

辉光放电质谱新方法分析颗粒状金属铪

钱荣¹ 斯琴毕力格^{1,2} 卓尚军¹ 申如香¹ 盛成¹ 干福熹²

¹(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050) ²(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用直流辉光放电质谱方法 (dc-GD-MS) 分析颗粒状 (2 mm × 1 mm × 1 mm) 金属铪中的杂质元素。本方法解决金属铪样品尺寸太小难以直接进行辉光放电质谱分析的问题。采用聚四氟乙烯管 (内径 2.3 mm × 外径 3.2 mm) 与医用注射器连接并密封接口, 再将粒状铪置于管子前端 (管长的 1/3 处), 接着将 PTFE 管水平插入已被加热至熔融态的铪中, 迅速抽取铪并确保铪与铪紧密连接, 实现金属样品的“嫁接”, 冷却形成新的样品。优化分析条件后, 运用 dc-GD-MS 对金属铪中 75 种元素进行分析, 均能得到较好的检出限、稳定性和重复性。另外, 可以对其中 32 种元素进行半定量分析, 均得到较好的结果。结果表明, 此种“嫁接” dc-GD-MS 方法不仅操作简单、无污染、绿色环保, 而且能够达到较好的检出限、稳定性和重复性, 适合微小尺寸金属样品的分析。

关键词 辉光放电质谱; 半定量分析; 铪

1 引言

自然界中的金属铪 (Hf) 总是与锆 (Zr) 共生, 一般铪是锆的 2% 左右^[1]。然而, 锆在地壳中含量极少, 加上锆铪分离技术极其复杂, 使得铪成为名副其实的稀有金属。铪由于具有良好的焊接性能和加工性能, 常用作核反应的控制棒、水冷高功率长寿命堆。此外, 铪在非核工业中也有很多应用, 一般以金属添加剂形式存在。铪与其它金属的合金有一些独特的性质, 可作为航空航天工业的材料。如果铪的纯度达不到特定的要求, 其性能将受到严重影响。高纯铪的纯度可达 99.99% 以上, 其中主要杂质是伴生元素 Zr, 其它元素含量大多在 $\mu\text{g/g} \sim \text{ng/g}$ 量级, 甚至更低。因此, 对高纯铪痕量杂质元素的全面准确分析提出了较高要求。

辉光放电质谱法 (GD-MS) 是一种固体样品直接分析方法^[3]。与一些常用的元素分析方法, 如电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、X 荧光光谱 (XRF) 以及二次离子质谱 (SIMS) 等相比, GD-MS 具有灵敏度高、检出限低、浓度响应范围宽、可一次分析从主含量元素至 ng/g 级的元素、可进行深度剖析、基体效应小等优势, 使得 GD-MS 在电子、冶金、航空航天、化学、材料及地质等领域得到广泛应用^[4~7]。由于 GD 源中样品的原子化和离子化分别在靠近样品表面的阴极暗区和靠近阳极的负辉区进行, 使基体效应大为降低, 因此, 即使在没有标样的情况下, 也能给出较准确的多元素半定量分析结果, 适用于高纯样品中杂质的半定量分析^[8~11]。

直流辉光放电质谱 (dc-GD-MS) 分析样品时采用固体直接进样, 避免污染。但其特定的放电池对材料尺寸和导电性有很高的要求, 对于尺寸过小的导体样品或非导体样品尚无法直接分析。从 20 世纪 70 年代开始, 许多科学家致力于 GD-MS 的研究^[12~16]。20 世纪 90 年代, Milton 等提出了第二阴极法^[17]。随后, Schelles 等^[18]运用此方法分析了不导电的玻璃以及氧化铝等样品, 研究了第二阴极厚度对样品放电性能的影响。目前, 关于新的射频辉光放电质谱 (rf-GD-MS) 的研究越来越多, 运用该方法可以直接分析一些非导体材料。尽管 GD-MS 在分析表征高纯材料领域发挥着越来越重要的作用, 但在分析小尺寸以及非导体材料方面遭遇“瓶颈”。因此, 迫切需要发展新的多样化的 GD-MS 分析方法。

