

doi: 10.12452/j.fxcxb.26062001

基于NMR结合GD-MS技术对两用物项管制高纯三苯基锑的确证与9种杂质元素含量的测定

张子豪¹, 麦晓霞¹, 张海峰¹, 谭秀珍², 肖 前^{1*}, 段逸品¹,
王世成¹, 朱赞芳²

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623; 2. 广东先导稀材股份有限公司, 广东 清远 511875)

摘要: 高纯三苯基锑既是两用物项出口管制物质, 也是聚酯生产的关键高效催化剂, 其纯度和金属杂质含量是管制与质量的核心指标。该文建立了核磁共振碳谱(¹³C NMR)定性确证结合直流辉光放电质谱(dc-GD-MS)直接测定三苯基锑中9种杂质元素的分析方法。优化了制样方式与仪器工作参数, 优选制样尺寸为4~5 mm、放电电流1.8 mA、放电电压850 V、预溅射时间10 min。在4 000中分辨模式下, 选用同位素²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、⁴⁴Ca、⁵⁶Fe、⁷⁵As、¹¹⁹Sn、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi进行测定, 以基体Sb归一化结合相对灵敏度因子定量。结果表明, 9种元素的检出限为0.01~0.05 μg·g⁻¹, 7次平行测定的相对标准偏差(RSD)≤5.7%, 方法精密度良好。与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定结果进行比对, 相对偏差<3%, 方法准确可靠。该方法采用固体直接进样, 无需复杂前处理, 可有效避免样品水解与污染风险, 具有灵敏度高、测试高效、多元素同时测定的优势, 满足食品级聚酯生产用三苯基锑中痕量杂质的精准检测需求, 为两用物项高纯有机锑的纯度监控提供了可靠的技术支撑。

关键词: 三苯基锑; 核磁共振; 辉光放电质谱法; 杂质元素

中图分类号: O657.63; O627 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-08

Determination of Nine Impurity Elements and Confirmation of Dual-use Controlled High-purity Triphenylantimony by NMR Combined with GD-MS

ZHANG Zi-hao¹, MAI Xiao-xia¹, ZHANG Hai-feng¹, TAN Xiu-zhen², XIAO Qian^{1*},
DUAN Yi-pin¹, WANG Shi-cheng¹, ZHU Zan-fang²

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China; 2. Guangdong First Rare Materials Co., Ltd., Qingyuan 511875, China)

Abstract: High-purity triphenylantimony is a dual-use, export-controlled substance and a key, highly efficient catalyst in polyester production, with purity and trace metal impurity content serving as the core indicators for regulation and quality control. An analytical method was established for the qualitative confirmation of triphenylantimony and the quantitative determination of nine impurity elements therein using ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) combined with direct determination using direct current glow discharge mass spectrometry (dc-GD-MS). The sample preparation and instrumental operating parameters, including the discharge current, voltage, argon flow rate, and pre-sputtering time, were systematically optimized. The optimized conditions were a sample diameter of 4–5 mm, discharge current of 1.8 mA, discharge voltage of 850 V, and pre-sputtering time of 10 min. At a medium mass resolution of 4 000, the isotopes ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ⁴⁴Ca, ⁵⁶Fe, ⁷⁵As, ¹¹⁹Sn, ²⁰⁸Pb, and ²⁰⁹Bi were selected for quantification. The Sb matrix was used for normalization in combination with relative sensitivity factors. The detection limits of the nine elements ranged from 0.01 to 0.05 μg/g. The relative standard deviations (RSDs) of seven parallel determinations were not greater than 5.7%, indicating high precision. Compared with the results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the relative deviation was < 3%, demonstrating the accu-

收稿日期: 2026-06-20; 修回日期: 2026-07-20

基金项目: 海关总署科研项目(2025HK001)

* 通讯作者: 肖 前, 研究员, 研究方向: 进出口商品检验, E-mail: xiaq@iqtcnet.cn

racy and reliability of the method. This method employs direct solid sampling without requiring complex pretreatment, effectively avoiding sample hydrolysis and contamination. The technique offers high sensitivity, rapid analysis, and simultaneous determination of multiple elements, thus meeting the precise detection requirements for trace impurities in food-grade polyesters. These results provide reliable technical support for monitoring the purity of dual-use, high-purity organic antimony.

Key words: triphenylantimony; nuclear magnetic resonance; glow discharge mass spectrometry; impurity elements

高纯有机锑化合物(物项编码: 3C003)是两用物项出口管制物质, 包括烷基锑和芳基锑, 属于军用常规武器相关电子材料管制物项; 同时, 三苯基锑是工业用聚酯生产领域中广泛使用的一种高效催化剂, 具有催化活性高、催化反应速度快等特点^[1-3]。在两用物项管制要求中对金属元素基准纯度有明确限定; 聚酯生产中, 当金属杂质含量超过 $0.1 \mu\text{g/g}$ 时, 缩聚反应速率显著下降, 影响产品分子量分布与色泽, 黄变指数(YI)上升 3~5 个单位。此外, 三苯基锑暴露于空气中易吸潮分解为三氧化二锑和苯, 在样品前处理过程中需尽量减少常温常压下的暴露时间, 以保证结果准确性。现有行业标准及传统检测方法存在局限: 原子吸收光谱法的检出限仅 $1 \mu\text{g/g}$; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)虽具有低检出限和多元素同时分析能力, 但需经过复杂的消解前处理, 该过程中三苯基锑易吸潮水解, 且酸溶或碱溶可能引入杂质干扰, 导致测定结果偏离实际值。

