

碲化镉溶液中无机痕量杂质成分 分析标准物质研制

张见营¹, 崔彦杰¹, 周涛¹, 虞婧², 黄博陵³, 黎春⁴,
黄杏娇⁵, 刘芳美⁶, 朱赞芳⁷, 王金砖⁸, 肖光洋⁸, 王鑫磊⁸

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 上海市计量测试技术研究院, 上海 201203;
3. 重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401121; 4. 国家核安保技术中心, 北京 102445;
5. 深圳市宁深检验检测技术有限公司, 广东 深圳 518020; 6. 紫金铜业有限公司, 福建 龙岩 364204;
7. 广东先导稀材股份有限公司, 广东 清远 511875; 8. 南京市产品质量监督检验院, 江苏 南京 210028)

摘要: 本文研制了 2 mg/g 碲化镉(CdTe)溶液中无机痕量杂质成分分析的 5 种标准物质, 每种包含 21 种杂质元素, 浓度分别为 0、1、2、4、8 ng/g。通过辉光放电质谱(GD-MS)法对 CdTe 原料纯度进行测量, 筛选得到纯度>99.999%的高纯原料; 使用 HCl-HNO₃ 混酸将其溶解, 再根据成分设计定量添加杂质元素, 制备得到标准物质候选物。建立了基体匹配-内标校正-电感耦合等离子体质谱法用于标准物质定值与均匀性、稳定性检验, 采用标准物质 EB507 验证方法可靠性。对包装容器溶出进行考察, 以高密度聚乙烯(HDPE)作为包装容器可满足要求。采用建立的方法对全部元素进行检验, 结果表明, 标准物质均匀性以及长、短期稳定性良好, 有效期 12 个月。通过 8 家实验室联合定值的方式, 对标准物质中 21 种元素进行定值, 以算术平均值作为标准值, 并对不确定度进行全面、系统地评估。该系列基体标准物质填补了国内外空白, 对于验证测量方法的可靠性、确保测量结果的一致性与溯源性具有重要作用。

关键词: 高纯碲化镉; 杂质测量; 标准物质; 联合定值; 基体效应; 内标校正; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 不确定度评估

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2022)06-0782-10

doi: 10.7538/zpxb.2021.0210

Development of Reference Materials for the Analysis of Inorganic Trace Impurities in Cadmium Telluride Solutions

ZHANG Jian-ying¹, CUI Yan-jie¹, ZHOU Tao¹, YU Jing², HUANG Bo-ling³,
LI Chun⁴, HUANG Xing-jiao⁵, LIU Fang-mei⁶, ZHU Zan-fang⁷,
WANG Jin-zhuan⁸, XIAO Guang-yang⁸, WANG Xin-lei⁸

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;
2. Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China;
3. Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401121, China;
4. State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102445, China;
5. Shenzhen Ningshen Inspection and Testing Technology Co., Ltd, Shenzhen 518020, China;
6. Zijin Copper Co., Ltd, Longyan 364204, China;

7. First Rare Materials Co., Ltd, Qingyuan 511875, China;

8. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210028, China)

Abstract: A series of matrix reference materials for 21 inorganic trace impurities in 2 mg/g cadmium telluride (CdTe) solution with five impurity concentration levels (0, 1, 2, 4, 8 ng/g) were developed. High purity ($>99.999\%$) CdTe was used as raw materials and dissolved using HCl-HNO₃ mixed acid, and then was doped with multi-elements solutions to prepare the candidate reference materials (RMs). Matrix-matched ICP-MS with internal standard calibration was established for certification, homogeneity test and stability test. Mass spectrum interferences of $^{106}\text{Cd}^1\text{H}$ on ^{107}Ag and $^{114}\text{In}^1\text{H}$ on ^{115}In could be effectively removed by optimizing argon gas flow parameters coupled with mathematical correction. The matrix suppressed effect was effectively corrected about 20%-60% by using matrix-matched method. The precision of consecutive analysis expressed as RSD ($n=22$) was reduced to approximately 1% by using internal standard calibration. The linearly correlation coefficient factors (R) of standard curves were greater than 0.999 for all elements. The limits of detection (LODs) ranged from 0.001 ng/g to 0.35 ng/g, and the spike recoveries ranged from 89.2% to 106.5%. The established method was further validated by using CRM EB507. The dissolution of packaging containers was investigated and the results showed that the impurity dissolution from HDPE (high density polyethylene) bottle was lower than that from PP (polypropylene) plastic bottle. Except for Ca and Se, the dissolution of elements of concern in 4 months was less than 0.2 ng/g, which met the requirement. All elements were tested by the established method, and the results showed that the homogeneity, long-term and short-term stability of RMs were satisfactory and the validity period was 12 months. The mass fractions of 21 elements were certified by using a collaborative characterization program with eight sophisticated participating laboratories and using HR-ICP-MS and Q-ICP-MS methods. The arithmetic mean values were taken as the certified values, and the uncertainty was systematically and comprehensively evaluated. The measured results ranged from 3.5 ng/g to 4.5 ng/g, and the RSD ranged from 1.2% to 8.5% from 8 labs. The average value was about 4.0 ng/g, which was consistent with the target values and the relative expanded uncertainty was about 7%. This series of matrix RMs fills the blank of relevant RMs at home and abroad, and it plays an important role in verifying the reliability of measurement methods and ensuring the consistency and traceability of measurement results.

