

利用火花源质谱增值法定量 分析氧化钨

金万逸 马树钦
(冶金部有色金属研究总院)

〔摘要〕本文介绍了质谱增值法的基本原理及其在氧化钨定量分析中的应用。此方法不需要标准样品,能提高分析准确度和灵敏度。作者还改进了制备粉末样品电极的方法,它可避免压样时的外界沾污,而且不需要加入辅助导电粉。

一、引言

对粉末样品进行质谱定量分析,要有相应的标准样品。实际上,要得到满意的标准样品是十分困难的,这是因为配制标准样品需要高纯基体,通常在标样基体中,杂质的含量至少要比待分析样品所含的相应杂质低两个数量级以上,特别是待分析样品本身纯度很高时,这样的基体很难得到,即使样品纯度不高,但由于它是天然样品,基体成份很复杂,要配制这类基体也是很麻烦的。

质谱增值法不需要标准样品,能使分析精度和灵敏度有所提高。作者利用这种方法定量分析了氧化钨,并改进了粉末样品电极的成形方法。

二、原理

增值法的原理是将待分析样品分成两份,一份适当掺入已知量的待测杂质元素,在相同条件下对两份样品进行测定,然后通过掺杂样品的含量增值来计算原样品中的杂质含量。

设 C_{00} 为掺入待测元素量,则该待测元素的总含量应为

$$C_{01} + C_{00} = k C_2 \quad (1)$$

式中, C_{01} 为样品中原有杂质含量, C_2 为掺杂后测得含量, k 为校正系数(相当于相对灵敏度系数)。同样,对未掺杂样品有

$$C_{01} = k C_1 \quad (2)$$

式中, C_1 为未掺杂样品的测得含量。由(1)、(2)式解得

$$C_{01} = \frac{C_{00}}{C_2/C_1 - 1} \quad (3)$$

若两份样品摄谱于同一干板上,可不加入各自的参考内标。取相同的同位素质谱,以曝光量表示时,(3)式可写成

$$C_{01} = \frac{C_{00}}{E_1/E_2 - 1} \quad (4)$$

1982年12月15日收

式中, E_1 、 E_2 分别表示未掺杂和掺杂样品中杂质谱线刚可见线或相同黑度相应的曝光量。如果取谱线的相对离子数时, (3)式又可表示为

$$C_{01} = \frac{C_{00}}{I_2/I_1 - 1} \quad (5)$$

式中, I_1 、 I_2 分别为未掺杂和掺杂样品中杂质谱线的相对离子数。如用计算机处理, 可用下式计算:

$$C_{01} = \frac{C_{00}}{J - 1}$$

$$J = \frac{D_2}{D_1} \frac{E_1}{E_2} \quad (6)$$

$$D_1 = \sum_{i=0}^{l_1} \left[\frac{(T_{01} - T_{h1}) X_1}{1/2 l_1 (T_{01} - T_{s1}) (T_{01} - T_{h1}) X_1} \right]^R \Delta X$$

$$D_2 = \sum_{i=0}^{l_2} \left[\frac{(T_{02} - T_{h2}) X_1}{1/2 l_2 (T_{02} - T_{s2}) (T_{02} - T_{h2}) X_1} \right]^R \Delta X$$

式中, T_0 、 T_h 、 T_s 分别表示谱线透过率峰的背景、峰顶和饱和值, R 表示干板乳剂特性曲线的斜率, l_1 和 l_2 表示谱线透过率峰底宽。 D_1 和 D_2 表示在假定透过率峰为三角形时谱线的黑度面积, 下标 1 和 2 分别表示未掺杂和掺杂样品, ΔX 为透过率峰分块长度元。

三、实 验

1. 制样

(1) 掺杂方法

为了观察不同化合物对最后结果引起的差别, 本实验分别以各种元素的氧化物、硝酸盐和盐酸盐三种化合物(也有个别其它化合物)做为掺杂物。若掺杂氧化物, 需要细磨混匀, 一般 2 克样品以千分之一比例掺杂, 要在玛瑙乳钵中研磨 2 小时左右。实验表明, 曝光量为 3×10^{-11} 库仑, 能保证良好的重复性。当要求含量更少时, 可用同样方法再稀释。若掺杂硝酸盐或盐酸盐, 将标准溶液按含量要求滴入盛有氧化钨样品的铂坩锅, 均匀搅拌, 在红外灯下烤干即可。

