

# 基体酸化分离-电感耦合等离子体质谱法 测定高纯硒中 Al、Fe、Sn、Te、Sb、Ti、Ga、Pb、Ge

王金磊<sup>1,2</sup>, 钱军民<sup>2</sup>, 李波<sup>1</sup>, 罗琳<sup>1</sup>, 孙宝莲<sup>1</sup>, 胥伟军<sup>2</sup>, 崔宁<sup>2</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016;

2. 西安交通大学金属强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘要:**建立了硒酸化分离-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定高纯硒中 Al、Fe、Sn、Te、Sb、Ti、Ga、Pb、Ge 等 9 种痕量杂质元素的方法。利用基体硒酸化生成硒酸具有低沸点的特性分离基体,有效克服了基体对待测元素的干扰和对仪器进样系统的污染。还研究了酸的加入量对分离效果的影响;测定不同基体<sup>74</sup>Se 和<sup>76</sup>Se 残留下<sup>74</sup>Ge(丰度  $R=36.28\%$ )和<sup>76</sup>Ge(丰度  $R=7.61\%$ )的值;将该方法与挥发二氧化硒分离基体法、阳离子交换分离富集法进行对照,比较了方法的有效性。结果表明,在硫酸高温冒烟下,酸的加入量为 4 mL 时,可以实现基体 99.99% 分离;基体对<sup>74</sup>Ge 和<sup>76</sup>Ge 的干扰可以完全消除。挥发二氧化硒分离基体法及阳离子交换分离富集法的对照实验表明,在选定的实验条件下,方法检出限( $3\sigma$ )介于 0.01~0.02  $\mu\text{g/g}$ ,相对标准偏差(RSD)为 2.5%~5.3%,加标回收率为 90%~110%。此方法快速、简便、准确可靠,能够满足纯度为 5N(99.999%)的高纯硒中 9 种杂质元素的测定。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);高纯硒;硒酸化分离;杂质元素

**中图分类号:**O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2017)03-0308-05

**doi:**10.7538/zpxb.2016.0151

## Acidification-Separation of Matrix and Determination of Impurities in High Purity Selenium by ICP-MS

WANG Jin-lei<sup>1,2</sup>, QIAN Jun-min<sup>2</sup>, LI Bo<sup>1</sup>, LUO Lin<sup>1</sup>,  
SUN Bao-lian<sup>1</sup>, XU Wei-jun<sup>2</sup>, CUI Ning<sup>2</sup>

(1. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2. State-Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,  
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A method of ICP-MS after acidification separation was developed for the determination of nine different impurities (including Al, Fe, Sn, Te, Sb, Ti, Ga, Pb, Ge) in high purity selenium. The interferences on analytes and the pollution of sample introduction system were efficiently avoided by separation impurity elements from

收稿日期:2016-09-13;修回日期:2016-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(50603020,50773062);陕西省自然科学基金项目(2013K09-27);中央高校基本科研基金项目(XJJ2014124,XJJ2013130)资助

作者简介:王金磊(1985—),男(民族),陕西榆林人,博士研究生,分析化学专业。E-mail: zuoshoudeai@hotmail.com

网络出版时间:2017-04-13;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170413.0950.018.html>

matrix selenium by means of low boiling point of selenic acid. The influences of dosage of sulfuric acid to separation effects were studied. The variation trend of  $^{74}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Ge}$  contents with the different amounts of residual selenium in sample solution was also determined. The analytical results proved to be accurate and validated by comparison of proposed methods with  $\text{SeO}_2$  separation and ion exchange separation. Under the optimized conditions, over 99.99% of the matrix selenium was removed by acidification separation with the acid addition was 4 mL, which eliminated the matrix effect and spectra interference in the following ICP-MS detection. The result shows that the detection limit of the method is 0.001-0.002  $\mu\text{g/g}$ , the RSD is 2.5%-5.3%, and the recovery of standard addition is 90%-110%. The method is simple, applicative and suitable for the determination of impurities in high purity selenium of 99.999%.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); high purity selenium; acidification separation; impurities