标准 YS/T 972-2014^[4]和国标 GB/T 3253. 1-2008^[5]、GB/T 3253. 2-2008^[6]和 GB/T 3253. 3-2008^[7]分别用于三苯基锑纯度与砷、铁、铅杂质的测定。辉光放电质谱法(GD-MS)可采用固体直接进样, 粉末样品无需复杂前处理, 仅取少量样品于高纯铜片上轻轻压制即可上机分析, 有效避免了消解过程中的污染与水解风险, 同时具有灵敏度高、测试范围广、可一次性测定多种元素的优点^[8-12]。对于分子量大于 200 Da 的有机金属化合物, GD-MS 在连续操作模式下的灵敏度较 ICP-MS 高 10~100 倍。目前, 关于三苯基锑的定性确证与金属杂质检测的报道较少。本文将液体核磁共振波谱(NMR)定性确证与辉光放电质谱定量分析相结合, 建立了一种快速、简便的检测方法, 为两用物项管制高纯有机锑的质量监控与出口监管提供了可靠的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液体核磁共振波谱仪: Advance Neo 500MHz 型(德国布鲁克公司); 辉光放电质谱仪: Astrum 型(英国 Nu Instruments 公司); 电感耦合等离子体发射光谱仪: ULTIMA 2 型(法国 HORIBA JY 公司); 百级洁净台(广东坤灵净化设备有限公司); 超纯水机: Milli-Q 型(美国 Millipore 公司); 电子天平: BSA224S 型(Satorius 公司, 精度为 0.0001 g); 手板压力机; 高纯 Ar 气(纯度为 99.9999%)。

氕代氯仿(CDCl_3 , 色谱纯); 高纯铜(纯度不小于 99.999995%, 先导薄膜材料(广东)有限公司); 28 种 ICP-MS 校准标准溶液混标-2A(商品编号: 8500-6940. L1, CPAchem 公司); 100 mg/L ; 10 种元素校准标样(商品编号: 8500-6948. L1, CPAchem 公司); $10 \mu\text{g/mL}$; 硝酸、氢氟酸、乙醇(电子 UP 级, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 实验用水为超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 样品预处理

NMR 分析在真空手套箱内完成样品的真空溶解与熔封保存。将手套箱抽真空至压力低于 0.1 MPa , 充入高纯氩气至常压, 重复操作 3 次。在干燥氩气保护下, 精密称取约 10 mg 三苯基锑样品于洁净的 5 mm 核磁管中, 用微量进样器加入 0.6 mL 氕代氯仿, 超声振荡 2 min 使样品完全溶解, 快速盖好管盖, 取出后室温静置待测。

GD-MS 分析采用铜片包裹法制备样品。取约 2 g 高纯铜, 依次经硝酸、纯水、乙醇清洗后吹干, 用手板压力机压成直径约 15 mm 的片状铜片。取适量三苯基锑粉末样品置于铜片上, 覆盖数层称量纸后用聚四氟乙烯(PFA)圆棒手动压实嵌于铜片表面。用镊子夹住铜片边缘轻轻敲击, 抖落未压实的粉末, 最终获得样品区直径约 $4\sim5 \text{ mm}$ 的铜片-样品复合体, 静置待测。

1.3 仪器工作条件

NMR 条件： ^{13}C 谱，单脉冲模式；实验温度：室温；脉冲角度： 30° ；延迟时间：1 s；扫描次数：32 次；采样带宽：20 ppm。

GD-MS 条件：放电电流：1.8 mA；放电电压：850 V；提取电压：4 620 V；垂直源电压：112 V；水平源电压： -92 V ；水平透镜传递电压：1 960 V；垂直透镜传递电压：1 320 V。

1.4 实验数据处理

在检测时，将 Sb 设置为基体(Matrix)，以 Sb 在三苯基锑中所占的百分含量来定义基体 Sb 的含量为 34%。三苯基锑中的杂质元素含量可通过样品片中待测元素含量减去钢薄片该元素贡献的含量计算获得。因高纯钢纯度 $\geq 99.9999\%$ ，其杂质贡献可忽略不计。计算公式如(1)所示：

$$C_M^X = \frac{I_X/A_X}{I_{\text{Sb}}/A_{\text{Sb}}} \times \frac{\text{RSF}_X}{\text{RSF}_{\text{Sb}}} \times 0.34 \quad (1)$$

式中： C_M^X 为待测样品中元素 X 的含量； I_X 、 I_{Sb} 分别为元素 X 和 Sb 的信号强度； A_X 、 A_{Sb} 分别为元素 X 和 Sb 的同位素丰度； RSF_X 、 RSF_{Sb} 分别为元素 X 和 Sb 的相对灵敏度因子，0.34 为 Sb 在三苯基锑中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 有机结构确证方法的选择