Key words: high purity cadmium telluride; impurity analysis; reference materials; cooperative certification; matrix effect; internal standard calibration; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); uncertainty evaluation

碲化镉(CdTe)是一种重要的II-VI族化合物半导体材料,与传统的硅基半导体材料相比,具有更高的能量转换效率(理论高达28%^[1]),广泛应用于制造光探测器^[2-3]和CdTe薄膜太阳能电池^[4-6]等方面。CdTe还可用于制造发电

玻璃覆盖在外墙上作为绿色能源,成为推动国家“双碳”战略的重要新型材料。CdTe材料中的痕量杂质对薄膜太阳能电池的性能具有重大影响^[7-8],有色金属行业标准^[9]规定: CdTe中15种无机元素(Na、Mg、Fe、Ni、Cu、Al、Ca、Sn、

Pb、Cr、Bi、Sb、Zn、Ag、Se) 的限量在 0.2~2 mg/kg 之间。随着工业生产对材料性能要求的提高以及相关科学研究的深入,B、Mn、As、In、Tl、Ba 逐渐成为高纯 CdTe 中需要限量控制的杂质元素。CdTe 材料中痕量杂质的准确测量对于材料和器件的质量控制具有重要作用。

由于限量标准低,高灵敏的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-13]成为测量 CdTe 中痕量杂质的标准方法^[9]。然而,由于不同实验室执行标准的能力存在差异以及配套标准物质匮乏,测量结果的可靠性与一致性较差。标准物质作为量值溯源的载体,对保障测量结果的可靠性、一致性、溯源性发挥着重要作用。目前,以高纯材料溶解液为基体的痕量杂质元素标准物质在国内外仍为空白。该类标准物质研制的难点主要体现在:1) 基体复杂且浓度高,杂质元素定值时存在严重的谱线干扰、基体效应^[9,14-15]以及灵敏度漂移,定值准确性和重复性差;2) 杂质元素含量低,对方法检出限、环境、包装溶出等提出了较高要求;3) 痕量杂质在高浓度基体中的稳定性存疑,无相关研究报道。

本研究选择高纯 CdTe 原料(纯度>99.999%)进行溶解,根据成分设计定量添加杂质元素,制备 0、1、2、4、8 ng/g 5 个杂质元素浓度水平(编号 1#~5#)的 CdTe 溶液(基体浓度 2 mg/g)中无机痕量杂质成分分析标准物质,每种标准物质包含 21 种杂质元素。通过 8 家实验室联合定值的方式,采用 ICP-MS 法对标准物质进行定值。本文选择浓度水平为 4 ng/g 标准物质

的研制过程进行讨论,希望通过该系列标准物质的研制能够填补国内外空白,为 CdTe 中痕量杂质元素检测结果的溯源性、准确性和可比性提供保障。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

各实验室使用的高分辨-电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)以及四极杆-电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)的型号列于表 1。Milli-Q 超纯水处理系统:美国 Millipore 公司产品;电热板:LabTech 公司产品;XP204 分析天平($d=0.1\text{ mg}$)与 XP205 分析天平($d=0.01\text{ mg}$):瑞士 Mettler Toledo 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

CdTe 粉末(纯度>99.999%,高纯):广东先导稀材股份有限公司产品;多元素混合标准溶液(GNM-M304347-2013):国标(北京)检验认证有限公司产品;HCl(质量分数 30%,超纯):德国 Merck 公司产品;HNO₃(质量分数 55%,超纯):日本多摩公司产品;B、Na、Mg、Al、Ca、Mn、Se、In、Sn、Sb、Tl、Bi 单元素溶液标准物质(SRM 系列):美国国家标准与技术研究院(NIST)产品;Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Ba、Pb、Sc 单元素溶液标准物质(GBW 系列):中国计量科学研究院产品;Cs(ICP-12N-0.1X-1)、Re(ICP-45W-0.01X-1)单元素溶液标准物质:美国 AccuStandard 公司产品;白金中合金元素标准物质(ERM-EB507):德国联邦材料研究所产品。

