

氧气反应模式-四极杆 ICP-MS 定量高温合金中痕量元素及质谱干扰消除机理研究

冯媛媛^{1,2}, 周涛², 唐一川², 张见营², 李彭辉¹

(1. 天津理工大学, 天津 300384; 2. 中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 本研究建立了氧气反应模式-四极杆电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS)法准确定量高温合金中痕量杂质元素, 对不同碰撞/反应模式消除质谱干扰的效果进行研究。结果表明, 氧气动态反应池(DRC-O₂)模式下, 目标元素 Cd 的多原子离子质谱干扰能够被有效去除; 在优化气流为 2 mL/min 时, 信噪比达到最高, 检出限较标准模式(STD)降低了近 3 个数量级。此外, 还研究了质谱干扰的消除机理, 发现对于元素 X(X=Rb、Nb、Mo、Cs、Ta、W 或 U), 当 X-O 键能大于 O-O 键能时, 质谱干扰组分 XO 转化成非干扰组分 XOO 为自发反应, 因此, O₂ 充足时更容易生成 XOO, 从而消除 XO 干扰。在此基础上, 采用高浓度基体模拟溶液(Mo、Nb、Ta、W)分别对痕量 Cd、Ag、Au、Hg 元素测量的方法学参数进行评估, 方法检出限 0.08~0.31 μg/g、测量重复性相对标准偏差(RSD) 2.3%~3.1%(n=6), 加标回收率 98%~103%, 并进一步使用高温合金标准物质验证了方法的可靠性。最后, 对 3 类典型牌号高温合金样品中的痕量杂质进行测量, 证明该方法的分析速度快、检出限低、准确可靠, 能够满足高温合金中主量 Mo、Nb、Ta、W 元素存在时被干扰杂质的测量要求。

关键词: 四极杆电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS); 高温合金; 质谱干扰; 痕量元素; 机理研究

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0531-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.0001

Quantification of Trace Elements in Superalloy by Quadrupole ICP-MS Based on Oxygen Reaction Mode and Study on the Elimination Mechanism of Spectral Interference

FENG Yuan-yuan^{1,2}, ZHOU Tao², TANG Yi-chuan², ZHANG Jian-ying², LI Peng-hui¹

(1. Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: A method of quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICP-MS) based on oxygen reaction mode was established for the accurate determination of trace impurity elements in superalloys. The effect of the collision/reaction mode on the removal of mass spectral interference was investigated. By contrast, the polyatomic mass spectral interference on the target element Cd can be effectively removed under oxygen dynamic reaction cell (DRC-O₂) mode. The signal-to-noise ratio (SNR) peaked when the gas flow was 2 mL/min, and the detection limit was approximately three orders of magnitude lower than that under standard (STD) mode. In addition, the elimination mechanism of mass spectrometric interference was studied. It was found that for the element X

($X=\text{Rb, Nb, Mo, Cs, Ta, W}$ or U), the conversion of the interferent species $X\text{O}$ to the non-interferent species $X\text{OO}$ is a spontaneous reaction when the bond energy of $X\text{—O}$ bond is higher than that of O—O bond. Therefore, it is easier to generate ions of $X\text{OO}$ species when there is adequate O_2 present in the ion source, so as to eliminate $X\text{O}$ interference. Based on these results, experiments were carried out to determine elements of $\text{Rb, Nb, Mo, Cs, Ta, W}$ and U . The matrix simulated solutions containing high concentration of Mo, Nb, Ta, and W were used to evaluate the methodological parameters for the measurement of trace Cd, Ag, Au, and Hg impurities, respectively. The limit of detection (LOD) of the trace elements is $0.08\text{--}0.31\ \mu\text{g/g}$, the relative standard deviation (RSD) of the measurement is $2.3\%\text{--}3.1\%$ ($n=6$), and the spiked recovery is in the range of $98\%\text{--}103\%$. The reliability of the method was further verified by certified superalloy reference materials. Finally, the trace impurities in three types of superalloy samples were measured. The results indicated that the proposed method can achieve rapid, reliable analysis with low detection limit. Besides, it can meet the measurement requirement of trace impurities when the main elements of Mo, Nb, Ta and W exist in superalloy.

Key words: quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICP-MS); superalloy; mass spectrometric interference; trace element; mechanism research

高温合金由于出色的高温强度和抗腐蚀性能,已成为制造航空航天发动机的关键材料^[1-2]。根据不同应用性能的要求,主要有固溶强化型、沉淀强化型和时效硬化型高温合金等类别。在合金生产过程中,多种杂质元素易被引入基体,对内部结构造成损伤,超出限量的杂质元素会影响高温合金的抗压强度和蠕变性能等。因此,痕量杂质元素的准确测量对高温合金的表征和质量控制至关重要^[3-4]。高温合金成分复杂,铌(Nb)、钼(Mo)、钨(W)、钽(Ta)等通常作为主量元素被添加到高温合金中^[5]。质谱测量时,主量元素与 O 原子结合产生的多原子质谱干扰成为准确分析痕量杂质元素的主要挑战之一。例如,主量元素 Mo 与 O 生成 MoO 离子会对 Cd 产生干扰,并且不同 Mo 同位素生成的 MoO 离子会对 Cd 的所有同位素造成干扰^[6],一般在 $10^{-4}\ \text{g/g}$ 量级,远高于 Cd 元素的质谱峰,严重影响测量的准确性。

