

doi: 10.12452/j.fxcxb.26060504

电感耦合等离子体串联质谱法快速测定高纯铪中20种痕量杂质元素

刘捷*, 杨萌, 李维涵, 叶可奇

(杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311300)

摘要: 该研究建立了电感耦合等离子体串联质谱法 (ICP-MS/MS) 同时测定高纯铪中20种痕量杂质元素的分析方法。采用硝酸-氢氟酸二元混酸体系实现样品一步完全消解, 无需基体分离、共沉淀等复杂前处理步骤, 即可直接进样分析, 显著提高了分析效率与通量。通过系统优化仪器工作参数, 针对不同元素的干扰特性, 分别采用氦气碰撞模式 (测定 Be、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb) 和氧气反应模式 (测定 Pt、Au), 有效消除了铪基体衍生的多原子离子干扰; 结合在线内标法校正了基体效应与仪器长期信号漂移。方法学验证结果表明, 在稀释气流速 $0.520\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氧气反应气流速为 $0.950\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的最优仪器参数条件下, 20种目标元素的方法检出限为 $0.010\text{~}2\text{~}0.318\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 加标回收率为 $91.0\%\text{~}109\%$, 样品的精密度相对标准偏差 (RSD) 均小于 5% 。该方法操作简便、精密度与准确度优异, 满足高纯铪中痕量杂质元素的定量分析需求, 为高纯铪材料的生产工艺优化与质量标准制定提供了可靠的技术支撑。

关键词: 电感耦合等离子体串联质谱法; 高纯铪; 杂质元素; 质谱干扰; 反应模式

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-08

Rapid Determination of 20 Trace Impurity Elements in High-purity Hafnium by Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry

LIU Jie*, YANG Meng, LI Wei-han, YE Ke-qi

(Hangzhou Puyu Technology Development Co. Ltd., Hangzhou 311300, China)

Abstract: High-purity hafnium (Hf) is a critical strategic metal for nuclear control rods, aerospace high-temperature alloys, and semiconductor gate materials. Trace impurity elements can significantly degrade the high-temperature corrosion resistance, electrical properties, and nuclear irradiation stability of the material. Therefore, establishing an accurate quantitative method for trace impurities in high-purity Hf is of great significance for material quality control. In this study, an inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 20 trace impurity elements in high-purity Hf. A binary mixed acid system of nitric acid and hydrofluoric acid was employed to achieve one-step complete digestion of samples, obviating the need for complex pretreatment steps such as matrix separation and coprecipitation. The digested samples can be directly injected for analysis, which markedly improves analytical efficiency and throughput. Through systematic optimization of instrumental operating parameters, the helium collision mode (for the determination of Be, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, and Pb) and oxygen reaction mode (for the determination of Pt and Au) were adopted according to the interference characteristics of different elements, effectively eliminating polyatomic ion interferences derived from the Hf matrix. Coupled with the online internal standard method, matrix effects and long-term instrumental signal drift were effectively corrected. Method validation results demonstrated that under the optimal instrumental conditions with a dilution gas flow rate of $0.520\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and an oxygen reaction gas flow rate of $0.950\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, the method detection limits (MDL) for the 20 target elements ranged from $0.010\text{~}2\text{~}0.318\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

收稿日期: 2026-06-05; 修回日期: 2026-07-10

* 通讯作者: 刘捷, 硕士, 研究方向: 样品分析方法开发及质谱分析, E-mail: 834178139@qq.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

0.318 0mg·kg⁻¹, with spike recoveries of 91.0%–109%. For spiked samples, the relative standard deviations (RSD) of seven replicate determinations were all less than 5%. The proposed method features simple operation, excellent precision and accuracy, and can fully meet the requirements for quantitative analysis of trace impurity elements in high-purity Hf, providing reliable technical support for the optimization of production processes and the formulation of quality standards for high-purity Hf materials.

Key words: inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS); high-purity Hf; impurity elements; mass spectrometry interference; reaction mode

钨金属凭借优异的核性能、耐高温以及良好的焊接加工特性已成为航天发动机叶片、半导体芯片溅射靶材、核反应堆控制棒等核军工高端领域的“关键材料”^[1-4], 其性能优劣直接取决于杂质元素的含量控制, 因此建立精准、高效的痕量杂质元素测定方法, 是高纯钨产品质量管控与性能保障的核心技术需求, 也是满足相关行业标准对高纯钨杂质含量严格限定的关键环节。

