

# 电感耦合等离子体质谱法测定钛及钛合金中痕量汞和钇

马晓敏<sup>1,2</sup>, 刘雷雷<sup>1</sup>, 禄妮<sup>1</sup>, 杨坤<sup>2</sup>

(1. 西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安 710201)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 痕量杂质元素的高效精准测定是高品质钛及钛合金稳定生产的核心保障技术。针对现有检测方法存在的钛合金中痕量杂质元素检测方法的空白, 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS), 通过优化电感耦合等离子体质谱仪工作参数, 系统研究了检测用同位素种类、溶样方法以及内标元素对测试精准度的影响规律, 建立了钛及钛合金中痕量汞和钇的检测方法。结果表明: 所建立的检测方法对于汞和钇含量为 0.10~100.0 ng/mL 的样品, 其线性相关系数高于 0.999, 汞和钇的检出限分别为 0.07 ng/mL 和 0.06 ng/mL, 样品的加标回收率在 97.0%~102.2%之间。该检测方法灵敏度高、结果准确, 可以满足高品质钛及钛合金中痕量汞和钇的高效精准测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 钛及钛合金; 汞; 钇

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)05-026-04

## Determination of Trace Mercury and Yttrium in Titanium and Titanium Alloys by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Ma Xiaomin<sup>1,2</sup>, Liu Leilei<sup>1</sup>, Lu Ni<sup>1</sup>, Yang Kun<sup>2</sup>

(1. Xi'an Hantang Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The efficient and accurate determination of trace impurities is the core guarantee technology for the stable production of high-quality titanium and titanium alloys. Aiming at the blank of the existing detection methods for trace impurity elements in titanium alloys, this paper adopts inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), through the optimization of the working parameters of inductively coupled plasma mass spectrometer, systematically studies the influence of the types of isotopes used for detection, sample dissolution methods and internal standard elements on the test accuracy, and establishes a detection method for trace mercury and yttrium in titanium and titanium alloys. The results show that the detection method established has a linear correlation coefficient higher than 0.999 for mercury and yttrium concentrations ranging from 0.10 ng/mL to 100.0 ng/mL. The detection limits for mercury and yttrium are 0.07 ng/mL and 0.06 ng/mL, respectively. The recovery rate of the sample is between 97.0% and 102.2%. These results show that the detection method established has high sensitivity and accuracy, and can meet the efficient and accurate determination of trace mercury and yttrium in high-quality titanium and titanium alloys.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass spectrometry; titanium and titanium alloys; mercury; yttrium

近些年,随着钛及钛合金熔炼与加工技术的进步,其在航空航天等领域的应用越来越广泛,多种新型高性能钛合金(如 TC21、TC4-DT 等)在不同型号装备

中得到批量应用<sup>[1-3]</sup>。

杂质元素作为影响钛合金品质的关键,痕量杂质元素的精确测定一直都是钛合金成分分析领域所关注的焦点。国内外先后开发了滴定法<sup>[4]</sup>、直流电弧原子发射光谱法<sup>[5-6]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[7]</sup>、X 射线荧光光谱法<sup>[8]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[9]</sup>和电感耦合等离子体质谱法<sup>[10]</sup>等方法。然而,现有方法均

收稿日期: 2023-06-08

基金项目: 陕西省重大科技专项 (2019zdzx01-04-03); 科技开放共享平台项目 (2021PT-024, 2017KTPT-08)

通信作者: 马晓敏 (1985—), 女, 高级工程师。

未实现钛合金中痕量汞元素的高效精确检测,也没有相关研究报道涉及到钛合金中汞元素的测定。另一方面,现有的直流电弧原子发射光谱法对于钇元素的检测下限偏高( $\geq 0.0010\%$ )<sup>[5]</sup>,并且样品前处理过程复杂、稳定性较差,难以满足高品质钛及钛合金的检测需求。因此,如何填补现有痕量元素检测方法的空白,建立钛及钛合金中痕量汞和钇的高效精确检测方法对于钛及钛合金的分析检测具有重要的意义。

电感耦合等离子体质谱法具有快速、准确、线性范围宽、可多元素同时测定等优点,在金属材料分析<sup>[11-12]</sup>、环境检测<sup>[13-14]</sup>、生命科学等领域得到了广泛的应用。本实验采用电感耦合等离子体质谱法,通过研究溶解酸体系、工作参数、同位素选定、内标溶液等测试条件对测试过程及结果的影响,建立钛合金中痕量汞和钇的精准检测方法,以期为我国高品质钛及钛合金的制造与检验提供方法依据。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