目前,检测高温合金中痕量杂质元素的技术主要有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、辉光放电质谱(GD-MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)等;而常用的消除或减少质谱干扰的手段有选用无干扰同位素、高分辨质谱法(如高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS))^[7]、基体分离^[8]、碰撞/反应池(CRC)技术^[9-10]等。HR-ICP-MS是检测高温合金等复杂基体样

品中痕量杂质的常用手段,具有可调的分辨率(R 为 $300\sim 10\ 000$, $m/\Delta m$),但分离 Cd 与 Mo 质谱干扰所需的分辨率超过了HR-ICP-MS的极限,因此,难以通过单纯提高分辨率消除 Mo 干扰。有研究者通过分离基体或分离富集待测元素的方法解决干扰问题,如采用乙酸铅沉淀分离、离子交换法和阳离子交换树脂分离合金基体或去除主量干扰元素,同时富集痕量杂质元素^[11-13],或利用甲基异丁基酮等萃取合金中的痕量待测元素以摆脱主量元素的干扰^[14]。此外,基于 O_2 和 NH_3 的双四极杆、三重四极杆串联质谱法反应模式的应用也颇多^[15-17],且去除干扰效果更佳。虽然基体与待测元素的分离富集能够有效避免 MoO 对 Cd 测量的干扰,但过程稍显繁琐、分析效率较低,且对于痕量杂质的分析检测来说,回收率往往差强人意。

本研究拟采用四极杆电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS)对比不同工作气体下的碰撞/反应池(KED/DRC)模式消除干扰的效果,对氧气动态反应池(DRC- O_2)模式进行条件优化,研究干扰消除机理,提出假设,从检出限、测量重复性等方面进行评估。通过加标回收实验及高温合金成分分析标准物质对方法可靠性进行验证,并检测3类典型牌号高温合金样品中的痕量杂质元素,旨在为标物定值及产品评估提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

NexION 300D 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪: 美国 Perkin Elmer 公司产品, 配有氧气(O₂)、氦气(He)、氨气(NH₃)碰撞/反应池; Element 2 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪: 美国 Thermo Fisher 公司产品, 配备双聚焦磁质量分析器, 分辨率 300~10 000 可调; Milli-Q 超纯水系统: 美国 Millipore 公司产品。

二次重蒸浓 HNO₃、重蒸浓 HCl: 经 Savillex DST-1000 酸提纯系统提纯, 浓度分别为 15.5、10.5 mol/L, 实验室内部提纯; 超纯浓 HF: 日本多摩化学工业公司产品; Mo(SRM3134)、Nb(SRM-3137)、Ta(SRM3155)、W(SRM3163)标准溶液: 美国国家标准与技术研究院(NIST)产品; 硝酸基体 29 种元素混合溶液(GBW(E)082429)、盐酸基体 11 种元素混合溶液(GBW(E)082430)标准物质: 中国计量科学研究院产品; 镍基高温合金成分分析(GBW01636)、铁镍基高温合金痕量元素成分分析(GBW01619)标准物质: 中国钢铁研究总院产品; GH4169 沉淀强化镍基高温合金(Mo、Nb、W、Ta 分别为 3.0%、5.4%、14 μg/g、

13~500 μg/g)、GHI015 固溶强化型铁基合金(Mo、Nb、W 分别为 2.5%~3.2%、1.1%~1.6%、4.8%~5.8%)、GH4043 时效硬化型镍基合金(Mo、Nb、W 分别为 4.0%~6.0%、0.5%~1.3%、2.0%~3.5%): 钢研纳克公司产品。

1.2 样品前处理

高温合金样品及标准物质前处理方法: 准确称取 0.3 g(精确至 0.000 1 g)样品于聚四氟乙烯(PFA)闷罐中, 缓慢滴加 3 mL 浓 HNO₃ 和 12 mL 浓 HCl, 其中 HCl 分 3 次滴加, 置于电热板低温加热至反应停止, 然后加入 0.6 mL 浓 HF, 持续加热直至样品完全溶解, 冷却至室温, 将溶液转移至 50 mL 离心管中, 用水稀释定容, 得到高温合金母液。准确称取 5 份适量的高温合金母液, 依次添加呈梯度的待测元素标准溶液, 用水稀释至合适倍数(依据待测元素含量水平确定稀释倍数, 总稀释倍数约为 1 000), 摇匀, 采用标准加入法进行测量。按照样品前处理方法步骤制备流程空白。

高温合金基体模拟溶液制备方法: 采用单元素标准溶液 Mo、Nb、Ta、W 以及多元素混标制备模拟溶液(待测元素), 用 2% HNO₃ 稀释, 模拟溶液标称浓度及编号列于表 1。

