

使用 Agilent 7900 ICP-MS 测定钢铁中的痕量元素

应用简报

金属

作者

Kazuhiro Sakai

安捷伦科技（日本）有限公司



前言

监测和控制金属及合金中痕量杂质元素的含量十分重要，因为杂质会影响金属的特性，还有可能降低最终元件的功能性。ICP-OES 常用于对金属样品中的痕量元素进行常规测量，因为该技术具有多元素分析能力，并且对金属样品消解物中存在的高基质水平具有耐受性。然而，开发高纯度金属和更高性能合金需要对更广泛更低浓度的痕量元素实现更严格的控制，因此需要一种检测限优于 ICP-OES 的技术。

ICP-MS 为目标元素提供了较低的检测限，但是该技术之前被认为不适合用于分析类似金属消解物等高基质样品。例如，传统 ICP-MS 仪器可能由于接口锥中的基质沉积而产生信号抑制和/或长期信号漂移，这影响了信号的稳定性和分析结果的准确度。为克服这一局限性，安捷伦开发出超高基质进样 (UHMI) 气溶胶稀释技术，使 Agilent 7900 ICP-MS 能够测量包含更高总溶解态固体 (TDS) 含量的样品。



Agilent Technologies

UHMI 包含改良的带有气体端口的连接管，能够将精确校正流速的氩气流引入雾化室和炬管之间。增加气体流量稀释样品气溶胶，减少了等离子体上的气溶胶和基质的载量，从而对基质水平较高的样品进行分析，且不发生基质沉积或信号漂移。UHMI 进一步的显著优势在于，稳定性更高的等离子体减少了信号抑制，确保分析物和内标 (ISTD) 的信号在各种基质水平下更加一致。这意味着通常可使用简单的水溶性标准品，且标准品基质无需与样品的主要元素组成相匹配。

UHMI 将 ICP-MS 的适用范围扩展至高基质土壤样品 [1] 和盐基质溶液的测量等应用 [2]。本研究使用配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 开发出一种准确测定钢铁样品中痕量元素的方法，该样品按照标准方法进行消解，所得溶液中包含 0.5% TDS。本研究的目的是参考 ASTM International 和日本工业标准 (JIS) 的方法中对于钢铁分析的要求，对这种用于分析消解钢铁样品的新 ICP-MS 方法的分析性能和稳定性进行评估。

实验部分

试剂和样品前处理

本研究所用的三种标准品和有证标准物质为 SRM 2165 低合金钢（购自美国国家标准技术研究院 (NIST), Gaithersburg, MD, USA）、日本钢铁标准 (JSS) 168-2 碳钢和 JSS 152-5 合金钢（均购自日本钢铁联合会 (JISF)）。

按 1:1:1 的体积比配制含硝酸（61%，EL 级，购自 Kanto Chemicals, Japan）、盐酸（36%，EL 级，购自 Kanto Chemicals, Japan）和超纯水 (UPW) 的溶液。在样品制备过程中，称取 0.5 g 样品置于烧杯中，然后向其中加入 12 mL 混合酸溶液。在烧杯上盖以表面皿，室温下预消解 10 分钟，然后将溶液置于电炉上加热约 30 分钟，逐渐升温至 200 °C。冷却

约 15 分钟，然后向样品消解物中加入 UPW 至杯中物质总量为 100 g，并将一份样品转移至 50 mL 自动进样器样品瓶中进行分析。

该样品前处理方法是基于 JIS 方法 G1258，不同之处在于 JIS 方法要求采用比例为 1:1:2 的酸混合液并且样品浓度为 0.5 g/25 mL，而我们采用的是 1:1:1 的酸混合液以及样品浓度为 0.5 g/12 mL，以便更快速且完全地消解样品。本研究中所测量的最终样品基质水平为 0.5 g 钢铁/100 g 消解溶液，与 JIS 方法中所述的前处理方法所得到的最终样品溶液一致。这一基质水平高于传统 ICP-MS 测量的典型限值，因此很好地展示了 UHMI 的性能。

使用相同的混合酸溶液（用 UPW 将 4 mL HNO₃ 和 4 mL HCl 稀释至总量为 100 g）配制校准标样，但是不加入任何 Fe 基质。使用非基质匹配校准标样进一步展示了 UHMI 减小由钢铁样品消解物中高基质水平所引起的信号变化（抑制）的优势。

使用单元素 Sc、Y 和 Tb 储备溶液 (Kanto Chemicals, Japan) 配制混合内标 (ISTD) 溶液，并使用标准 ISTD 混合三通接头在线添加混合内标溶液。使用 1.02 mm 内径 (id) 的样品管线（黑色/白色）和 0.25 mm 内径的 ISTD 管线（蓝色/橙色）。

