

冷凝回流三酸体系消解—ICP-MS 法测定 高纯石墨中的痕量杂质元素

贾 静¹, 张英新², 童 坚², 李文军¹

(1. 北京科技大学, 应用科学学院化学系, 北京 100083;

2. 北京有色金属研究总院, 分析测试技术研究所, 北京 100088)

摘要:建立冷凝回流混合酸消解, ICP-MS 法测定高纯石墨中 35 种痕量元素的方法。采用 1 mL HNO₃, 1 mL HClO₄ 和 3 mL H₂SO₄ 于 220 °C 消解 0.2 g 样品, 以 Sc、Rh、Cs、Re 作内标, ICP-MS 法测定各元素的方法检出限为 0.000 6~0.1 μg·L⁻¹, 加标回收率达 82%~110%, 相对标准偏差(RSD, n=10)为 0.58%~5.8%。该方法适用于高纯石墨中痕量杂质含量的测定。

关键词:冷凝回流; 高纯石墨; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 痕量杂质

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)04-0229-05

Determination of Impurity Elements in High Purity Graphite by ICP-MS after Mixture Acid Digestion in Reflux Condenser System

JIA Jing¹, ZHANG Ying-xin², TONG Jian², LI Wen-jun¹

(1. Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The method of determination of 35 trace impurity elements in high purity graphite was established. Samples were digested by the mixture of 1 mL HNO₃, 1 mL HClO₄ and 3 mL H₂SO₄ at 220 °C in reflux condenser system. Sc, Rh, Re and Cs were utilized as internal standards to correct the signal drift. The detection limit of various elements is from 0.000 6 μg·L⁻¹ to 0.1 μg·L⁻¹, the recovery rates are between 82% and 110%, the RSD (n=10) is in the range of 0.58% and 5.8%. The method is suitable for the determination of impurity elements in high purity graphite.

Key words: reflux condense; high purity graphite; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); impurity elements

高纯石墨具有强度高、抗热震性好、耐高温、
抗氧化、电阻系数小、耐腐蚀、易于精密机加工等

优点, 是理想的无机非金属材料, 它在核工业、宇
航工业、电气工业、冶金工业中的应用极为广

泛^[1]。随着高新技术的快速发展,高新技术产品对石墨原料的纯度要求越来越高。国内外使用 ICP-AES 法测定石墨中 6~14 种金属杂质的方法已有报道^[2-5]。Schäffer 等^[6]采用固体直接进样原子吸收光谱测定了 14 种杂质元素; Yamaguchi 等^[7]用全反射 X 射线荧光光谱法测定石墨中 Fe、Ni、Cu 三种元素。我国于 1995 年制定了石墨化学分析方法国家标准 GB/T 3521-95,检测对象仅包括石墨产品中水分、挥发分、灰分、固定碳、硫和酸溶铁的分析^[8],不能满足高纯石墨产品对纯度的分析要求,所以建立一种测定石墨中多种痕量杂质元素的分析方法是十分必要的。

与 ICP-AES 相比,ICP-MS 因其灵敏度高、质谱图相对简单、动态线性范围宽、分析速度快、且具有多元素及同位素分析能力等优点,已成为目前痕量元素检测最理想的分析技术之一,被广泛应用于诸多领域。针对高纯石墨产品对纯度的要求,本工作拟采用冷凝回流混合酸消解-ICP-MS 法测定高纯石墨中痕量杂质元素。

1 试验部分

1.1 仪器及主要工作条件

7500Ce 型 ICP-MS 仪器:美国 Agilent 公司产品。

主要工作参数:射频功率 1 500 W,采样深度 9.0 mm,载气流速 $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,蠕动泵速率 $0.07 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$,辅助气流速 $0.15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却气流速 $12.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,透镜 1 电压 2.0 V,透镜 2 电压 -115 V,镍采样锥孔径 1.0 mm,镍截取锥孔径 0.4 mm。

1.2 主要材料与试剂

石墨:纯度为 99.99%,粒度小于 200 目; HNO_3 、 H_2SO_4 (均为 MOS 级);北京化学试剂研究所产品; HClO_4 (优级纯):天津市鑫源化工有限公司产品; $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Li、Be、Ti、Mn、Ni、Co、Cu、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl、Pb、Bi 标准储备溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;混合内标溶液为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Sc、Rh、Re、Cs 标准储备溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;所有溶液用水均为二次去离子水。

