

doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2025. 03. 012

孙梦荷, 刘春峰, 方迪, 等. 三重串联四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定金属铜/镍/钴中的磷[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 406-413.

SUN Menghe, LIU Chunfeng, FANG Di, et al. Determination of Phosphorus in Copper/Nickel/Cobalt Metal by Triple Tandem Quadrupole-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 406-413.

三重串联四极杆-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定金属铜/镍/钴中的磷

孙梦荷 刘春峰 方迪 苏春风 董梦君 陈殿耿

(北矿检测技术有限公司, 北京 102628)

摘要 针对传统萃取分光光度法在测定金属铜、镍、钴中磷含量时存在的预处理流程繁琐、耗时较长以及使用多种有害有机试剂对环境与健康构成潜在威胁的问题,通过引入质谱的动态反应模式(DRC),利用 $^{31}\text{P}^+$ 与池中 O_2 的反应,通过在 $m/z=47$ 处检测 $^{31}\text{P}^+$ 的氧化物离子 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$,从而实现磷的定量分析,有效解决了多原子离子干扰这一关键难题。在DRC模式下,这一过程不仅提高了磷离子的检测特异性,还显著增强了信号强度,从而确保了分析结果的准确性。通过优化DRC系统工作条件,在 O_2 流速为 0.9 mL/min 的条件下获得 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 的最佳信噪比。为了进一步克服金属铜、镍、钴基体可能产生的基体效应,采用标准加入法的测定方式,实验结果与国家标准方法分光光度法的比对结果高度一致。方法的线性范围为 $0.0001\%\sim 0.0050\%$,线性相关系数均在 0.9995 以上。同时,金属铜、镍、钴中磷的检出限均低于 0.3 ng/mL 。在实际样品测定中,方法的相对标准偏差控制在 $4.1\%\sim 13.8\%$,回收率则在 $94.9\%\sim 118\%$,均符合分析化学的常规要求,方法具有良好的精密度和准确度。三重串联四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在测定金属铜、镍、钴样品中的磷含量方面展现出了卓越的性能,为金属材料中痕量元素的测定提供了一种高效、环保的新途径。

关键词 三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS); 金属铜/镍/钴; DRC

要点

- 建立了测定金属铜/镍/钴中磷的新方法。
- 采用ICP-MS/MS的质量转移-双质量数选择系统测定磷的反应产物离子 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 。
- 结合标准加入法消除金属的基体效应干扰。

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2025)03-0406-08

金属中痕量杂质元素的准确测定是衡量高新技术发展水平的重要标志。一直以来,磷的含量影响着金属的电导率和品位^[1],磷的准确测定是判定金属铜/镍/钴级别的重要检测指标之一,快速准确测定金属中痕量磷的含量对于贸易交易意义重大。现行标准方法通常采用分光光度法虽灵敏准确,但涉及流程长且需使用多种有机试剂,这与“绿色检测”所要求的环保理念相悖。基体匹配法^[2]也常应用于金属中磷的测定,但是检出限尚未达到金属牌号的判定需

求。因此迫切需要建立绿色、高效且低检出限的痕量磷的测定方法。

三重串联四级杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS)具有多元素同时测定^[3]、灵敏度高、分辨率强等^[4]显著优点,是金属中痕量、超痕量元素含量测定的常见方法。对于超高金属材料中的超痕量杂质元素分析而言,辉光放电质谱法(GDMS)^[5]具有分析元素广泛,检出限极低的明显优势,但因其对于标准物质的依赖性,在日常应用中受到一定限

收稿日期: 2024-12-30 修回日期: 2025-01-13

基金项目: 矿冶科技集团有限公司青年科技创新基金资助项目(04-2403); 国家重点研发计划项目(2021YFC2903101)

作者简介: 孙梦荷,女,工程师,主要从事矿物、行业产品及副产品中微痕量无机金属元素分析研究。E-mail: sunmenghe75@163.com

制。高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)^[6]是分析金属、超纯金属的另一种常见方法,通过区分干扰物和目标元素质量数之间的微弱差别,几乎可以解决除同量异位素外的质谱干扰^[7],但在价格方面不具优势。由于磷存在较严重的多原子离子干扰,以及高浓度基体对痕量元素的准确测定存在干扰,是ICP-MS分析金属中痕量元素时面临的普遍问题。

目前,国内外采用三重串联四级杆电感耦合等离子体质谱仪围绕各种复杂金属基体开展磷的分析技术研究已取得大幅进展。早在2002年,KOZONO等^[8]提出了一种在线基质分离/电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),分离钽基体后,测定 $m/z=47$ 分子信号强度,分析高纯度金属钽、氧化亚钽和五氧化二钽中的微量磷,且与辉光放电质谱法(GDMS)的测定结果比对,结果一致。配制动态反应池(DRC)的电感耦合等离子体四极杆质谱仪,已成功用于准确测定金属材质钢样品中的Si、P和S含量^[9],在 O_2 流量为1 mL/min的条件下,通过在 $m/z=45$ 、47和48处分别检测 $^{28}Si^+$ 、 $^{31}P^+$ 和 $^{32}S^+$ 作为氧化物离子 $^{28}Si^{16}OH$ 、 $^{31}P^{16}O$ 和 $^{32}S^{16}O$,消除了 $m/z=28$ 、31和32处多原子离子干扰的影响。胡净宇等^[10]针对高温镍基合金样品,采用王水-氢氟酸溶解样品后,借助三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱仪,在反应池通入氧气流量为0.375 mL/min的条件下,实现了高温镍基合金中痕量磷和硫的定量分析,检出限分别为0.075和0.086 $\mu\text{g/g}$,回收率在96.0%~109%。