目前高纯钨中杂质元素的检测方法有分光光度法^[5-6]、原子吸收法(AAS)^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[8-9]等。然而这些方法存在一定缺陷, 如分光光度法、AAS法分析过程复杂, 且测定元素数量有限; ICP-OES法虽能完成多元素同时测定, 但检出限较高, 难以满足对痕量或超痕量杂质元素的测定。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-12]因具有分析效率高、检出限低、多元素同时测定等优势, 成为痕量杂质元素检测的常用技术。采用单四极杆质谱法测定高纯金属或合金中干扰较小的杂质元素, 可以实现系列元素的准确测试分析, 然而在用于监测部分痕量元素时, 常面临严重的质谱干扰难题, 如镍金属(Ni)中的钴(Co)和砷(As)元素^[13]、钨粉(W)中的铌(Nb)元素^[14]等, 这类质谱干扰主要源于主基体元素产生的多原子离子、双电荷离子等不可避免的干扰效应, 会直接作用于杂质元素的单一同位素, 进而影响定量准确性, 使得目标元素呈现假阳性现象, 制约了ICP-MS法检测结果的准确性。多数研究采用基体分离、离子交换等手段降低基体干扰, 李甜等^[15]采用高纯氨水沉淀分离钨金属中的Hf和Zr基体, 来消除Zr基体带来的干扰; 张璇^[16]采用氢氧化钨沉淀法和离子交换法分离钨基体, 实现对痕量杂质元素的准确测定; Shahab等^[17]建立了一种浊点萃取(CPE)分离富集/ICP-OES同时测定痕量Zr和Hf的方法, 可用于高纯钨中钨杂质的分离富集与超痕量测定。在高纯钨中, 钨基体会对铂(Pt)、金(Au)元素产生严重的质谱干扰。电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS)^[18-20]凭借“双重质谱过滤”技术, 可有效屏蔽高基体对目标元素的多原子离子或双电荷离子干扰^[21], 显著提升检测灵敏度与准确性。杨萌等^[22]采用ICP-MS/MS测定了铁镍基高温合金中15种杂质元素, 张衍等^[23]采用ICP-MS/MS测定了超高纯铈螯合物中14种稀土及4种非稀土痕量金属杂质离子, 两者均通过碰撞反应池技术有效克服了单四极杆ICP-MS难以消除的质谱干扰, 取得了良好结果, 解决了ICP-MS法因质谱干扰而难以准确测定痕量杂质元素的技术难题。

基于上述背景, 本工作通过优化稀释气流量、氧气反应气流量等工作参数, 建立了ICP-MS/MS法测定高纯钨中铍、镁、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、钼、镉、锡、锑、铅、铂、金元素含量的方法。该方法稳定可靠, 可为高纯钨中痕量杂质元素的测定以及方法开发提供技术支持与参考借鉴。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

EXPEC 7350 三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪(杭州谱育科技发展有限公司), 搭配耐氢氟酸进样系统; 电热板: 南京滨正红仪器有限公司产品; Milli-Q®IQ 超纯水机(美国 Millipore 公司); Balance XSR 105DU 型万分之一电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 有限公司)。

单元素标准储备溶液: Be、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、Pt、Au 单元素标准溶液(1 000 μg·mL⁻¹, 国家有色金属研究院)。

以 10 μg·L⁻¹ Li、Co、In、U、Be、Bi、Ba、Ce 的混合溶液作为调谐液; 以 50 μg·L⁻¹ Sc、Ge、Rh、In、Re 的混合溶液作为内标溶液。

高纯钨样品(长沙某材料有限公司, 纯度 99.99%); 5N 高纯氩气、5N 高纯氮气、5N 高纯氧气

(广东华特气体股份有限公司)；硝酸、氢氟酸（G4级，中国上海安谱实验科技股份有限公司）；实验用水为超纯水（18.25 MΩ·cm），由 Milli-Q®IQ 超纯水机制备。

1.2 仪器工作条件

采用 10 μg·L⁻¹ 调谐液将仪器调谐至最佳优化工作参数，见表 1。

表 1 电感耦合等离子体串联质谱仪检测参数
Table 1 Operating parameters of ICP-MS/MS

Instrument parameter	Value	Instrument parameter	Value
Plasma power	1600 W	Reaction gas (O ₂)	0.95 mL·min ⁻¹
Nebulization gas	0.571 L·min ⁻¹	Peristaltic pump speed	20 rpm
Auxiliary gas	1.00 L·min ⁻¹	Number of channels	3
Cooling gas	14.0 L·min ⁻¹	Dwell time	30 ms
Diluting gas	0.520 L·min ⁻¹	Sampling depth	4.8 mm
Collision gas (He)	1.46 mL·min ⁻¹		

1.3 样品前处理

高纯铅样品：称取 0.1 g（精确至 0.000 1 g）样品于聚四氟乙烯烧杯中，依次加入 2 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸，置于 160 °C 电热板上加热至样品完全消解，冷却至室温后，直接定容至 100 mL 容量瓶中，用超纯水稀释定容，待上机测试。

空白试样：与高纯铅样品前处理流程一致，包括加酸体系、加热时间以及稀释倍数，待上机测试。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择

高纯铅样品的前处理是实现痕量杂质元素精准定量分析、确保样品直接上机检测可行性的核心环节。而样品前处理中不同加酸体系的氧化能力、络合作用以及反应动力学等存在明显差异。本文最初采用硝酸、盐酸、氢氟酸作为消解试剂对高纯铅样品进行样品前处理，同时根据有色金属行业标准 YS/T 568.13-2023^[24] 采用微波消解法进行样品前处理作为对比，样品消解结果见表 2。