1.3 样品处理

称取 0.2 g 样品于圆底烧瓶中,加入 1 mL HNO_3 、1 mL HClO_4 和 3 mL H_2SO_4 ,放在电热套上,在烧瓶上方连接蛇形冷凝管回流,打开冷凝管冷却水,加热电热套,于 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 30 min。冷却后,将溶液移入 100 mL 塑料容量瓶中,加入 Sc、Rh、Re、Cs 混合内标溶液 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),以水稀释至刻度,混匀,待测。随同试样做空白试验。

2 结果和讨论

2.1 溶样时最佳混酸比例的选择

称取 0.2 g 高纯石墨,加入不同量的 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 ,试验结果列于表 1。

表 1 表明, HNO_3 对于分解样品是必要的,但如果 HNO_3 用量少于 1 mL,反应会非常剧烈,故 HNO_3 用量控制在 1 mL; 1 mL HClO_4 有利于反应快速进行,但是再增加 HClO_4 用量并不会加快反应;同样, H_2SO_4 用量如果低于 3 mL 反应会很慢,但超过 3 mL,再增加其用量反应速度也无变化。综上所述,为了保持最快的溶解时间及最少的酸用量,选择加入 1 mL HNO_3 、1 mL HClO_4 和 3 mL H_2SO_4 。

表 1 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 不同混酸比例下高纯石墨的溶解时间
Table 1 Decomposition time of high purity graphite under the combination of different acids at $220 \text{ }^\circ\text{C}$

| 混酸用量/mL | | | 溶解时间/h |
|----------------|-------------------------|-----------------|--------|
| HNO_3 | H_2SO_4 | HClO_4 | |
| — | 3 | 3 | 不溶 |
| 0.5 | 3 | 1 | 反应剧烈 |
| 1 | — | 3 | >10 |
| 1 | 3 | — | >5 |
| 1 | 2 | 1 | >5 |
| 1 | 3 | 0.5 | >2 |
| 1 | 3 | 1 | 0.5 |
| 1 | 5 | 1 | 0.5 |
| 1 | 3 | 3 | 0.5 |
| 1 | 5 | 3 | 0.5 |

2.2 ICP-MS 仪器参数优化

仪器的操作条件对多原子离子产率的影响文献中有所论述,但不同的型号仪器在不同的工作条件下得到的多原子离子产率不尽相同。本

工作对所使用的 7500Ce 型 ICP-MS 工作条件进行优化,在保证一定的单电荷离子灵敏度前提下,尽可能的降低多原子离子的产率、减少干扰。

图 1 为 RF 功率,采样深度,载气流速和泵速(样品提升速度)各 ICP-MS 工作参数对 CeO/Ce 产率的影响。从图中可以看出,当 RF 功率从 1 100 W 上升到 1 500 W,采样深度从 4.0 mm 增加到 9.0 mm 时,CeO/Ce 产率显著下降;当载气流速大于 0.90 L·min⁻¹时,CeO/Ce 产

率随流速的增加明显升高;随泵速(样品提升速度)的增加,CeO/Ce 产率较平稳的升高。通过上述试验得出:提高 RF 功率、增加采样深度、降低载气流速和泵速有利于多原子离子的离解,降低其产率,同时也会造成单电荷离子灵敏度的降低。最终优化的 ICP-MS 工作条件为:RF 功率为 1 500 W,采样深度为 9.0 mm,载气流速为 0.85 L·min⁻¹,泵速(样品提升速度)为 0.07 r·s⁻¹。优化后,CeO/Ce 产率约为 0.3%。