本文采用三重串联四级杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS),探索了测定模式、反应气体种类等不同离子筛选技术对于干扰的去除作用,优化了反应气流量对于检出限的影响,对比了不同测定方式对于基体效应消除的效果,建立了金属铜/镍/钴中磷的分析方法,旨在为ICP-MS轻元素分析应用领域提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂和材料

磷标准储备溶液GSB G062008-90(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 介质 H_2O , 钢研纳克)、BV III级硝酸(北京化学试剂研究所)、超纯水(Milli-Q, 18.2 M Ω .cm, 0.22 μm)。

金属铜样品(1#、2#)、金属钴样品(3#)、金属镍样品(4#)。

1.2 仪器

NexION 5000 三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer),测定方式选择质量转移,反应模

式使用了 NH_3 和 O_2 、Q1和Q3分别筛选参与反应的待测离子以及反应后需要被检测的离子产物,仪器参数见表1。

表1 ICP-MS/MS 仪器参数
Table 1 ICP-MS/MS instrumental parameters

Parameters	Value
ICP RF power/W	1 600
Plasma gas flow/(L·min ⁻¹)	16
Auxiliary gas flow/(L·min ⁻¹)	1.1
Nebulizer gas flow/(L·min ⁻¹)	0.96
Scan mode	Mass shift
Cell gas	NH_3 , O_2
Cell gas flow/(mL·min ⁻¹)	0.9
Calibration	Standard addition

1.3 实验方法

分别称取1.00 g(精确到0.000 1 g)金属样品于250 mL石英烧杯中,加入10 mL超纯水和5 mL硝酸,于低温电热板促进溶解。完全溶解后,冷却至室温,以水定容至100 mL石英容量瓶中,混匀。

采用三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪在相应的工作参数条件下进行试液及随同试剂空白的测定,根据标准曲线计算出磷的质量浓度。

1.4 工作曲线配制

磷标准溶液(10.00 $\mu\text{g/mL}$):移取1.00 mL磷标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)于100 mL容量瓶中,加入5 mL硝酸,以水定容,混匀。

磷标准溶液(1.00 $\mu\text{g/mL}$):移取10.00 mL磷标准溶液(10.00 $\mu\text{g/mL}$)于100 mL容量瓶中,加入5 mL硝酸,以水定容,混匀。

采用标准加入法测定金属铜/镍/钴中磷:分别移取金属铜/镍/钴溶液10 mL至100 mL石英容量瓶,依次加入0、0.10、0.50、1.00、5.00 mL磷标准溶液(1.00 $\mu\text{g/mL}$),补加2 mL硝酸,以水定容,混匀。

2 结果与讨论

2.1 样品的溶解

参考GB/T 5121.28—2021《铜及铜合金化学分析方法》、GB/T 8647.11—2019《镍化学分析方法》、YS/T 281.17—2011《钴化学分析方法》,金属铜/镍/钴样品可采用稀硝酸溶解。分别称取1.00 g样品于一组100 mL烧杯中,按照表2加入不同体积的稀硝酸(1+2),观察实验现象及溶样时间。

表2 硝酸溶样用量实验

Samples	Dosage of dilute nitric acid(1+2)/mL	Dissolution time/min	Phenomenon
Copper	10	25-30	Fast and then slow, completely dissolved, clear
	15	15-20	Fast and then slow, completely dissolved, clear
	20	10-15	Fast and then slow, completely dissolved, clear
Nickel	10	60-80	Dissolves slowly, little precipitation
	15	45-50	Dissolves slowly, clear
	20	30-35	Dissolves slowly, clear
Cobalt	10	20-25	Fast and then slow, completely dissolved, clear
	15	15-20	Fast and then slow, completely dissolved, clear
	20	10-15	Fast and then slow, completely dissolved, clear

由表2结果可知,对于金属镍而言,可能因为反应缓慢,酸挥发损失较多,10 mL稀硝酸(1+2)不足以将样品完全溶解,而稀硝酸(1+2)用量达15 mL以上时,都能溶解完全,硝酸用量越多,耗时越短。考虑到控制试剂消耗量以及空白引入问题,本方法采用15 mL稀硝酸(1+2)进行样品溶解处理。