实验用仪器包括: NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国珀金埃尔默公司), 配备耐氢氟酸雾化器、刚玉中心管、镍采样锥、镍截取锥; BSA 124s 型电子天平(德国赛多利斯公司); DS24-35F 型电热板(Labotery 公司)。

实验用试剂包括: 硝酸(MOS 级, 天津科密欧化学试剂有限公司), 氢氟酸(MOS 级, 天津科密欧化学试剂有限公司), 纯水(二级去离子水, 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ); 质量浓度为  $1 \text{ ng/mL}$  的 Mg、In、Ba、Ce、U 仪器调谐溶液(美国珀金埃尔默公司); 质量浓度为  $1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$  的 Hg、Y、Rh、Tm 单元素标准溶液(国家标准溶液, 钢铁研究总院)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准溶液和内标溶液的配制

采用逐级稀释法将待测元素 Hg 和 Y 单元素标准溶液配制成系列混合标准溶液。其中, Hg 和 Y 的浓度分别为 0.00、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00、50.00、100.00  $\text{ng/mL}$ , 每个标准溶液补加 2 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 以便使标准溶液和样品的酸介质一致。采用逐级稀释的方法将 Rh 和 Tm 单元素标准溶液配制成混合内标溶液, 其中, Rh 和 Tm 含量为  $10 \text{ ng/mL}$ 。

#### 1.2.2 样品前处理及测定

准确称取  $0.1000 \text{ g}$  高纯钛或钛合金的屑状样品置于  $100 \text{ mL}$  聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 于电热板上  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  低热溶解约 5 min, 待溶液清亮后取下, 完全冷却后转至  $100 \text{ mL}$  塑料容量瓶中,

定容备用。随同试样做试剂空白试验。

采用 ICP-MS 进行检测, 以 Hg、Y 的浓度为横坐标, 以信号相应强度为纵坐标, 绘制标准工作曲线。采用两路蠕动泵的方式进样, 一路导入试剂空白、标准系列和样品, 另一路导入混合内标溶液。

#### 1.2.3 仪器参数优化

待 ICP-MS 仪器点火稳定后, 对仪器的各项参数进行优化和调谐, 通过对含有  $1 \text{ ng/mL}$  Be、Mg、In、U 的混合调谐溶液中元素灵敏度、氧化数比例  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ 、双电荷数目、背景和精密度逐一检测, 优化出 ICP-MS 仪器的最佳工作参数。最终确定的钛及钛合金中痕量元素检测时的工作参数如表 1 所示。

表 1 钛及钛合金中痕量元素测定时的工作参数

Table 1 Determination parameters of trace elements in titanium and titanium alloys

Flow rate of carrier gas	Flow rate of auxiliary gas	Flow rate of plasma gas	Power
0.89 L/min	1.2 L/min	18 L/min	1100 W

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法的选择

钛及钛合金样品的溶解可采用硝酸-氢氟酸混酸或硝酸-盐酸混酸进行。但在使用硝酸-盐酸混酸溶解样品时, 需要长时间加热才能使溶液完全清亮, 测试效率较低, 因而多采用硝酸-氢氟酸混合酸溶解样品。对于高品质钛及钛合金中痕量元素的检测, 通常采用杂质含量为 ppb 级别的 MOS 级酸溶液以避免产生新的污染。由于 Y 为稀土元素, 可能会与氢氟酸发生反应形成氟化物沉淀, 从而影响 Y 元素的测定, 故实验选用氢氟酸含量不同的 3 种酸介质(见表 2), 对  $50 \text{ ng/mL}$  Y 的标准溶液进行检测, 分析 Y 元素的浓度变化。从表 2 可以看出, Y 的信号值较为稳定, 几乎没有变化的迹象, 说明 2% 以内的氢氟酸不会对低含量的稀土元素 Y 的测定产生影响。在本实验中, 最终确定采用 2 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸来溶解钛及钛合金试样, 并确保标准系列溶液和样品中酸度完全一致。

表 2 不同酸介质对 Y 元素测试结果的影响

Table 2 Influence of acid medium for sample dissolution on test results of Y element

	2% HNO <sub>3</sub>	2% HNO <sub>3</sub> +1% HF	2% HNO <sub>3</sub> +2% HF
$\rho(\text{Y})/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	50.05	50.12	50.08

