

Progress in the Application of Mass Spectrometry Analysis in the Detection of Tungsten Powder Products

Yuanping Zheng Mingming Xie Bo Wang

Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710077, China

Abstract

This article provides a systematic review of the advancements in the application of glow discharge mass spectrometry (GDMS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in the detection of tungsten powder products from 2000 to 2024. The study shows that GDMS, using solid direct injection, can achieve full-element synchronous analysis (such as the detection of 66 trace elements by Li Baocheng et al.) and a detection limit at the ng/g level, significantly enhancing the efficiency and accuracy of impurity analysis in high-purity tungsten ingots. After optimizing parameters (such as a discharge current of 45mA and an argon gas flow rate of 0.44L/min), the relative standard deviation (RSD) can be controlled within 50%. ICP-MS technology, through innovative pre-treatment methods and anti-interference strategies, effectively overcomes multi-atomic ion interference and matrix suppression effects, achieving a detection limit of 0.03–0.45 μ g/g for 26 trace elements with a recovery rate of 88%–116%.

Keywords

Tungsten; Mass spectrometry; GDMS; ICP-MS; Tungsten powder

质谱分析法在钨粉产品检测中的应用进展

郑苑萍 谢明明 王波

金堆城钼业股份有限公司, 中国·陕西 西安 710077

摘要

本文系统综述了2000-2024年辉光放电质谱法(GDMS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在钨粉产品检测中的应用进展。研究表明, GDMS应用固体直接进样, 有着全元素同步分析能力(如李宝城等实现66种痕量元素检测)和ng/g级检出限, 显著提升了高纯钨锭杂质分析的效率与准确性。优化参数后(如放电电流45mA、氩气流量0.44L/min), 其相对标准偏差(RSD)可控制在50%以内。ICP-MS技术则通过创新前处理方法和抗干扰策略, 有效克服了多原子离子干扰和基体抑制效应, 使26种痕量元素的检出限达0.03–0.45 μ g/g, 回收率达88%–116%。

关键词

钨; 质谱; GDMS; ICP-MS; 钨粉

1 引言

金属钨因具有高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨和热膨胀系数小等优点而被广泛应用于制备各种合金材料^[1]。难熔金属钨由于电子迁移抗力强、高温稳定性好以及电子发射系数高等优点, 在半导体制造中被用于制备溅射薄膜材料的钨和钨合金靶材^[2]。钨溅射靶材是实现制备低电阻率钨薄膜的关键材料、其性能在一定程度上取决于原料高纯钨粉的性质。高纯钨溅射靶材要求钨粉具有纯度高(5N)^[3]。钨粉国家标准 GB/T 3458-2006^[4] 规定: 钨粉按化学成分和用途不同, 分为 FW-1、FW-2、FWP-1 三个牌号。钨粉的化学成分分析方法按 GB/T 4324 的规定进行。GB/T 4324.1 ~ 28-2012^[5] 钨化学分析方法中包含 28 种分析检测方法, 涵盖火焰原子吸

收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、脉冲加热惰气熔融-红外吸收法等多种检测方法。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是一种基于电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和质谱法(MS)的综合性分析检测技术, 拥有较低检出限、高灵敏度、分析速度快、可同时检测多种金属元素等优势, 在工业样品金属元素检测方面具有广阔的应用前景^[6]。

GDMS 是辉光放电质谱法(glow discharge mass spectrometry)的简称。是利用辉光放电源作为离子源与质谱仪器联接进行质谱测定的一种分析方法。GDMS 已成为无机固体材料, 尤其是高纯材料杂质成分分析的强有力方法^[7]。

本文主要对 2000-2024 年我国钨粉产品 GDMS 和 ICP-MS 质谱分析方法在钨粉产品检测分析中的应用进展情况进行总结分析。

【作者简介】郑苑萍(1984–), 女, 中国陕西大荔人, 本科, 工程师, 从事金属材料研究。

2 GDMS 在钨粉产品检测中的应用

电感耦合等离子体质谱联用技术本身属于一种实现了4级杆质谱仪快速灵敏扫描和ICP高温电离特性综合后的一同位素分析技术^[8]。

行业标准YS/T 901-2013^[9]中将试料作为阴极进行辉光放电、其表面原子被溅射而脱离试料进入辉光放电等离子体中、离子化后再被导入质谱仪中进行测定。在每一元素同位素质量数处以预设的扫描点数和积分时间对相应谱峰积分、所得面积即为谱峰强度。在缺少标准样品时、计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数;有标准样品时、则需要通过在与被测样品相同的分析条件、离子源结构以及测试条件下对标准样品进行独立测定获得相对灵敏度因子、应用该相对灵敏度因子计算出各元素的质量分数。

