

沉淀分离-电感耦合等离子体串联质谱法 测定高纯铪中钽、硫、磷、银

李甜¹, 墨淑敏¹, 章程², 孙海峰¹, 王立¹, 张晓¹

(1. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088; 2. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 101407)

摘要: 本研究建立了电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)在 O₂ 和 NH₃ 反应模式下测定高纯铪(Hf)中钽(Ta)、硫(S)、磷(P)、银(Ag)元素含量的方法, 并研究反应原理。采用氨水沉淀分离基体, 能有效消除锆(Zr)、Hf 对 Ag 和 S 的质谱干扰及基体效应, 但 Ta 和 P 的回收率较差, 需直接测定。产物离子扫描结果表明, Ta⁺ 与 O₂、NH₃ 的反应产物复杂, 通过参数优化, 确定了 O₂ 流量为 45% 时, 将一级四极杆质量分析器(Q1)和二级四极杆质量分析器(Q2)检测的质荷比分别设置为 m/z 181 和 263, 可有效消除 Hf 基体对 Ta 的质谱干扰; O₂ 流量为 30% 时, P⁺ 和 S⁺ 主要产物离子分别为 ³¹P¹⁶O⁺ 和 ³²S¹⁶O⁺, 将 Q2 检测的质荷比分别设置为 m/z 47 和 48, 以达到消除干扰的目的; NH₃ 流量为 35% 时, 将 Q1 和 Q2 检测的质荷比分别设置为 m/z 107 和 141, Ag⁺ 形成 Ag(NH₃)₂⁺ 并进入检测器。以钪(Sc)、铯(Cs)和铊(Tl)为内标进行校正, 在优化的实验条件下, Ta、S、P、Ag 工作曲线的线性相关系数均大于 0.999, 方法检出限为 0.000 82~0.13 μg/g, 样品测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 在 4.3%~9.4% 之间, 加标回收率为 92%~110%。本方法检出限低、准确性好、精密度高, 适用于高纯 Hf 中痕量 Ta、S、P、Ag 的准确快速测定。

关键词: 电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS); 高纯铪; 沉淀分离; 钽; 硫; 磷; 银

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)01-0121-08

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0024

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0024

Determination of Tantalum, Sulfur, Phosphorus and Silver in High Purity Hafnium by ICP-MS/MS Following Precipitation Separation

LI Tian¹, MO Shu-min¹, ZHANG Cheng², SUN Hai-feng¹, WANG Li¹, ZHANG Xiao¹

(1. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China;

2. China United Test & Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: A method of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) under O₂ and NH₃ reaction modes was developed for the determination of tantalum (Ta), sulfur (S), phosphorus (P), and silver (Ag) in high-purity hafnium (Hf), and the reaction mechanisms were investigated. Ammonia precipitation effectively separated the matrix, thus eliminating spectral interferences and matrix effects from zirconium (Zr) and Hf on the determination of Ag and S. However, poor recoveries were observed for the detection of Ta and P, necessitating direct determination. Product ions scanning revealed complex reaction products between Ta⁺ and O₂/NH₃.

After parameter optimization, when the O₂ flow rate was set to 45%, the mass-to-charge ratios (*m/z*) of the first quadrupole (Q1) analyzer and the second quadrupole (Q2) analyzer were established at *m/z* 181 and 263, respectively, effectively eliminating Hf matrix interference on Ta. At an O₂ flow rate of 30%, the primary ion products of P⁺ and S⁺ were ³¹P¹⁶O⁺ (*m/z* 47) and ³²S¹⁶O⁺ (*m/z* 48), respectively, allowing interference-free detection by setting Q2 to these *m/z* values. Under an NH₃ flow rate of 35%, Ag⁺ formed Ag(NH₃)₂⁺ (*m/z* 141), which was detected by setting Q1 and Q2 to *m/z* 107 and 141, respectively. Internal standard correction was performed using scandium (Sc), caesium (Cs), and thallium (Tl), under optimized experimental conditions, the calibration curves for Ta, S, P, and Ag determination exhibited excellent linearity ($R^2 > 0.999$). The method demonstrated detection limits ranging from 0.000 82 to 0.13 μg/g, with relative standard deviations (RSD, *n*=11) of 4.3%-9.4% and spiked recoveries of 92%-110%. This method offers low detection limits, high accuracy, and excellent precision, making it suitable for the rapid and accurate determination of trace Ta, S, P, and Ag in high-purity hafnium.