本实验选用的铪样品由于尺寸过小, 无法进行直接的直流辉光放电质谱分析。实验采用聚四氟乙烯 (PTFE) 管, 将微小尺寸金属铪与高纯的熔融铪在其中连接起来, 实现金属样品的“嫁接”, 形成新的

2010-11-12 收稿; 2010-12-06 接受

本文系中国科学院“优秀博士学位论文、院长奖获得者科研启动专项资金” (No. 087YQ1110G), 中国科学院上海硅酸盐研究所科技创新项目 (No. 097ZD1110G) 与科技部创新方法工作专项 (No. 2009IM031100) 资助。All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* E-mail: qianrong@mail.sic.ac.cn

符合放电尺寸要求的样品; 运用 dc-GD-MS 对金属 Hf 中 B, Na, Al, Si, K, Fe, Zr 等 75 种元素进行了半定量分析。结果表明, 本方法不仅操作简单, 无污染, 而且能够达到较好的检出限、稳定性和重复性, 适合微小尺寸金属样品的分析。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

VG9000 型辉光放电质谱仪 (dc-GD-MS 英国 Thermo Elemental 公司) 运用 Software Issue 5.71 软件版本; 辉光放电质谱源利用液氮进行冷却 ($-180\text{ }^{\circ}\text{C}$) , 采用反向双聚焦磁质谱仪; 放电在 Pin Cell 样品室进行, 放电气体为高纯氩 ($>99.999\%$) , 放电电压 1.0 kV , 电流 0.3 mA , 离子加速电压为 8 kV ; 离子束强度在电流较小 ($10^{-19} \sim 10^{-13}\text{ A}$) 时由 Daly 检测器检测; 电流较大 ($10^{-13} \sim 10^{-9}\text{ A}$) 时由 Faraday 检测器检测, 常规质量分辨率大于 4000。

2.2 样品及试剂

粒状铅样品 ($2\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) ; 高纯铟 (纯度大于 99.9999% , 四川峨眉半导体材料厂) ; 聚四氟乙烯管 (PTFE 美国 Varian 公司) ; HNO_3 (分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司) ; 乙醇 (色谱纯, 美国 TEDIA 公司) ; 超纯水由 Millipore 超纯水机制备。

2.3 样品制备及实验条件优化

选取颗粒状 (米粒状) 铅样品, 于 HNO_3 (1:1, V/V) 中超声清洗, 再于超纯水中超声清洗两次, 最后用乙醇洗净烘干, 待用。选择合适的聚四氟乙烯管 (内径 2.3 mm , 外径 3.2 mm) ; 与医用注射器连接, 接口密封, 将粒状铅置于管口; 金属铟在石英坩埚中加热至融化, PTFE 管插入液体铟中, 用注射器抽取, 铟进入管子中并与铅连接, 稍待冷却再取出, 形成的新的样品 (铟棒一端连接金属铅) , 截取 $20\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 二次制备的样品, 用 HNO_3 (1:1, V/V) 、去离子水中和乙醇顺序清洗, 烘干。

dc-GD-MS 实验: 将干净样品放入辉光放电质谱的分析池中, 进行放电与溅射条件的优化。优化条件如下: 稳定放电条件下溅射约 20 min 再测量, 以清除再加工过程中可能产生的表面污染; 放电电压 1.0 kV , 电流 0.3 mA ; 加速电压 8 kV ; 检测器高真空为 $6.0 \times 10^{-6}\text{ Pa}$, 氩气压力为 0.011 Pa ; Faraday 检测器积分时间 (Integration time) 为 20 ms ; Daly 检测器积分时间为 (Integration time) 100 ms 。