表 1 各实验室所用的质谱仪型号
Table 1 Mass spectrometry instrumental models used by all labs

实验室编号 No.	机构名称 Institute	仪器 Instrument	仪器型号 Model	生产厂家 Manufacture
1	中国计量科学研究院	HR-ICP-MS	Element 2	美国 Thermo Fisher 公司
2	上海市计量测试技术研究院	Q-ICP-MS	NexION 2000	美国 PerkinElmer 公司
3	重庆市计量质量检测研究院	Q-ICP-MS	iCAP RQ	美国 Thermo Fisher 公司
4	国家核安保技术中心	HR-ICP-MS	Element XR	美国 Thermo Fisher 公司
5	深圳市宁深检验检测技术有限公司	Q-ICP-MS	Agilent 5100	美国 Agilent 公司
6	紫金铜业有限公司	Q-ICP-MS	iCAP RQ	美国 Thermo Fisher 公司
7	广东先导稀材股份有限公司	Q-ICP-MS	NexION 2000	美国 PerkinElmer 公司
8	南京市产品质量监督检验院	Q-ICP-MS	iCAP RQ	美国 Thermo Fisher 公司

1.3 标准物质候选物的制备

采用辉光放电质谱法(GD-MS)对高纯CdTe粉末进行全杂质(72种)测量,筛选得到纯度>99.999%、待测元素含量低的高纯CdTe粉末。准确称量30 g(精确至0.1 mg)高纯CdTe粉末,置于1 000 mL PFA烧杯中,加入332 mL浓HCl,然后缓慢滴加385 mL 50% HNO₃直至完全反应(约1 h);将上述溶液转移至3 L PFA瓶中,补加385 mL 50% HNO₃。重复上述操作1次,最终用水将溶液稀释至3 kg,得到20 mg/g CdTe母液。分别移取480.0 g CdTe母液至10 L FLPE Nalgene塑料桶中,然后定量添加不同量的多元素混标,采用高纯水稀释至4.8 kg,此时CdTe浓度为2 mg/g,杂质元素浓度分别为0、1、2、4、8 ng/g,酸介质为2% HCl+1.6% HNO₃。将上述溶液手动摇匀,使用60 mL高密度聚乙烯(HDPE)塑料瓶包装(40 mL/瓶),样品按照分装顺序进行编号,避光、室温贮存。

1.4 实验条件

1.4.1 质谱条件 射频功率1 200 W,冷却气(氩气)流速13.5 L/min,辅助气(氩气)流速1.05 L/min,雾化气(氩气)流速1.12 L/min(对于Ag与In的测量,辅助气与雾化气流速分别为0.8、0.97 L/min)。

1.4.2 同位素的选择 所选同位素为¹¹B、²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、⁴⁴Ca、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、⁸²Se、¹⁰⁷Ag、¹¹⁵In、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹³⁷Ba、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi。

1.4.3 分辨率的选择 As为高分辨(HR)模式;Ag和In为中分辨+数学校正模式;其他元素为中分辨(MR)模式。

1.5 定值方法

采用8家实验室联合定值的方式对标准物质定值。各实验室一般采用HR-ICP-MS法或Q-ICP-MS法对标准物质进行定值,其测量与校正方法列于表2。同位素稀释质谱法^[16-17]具有高准确性与高精密度的特点,但其成本高,难以实现多元素同时测量,且不适用于单同位素元素的定值。基体的分离-富集可以有效降低基体干扰,改善方法的检出限,但一般过程复杂,易产生沾污。因此,各实验室采用基体匹配法(编号1、3、4、5、6)或标准加入法(编号2、7、

8)校正基体效应。除编号7外,所有实验室均不对样品进行预处理,而是直接测量。编号1、2、3、5采用内标Sc、Cs、Re对仪器的灵敏度漂移进行校正,其他则采用稀释样品或交叉测量样品与标准品的方法降低或校正仪器的灵敏度漂移。

表 2 各实验室所用的测量及校正方法
Table 2 Measurement methods and calibration strategies used by all labs

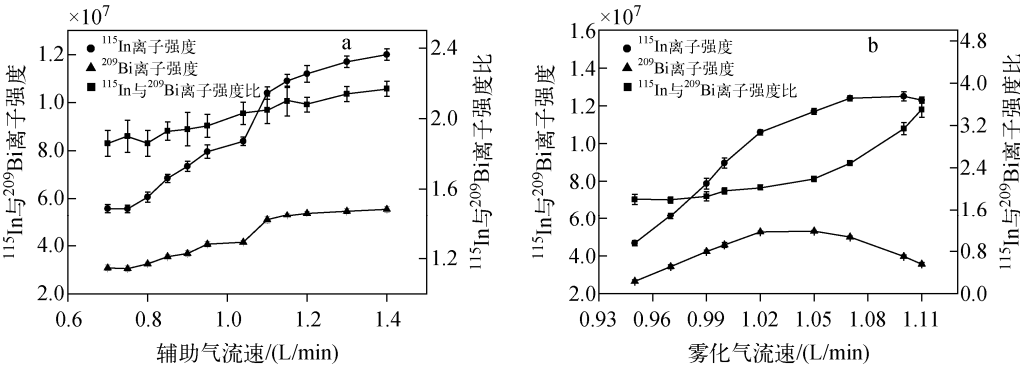
实验室 编号 No.	测量方法 Measurement method	校正方法 Calibration strategy
1	HR-ICP-MS	基体匹配-外标法,离线内标
2	Q-ICP-MS	标准加入法,在线内标
3	Q-ICP-MS	基体匹配-外标法,在线内标
4	HR-ICP-MS	基体匹配-外标法
5	Q-ICP-MS	基体匹配-外标法,在线内标
6	Q-ICP-MS	基体匹配-外标法
7	Q-ICP-MS	标准加入法,稀释5倍
8	Q-ICP-MS	标准加入法