Key words: inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS); high purity hafnium; precipitation separation; tantalum; sulfur; phosphorus; silver

高纯铪(Hf)具有高熔点、高热中子截面、良好的高温耐腐蚀性和抗氧化性,是我国重要的战略资源,广泛应用于核工业、电子材料产业等领域^[1]。高纯铪中的痕量杂质会影响材料的性能,因此相关标准 YS/T 1239—2018^[2]和 YS/T 1559—2022^[3]对高纯铪和高纯氧化铪材料的牌号、规格和杂质元素含量有明确要求。现行的分析方法标准主要是 YS/T 1467^[4],该系列标准涉及铁(Fe)、铜(Cu)、铝(Al)等 20 余种微量杂质元素的测定方法,但目前尚未颁布硫(S)和银(Ag)元素的分析方法标准。YS/T 1467.12—2021^[5]采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钽(Ta)含量,但该方法未考虑 Hf 基体对 Ta 的质谱干扰,导致 Ta 的分析结果偏高。在 YS/T 1467.6—2021^[6]中,采用正丁醇和三氯甲烷混合溶液萃取磷(P),使用分光光度法分析,方法流程复杂,且萃取剂三氯甲烷属于 2B 类致癌物和易制毒试剂,受到公安部门的严格管制,同时也对实验人员的健康构成威胁。因此,亟需建立一种准确、快速测定高纯铪中 Ta、S、P、Ag 的方法。

目前,测定铪及铪化合物中痕量杂质元素的方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[7-8]、分光光度法^[9-10]、原子吸收光谱(AAS)法^[11]、单四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[12-13]和辉光放电质谱(GDMS)法^[14-15]

等。其中,ICP-AES 法操作简便,但存在检出限偏高和光谱干扰严重的问题;分光光度法的分析成本低,但实验步骤较多,对实验人员的操作水平要求较高;原子吸收光谱法需要频繁更换光源,不利于快速测定。标准 YS/T 1347—2020^[14]采用辉光放电质谱法在高分辨模式下测定 Ta 元素,但由于缺乏标准样品,仅提供半定量分析结果。黄瑾等^[15]采用辉光放电质谱法测定 Ag 元素,发现分析¹⁰⁷Ag 时受到⁹¹Zr¹⁶O 的干扰,即使在高分辨质谱条件下也无法完全分离,因此选择受⁹¹Zr¹⁸O 干扰较小的同位素¹⁰⁹Ag 作为替代。ICP-MS 法广泛应用于高纯金属中痕量元素的测定,但测定高纯铪中痕量 Ta、S、P、Ag 时,Ta 和 Ag 会受到基体中¹⁸⁰Hf¹H、⁹¹Zr¹⁶O、⁹¹Zr¹⁸O 的严重干扰,S 和 P 会受到介质中形成的¹⁵N¹⁶O⁺、¹⁶O¹⁶O⁺、¹⁵N¹⁶O¹H⁺等多原子离子的质谱干扰,无法准确测定。碰撞反应池(ORS)技术能够在一定程度上消除质谱干扰,但会导致待测元素的检测灵敏度降低,且无法保证完全消除多原子离子干扰;反应模式下的产物复杂,还有可能产生新的质谱干扰。张璇^[16]采用离子交换分离基体的方式消除质谱干扰,Ta 的定量限达到 0.85 μg/g,但离子交换法的分离周期较长,操作较繁琐。

电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)是在传统 ICP-MS 的 ORS 前增加 1 个四极杆质

量分析器,并通过对质量数的二次筛选,消除目标离子受到的质谱干扰^[17-18],目前已应用于化工^[19-21]、食品^[22]、环境^[23]、医药^[24]等行业。

本研究将建立 ICP-MS/MS 法准确快速测定高纯铪中痕量杂质 Ta、S、P、Ag。采用高纯氨水沉淀分离 Hf 和 Zr 基体,在 O₂ 或 NH₃ 模式下,通过质量转移消除¹⁸⁰Hf^fH⁺、¹⁶O¹⁶O⁺、¹⁵N¹⁶O⁺、⁹¹Zr¹⁶O⁺等多原子离子对¹⁸¹Ta⁺、³²S⁺、³¹P⁺和¹⁰⁷Ag⁺的质谱干扰,并通过优化气体流量降低待测元素的检出限。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

8900 型电感耦合等离子体串联质谱仪:美国安捷伦科技有限公司产品,配有耐氢氟酸进样系统、一级四极杆质量分析器(Q1)、二级四极杆质量分析器(Q2)和八极杆碰撞反应池系统(ORS 中高纯 O₂ 和 NH₃ 的最大流量分别为 1.5、10 mL/min); TDZ5-WS 型离心机:湖南赫西仪器装备有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