仪器

所有测量均采用 Agilent 7900 ICP-MS。该仪器配备标准镍采样锥和截取锥、标准玻璃同心雾化器、石英雾化室以及带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管。采用可选的 UHMI 气溶胶稀释系统，能够在更长的时间内对高基质钢铁样品消解物进行测量。7900 ICP-MS 还采用第四代碰撞/反应池 ORS⁴。ORS⁴ 含有一个标准氦 (He) 模式池气体管线，可有效去除大多数常见的多原子干扰。利用可选的氢 (H₂) 池气体管线，可对受到等离子体衍生的多原子离子强烈干扰（包括 ¹⁴N₂⁺ 和 ¹²C¹⁶O⁺ 对 ²⁸Si⁺ 的干扰以及 ⁴⁰Ar⁺ 对

$^{40}\text{Ca}^+$ 的干扰) 的某些分析物同位素实现更低的检测限。7900 ICP-MS 还具有所有四极杆 ICP-MS 中最宽的操作动态范围, 高达 11 个数量级, 能够在单次分析中完成对超痕量分析物以及常量元素的常规测量。使用 Agilent ASX-520 自动进样器将 50 mL 样品瓶内的样品进样至 ICP-MS 中。在整个样品分析和清洗程序中, 将蠕动泵速设置为 0.1 rps, 最大程度减小由于简单的水溶性校准标样和 0.5% 钢铁消解样品之间的物理性质差异 (粘度、表面张力等) 所引起的变化。所用的等离子体和离子透镜参数如表 1 所示, 采集参数如表 2 所示。在各个 ORS⁴ 模式 (He、高能量 (HE) He、H₂) 下对反应池相关的设置进行了优化, 但是所有三种池模式下的所有等离子体和离子透镜调谐参数均保持一致。

表 1. 等离子体和离子透镜参数

池模式	H ₂	He	高能量 He
RF 功率 (W)		1600	
采样深度 (mm)		10	
载气 (L/min)		0.45	
稀释气 (L/min)		0.54	
Ext1(V)		0	
Ext2(V)		-190	
Omega 偏置电压 (V)		-120	
Omega 透镜电压 (V)		12.5	
反应池入口电压 (V)	-36	-32	-150
反应池出口电压 (V)		-70	-150
偏转电压 (V)	-1.8	-2.0	-75
板 B 电压 (V)		-60	-150
ORS 气体流速 (mL/min)	5	4	10
Oct P 偏置电压 (V)		-20	-100

表 2. 采集参数

分析物	质量数	内标	气体模式	积分时间 (s)
Mg	24	45 Sc	He	1
Al	27	45 Sc	He	3
Si	28	45 Sc	H ₂	0.5
P	31	45 Sc	HEHe	5
Ca	40	45 Sc	H ₂	0.3
Ti	48	89 Y	HEHe	3
V	51	89 Y	He	0.6
Cr	52	89 Y	HEHe	0.6
Mn	55	89 Y	He	0.6
Co	59	89 Y	He	0.6
Ni	60	89 Y	He	0.6
Cu	63	89 Y	He	0.6
As	75	89 Y	He	3
Se	78	89 Y	HEHe	5
Zr	90	89 Y	He	0.1
Nb	93	89 Y	He	0.1
Mo	95	89 Y	He	0.3
Sn	118	89 Y	He	0.3
Sb	121	89 Y	He	0.3
Te	125	89 Y	He	0.1
La	139	89 Y	He	0.1
Ce	140	89 Y	He	0.1
Ta	181	159 Tb	He	0.1
W	182	159 Tb	He	0.1
Pb	208	159 Tb	He	0.1
Bi	209	159 Tb	He	0.1

