

iCAP TQ ICPMS测定镍基高温合金中砷、硒和镉等痕量杂质元素

李小波 王飞 荆淼

引言

镍基合金由于其高温下具有高强度耐疲劳，同时具备耐腐蚀以及抗蠕变等性能而被广泛使用于航空发动机中，如叶片、涡轮盘、燃烧室等。除了主量合金成份外，一些低熔点的金属杂质元素需要严格控制，它会导致材料性能下降，影响高温合金的性能。电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）是高温合金中痕量杂质元素测定的有效方法之一，但由于样品基质很高，其所引起的光谱干扰对于痕量元素的测定无疑是一大挑战。例如，硒的主要测定同位素不仅仅受到常规氩基多原子离子干扰，很大程度上是来自于镍基体的干扰，如 $^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{60}\text{Ni}^{18}\text{O}^+$ 在 $^{78}\text{Se}^+$ 上的重叠以及 $^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{62}\text{Ni}^{18}\text{O}^+$ 在 $^{80}\text{Se}^+$ 上的重叠干扰，另外 ^{75}As 和 Cd 各同位素的测定也受到基体 Co 和 Mo 的氧化物离子严重的重叠干扰。碰撞反应池（CRC）技术是消除多原子离子干扰的有效手段，通过在碰撞反应池中加入适量的氧气，将 As 和 Se 的质量数迁移至 ^{91}AsO 和 ^{96}SeO 进行测定。但样品中共存 Zr 和 Mo 等离子， ^{91}Zr 和 ^{96}Mo 对于反应产物离子将产生干扰，另外由于大量的 Ni 基离子进入到碰撞反应池中，使得 Ni 离子与氧和氢氧离子产生复杂的反应，而无法达到消除干扰的目的。iCAP TQ三重四极杆ICPMS，在碰撞反应池前端增加了质量过滤器Q1，将镍基体离子和与 As 和 Se 反应后产物离子具有相同质量数的 Zr 和 Mo 离子排除，再在碰撞反应池中加氧气反应将 As 和 Se 离子进行质量数迁移，从而克服了上述干扰，使其有效地应用于高温合金中痕量 As 、 Se 和 Cd 杂质元素的准确测定。

方法提要

高温合金样品经酸消解后，使用iCAP TQ O2质量数迁移（Mass shift）、TQ O2和 NH_3 原位质量数（On mass）模式测定那些受到合金基体干扰严重的元素，如 As 、 Se 、 Cd ，以及使用SQ He KED碰撞模式来测定其他痕量元素。分别采用水溶液标准及标样基体匹配法进行测定，两种方法均可获得准确的测定结果。

仪器

iCAP TQ ICPMS（Thermo Scientific）的Reaction Finder功能，使得三重四极杆ICPMS方法设置变得非常简单，选择待测元素后，程序设置中已具备经优化的测定模式，包括Q1模式（SQ还是TQ）、Q2 CRC使用的气体，Q3的测定质量数选择（Mass Shift还是On Mass）。Qtegra ISDS软件具备AutoTune（自动调谐）功能，可一键完成仪器各测定模式的最佳性能调谐，包括进行系统，透镜电压参数，以及CRC的碰撞反应气体流量设置。为操作人员简化了实验步骤设置并避免出错，同时自动和记录监控仪器状态，确保了操作的一致性和结果的重现性。

试剂及标准品

硝酸（Trace Metal Grade, Fisher Scientific）

盐酸（Trace Metal Grade, Fisher Scientific）

氢氟酸（Trace Metal Grade, Fisher Scientific）

单元素标准溶液（1000mg/L, Inorganic Venture）

去离子水：18M Ω

实验部分

1 样品前处理方法

称取0.10g镍基（铁镍基）高温合金样品，置于50ml塑料容量瓶中，加入3ml HCl、2ml HNO₃和1ml HF，置于水浴中加热消解，消解完成冷却至室温，用去离子水定容。然后用内标溶液稀释1倍待测。

2 工作曲线溶液制备

外标法，取各元素单标溶液用2% HNO₃稀释配置成10mg/L的混合多元标准储备液，再用2% HNO₃稀释配置成1.0

、5.0、10.0、20.0、 50.0、100.0ug/L系列标准点溶液。

基体匹配法，以钢院标准物质GBW01619 – 01623按照上述前处理方法进行样品消解，将此标准物质消解溶液作为工作曲线的标准点。

内标校正溶液，用2% HNO_3 将Ge、Rh和Tb单标准溶液混合配置成内标校正储备液，含Ge 50mg/L、Rh和Tb 10mg/L。再用2% HNO_3 稀释此储备液500倍待测。