高纯硒(纯度 $\geq 99.999\%$ )在半导体器材、光电和热电器材、硒太阳能电池、激光器件、激光和红外光导材料等制造中发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。高纯硒中的杂质元素对半导体的物理性能和制成器件的可靠性均有重要的影响<sup>[2-3]</sup>。实现高纯硒中痕量杂质元素的无基体干扰及快速准确测定是亟需解决的难题。

目前,测定高纯硒中杂质元素的方法主要有化学法<sup>[4]</sup>、石墨炉原子吸收法(AAS)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)<sup>[6]</sup>等。其中,化学法操作冗长繁琐;AAS法、ICP-OES法都需要基体匹配或进行基体分离以消除基体干扰。实际工作中高纯硒的基体匹配较难,现有的基体分离方法主要有以下3种:1)将高纯硒在强氧化性酸的作用下转变为二氧化硒,在温度为300~320℃硒挥发炉中加热分离基体<sup>[7]</sup>;2)采用阳离子交换将待测元素与大量硒基体分离,并得到富集<sup>[8]</sup>;3)萃取分离基体硒<sup>[9]</sup>。目前,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)已被广泛应用于其他高纯物质中痕量杂质元素含量的测定<sup>[10-12]</sup>,但它存在基体干扰以及基体残留对后续其他种类样品分析造成污染等问题。

依据GB/T 26289—2010对高纯硒中杂质元素测定的需要,本工作拟利用基体硒酸化生成硒酸具有低沸点的特性,在硫酸高温冒烟下挥发分离基体,采用ICP-MS法同时测定高纯硒中9种杂质元素。首先,要确定实现基体99.99%分离所需硫酸的最低加入量<sup>[13]</sup>,采用

ICP-OES法测定样品溶液中残留的硒,计算基体硒残留的百分率<sup>[14-15]</sup>;然后,根据质谱干扰原则,测定不同基体 $^{74}\text{Se}$ 和 $^{76}\text{Se}$ 残留下 $^{74}\text{Ge}$ (丰度 $R=36.28\%$ )和 $^{76}\text{Ge}$ (丰度 $R=7.61\%$ )的值,定量分析基体残留对测定元素的干扰;最后,将本方法与挥发二氧化硒分离基体法、阳离子交换分离富集法进行对比,希望为高纯硒中痕量杂质元素的测定提供方法参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作参数

NexION 300 X型电感耦合等离子体质谱仪:美国Perkin Elmer公司产品,射频功率1200 W,冷却气流速15 L/min,辅助气流速1.2 L/min,雾化器流速1 L/min,测试方式为跳峰,重复3次,检测器电压-12 V;iCAP 7000型电感耦合等离子体光谱仪:美国Thermo公司产品;SD 3A型亚沸蒸馏/酸纯化系统:北京莱伯泰科仪器股份有限公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

Al、Fe、Sn、Te、Sb、Ti、Ga、Pb、Ge多元素混合标准储备液(1000 mg/L):美国Perkin Elmer公司产品;Sc、Rh、Tm单元素标准储备液(1000 mg/L):由国家钢铁材料测试中心提供;HCl、HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:MOS级,天津市科密欧化学试剂有限公司产品,经二次亚沸提纯,储存于FEP试剂瓶中;超纯水:电阻率18.25 M $\Omega$ ·cm,由德国Sartorius公司85032-536-35型纯水机制备;99.999%高纯硒:由西北有色金

属研究院超导材料研究所提供;所有实验器皿均经 30%王水浸泡,超纯水洗净。

本实验以 Sc、Rh、Tm 为内标元素,用 5% HCl 稀释至 20  $\mu\text{g/L}$ 。

### 1.3 实验方法

精确称取 0.100 0 g 样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,沿杯壁吹入少量的水,加入 5 mL 硝酸,低温加热溶解至清亮并蒸干;加入 2 mL 盐酸溶解盐类,然后加入 4 mL 硫酸高温发烟,待白烟冒尽取下冷却;再加入 5 mL 盐酸溶解盐类,微热浓缩至 2 mL,以水定容至 100 mL 容量瓶中,待测,随同做试剂空白实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体硒酸化分离机理