2 结果与讨论

2.1 标准物质定值方法研究

2.1.1 质谱干扰 由于¹⁰⁷Ag与¹¹⁵In分别受多原子离子¹⁰⁶Cd¹H(丰度1.25%)与¹¹⁴Cd¹H(丰度28.7%)的干扰,所需分辨率均大于12 000,因此需优化仪器参数,降低氢化物产率,并使用数学校正方式去除干扰影响。以5#CdTe溶液(CdTe为2 mg/g,In与Bi约为8 ng/g)为样品,调节雾化气与辅助气的流速,通过分析¹¹⁵In、²⁰⁹Bi离子强度以及二者之比,考察氢化物产率,示于图1。结果表明,雾化气流速为0.97 L/min,辅助气流速为0.8 L/min时,¹¹⁵In与²⁰⁹Bi有较高的离子强度,并且二者之比最低(1.79),即氢化物产率最低,质谱干扰最小,能够满足Ag与In的准确测量。

2.1.2 基体效应 以Mn元素为例,测量CdTe基体样品1#~5#,并与元素含量相同的稀酸(2% HCl+1.6% HNO₃)溶液样品测量结果进行比较,示于图2。可见,在高浓度CdTe溶液中,Mn元素离子强度被抑制约30%,基体抑制效应明显,其他元素信号强度被抑制20%~60%,



注:a. 雾化气流速 0.97 L/min;b. 辅助气流速 0.8 L/min

图 1 气体流速对氢化物产率的影响

Fig. 1 Influence of gas flow rate on hydrogenated product yield

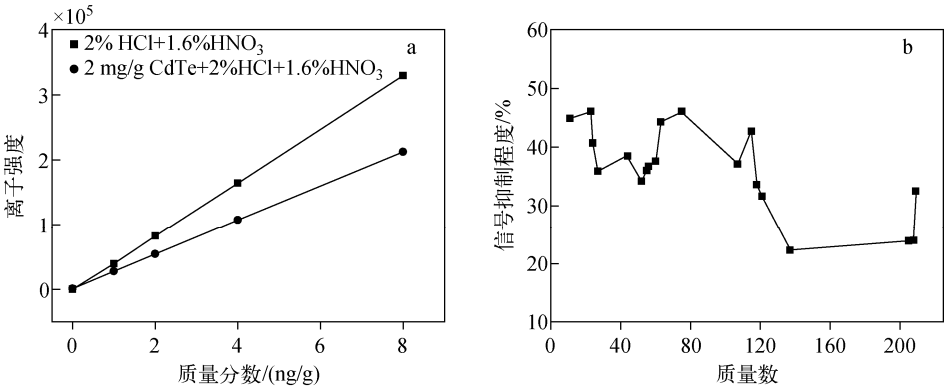


图 2 Mn 元素在稀酸与 CdTe 溶液中的离子强度比较 (a) 和不同质量数元素在 CdTe 溶液中的信号抑制程度 (b)

Fig. 2 Comparison of intensity of Mn in diluted acid solution and CdTe solution (a), signal suppression of elements with respective mass numbers in CdTe solution (b)

且抑制程度随着元素质量数的减小而增加。所以,需要进行基体效应校正,以实现 CdTe 溶液中元素的准确测量。

2.1.3 精密度、线性与检出限 由于基体浓度高,测量过程中灵敏度漂移严重,因此采用 Sc、Cs、Re 内标元素进行校正。校正后,精密度 RSD($n=22$)降至 1.5% 左右,列于表 3,21 种元素的线性相关系数(R)均大于 0.999。以 1#CdTe 样品(2 mg/g CdTe)为空白,连续测量 11 次,以 3 倍标准偏差对应的浓度估算检出限为 0.001~0.35 ng/g,且大多数元素的检出限<0.1 ng/g,可满足最低浓度点(2#)标准物质的定值。

2.1.4 准确性 对加标回收率进行评估,加标 4 ng/g,重复 3 次,元素的回收率在 86.3%~

114.3% 之间,列于表 3。除 Na、Ca 以外,大部分元素的回收率在 95%~105% 之间。为进一步验证 ICP-MS 方法的可靠性,用王水溶解标准物质 EB507,然后用 10% HCl 经重量法将其稀释 50 000 倍,分发给定值实验室,各实验室稀释合适的倍数后进行测量,结果列于表 4。结果表明,测量结果与标准值相对偏差在 2%~4% 之间,在不确定度范围内,各实验室的测量结果与标准值一致,验证了本方法的可靠性。