表 2 不同消解方法的结果
Table 2 Results of different digestion

Digestion No.	Digestion mode	Time	Digestion result
1	3 mL HNO ₃ +1 mL HCl, 140°C heating	2 h	Incomplete digestion
2	1 mL HNO ₃ +3 mL HCl, 140°C heating	2 h	Incomplete digestion
3	3 mL HNO ₃ +1 mL HCl+2 mL HF, 140°C heating	1 h	Incomplete digestion
4	4 mL HNO ₃ +2 mL HF, 140°C heating	1 h	Complete digestion
5	2 mL HNO ₃ +1 mL HF, 140°C heating	1 h	Incomplete digestion
6	2 mL HNO ₃ +1 mL HF, 160°C heating	30 min	Complete digestion
7	4 mL HNO ₃ +2 mL HF+1 mL H ₂ O ₂ , 140°C heating	45 min	Complete digestion
8	2 mL HNO ₃ +2 mL HF, 200°C heating with microwave	30 min	Complete digestion

由表 2 可知，采用不同加酸体系对高纯铅的消解效果具有明显差异，其中氢氟酸的加入起到决定性作用。经过优化探究，发现采用 2 mL HNO₃+1 mL HF 的混合酸，在 160 °C 电热板上加热 30 min 可实现样品的完全消解，直接上机测试，同时电热板消解样品具有适应性高、快速消解、实时监控的优势。因此，选择硝酸-氢氟酸二元混合酸体系和电热板消解作为高纯铅的消解方法，该法效果较佳、试剂用量小，为相似产品的样品前处理提供了参考。

2.2 同位素的选择

对元素的分析测定通常需选择受干扰较小且丰度较大的同位素。对于干扰较小的元素，采用 ICP-MS/MS 碰撞池技术即可实现对高纯铅中杂质痕量元素（⁹Be、²⁴Mg、²⁷Al、⁴⁸Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁴Zn、⁷⁵As、⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹²⁰Sn、¹²¹Sb、²⁰⁸Pb）的精准测定。

而对于铅基体中下的铂、金元素，其所有同位素均会受到铅基体的多原子离子无质谱干扰，如表 3 所示。金仅有一个稳定同位素，因此选择 ¹⁹⁷Au 进行测定；对于铂的同位素选择，由于铅基体会形成 HfO⁺等多原子离子干扰，而 ¹⁹⁸Pt 的主要干扰来自 ¹⁸⁰Hf¹⁸O，其中 ¹⁸O 的天然丰度较低，因此 ¹⁹⁸Pt 在铂的可选同位素中受铅基体质谱干扰相对最弱，故选择 ¹⁹⁸Pt 进行测定更为合适。。

表3 Pt、Au元素同位素及其存在的质谱干扰

Table 3 Isotopes of the Pt and Au and their MS interferences

Isotope	Abundance/%	MS interference
¹⁹⁰ Pt	0.0120	¹⁷⁶ Hf+ ¹⁴ N (5.2%)、 ¹⁷⁷ Hf+ ¹³ C (0.2%)、 ¹⁷⁸ Hf+ ¹² C (27.0%)
¹⁹² Pt	0.78	¹⁷⁶ Hf+ ¹⁶ O (5.2%)、 ¹⁷⁸ Hf+ ¹⁴ N (27.2%)、 ¹⁷⁹ Hf+ ¹³ C (0.1%)、 ¹⁸⁰ Hf+ ¹² C (34.7%)
¹⁹⁴ Pt	32.80	¹⁷⁶ Hf+ ¹⁸ O (0.1%)、 ¹⁷⁷ Hf+ ¹⁶ O+ ¹ H (18.6%)、 ¹⁷⁸ Hf+ ¹⁶ O (27.2%)、 ¹⁸⁰ Hf+ ¹⁴ N (35.0%)
¹⁹⁵ Pt	33.70	¹⁷⁷ Hf+ ¹⁸ O (0.1%)、 ¹⁷⁸ Hf+ ¹⁶ O+ ¹ H (27.2%)、 ¹⁷⁹ Hf+ ¹⁶ O (13.6%)、 ¹⁸⁰ Hf+ ¹⁵ N (0.1%)
¹⁹⁶ Pt	25.40	¹⁷⁸ Hf+ ¹⁸ O (0.1%)、 ¹⁷⁹ Hf+ ¹⁶ O+ ¹ H (13.6%)、 ¹⁸⁰ Hf+ ¹⁶ O (35.0%)
¹⁹⁸ Pt	7.23	¹⁸⁰ Hf+ ¹⁸ O (0.1%)
¹⁹⁷ Au	100	¹⁸⁰ Hf+ ¹⁶ O+ ¹ H (35.0%)

