

用火花源质谱增值法定量测定钽粉中磷

马树钦 陈瑾芳

(北京有色金属研究总院)

〔摘要〕本文论述了采用火花源质谱增值法,并用高纯金属粉稀释样品,定量测定钽粉中磷,从而实现了质谱法不但能测定微量元素,也能测定其它方法难以测定的较高含量的杂质,扩大了应用范围。

一、前 言

用其它方法难以测定较高含量(百分之几)的杂质时,可用高纯金属粉稀释样品,把杂质含量稀释到质谱法所能测定的范围,使杂质含量在 $n\% \sim n \times 10^{-6}\%$ 范围均可分析,扩大了质谱法的应用范围。由于是定量分析,又无相应的质谱标样,所以采用增值法。

所谓稀释样品,是把分析样品(限于粉末样品)与高纯金属粉按一定比例混合均匀,由质谱分析测出其含量,再乘以稀释倍数,即为杂质在样品中的真正含量。

本方法采用增值法定量测定磷,并与内标法测定结果进行了对照。

二、方法原理

增值法将待分析样品分成二份,向其中一份加入已知适量的待测杂质元素,与不加入杂质的一份,在相同条件下并在同一干板上进行摄谱测定。通过掺杂样品的含量增值计算出原样品中杂质含量。

设 C_{01} 为样品中待测元素的含量, C_1 为样品中待测元素的测得量, C_{00} 为掺入的待测元素的量, C_2 为掺入待测元素后测得的该元素的总含量, K 为仪器校正系数,

$$\text{则 } C_{00} + C_{01} = KC_2 \quad (1)$$

$$C_{01} = KC_1 \quad (2)$$

由(1)(2)

$$\begin{aligned} C_{01} &= C_1 \cdot C_{00} / (C_2 - C_1) \\ &= C_{00} / \left(\frac{C_2}{C_1} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3)$$

如果取谱线的相对离子流强度

$$\text{则 } C_{01} = C_{00} / \left(\frac{I_2}{I_1} - 1 \right) \quad (4)$$

1986年3月14日收

三、实验

所用仪器为MS702R火花源质谱仪及MD-100测微光度计。

1. 样品的稀释及掺杂

由于磷的含量比较高,不能直接质谱测量,必须把样品稀释到待测杂质在质谱所能测量的范围之内。按文献〔1〕和〔2〕的方法制备电极。

2. 离子源参数的选择

由于各元素的挥发温度不同,所以在打火曝光时,离子源参数必须选择得当,为此,对各种参数进行了一系列的实验,将离子源中四个参数固定三个,改变其中一个,观察磷的相对离子流强度变化,其相互关系如图1所示。