硝酸、氢氟酸: MOS 级,北京化学试剂研究所产品;氨水: MOS 级,天津市科密欧化学试剂有限公司产品; Ta、S、P、Ag、钪(Sc)、铯(Cs)、铈(Re)、铊(Tl)、锆(Zr)单元素标准贮存溶液:浓度均为 1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心产品; Sc、Cs、Re 和 Tl 混合内标溶液:浓度均为 100 μg/L,采用 Sc、Cs、Re 和 Tl 单元素标准贮存溶液逐级稀释配制; Ta、S、P、Ag 混合标准溶液:浓度均为 1 mg/L,由 Ta、S、P、Ag 单元素标准贮存溶液混合稀释配制;高纯铪标准贮存溶液:浓度为 10.0 g/L,采用高纯铪($w_{\text{Hf+Zr}} > 99.99\%$, Ta、S、P、Ag 的质量分数均小于 0.1 μg/g)配制;实验室用水:符合 GB/T 6682 规定的一级水标准。

1.3 仪器工作条件

优化后的仪器最佳工作参数列于表 1。

1.4 实验方法

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 0.2 mL 氢氟酸和 0.1 mL 硝酸,低温加热至样品完全溶解,冷却至室温。

测定 Ta、P 元素时,直接定容至 100 mL 塑料

表 1 电感耦合等离子体串联质谱仪的工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS/MS

参数 Parameter	数值 Value
射频功率/W	1550
采样深度/mm	8.0
等离子气流量/(L/min)	15.0
雾化气流量/(L/min)	1.01
稀释气流量/(L/min)	0.20
八极杆射频电压/V	180
模式八极杆偏转电压/V	-5.0
能量歧视电压/V	-7.0
蠕动泵速/(r/min)	0.10
雾化室温度/°C	2
质量对(<i>m/z</i>)	P: 31→47 S: 32→48 Ag: 107→141 Ta: 181→263

容量瓶中,混匀。测定 Ag、S 元素时,向烧杯中加入 450 μL 氨水,低温加热约 5 min 后取下冷却,定容至 10 mL 离心管中,混匀。将溶液以 4 000 r/min 离心 5 min 后进行测定。

在线加入 100 μg/L Sc、Cs、Re、Tl 混合内标溶液,随同试样进行空白实验。

混合标准系列溶液由 Ta、S、P、Ag 混合标准溶液逐级稀释配制,浓度分别为 0、1、2、5、10、20、50 μg/L。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰分析

高纯铪^[2]中通常存在 0.3%左右的 Zr,可采用氢氟酸和硝酸溶解。利用质谱法测定痕量 Ta、Ag、S、P 时,¹⁸⁰Hf^fH⁺、⁹¹Zr¹⁶O⁺、⁹⁰Zr¹⁷O⁺、⁹¹Zr¹⁸O⁺、¹⁶O¹⁶O⁺、¹⁵N¹⁶O⁺、¹⁴N¹⁶O¹H⁺对被测元素¹⁸¹Ta⁺、¹⁰⁷Ag⁺、¹⁰⁹Ag⁺、³²S⁺、³¹P⁺的质谱干扰不可忽视。采用高纯铪和 Zr 标准贮存溶液配制基体空白溶液,其中 Hf、Zr 的质量浓度分别为 1.0 g/L 和 3 mg/L,溶液介质为 0.1%硝酸和 0.2%氢氟酸。本研究考察了采用单四极杆电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS)不同模式测定 Ta、Ag、S、P 时,高纯铪基体空白溶液的背景等效浓度(BEC),结果列于表 2。可知,Ta、S、P、Ag 均受到明显的质谱干扰,影响分析结果的准确性。

表2 Q-ICP-MS不同模式下待测元素的背景等效浓度
Table 2 BEC of test elements under different modes by Q-ICP-MS

模式 Mode	背景等效浓度BEC/($\mu\text{g/L}$)				
	^{31}P	^{32}S	^{181}Ta	^{107}Ag	^{109}Ag
标准(No gas)模式	7.13	2 823	8.5	3.67	0.31
氦气(He)模式	89.21	377	17.4	3.95	0.52
氢气(H_2)模式	54.33	2 831	98.19	7.79	1.79

