

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.01.012

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定硅石中 5 种杂质元素

薛宾 李莉 柴华宁

(西宁海关技术中心, 西宁 810016)

**摘要** 采用微波消解溶解样品, 建立 ICP-MS 法测定硅石中锰、铜、钒、钛、铬 5 种杂质元素的方法。探讨了溶解样品及消除干扰的最佳方式, 选用 Sc(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 为内标, 动态反应池(DRC)模式进行测定。方法检出限为 0.1  $\text{mg}/\text{kg}^{(51\text{V})}$ ~1.66  $\text{mg}/\text{kg}^{(47\text{Ti})}$ , 加标回收率在 88.6%~109%, 相对标准偏差均小于 3%。方法快速准确, 精密度高, 检出限低, 适合硅石中 5 种杂质元素的测定。

**关键词** 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 硅石; 杂质元素

中图分类号: O657.63; TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)01-0058-04

## Determination of Five Impurity Elements in Silica by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)

XUE Bin, LI Li, CHAI Huaning

(Technology Center of Xining Customs District of China, Xining, Ningxia 810016, China)

**Abstract** In this paper, the microwave dissolution methods is used to dissolve samples, an ICP-MS method was established for the determination of five impurity elements of manganese, cuprum, vanadium, titanium and chromium in silica. The best way to dissolve the sample and eliminate the interference were discussed. Sc(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) was selected as the internal standard and the dynamic reaction cell(DRC) model was used for determination. The detection limit of the method was 0.1  $\text{mg}/\text{kg}^{(51\text{V})}$  to 1.66  $\text{mg}/\text{kg}^{(47\text{Ti})}$ , and the recovery rate was between 88.6% and 109%, and the relative standard deviation was less than 3%. The method is fast and accurate, the precision is good, and the detection limit is low. It is suitable for the determination of five impurity elements in silica.

**Keywords** microwave digestion; inductively coupled plasma; silica; impurity elements

### 前言

硅石是一种天然的硅酸盐矿物, 结构复杂, 通常呈粒状、板状或是块状等, 通常被应用在化工、玻璃、

陶瓷、耐火材料、硅铁等领域, 现今已经发展到可利用硅石生产太阳能级结晶硅<sup>[1]</sup>。硅石的主要成分为二氧化硅, 其杂质元素含量的多少直接影响硅石的品质。硅石的溶解方法一般采用湿法消解, 微波消

收稿日期: 2019-07-19

修回日期: 2019-09-23

基金项目: 青海省科技计划项目(2017-ZJ-762)

作者简介: 薛宾, 男, 助理工程师, 主要从事岩矿冶金分析研究。E-mail: hobbybin@126.com

本文引用格式: 薛宾, 李莉, 柴华宁. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定硅石中 5 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 58-61.

XUE Bin, LI Li, CHAI Huaning. Determination of Five Impurity Elements in Silica by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 58-61.

解具有溶解样品完全、快速、试剂消耗少、空白低等优点<sup>[2]</sup>。目前硅石中杂质元素的分析方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[3]</sup>及X射线荧光光谱法<sup>[4]</sup>。电感耦合等离子体质谱法<sup>[5-6]</sup>因其更低的检出限,在分析硅石中杂质元素时有其独特优势,但在国内期刊很少报道,本法采用电感耦合等离子体质谱仪建立了快速准确测定硅石中杂质元素的测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

ELAN DRC-e型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS美国珀金埃尔默公司,带耐氢氟酸系统);超级微波化学平台(意大利迈尔斯通公司);XS205DU型分析天平(瑞士梅特勒托利多公司);酸纯化器(美国加联公司),YB51型智能样品处理器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

### 1.2 主要试剂

硝酸(分析纯),氢氟酸(超级纯),多元标准溶液(GSB04-1767-2004,100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,国家有色金属及电子材料分析测试中心),Sc标准溶液(GSBG62013-90,1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,国家钢铁材料测试中心),Mg、Pb、Ce、U、Co质谱调谐液(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,美国珀金埃尔默公司),超纯水(电导率18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),液氮,高纯甲烷。

### 1.3 仪器条件

超级微波化学平台消解条件见表1,使用质谱调谐液对电感耦合等离子体质谱仪进行调谐优化,最佳测定条件见表2。

表1 超级微波化学平台消解条件

Table 1 Super microwave chemistry platform digestion conditions

步骤	时间/min	功率/W	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/ $\text{MPa}$
1	15	1 500	140	12
2	5	1 500	140	12
3	15	1 500	240	12
4	10	1 500	240	12