分别采用基于 HR-ICP-MS+数学校正和 Q-ICP-MS+动能歧视(KED)2 种方法测量 Ag 与 In,结果列于表 5。 ^{115}In 与 ^{107}Ag 测量的数学校正公式如下:

$$I_{115\text{In}} = I_{115} - \frac{A_{115\text{干扰}}}{A_{117\text{干扰}}} \left(I_{117} - \frac{A_{117\text{Sn}}}{A_{118\text{Sn}}} I_{118\text{Sn}} \right) = I_{115} - 3.83 \times I_{117} + 1.22 \times I_{118\text{Sn}}$$

表 3 方法的精密度、相关系数、检出限与回收率

Table 3 Precision RSD, correlation coefficient, limit of detection (LOD) and recovery of the method				
元素 Element	相关系数 Correlation coefficient (<i>R</i>)	检出限 LOD/(ng/g)	回收率 Recovery (%, <i>n</i> =3)	精密度 RSD(%, <i>n</i> =22)
B	1.000 0	0.045	101.2~102.2	1.0
Na	1.000 0	0.32	87.8~91.9	1.9
Mg	1.000 0	0.018	96.6~100.6	1.8
Al	0.999 1	0.007	98.1~100.7	1.1
Ca	0.999 2	0.13	86.3~114.3	4.9
Cr	0.999 9	0.002	102.3~102.9	1.8
Mn	1.000 0	0.003	99.8~100.7	1.2
Fe	0.999 8	0.049	97.8~99.7	1.9
Ni	1.000 0	0.024	97.4~100.7	2.1
Cu	1.000 0	0.030	100.2~102.3	1.6
Zn	1.000 0	0.011	103.1~108.7	0.8
As	1.000 0	0.031	100.5~104.7	0.8
Se	0.999 9	0.079	97.6~107.0	1.9
Ag	1.000 0	0.009	91.8~99.0	1.2
In	1.000 0	0.35	97.1~100.7	2.0
Sn	1.000 0	0.030	94.5~99.3	2.4
Sb	1.000 0	0.075	95.4~103.1	1.5
Ba	1.000 0	0.016	100.4~100.6	1.7
Tl	1.000 0	0.004	99.5~102.3	1.6
Pb	1.000 0	0.004	97.5~98.6	2.3
Bi	1.000 0	0.001	95.5~97.1	1.6

表 4 测量结果与 EB507 标准值的比较 (%)

Table 4 Comparison of measurement results with the certified values of CRM EB507 (%)									
元素 Element	标准值 ^a Certified value	不同实验室 Different laboratory							
		1 ^b	2	3	4	5	6	7	8
Ag	3.02±0.05	3.01±0.06	2.98±0.02	2.89±0.04	3.14±0.18	3.26±0.20	2.99±0.18	3.19±0.20	3.06±0.02
Cu	14.69±0.05	14.41±0.72	14.39±0.28	14.09±0.12	14.88±0.90	14.59±0.88	14.58±0.88	14.34±0.86	14.39±0.04
Ni	4.99±0.04	4.98±0.16	4.90±0.06	4.80±0.08	5.09±0.30	5.13±0.30	4.87±0.30	4.85±0.30	4.99±0.08
Zn	2.107±0.016	2.153±0.128	2.125±0.060	2.033±0.026	2.150±0.12	2.006±0.12	2.190±0.14	2.072±0.12	2.069±0.02

注：a. 标准值±扩展不确定度 $U(k=2)$ ；b. 测量结果±2SD($n=4$)

$$I_{107\text{Ag}} = I_{107} - \frac{A_{107\text{干扰}}}{A_{117\text{干扰}}} \left(I_{117} - \frac{A_{117\text{Sn}}}{A_{118\text{Sn}}} I_{118\text{Sn}} \right) =$$
$$I_{107} - 0.16 \times I_{117} + 0.05 \times I_{118\text{Sn}}$$

式中, I_x 为各同位素或干扰 x 的离子强度, A_y 为各同位素或干扰 y 的丰度。由表 5 可见,2 种测量方法的测量结果在不确定度范围内一

致,表明采用数学校正以及 KED 方式均能有效去除多原子离子干扰,进一步验证了标准物质定值方法的可靠性。

表 5 2 种方法测量结果对比 (ng/g)

Table 5 Comparison of results by using two methods (ng/g)

元素 Element	参考值 ^a Reference result	测量结果 Result	
		方法 1 ^b	方法 2 ^c
		(相对偏差)	(相对偏差)
		Method 1 (RD/%)	Method 2 (RD/%)
Ag	4.00±0.39	3.99(−0.3)	3.84(−4.0)
In	3.94±0.40	3.79(−3.8)	3.95(0.3)