2.2 基体分离实验

分离基体不仅能消除基体效应,还能降低方法检出限。本实验考察了氨水沉淀法分离基体的效果。称取5份0.10 g高纯铪样品,用0.2 mL氢氟酸和0.1 mL硝酸加热溶解后转移至10 mL离心管中,加入Ta、S、P、Ag杂质各200 ng,分别加入300、350、400、450、500 μL 氨水沉淀;静置后放入离心机,以4 000 r/min离心5 min;测定上清液中Ta、S、P、Ag含量并计算回收率,同时采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)监测Hf和Zr的大致浓度,结果列于表3。

由表3可见,加入氨水后,Ta和P由于生成沉淀或与基体共沉淀导致回收率严重偏低;而当氨水加入量为400~500 μL 时,Ag和S的回收率较好,为97.8%~105.8%。因此,测定Ta和P时不加入氨水,溶解稀释后直接测定;而测定Ag和S时,加入450 μL 氨水,离心后测定上清液。

2.3 O_2 模式质量转移测定Ta

配制1.0 g/L Hf基体空白溶液和40 $\mu\text{g/L}$ Ta标准溶液,设置Q1的质荷比为181,分别于 NH_3 和 O_2 模式下在 m/z 181~275范围内进行扫描,结果示于图1。

在 NH_3 模式下, m/z 228、245、262、263等Ta标准溶液产物离子(图1a)的信号强度较高,同时基体(图1b)在上述质荷比处也产生了明显

的信号强度,说明在 NH_3 模式下无法有效消除干扰。

Ta—O键能 $D_0=799$ kJ/mol, O—O键能 $D_0=498$ kJ/mol, Ta^+ 与 O_2 反应生成 TaO_x^+ 的反应焓变为负值,表明该反应可自发进行。由 O_2 模式下 $^{181}\text{Ta}^+$ 产物离子图(图1c、1d)可见,在 m/z 197、213、230、248、249等处均检测到明显的信号强度,表明 O_2 模式下 Ta^+ 能够生成大量的 TaO_x^+ 或 TaO_xH_y^+ 。

本实验对 O_2 流量进行优化,设置Q1的质荷比为181,改变 O_2 流量,同时监测1.0 g/L基体空白溶液和40 $\mu\text{g/L}$ Ta标准溶液在选定质荷比(m/z 197、213、230、245、248、249、262、263)处的信号强度,并计算相应的BEC。结果表明,选择 m/z 263、 O_2 流量0.675 mL/min时,BEC最佳(约0.5 $\mu\text{g/L}$),示于图2。

2.4 O_2 模式质量转移测定S和P

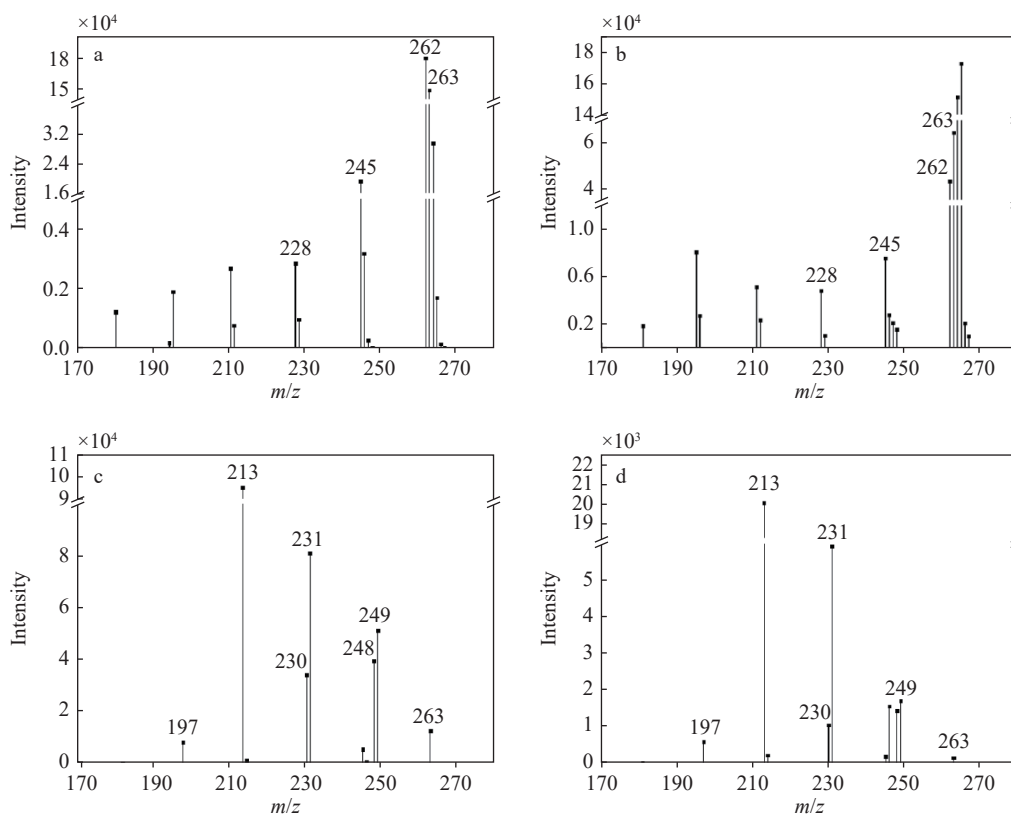
实验采用ICP-MS/MS以He、 H_2 和 O_2 为碰撞/反应气串接模式测定S和P,高纯铪基体空白溶液的BEC列于表4。结果表明, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 等干扰离子对 $^{32}\text{S}^+$ 、 $^{31}\text{P}^+$ 的质谱干扰无法消除。