### 1.4 标准曲线

用硝酸(2%)溶液依次稀释多元标准溶液,上机测定,元素浓度及回归方程见表3。

## 1.5 实验方法

称取硅石样品0.20 g(精确至0.000 1 g),放入聚四氟乙烯消解罐中,加入经酸纯化器纯化的硝酸4 mL,氢氟酸1 mL,进行微波消解,消解完成放入智能样品处理器中赶酸1 h,用硝酸(2%)定容至100 mL容量瓶中,Sc标准溶液(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ )作为内标,采用动态反应池模式进行测定,同时进行空白实验。

表2 电感耦合等离子体质谱仪最佳测定条件

Table 2 Optimal determination conditions for inductively coupled plasma mass spectrometer

参数	设定值
雾化气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	0.84
辅助气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	1.27
等离子气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	16.00
脉冲电压/V	950
模拟电压/V	-1 950
透镜电压/V	6.00
RF功率/W	1 000
扫描方式	Peak hooping
动态反应池电压参数 $q$	0.65
动态反应池电压参数 $a$	0
反应气体 $A/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	0.55

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品溶解方法的选择

比较了湿法消解与微波消解。湿法消解溶样完全需加氢氟酸过夜,样品溶解过程时间长;在酸的用量上,湿法消解是微波消解的3~5倍;因微波消解溶样时间短、酸用量少、干扰少、检出限低,实验采用微波消解法。高氯酸的加入会增大质谱干扰,提高检出限,本法不使用高氯酸,用耐氢氟酸进样系统消除氢氟酸对进样系统的影响。

### 2.2 干扰的消除

硅石中主要成分为二氧化硅,且在溶解样品过程中与氢氟酸反应,以四氟化硅形式挥发,干扰主要来源于加入的酸及小部分基体元素,不加高氯酸,使用耐氢氟酸系统可以避免 $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ 对 $^{51}\text{V}$ , $^{16}\text{O}^{35}\text{ClH}$ 对 $^{52}\text{Cr}$ 的干扰,使用动态反应池减小 $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 对 $^{63}\text{Cu}$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 $^{52}\text{Cr}$ 的干扰,匹配等浓度的酸,减小 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}$ 对 $^{55}\text{Mn}$ 产生基体干扰。

表 3 元素浓度及回归方程

Table 3 Element concentration and linear equations

元素	同位素	浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回归方程	相关系数
Mn	55	0 5 10 20 50	$Y=0.001329X$	0.9998
Cu	63	0 1 5 10 20	$Y=0.0004635X$	0.9998
Ti	47	0 50 100 200 500	$Y=0.00002427X$	1.0000
V	51	0 1 5 10 20	$Y=0.0004490X$	1.0000
Cr	52	0 1 5 10 20	$Y=0.0003564X$	1.0000

### 2.3 内标元素的选择

使用内标元素有补偿基体效应和信号漂移的作用,内标元素的选择通常是样品中不含有这种元素,这种元素的加入不会影响分析测定,且与待测元素在相近的质量范围,有相近的第一电离能。实验选择 Sc 作为内标元素,内标元素及待测元素的同位素及第一电离能见表 4。

### 2.4 方法的检出限和精密度实验

在最优的实验条件下,按实验方法做试剂空白 11 个,进行测定,以信号强度标准偏差 3 倍所对应的浓度值为方法的检出限,选用山东省冶金科学研究院 YSBC 28761-95 硅石 1<sup>#</sup>,按实验方法溶解样

品,进行 6 次测定,结果见表 5,方法检出限为  $0.1 \text{ mg/kg} (^{51}\text{V}) \sim 1.66 \text{ mg/kg} (^{47}\text{Ti})$ ,相对标准偏差均小于 3%,结果表明本法检出限低,精密度好,能满足检测需要。

表 4 同位素及第一电离能

Table 4 Isotope and first ionizing energy

元素	同位素	第一电离能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Mn	55	717.4
Cu	63	745.4
Ti	47	658
V	51	650
Cr	52	652.7
Sc	45	631

表 5 检出限和精密度实验

Table 5 Detection limit and precision tests of the method

元素	测定值						RSD <sup>1)</sup>	检出限
<sup>51</sup> V	0.346	0.323	0.335	0.337	0.328	0.324	2.7	0.10
<sup>63</sup> Cu	1.60	1.71	1.73	1.68	1.69	1.66	2.7	0.90
<sup>47</sup> Ti	43.8	45.1	44.6	45.7	45.2	45.4	1.5	1.66
<sup>55</sup> Mn	4.80	4.95	5.43	5.05	5.02	4.97	2.2	0.79
<sup>52</sup> Cr	0.325	0.332	0.328	0.334	0.332	0.320	1.6	0.16