三苯基锑是两用物项出口管制物质，同时也是聚酯生产的关键催化剂，其有机结构确证和纯度直接关系出口合规与生产工艺控制。为此，实验对比了气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)和核磁共振波谱 3 种技术的适用性。采用 LC-MS 分析时，在常规反相流动相下，三苯基锑极易水解，生成三氧化二锑或苯基锑氧化物，结构易被破坏；若采用非水体系，电喷雾或大气压化学电离源的离子化效率极低，难以获得稳定的分子离子峰。GC-MS 存在同样问题，进样口高温会引起部分分子热解，总离子流图中可观察到少量的苯色谱峰(图 1)，且这种热解行为随进样条件和衬管状态变化，重现性差，无法如实反映样品原有的有机纯度。

NMR 虽避免了上述水解和热解问题，但单独使用 ^1H NMR 时，谱峰存在一定的重叠干扰。如果样品中含有痕量游离苯，其质子信号在 $\delta 7.38$ ppm 处出现单峰，与三苯基锑苯环氢的多重峰区间($\delta 7.25\sim 7.44$ ppm)重叠(图 2)。因此仅靠 ^1H 谱难以确认是否存在游离苯。为解决以上干扰问题，引入 ^{13}C NMR 进行辅助确证。如图 3 所示，游离苯的碳信号出现在 $\delta 128.34$ ppm 处，该化学位移与三苯基锑苯环上各碳原子的特征波谱峰不重叠，可实现清晰区分。这一差异使 ^{13}C NMR 既能通过 4 个特征碳信号确证三苯基锑的主体结构，又能利用 $\delta 128.34$ ppm 处的信号直接判断游离苯是否存在，且累加扫描下对低至 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 的苯残留仍有足够信噪比($S/N\geq 3$)。最终确定以 ^{13}C NMR 辅助 ^1H NMR 进行结构确证，若谱图中出现完整的 4 组苯环碳峰，且 $\delta 128.34$ ppm 处无多余信号，即可确证样品有机结构且无游离苯干扰。为后续 GD-MS 测定的无机杂质数据提供了清晰准确的样品本底基准。

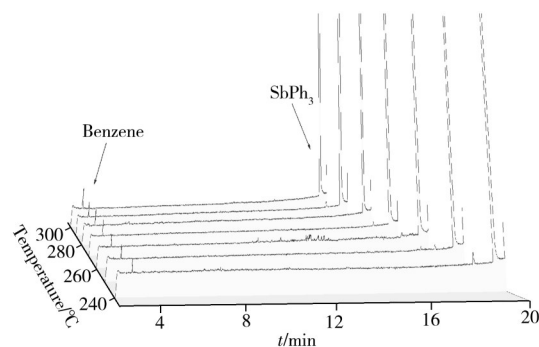


图 1 三苯基锑直接进行 GC-MS 分析时出现的苯色谱峰
Fig. 1 Benzene chromatographic peaks observed during direct GC-MS analysis of triphenylantimony

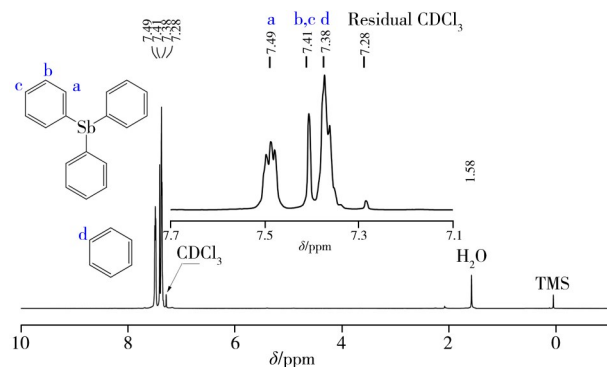


图 2 三苯基锑和游离苯的 ^1H 核磁波谱图、结构式及其化学位移

Fig. 2 ^1H NMR spectra, structural formulas, and chemical shifts of triphenylantimony and free benzene

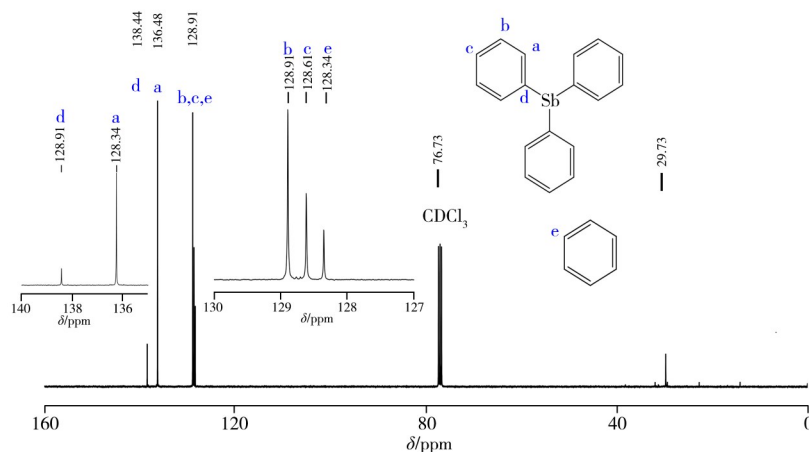


图3 三苯基锑和游离苯的 ^{13}C 核磁共振谱图、结构式及其化学位移

Fig. 3 ^{13}C NMR spectra, structural formulas, and chemical shifts of triphenylantimony and free benzene