硒的沸点为 684.9  $^{\circ}\text{C}$ ,在浓硝酸加热的反应条件下生成二氧化硒,在溶液中以亚硒酸的形式存在。常见的高纯硒基体分离方法是将蒸干的二氧化硒置于硒的挥发炉中,加热至二氧化硒的沸点(320  $^{\circ}\text{C}$ )时将其升华分离<sup>[16]</sup>。本实验依据硒与硫为同主族元素,且具有相似的化学性质,因此在硫酸高温发烟时亚硒酸被氧化为硒酸;而硒酸本身的沸点为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,较硫酸低,因此当硫酸烟冒尽后,认为基体硒以硒酸的形式被完全挥发,实现基体的完全分离,而待测元素不具有此特性,可被完整地保留在残留物中。

### 2.2 分离效果实验

#### 2.2.1 硫酸加入量对基体分离效果的影响

分别称取 6 份质量为 0.100 0 g 高纯硒试样,前处理条件不变,改变挥发硒所加入的硫酸量,定量分析硫酸加入量对基体残留的影响。当硫酸烟冒尽后,用 ICP-OES 测定样品中基体硒的残留量,结果列于表 1。由表 1 可以看出,当硫酸加入量为 4 mL 时,基体硒的残留量为 0.01%,此时基体完全分离,对待测元素的干扰可以忽略不计,因此选择硫酸的加入量为 4 mL。

#### 2.2.2 不同基体残留量对测定元素的干扰实验

基体  $^{74}\text{Se}$  与  $^{74}\text{Ge}$  ( $R=36.28\%$ ),  $^{76}\text{Se}$  与  $^{76}\text{Ge}$  ( $R=7.61\%$ ) 有相同的质荷比,根据质谱干扰原则,  $^{74}\text{Se}$  会对  $^{74}\text{Ge}$  产生较强的质谱干扰,而  $^{76}\text{Se}$  会对  $^{76}\text{Ge}$  产生较强的质谱干扰,因此通过测定不同基体残留下  $^{74}\text{Ge}$  和  $^{76}\text{Ge}$  值,定量分析基体残留对测定元素的干扰。采用 ICP-MS 法

测定 2.2.1 节中 6 组不同基体残留样品的  $^{74}\text{Ge}$ 、 $^{76}\text{Ge}$  值,结果列于表 2。由表 2 可以看出,随着基体残留量的减小,  $^{74}\text{Ge}$  和  $^{76}\text{Ge}$  值逐渐减小,当基体硒的残留量等于 0.01% 时,  $^{74}\text{Ge}$  和  $^{76}\text{Ge}$  值趋于稳定,这时基体对测定元素的干扰可以完全消除。

表 1 硫酸加入量对基体残留量的影响

Table 1 Effect of sulphuric acid on matrix residues

加入量 Added amount/mL	残留硒 Se residual/%
0	99.999
1	43.25
2	16.37
3	2.18
4	0.01
5	<0.01

表 2 不同基体残留对特定元素的干扰

Table 2 Interference of different matrix residues on specific elements

残留硒 Se residual/%	$^{74}\text{Ge}/\%$	$^{76}\text{Ge}/\%$
99.999		
43.25	65.3615	55.1611
16.37	26.1125	35.1718
2.18	6.3725	4.2562
0.01	0.00017	0.00016
<0.01	0.00016	0.00018

2.2.3 不同基体分离方法的结果比较 为了考察方法的有效性,将该方法与挥发二氧化硒分离基体法、阳离子交换分离富集法进行比较,其结果列于表 3。结果表明,硒酸化分离-电感耦合等离子体质谱法既能满足高纯硒中多种痕量元素的同时测定,又能有效消除基体对待测元素的干扰,同时不会对后续其他高纯物质中痕量硒的测定造成污染;挥发二氧化硒分离基体法可以有效消除基体干扰,但分离过程需在专业的硒挥发炉中以 320  $^{\circ}\text{C}$  (二氧化硒的沸点) 以上高温加热进行<sup>[17]</sup>;阳离子交换分离富集法需要制备专用的离子交换柱,分离需要较长的时间;萃取分离法需在苯中进行,过程繁琐,会对环境造成污染。