$^{32}\text{S}^+$ 和 $^{31}\text{P}^+$ 与 O_2 反应焓变为负值(示于式(1)和式(2)),说明反应可自发进行。因此,在 O_2 模式下,目标离子 $^{32}\text{S}^+$ 和 $^{31}\text{P}^+$ 发生质量转移,生成 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$,通过设置Q2质荷比为48和47,

表3 氨水加入量对测定结果的影响

Table 3 Effect of ammonia water addition on the determination results

称样量 Weighing sample/g	氨水加入量 Ammonia added/ μL	基体浓度 Matrix concentration		回收率 Recovery/%			
		Hf/(g/mL)	Zr/(mg/L)	Ag	Ta	P	S
0.1002	300	10	31	20.7	28.4	20.1	50.4
0.1013	350	10	31	51.2	20.1	9.5	75.4
0.1035	400	8.2	28	97.8	5.4	3.5	101.9
0.1021	450	0.5	5.2	100.5	0.5	0.8	103.0
0.1008	500	0.05	0.5	102.8	0.3	0.7	105.8



注: a. NH₃ 模式下 Ta 标准溶液; b. NH₃ 模式下 Hf 基体溶液; c. O₂ 模式下 Ta 标准溶液; d. O₂ 模式下 Hf 基体溶液

图 1 NH₃ 和 O₂ 模式下, Ta 产物离子的扫描质谱图

Fig. 1 Ion scanning mass spectra of Ta product ion under NH₃ and O₂ modes

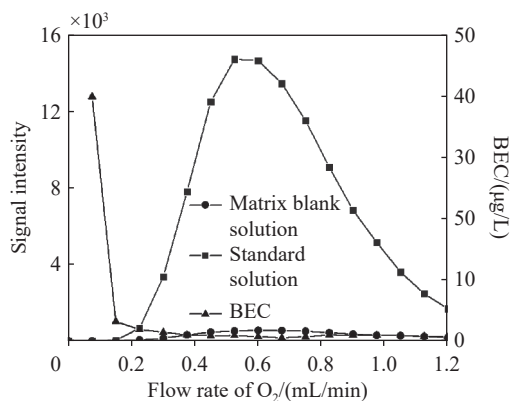


图 2 不同 O₂ 流量下, Ta 的信号强度

Fig. 2 Signal intensity of Ta under different flow rates of O₂

可实现 S 和 P 的准确测定。



本实验分别对测定 P 和 S 的 O₂ 流量进行优化, 结果示于图 3。最终选择 O₂ 流量为 0.45 mL/min, 此时 ³¹P¹⁶O⁺ 和 ³²S¹⁶O⁺ 的信号强度较高, BEC 分别为 0.25 和 0.97 µg/L。