(2) 电极的成形方法

待分析的氧化钨样品和掺杂配制的增值样品都必须制成条状电极, 过去直接装入有机套孔或金属模具的成形方法, 容易产生沾污, 为避免压制时的外界污染, 本方法采用了以石墨筒装填样品的办法。

将粉末样品装入内径 3.0 毫米, 壁厚 0.3 毫米, 深 14 毫米的高纯石墨筒中, 装样时先将石墨筒挟入有机套(可容两个石墨筒)并固定在架上, 边装样品边用钼棍塞实, 直到装满为止。如果样品量少制不成两根完整的电极时, 可将样品分为二份, 分别装入二筒中, 再填满石墨粉(见图 1a), 最后装入压模, 在 10 吨压力下成形。为了便于取出电极, 将有机套加工成两半(图 1b)。车削后的石墨筒经王水处理, 在马弗炉中 700℃ 灼烧 3 小时, 清除加工时的表面污染。石墨筒只使用一次。

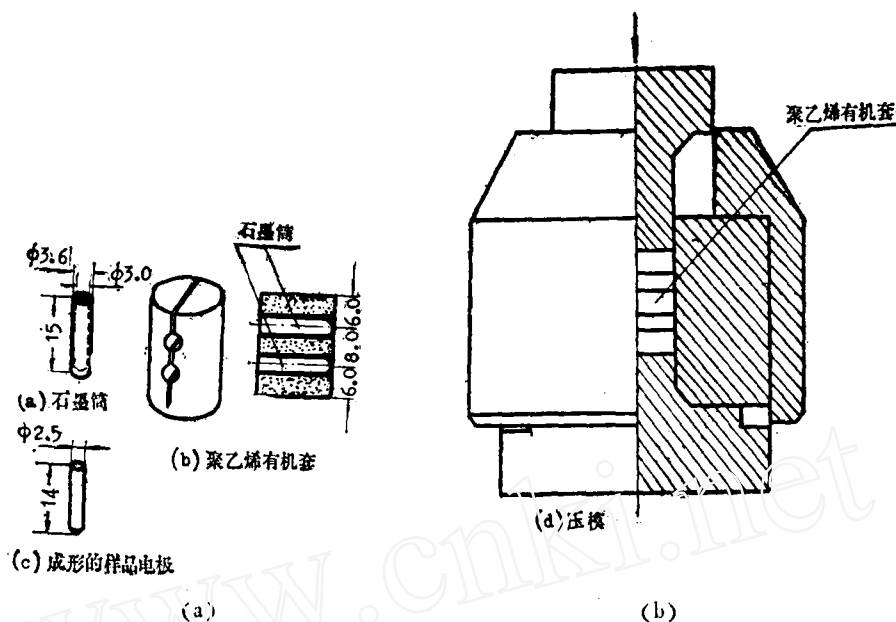


图1 样品电极成形装置

成形的样品电极粘有一层极薄的石墨粉，它可使电极导电，放电过程中，被分解产生的钨又溅射在电极上，可产生很强的火花放电，所以压样时无需掺入任何辅助导电粉。该方法也适用于仲钨酸铵的分析。由于不掺入导电粉，不但避免了由导电粉产生的背景影响，而且提高了分析灵敏度。甲斐^[1]用水静压方法成形减少了石墨掺量，但一般在低压力下成形，要加入30%~50%重量比的石墨粉，这对氧化钨样品来说，在火花放电过程中碳离子很多，这不但增多导电粉中的杂质贡献，而且大大降低了分析灵敏度。

2. 掺入不同化合物的杂质对分析的影响

掺入杂质为氧化物，可以与氧化钨中原有杂质的化合物形式保持一致或接近，使其电离效率和其它性质不会出现大的差别，也不受电极发热挥发或分解的影响。

盐类以溶液形式掺杂可以免去长时间的研磨，但掺入的杂质化合物与样品中的杂质在火花放电中，由于其化合形式不一致，可能引起电离效率和其它性质的差别，甚至有些化合物由于挥发温度或分解温度极低，在火花放电中因电极发热而失去。