2.3 质谱干扰消除分析

碰撞/反应池技术是ICP-MS消除多原子离子干扰最普遍使用的手段。碰撞模式消除干扰的方式主要是通过碰撞池内通入惰性气体He, 利用多原子离子比待测离子的碰撞截面积大的特点, 在气体频繁碰撞下基于干扰离子与待测离子存在的动能差异实现干扰消除。反应模式则是通过选择性的化学反应将干扰离子或待测离子进行选择性转移从而达到消除干扰的目的。在干扰离子与待测离子碰撞截面积差异较小的场景, 碰撞模式则可能无法达到完美的质谱干扰消除效果。因此相比于碰撞模式, ICP-MS/MS的反应模式适用于更难消除的质谱干扰场景。

铪元素在等离子体中极易与O、OH等形成HfO⁺、HfOH⁺等多原子离子干扰^[25-27], 因此Hf基体对Pt和Au的质谱干扰无法避免。然而从表4结果可以看出, 氧气质量迁移反应模式(mass-shift)下, Hf的多原子离子HfO、HfOH会与氧气进一步结合形成HfO₂、HfO₂H同时进行迁移, 而Au、Pt难以进一步与氧气结合实现迁移, 最终迁移后此处的¹⁹⁷⁻²¹³Au、¹⁹⁴⁻²¹⁰Pt、¹⁹⁵⁻²¹¹Pt、¹⁹⁶⁻²¹²Pt、¹⁹⁸⁻²¹⁴Pt所测表观值仍然假阳性结果, 即¹⁹⁷⁻²¹³Au受到¹⁸⁰Hf¹⁶O¹H→¹⁸⁰Hf¹⁶O₂¹H干扰, ¹⁹⁴⁻²¹⁰Pt、¹⁹⁵⁻²¹¹Pt、¹⁹⁶⁻²¹²Pt、¹⁹⁸⁻²¹⁴Pt受到¹⁷⁸Hf¹⁶O→¹⁷⁸Hf¹⁶O₂、¹⁷⁹Hf¹⁶O→¹⁷⁹Hf¹⁶O₂、¹⁸⁰Hf¹⁶O→¹⁸⁰Hf¹⁶O₂、¹⁸⁰Hf¹⁸O→¹⁸⁰Hf¹⁸O₂、¹⁷⁷Hf¹⁶O¹H→¹⁷⁷Hf¹⁶O₂¹H、¹⁷⁸Hf¹⁶O¹H→¹⁷⁸Hf¹⁶O₂¹H、¹⁷⁹Hf¹⁶O¹H→¹⁷⁹Hf¹⁶O₂¹H干扰。而在氧气原位质量反应模式(on-mass)中, Hf的多原子干扰离子通过与O的进一步结合实现迁移, 留下Au和Pt, 此处¹⁹⁷⁻¹⁹⁷Au、¹⁹⁴⁻¹⁹⁴Pt、¹⁹⁵⁻¹⁹⁵Pt、¹⁹⁶⁻¹⁹⁶Pt、¹⁹⁸⁻¹⁹⁸Pt所测表观值降至最低, 表明Au和Pt受到Hf基体的质谱干扰大部分被消除, 即HfOH迁移至HfO₂H, HfO转移至HfO₂。而¹⁹⁴Pt、¹⁹⁵Pt、¹⁹⁶Pt所受Hf的质谱干扰相比¹⁹⁸Pt而言较多, 因此¹⁹⁸⁻¹⁹⁸Pt所测表观值更低。因此本实验采用氧气原位质量模式实现Hf基体下¹⁹⁸Pt、¹⁹⁷Au的精准分析。

表4 不同模式下1 000 mg·L⁻¹高纯铪样品下Pt、Au的表观浓度Table 4 The apparent concentration of Pt and Au in 1 000 mg·L⁻¹ high-purity Hf sample under different modes

Analysis mode	Apparent concentration/ (μg·L ⁻¹)				
	¹⁹⁴ Pt	¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁶ Pt	¹⁹⁸ Pt	¹⁹⁷ Au
No-gas	/	/	/	72.6	84.6
He	353	441	135	33.2	42.5
O ₂ (On-mass)	62.7	75.3	29.7	0.0746	≤0.0534
O ₂ (mass-shift)	238	267	89.4	34.1	62.4

2.4 氧气反应气流速的影响

将高纯铪样品直接上机测试, 讨论了在氧气原位质量反应模式下气体流速在0.70~1.10 mL/min范围时¹⁹⁷⁻¹⁹⁷Au和¹⁹⁸⁻¹⁹⁸Pt测定表观值的变化, 结果如图1所示。

由图1可知, 在on-mass模式下, 由于Au、Pt不易与氧气结合, 而¹⁸⁰Hf¹⁶O¹H和¹⁸⁰Hf¹⁸O会进一步与氧气结合形成¹⁸⁰Hf¹⁶O₂¹H和¹⁸⁰Hf¹⁸O₂, 因此当氧气反应气流速开始增加后, ¹⁹⁷⁻¹⁹⁷Au、¹⁹⁸⁻¹⁹⁸Pt所测表观值会急剧降低, 表明此处的铪基体导致的假阳性现象因HfO被氧气迁移而消除; 当氧气流速增加到0.950 mL·min⁻¹时, ¹⁹⁷⁻¹⁹⁷Au、¹⁹⁸⁻¹⁹⁸Pt所测表观值逐渐趋于稳定, 表明此处的HfO干扰已基本转移至HfO₂实现消除, 因此选择氧气反应气流速为0.950 mL·min⁻¹即可满足对高纯铪中金和铂的精准测定。