### 2.2 测定同位素选择

质谱测试时, 根据丰度较大、干扰较小、灵敏度

较高的原则来选择待测元素的同位素<sup>[15]</sup>,同时需综合考虑信噪比、稳定性及待测元素间的相互干扰,才能确保分析结果的准确性。表3列出了Hg和Y的同位素质量数、天然丰度及潜在的干扰物。其中,Y只有<sup>89</sup>Y 1个同位素,且无干扰物。Hg有6个同位素,经综合考虑,实验时选择干扰物最少且天然丰度最高的<sup>202</sup>Hg为测定同位素。

表3 待测元素同位素的选择依据

Element	Mass	Natural abundance/%	Interfere
Hg	198	9.97	Pt, TaO, WO, HfO
	199	16.87	TaO, WO
	200	23.10	WO
	201	13.18	WO
	202	29.86	WO
	204	6.87	Pb, WO
Y	89	100.00	—

### 2.3 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析方法中,待测元素的信号响应值会明显受到基体的非谱线干扰,使信号值在标准溶液中相比实际样品中显著增强或降低。考察了不同浓度钛基体中 Hg 和 Y 的信号强度来探究钛基体对这 2 种元素的干扰情况。分别在 0、0.5、1.0 mg/mL 3 种不同浓度的钛基体溶液中加入 1 ng/mL Hg 和 1 ng/mL Y 的混合标准溶液,Hg 和 Y 元素的回收量测量结果见表 4。

表4 基体浓度对待测元素回收量的影响

Matrix concentration/mg·mL <sup>-1</sup>	$\rho(\text{Hg})/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\rho(\text{Y})/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$
0	0.98	1.01
0.5	0.87	0.95
1	0.73	0.92

从表4可以看出,钛基体浓度影响待测元素的信号,且基体浓度越大,信号抑制作用越明显,回收量偏低。为了有效消除这种非谱线干扰,提高实验过程中的稳定性,需要通过加入内标的方式进行测量。内标元素的使用可以有效克服基体效应,提高实验稳定性和分析结果的准确性。本实验中,采用了在线加入内标的方法,并优化了内标元素的种类,以有效补偿由基体效应而引起的测量偏差。

选择了 Rh 和 Tm 2 种内标进行基体效应的校正,

通过统计回收率来优化内标元素的选择。结果表明,Rh 为内标时,Y 的回收率介于 95%~115%之间,而 Hg 的回收率偏大(>120%);Tm 为内标时,Y 的回收率在 97%~104%之间,Hg 的回收率在 98%~115%之间,结果令人满意。故最终选择 Rh 为测定 Y 的内标,Tm 为测定 Hg 的内标,这也符合内标选择中质量相近的原则。

### 2.4 工作曲线和检出限

在仪器优化后的参数条件下,检测 Hg 和 Y 系列标准溶液,以待测元素的浓度为横坐标(单位 ng/mL),各元素采集信号强度为纵坐标(单位 cps)绘制标准工作曲线,见图1。获得的标准曲线方程及相关系数如下:

$$\text{Hg: } y=1245.3x + 216.26, R^2=0.999\ 91$$

$$\text{Y: } y=2412.8x + 681.36, R^2=0.999\ 88$$

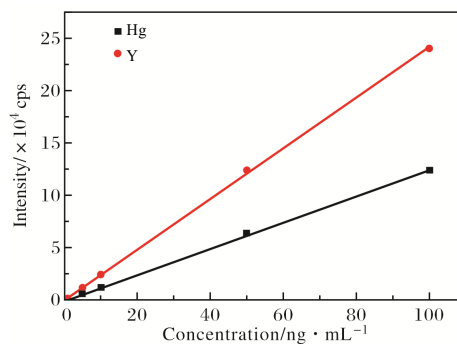


图1 标准工作曲线

Fig.1 Calibration curves

完全按照样品制备的方法制备酸空白溶液 11 份,上机连续进行检测,计算出标准偏差 SD。3 倍的标准偏差对应样品的含量即为方法的检出限,10 倍的标准偏差对应样品的含量即为方法的定量限<sup>[16]</sup>。本方法中 Hg 和 Y 的检出限和定量限见表 5。

表5 Hg 和 Y 的检出限和定量限

Element	Standard deviation (n=11)	Detection limit/ng·mL <sup>-1</sup>	Quantification limit/ng·mL <sup>-1</sup>
Hg	0.023	0.07	0.23
Y	0.020	0.06	0.20