表 1 高温合金基体模拟溶液
Table 1 Simulated solutions of superalloy matrix

| 序号 Number | 模拟溶液 Simulated solution | | | | |
|--------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | Mo-A | Mo-B | Nb | Ta | W |
| 1# | 3 μg/g Mo | 30 μg/g Mo | 3 μg/g Nb | 3 μg/g Ta | 3 μg/g W |
| 2# | 3 μg/g Mo+3 ng/g Cd | 30 μg/g Mo+10 ng/g Cd | 3 μg/g Nb+3 ng/g Ag | 3 μg/g Ta+3 ng/g Au | 3 μg/g W+3 ng/g Hg |
| 3# | 3 μg/g Mo+10 ng/g Cd | 30 μg/g Mo+20 ng/g Cd | 3 μg/g Nb+10 ng/g Ag | 3 μg/g Ta+10 ng/g Au | 3 μg/g W+10 ng/g Hg |

1.3 实验条件

1.3.1 Q-ICP-MS 工作条件 同时测量待测元素受干扰的多个同位素及主量元素对其形成的多原子干扰。设置梯度工作气体流速以评估不同模式下干扰的去除效果, 并对方法进行优化, 最优工作参数列于表 2。采用标准加入法测量以补偿基体效应, 待测元素的同位素及多原子离子干扰的质量数列于表 3。

1.3.2 HR-ICP-MS 工作条件 查询所有待测元素可能存在的质谱干扰, 从 O₂、反应气 Ar、样品基体和杂质元素含量的角度, 分析可能存在的多

原子离子、双电荷等质谱干扰。计算分辨干扰所需的分辨率, 测量前对仪器进行调试以提高分辨率, 使用标准加入法测量以补偿基体效应。

2 结果与讨论

2.1 不同干扰消除模式比较

由于高温合金中主量干扰元素 Mo、Nb、W 等含量范围为 0.X%~X%, 对 μg/g 级含量的杂质具有明显的质谱干扰。在标准模式(STD)下, 对 Mo-A 模拟液进行初步分析, 选择¹¹¹Cd 同位素评估干扰程度。1#溶液中质量数 111 处计数约为

表2 最优质谱工作参数

Table 2 Optimal operating parameters of mass spectrometer

| 工作参数 Parameter | 数值 Value | |
|----------------|---------------------------|-----------|
| | Q-ICP-MS | HR-ICP-MS |
| 模式 | DRC | — |
| 分辨率 | LR | HR |
| 反应气体 | O ₂ (2 mL/min) | — |
| 射频功率/W | 1 350 | 1 200 |
| 载气流速/(L/min) | 1.06 | 1.005 |
| 辅助气流速/(L/min) | 1.2 | 0.90 |
| 氧化物产率/% | ≤2 | 1.2~1.5 |
| 接口锥 | 镍锥 | 镍锥 |
| 单点采集时间/ms | 50 | 10 |
| 每峰测定点数 | 30 | 20 |
| 重复次数 | 6 | 6 |

表3 待测元素的同位素及多原子离子干扰的质量数
Table 3 Measured isotopes of elements and mass number of polyatomic interferences

| 元素及离子 Element and ion | 测量同位素及干扰质量数 Measured isotope and interference mass number |
|--------------------------|--|
| Cd | ¹¹¹ Cd、 ¹¹² Cd、 ¹¹³ Cd、 ¹¹⁴ Cd |
| MoO | 110.9007(111)、111.8996(112)、 113.9003(114) |
| MoOO | 126.8957(127)、127.8945(128)、 129.8952(130) |
| Ag | ¹⁰⁷ Ag、 ¹⁰⁹ Ag |
| NbO | 108.9013(109) |
| NbOO | 124.8962(125) |
| Au | ¹⁹⁷ Au* |
| TaO | 196.9429(197) |
| TaOO | 212.9378(213) |
| Hg | ²⁰⁰ Hg |
| WO | 199.9459(200) |
| WOO | 215.9408(216) |

注: *使用HR-ICP-MS分析时,在高分辨模式下测量¹⁹⁷Au(HR, R=10 000)

10⁶,为⁹⁵Mo¹⁶O干扰,相当于约380 ng/g Cd。可见,在Mo含量为3%时,会对Cd产生严重干扰,无法实现痕量Cd的准确测量。为了有效消除质谱干扰,对不同工作气体(He、NH₃、O₂)模式进行研究。

选择Mo-A模拟液与3 ng/g Cd单元素溶液

作为测量对象,比较进样时质量数111处信号强度(¹¹¹I)的变化,以此作为信噪比(SNR)评估质谱干扰的消除能力。

在KED-He模式下,¹¹¹I_{Cd溶液}/¹¹¹I_{Mo溶液}比值较低(<0.1),且增加气体流速导致Cd灵敏度显著降低,基本低于100 cps/(ng/g),无法对痕量Cd进行测量,示于图1a。因此,KED-He模式无法有选择性地去除MoO干扰。

在DRC-NH₃模式下,SNR随NH₃流速升高而升高。NH₃流速为4 mL/min时,SNR达到3,但Cd灵敏度较低,约50 cps/(ng/g),无法满足测量要求。虽然随着气体流速增加,质谱干扰强度降低,但目标元素Cd的信号强度也在逐渐降低至接近于0,难以满足实际测量需求,示于图1b。

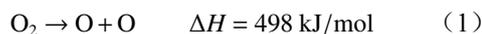
在DRC-O₂模式下,O₂流速为0.4~4 mL/min时,信噪比明显优于He和NH₃模式;气体流速为2 mL/min时,信噪比达到峰值(SNR>80),并且此时¹¹¹Cd的灵敏度为2 663.89 cps/(ng/g),能够满足高温合金中Cd的测量要求。