2.2 三苯基锑的核磁共振分析

三苯基锑的 ^1H NMR谱中, 苯环上质子信号主要分布于 δ 7.2~7.6 ppm区间, 其中邻位氢受锑原子各向异性效应影响, 共振位置稍向低场偏移, 在 δ 7.45~7.52 ppm处呈现多重峰(6H), 间位与对位氢信号发生重叠, 集中于 δ 7.33~7.40 ppm范围内形成较密集的多重峰(9H), δ 7.28 ppm附近的信号则来自氘代氯仿中残留的未氘代溶剂。上述积分比值(邻位: 间+对 $\approx$ 2: 3)与三苯基锑分子中15个芳香氢的对称分布基本吻合, 可对主体结构作出初步判断。但游离苯的质子单峰恰好出现在 δ 7.38 ppm处, 与三苯基锑间/对位氢的多重峰区间严重交叠, 因此仅凭 ^1H NMR谱无法对痕量苯的存在与否给出准确结论。为进一步排除干扰, 本研究增加采集 ^{13}C NMR谱进行分析。如图3所示, 碳谱中因锑核弛豫原因不显现与碳的偶合, 三苯基锑苯环上4种碳原子均呈单峰, 化学位移分别为: ipso碳与锑直接相连, 为季碳, 无直接相连氢, NOE增益弱且弛豫较慢, 信号强度较低, δ 138.44 ppm; 邻位碳 δ 136.48 ppm、间位碳 δ 128.91 ppm、对位碳 δ 128.61 ppm。游离苯的碳信号在 δ 128.34 ppm处, 与三苯基锑各苯环碳信号无重叠。同时, δ 77.73 ppm处可见氘代氯仿溶剂的特征三重峰。若 δ 128.3 ppm处未见任何特征峰, 表明样品中不存在可被 ^{13}C NMR检出的游离苯残留, 有效弥补了 ^1H NMR因谱峰重叠而无法准确判断苯杂质的不足。综合两种谱图, ^1H NMR确认了质子积分比例与峰形符合三苯基锑特征, ^{13}C NMR在 δ 128.6 ppm处未见苯信号, 二者相互印证, 确证了样品的有机结构完整性与高纯度, 为后续GD-MS无机杂质测定提供了可靠的本底基准。三苯基锑及游离苯的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR谱图、结构式及化学位移分别见图2和图3。

2.3 钢辅助电极和样品的制备

选取约2 g高纯钢样品于100 mL PFA瓶中, 加入10~15 mL硝酸清洗10~20 s, 用纯水清洗数次, 乙醇清洗1次, 吹干后用手板压力机压成直径约15 mm的片状钢, 按上述步骤重复清洗1次, 洁净台吹干。经dc-GD-MS检测, 该高纯钢中除Na、Mg、S、Ti、Cr、Fe、Zn、Bi的含量为0.2~3 ng/g外, 其余杂质均小于1 ng/g(见表1), 纯度满足辅助电极要求。

表1 In中杂质元素的测定结果($n=6$)

Table 1 Determination results of impurity elements in In binder($n=6$)

Element	Found/(ng·g ⁻¹)	RSD($n=5$)/%	Element	Found/(ng·g ⁻¹)	RSD($n=5$)/%
Li	<0.2	—	Se	<1	—
Be	<0.2	—	Rb	<0.2	—
B	<0.2	—	Y	<0.2	—
Na	0.5	6.1	Zr	<0.2	—
Mg	0.3	12	Nb	<0.2	—
Al	<0.5	—	Mo	<0.2	—
Si	<0.5	—	Ru	<0.2	—
S	0.6	13	Rh	<0.2	—
Ca	<1	—	Pd	<1	—

(续表 1)

Element	Found/(ng·g ⁻¹)	RSD(n=5)/%	Element	Found/(ng·g ⁻¹)	RSD(n=5)/%
Sc	<0.2	—	Ag	<1	—
Ti	0.3	35	Hf	<0.5	—
V	<0.1	—	W	<0.5	—
Cr	0.2	36	Re	<0.5	—
Mn	<0.1	—	Os	<0.5	—
Fe	0.5	12	Ir	<0.5	—
Co	<0.1	—	Pt	<0.5	—
Ni	<0.2	—	Hg	<1	—
Cu	<0.5	—	Tl	<1	—
Zn	1.8	14	Pb	<0.2	—
Ga	<0.5	—	Bi	0.5	17
Ge	<1	—	Th	<0.1	—
As	<0.5	—	U	<0.1	—