考虑到上述问题，本实验对不同化合物形式的掺杂样品，在相同含量下做了谱线离子数比较，其结果列于表1。可以看出，在高频火花放电过程中，相同含量的元素谱线离子数与化合物形式基本无关（Na除外），说明高频火花放电对化学键的破坏相当强烈。实验还发现，挥发温度很低的化合物，如 SbCl_3 （沸点 28.3°C ），离子流随曝光的过程很快变小。为防止掺杂物因电极发热而挥发，要在尽可能小的功率下曝光。

3. 回收率及增值掺杂浓度对分析的影响

为了验证本方法的可行性及准确度，将掺入已知各种杂质含量的氧化钨做为待测样品，按本方法进行测定。同时为了观察增值掺杂浓度对分析结果的影响，以增值掺杂浓度10倍和5倍于待测浓度进行了测定，其结果列于表2。

由表2可见，加入量和测定值比较符合，而且10倍浓度差范围内增值浓度对分析结果几乎没有影响。

表 1. 掺杂物为不同化合物时的离子数比较

化合 物形式	元 素		Na*	Mg*	P*	K*	Ti**	Mn	Ni	Co	Zn
	相对离子数										
氧 化 物			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硝 酸 盐			0.35	1.5	1.2	0.97	0.96	1.3	0.96	1.1	1.1
盐 酸 盐			0.37	1.2				1.3	1.1		
	Cu	As	Zr	Fe	Mo***	Cd	In	Ba	Pb	Bi	
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	0.96	1.1	1.3	1.2	0.95	1.3	0.99	1.1	1.1	1.1	
			1.1	0.89		1.1	1.1				

* 双电荷离子谱线, 其中P是磷酸氢铵, Na和K是碳酸盐

** 磷酸钛粉末

*** 钼酸钨粉末

表 2 已知掺杂浓度与测定值的比较

分 析 元 素	Si	Mg	Na	P	Al
增值样品的掺入浓度（%）	0.050	0.010	0.10	0.020	0.010
做为待测样品的掺入浓度（%）	0.010	0.0020	0.020	0.0040	0.0020
测定浓度（%）	0.011	0.0020	0.026	0.0039	0.0022
回收率（%）	110	100	130	98	110
做为待测样品的掺入浓度（%）	0.0050	0.0010	0.010	0.0020	0.0010
测定浓度（%）	0.0050	0.00090	0.0090	0.0019	0.00090
回收率（%）	100	90	90	95	90

V	Ti	Mn	Co	Cr	Fe	Ni	Cu
0.0050	0.010	0.010	0.0050	0.025	0.025	0.025	0.0050
0.0010	0.0020	0.0020	0.0010	0.0050	0.0050	0.0050	0.0010
0.0095	0.0021	0.0021	0.0011	0.0054	0.0057	0.0054	0.0010
95	105	105	110	108	114	108	100
0.00050	0.0010	0.0010	0.00050	0.0025	0.0025	0.0025	0.00050
0.00045	0.00090	0.00094	0.00055	0.0025	0.0028	0.0024	0.00051
90	90	94	110	100	112	96	102

Zn	Ga	Ge	As	Mo	Cd	In	Sn
0.010	0.0050	0.0025	0.0025	0.010	0.010	0.010	0.010
0.0020	0.0010	0.00050	0.00050	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
0.0023	0.00090	0.00051	0.00047	0.0017	0.0019	0.0019	0.0021
115	90	102	94	85	95	95	105
0.0010	0.00050	0.00025	0.00025	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
0.00090	0.00045	0.00026	0.00026	0.00090	0.0010	0.0012	0.0011
90	90	104	104	90	100	120	110

Sb	Ba	Hf	Pb	Bi
0.010	0.010	0.050	0.020	0.020
0.0020	0.0020	0.0010	0.0040	0.0040
0.0021	0.0019	0.00093	0.0038	0.0042
105	95	93	95	105
0.0010	0.0010	0.0050	0.0020	0.0020
0.0011	0.0012	0.0038	0.0020	0.0023
110	120	76	100	115