3 仪器参数

参数	设定值	参数	设定值
雾化器	PFA ST	RF功率	1550W
雾化室	PFA 旋流	载气流速	1.08L/min
中心管	2.0mm 蓝宝石	接口锥	Pt
测定模式	SQ	测定模式	TQ
100% O_2			
CRC 气体	100% He 4.5ml/min	CRC 气体	0.26ml/min (Mass Shift) 0.85ml/min(On Mass)

结果与讨论

1 镍基高温合金中砷和硒的测定

硒的ICPMS测定，除了有氩多原子离子干扰外，镍基的氧化物和氢氧化物离子也严重干扰高丰度 ^{78}Se 和 ^{80}Se 的测定。砷的测定，除了受到 $^{75}\text{ArCl}$ 离子的干扰外，由于镍基高温合金通常含有5 ~ 10%的Co，因此还会受到 ^{75}CoO 离子的干扰。如：Se的干扰

同位素	丰度 (%)	基体干扰	镍基合金干扰
^{74}Se	0.90		$^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
^{76}Se	9.00	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	$^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
^{77}Se	7.60	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	$^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
^{78}Se	23.60	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{78}\text{Kr}^+$	$^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
^{80}Se	49.70	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{80}\text{Kr}^+$	$^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$
^{82}Se	9.20	$^{82}\text{Kr}^+$	$^{64}\text{Ni}^{18}\text{O}^+$, $^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
^{75}As	100	$^{75}\text{ArCl}^+$	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$

在SQ模式采用He KED模式可以消除Ar基多原子离子的干扰，但无法消除有Ni和Co合金基体的氧化物和氢氧化物离子干扰。采用外标法，测定的结果较标准值偏高。如下表所示：

标准物质	测定值		标准值
	^{78}Se	^{82}Se	
GBW01636	15.667	11.441	9.8
GBW01637	19.009	15.84	12
GBW01638	10.326	6.183	4.1
GBW01639	8.547	3.861	2.5
GBW01640	8.578	1.008	2.2

标准物质	测定值		标准值
	^{75}As	As	
K3-6	6.727	2	
K3-7	36.678	30	
K3-4	63.645	56	

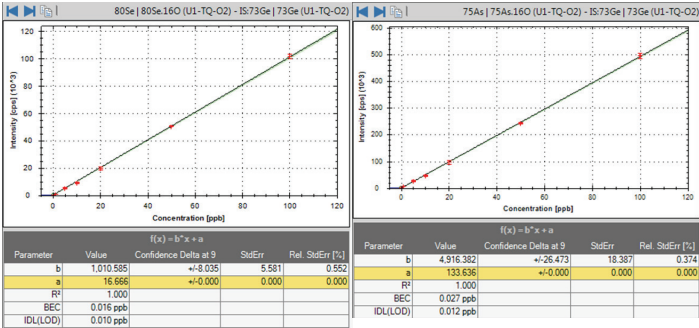
即便使用SQ加氧模式，采用 SeO^+ 和 AsO^+ 测定，由于CRC碰撞反应池中存在大量基体离子，将产生复杂的Ni基复杂水合分子离子，也无法完全消除干扰。采用TQ加氧的Mass Shift

模式，Q1可选择待测离子的质量数，将大量的Ni Co基体离子和与AsO、SeO具有相同质量数的Zr和Mo等离子先行剔除，从而可以获得准确的结果。

标准物质	测定值		标准值
	^{78}Se $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}$	^{80}Se $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$	
K3-4	0.77	0.77	0.7
K3-6	2.97	2.92	3.0
K3-7	6.16	6.07	6.0

标准物质	测定值	标准值
	^{75}As	As
K3-6	2.20	2
K3-7	33.0	30
K3-4	54.8	56

使用模式自动调谐功能可获得最佳的CRC碰撞反应池氧气流量，并获得高的产物离子灵敏度，见如下校正曲线图。 $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$ 灵敏度为1000cps/ppb； $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$ 灵敏度为5000cps/ppb。