注:1)单位为%,下同。

### 2.5 加标回收实验

选用山东省冶金科学研究院 YSBC 28761-95

硅石 1<sup>#</sup>,进行加标回收实验,结果见表 6,加标回收率在 88.6%~109%,准确度高。

表6 回收率实验

Table 6		Recovery tests of method		/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
元素	样品测定值	标准加入量	总量	回收率 <sup>1)</sup>	RSD <sup>1)</sup>	
Mn	11.7	5	14.8	88.6	5.2	
		5	14.9	89.2		
		5	14.9	89.2		
		10	20.5	94.5		
		10	19.8	91.2		
		10	19.6	90.3		
		20	31.2	98.4		
		20	32.2	102		
		20	31.0	97.8		
Ti	96.6	50.0	145.3	99.1	3.1	
		50.0	150.3	103		
		50.0	145.6	99.3		
		100.0	187.6	95.4		
		100.0	186.9	95.1		
		100.0	190.5	96.9		
		200.0	279.6	94.3		
		200.0	278.6	93.9		
		200.0	279.4	94.3		
Cr	1.68	1.0	2.50	93.3	3.0	
		1.0	2.62	97.8		
		1.0	2.41	89.9		
		2.0	3.62	98.4		
		2.0	3.58	97.3		
		2.0	3.62	98.4		
		4.0	5.54	97.5		
		4.0	5.56	97.9		
		4.0	5.47	96.3		
Cu	4.36	5.0	9.39	100	3.6	
		5.0	9.41	100		
		5.0	9.42	101		
		10.0	15.2	106		
		10.0	15.7	109		
		10.0	14.9	104		
		20.0	24.4	100		
		20.0	24.3	99.8		
		20.0	23.8	97.7		
V	1.12	0.5	1.64	101	2.8	
		0.5	1.58	97.5		
		0.5	1.68	104		
		1.0	2.05	96.7		
		1.0	2.12	100		
		1.0	2.08	98.1		
		2.0	3.22	103		
		2.0	3.28	104		
		2.0	3.18	102		

### 3 结语

采用微波消解法溶解样品,加内标元素对基体效应及信号的漂移进行校正,采用动态反应池模式,

用ICP-MS法测定硅石中锰、铜、钒、钛、铬五种杂质元素。方法的检出限低,方便快捷、准确可靠,适用于硅石中五种杂质元素的分析。

#### 参考文献

- [1]杨合群,艾宁,毛自力,等.宁夏硅石利用之四:生产结晶硅[J].西北地质,2015(4):182.  
YANG Hequn, AI Ning, MAO Zili, et al. Ningxia silicone utilization IV: Production of crystal silicon[J]. Northwestern Geology, 2015(4):182.
- [2]郑凤英,李顺兴,林路秀,等.微波消解-火焰原子吸收光谱法测定硅石中微量铁锰钙镁[J].分析科学学报,2009,25(4):447-450.  
ZHENG Fengying, LI Shunxing, LIN Luxiu, et al. Determination of trace ferro, manganese, calcium, magnesium in silica by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2009, 25(4):447-450.
- [3]朱家群,王学伟,赵蓓蕾. ICP-AES法在高品质硅石矿分析中的应用[J].云南地质,2016,35(2):273-277.  
ZHU Jiaqun, WANG Xuwei, ZHAO Beilei. ICP-AES method in the analysis of high-quality silica[J]. Yunnan Geology, 2016, 35(2):273-277.
- [4]蒋晓光,林忠,李卫刚. X-射线荧光光谱法测定硅石中主次成分[J].冶金分析,2008,28(10):31-35.  
JIANG Xiaoguang, LIN Zhong, LI Weigang. Determination of primary and secondary components in silicone by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(10):31-35.
- [5]马亮帮,张大勇,腾格尔,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中稀土元素[J].中国无机分析化学,2019,9(4):27-30.  
MA Liangbang, ZHANG Dayong, TENG GEER, et al. Determination of rare earth elements in coal by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4):27-30.
- [6]杨生鸿,张明,辛连君.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定碳质板岩样品中铂族元素[J].中国无机分析化学,2019,9(2):42-45.  
YANG Shenghong, ZHANG Ming, XIN Lianjun. Determination of platinum group elements in graphite samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2):42-45.