2.5 稀释气流速的影响

ICP-MS/MS 在线氦气稀释技术的核心优势在于在不稀释样品溶液、不损耗杂质元素进样量的前提下,显著降低待测元素进入等离子体受到的基体效应,稀释气流速直接影响待测元素的进样浓度水平。固定雾化气和稀释气总流速为 $1.091 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。从图 2A 可知,在长时间测试下内标回收率稳定(以 Re 元素为例)。考察了不同稀释气流速对内标液中 Sc、Ge、Rh、In、Re 元素回收率的影响,由图 2B 可见,当稀释气流速增至 $0.520 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,内标回收率达到稳定,过高的稀释气流速则会降低方法灵敏度及准确度。因此实验选择的最佳稀释气流速为 $0.520 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.6 线性相关系数与方法检出限

以 Be、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、Pt 单元素标准溶液配制混合标准溶液,浓度梯度为 0.00 、 0.10 、 0.50 、 1.00 、 5.00 、 10.0 、 50.0 、 $100.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Au 元素的浓度梯度为 0.00 、 0.10 、 0.50 、 1.00 、 $5.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,以元素质量浓度为横坐标,对应浓度的测量响应值为纵坐标绘制标准曲线。所有待测元素线性相关系数 r^2 均大于 0.9995 。以空白试样进样 11 次,计算测定结果的标准偏差(SD),按 3 倍 SD 乘以稀释倍数,计算得到各元素的方法检出限(MDL)。各元素的测定质量数和线性相关系数如表 5 所示。由于在 ICP-MS 中 Au 具有显著的记忆效应,因此本实验考察了不同清洗溶剂的效果。如图 3 所示,盐酸是消除金记忆效应的关键因素,其原理是 Au^{3+} 可与 Cl 形成稳定的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 络离子,从而减少金在器壁表面的吸附沉积。而采用超纯水进行清洗则会出现假消除的记忆效应,稀王水的效果更佳,但过高浓度的王水也同时对仪器存在持久损害隐患。因此本实验在测量高浓度标准溶液后,以 5% 王水溶液进行清洗即可预防金的记忆效应导致后续样品测定金元素结果的不准确性问题。

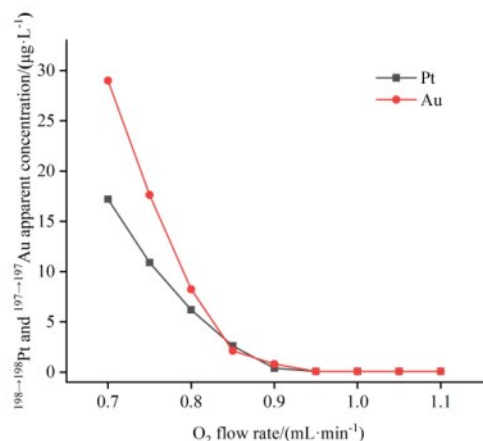
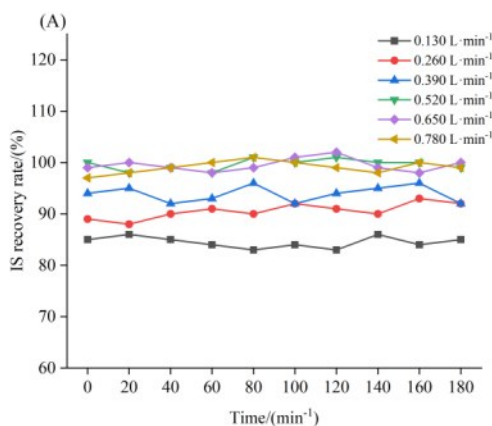


图 1 不同氧气反应气流速对 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高纯铪样品中 ^{197}Au 、 ^{198}Pt 表观浓度的影响

Fig. 1 Effect of different O_2 flow rates on ^{197}Au and ^{198}Pt apparent concentration of $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ high-purity Hf

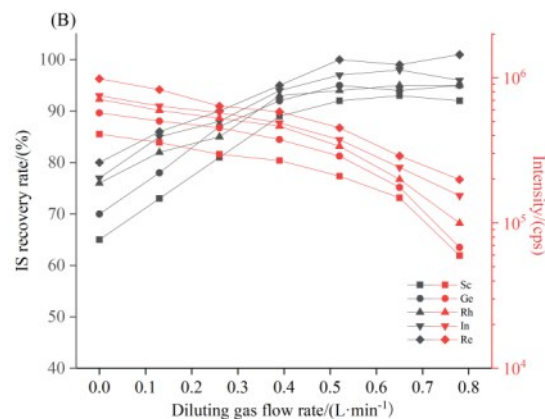


图 2 高纯铪样品下 Re 内标元素在不同稀释气流速下的回收率 (A); 高纯铪样品进样 30 min 时不同内标元素在不同稀释气流速下回收率及响应值 (B)