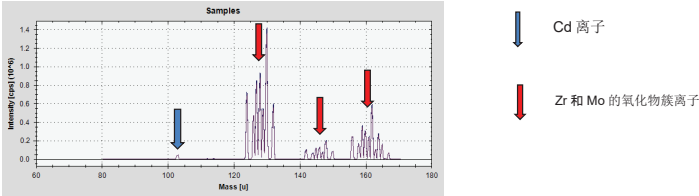


2 含锆和钼高温合金中镉的测定

高温合金中通常含钨钼锆等以提高合金的高温强度和抗蠕变，痕量镉Cd的测定会受到锆和钼的氧化物和氢氧化物严重干扰。

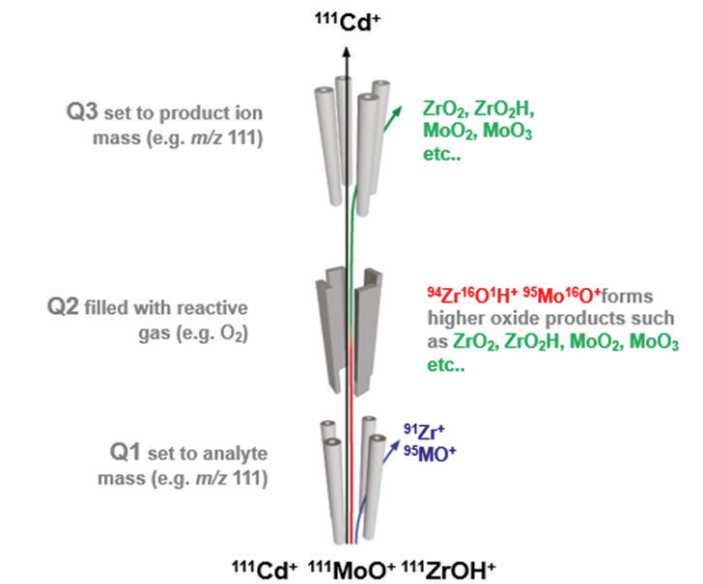
同位素	质量数	丰度	干扰
^{110}Cd	109.9030	12.49	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$ $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{111}Cd	110.9042	12.80	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{112}Cd	111.9028	24.13	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$ $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{113}Cd	112.9044	12.22	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{114}Cd	113.9034	28.73	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$

使用反应气体如高纯氧气和氨气，将基体锆和钼生成氧化物或氨的簇离子进行质量迁移，镉并不与氧和氨反应，在其原质量数进行测定，所谓的“On Mass”测定模式。

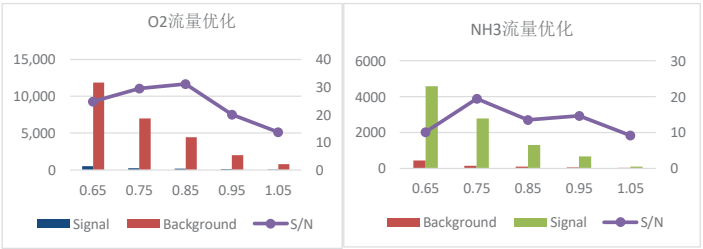


在SQ测定模式中，由于Qcell中同时存在大量的Zr和Mo基体离子，将与通入池体中的氧气进行反应，在消耗氧气的同时也对Cd离子产生干扰，因此无法完全消除干扰。而TQ测定

模式，在Q1中可以设置只允许Cd的测定同位素通过，因此将Zr和Mo基体离子完全排除。而Zr和Mo的氧化物和氢氧化物离子在Qcell中与通入的氧气或氨气反应，生产簇离子进行质量数迁移，从而可获得理想的测定结果。