余琼、翟宇鑫等^[10]通过优化辉光放电工艺参数、选择合适的同位素及分辨率,建立了辉光放电质谱法(GDMS)测定高纯钨中10种痕量杂质元素的分析方法。优化后的放电条件为:放电电流3.0 mA、放电气体流量500 mL/min、预溅射时间20 min。为提高痕量杂质元素的检测准确度,利用高纯钨标准样品对10种元素的相对灵敏度因子(RSF)进行了校正,获得了与基体匹配的RSF。方法中10种元素的检出限为0.005~0.019 $\mu\text{g/g}$ 、定量限为0.017~0.064 $\mu\text{g/g}$ 。按照实验方法测定高纯钨中10种杂质元素,并用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的测定结果作为比较以验证准确性。结果表明:样品中杂质元素的含量为0.027~155.07 $\mu\text{g/g}$ 、质量分数小于100 $\mu\text{g/g}$ 的杂质元素,其结果相对标准偏差(RSD、n=6)均小于30%;质量分数大于100 $\mu\text{g/g}$ 的杂质元素,其结果RSD(n=6)小于10%。除Mg、Sn、Pb低于ICP-MS的检出限外,其余各杂质元素的测试结果与ICP-MS结果基本一致。

汤云腾、张其凯等^[11]采用辉光放电质谱法直接测定钨钛合金中的杂质元素。对放电电流、气体流量和预溅射时间等条件进行优化、用仪器内置的标准相对灵敏度因子(RSFstd)进行半定量分析。同时用已定值的钨钛合金作为标样校正仪器、获得校正后的相对灵敏度因子(RSFWTi)、再应用于定量分析。结果表明、未校正测量值与参考值比值在0.5~1.6之间、相对标准偏差(RSDs)小于5%、满足半定量分析要求。经RSFWTi校正的测量值与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测得的结果比较、相对偏差(RD)小于20%、该方法适用于合金中杂质元素定量分析。

李宝城、刘英等^[12]采用辉光放电质谱法(GD-MS)同时测定了高纯钨锭中66种痕量杂质元素。主要杂质元素(K、Ba等)的测定值与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)定量分析结果经F检验和T检验均验证在显著性水平为10%时、两者无显著性差异。试验表明GD-MS法对高纯钨锭的无标准样品的快速分析有较高的准确度。与ICP-MS法相比、GD-MS能直接分析固体样品、并具有分析元素多、测定范

围广、检测限低、分析速度快等众多优点、已被公认为是最佳的高纯金属痕量杂质元素分析方法之一。对于高纯钨、选定的仪器工作条件为:放电电流:45mA、放电气体流量:0.44L/min。GD-MS法对于以上三种高纯金属中的大多数杂质元素的检出限可以达到ng/g量级、测定值在0.005 $\mu\text{g/g}$ ~127.3 $\mu\text{g/g}$ 之间、相对标准偏差能保证在50%以内、能够满足高纯金属钨样品的分析测试需要^[13]。

3 ICP-MS 在钨粉产品检测中的应用

吴辛友、章坚等^[14]研究了99.999%高纯钨粉中15个痕量杂质元素的分析检测方法、对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)仪器工作参数进行优化、研究了基体效应、介质影响、并采用内标法、标准加入法消除基体效应、直接测定高纯钨粉中15个待测痕量元素、取得较好的效果。V、Ni、Co、Mn、As、Sb、Bi、Ag、Cu等多种元素检测范围达到0.10~1.0kg。