Fig. 2 Recovery of Re IS element under high-purity Hf at different diluting gas flow rates (A), recoveries and intensities of different IS elements under high-purity Hf at different dilution gas flow rates after 30 min of continuous sample introduction (B)

2.7 方法精密度实验

为考察分析方法的稳定性,分别制备 7 个高纯铪样品按前处理方法进行上机测试,由于样品中杂质元素 Mg、Zn、Sb、Au 含量低于检出限,无法直接考察精密度,因此对未检出的这 4 个元素进行加标处理,以确保各元素的方法精密度可靠性。20 种杂质元素的测定结果见表 6,各元素的精密度相对标

准偏差 (RSD) 均小于 5%。

表5 测定元素的质量数、线性相关系数及方法检出限

Table 5 Mass numbers, linear correlation coefficients and MDLs of detected elements

Element	Mass number	Correlation coefficient	MDL/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Be	9	0.9996	0.1080
Mg	24	0.9998	0.1110
Al	27	0.9997	0.1620
Ti	48	0.9999	0.0684
V	51	0.9998	0.0276
Cr	52	0.9999	0.0942
Mn	55	1.0000	0.0420
Fe	56	0.9998	0.3180
Co	59	0.9999	0.0462
Ni	60	0.9998	0.0516
Cu	63	0.9999	0.0723
Zn	64	0.9997	0.2700
As	75	0.9999	0.0789
Mo	98	0.9996	0.0336
Cd	111	0.9999	0.0102
Sn	120	0.9999	0.0144
Sb	121	1.0000	0.0411
Pb	208	1.0000	0.0213
Pt	198→198	0.9999	0.0438
Au	197→197	0.9999	0.0534

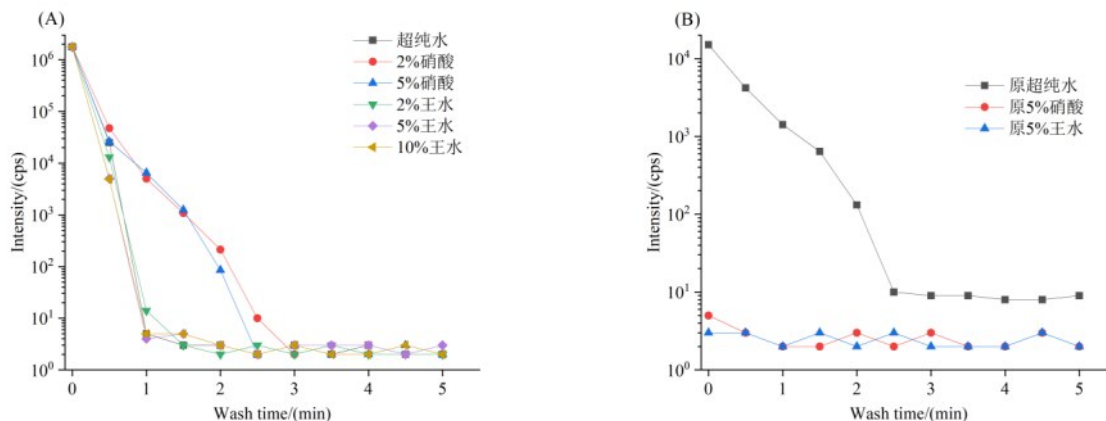


图3 不同溶剂对 Au 记忆效应的消除效果 (A); 使用 2% 硝酸溶液进行清洗的 Au 背景响应值变化 (B)

Fig. 3 Efficacy of different solvents in eliminating the memory effect of Au (A); variation of Au background intensity after subsequent rinsing with 2% nitric acid solution (B)

2.8 实际样品测定

按照实验方法对高纯铪样品进行分析, 并与 YS/T 568.13-2023 的微波消解法进行对比, 所得结果无明显差异; 根据所测得的元素含量选择合适的浓度对样品进行加标, 计算加标回收率, 结果如表 7 所示, 样品的加标回收率为 91.0%~109%。

3 结 论

本文使用硝酸-氢氟酸二元混合酸体系消解高纯铪样品, 通过采用碰撞模式以及氧气反应模式消除高纯铪带来的质谱干扰问题, 建立了 ICP-MS/MS 法直接进样测定高纯铪中的 Be、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、Pt、Au 痕量杂质元素含量的分析方法。分析结果表明, 各元素线性相关系数均大于 0.999 5, 方法检出限为 0.010 2~0.318 0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, RSD 均小于 5%, 样品加标回收率为 91.0~109%。该方法具有较好的线性、准确度和精密度, 可实现 4N 及以上纯度的高纯铪金属及其化合物产品中痕量杂质元素的精准分析检测。