### 2.3 干扰及消除

本实验选择碰撞反应模式,以 4.2 mL/min 流速的高纯 He 气为碰撞反应气,消除  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$

对<sup>56</sup>Fe测定产生的质谱干扰;实现基体硒完全分离以消除基体产生的干扰。用仪器自带调谐液对仪器参数进行条件优化以消除双电荷及氧化物干扰;选择待测元素丰度较高同位素的测定及校准方程消除同质异位素干扰;最后,仪器的漂移通过内标 Sc、Rh、Tm 在线同步消除。

2.4 检出限、测定结果、精密度及回收率

将 11 次连续测定试剂空白浓度值标准偏

差的 3 倍定义为方法检出限,根据此定义计算出的高纯硒中 9 种杂质元素的检出限列于表 4。通过加标回收实验,克服了没有高纯硒标准物质的缺陷,评价了方法的准确度。由表 4 可以看出,该方法的加标回收率为 90.0%~110.0%,精密度为 2.5%~5.3%。最后采用本方法对实际样品(样品纯度 99.999%)进行分析测定。

表 3 不同分离方法的结果比较

Table 3 Comparison of analytical results by different separation methods

方法 Method	测定值 Measured value/%								
	Al	Fe	Sn	Te	Sb	Ti	Ga	Pb	Ge
本法	0.00008	0.00012	0.00006	0.00008	0.00009	0.00003	0.00002	0.00002	0.00006
挥发二氧化硒分离基体法	0.00011	0.00012	0.00006	0.00007	0.00007	0.00002	0.00001	0.00003	0.00006
阳离子交换分离富集法	0.00007	0.00010	0.00006	0.00008	0.00008	0.00004	0.00001	0.00002	0.00006

表 4 检出限、测定结果、精密度及回收率

Table 4 Detection limits, analytical results, precisions and recoveries

元素 Element	样品 Sample						
	空白值	检出限	样品值	加入值	测得值	RSD/% (n=6)	回收率 Recovery/%
	Blank value/ (μg/g)	Detection limit/(μg/g)	Initial value/%	Added value/%	Measured value/%		
Al	0.001	0.001	0.00008	0.00010	0.00019	5.2	110
Fe	0.001	0.001	0.00012	0.00010	0.00021	3.5	90
Sn	0.001	0.001	0.00006	0.00005	0.00011	5.3	100
Te	0.001	0.001	0.00008	0.00010	0.00019	3.6	110
Sb	0.002	0.002	0.00009	0.00010	0.00018	2.5	90
Ti	0.001	0.001	0.00003	0.00001	0.00004	3.7	100
Ga	0.001	0.001	0.00002	0.00001	0.00003	5.3	100
Pb	0.001	0.001	0.00002	0.00001	0.0003	4.2	100
Ge	0.001	0.001	0.00006	0.00010	0.00017	3.3	110

3 结论

本实验通过对基体的硒酸化分离,有效地消除了 ICP-MS 法测定高纯硒中基体的干扰,以及基体残留对后续其他种类样品分析造成的污染。该方法条件简单、反应快速、基体分离效率高,可用于高纯硒中 Al、Fe、Sn、Te、Sb、Ti、Ga、Pb、Ge 等杂质元素的测定,可为高纯硒中痕量元素分析提供检测方法。

参考文献:

[1] SAHA S, TACHIKAWA N, YOSHII K, et al. Electrodeposition of selenium in a hydrophobic room-temperature ionic liquid[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(6): D259-

D264.  
 [2] WU F, LEE J T, XIAO Y, et al. Nanostructured Li<sub>2</sub>Se cathodes for high performance lithium-selenium batteries[J]. Nano Energy, 2016, 27: 238-246.  
 [3] GUO J, JIN J, WEN Z Y, et al. Electrochemical performance of nano-fibrous selenium cathode synthesized by reverse solvent method for rechargeable Li-batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(8): 867-871.  
 [4] INANOVA E, HAVEZOV I, JORDANOV N. Microtrace determination in high-purity selenium III. electrothermal AAS determination of As, Sb and Sn after matrix separation with hydrazine [J]. Anal Chem, 1988, 330(6): 516-517.