4. 方法验证

为了进一步验证方法的可靠性,以氧化钨标准样品ByG1201做为待测样品,利用本方法进行了测定,增值掺杂物都以氧化物形式加入,标准值、测定值及其偏差列于表3。

表3 测定值与标准值比较

分析元素	V	Sn	Mo	Ti	Bi
增值样品的掺入含量(%)	0.0010	0.00010	0.010	0.0010	0.00010
测得含量(%)	0.00088	0.00012	0.0098	0.0012	0.000079
重现性平均偏差(%)	17	17	5	0	11
标准含量(%)	0.00086	0.000091	0.011	0.00096	0.00087
测得值对标准值的偏差(%)	2	32	11	25	9

Co	Ni	Fe	Mn	Mg	Pb	Sb	Al
0.0010	0.00050	0.0010	0.00050	0.00050	0.0001	0.0001	0.00050
0.0013	0.00046	0.0012	0.00070	0.00056	0.000074	0.000094	0.00046
8	33	38	21	11	24	14	30
0.0011	0.00051	0.0011	0.00048	0.00047	0.000073	0.000074	0.00051
18	10	9	46	19	1	24	10

Si	As	Cu
0.0010	0.0001	0.00050
0.0011	0.000081	0.00058
18	16	17
0.00098	0.000071	0.00052
12	14	12

四、讨 论

根据用已知含量的样品摄谱推算,在 1×10^{-7} 库仑曝光量下,本方法对氧化钨样品可达到的分析灵敏度详见表4(用ZnF-1G型质谱仪)。

表4 分析灵敏度 (1×10^{-7} 库仑曝光量)

分析元素	V	Sn	Mo	Ti	Bi	Co	Si**
分析灵敏度 (%)	3×10^{-6}	3×10^{-6}	1×10^{-5}	3×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-4}
Cd	As	Cu	Ca**	Zn	Hf	Zr	
3×10^{-6}	1×10^{-6}	6×10^{-7}	7×10^{-4}	1×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	
Ga	Cr	Ge	In	Ba	Na	K*	
1×10^{-6}	2×10^{-6}	4×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-5}	
P*	Ni	Fe	Mn	Mg*	Pb	Sb	Al*
2×10^{-5}	2×10^{-6}	5×10^{-7}	5×10^{-7}	2×10^{-4}	1×10^{-6}	3×10^{-6}	3×10^{-5}

* 双电荷离子谱

** 三电荷离子谱

本方法的主要缺点是对一个分析样品需要两次摄谱,对每个样品都要配制增值样品,增加了分析时间,而且需要较多的样品。但对适当配制的样品,用本方法进行定量后,可以用做标准样品按常规方法进行大量的配合分析。

参 考 文 献

(1) 甲斐,三菱电机技报,45,531(1971)

Jing Wanyi and Ma Shuqin
(General Institute of Nonferrous Metal, the Ministry of Metallurgy)

Abstract

The basic principle of the incremental method in mass spectrometry and its application to quantitative analysis of tungsten oxide are presented in this paper. With this method the standard sample is not required, the accuracy and sensitivity of analysis can be improved. In our work the molding method of powder sample electrode has also been improved, here the contamination from molding can be avoided, the auxiliary conductive powder mixed with sample is not necessary.

季 欧*	向 鹏举*	张青莲*	王光辉*	陈国珍*	施士元*	邱 纯一*
付桂香	王 世俊*	肖桂里*	王永安*	尹翼开*	彭子成	黄知恒
王梦瑞*	刘 炳寰	梁曦云	毛存孝	朱良漪*	梁晓天*	付道韞
姜龙飞	西门纪业	王子树	苏焕华	汤汉森	徐永昌	倪宝龄
胡炳森	方 家骏	袁希召	汪 聪慧	朱育芬	季桐鼎*	卢涌泉
查良镇	刘 桂文	陶美娟	刘 琦	沈瑜生	台湾省一名	

-28-