结果与讨论

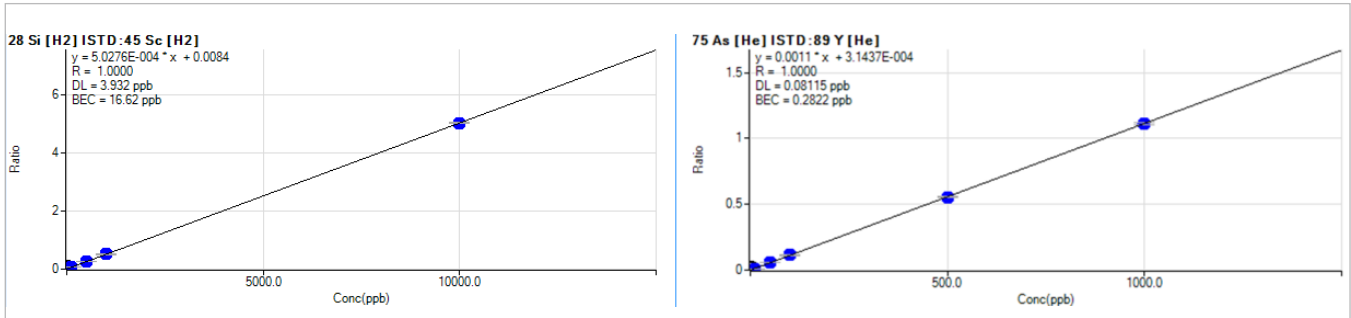


图 1. 在 H₂ 模式下得到的 ²⁸Si 的校准曲线以及在 He 模式下得到的 ⁷⁵As 的校准曲线, 表明 ¹⁴N₂ 和 ¹²C¹⁸O 对 ²⁸Si 的干扰以及 ⁴⁰Ar³⁵Cl 对 ⁷⁵As 的干扰均有所下降

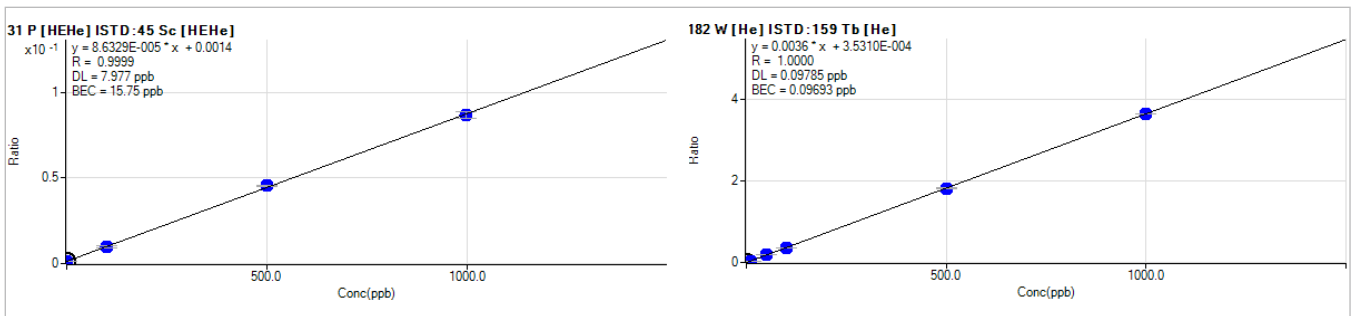


图 2. 在 HEHe 模式下得到的 ³¹P 的校准曲线以及在 He 模式下得到的 ¹⁸²W 的校准曲线, 表明 ¹²C¹⁸OH、¹⁴N¹⁶OH、¹⁵N₂H、¹⁵N¹⁶O 和 ¹³C¹⁸O 对 ³¹P 的多原子干扰有所下降

校准曲线的线性

使用浓度范围为 10 ppb 至 10000 ppb 的校准标样溶液绘制校准曲线。所得到的所有元素的线性校准相关系数均大于 0.9999。图 1 和 2 显示了 Si、As、P 和 W 的校准曲线, 这些元素代表在所有三种池气体模式下进行测量的元素。

方法检测限

ASTM 和 JIS 方法通常用作检验金属及合金 (如碳钢、低合金钢、硅电工钢、铁锭和锻铁) 是否满足成分规格要求的判定方法。表 3 汇总了分析物列表以及 ASTM 和 JIS 标准方法中规定的定量限要求; 对于各种元素, 五种检测方法中的最低定量限以粗体显示。例如, 使用 ASTM E350-12 能够测量固体材料中浓度范围为 0.001% 至 1.5% (10 mg/kg (ppm) 至 15000 mg/kg) 的铝。

所有规定元素的典型 7900 ICP-MS 3 倍标准偏差方法检测限 (MDL) 也列于表 4 中。将所制备的 10 份空白样品的测定结果的标准偏差乘以稀释倍数, 得到 MDL。结果表明 7900 ICP-MS 具有足够高的灵敏度, 能够满足 ASTM 和 JIS 对测量的所有元素的要求, 其检测限远低于所要求的数值, 并且通过 ICP-OES 能够获得的典型 MDL [3, 4]。标准方法中包括对硼和硫的测定, 但是超出了本应用方法的范围。硼是一种高挥发性元素, 因此本研究中所用的样品前处理方法不适合保留硼进行分析。在本研究中使用传统的四极杆 ICP-MS 难以分析浓度足够低的硫。碲 (Te) 并非任何一种标准方法中要求检测的元素, 但是由于标准物质 NIST 2165 低合金钢中提供了 Te 的参考值, 因此将其包括在分析物列表中。

