可以通过测量这些产物离子测定 P，从而避开了在原始质量数 m/z 31 上的质谱干扰，再配合双四极杆模式，从而实现 P 元素的测定。 S^+ 可以高效地转化成它们的氧化物离子 SO^+ ，可以通过测量这些产物离子测定 S，从而避开了在原始质量数 m/z 32 上的质谱干扰，再配合双四极杆模式，使 $^{36}\text{ArC}^+$ 离子在进入反应池之间被第一级四极杆截留，从而消除了对 SO^+ 的干扰。因此 ICP-MS/MS 在 QQ 氧气质量转移模式，能够将待分析物与干扰物分离从而实现 S、P 元素的测定。

本文对铜合金使用硝酸消解，采用 ICP-MS/MS 氧气质量转移模式测试铜合金中的 P、S。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，P、S 元素线性相关系数（R）均大于 0.999，仪器检出限为 0.03690~0.7480 $\mu\text{g/L}$ ，方法精密度优于 2.00%，2 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。该方法可以实现铜合金样品中 P、S 含量的稳定测试分析。

关键词：ICP-MS/MS，铜合金，元素含量

2、实验部分

2.1 仪器

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：石英进样系统



图 1 电感耦合等离子质谱仪

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	反应气-O ₂	0.200 L/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	20 ms
雾化气	0.920 L/min	采样深度	4.92 mm
附加气	0.20 L/min	提取透镜电压	-177V

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.25MΩ·cm⁻¹ 去离子水；

标准溶液：磷、硫单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

准确称取 0.1000g（精确到 0.00001g）Cu 合金样品于 15 mL PFA Beaker 中；依次加入 2 mL 硝酸放于 150℃电热板加热，待其消解完全，统一用超纯水定容至 100 mL 离心管，待上机测试。

2.4 标准曲线

精密量取 P、S 等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(μg/L)
1	P	0.00/1.0/5.0/10.0/50.0
2	S	0.00/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

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。将全程序样品空白连续分析 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 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	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 (mg/kg)
P	31→47	QQ-氧迁移	1.0000	0.03690	0.03690
S	32→48	QQ-氧迁移	0.9999	0.7480	0.7480

3.2 方法精密度

将制备的 7 份平行样进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 4，各元素的测定值的 RSD 值均优于 2.00%，表明该方法精密度良好。

表 4 方法精密度

样品名称		P	S
铜合金	平行样-1	8.98	33.12
	平行样-2	8.90	33.40
	平行样-3	8.84	33.10
	平行样-4	9.03	34.55
	平行样-5	9.17	34.11
	平行样-6	9.25	34.52
	平行样-7	9.17	34.55
	均值	9.05	33.91
	RSD%	1.68	2.00

3.3 实际样品测试

表 5 铜合金中元素含量测试结果 (mg/kg)

样品名称	P[QQ-氧迁移]	S[QQ-氧迁移]
铜合金	9.05	33.91
认定值	9.2 ± 0.5	34 ± 1

4、结论

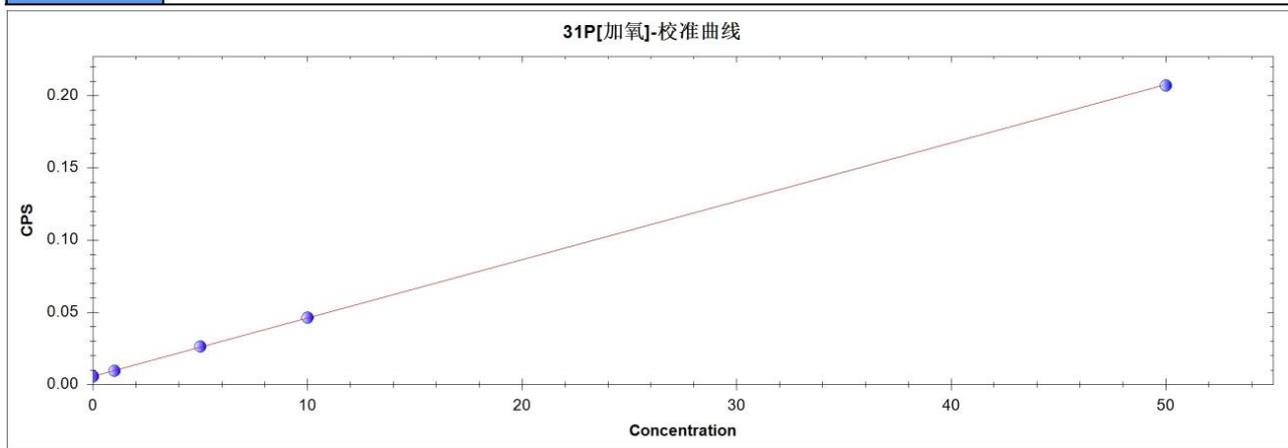
采用 ICP-MS/MS 氧气质量转移模式测试铜合金中的 P、S。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，P、S 元素线性相关系数 (R) 均大于 0.999，仪器检出限为 0.03690~0.7480 $\mu\text{g/L}$ ，测试精密度优于 2.00%，2 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铜合金样品中 P、S 含量的稳定测试分析。

5 附录

5.1 标准曲线

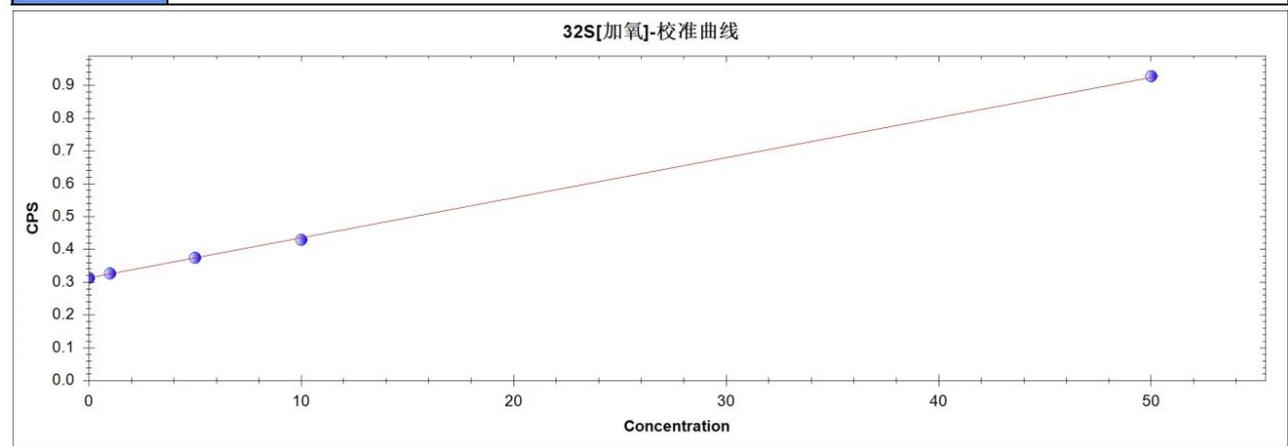
P[QQ-氧迁移]

曲线名称	全定量曲线1-31P[加氧]
曲线方程	$CPS = 0.004042 * C + 0.00568$
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000



S[QQ-氧迁移]

曲线名称	全定量曲线1-32S[加氧]
曲线方程	$CPS = 0.01222 * C + 0.3134$
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 0.9999



杭州谱育