*: not detected or no data

选取适量三苯基锑样品于钢片上, 覆盖数层称量纸, 用 PFA 圆棒手动压紧, 镊子夹住钢片边缘轻敲, 除去表面未压实的粉末。三苯基锑属于非导体样品, 制样尺寸对基体信号强度和稳定性有显著影响: 制样尺寸为 9~10 mm 或 6~8 mm 时, 经半小时溅射后信号仍无法稳定; 当制样尺寸为 4~5 mm 时, 基体信号在数分钟内即可稳定, ¹²¹Sb 信号强度达 5.5×10^7 cps。因此, 制样尺寸优选 4~5 mm, 制备好的样品如图 4 所示。

2.4 放电参数的优化

对于三苯基锑这类非导体样品, 放电参数不可过大, 否则样品溅射速率较快、基体信号下降迅速, 误差增大; 参数过小则信号微弱、稳定性差。综合考虑, 选择的放电参数为 1.8 mA/850 V。

2.4.1 最优电流的选择 放电电流对阴极溅射速率、样品原子化效率以及离子化程度有重要影响。三苯基锑等有机锑类化合物

是非导体样品, 电流的选择尤为关键: 电流设定过低时, 溅射不足以在样品表面形成稳定的连续导电层, 基体信号偏弱且波动剧烈; 电流设定过高则可能造成样品局部过热、溅射坑形貌变差, 甚至加速分子离子碎片增多或样品过度消耗。为考察电流对信号强度的影响, 实验在固定放电电压为 850 V、氩气流速为 $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 依次考察了 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 mA 6 个电流, 同时记录 ¹²¹Sb 的信号强度(cps), 测定结果如表 2 所示。

表 2 不同放电参数下的信号强度

Table 2 Signal intensities under different discharge parameters

Signal intensity vs. discharge current		Signal intensity vs. discharge voltage		Signal intensity vs. pre-sputtering time	
Current/mA	Intensity/cps	Voltage/V	Intensity/cps	Pre-sputtering time/min	Intensity/cps
1.0	9.3×10^{-7}	900	7.1×10^{-9}	5	3.4×10^{-8}
1.2	1.3×10^{-8}	1 000	9.8×10^{-9}	10	3.9×10^{-8}
1.4	2.5×10^{-8}	1 100	2.3×10^{-8}	15	3.8×10^{-8}
1.6	3.9×10^{-8}	1 200	4.1×10^{-8}	20	3.7×10^{-8}
1.8	4.2×10^{-8}	1 300	3.6×10^{-8}	30	3.8×10^{-8}
2.0	4.1×10^{-8}	1 400	3.0×10^{-8}	40	3.6×10^{-8}

实验数据显示: 当电流为 1.0 mA 时, 信号强度为 9.3×10^{-8} cps, 但此时放电极不稳定, 火花频繁闪烁, 信号波动超过 $\pm 30\%$, 该数值可能主要来源于背景噪声或短暂的异常溅射。电流升至 1.2 mA 时, 信号强度骤降至 1.3×10^{-8} cps, 这是由于溅射刚起步, 样品表面尚未形成均匀的导电膜, 离子提取效率极低。随着电流进一步增至 1.4 mA 和 1.6 mA, 信号强度分别提升至 2.5×10^{-8} cps 和 3.9×10^{-8} cps, 表明溅射速率加快, 导电膜逐渐稳定, 离子产额显著上升。当电流达到 1.8 mA 时, 信号强度达到最大值 4.2×10^{-8} cps, 且连续监测 30 min 内的相对标准偏差(RSD)仅为 3.2%, 说明放电状态最为理想。继续增大电流至 2.0 mA, 信号强度略降至 4.1×10^{-8} cps, 同时观察到溅射坑周围出现轻微熔化痕迹, 样品消



图 4 压在钢上的三苯基锑

Fig. 4 Triphenylantimony pressed onto the In binder

耗速率加快,基体信号在测试后期出现缓慢下降趋势。这可能由于电流处于1.6~1.8 mA区间时,样品表面的溅射与再沉积过程大致相当,导电膜能够维持连续稳定;当电流超过1.8 mA时,过高的电流密度使样品局部温度上升,部分三苯基锑受热分解,可能生成 Sb_2O_3 等绝缘氧化物,破坏了导电通道,导致信号下降。综合考虑信号强度、稳定性和样品消耗速率,选择最佳放电电流为1.8 mA。

2.4.2 最优电压的选择 放电电压直接关系到氙离子的加速动能,进而影响溅射产率和离子提取效率。对于非导体样品,电压偏高,样品表面积累的电荷难以迅速释放,容易诱发“微弧放电”并造成信号抖动;电压偏低,则溅射产额不够,部分杂质元素可能无法被有效激发。为优化这一参数,在放电电流1.8 mA、氙气流速 $450\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,考察了900~1 400 V范围 ^{121}Sb 信号强度的变化趋势,测试结果见表2。当电压为900 V时,信号强度为 7.1×10^{-9} cps,但此时放电状态极弱,辉光呈暗红色,样品表面几乎观察不到溅射痕迹,该信号可能来源于残留气体或表面污染物的电离,基本不具有分析价值。电压升高至1 000 V时,信号强度升至 9.8×10^{-9} cps,仍以背景信号为主,三苯基锑的基体离子尚未有效激发。当电压加至1 100 V时,信号突增至 2.3×10^{-8} cps,说明溅射阈值已被跨越,样品进入稳定溅射阶段。电压为1 200 V时,信号强度达到最大值 4.1×10^{-8} cps,此时放电状态和辉光明亮稳定,溅射坑均匀。电压进一步上升,信号强度反而下降至 3.6×10^{-8} cps,同时谱图中出现大量多原子离子干扰(如 SbAr^+ 、 C_6H_5^+ 等),样品消耗速度明显加快,单个样品的测试时长不足10 min。综上所述,900 V时放电微弱,信号以背景为主;1 100 V后溅射阈值被跨越,样品开始稳定溅射;1 200 V时信号强度达最大值 4.1×10^{-8} cps,但基体衰减较快且多原子离子干扰显著增加。综合信号稳定性、干扰程度及样品利用率,选择1 200 V为工作电压,该条件下基体信号在60 min内的波动小于5%,满足痕量分析要求。