## 3 样品测定

### 3.1 随同空白试验

样品前处理时随同试样做试剂空白试验。经检测,试剂空白中 Hg 和 Y 的含量分别为 0.002、0.003 ng/mL,均小于 1 ng/mL。

### 3.2 加标回收实验

为了证明所建方法的准确性和稳定性,在高纯钛

样品中分别加入 1、5、10 ng/mL 的 Hg 和 Y 进行加标回收实验,并平行实验 7 次,相对标准偏差(RSD)和回收结果如表 6 所示。从表 6 可以看出,相对标准偏差均 $\leq 2.3\%$ ,待测元素的加标回收率在 97.0%~102.2% 之间,实验结果的准确性和稳定性均较好。

表 6 加标回收实验结果

Table 6 Results of spiking recovery experiments

Spiking concentration /ng·mL <sup>-1</sup>	Element	Average detection concentration /ng·mL <sup>-1</sup>	Relative standard deviation	Recovery rate/%
1	Hg	0.99	1.1	99.0
	Y	0.97	2.0	97.0
5	Hg	4.92	1.5	98.4
	Y	5.10	2.3	102.0
10	Hg	10.22	0.8	102.2
	Y	10.13	0.5	101.3

### 3.3 精密度及比对实验

在仪器最优的工作条件下,在不同时间段分别对 11 份钛合金样品按优化后的同位素和内标进行测定,计算精密度( $n=11$ ),并将检测结果与 ICP-AES 法的测定结果进行比对,实验结果见表 7。从表 7 可以看出,RSD 小于 2.2%,与 ICP-AES 的测定结果完全一致,说明此方法精密度良好,且结果准确可靠。

表 7 精密度实验及比对实验结果

Table 7 Precision experiment and comparison experiment results

Element	Average concentration/% ( $n=11$ )	Relative standard deviation	ICP-AES determination result/%
Y	0.0001	2.2	<0.0005
Hg	0.0002	1.4	<0.0005

## 4 结 论

(1) 采用电感耦合等离子体质谱法,在优化仪器参数、同位素选择、酸度影响及内标元素等实验条件的基础上,通过综合分析待测元素的天然丰度和干扰因素,建立了不经分离富集而直接快速测定钛及钛合金中汞和钇含量的方法。

(2) 汞和钇的检出限分别为 0.07、0.06 ng/mL,表明该方法具有高的灵敏度和低的检测限。

(3) 所建立的检测方法前处理简单、灵敏度高、稳定性好,结果准确可信,可满足高品质钛及钛合金中汞和钇痕量杂质元素的高效精确测定。

### 参考文献 Reference

- [1] 刘奇先,刘杨,高凯. 钛合金的研究进展与应用[J]. 航天制造技术, 2011(4): 45-48.
- [2] 何蕾. 基于专利分析的我国钛及钛合金材料发展研究[J]. 新材料产业, 2018(8): 34-38.
- [3] 赵树萍,吕双坤. 钛合金在航空航天领域中的应用[J]. 钛工业进展, 2002, 19(6): 18-21.
- [4] 中国有色金属工业协会. 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分: 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(含钒): GB/T 4698.10—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [5] 中国有色金属工业协会. 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 21 部分: 锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、铅量的测定 原子发射光谱法: GB/T 4698.21—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [6] 王辉,马晓敏,郑伟,等. 直流电弧原子发射光谱仪测定钛和钛合金中微量杂质元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 506-511.
- [7] 中国有色金属工业协会. 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 1 部分: 铜量的测定 火焰原子吸收光谱法: GB/T 4698.1—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] 张环月,季守华,李春艳. X 射线荧光光谱法测定铬、钒、钛共存的钛合金中 12 种元素[J]. 冶金分析, 2014, 34 (5): 30-34.
- [9] 中国石油和化学工业协会. 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则: GB/T 23942—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] 全国有色金属标准化委员会. 高纯钛化学分析方法 痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: YS/T 892—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [11] 吴浅耶,孙建民,张维权,等. 超级微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定氮化铝粉中钠钨铁锌钛[J]. 冶金分析, 2022, 42(7): 19-25.
- [12] 杨国武,侯艳霞,刘庆斌,等. 萃取分离-电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中痕量镉[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 1-6.
- [13] 赵志飞,任小荣,李策,等. 氧气反应模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中的镉[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 95-102.
- [14] 闫蒲根,周桂红,夏强,等. 固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定钢铁冶炼工业废水中铈[J]. 冶金分析, 2022, 42(10): 57-62.
- [15] 沈建,王兵,徐倩茹,等. 微波消解-基体匹配高分辨电感耦合等离子体质谱法测定煤中钽铀钍[J]. 冶金分析, 2022, 42(6): 30-36.
- [16] 巩海娟,王玉,韩健,等. 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中痕量稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 42-47.