注:a. 参考值为 8 家实验室联合定值的平均值与扩展不确定度 $U(k=2)$;b. 方法 1 为 HR-ICP-MS+数学校正(实验室编号 1 结果);c. 方法 2 为 Q-ICP-MS+KED(实验室编号 5 结果)

2.2 包装容器选择

本实验将稀酸(2% HCl+1.6% HNO₃,与研制的标准物质酸介质相同)分别置于聚丙烯(PP)与高密度聚乙烯(HDPE)塑料瓶中,平行 3 份,放置 4 个月,考察包装容器的元素溶出情况,结果示于图 3。结果表明,PP 塑料瓶中 Mg、Al、Ca、Fe、Ba 有明显的溶出;而 HDPE 塑料瓶杂质溶出低,除 Ca、Se 外,其余元素溶出均低于 0.2 ng/g。因此,本研究选择 HDPE 塑料瓶作为包装容器。

2.3 均匀性与稳定性检验

根据 ISO 导则 35^[18] 以及 JJF 1343—2012^[20] 的要求,采用建立的基体匹配-内标校正-ICP-MS 方法对 21 种元素进行均匀性与稳定性检验,采

用单因素方差分析(ANOVA)的 F 检验以及趋势分析法的 t 检验进行统计分析。结果表明,所有元素是均匀的,且在 12 个月内的室温条件下(长期稳定性)以及 7 天周期内的 60、−20 ℃ 条件下(短期稳定性)都是稳定的。

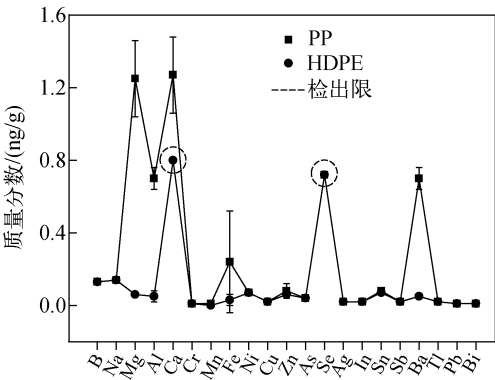
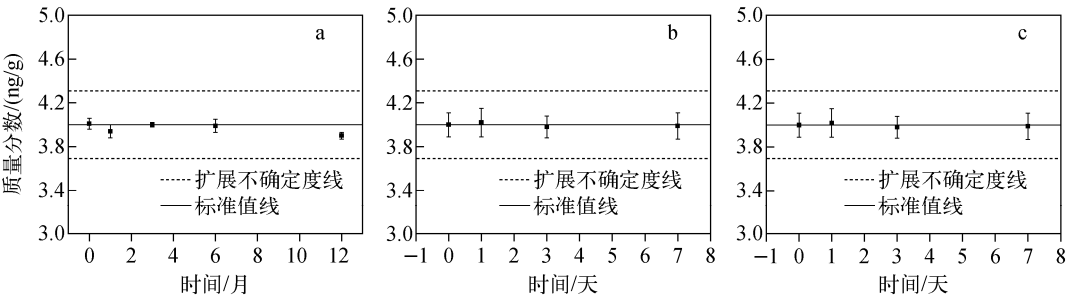


图 3 聚丙烯和高密度聚乙烯容器杂质溶出情况对比
Fig. 3 Comparison of dissolution of impurities from PP and HDPE containers

由于标准物质中存在 2% HCl,可能与 Ag 发生化学反应,因此对 Ag 进行重点考察,其长期稳定性与短期稳定性的结果示于图 4。结果表明,Ag 在该体系中是稳定的,由于络合反应平衡 $\text{AgCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^+$ 的存在,当存在 HCl 时,ng/g 量级的 Ag 可以保持稳定。

2.4 定值与不确定度评估

对 8 家实验室提供的 21 种元素数据进行分析,剔除明显错误的的数据,再根据 Grubbs 准则剔除统计离群值,以算数平均值作为标准值。对于所有元素,各实验室的测量结果 RSD 在 1.2%~8.5% 之间,绝大多数元素的标准值处在 3.5~



注:a. 室温条件下 12 个月长期稳定性;b. 60 ℃ 条件下 7 天短期稳定性;c. −20 ℃ 条件下 7 天短期稳定性

图 4 元素 Ag 的稳定性检验结果
Fig. 4 Results of stability test of Ag

4.5 ng/g 之间,平均值约为 4.0 ng/g,与配制值一致。Ag、Tl、Pb 元素的测量结果列于表 6。对于 Tl、Pb 元素,由于无质谱干扰以及空白的影响,各实验室测量结果具有较好的一致性,标准偏差 SD 分别为 0.08 ng/g($n=8$)、0.05 ng/g($n=7$);而对于 Ag 元素,由于质谱干扰的影响,测量结果离散性较大,标准偏差 SD 为 0.25 ng/g($n=8$)。

根据 ISO 导则 35^[18]、《测量不确定度表示指南》(GUM)^[19] 以及 JJF 1343—2012^[20] 的要求,对标准物质的不确定度进行评估。以 Pb 为例,各不确定度分量列于表 7。标准物质的