2.4.3 预溅射时间的优化 预溅射阶段的主要作用是清除样品表面吸附的气体、水分及氧化层,同时促使溅射坑和导电膜趋于稳定。三苯基锑在空气中易吸附水分并发生分解,预溅射时间若不足,表面残留物仍会干扰信号;时间过长则可能导致样品大量消耗甚至局部热分解。实验固定放电电流为1.8 mA、电压为850 V,分别考察了5、10、15、20、30、40 min的预溅射时间对 ^{121}Sb 信号强度和稳定性的影响(表2)。

结果显示,当预溅射时间为5 min时,信号强度为 3.4×10^{-8} cps,信号波动较大($\text{RSD}\approx 8.2\%$),这可能是因为样品表面吸附的水和氧尚未完全清除,表面导电膜未完整形成,局部电荷积累造成了溅射不均匀。当预溅射延长至10 min,信号强度提升至 3.9×10^{-8} cps,且波动显著减小($\text{RSD}\approx 3.1\%$),说明表面杂质已被充分剥离,导电膜达到稳定状态。继续延长预溅射时间至15 min和20 min,信号强度分别稳定在 3.8×10^{-8} cps和 3.7×10^{-8} cps,变化幅度小于3%,表明溅射进入稳态。预溅射 ≥ 30 min时,信号强度 $\leq 3.8\times 10^{-8}$ cps,与10 min结果无显著差异,但样品已有部分消耗,对于珍贵样品或小尺寸制样而言并非最优选择。因此,实验选择10 min作为最佳预溅射时间。在此条件下,9种目标杂质元素的信号强度在后续30 min内保持稳定,精密实验取得了满意的结果($\text{RSD}\leq 5.7\%$)。

2.5 同位素与分辨率选择

在辉光放电质谱分析中,选择合适的同位素与分辨率对于克服质谱干扰、获得可靠数据至关重要^[13]。三苯基锑基体含大量碳、氢、氧及锑元素,放电过程中易形成多原子离子、同量异位素及多电荷离子等多种质谱干扰^[14]。表3汇总了9种目标杂质元素的同位素丰度、主要潜在干扰及所需分辨率。

对于钙元素, $^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{40}Ca 的干扰无法通过中分辨模式有效分离,故选择丰度约2.1%的 ^{44}Ca 作为测定同位素。镁元素需注意 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$ 二聚体离子对 ^{24}Mg 的干扰,中分辨模式(4 000)可将其完全解析。铁元素的主要干扰来自 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$,选择 ^{56}Fe 并采用4 000中分辨模式可有效分离。砷为单同位素元素(^{75}As),需关注 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的潜在干扰。为避免 ^{120}Sn 与多原子离子的质量数重叠,锡元素选用天然丰度较低的 ^{119}Sn 。铅和铋的重质量数同位素受干扰较少。

实验最终确定9种目标元素均采用4 000中分辨模式,基于表3所列同位素进行采集与定量,确保了质谱峰的独立性和测定数据的可靠性。

2.6 方法学评价

2.6.1 方法检出限 在最优条件下测定样品11次,计算标准偏差,以3倍标准偏差定义方法检出限。结果表明,目标元素的检出限为0.01~0.05 $\mu\text{g/g}$,满足痕量杂质检测需求。各元素的检出限和积分时间见表3。

表 3 目标元素同位素的主要质谱干扰、分辨率选择及检出限

Table 3 Major mass spectral interferences, resolution selection, and detection limits for target element isotopes

Element	Isotope	Natural abundance/%	Major potential interference ion	Interference source	Resolution	Intergration time/ms	Detection limit $w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Na	^{23}Na	100	$^{46}\text{Ar}^{2+}$	Ar gas	4 000	320	0.01
Mg	^{24}Mg	78.99	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{+}$	Matrix carbon	4 000	160	0.05
Al	^{27}Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^{+}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{+}$	Matrix/residual gas	4 000	160	0.01
Ca	^{44}Ca	2.09	$^{88}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^4\text{H}^{+}$	Ar gas	4 000	500	0.05
Fe	^{56}Fe	91.75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^{+}$	Ar/residual gas	4 000	80	0.01
As	^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{+}$, $^{74}\text{GeH}^{+}$	Ar/impurity	4 000	80	0.05
Sn	^{119}Sn	8.59	$^{119}\text{Sb}^{+}$ (Isobaric), $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^{?}$	Matrix Sb/Ar	4 000	80	0.01
Pb	^{208}Pb	52.40	$^{208}\text{Bi}^{+}$ (Isobaric)	Impurity	4 000	320	0.05
Bi	^{209}Bi	100	$^{169}\text{Tm}^{40}\text{Ar}^{+?}$	Ar/impurity	4 000	320	0.05