表 3. 金属及合金化学分析的标准检测方法中规定的定量下限，以及 Agilent 7900 ICP-MS 的 3 倍标准偏差 MDL。为了方便比较，所有数据均用相对于原固体材料的 mg/kg (ppm) 来表示

分析物	ASTM E350-12	ASTM A751-14	JIS G1258-1	JIS G1258-2	JIS G1258-3	MDL (mg/kg)
B	5	2	10			
Mg		2	5	5	10	0.044
Al	10		40			0.102
Si	10		100			0.861
P	10		30			1.675
S	10					
Ca	5	2	5	10	40	0.298
Ti	20		10	10	100	0.045
V	50		20	100	100	0.008
Cr	50		100	100	30	0.125
Mn	100		100	100	1000	0.027
Co	100		30	100	100	0.002
Ni	50		100	100	100	0.023
Cu	50		100	100	300	0.009
As	5		10	30	20	0.006
Se	10					0.061
Zr	50	10	100	100	30	0.018
Nb	20			100	10	0.013
Mo	20		100	100	200	0.006
Sn	20					0.015
Sb	20					0.007
Te						0.082
La	10	10				0.001
Ce	50	10				0.002
Ta		50				0.003
W	50			1000	1000	0.009
Pb	10					0.034
Bi	50					0.005

在 SRM NIST 2165 低合金钢中检测出一系列浓度从常量（亚百分比级）至痕量（单 ppm）的元素。采用 7900 ICP-MS 获得的结果以及预期值如表 4 所示。在所有情况下均获得了出色的一致性。为进一步验证该方法，对 11 种未认证的元素进行 100 ppb 的加标回收率测试，结果如表 5 所示。获得了优异的加标回收率，大多数元素的回收率都在 95% 至 105% 之间。

表 4. SRM NIST 2165 低合金钢中元素的测定结果。单位：经认证的元素为 %；未经认证的元素为 mg/kg

分析物	池模式	经认证 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)
31 P	[HEHe]	0.0052 ± 0.0002	0.0052	99
48 Ti	[HEHe]	0.0051 ± 0.0002	0.0050	97
51 V	[He]	0.0040 ± 0.0002	0.0042	106
52 Cr	[HEHe]	0.050 ± 0.002	0.050	99
55 Mn	[He]	0.144 ± 0.003	0.142	99
59 Co	[He]	0.0012 ± 0.0002	0.0013	104
60 Ni	[He]	0.155 ± 0.002	0.155	100
63 Cu	[He]	0.0012 ± 0.0002	0.0012	99
75 As	[He]	0.0010 ± 0.0005	0.0010	104
93 Nb	[He]	0.0004 ± 0.0001	0.0003	85
95 Mo	[He]	0.0055 ± 0.0005	0.0053	96
118 Sn	[He]	0.002 ± 0.001	0.002	95
121 Sb	[He]	0.0010 ± 0.0005	0.0010	102
208 Pb	[He]	0.0003 ± 0.0002	0.00028	93
		信息 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
24 Mg	[He]	< 1	0.4	无
27 Al	[He]	60	56	93
28 Si	[H ₂]	40	47	116
78 Se	[HEHe]	35	33	95
125 Te	[He]	30	31	105
181 Ta	[He]	40	34	86
209 Bi	[He]	< 1	0.6	无

表 5. 加标浓度为 100 ppb 的 SRM NIST 2165 低合金钢中未经认证的元素回收率测试结果。单位：µg/L (ppb)

质量数	气体模式	未加标样品 (ppb)	加标样品 (ppb)	回收率 (%)
24 Mg	[He]	3.3	101	98
27 Al	[He]	271	372	101
40 Ca	[H ₂]	18	122	104
78 Se	[HEHe]	161	257	96
90 Zr	[He]	ND	102	102
125 Te	[He]	151	243	92
139 La	[He]	ND	98	98
140 Ce	[He]	ND	98	98
181 Ta	[He]	154	243	89
182 W	[He]	1.0	102	101
209 Bi	[He]	3.1	98	95