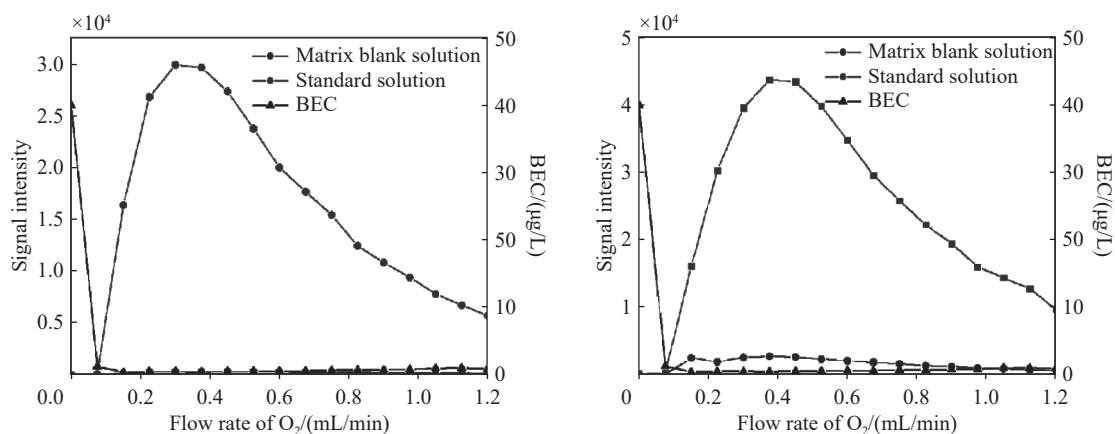
2.5 NH₃ 模式质量转移测定 Ag

Ag 的质谱干扰主要来自样品中的 Zr。配制 3.0 mg/L Zr 基体空白溶液和 40 µg/L Ag 标准溶液, 以 NH₃ 或 O₂ 为反应气, 设置 Q1 的质荷比为 107, 在 m/z 107~270 范围内进行扫描。结果显示, O₂ 模式下受基体空白溶液中 ⁹¹Zr¹⁶O⁺ 产生

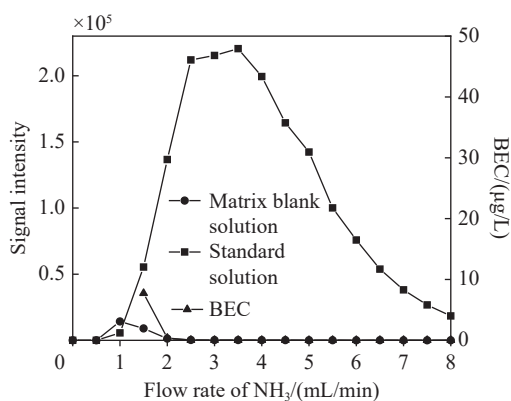
表 4 ICP-MS/MS 不同操作模式下 S 和 P 的 BEC

Table 4 BEC of S and P under different operating modes of ICP-MS/MS

元素 Element	He 模式 He mode		H ₂ 模式 H ₂ mode		O ₂ 模式 O ₂ mode	
	质量对 Mass pair	BEC/(µg/L)	质量对 Mass pair	BEC/(µg/L)	质量对 Mass pair	BEC/(µg/L)
S	32→32	211.4	32→32	961.7	32→48	0.97
P	31→31	24.85	31→31	59.79	31→47	0.25

图3 不同 O₂ 流速下, P(a)和 S(b)的信号强度Fig. 3 Signal intensity of P (a) and S (b) under different flow rates of O₂

的信号强度干扰; NH₃ 模式下, Ag 标准溶液在 m/z 141 处具有较高的信号强度, 而基体空白溶液在 m/z 141 处的信号强度较弱。因此, 选择 NH₃ 模式并设置 Q1 为 m/z 107、Q2 为 m/z 141 对 Ag 进行分析。设置 NH₃ 流量由 0 逐渐增加至 8 mL/min, 考察气体流量对测定结果的影响, 示于图 4。可知, 当 NH₃ 流量为 3.5 mL/min 时, Ag 信号强度最强, BEC 可达约 0.03 µg/L。

图4 NH₃ 流量对 Ag 产物离子信号强度的影响
Fig. 4 Effect of flow rate of NH₃ on the signal intensity of Ag product ion

2.6 基体效应与内标元素的选择

采用内标法校正基体效应和仪器波动对测定结果的影响。在高纯铪样品溶液中分别加入 20 µg/L Ta、S、P、Ag 杂质元素, 在线加入 100 µg/L Sc、Cs、Re、Tl 混合内标溶液进行测定, 计算不同内标元素下各待测元素的回收率, 结果列于表 5。最终选择回收率最接近 100% 的内标元素, P 和 S 以 Sc 作为内标、Ag 以 Cs 作为内标、Ta 以 Tl 作为内标进行测定。

2.7 线性方程和检出限

使用标准曲线法, 以待测元素浓度为横坐标, 待测元素与内标元素的信号强度比为纵坐标, 在设定的实验条件下测定混合标准溶液的线性关系。以 11 次空白溶液测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度计算方法检出限, 结果列于表 6。