以上实验结果表明,在DRC-O₂模式下能够有效去除MoO干扰,实现对Cd元素的准确测量。因此,选择DRC-O₂(气体流速2 mL/min)模式用于实际高温合金样品的测量。

2.2 质谱干扰消除机理探讨

为揭示MoO干扰在离子源中的去除过程,对DRC-O₂模式下MoO干扰消除机理进行探讨。在对Mo-A模拟液进行测量时发现,O₂流速为2 mL/min,质量数127处的离子强度¹²⁷I比¹¹¹I高近4个数量级,示于图2。进一步比较¹²⁷I和¹³⁰I,其强度比值为1.55,同⁹⁵Mo¹⁶O¹⁶O与⁹⁸Mo¹⁶O¹⁶O理论丰度比值1.52相近。因此,在DRC-O₂模式下,MoO转化为MoOO,从而达到消除干扰的效果。

在O₂反应模式下,可能的化学反应过程及每个过程的反应焓变示于式(1)~(3)。经理论计算可知,MoO⁺与过量O₂生成MoOO⁺的反应焓变为负值(ΔH=-62 kJ/mol),因此该过程为自发反应。进一步分析可知,MoO生成MoOO这一反应的高效率可能是由于Mo—O键能(D₀=560 kJ/mol)大于O—O键能(D₀=498 kJ/mol),MoO容易进一步生成MoOO,从而降低体系能量。



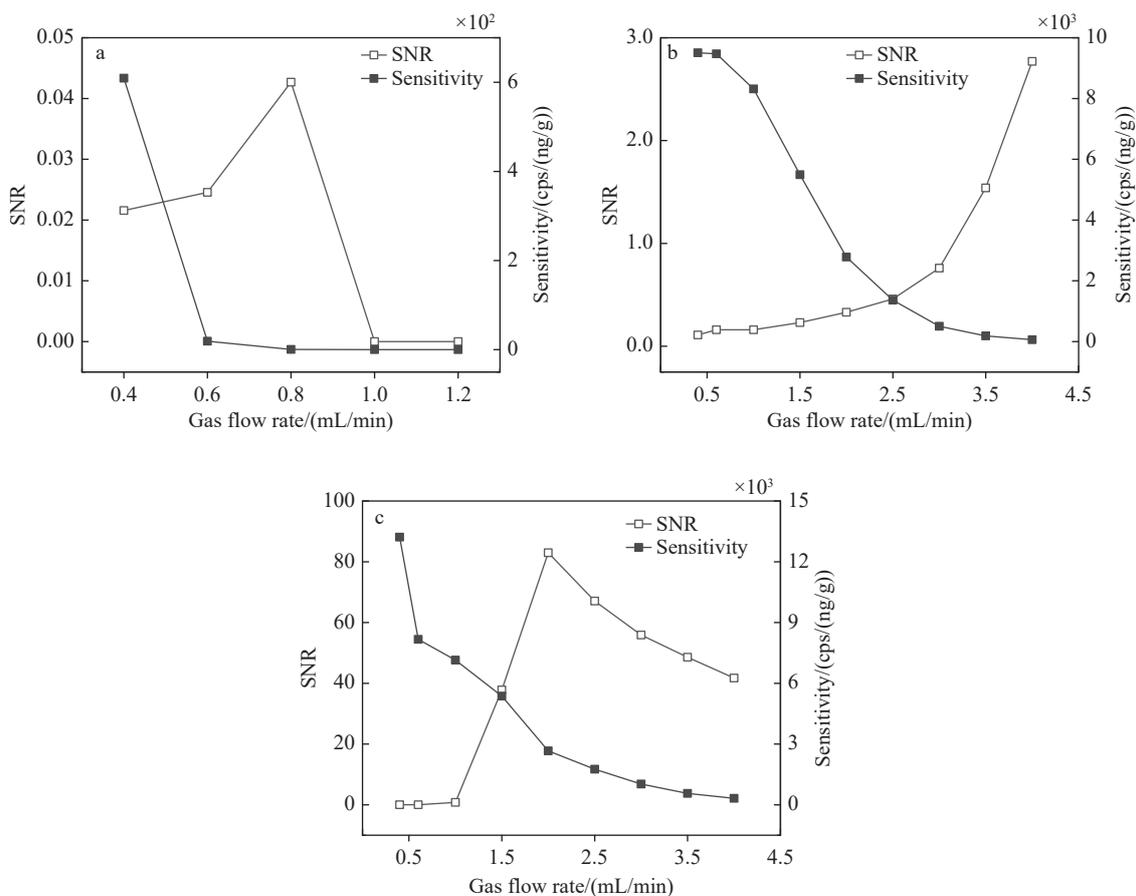
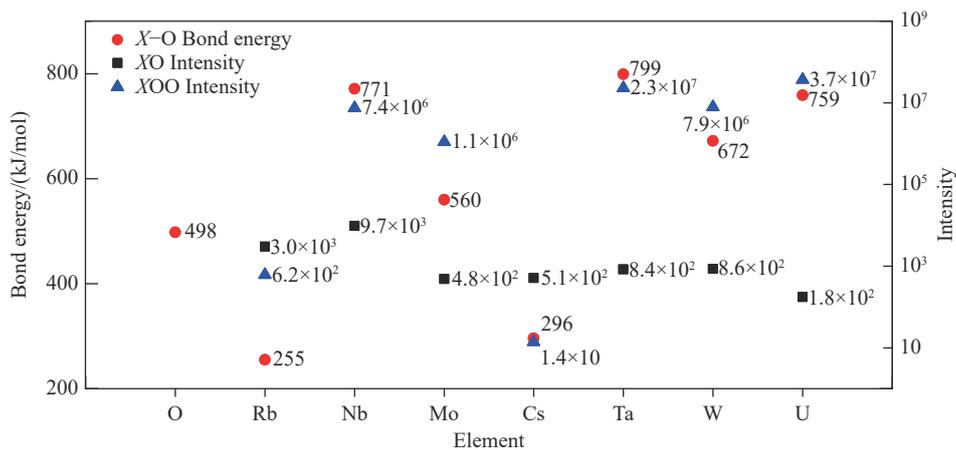
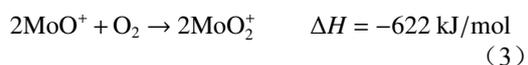