张璇等^[15]采用单四极杆ICP-MS法测定高纯钨中Nb、Re和高纯钨中Ta、Pt、Au时、各元素受到基体的复合离子、双电荷离子质谱干扰、需要采用一些手段消除干扰、以实现受干扰元素的准确测定。本文探索了基体分离的方法、优化选择了各项实验条件、建立了基体分离-ICP-MS测定高纯钨中、高纯钨中痕量杂质元素的检测方法。采用钨酸铅沉淀法分离钨基体、主要研究了溶样试剂、沉淀剂用量、酸度、沉淀温度、加热时间、内标元素等实验条件、优化后的条件为:采用硝酸-氢氟酸混酸溶样、沉淀温度为95℃、滴加2.7 mL·10 mg/mL醋酸铅溶液并持续加热5min、整个分离周期约10 min;选择以Cs作为内标进行测定。建立的方法简单快速、测定溶液中钨残留量低于1 $\mu\text{g/mL}$ 、Nb和Re的定量限分别为0.023 $\mu\text{g/g}$ 和0.12 $\mu\text{g/g}$ 、加标回收率在94%~108%之间、加标样品平行测定5次的RSD在0.7%~6.7%之间。采用氢氧化钨沉淀法分离钨基体、主要研究了氢氟酸用量、酸度、静置时间等实验条件、优化后的条件为:5 mL硝酸和1.25 mL氢氟酸混酸溶样、滴加1.0 mL氨水(1+1)、静置10 min;整个分离周期约20 min、测定溶液中钨残留量低于5 $\mu\text{g/mL}$ 、Pt的定量限为0.24 $\mu\text{g/g}$ 、加标回收率为102%、RSD为4.8%。采用离子交换法分离钨基体、主要研究了进样量、上柱(淋洗)酸度、淋洗流速、洗脱液浓度、洗脱流速等实验条件、优化后的条件为:上柱(淋洗)溶液为10%(V/V)HNO₃-5%(V/V)HF溶液、淋洗流速为1 mL/min、Ta洗脱液为10 mL 2 mol/L NH₄Cl-2 mol/L NH₄F溶液、Pt、Au洗脱液为20 mL 60 g/L 硫脲热溶液、洗脱流速为2 mL/min、进样量为10 mg、整个分离周期约为50 min;Ta洗脱液中钨残留量低于5 $\mu\text{g/mL}$ 、Pt、Au洗脱液中的低于0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、Ta、Pt、Au的定量限分别为0.85 $\mu\text{g/g}$ 、0.72 $\mu\text{g/g}$ 和1.1 $\mu\text{g/g}$ 、加标回收率在82%~109%之间、加标样品平行测定5次的RSD在2.6%~13%之间。

李明、蔡玉曼等^[16]建立了用氧化镁烧结分解-水提取、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钨矿石、钼矿石中

铈的方法。测定范围为 $0.05 \sim 300 \mu\text{g/g}$ 、检出限为 $0.005 \mu\text{g/g}$ 。黄冬根, 廖世军等^[17]用 ICP-MS 法同时测定钨精矿中 Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Mn, Bi, Fe, Sb 14 种杂质元素含量。钨精矿试样经 NaOH-Na₂O₂ 碱熔后, 加入硝酸, 钨以钨酸的形式从溶液中沉淀而分离, 消除了钨基体的干扰。在样品溶液中加入内标元素 ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl, 采用内标法进行校正, 有效克服了基体效应、接口效应及仪器波动所产生的影响; 通过优化仪器工作参数, 选择适当待测元素的同位素, 有效地克服了因质谱干扰所带来的影响。该方法加标回收率为 $90\% \sim 101\%$, 相对标准偏差为 $1.2\% \sim 7.8\%$, 分析结果与国家标准方法结果相吻合, 具有快速、简便、准确等特点, 可用于钨精矿及钨产品中杂质元素分析。

雷天宇^[18]采用了激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 法测定纯钨样品中的痕量元素。实验中优化了仪器工作条件: 激光能量为 85% 、激光脉冲频率为 20Hz 、激光剥蚀孔径为 $150 \mu\text{m}$ 、测定纯钨时的激光扫描速率为 $40 \mu\text{m/s}$ 、纯钨为 $60 \mu\text{m/s}$ 、测定纯钨的氦气流量为 650mL/min 、纯钨为 700mL/min 。通过采集激光未剥蚀时的载气空白信号值计算出的各元素的检出限可以达到 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 量级、满足纯钨的样品的分析测试需求。钨样品中各元素的含量值为 $0.10 \mu\text{g/g} \sim 13 \mu\text{g/g}$ 、相对标准偏差为 $8.2\% \sim 56\%$ 。杂质元素总含量为 $61 \mu\text{g/g}$ 、采用差减法求出纯钨样品的纯度为 99.994% ; 钨样品中各元素的含量值为 $0.071 \mu\text{g/g} \sim 12 \mu\text{g/g}$ 、相对标准偏差为 $6.9\% \sim 63\%$ 。杂质元素总含量为 $41 \mu\text{g/g}$ 、采用差减法求出纯钨样品的纯度为 99.996% 。

张颖、熊静等^[19]采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定高纯钨中 26 种痕量杂质元素、讨论了溶样方式、研究了质谱干扰和钨基体效应、应用屏蔽炬技术消除 ⁵⁶Ar O⁺ 等多原子离子对 Fe、Ca、K 等元素的干扰、采用在线样品标准加入法消除基体效应。各元素的方法检出限 (15σ) 为 $0.03 \sim 0.45 \mu\text{g/g}$ 、对样品加标 $0.5 \mu\text{g/g}$ 的回收率在 $88\% \sim 116\%$ 之间。方法适用于纯度为 99.999% 的高纯钨中痕量杂质元素的测定。