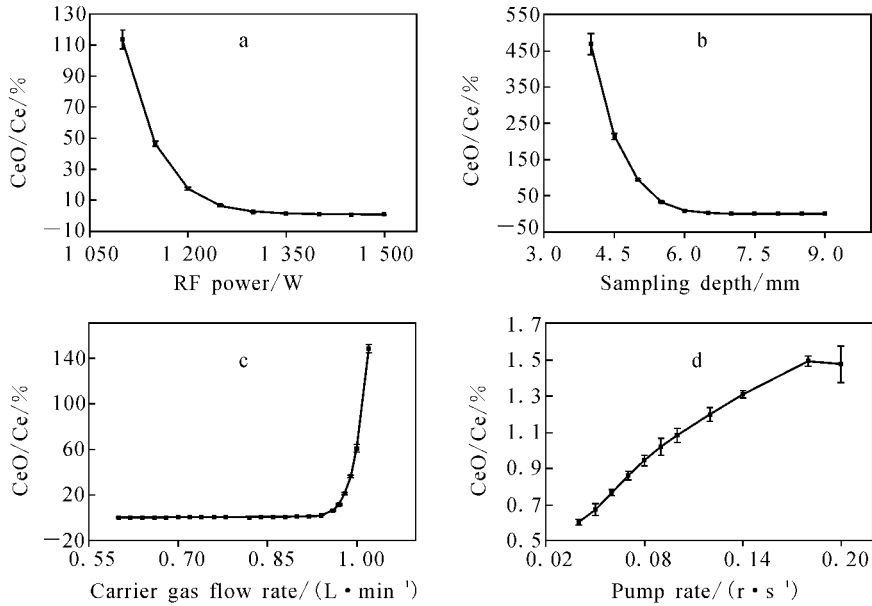


图 1 ICP-MS 仪器参数对 CeO/Ce 产率的影响

a. 射频功率;b. 采样深度;c. 载气流速;d. 泵速

Fig. 1 Operating parameters of ICP-MS affecting the production ratio of CeO/Ce

a. RF power; b. sampling depth; c. carrier gas flow rate; d. pump rate

2.3 待测同位素和内标元素的选择

按照丰度大、受干扰小、灵敏度高的原则,综合考虑信噪比、稳定性来选择待测元素的同位素。

内标元素可消除仪器波动性的影响,有效监控和校正分析信号短期和长期漂移以及基体组分缓慢堵塞采样锥和截取锥锥孔产生的信号漂移^[9]。通常被选择的内标元素应与待测元素具有相近的质量数。本实验中的待测元素多,元素质量数范围跨度宽,由于不同内标元素对不同质量数元素的校正作用不同,若采用同一内标对全部测定元素进行校正,部分元素的测定结果可能产生较大偏差^[10]。本工作分别选用⁴⁵Sc、¹⁰³Rh、¹³³Cs、¹⁸⁷Re 四种元素为内标,通过比较 2 h 内对 35 种待测元素不采用内标和采用不同

内标元素测定结果的 RSD($n=6$)来确定内标元素,以 Ti 为例做说明。元素 Ti 不采用内标测定结果的 RSD 为 3.4%,采用⁴⁵Sc 作内标的 RSD 为 1.3%,采用¹⁰³Rh 作内标的 RSD 为 2.7%,采用¹³³Cs 作内标的 RSD 为 3.1%,采用¹⁸⁷Re 作内标的 RSD 为 3.9%,故对于元素 Ti 选用⁴⁵Sc 作内标。同理,选出其余待测元素的内标,选择结果列于表 2。

2.4 Eu 受 BaO 干扰校正方程的建立

¹⁵¹Eu 受¹³⁵Ba¹⁶O 的干扰,¹⁵³Eu 受¹³⁷Ba¹⁶O 的干扰,设 BaO/Ba 产率为 α , I_{135} 、 I_{137} 、 I_{151} 和 I_{153} 为质量数在 135、137、151 和 153 时的信号丰度, Eu_{151} 和 Eu_{153} 为 Eu 在 151 和 153 产生的信号丰度,则有以下方程:

$$I_{151} = Eu_{151} + I_{135} \times \alpha \quad (1)$$

$$I_{153} = Eu_{153} + I_{137} \times \alpha \quad (2)$$

$$Eu_{151} / Eu_{153} = 47.8 / 52.2 = 0.9157 \quad (3)$$

由方程(1)~(3)解得:

$$Eu_{153} = (I_{137} \times I_{151} - I_{135} \times I_{153}) / (0.9157$$

$$I_{137} - I_{135}) \quad (4)$$

表 2 待测同位素及内标元素的选择

Table 2 Selection of testing isotope and internal standard elements

| 内标元素 | 适用的待测元素 |
|-------------------|---|
| ⁴⁵ Sc | ⁶ Li, ⁹ Be, ⁴⁷ Ti, ⁵⁵ Mn, ⁵⁸ Ni, ⁵⁹ Co, ⁶³ Cu, ⁶⁹ Ga, ⁷² Ge |
| ¹⁰³ Rh | ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁵ In |
| ¹³³ Cs | ¹²⁰ Sn, ¹²¹ Sb, ¹³⁰ Te, ¹³⁸ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁵² Sm |
| ¹⁸⁷ Re | ¹⁴⁴ Nd, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁸ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁸ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi |

2.5 方法质量水平

2.5.1 方法的检出限和测定下限 以样品空白溶液连续测定 11 次的标准偏差的 3 倍所对应的

质量浓度为方法检出限;以样品空白溶液连续测定 11 次的标准偏差的 10 倍所对应的质量浓度为方法测定下限,待测元素的检出限为 0.0006~0.1 μg·L⁻¹,测定下限为 0.002~0.3 μg·L⁻¹。各元素的检出限和测定下限列于表 3。

2.5.2 方法回收率和精密度试验 为了验证方法的可靠性进行加标回收试验,按上述实验方法和选定的仪器工作条件,准确加入 0.1~20 μg·L⁻¹各待测元素,进行回收率实验,结果列于表 4。10 次平行取样按实验方法化学处理后分别测定,计算精密度。待测元素的测定值和精密度列于表 4,表中待测元素的测定值为 10 次测量的算术平均值。

结果表明,除 Ge 的回收率 82% 偏低外,其他杂质元素的加标回收率都均在 90%~110% 之间,各元素 RSD 在 0.58%~5.8% 之间,能满足分析方法的要求。Ge 的回收率偏低可能由于 Ge 与石墨是同族元素,性质相近,在高温下能与氧反应生成 GeO₂。

表 3 方法的检出限和测定下限

Table 3 Detection limit and determination minimum limit of the method

| 元素 | 检出限/(μg·L ⁻¹) | 测定下限/(μg·L ⁻¹) | 元素 | 检出限/(μg·L ⁻¹) | 测定下限/(μg·L ⁻¹) |
|----|---------------------------|----------------------------|----|---------------------------|----------------------------|
| Li | 0.05 | 0.2 | La | 0.03 | 0.1 |
| Be | 0.008 | 0.03 | Ce | 0.009 | 0.03 |
| Ti | 0.1 | 0.3 | Pr | 0.009 | 0.03 |
| Mn | 0.03 | 0.1 | Nd | 0.01 | 0.03 |
| Ni | 0.06 | 0.2 | Sm | 0.07 | 0.2 |
| Co | 0.01 | 0.03 | Eu | 0.003 | 0.01 |
| Cu | 0.1 | 0.3 | Gd | 0.006 | 0.02 |
| Ga | 0.04 | 0.1 | Tb | 0.001 | 0.003 |
| Ge | 0.05 | 0.2 | Dy | 0.04 | 0.1 |
| Sr | 0.02 | 0.07 | Ho | 0.002 | 0.007 |
| Y | 0.004 | 0.01 | Er | 0.006 | 0.02 |
| Zr | 0.02 | 0.07 | Tm | 0.002 | 0.007 |
| Cd | 0.02 | 0.07 | Yb | 0.002 | 0.007 |
| In | 0.03 | 0.1 | Lu | 0.0006 | 0.002 |
| Sn | 0.03 | 0.1 | Tl | 0.03 | 0.1 |
| Sb | 0.03 | 0.1 | Pb | 0.07 | 0.2 |
| Te | 0.05 | 0.2 | Bi | 0.03 | 0.1 |
| Ba | 0.05 | 0.2 | | | |