图 1 KED-He(a)、DRC-NH₃(b)和 DRC-O₂(c)模式下, ¹¹¹Cd 测量的信噪比和灵敏度变化
 Fig. 1 Changes of SNR and sensitivity for the determination of ¹¹¹Cd under KED-He (a), DRC-NH₃ (b) and DRC-O₂ (c) modes



注: X 为 Rb、Nb、Mo、Cs、Ta、W、U

图 2 元素 X 模拟基体溶液(浓度为 3 μg/g)中 XO 和 XOO 离子强度及 O—O 和 X—O 的键能
 Fig. 2 Intensities of XO and XOO in 3 μg/g X solution and the bond energies of O—O and X—O



由此推测,对于元素 X,若 X—O 键能大于 O—O 键能,在 O₂ 充足时更容易形成 X—OO 型化合物,而非 X—O 型化合物。相对地,若 X—O 键

能小于 O—O 键能,更容易形成 X—O 型化合物,造成严重干扰,无法通过 O₂ 反应模式有效去除。因此,通过简单的键能计算,可以对质谱干扰消除的可行性进行理论指导。

为验证上述假设,选择 Cs、Rb、Ta、W、Nb 和 U 共 6 个元素开展实验。配制 3 μg/g Cs、Rb、Ta、W、Nb 和 U 的模拟基体溶液,对应的 X—O 键能、XO 和 XOO 型离子强度值示于图 2,各复合离子测试对应的质量数列于表 3。其中,Rb 和 Cs 元素的 X—O 键能小于 O—O 键能(498 kJ/mol),RbO 比 RbOO 的强度高约 2.4×10³,CsO 比 CsOO 的强度高约 5.0×10²,即其对应的 XO 离子强度不同程度地高于 XOO 离子强度。Nb、Ta、W、U 元素的 X—O 键能大于 O—O 键能,其生成的 XOO 离子强度均远高于 XO 离

子强度(约 3~5 个数量级)。

实验结果验证了上述假设,即在 DRC-O₂ 模式下,XOO 和 XO 离子强度受 X—O 键能的影响,这为去除质谱干扰提供了理论指导,并可扩展到其他痕量元素的分析中。

2.3 方法学参数研究

在优化条件下,评估主量 Mo、Nb、W、Ta 元素存在时被干扰的痕量元素 Cd、Ag、Hg、Au 的测量方法学参数,以解决一系列基体造成的多原子离子质谱干扰问题。使用表 1 中系列基体模拟溶液评估 Q-ICP-MS 的 STD(O₂ 气体流速为 0 mL/min)模式与 DRC-O₂(O₂ 气体流速为 2 mL/min)模式下目标元素的检出限(LOD),结果列于表 4。

表 4 基于基体模拟溶液的 STD 和 DRC 模式下杂质元素的检出限

Table 4 LODs of elements based on matrix simulation solutions under STD and DRC modes

| 模式 Mode | 检出限 LOD/(μg/g) | | | | | |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | ¹¹¹ Cd ¹⁾ | ¹¹¹ Cd ²⁾ | ¹⁰⁷ Ag ¹⁾ | ¹⁰⁹ Ag ¹⁾ | ¹⁹⁷ Au ¹⁾ | ²⁰⁰ Hg ¹⁾ |
| STD | 114.8 | — | 0.10 | 126.6 | 124.6 | 187.4 |
| DRC | 0.12 | 0.08 | 0.32 | 0.17 | 0.31 | 0.11 |

注: 1) 基于 3 μg/g 干扰基体模拟溶液评估结果(对应含量 3% 固体稀释 10 000 倍分析的检出限); 2) 基于 30 μg/g Mo 基体模拟溶液评估结果(对应含量 3% 固体稀释 1 000 倍分析的检出限); O₂ 气体流速为 2 mL/min

由表 4 可知,在 DRC-O₂ 模式下,被干扰元素的检出限均得到不同程度改善。如 ²⁰⁰Hg 测量时,可有效去除质谱干扰 ¹⁸⁴W¹⁶O(丰度 30.6%),比 STD 模式下的检出限降低 1 700 倍,其他可测同位素 ¹⁹⁹Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg 的检出限也有不同程度的降低,能够满足实际测量要求。