2.4 测定方法

选用已经优化的质谱条件进行辉光放电实验, 设定待分析元素, 在每个元素质量数处以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分, 所得为谱峰强度。通过谱峰强度和相对灵敏度因子可以计算该元素的浓度, 其中元素 X 的相对灵敏度因子 RSF_X [17] 定义如下:

$$\text{RSF}_X = (C_X/C_M) / (I_X/I_M) \quad (1)$$

式中 I_X 和 I_M 为元素 X 和基体元素 M 的离子谱峰强度, C_X 和 C_M 为元素 X 和基体元素 M 的浓度。由于辉光放电质谱法中被测元素离子强度受基体影响不大, 在缺乏合适标样情况下可以用多种金属和合金得出的典型 RSF 值进行校正, 大部分元素相对误差低于 30% [18] 。

3 结果与讨论

3.1 质谱干扰和离子信号强度

VG9000 型辉光放电质谱仪离子化过程中使用液氮进行预冷却, 从而大大降低了背景气体离子的干扰。VG9000 的常规质量分辨率达到 4000 以上, 能够分离绝大多数离子的干扰。例如 $^{16}\text{O}_2^+$ 对 S^+ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 对 Si^+ , $^{176}\text{Hf}^{2+}$ 对 $^{88}\text{Sr}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 以及 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ 等, 4000 的分辨率能够将这些同质异构的峰区分。另外, 同一元素选取不同的同位素进行测定能够较好地排除干扰, 例如 Fe 选取 $^{54}\text{Fe}^+$ 和 $^{56}\text{Fe}^+$, Cu 选取 $^{63}\text{Cu}^+$ 和 $^{65}\text{Cu}^+$ 等。

在 dc-GD-MS 分析图谱中, Hf 和 In 的离子信号强度分别为 2.86×10^{-11} 和 $1.64 \times 10^{-11}\text{ A}$, 离子信号强度比为 1.74:1, 待测基体 Hf 的信号比较强 (10^{-11} A 量级) , 达到 dc-GD-MS 检测要求。

3.2 放电稳定性及实验重复性

在 dc-GD-MS 放电稳定性考察实验中, 3 种具有代表性含量的元素 (Zr, Fe 和 Al) 与基体元素 Hf 的浓度在 20, 40, 60, 80 和 100 min 时的比值见图 1。由图 1 可见, 整个放电过程中所选取的 3 种元素的浓度比变化很小, 进一步说明放电过程很稳定。dc-GD-MS 重复性实验中, 分别对多种元素的相对含量测定 5 次, 这些元素的含量范围为 0.02 ~ 14000 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差见表 1。对于含量较少的 B 和 Y 等元素, 相对标准偏差约为 25%; 大部分元素的相对标准偏差小于 18%, 说明这种“嫁接”方法的 dc-GD-MS 重复性较理想。

3.3 方法的检出限

元素检出限与所选取的同位素自然丰度和质谱干扰有关。dc-GD-MS 对颗粒状钪样品中 75 种元素进行分析结果见表 2。表 2 中某元素含量小于某数值, 表明该元素在 GD-MS 分析检测中未能检测到明确含量, 但是仪器能够给出其上限值, 即该元素在样品中含量不会高于此数值。由表 2 可见, 大多数元素的检出限可达到 10 ng/g 量级, 甚至可达 1 ng/g 量级。

3.4 半定量分析

由于缺少钪的标准物质, 本实验中相对灵敏度因子 RSF 值采用多种基体得出的综合值进行计算。本实验中大部分元素相对误差低于 30%。表 2 中的数值是采用“典型”RSF 值校正获得的半定量分析结果。本方法可以对钪样品的 32 种元素进行半定量分析, 其余元素由于含量太低和基线干扰只能给出上限范围。如果能够得到一系列钪的标准样品, 通过拟合能够做出每个元素的 RSF 曲线, 则可以得到定量分析结果。实际上, dc-GD-MS 能够一次性半定量测定如此多的元素, 完全能满足该类样品纯度分析的要求。

表 1 dc-GD-MS 分析金属 Hf 中典型杂质元素的重复性

Table 1 Reproducibility of the typical impurities of Hf detected by direct current glow discharge mass spectrometry (dc-GD-MS)