2.8 精密度与加标回收实验

采用 ICP-MS/MS 对高纯铪样品平行测定 11 次, 计算测定结果的相对标准偏差 (RSD), 并进行加标回收实验, 结果列于表 7。可知, Ta、S、P、Ag 的 RSD 为 4.3%~9.4%, 加标回收率为 92%~110%。

表5 内标元素的选择

Table 5 Selection of internal standard elements

元素 Element	碰撞反应池模式 ORC mode	质量对 Mass pair (m/z)	回收率 Recovery/%			
			Sc 45/61	Cs 133/133	Re 187/187	Tl 205/205
Ta	O ₂	181→263	62.1	90.3	83.5	99.8
P	O ₂	31→47	100.2	125.8	130.1	120.4
S	O ₂	32→48	99.6	110.5	110.6	105.5
Ag	NH ₃	107→141	88.5	101.3	105.4	103.4

表6 标准曲线和检出限

Table 6 Calibration curves and detection limits

元素 Element	质量对 Mass pair (m/z)	标准曲线 Calibration curve	线性相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/($\mu\text{g/g}$)
Ta	181→263	$y=0.0026x+2.8\times 10^{-5}$	0.9999	0.13
P	31→47	$y=0.0022\times 10^{-4}x+0.0024$	0.9997	0.088
S	32→48	$y=0.0031x+0.0292$	0.9999	0.10
Ag	107→141	$y=0.0126x+2.9863\times 10^{-4}$	0.9995	0.00082

表7 高纯铪测定结果及加标回收率

Table 7 Results of high purity hafnium and spiked recovery

元素 Element	测定值 Background value/($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 RSD/%	加标量 Spiked/($\mu\text{g/g}$)	测得总量 Measured value/($\mu\text{g/g}$)	回收率 Recovery/%
Ta	10.45	4.5	10	20.05	96.0
P	8.86	4.3	10	19.52	106.6
S	4.24	6.2	5	9.74	110.0
Ag	0.55	9.4	0.5	1.01	92.0

3 结论

本研究建立了 ICP-MS/MS 法测定高纯铪中 Ta、S、P、Ag 含量。利用 O_2 和 NH_3 作为反应气体进行质量转移模式检测, 成功消除了质谱干扰, 并通过基体沉淀分离, 显著降低了 Ag 和 S 的检出限。本方法操作简便、检出限低、准确性高、精密度好, 可为铪的化合物及更多复杂体系中 Ta、P、S、Ag 的检测提供参考。

参考文献:

- [1] 田丽森, 尹延西, 胡志方, 李忠岐, 王力军. 高纯金属铪制备技术研究进展[J]. 矿冶, 2014, 23(2): 49-54, 58. TIAN Lisen, YIN Yanxi, HU Zhifang, LI Zhongqi, WANG Lijun. Research progress of high purity metal hafnium preparation[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(2): 49-54, 58(in Chinese).
- [2] YS/T 1239—2019 高纯铪[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- [3] YS/T 1559—2022 高纯氧化铪[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2022.
- [4] YS/T 1467.1—2021 铪化学分析方法 第1部分 铅量的测定[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [5] YS/T 1467.12—2021 铪化学分析方法 第12部分 痕量杂质元素的测定[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [6] YS/T 1467.6—2021 铪化学分析方法 第6部分 磷量的测定[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [7] YS/T 568.9—2008 氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化铪中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、钨量

的测定 电感耦合等离子体发射光谱法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.

- [8] 李洁, 王占明. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铪合金中锆[J]. 冶金分析, 2016, 36(1): 71-74. LI Jie, WANG Zhanming. Determination of zirconium in hafnium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(1): 71-74(in Chinese).
- [9] 罗琳, 李波, 孙宝莲, 禄妮, 王金磊. 高纯铪中微量硅的钼蓝分光光度法研究[J]. 河南化工, 2015, 32(5): 60-62. LUO Lin, LI Bo, SUN Baolian, LU Ni, WANG Jinlei. Study on trace silicon in high purity hafnium by molybdenum blue spectrophotometry[J]. Henan Chemical Industry, 2015, 32(5): 60-62(in Chinese).
- [10] YS/T 568.6—2008 氧化锆、氧化铪化学分析方法 钛量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [11] YS/T 568.5—2008 氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化锆、氧化铪化学分析方法 钠量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [12] 杨雪茹, 刘英, 李娜, 臧慕文. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定高纯铪中 10 种杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(2): 571-576. YANG Xueru, LIU Ying, LI Na, ZANG Muwen. Determination of 10 impurities in high purified hafnium by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(2): 571-576(in Chinese).
- [13] 汪澜, 李刚, 李恒羽, 张娟萍. 电感耦合等离子体质谱