不确定度包括定值、均匀性、长期稳定性与短期稳定性引入的不确定度,其中定值引入的不确定度包括多家实验室的平均值测量(u_A)、标准溶液(u_{B1})、称量(u_{B2})、标准曲线线性(u_{B3})、空白(u_{B4})引入的不确定度。对于大部分元素, u_A 是定值不确定度的主要来源,而对于 Na、Al、Ca 等易被污染的元素,通常 u_{B4} 贡献较大。经过合成,Pb 的扩展不确定度为 0.08 ng/g,相对不确定度为 2%。所有元素的相对扩展不确定度在 7%左右,可以满足痕量杂质测量对准确性的要求。

表 6 各实验室 Ag、Tl、Pb 元素的测量结果 (ng/g)

Table 6 Measurement results of Ag, Tl and Pb elements from all labs (ng/g)

元素 Element	测量结果 Measurement result	平均值 Mean value($n=8$ 或 7)	标准偏差 SD($n=8$ 或 7)
Ag	3.99、4.25、3.48、4.08、3.84、4.02、4.08、4.22	4.00	0.25
Tl	4.02、3.97、4.04、4.02、4.02、4.09、4.16、3.89	4.03	0.08
Pb	3.96、3.98、4.00、4.05、3.93、4.07、4.34*、3.98	3.99	0.05

注:根据 Grubbs 准则剔除统计离群值

表 7 Pb 元素的不确定度评估

Table 7 Uncertainty estimate for Pb element

不确定度来源 Uncertainty source	评估方法 Evaluation method	数值 Value
定值(u_{char})	$u_{char} = \bar{X} \cdot \sqrt{u_{A,rel}^2 + u_{B1,rel}^2 + u_{B2,rel}^2 + u_{B3,rel}^2 + u_{B4,rel}^2}$	0.02 ng/g
多家实验室平均值($u_{A,rel}$) ^a	$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{n(n-1)}}$, $u_{A,rel} = \frac{u_A}{\bar{X}}$	0.47 %
标准溶液($u_{B1,rel}$)	由标准溶液证书获得	0.10 %
称量($u_{B2,rel}$)	由天平检定证书获得,并根据矩形分布评估	0.10 %
标准曲线线性($u_{B3,rel}$) ^b	$u_{B3} = \frac{A}{k} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$ $A = \sqrt{\sum_{j=1}^n [y_j - (kx_j + b)]^2}$, $u_{B3,rel} = \frac{u_{B3}}{\bar{X}_{B3}}$	0.27 %
空白($u_{B4,rel}$)	空白小于 0.1 ng/g,以相对标准偏差 10%估算,则空白引入的不确定度小于 0.25%,以 0.25%计	0.25 %
均匀性(u_{bb}) ^c	$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}}$ 或 $u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{\nu MS_{within}}}$	0.02 ng/g
长期稳定性(u_{lts}) ^d	$u_{lts} = t \cdot s(\beta_1)$	0.01 ng/g

续表 7

不确定度来源 Uncertainty source	评估方法 Evaluation method	数值 Value
短期稳定性($u_{\text{sts}}^{\text{e}}$)	$u_{\text{sts}} = \sqrt{u_{\text{sts1}}^2 + u_{\text{sts2}}^2}$	0.02 ng/g
60 ℃ 短期稳定性(u_{sts1})	$u_{\text{sts1}} = t \cdot s(\beta_1)$	0.02 ng/g
-20 ℃ 短期稳定性(u_{sts2})	$u_{\text{sts2}} = t \cdot s(\beta_1)$	0.01 ng/g
合成不确定度(u_{c})	$u_{\text{c}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{Its}}^2 + u_{\text{sts}}^2}$	0.04 ng/g
扩展不确定度(U)	$U = k \cdot u_{\text{c}}$	0.08 ng/g
标准值($\bar{X}$)	—	3.99 ng/g

注：a. $\bar{x}_i$ 、 $\bar{x}$ 、 n 分别表示各实验室测量结果的平均值、 n 个实验室结果的总平均值、实验室个数；b. x_i 、 x_0 、 $\bar{x}$ 、 y_j 、 x_j 、 k 、 b 、 N 、 n 分别表示标准曲线上各点浓度值、测量结果浓度值、标准曲线各点平均浓度值、标准曲线上各点强度值、与 y_j 对应点的浓度值、拟合标准曲线的斜率、截距、测量样品的次数、标准曲线点的个数；c. MS_{among} 、 MS_{within} 、 νMS_{within} 、 n 分别表示组间方差、组内方差、自由度、组个数；d. e. t 、 $s(\beta_1)$ 分别表示考察时长、斜率的不确定度；扩展不确定度中，扩展因子 $k=2$