对于 Cd 测量,由于全部同位素(如 ¹¹⁰Cd、¹¹¹Cd、¹¹²Cd 等)均受到不同程度的 MoO 干扰,因此选择高丰度同位素 ¹¹¹Cd 进行检出限评估。由表 4 可知,在 DRC-O₂ 模式测量 ¹¹¹Cd 时,检出限比 STD 模式降低 956 倍。由于高温合金中 Mo 含量一般在 0.X%~X% 范围内,分别选择 3 μg/g Mo 基体模拟溶液(对应 Mo 含量为 3% 固体稀释 10 000 倍)与 30 μg/g Mo 基体模拟溶液(对应 Mo 含量为 3% 固体稀释 1 000 倍)对检出限进行评估。对于含 3% Mo 的实际样品测量,基于 10 000 倍样品前处理稀释评估 ¹¹¹Cd 的检出限为 0.12 μg/g,与基于 1 000 倍样品前处理稀释评估得到的检出限 0.08 μg/g 相当,表明所建立

的方法能够满足主量元素含量在 0.X%~X% 范围内杂质元素的测量需求。

对于 Ag 测量,有 ¹⁰⁷Ag 与 ¹⁰⁹Ag 2 个同位素可选。为了考察测量 ¹⁰⁹Ag 时 ⁹³Nb¹⁶O 干扰的去除情况,选择不受 NbO 干扰的 ¹⁰⁷Ag 进行比较。在 DRC-O₂ 模式下,¹⁰⁹Ag 的检出限由 STD 模式的 126.6 μg/g 降低至 0.17 μg/g,与 ¹⁰⁷Ag 测量的检出限一致。表明通过 O₂ 反应方式几乎可以完全消除干扰,从而达到与未干扰元素相当的检出限水平。

高温合金中 Ta 含量通常为 0.0X%,但仍会对 Au 造成不可忽视的质谱干扰。根据计算,将 TaO 干扰与 Au 分开需要理论分辨率 $R > 8\,330$,进行质谱分析时,质谱干扰与待测峰完全重叠。Au 为单同位素(¹⁹⁷Au)元素,因此干扰的有效去除至关重要。由表 4 可知,在 DRC-O₂ 模式下,¹⁹⁷Au 的检出限比 STD 模式降低了 400 倍,为 0.31 μg/g,可以满足痕量杂质测量要求。为进一步比较干扰的去除能力,分别在 HR-ICP-MS 的

中分辨(MR)、高分辨(HR)和 Q-ICP-MS 的 DRC-O₂ 模式下分析高温合金 GH4169-4#样品 (Ta 约为 500 μg/g) 中 Au 元素含量, 结果列于表 5。可以发现, 在 HR-ICP-MS 的中分辨模式 ($R=4\ 000$) 下, 存在较强的质谱干扰, 使用 Q-ICP-MS 优化方法可以有效去除干扰, 与 HR-ICP-MS 高分辨检测的结果一致。

表 5 Au 元素的 HR-ICP-MS 和 Q-ICP-MS 分析结果

| 方法 Method | 分辨率/模式 Resolution/mode | 含量* Content/(μg/g) |
|--------------|---------------------------|-----------------------|
| HR-ICP-MS | MR | 13.27±0.31 |
| | HR | 3.93±0.11 |
| Q-ICP-MS | DRC-O ₂ | 3.79±0.12 |

注: *表示均值±标准偏差 ($n=6$)

此外, 本实验还对测量重复性进行评估, 在优化条件下, 使用 Q-ICP-MS 对模拟溶液连续测

量 6 次, 以评估测量重复性。结果表明, 目标元素的相对标准偏差 (RSD) 在 2.3%~3.1% 之间, 列于表 6。

表 6 目标元素测量重复性
Table 6 Measurement repeatability of target element

| 元素 Element | 相对标准偏差 RSD/% |
|------------|--------------|
| Cd | 2.3 |
| Au | 3.1 |
| Ag | 2.9 |
| Hg | 2.5 |

2.4 方法验证

为了验证方法的可靠性, 分别在干扰基体 Mo、Nb、Ta、W 中定量加标被干扰元素 Cd、Ag、Au、Hg (表 1 中基体模拟溶液) 进行加标回收实验, 结果列于表 7。经评估, 对于 3 ng/g (10 ng/g) 被干扰元素 Ag、Cd、Au 和 Hg 测量的回收率为 98%~103%, 表明该方法准确可靠。

表 7 被干扰元素加标回收实验结果

Table 7 Results of spiked recovery experiments of disturbed elements

| 测量内容 Measured property | 元素 Element | | | | |
|------------------------|------------|-----------------------|---------|---------|---------|
| | Cd | Cd ¹⁾ | Ag | Au | Hg |
| 空白基体强度 | 192.2 | 179.2 | 278.8 | 421.5 | 969.0 |
| 空白基体加标 3 ng/g 目标元素强度 | 9660.9 | 7456.3 ²⁾ | 7518.2 | 6147.9 | 9247.7 |
| 空白基体加标 10 ng/g 目标元素强度 | 31267.5 | 14523.7 ³⁾ | 25420.4 | 19357.6 | 28382.7 |
| 灵敏度/(cps/(ng/g)) | 3079.7 | 693.8 | 2531.6 | 1918.4 | 2719.2 |
| 理论加标浓度/(ng/g) | 3.0 | 10.1 | 2.9 | 3.0 | 3.0 |
| 回收率/% ⁴⁾ | 102.7 | 104.3 | 98.4 | 98.2 | 101.7 |