- 法测定钨中7种元素[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(2): 231-234.
- WANG Lan, LI Gang, LI Hengyu, ZHANG Juanping. ICP-MS determination of 7 elements in hafnium[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2019, 55(2): 231-234(in Chinese).
- [14] YS/T 1347—2020 高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.
- [15] 黄瑾, 郑清洪. 辉光放电质谱法测定高纯钨中的痕量元素[J]. 福建分析测试, 2016, 25(3): 14-18.
- HUANG Jin, ZHENG Qinghong. Trace elements detection in purity Hf by glow discharge mass spectrometry[J]. Fujian Analysis & Testing, 2016, 25(3): 14-18(in Chinese).
- [16] 张璇. 基体分离-ICP-MS 测定高纯钨、高纯钨中痕量杂质元素方法研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2022.
- [17] 冯先进, 杨斐. 电感耦合等离子体串联质谱技术特点及国内应用现状[J]. 冶金分析, 2023, 43(9): 1-13.
- FENG Xianjin, YANG Fei. Technical characteristics of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry and its application status in China[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(9): 1-13(in Chinese).
- [18] 刘宏伟, 陈雪峰, 黎树春, 符靛. 电感耦合等离子体串联质谱测定高纯稀土及稀土氧化物中超痕量铁[J]. 分析化学, 2023, 51(9): 1 518-1 525.
- LIU Hongwei, CHEN Xuefeng, LI Shuchun, FU Liang. Determination of ultra-trace iron in high purity rare earth and rare earth oxide by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(9): 1 518-1 525(in Chinese).
- [19] 墨淑敏, 祝利红, 李爱娣, 李娜, 陈雄飞. 电感耦合等离子体串联质谱法测定钽酸锂中金、钠、钾和钙的含量[J]. 分析化学, 2021, 49(2): 246-252.
- MO Shumin, ZHU Lihong, LI Aichang, LI Na, CHEN Xiongfei. Determination of gold, sodium, potassium and calcium in lithium tantalate by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(2): 246-252(in Chinese).
- [20] 苏丹丹, 胡净宇, 刘晓波, 侯艳霞, 沈学静. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯钨中痕量钽[J]. 分析试验室, 2024, 43(11): 1 545-1 549.
- SU Dandan, HU Jingyu, LIU Xiaobo, HOU Yanxia, SHEN Xuejing. Determination of trace titanium in high purity molybdenum by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(11): 1 545-1 549(in Chinese).
- [21] 蔡松韬, 黄莹秀, 袁亮, 代宇宣, 莫焱坤, 黄建华. 基于反应气混合物的 ICP-MS/MS 测定原油中的钒和镍[J]. 光谱学与光谱分析, 2025, 45(1): 101-106.
- CAI Songtao, HUANG Yingxiu, YUAN Liang, DAI Yuxuan, MO Yaokun, HUANG Jianhua. Determination of vanadium and nickel in crude oil by ICP-MS/MS based on reaction gas mixture[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2025, 45(1): 101-106(in Chinese).
- [22] 陈春秋, 汤富彬, 马菁怡, 叶彩芬, 倪张林. 旋涡乳化提取-电感耦合等离子体串联质谱法测定油茶籽油中15种稀土元素[J]. 分析试验室, 2025, 44(4): 544-550.
- CHEN Chunqiu, TANG Fubin, MA Jingyi, YE Caifen, NI Zhanglin. Determination of 15 rare earth elements in camellia sinensis seed oil by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry coupled with vortex emulsification and extraction[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(4): 544-550(in Chinese).
- [23] 戴培东, 李志华, 游世文, 宗同强. 电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)法测定地下水中砷的干扰及校正[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(2): 185-190.
- DAI Peidong, LI Zhihua, YOU Shiwen, ZONG Tongqiang. Interference and correction of determination of arsenic in groundwater by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(2): 185-190(in Chinese).
- [24] 江波, 黄建华, 刘伟. 电感耦合等离子体串联质谱法测定野生皂荚中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3 859-3 864.
- JIANG Bo, HUANG Jianhua, LIU Wei. Multi-element analysis of wild Chinese honeylocust fruit by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS)[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(12): 3 859-3 864(in Chinese).

(收稿日期: 2025-02-22; 修回日期: 2025-06-10)