ND: 未检出

两种 JSS 钢铁 CRM 的结果还与标准值表现出优异的一致性，只有 JSS 168-2 中 Ca 的结果偏高（表 6）。使用 HE-He 和 H₂ 模式采集 JSS 168-2 中 ⁴⁴Ca 的定性数据。两次测量结果均高于预期值，但是与 H₂ 模式下测得的 ⁴⁰Ca 值几乎相同，这表明 Ca 读数偏高是由于存在污染。

在 6 小时内，对加标的 Fe 样品（其中包含 500 ppb P 和 2 ppm Si，所有其他元素的加标浓度均为 100 ppb）进行 60 次重复测定。加标至 0.5% Fe 基质中的元素均获得了优异的长期稳定性 (< 3.0% RSD)，如图 3 所示。稳定性出色且不存在系统漂移，这表明配备 UHMI 的 7900 ICP-MS 具有出色的基质耐受性。

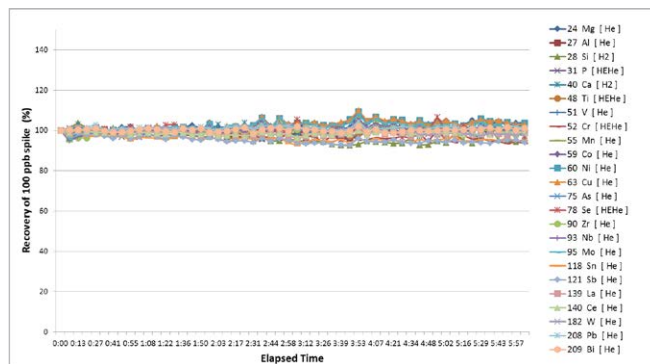


图 3. 加标至 0.5% Fe 溶液中的痕量元素在 6 小时内稳定性

表 6. CRM JSS 152-5 合金钢和 JSS 168-2 碳钢的元素测定结果

分析物	气体模式	JSS 152-5 合金钢			JSS 168-2 碳钢		
		测定值 (%)	参考值 (%)	回收率 (%)	测定值 (%)	参考值 (%)	回收率 (%)
27 Al	[He]				0.051	0.047	108
28 Si	[H ₂]	0.23	0.25	91	0.23	0.23	100
31 P	[HEHe]	0.013	0.016	82	0.005	0.006	83
40 Ca	[H ₂]				0.0009	0.0006	145
48 Ti	[HEHe]				0.066	0.066	100
51 V	[He]	0.10	0.11	94			
52 Cr	[HEHe]	0.50	0.52	95	0.011	0.011	96
55 Mn	[He]	0.40	0.42	96	0.41	0.40	103
60 Ni	[He]	1.84	1.96	94	0.011	0.013	88
63 Cu	[He]	0.44	0.45	99			
75 As	[He]				0.010	0.009	114
95 Mo	[He]	1.03	1.03	100	0.103	0.094	109
118 Sn	[He]				0.005	0.005	106

结论

配备 ORS⁴ 和可选 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 能够对高基质钢铁样品消解物进行分析，简化了样品前处理并开辟了 ICP-MS 检测能力之外的应用领域。本研究开发出一种用于分析由酸消解前处理得到的钢铁样品中目标元素的方法。该方法对于三种钢铁标准物质（以 0.5% Fe 样品消解物的形式进行测量）中所测得的常量（在固体金属中以百分级含量存在）和痕量（在固体中以 ppm 级含量存在）元素表现出良好的准确度和稳定性。这表明配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 可提供测量高基质样品所需的基质耐受性和动态线性范围，同时其检测限还显著低于用于该应用的既有技术。

ASTM 和 JIS 规定的钢铁分析标准方法推荐了多种用于钢铁样品元素分析的分析技术。然而，本研究表明 ICP-MS 适用于分析几乎所有规定的元素，只需相对简单的样品前处理过程，且无需使校准标样的 Fe 浓度与基质保持匹配。

参考文献

1. Kazuo Yamanaka 和 Steve Wilbur, Maximizing productivity for high matrix sample analysis using the Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 discrete sampling system (使用配备 ISIS 3 离散进样系统的 Agilent 7900 ICP-MS 最大程度提高高基质样品的分析效率)，安捷伦出版物 5991-5208EN (2014)
2. Wim Proper、Ed McCurdy 和 Junichi Takahashi, 配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能，安捷伦出版物 5991-4257CHCN (2014)
3. Cheng Yonga, *Procedia Engineering*, 24, 447 – 453 (2011)
4. Tran T. Nham, Analysis of Metals in High Alloy Steel by ICP-OES (利用 ICP-OES 分析高合金钢中的金属)，安捷伦出版物 ICPES-6 (2010)

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015年8月20日，中国出版
出版号：5991-6116CHCN