2.6.2 方法精密度 对不同批次的三苯基锑样品进行试验, 同一样品进行 7 次平行制样和独立分析, 9 种杂质元素的测定结果见表 4。结果表明, 9 种元素的 RSD 为 0.84%~5.7%, 说明该方法具有良好的精密度, 能够满足三苯基锑中痕量杂质的批量检测和质量控制需求。

表 4 精密度实验结果($n=7$)

Table 4 Precision test results($n=7$)

Element	Measured value/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Average value/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%
Na	1.62, 1.64, 1.64, 1.62, 1.63, 1.67, 1.66	1.64	1.2
Mg	0.31, 0.30, 0.31, 0.35, 0.31, 0.34, 0.32	0.32	5.7
Al	0.38, 0.36, 0.38, 0.39, 0.39, 0.38, 0.37	0.38	2.8
Ca	2.73, 2.77, 2.70, 2.73, 2.68, 2.71, 2.69	2.72	1.1
Fe	0.83, 0.87, 0.87, 0.82, 0.85, 0.83, 0.83	0.84	2.4
As	1.45, 1.49, 1.47, 1.41, 1.48, 1.46, 1.47	1.46	1.8
Sn	4.44, 4.34, 4.76, 4.74, 4.53, 4.33, 4.46	4.51	3.9
Pb	5.70, 5.78, 5.84, 5.93, 5.88, 5.99, 6.02	5.88	1.9
Bi	12.46, 12.42, 12.43, 12.44, 12.72, 12.54, 12.50	12.50	0.84

2.7 实际样品测试、拓展应用与结果对比

采用本方法对同一批样品进行测试, 并将测定结果与 ICP-MS 法的测定值进行比对。样品经密封微波消解处理后上机分析。两种方法对 9 种杂质元素的测定结果见表 5。

表 5 不同方法对某进出口三苯基锑和乙二醇锑样品中各杂质元素测定的结果比较

Table 5 Comparison of analytical results of impurity elements in imported and exported triphenylantimony and antimony glycolate samples determined using different methods

Element	Triphenylantimony content/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		Antimony glycolate content/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
	Result of dc-GD-MS	Result of ICP-MS	Result of dc-GD-MS	Result of ICP-MS
Na	0.97	0.95	0.88	0.86
Mg	0.054	0.057	0.045	0.043
Al	0.22	0.21	1.18	1.17
Ca	0.86	0.85	1.67	1.65
Fe	1.39	1.41	1.82	1.79
As	0.96	0.94	0.94	0.71
Sn	5.30	5.29	9.46	9.42
Pb	12.75	12.74	5.28	5.28
Bi	20.25	20.29	7.25	7.18

从比对结果得到, dc-GD-MS 法与 ICP-MS 法的测定值具有较好的一致性。如钠元素, dc-GD-MS 测得含量为 $0.97\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ICP-MS 测得含量 $0.95\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对偏差约为 2.1%。镁、铝、钙 3 种轻金属元素的测定结果基本一致。铁元素的比对结果偏差为 1.4%。对于砷、锡、铅、铋等重金属杂质, 两种方法同样表现出良好的一致性。As 的 dc-GD-MS 结果为 $0.96\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ICP-MS 结果为 $0.94\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Sn 的结果分别为 $5.30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.29\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Pb 分别为 $12.75\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $12.74\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Bi 分别为 $20.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $20.29\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。上述 9 种元素两种方法测定值的相对偏差均在 3% 以内, 表明本方法具有良好的准确度。

进一步应用本方法对出口高纯乙二醇锑样品进行测定, 使用锡片包裹乙二醇锑样品进行测定。9 种杂质元素的检出限为 $0.2\sim12\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 7 次平行测定的 RSD 为 0.92%~5.9%, 方法精密度良好。将该方法与 ICP-MS 法进行比对, 实际样品测定结果显示: 除 As 外, 各元素的相对偏差均小于 3.5%; 对于 As

元素, ICP-MS因前处理消解过程中可能形成 AsCl_3 或 AsH_3 挥发损失, 导致测定值偏低。如表5所示, GD-MS测得 $0.94 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ICP-MS测得 $0.71 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对偏差约14%。而GD-MS采用固体直接进样, 无需消解, 可完整保留样品中As的真实含量, 结果更为可靠。