钟道国、潘建忠等^[20]采用 ICP-MS 直接测定纯钨制品中 19 种杂质元素的新方法。对测定中的试液酸度、质谱干扰和基体效应进行了详细考查。采用 In 作内标和标准加入法、可有效地补偿钨基体的抑制效应。方法的检出限范围在 $0.01 \sim 0.05\text{ng/mL}$; 相对标准偏差 (RSD) $< 10\%$; 标准加入回收率 $95\% \sim 108\%$ 之间。解决了国家标准《钨化学分析方法》(GB4324-84) 存在的测定方法众多、预处理流程长、手续繁杂、要做齐所有元素须花费大量的人力、物力和时间的不足。并且本方法测定下限更低、测定范围更宽。该项目提交了试验报告并对检测方法进行了确定、其检测下限及测定范围等技术指标优于 GB4324-1984。

黄冬根、廖世军等^[21]采用电感耦合等离子质谱技术、研究了钨精矿中 Sn、P、Ca、Nb、Ta、Mo、Cu、Pb、Zn、

As、Mn、Bi、Fe、Sb 14 种杂质元素含量的质谱分析方法。钨精矿样经 NaOH-Na₂O₂ 碱熔后、加入硝酸、钨以钨酸的形式从溶液中沉淀而分离、消除了钨基体的干扰。在试样溶液中加入内标元素 Sc、In、Tl、采用内标法进行校正、有效克服了基体效应、接口效应及仪器波动所产生的影响; 通过优化仪器工作参数、选择适当的待测元素的同位素、有效地克服了因质谱干扰所带来的影响。方法的加标回收率为 $90.5\% \sim 101.5\%$ 、相对标准偏差为 $1.2\% \sim 7.8\%$ 、分析结果与按国家标准方法分析的结果相吻合、且具有快速、简便、准确等特点、可用于钨精矿及钨产品中杂质元素含量分析。

邓必阳, 张展霞等^[22]报道了高纯氧化钨中铅、铋、镍、锰等微量杂质的电感耦合等离子体质谱测定方法。选择了仪器最佳操作参数, 考察了质谱干扰和基体效应, 选用标准加入法可克服基体效应。方法不经分离富集, 各元素测量值与标准值相吻合, 相对误差小于 5% , 方法快速、准确。

4 展望

未来, GDMS (辉光放电质谱法) 在高纯金属分析中的应用非常广泛, 高纯钨产品中杂质元素分析越来越多地采用 GDMS 分析。GDMS 通过固体直接进样方式, 无需对样品进行复杂的预处理, 大大简化了分析流程, 提高了分析效率。此外, GDMS 能够实现无标样定量, 降低了分析成本, 并且能够全元素同时分析, 无论是主要元素还是痕量元素, 都能够一次性得到准确的分析结果。作为准确测定的湿法分析检测, ICP-MS 在高纯金属分析中也将作为主流检测分析测试手段应用于高纯金属材料分析, ICP-MS 可以分析钨金属中的多种痕量元素, 实现多元素同步测定。

参考文献

- [1] 刘柏雄, 魏民国, 赵文敏. 钨粉制备及其对钨合金性能影响的研究进展[J]. 江西冶金, 2024, 44 (01): 1-10.
- [2] 顾晓倩, 滕海涛, 曲鹏, 丁照崇, 贾倩, 吕保国. 微纳钨粉制备方法研究评述[J]. 稀有金属, 2023, 47 (10): 1427-1436.
- [3] 顾晓倩. 高纯钨粉纳米化制备工艺及机理研究[D]. 导师: 吕保国. 北京有色金属研究总院, 2021.
- [4] GB/T 3458-2006, 钨粉[S].
- [5] GB/T 4324.1 ~ 28-2012, 钨化学分析方法[S].
- [6] 王宾, 刘毅, 左芳, 陈莉莉, 杨云霞, 郭倩, 温锦荣, 门靖. ICP-MS 在工业领域金属元素检测中的应用研究进展[J]. 化工与医药工程, 2024, 45 (01): 76-81.
- [7] Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS) . eaglabs [引用日期2012-09-14]
- [8] 赵兰涛. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用技术的应用[J]. 化学工程与装备, 2022, (06): 226-227+233.
- [9] YS/T 901-2013, 高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法[S].
- [10] 余琼, 翟宇鑫, 连危洁, 马兰, 李爽, 李明利. 辉光放电质谱法测定高纯钨中10种杂质元素[J]. 冶金分析, 2022, 42 (11): 8-14.