表 4 方法回收率和精密度试验

Table 4 Recovery and precision test of the method

| 元素 | 测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 加入值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率 /% | RSD/% | 元素 | 测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 加入值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率 /% | RSD/% |
|----|---|---|---|-----------|-------|----|---|---|---|-----------|-------|
| Li | 2.0 | 2.0 | 1.96 | 98 | 2.5 | La | 1.8 | 2.0 | 2.10 | 105 | 3.2 |
| Be | 0.29 | 0.5 | 0.54 | 108 | 2.1 | Ce | 3.0 | 5.0 | 4.95 | 99 | 2.1 |
| Ti | 24 | 20 | 19.6 | 98 | 1.7 | Pr | 0.70 | 1.0 | 1.07 | 107 | 2.6 |
| Mn | 13 | 10 | 9.90 | 99 | 1.5 | Nd | 1.7 | 2.0 | 2.06 | 103 | 3.2 |
| Ni | 30 | 20 | 20.6 | 103 | 2.2 | Sm | 0.48 | 1.0 | 0.96 | 96 | 4.5 |
| Co | 1.0 | 2.0 | 1.98 | 99 | 3.6 | Eu | 0.065 | 0.1 | 0.11 | 110 | 5.1 |
| Cu | 19 | 20 | 19.8 | 99 | 2.7 | Gd | 0.38 | 1.0 | 0.97 | 97 | 2.8 |
| Ga | 1.5 | 2.0 | 2.06 | 103 | 0.58 | Tb | 0.039 | 0.1 | 0.09 | 90 | 5.8 |
| Ge | 1.8 | 2.0 | 1.64 | 82 | 5.3 | Dy | 0.13 | 0.5 | 0.47 | 94 | 5.6 |
| Sr | 9.5 | 10 | 10.1 | 101 | 2.7 | Ho | 0.12 | 0.5 | 0.46 | 92 | 2.5 |
| Y | 1.5 | 2.0 | 2.04 | 102 | 2.4 | Er | 0.050 | 0.1 | 0.092 | 92 | 5.4 |
| Zr | 8.7 | 10 | 10.2 | 102 | 5.1 | Tm | 0.18 | 0.5 | 0.52 | 104 | 0.75 |
| Cd | 0.91 | 1.0 | 1.04 | 104 | 3.7 | Yb | 0.065 | 0.1 | 0.109 | 109 | 3.3 |
| In | 0.12 | 0.5 | 0.52 | 104 | 5.7 | Lu | 0.014 | 0.1 | 0.11 | 110 | 5.7 |
| Sn | 1.5 | 2.0 | 2.02 | 101 | 1.0 | Tl | 0.15 | 0.5 | 0.54 | 108 | 4.0 |
| Sb | 0.44 | 1.0 | 1.04 | 104 | 4.1 | Pb | 5.5 | 10 | 0.99 | 99 | 5.7 |
| Te | 2.8 | 5.0 | 4.80 | 96 | 1.4 | Bi | 0.13 | 0.5 | 0.51 | 102 | 4.8 |
| Ba | 23 | 20 | 19.0 | 95 | 1.7 | | | | | | |

3 结 论

本实验在冷凝回流三酸体系下消解样品,用 ICP-MS 法测定了高纯石墨中 35 种痕量杂质元素。通过待测元素同位素的选择,质谱仪工作参数的优化,有效的减少了质谱干扰,引入内标元素降低了非质谱干扰引起的检测偏差,从而满足了相应测定要求。该方法回收率高、检出限低、消耗试剂少,是检测高纯石墨中痕量杂质元素的理想方法。

参考文献:

- [1] 蔡绍勤,李昌世.高纯金属和半导体材料分析[M].北京:冶金工业出版社,1995:328-329.
- [2] YUKIHIRO K, AKIRA N. Determination of trace metal impurities in graphite powders by acid pressure decomposition and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analyst, 1993, 118: 827-830.
- [3] WATANABE K, INAGAWA J. Determination of impurity elements in graphite by acid decomposition-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analyst, 1996, 121 (5): 623-625.
- [4] 张爱滨,魏进武,王 燕,等.顺序扫描 ICP-AES 法测定高纯石墨灰分中 14 种杂质金属元素的方法

研究[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33 (4): 609-614.

- [5] WATANABE M, NARUKAWA A. Determination of impurity elements in high purity graphite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave decomposition[J]. Analyst, 2000, 125: 1 189-1 191.
- [6] SCHÄFFER U, KRIVAN V. Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 371 (6): 859-866.
- [7] YAMAGUCHI H, ITOH S, IGARASHI S, et al. Determination of trace impurities in graphite and silicon carbide by total reflection X-ray fluorescence spectrometry after homogeneous liquid-liquid extraction[J]. ISIJ International, 2000, 40 (8): 779-782.
- [8] 国家技术监督局. GB/T 3521-95 石墨化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [9] ROBERT THOMAS. ICP-MS 实践指南[M]. 李金英,译. 北京:原子能出版社,2007:85.
- [10] 谢华林,聂西度,唐有根.高分辨等离子体质谱法直接测定高纯镓中的痕量元素[J]. 分析化学, 2006,34(11):1 570-1 574.