ICP-MS法虽然检出限低且能同时测定多元素, 但前处理较为繁琐。样品完全消解通常需要较长时间, 称量与稀释过程中有机锑化合物还可能因吸潮而发生水解, 造成部分元素的测定值偏低。dc-GD-MS法则无需前处理, 固体样品直接进样, 从而避开了上述风险。两种方法测定结果吻合, 相对偏差 $<3\%$ 恰好验证了以高纯锑包裹制样、结合相对灵敏度因子(RSF)校正的定量策略是合理可行的。同时方法的检出能力可达 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下, 突破了原子吸收光谱法仅能达到ppm级别的检测瓶颈, 能够满足痕量乃至超痕量杂质的定量要求。综上所述, 针对痕量无机金属杂质的测定, dc-GD-MS法操作简便、分析速度快、多元素同步检测能力强, 适合作为高纯有机锑类化合物中杂质元素的常规测定手段, 也为此类两用物项管制样品的纯度评定与出口监管提供了可靠的数据支撑。

3 结 论

本文建立了NMR结合dc-GD-MS确证高纯三苯基锑有机结构并对其中9种杂质元素进行分析测定的方法。该方法采用锑片包裹制得固体样品, 省去了酸消解等前处理步骤, 有效避免了有机锑化合物因吸潮水解而引入的定量偏差, 也避免了外部污染对痕量分析结果的干扰, 在保障痕量杂质准确定量的同时显著提升了分析效率。方法学验证结果显示, 9种元素的检出限为 $0.01\sim 0.05 \mu\text{g}/\text{g}$ 。通过与ICP-MS比对实验分析, 两种方法测定结果的相对偏差均小于3%。将该方法进一步用于乙二醇锑实际样品的分析, 同样取得了与ICP-MS基本一致的结果。综上所述, 本方法具有操作简便、灵敏度高、可多元素同步定量等优点, 能够满足食品级聚酯生产用三苯基锑中痕量杂质的质控要求, 也为两用物项高纯有机锑的出口监管和纯度评价提供了可靠的技术支撑。

参考文献:

- [1] Yuan X D. *Synthesis and Analysis on the Characteristics of Poly(ethylene terephthalant) with Various Catalyst and Copolyester*. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (袁效东. 不同催化体系制备PET及其共聚酯性能研究. 杭州: 浙江理工大学), 2017.
- [2] Cao S W, Li C H, Fu L J. *Polyester Ind.* (曹善文, 李朝晖, 付乐军. 聚酯工业), 2004, 17(5): 5-9.
- [3] Lin Y Y, Zou Y, Wang W J, Wu P H, Zhang Y. *Polyester Ind.* (林妍妍, 邹妍, 王文娟, 吴佩华, 张野. 聚酯工业), 2018, 31(6): 30-32.
- [4] YS/T 972-2014. Triphenylantimony Powder. Non-ferrous Metal Industry Standards of the People's Republic of China (三苯基锑粉. 中华人民共和国有色金属行业标准).
- [5] GB/T 3253.1-2008. Methods for Chemical Analysis and Antimony Trioxide-Determination of Arsenic Content-Arsenic Molybdenum Blue Spectrophotometric Method. National Standards of the People's Republic of China (锑及三氧化二锑化学分析方法 砷量的测定 砷钼蓝分光光度法. 中华人民共和国国家标准).
- [6] GB/T 3253.2-2008. Methods for Chemical Analysis and Antimony Trioxide-Determination of Iron Content-Orthophenanthroline Spectrophotometric Method. National Standards of the People's Republic of China (锑及三氧化二锑化学分析方法 铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法. 中华人民共和国国家标准).
- [7] GB/T 3253.3-2008. Methods for Chemical Analysis and Antimony Trioxide-Determination of Lead Content-Flame Atomic Absorption Spectrometric Method. National Standards of the People's Republic of China (锑及三氧化二锑化学分析方法 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [8] Qu H Y, Zhang X Y, Hu J Y, Yang G W, Wang H Z. *J. Instrum. Anal.* (屈华阳, 张馨元, 胡净宇, 杨国武, 王海舟. 分析测试学报), 2024, 43(9): 1317-1323.
- [9] Han T, Gao S, Zhang Y B, Tian Y M, Zhang T, Zheng S B. *J. Instrum. Anal.* (韩弢, 高颂, 张轶波, 田悦鸣, 张涛, 郑松波. 分析测试学报), 2024, 43(9): 1356-1361.
- [10] Li J L, Tan X Z, Ling F, Zhang X H, Xiang Q H. *Metall. Anal.* (李江霖, 谭秀珍, 凌芳, 张小辉, 向清华. 冶金分析), 2025, 45(6): 39-46.
- [11] Zou L, Luan H G, Wang L Y, Xu M L. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (邹琳, 栾海光, 王凌燕, 徐萌琳. 中国无机分析化学), 2025, 15(4): 576-581.
- [12] Tang Y T, Zhang Q K, Yuan X H, Song L J. *Metall. Anal.* (汤云腾, 张其凯, 袁晓红, 宋立军. 冶金分析), 2023, 43(6): 38-46.
- [13] Milton D M P, Hutton R C. *Spectrochim. Acta B*, 1993, 48(1): 39-52.
- [14] Liu Y B, Yang H A, Luo S. *Yunnan Metall.* (刘英波, 杨海岸, 罗舜. 云南冶金), 2018, 47(6): 72-77.

(责任编辑: 丁 岩)