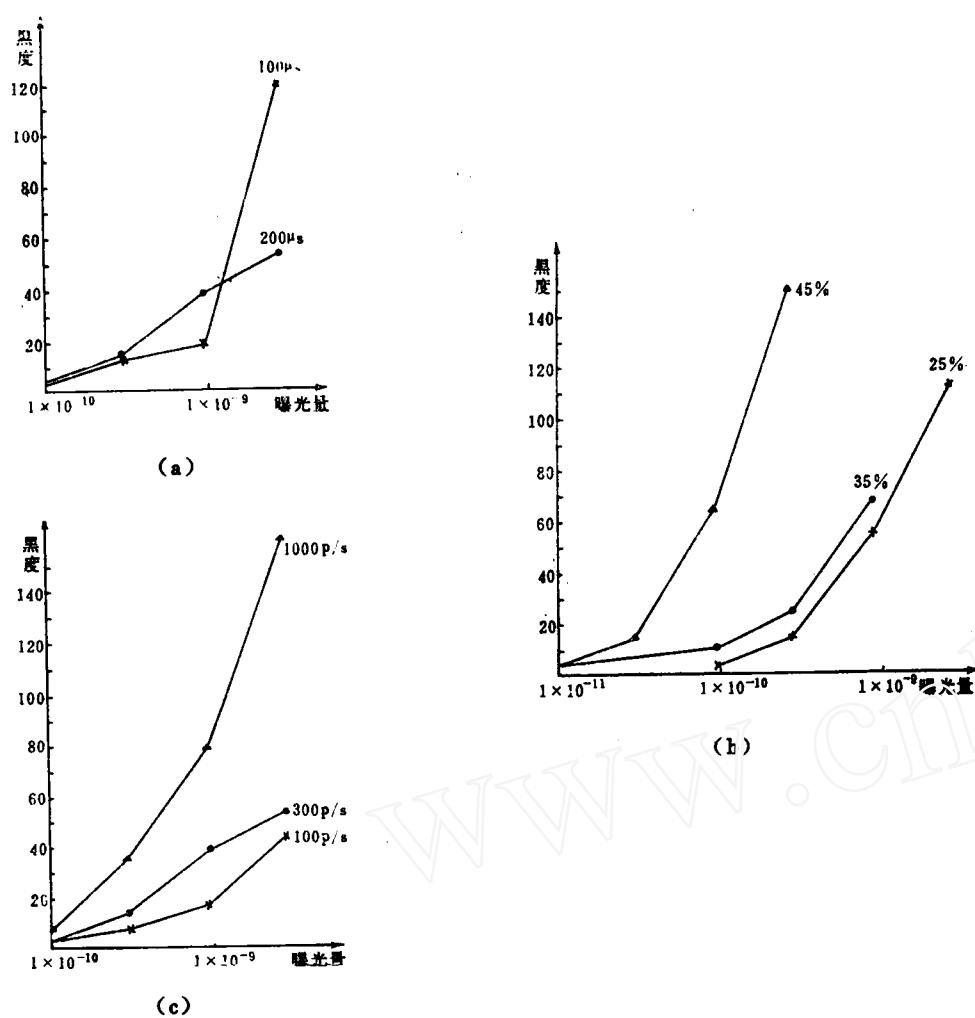


图1 相对离子强度随离子源工作条件的变化
a—改变脉冲宽度 b—改变打火电压 c—改变脉冲频率

由于磷的挥发温度低,参数不宜选择太大,也不宜选择太小,否则因离子流太弱加长了曝光时间,故选定的离子源条件为:射频电压35KV、脉冲频率300P/S,脉冲宽度 $200\mu s$,加速

电压2.19KV。

3.温度实验

在钽粉中加入磷后，为探讨在何种温度下处理样品能测出真实含量，分别将钽粉在60℃、200℃、400℃下进行处理，在200℃、400℃时由于磷的挥发，使测定值减小，其温度曲线如图2所示，通过实验确定在60℃处理样品。

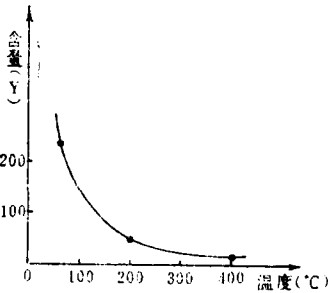


图2 磷的温度曲线

4. 掺杂量实验

对不同的掺杂量进行了实验，结果列于表1。

表1 不同掺杂量测得结果

掺杂量ppm	300	500	1000
加入量ppm	15000	15000	15000
测得量ppm	14498	14783	12476

5. 掺杂不同化合物对磷分析结果的影响

在制作钽粉的过程中，以NH₄H₂PO₄的形式加入一定量磷，以改善制作钽电容器的性能。作者在用增值法测定磷时，也以NH₄H₂PO₄的形式掺杂，保持与样品中磷的形式相同，使在火花放电中电离效率及其它性质保持一致。为观察磷的其它形式化合物对分析结果是否有影响，作者用了(NH₄)₂HPO₄，其分析结果如表2所示，可以看出，不同化合物形式的分析结果基本一致，这说明在高频火花放电时，元素谱线的离子流强度与化合物形式基本无关，从而进一步证明了在高频火花放电中对化学键的破坏易于其它电离方式。

表2 不同化合物形式的分析结果

测得值 ppm 样品	磷的化合物	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
A—1	274	274
A—2	2142	2213

6. 稀释剂的选择

稀释剂的选择原则是：(1)稀释剂中最好不含磷的杂质，或者含量很少可忽略；(2)稀释剂压样时易成形；(3)易获得，价廉；(4)对仪器沾污少，记忆效应小。根据上述原则，高纯铜粉、银粉和锌粉都可做稀释剂。根据实验室的条件，选择了六个九的锌粉。

四、结 果 与 讨 论

1. 用高纯锌粉为稀释剂，采用增值法定测定钽粉中磷，并用内标法进行测定与之对照，

其结果列于表3,

表3 测 定 结 果

样 品	增值法测定值 ppm	重现性平均偏差 (%)	内标法测定值 ppm	磷的加入量 ppm
A—1(空白)	224	10	200	—
T—A	14179	19	11350	15000
T—A—T	12069	15	—	15000

2. 本方法用高纯金属粉稀释样品,使质谱分析不但能分析微量元素,也能分析其它方法难以分析的高含量(百分之几)的元素,进一步扩大了质谱法的应用范围,尤其对多元素的普查更显示出优越性。

3. 本方法由于稀释样品,可能增加误差,所以除了称样、打火、测光等各操作要特别仔细外,还要严格保持离子源的打火参数不变,电极位置也应尽量保持,因为这些条件的改变,将直接影响离子产率及离子能量分布的变化,进而影响元素相对灵敏度系数的变化,从而增加测量误差。而掺杂量的多少,也是影响测量误差的重要因素。掺杂量太少,使公式

(4) 中 $\left(\frac{I_2}{I_1} - 1\right)$ 趋于零。掺杂量太大,使杂质谱线黑度趋于饱和,造成较大的测量误

差,作者认为掺杂量应使 $\frac{I_2}{I_1}$ 为2~3较宜。

参 考 文 献

1. 马树钦、金万逸、王永安,分析化学,12, 8, 681 (1984)。
2. 金万逸、马树钦,质谱学杂志,4, 4, 3 (1983)。

Quantitative Determination of Phosphorus in Tantalum Powder by Incremental Method with Spark Source Mass Spectrometry

Ma Shuqin and Chen Jinfang
(General Research Institute of Nonferrous Metals)
Received 14, Mar. 1986

Abstract

This paper describes the quantitative determination of phosphorus in tantalum powder using incremental method with spark source mass spectrometry and diluting the sample with high grade pure metal powder. It allows mass spectrometry to determine not only trace elements but also the impurity with higher concentration which is difficultly determined by other methods. Therefore, the measurement range of mass spectrometry has been extended.