注: 1) 为基于 30 μg/g Mo 基体模拟溶液评估结果 (对应 3% 基体含量), 其余为基于 3 μg/g 干扰基体模拟溶液评估结果 (对应 0.3% 基体含量); 2) 空白基体加标 10 ng/g 目标元素强度; 3) 空白基体加标 20 ng/g 目标元素强度; 4) 回收率 (%) = 测量浓度值/理论浓度值

此外, 选用 GBW01619 和 GBW01636 高温合金成分分析标准物质进行方法验证, 对关键元素 Ag、Cd 进行 Q-ICP-MS 测量, 采用标准加入法

校正基体效应, 平行测量 6 次, 结果与标准值一致, 列于表 8。这进一步验证了方法的可靠性, 可以满足高温合金中典型痕量元素的准确测量。

表 8 高温合金中关键元素的方法验证结果

Table 8 Method validation results of key elements in superalloys

| 元素 Element | 含量 Content/(μg/g) | | | |
|------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | GBW01619 | | GBW01636 | |
| | 标准值 ¹⁾ Certified value | 测量值 ³⁾ Measured value | 标准值 ²⁾ Certified value | 测量值 ³⁾ Measured value |
| Ag | 3.5±0.3 | 3.5±0.2 | 0.78±0.15 | 0.78±0.02 |
| Cd | 7.0±0.4 | 7.1±0.2 | 0.31±0.03 | 0.31±0.01 |

注: 1) 标准值±标准偏差; 2) 标准值±不确定度 ($k=2$); 3) 均值±标准偏差 ($n=6$)

2.5 实际样品测量

选择不同类型的代表性牌号高温合金作为样品(GH4169为标准物质候选物、GHI015和GH4043为实际产品),使用本方法对关键杂质Ag、Cd、Au、Hg进行测量,平行测量6次,结果列于表9。

表9 实际高温合金样品中杂质元素的分析结果

Table 9 Analytical results of impurity elements in practical superalloy samples

| 元素 Element | 含量 Content/($\mu\text{g/g}$) ¹⁾ | | | |
|---------------|--|-----------|----------|-----------|
| | GH4169-3# | GH4169-4# | GHI015 | GH4043 |
| Ag | 0.83±0.03 | 2.11±0.08 | 3.2±0.1 | 12.5±0.4 |
| Cd | 0.64±0.01 | 2.26±0.06 | 16.6±0.5 | 3.5±0.1 |
| Au | 2.83±0.08 | 3.93±0.11 | 5.2±0.1 | 2.92±0.06 |
| Hg | ND ²⁾ | ND | <LOD | <LOD |

注: 1)均值±标准偏差($n=6$); 2)未检测

3 结论

本工作建立了基于DRC-O₂模式Q-ICP-MS的高温合金中痕量杂质元素(Ag、Cd、Au、Hg)的准确定量方法,对影响信噪比和灵敏度的碰撞/反应模式、气体及其流速进行研究。在DRC-O₂模式下,O₂气体流速为2 mL/min时,能够有效消除MoO对Cd的质谱干扰,SNR可达80。通过对MoO干扰消除机理进行探讨和理论计算发现,XO干扰的消除与O—O、X—O键能和反应焓变有关。X—O键能大于O—O键能时,采用DRC-O₂模式可以取得良好的干扰消除效果。同时,采用Nb、Ta、Rb、Cs、W、U元素验证了这一假设。另外,采用基体模拟溶液评估得到的方法检出限在0.08~0.31 $\mu\text{g/g}$ 之间,测量重复性RSD在2.3%~3.1%之间,目标元素加标回收率在98%~103%之间。经高温合金成分标准物质进一步验证了方法的可靠性,并用于典型牌号高温合金样品的测量,为标物定值及产品测试提供了数据支撑。该方法准确可靠、检出限低,能够满足高温合金中Mo、Nb、Ta、W主量元素存在时Cd、Ag、Hg、Au元素准确定值的需求。

参考文献:

[1] HAN Y, ZHU H, QU J, YANG C, WANG G, ZHANG H, JIANG L, CHEN S, MENG F. Flow stress and

dynamic recrystallization behavior and modeling of GH4738 superalloy during hot compression[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 4 957-4 974.