表6 精密度测试结果（n=7）
Table 6 Results of precision test（n=7）

Element	Concentration/（mg·kg ⁻¹ ）							Average concentration/ （mg·kg ⁻¹ ）	RSD/%
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7		
Be	1.45	1.50	1.48	1.39	1.54	1.38	1.35	1.44	4.9
Mg	0.517	0.492	0.478	0.482	0.511	0.512	0.527	0.503	3.7
Al	2.89	2.72	2.84	2.85	2.77	3.09	3.07	2.89	4.9
Ti	1.10	1.10	1.03	1.03	1.01	1.04	1.00	1.05	3.7
V	13.2	14.3	12.6	12.9	14.1	14.0	14.0	13.6	4.9
Cr	1.54	1.56	1.55	1.46	1.46	1.43	1.49	1.50	3.3
Mn	5.02	4.85	5.07	4.67	4.70	4.81	4.91	4.86	3.1
Fe	11.3	10.5	10.5	11.3	10.3	10.3	10.6	10.7	4.2
Co	3.19	3.31	3.32	3.25	3.09	3.12	3.26	3.22	2.8
Ni	3.16	3.17	3.19	3.15	3.16	3.19	3.18	3.17	0.53
Cu	11.2	11.1	11.2	10.2	11.1	11.5	10.9	11.0	3.8
Zn	0.537	0.521	0.522	0.512	0.507	0.512	0.527	0.520	2.0
As	0.322	0.343	0.324	0.316	0.322	0.338	0.318	0.326	3.2
Mo	5.21	4.96	5.04	4.97	4.90	4.99	4.93	5.00	2.0
Cd	8.88	8.22	8.41	8.13	8.62	8.69	8.47	8.49	3.1
Sn	3.32	3.30	3.12	3.38	3.27	3.20	3.43	3.29	3.2
Sb	0.489	0.512	0.506	0.521	0.466	0.521	0.511	0.504	3.9
Pb	1.19	1.11	1.05	1.16	1.08	1.15	1.08	1.12	4.5
Pt	0.0734	0.0745	0.0728	0.0752	0.0748	0.0739	0.0759	0.0744	1.4
Au	0.211	0.192	0.216	0.203	0.211	0.199	0.196	0.204	4.4

表7 高纯铅样品中杂质元素测试结果
Table 7 Test results of elemental contents in high-purity Hf

Element	Test value by microwave	Test value by electric heating		Spiked / (mg•kg ⁻¹)	Found/ (mg•kg ⁻¹)	Spiked recovery/%
	/ (mg•kg ⁻¹)	board	/ (mg•kg ⁻¹)			
Be	1. 37	1. 44	2. 00	3. 60	108	
Mg	—	—	0. 500	0. 497	99. 4	
Al	2. 84	2. 89	2. 00	5. 04	108	
Ti	1. 00	1. 05	2. 00	3. 02	98. 5	
V	13. 1	13. 6	10. 0	23. 3	97. 0	
Cr	1. 54	1. 50	2. 00	3. 36	93. 0	
Mn	4. 78	4. 86	5. 00	10. 3	109	
Fe	10. 6	10. 7	10. 0	19. 8	91. 0	
Co	3. 16	3. 22	5. 00	8. 35	101	
Ni	3. 20	3. 17	5. 00	8. 26	102	
Cu	10. 6	11. 0	10. 0	20. 7	97. 0	
Zn	—	—	0. 500	0. 515	103	
As	0. 315	0. 326	0. 500	0. 831	101	
Mo	4. 89	5. 00	5. 00	9. 7	94. 0	
Cd	8. 47	8. 49	5. 00	13. 7	104	
Sn	3. 18	3. 29	5. 00	8. 21	98. 4	
Sb	—	—	0. 500	0. 518	104	
Pb	1. 09	1. 12	2. 00	2. 95	91. 5	
Pt	0. 0765	0. 0744	0. 200	0. 274	99. 8	
Au	—	—	0. 200	0. 206	103	

参考文献：

- [1] Zhang X Y, Yao W, Yao W J, Wang Y. *J. Funct. Mater.*（张馨阳，姚玮洁，王勇. 功能材料），**2025**，56（11）：11040–11047.
- [2] Lu J J, Chun L, Kong F Q, Liu S Q, Wang J L. *Geol. Rev.*（卢俊杰，春兰，孔凡全，刘时桥，王金丽. 地质论评），**2025**，71（3）：763–768.
- [3] Deng X C, Li H, Zhang H X, Zhang L S. *Rare Met. Cement. Carb.*（邓孝纯，李慧，张汉鑫，张立生. 稀有金属与硬质合金），**2019**，47（3）：62–65.
- [4] Rayapudi V, Reddy C R, Shaik M. *JOM*，**2024**，77（2）：863–871.
- [5] Wei D, Cui T D, Li T, Liu H Y. *Sichuan Nonferrous Met.* 魏东，翟通德，李佗，刘厚勇. *四川有色金属*），