- [5] 刘英,高燕. 石墨炉原子吸收法测定高纯硒中痕量铁[J]. 分析试验室,2007,26(3):26-29.  
LIU Ying, GAO Yan. Determination of trace iron in high purity selenium by GFAAS[J]. Chinese J Anal Labo, 2007, 26(3): 26-29(in Chinese).
- [6] 苏爱萍,陈林,王俊峰,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗硒物料中 17 种杂质元素[J]. 冶金分析,2014,34(11):11-17.  
SU Aiping, CHEN Lin, WANG Junfeng, et al. Determination of seventeen impurity elements in crude selenium materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 11-17(in Chinese).
- [7] 熊晓燕,张永进,王津. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯硒中 18 种杂质元素[J]. 冶金分析,2010,30(7):35-38.  
XIONG Xiaoyan, ZHANG Yongjin, WANG Jin. Determination of eighteen impurity elements in high purity selenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(7): 35-38(in Chinese).
- [8] 高燕,郑永章,刘英. 阳离子交换富集/ICP-MS 测定高纯硒中 13 种杂质[J]. 分析试验室,2011,30(9):35-38.  
GAO Yan, ZHENG Yongzhang, LIU Ying. Determination of 13 impurities in high-purity selenium by ICP-MS after preconcentrated through cation exchange[J]. Chinese J Anal Labo, 2011, 30(9): 35-38(in Chinese).
- [9] TONEVA G, DOBREVA D, FUTEKOV L. Flame atomic-absorption determination of traces in pure and technical grade selenium[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1985, 322(4): 404-408.
- [10] SHIN-ICHI H, YAMAGUCHI H, YAMADA K, et al. Determination of trace elements in high-purity molybdenum by solid-phase extraction ICP-MS[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2004, 49(49): 2 054-2 057.
- [11] BECKER J S, PICKHARDT C, DIETZE H J. Determination of trace elements in high-purity platinum by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using solution calibration[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16(6): 603-606.
- [12] WANG T, ZENG Y, XU J. Determination of trace selenium in high purity tellurium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction of a diaminobenzidine-selenium chelate[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2016, 123: 89-92.
- [13] 魏建军,郎春燕,林龙飞,等. 真空蒸馏分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯碲中 9 种杂质元素[J]. 分析化学,2013,41(9):1 454-1 457.  
WEI Jianjun, LANG Chunyan, LIN Longfei, et al. Vacuum distillation separation/enrichment and determination of nine impurities in high purity tellurium by ICP-MS [J]. Chinese J Anal Chem, 2013, 41(9): 1 454-1 457(in Chinese).
- [14] 周世萍,朱光辉,尹家元,等. 超声雾化电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯锡锭中痕量杂质元素[J]. 分析化学,2002,30(1):66-68.  
ZHOU Shiping, ZHU Guanghui, YIN Jiayuan, et al. Determination of trace impurities in high purity metal tin by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese J Anal Chem, 2002, 30(1): 66-68(in Chinese).
- [15] 魏建军,郎春燕,林龙飞,等. 溴化分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯锡中的 16 种杂质元素[J]. 分析化学,2013,41(6):927-930.  
WEI Jianjun, LANG Chunyan, LIN Longfei, et al. Bromination-separation of matrix and determination of sixteen impurities in high purity tin by ICP-MS[J]. Chinese J Anal Chem, 2013, 41(6): 927-930(in Chinese).
- [16] 梁云生,王劲榕. 硫酸冒烟-碘量法测定湿法冶金泥、渣等富硒物料中铜含量[J]. 冶金分析,2012,32(12):38-41.  
LIANG Yunsheng, WANG Jinrong. Determination of copper in hydrometallurgical mud, slag and other selenium-rich material by iodometry with sulfuric acid fuming[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(12): 38-41(in Chinese).
- [17] 徐伟,李育珍,段太成,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯二氧化锡电极材料中痕量金属杂质离子[J]. 分析化学,2015,43(9):1 349-1 352.  
XU Wei, LI Yuzhen, DUAN Taicheng, et al. Determination of trace metal impurities in high pure tin oxide electrode material by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese J Anal Chem, 2015, 43(9): 1 349-1 352(in Chinese).