元素 Elements	浓度 Concentration ($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 Relative standard deviation (%)	元素 Elements	浓度 Concentration ($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 Relative standard deviation (%)
B	0.789	26.4	Co	1.45	5.6
F	0.613	18.1	Ni	51.1	6.8
Si	41.1	10.6	Cu	1.63	16.0
S	3.47	14.4	Sr	0.159	13.0
Cr	32.2	3.9	Y	0.0294	25.3
Fe	727	4.9	Zr	1400	5.6

表 2 金属钪样品中 75 种杂质元素的 dc-GD-MS 分析结果

Table 2 Concentrations of 75 elements in hafnium detected by dc-GD-MS

元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)	元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)	元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)
Li	<0.04	Zn	0.469	Pr	<0.02
Be	<0.04	Ga	1.63	Nd	<0.08
B	0.789	Ge	<0.7	Sm	<0.2
C	51.1	As	7.76×10^{-2}	Eu	<0.1
N	0.199	Br	<0.2	Gd	<0.07
O	182	Se	<0.5	Tb	<0.01
F	0.613	Rb	<0.02	Dy	<0.05
Na	1.90	Sr	0.159	Ho	<0.01

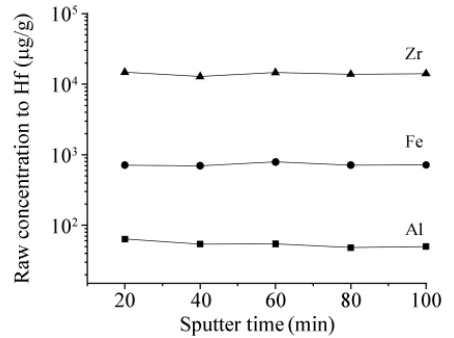


图 1 放电过程稳定性, 由杂质元素与基体元素质量比随溅射时间变化表征

Fig.1 Stability of discharge, which represented by concentrations of the impurities relative to matrix during the sputter

续表 2(Continued to Table 2)

元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)	元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)	元素 Elements	分析结果 Analytical results ($\mu\text{g/g}$)
Mg	0.137	Y	2.94×10^{-2}	Er	<0.03
Al	53.0	Zr	1.40×10^3	Tm	<0.03
Si	41.1	Nb	<0.03	Yb	<0.3
P	9.73×10^{-2}	Mo	<0.3	Lu	<0.1
S	3.47	Ru	<0.04	Hf	Matrix
Cl	1.30	Rh	<0.03	W	<0.3
K	0.694	Pd	<0.06	Re	<0.07
Ca	<0.7	Ag	<0.2	Os	<0.07
Sc	0.475	Cd	<0.9	Ir	<0.04
Ti	26.3	Sn	1.60	Pt	<0.05
V	0.233	Sb	<0.2	Au	<0.05
Cr	32.2	I	0.129	Hg	<0.4
Mn	0.215	Te	0.920	Tl	<0.02
Fe	727	Cs	0.167	Pb	<0.08
Co	1.45	Ba	<0.03	Bi	<0.08
Ni	51.1	La	<0.02	Th	<0.006
Cu	1.63	Ce	<0.02	U	<0.006