3 结论

本文研制了 5 种 CdTe 溶液中无机痕量杂质成分分析基体标准物质，CdTe 浓度为 2 mg/g，酸介质为 2% HCl+1.6% HNO₃，每种溶液包含 21 种杂质元素，浓度分别为 0、1、2、4、8 ng/g。采用 8 家实验室联合的方式进行定值，选择基体匹配-内标校正-ICP-MS 法或标准加入-内标校正 ICP-MS 法定值，经标准物质 EB507 验证方法可靠性。结果表明，标准物质的均匀性与稳定性良好，有效期 12 个月。以 8 家实验室测量结果的平均值作为标准值，并对不确定度进行评估。各元素定值结果约为 4.0 ng/g，扩展不确定度约为 7%，可以满足痕量杂质测量对准确性的要求。研制的标准物质对于高纯 CdTe 中痕量杂质测量方法的验证以及确保测量结果的溯源性与可靠性具有重要意义。

参考文献：

[1] ARTEGIANI E, PUNATHIL P, KUMAR V, BERTONCELLO M, MENEGHINI M, GASP-AROTTO A, ROMEO A. Effects of CdTe sele-nization on the electrical properties of the absorber for the fabrication of CdSexTe1-x/CdTe based solar cells[J]. Solar Energy, 2021, 227: 8-12.

[2] ZAPPETTINI A, GÖRÖG T, ZHA M, ZANOTTI L, ZUCCALLI G, PAORICI C. A new process for synthesizing high-purity stoichio-metric cadmium telluride[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214: 14-18.

[3] FIEDERLE M, BABENTSOV V, FAULER A,

WITTE W, BENZ K W, JAMES R B. Semi-insulating cadmium telluride at low impurity concentrations[J]. Journal of Materials Re-search, 2004, 19(2): 405-408.

[4] BARBATO M, ARTEGIANI E, BERTONCELLO M, MENEGHINI M, TRIVELLIN N, MAN-TOAN E, MENEGHESSO G. CdTe solar cells: technology, operation and reliability[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(33): 333 002.

[5] BISTA S S, LI D B, AWNI R A, SONG Z, SUBEDI K K, SHRESTHA N, YAN Y. Effects of Cu precursor on the performance of efficient CdTe solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(32): 38 432-38 440.

[6] 范文涛,朱刘. 碲化镉薄膜太阳能电池的研究现状 & 进展[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(1): 6-8.

FAN Wentao, ZHU Liu. Research process of cadmium telluride thin film solar cells[J]. Mate-rials Research and Application, 2017, 11(1): 6-8 (in Chinese).

[7] SEN F G, MANNODI-KANAKKITHODI A, PAULAUSKAS T, GUO J, WANG L, ROCK-ETT A, CHAN M K. Computational design of passivants for CdTe grain boundaries[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 232: 111 279.

[8] ZAIOUR A, HAMIE A, HAGE-ALI M. Segre-gation study of some impurities in three purifica-tion process of CdTe ingots[J]. Physics Proce-dia, 2014, 55: 464-469.

- [9] YS/T 838—2012 碲化镉[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [10] GRAZHULENE S S, KARANDASHEV V K, POPANDOPULO Y I, CHAPLYGINA N I, YAKOVLEV Y V. Application of extraction chromatography for analysis of high-purity CdTe and ZnSe[J]. *Microchimica Acta*, 1984, 82(5): 301-311.
- [11] KHOMYAKOV A V, MOZHEVITINA E N, KUZ'MIN V V, KON'KOVA N A, AVETISSOV I C. Spectral properties of powder preparations of cadmium telluride and cadmium selenide with controlled nonstoichiometry[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2015, 118(3): 431-434.
- [12] AMMANN A A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42(4): 419-427.
- [13] ZAPF-GOTTWICK R, ZORN M, NOVER J, KOCH M, FEIFEL C, WERNER J H. Size- and surface-dependent solubility of cadmium telluride in aqueous solutions[J]. *Energies*, 2021, 14(2): 398.
- [14] 李跃光,陈为亮. 贵金属元素分析中的分离富集技术应用进展[J]. *贵金属*, 2012, 33(4): 71-74.
LI Yueguang, CHEN Weiliang. Comments on technical process of separation and concentration for precious metals elemental analysis[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(4): 71-74(in Chinese).
- [15] WILKINS D H, SMITH G E. Determination of iron in cadmium and cadmium telluride[J]. *Talanta*, 1966, 13(7): 1 049-1 051.
- [16] DIAS L F, MIRANDA G R, SAINT-PIERRE T D, MAIA S M, FRESCURA V L, CURTIUS A J. Method development for the determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(1): 117-124.
- [17] KRATA A A, WOJCIECHOWSKI M, KALABUN M, BULSKA E. Reference measurements of cadmium and lead contents in candidates for new environmental certified materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 142: 36-42.
- [18] ISO Guide 35. Reference materials-general and statistical principles for certification[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2006.
- [19] ISO Guide 98-3. Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2008.
- [20] JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
(收稿日期:2021-12-19;修回日期:2022-06-23)