- 2019, (2): 63–66.
- [6] Luo L, Li B, Sun B L, Lu N, Wang J L. *Henan Chem. Ind.* (罗琳, 李波, 孙宝莲, 禄妮, 王金磊. 河南化工), 2015, 32 (5): 60–62.
- [7] Ren H. *Mod. Sci. Instrum.* (任慧. 现代科学仪器), 2015, (4): 111–115.
- [8] Ji Q Y. *Chem. Anal. Meter.* (纪秋宇. 化学分析计量), 2026, 35 (2): 125–131.
- [9] Li J, Wang Z M. *Metall. Anal.* (李洁, 王占明. 冶金分析), 2016, 36 (1): 71–74.
- [10] Wang L, Li G, Li H Y, Zhang J P. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (汪澜, 李刚, 李恒羽, 张娟萍. 理化检验-化学分册), 2019, 55 (2): 231–234.
- [11] Yang X Q, Liu Y, Li N, Zang M W. *Spectrosc. Spectral Anal.* (杨雪茹, 刘英, 李娜, 臧慕文. 光谱学与光谱分析), 2019, 39 (2): 571–576.
- [12] Mo S M, Pan Y H, Wang C H. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (墨淑敏, 潘元海, 王长华. 光谱实验室), 2012, 29 (3): 1455–1458.
- [13] Nie X D, Liang Y Z, Tang Y G, Xie H L. *J. Cent. South Univ.* (聂西度, 梁逸曾, 唐有根, 谢华林. 中南大学学报(英文版)), 2012, 19, 2416–2420.
- [14] Zhang X, Wang C H, Hu F F, Mo S M, Li J D. *Spectrosc. Spectral Anal.* (张璇, 王长华, 胡芳菲, 墨淑敏, 李继东. 光谱学与光谱分析), 2022, 42 (7): 2169–2174.
- [15] Li T, Mo S M, Zhang C, Sun H F, Wang L J. *Chin. Mass Spectrom. Soc.* (李甜, 墨淑敏, 章程, 孙海立, 王立. 质谱学报), 2026, 47 (1): 121–128.
- [16] Zhang X. *Reserch on Determination of Trace Impurity Elements in High Purity Tungsten and High Hafnium by ICP-MS after Matrix Separation*. Beijing: Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals (张璇. 基体分离-ICP-MS测定高纯钨、高纯铪中痕量杂质元素方法研究. 北京: 北京有色金属研究总院), 2022.
- [17] Shahab S, Yadollah Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 298 (1): 419–425.
- [18] Mo S M, Qiu C D, Li A E, Zhu L H, Li N. *Metall. Anal.* (墨淑敏, 邱长丹, 李爱娣, 祝利红, 李娜. 冶金分析), 2022, 42 (9): 9–15.
- [19] Gao S Y, Guan W J, Zhang G Q, Li Q Q, Wang M Y. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (高笙洋, 关文娟, 张贵清, 李青刚, 王明玉. 中国无机分析化学), 2026, 16 (6): 1106–1116.
- [20] Wang Y N, Zhang Y, Tian Y M, Chen J, Fang L N. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (王亚宁, 张艳, 田悦鸣, 陈靖, 房丽娜. 中国无机分析化学), 2026, 16 (6): 1005–1016.
- [21] Feng X J, Y F. *Metall. Anal.* (冯先进, 杨斐. 冶金分析), 2023, 43 (9): 1–13.
- [22] Yang M, Li Y, Li J, Li W H, Liu Y. *J. Instrum. Anal.* (杨萌, 李鹰, 李剑, 李维涵, 刘岩. 分析测试学报), 2023, 42 (7): 870–875.
- [23] Zhang Y, Pan Z B, Jiao P C, Ju J, He T. *J. Instrum. Anal.* (张衍, 潘忠奔, 焦鹏冲, 居佳, 何亭. 分析测试学报), 2019, 38 (3): 307–311.
- [24] YS/T 568.13–2023. *Methods for Chemical Analysis of Zirconium Oxide and Hafnium Oxide — Part 13: Determination of Boron, Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Calcium, Titanium, Vanadium, Chromium, Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, Zirconium, Niobium, Molybdenum, Cadmium, Tin, Antimony, Tantalum, Tungsten, Lead and Bismuth Contents in Hafnium Oxide—Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Nonferrous Metals Industry Standards of the People's Republic of China (氧化锆、氧化铪化学分析方法 第13部分: 氧化铪中硼、钠、镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锆、铌、钼、镉、锡、锑、钽、钨、铅、铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法. 中华人民共和国有色金属行业标准)
- [25] Balcerzak M. *Chem. Anal.*, 2009, 54 (2): 135–149.
- [26] Riepe H G, Camara C, Bettmer J, Gomez M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15 (5): 507–511.
- [27] Zhang Y, Gao S, Chen J, Fang L N. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (张艳, 高颂, 陈靖, 房丽娜. 理化检验-化学分册), 2021, 57 (7): 660–664.

(责任编辑: 盛文彦)