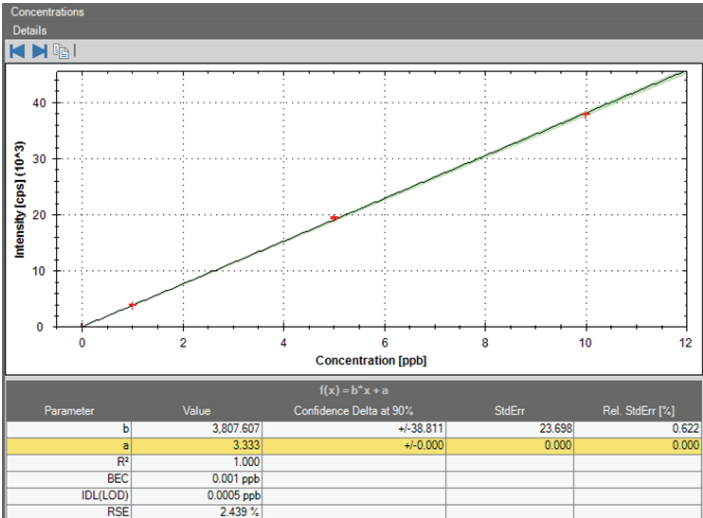


TQ on mass 测定模式Qcell反应气体流量优化。对于痕量待测元素反应质量数迁移测定（mass shift）模式，反应气体流量可以通过自动调谐进行优化，如As和Se的测定。而要将不同含量的基体离子进行反应迁移，待测元素离子在原质量数测定，通入池气体的流量需要手动优化。通过逐渐提高反应气流量，基体干扰离子信号下降，同时待测元素离子的信号也逐渐下降，以其最佳信背比的反应气流量作为最佳流量。



100ppmZr基体背景和1ppb ^{111}Cd 信号加氧气和加氨气反应的流量优化，最后选择0.85ml/min 氧气反应。

配置1.0, 5.0和10.0ppb的Cd校正曲线标准点，在TQ-O2 on mass测定模式下，得到校正曲线， ^{111}Cd 的灵敏度3800cps/ppb，检出限为0.5ppt



分别测定100ppmZr和Mo的标准溶液，同时测定加标1ppb-Cd，回收率为86-89%

Sample ▾	Label ▾	▾ 111Cd 111Cd (S-TQ-O2) [ppb] ▾	▾ 114Cd 114Cd (S-TQ-O2) [ppb] ▾
BLK		0.000	0.000
STD			
UNKNOWN	blk	0.001	0.002
UNKNOWN	Zr 100ppm	0.044	0.061
UNKNOWN	Zr 100ppm+1ppbCd	0.930	0.937
UNKNOWN	Mo 100ppm	0.122	0.088
UNKNOWN	Mo 100ppm+1ppbCd	0.980	0.931

3 测定结果

按照上述样品前处理方法，iCAP TQ测定了3个镍基高温合金标准样品，方法使用水溶液标准溶液外标法测定，Sc Ge Rh和Tb作为内标校正元素，除了As Se Ag Cd采用TQ-O2模式测定外，其它元素都SQ-KED模式测定。结果与标准值符合性较理想。

分析物	测定模式	K3-4测定值	K3-4标准值	K3-6测定值	K3-6标准值	K3-7测定值	K3-7标准值
^{71}Ga	SQ-KED	88.0	87	24.2	23	13.3	13
^{75}As $^{75}As^{16}O$	TQ-O2	54.8	56	2.2	2	33.0	30
^{80}Se $^{80}Se^{16}O$	TQ-O2	0.77	0.7	3.0	3	6.1	6
^{107}Ag ^{107}Ag	TQ-O2	1.0	1	1.4	1	6.4	6
^{111}Cd ^{111}Cd	TQ-O2	2.1	2	0.40	0.5	8.9	9
^{115}In	SQ-KED	3.7	4	5.5	5	10.7	12
^{118}Sn	SQ-KED	12.1	13	10.5	10	22.0	20
^{121}Sb	SQ-KED	10.2	10	6.3	6	10.3	10
^{125}Te	SQ-KED	12.0	11	4.8	5	10.8	11
^{205}Tl	SQ-KED	1.1	1	0.88	0.8	7.4	8
^{208}Pb	SQ-KED	4.5	5	2.6	3	7.5	8
^{209}Bi	SQ-KED	0.39	0.4	0.43	0.5	2.7	3

结论

iCAP TQ三重四极杆ICPMS将IMS智能化质量筛选与Reaction Finder软件有效结合，将高温合金中大量的NiCo等基体离子在Q1中去除，进而通过Qcell的加氧碰撞反应采用Mass Shift及On Mass测定模式，可应用于合金中mg/kg级的AsSeCd痕量有害杂质元素的准确测定。TQ和SQ设置可以在一个方法中切换，实现多元素一次测定。采用水溶液标准结合内标元素校正或者高温合金系列标准物质做校正曲线都可以获得理想的结果。

参考文献

1. AN43404: Accurate measurement of elemental impurities in metals and metal alloys using the Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS, Marcus Manecki, Daniel Kutscher, Shona McSheehy Ducos
2. AN: iCAP Qc ICPMS测定高温合金中PbBiInTiTe等痕量有害金属元素含量



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
S C I E N T I F I C