References

- XU Zhi-Gao, WU Yan-Ke, ZHANG Jian-Dong, WANG Xin, ZHANG Li, WANG Li-Jun(徐志高, 吴延科, 张建东, 王鑫, 张力, 王力军). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), **2010**, 34(3): 444~454
- XIONG Bing-Kun(熊炳昆). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), **2005**, 24(5): 46~47
- King F L, Teng J, Steiner R E. *J. Mass Spectrom.*, **1995**, 30(8): 1061~1075
- HANG Wei, YANG Cheng-Long, SU Yong-Xuan, YANG Peng-Yuan, WANG Xiao-Ru, HUANG Ben-Li(杭纬, 杨成隆, 苏永选, 杨芃原, 王小如, 黄本立). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*(质谱学报), **1996**, 17(2): 8~14
- Hoffmann V, Kasik M, Robinson P K, Venzago C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381(1): 173~188
- Venzago C, Ohanessian-Pierrard L, Kasik M, Collisi U, Baude S. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13(3): 189~193
- Feng X B, Horlick G. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1994**, 9(8): 823~831
- TANG Li-Bin, RONG Bai-Lian, JI Rong-Bin(唐利斌, 荣百炼, 姬荣斌). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*(质谱学报), **2004**, 25(Suppl): 17~18
- CHEN Gang, GE Ai-Jing, ZHUO Shang-Jun, WANG Pei-Ling(陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 王佩玲). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*(质谱学报), **2007**, 28(1): 36~39
- PU Chao-Guang, ZHANG Zhen, XIAO Shao-Ze(普朝光, 张震, 肖绍泽). *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程), **1997**, 26(3): 40~43
- CHEN Gang, GE Ai-Jing, ZHUO Shang-Jun, WANG Pei-Ling(陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 王佩玲). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2004**, 32(1): 107~112
- Kurochkin V D, Kravchenko L P. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **2006**, 45(9-10): 493~499
- Norbert J, Roland D, Edward S, Agnès T. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2007**, 22(7): 722~735
- Yu X, Li X J, Wang H Z. *European Journal of Mass Spectrometry*, **2008**, 14(4): 211~218
- Jorge P, Beatriz F, Detlef G. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2009**, 24(9): 1145~1160
- Molchan I S, Thompson G E, Skeldon P, Trigoulet N, Tempez A, Chapon P. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2010**, 88(3): 154~157
- Milton D M P, Hutton R C. *Spectrochim. Acta*, **1993**, 488: 39~52
- Schelles W, de Gendt S, van Grieken R E. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, 11: 937~941
- Inoue M, Saka T. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395(1-2): 165~171
- Sanderson N E, Hall E, Clark J, Charalambous P, Hall D. *Mikrochim. Acta*, **1987**, 1(1-6): 275~290

Analysis of Particle Hafnium by Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometry

QIAN Rong^{* 1}, Siqinbilige^{1 2}, ZHUO Shang-Jun¹, SHEN Ru-Xiang¹, SHENG Cheng¹, GAN Fu-Xi²

¹(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

²(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Direct current glow discharge mass spectrometry (dc-GD-MS) has been used to determine the impurities of particle hafnium (2 mm × 1 mm × 1 mm) by a new “graft” method. The problem that size of the sample was too small to be directly analyzed was overcome through this new method. At the beginning of the preparation procedure, the special polytetrafluoroethene (PTFE) tube was connected to an injector tightly. After Hf was put at the front-end of tube, the tube was put into melted indium, and extracted it. Then, Hf and In were joined together to form a new “graft” sample. Under the optimized conditions, 75 impurities elements in hafnium sample were directly determined by dc-GD-MS. Results indicated that this “graft” method had satisfied detection limit, stability and reproducibility. The present study also demonstrated the method would play an important role in the analysis and characterization of minor-sized materials.

Keywords Direct current glow discharge mass spectrometry; Semi-quantitative analysis; Hafnium; Particle sample

(Received 12 November 2010; accepted 6 December 2010)

《波谱学原理及应用》

该书着重阐述了红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、核磁共振谱和质谱等各谱的基本原理与方法特点,以及分子结构和波谱的关系。本书介绍的几种研究方法具有快速、灵敏、准确与信息量丰富等特点,已成为现代化学实验室中不可缺少的工具,并且广泛地应用于化学、石油化工、生物、医药、环保和材料学等许多科研及工业部门。为了便于应用,对谱图的解析方法和应用也作了适当的介绍。该书可作为高等院校化学、石化、医药、环保和轻工等有关专业的本科生和研究生的教材,也可供从事教学和科研工作的有关人员的阅读参考。

该书(ISBN 978-7-422-40515-8) 由化学工业出版社出版,张汉辉主编,定价 42.0 元。