- [2] 陈瑞志, 刘丽荣, 郭圣东, 张迈, 卢广先, 李远, 赵云松, 张剑. 一种6Re/3Ru镍基单晶高温合金微观组织的稳定性和高温持久性能[J]. 材料研究学报, 2023, 37(10): 721-730.
CHEN Ruizhi, LIU Lirong, GUO Shengdong, ZHANG Mai, LU Guangxian, LI Yuan, ZHAO Yunsong, ZHANG Jian. Microstructural stability and stress rupture property of a 6Re/3Ru containing nickel-based single crystal superalloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2023, 37(10): 721-730(in Chinese).
- [3] WON S J, SO H, HAN J W, OH S J, KIM K H. Roles of Sc and Ag microalloying elements in the mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu (Al7xxx) alloy[J]. Metals, 2023, 13(2): 244.
- [4] LI Y, TAN Y, YOU X, WANG D, HU Y, SONG S, QIANG J. Effect of trace impurity elements on the high-temperature oxidation resistance of a high-purity nickel-based superalloy[J]. Corrosion Science, 2023, 211: 110 904.
- [5] SMELTZER J A, MARVEL C J, HORNBuckle B C, ROBERTS A J, MARSICO J M, GIRI A K, DARLING K A, RICKMAN J M, CHAN H M, HARMER M P. Achieving ultra hard refractory multi-principal element alloys via mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 763: 138 140.
- [6] 罗策, 雷小燕, 黄永红, 李剑. 电感耦合等离子体质谱法测定锆及锆合金中镉含量的质谱干扰分析[J]. 分析科学学报, 2016, 32(4): 515-519.
LUO Ce, LEI Xiaoyan, HUANG Yonghong, LI Jian. Mass spectrum interference analysis for inductively coupled plasma mass spectrometry determination of cadmium in zirconium and zirconium alloys[J]. Journal of Analytical Science, 2016, 32(4): 515-519(in Chinese).
- [7] 张见营, 李昕霓, 周涛, 周原晶, 焦慧, 宋丹, 韩连山. 脉冲-辉光放电质谱法测量稀土合金中的关键元素[J]. 分析化学, 2018, 46(5): 757-764.
ZHANG Jianying, LI Xinni, ZHOU Tao, ZHOU Yuanjing, JIAO Hui, SONG Dan, HAN Lianshan. Measurement of key elements in rare earth alloy by pulsed glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(5): 757-764(in Chinese).
- [8] COBELO-GARCÍA A, MULYANI M E, SCHÄFER J. Ultra-trace interference-free analysis of palladium in nat-

- ural waters by ICP-MS after on-line matrix separation and pre-concentration[J]. *Talanta*, 2021, 232: 122-289.
- [9] BALARAM V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation of the recent developments[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2021, 35(10): e9 065.
- [10] KOARAI K, MATSUEDA M, AOKI J, YANAGISAWA K, TERASHIMA M, FUJIWARA K, KINO Y, OKA T, TAKAHASHI A, SUZUKI T, SHIMIZU Y, CHIBA M, OSAKA K, SASAKI K, SEKINE T, FUKUMOTO M, SHINODA H, KITAMURA A, ABE H. Rapid analysis of ^{90}Sr in cattle bone and tooth samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(8): 1 678-1 682.
- [11] 张亮亮. 基体分离-ICP-MS 测定钎合金等三种材料中痕量杂质元素的方法研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
- [12] 那铎, 高慧颖, 李辉, 张重远. 沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中痕量镉[J]. *冶金分析*, 2022, 42(5): 61-66.
- NA Duo, GAO Huiying, LI Hui, ZHANG Zhongyuan. Determination of trace cadmium in superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry with precipitation separation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(5): 61-66(in Chinese).
- [13] AGHAHOSEINI M, AZIMI G, AMINI M K. An on-line matrix separation and preconcentration procedure for ICP OES determination of Cd, Co, Cu, Mn and Pb traces in Zr and Zr-Nb alloys using a cation-exchange resin micro-column[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(5): 1 074-1 083.
- [14] 胡璇, 王昭颖, 陈雄飞, 程紫辉, 张英新, 王倩, 侯可军. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中的痕量元素[J]. *质谱学报*, 2023, 44(4): 556-566.
- HU Xuan, WANG Zhaoying, CHEN Xiongfei, CHENG Zihui, ZHANG Yingxin, WANG Qian, HOU Kejun. Determination of trace elements in nickel-based high-temperature alloy by high resolution plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2023, 44(4): 556-566(in Chinese).
- [15] 王艳萍, 年季强, 朱杰, 荆森. 三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定 K417 合金中痕量硒和镉[J]. *冶金分析*, 2022, 42(7): 10-18.
- WANG Yanping, NIAN Jiqiang, ZHU Jie, JING Miao. Determination of trace selenium and cadmium in K417 alloy by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(7): 10-18(in Chinese).
- [16] 杨萌, 李鹰, 李剑, 李维涵, 刘岩. 三重四极杆电感耦合等离子体串联质谱法测定铁镍基高温合金中 15 种杂质元素含量[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(7): 870-875.
- YANG Meng, LI Ying, LI Jian, LI Weihuan, LIU Yan. Determination of 15 impurity elements in iron-nickel based superalloy by triple quadrupole inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(7): 870-875(in Chinese).
- [17] 侯艳霞, 杨国武, 李小佳, 刘庆斌. ICP-MS/MS 分析高温合金中痕量镉的质谱干扰消除研究[J]. *分析实验室*, 2022, 41(3): 330-334.
- HOU Yanxia, YANG Guowu, LI Xiaojia, LIU Qingbin. Study on the interference elimination of trace cadmium in superalloy by ICP-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(3): 330-334(in Chinese).

(收稿日期: 2024-01-27; 修回日期: 2024-03-01)