2.2 测定模式的选择

2.2.1 碰撞/反应模式的选择

通常,电感耦合等离子体质谱仪的碰撞模式能够有效去除大部分基体所产生的对待测元素信号抑制或增强作用。但是P属于轻质量数元素,且只有一个质量数为31。三重串联四级杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS)的第一个四级杆Q1选择质量数为31的待测物通过,经过通入氮气的第二个四级杆Q2进行碰撞去除部分干扰后,再次经过第三个四级杆Q3选择质量数为31的待测物通过。 ^{31}P 受到多原子离子 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ 、 $^{15}\text{N}_2^{1}\text{H}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+$ 的严重干扰^[11],在碰撞过程中会受到严重影响,导致测定结果的稳定性极差。分别在1 g/L的铜基体/镍基体/钴基体中,配制质量浓度为100 ng/mL的P溶液,在5 mL/min的He碰撞模式下,连续测定7遍,结果见图1。

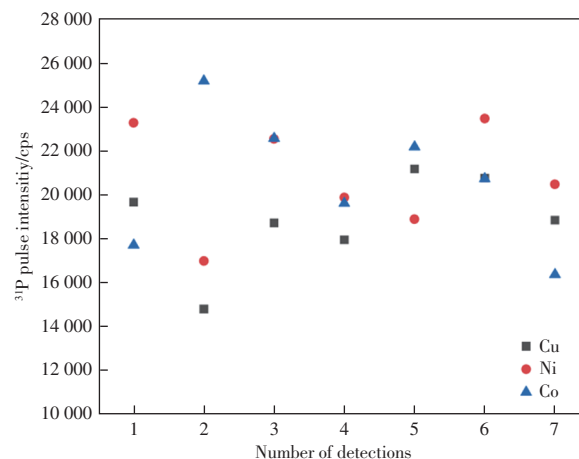
图1 1 g/L的铜基体/镍基体钴基体中 ^{31}P 的连续测定结果Figure 1 Continuous detection of ^{31}P in 1 g/L copper/nickel/cobalt solution.

图1显示He碰撞模式下,7次连续测定磷的信号强度波动极大,说明该模式下测定磷的稳定性较差,因此电感耦合等离子体质谱仪的碰撞模式并不适用于磷的测定,需要借助反应模式。

反应模式下,待测元素与反应池中的气体结合生成新质量数的产物,通过测定新质量数的方式达到离子筛选分离的目的。配制质量浓度为20 ng/mL的P溶液,进行不同范围的产物离子质量数扫描,对比不同中性气体(NH_3 、 O_2)与P的结合效果进行反应气种类的选择,见图2、3。

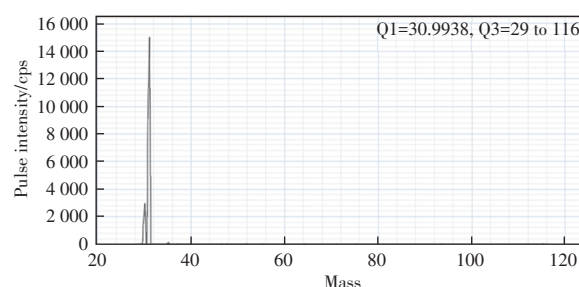
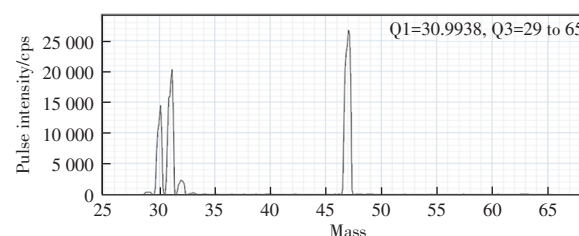
图2 NH_3 模式,20 ng/mL的磷溶液中质量数扫描结果Figure 2 Mass scanning results of NH_3 mode in 20 ng/mL phosphorus solution.图3 O_2 模式,20 ng/mL的磷溶液中质量数扫描结果Figure 3 Mass scanning results of O_2 mode in 20 ng/mL phosphorus solution.

图 2 中横坐标代表离子质量数, 纵坐标对应其信号强度, 结果显示, NH₃ 作为反应气时, 在质量数为 48(³¹PNH₃⁺) 处无峰, 说明 ³¹P 与 NH₃ 的结合能力几乎为 0。因此不能选择 NH₃ 作为有效反应气。

图 3 显示, 使用 O₂ 作为反应气时, 质量数为 47 处出现一处强峰, 对应离子 ³¹PO⁺, 说明 ³¹P 与氧气进行了有效反应, 通过测定质量数为 47 的 ³¹PO⁺ 实现对磷的定量分析, 消除了 ¹⁴N¹⁶O¹H⁺、¹⁵N₂¹H⁺、¹⁵N¹⁶O⁺、¹²C¹⁸O¹H⁺ 对于 ³¹P 产生的多原子离子干扰, 因此选择 O₂ 作为测定磷的反应气。

2.2.2 气体流量与流速的选择

待测元素与反应气的结合程度会受到气体流量与流速的影响^[12], 此外额外引入的气体在一定程度上会降低仪器的真空度导致灵敏度降低且会导致背景信号增强, 因此调节反应气的气流量是测定准确性的保障条件之一。配制质量浓度为 20 ng/mL 的磷溶液, 以 0.15 mL/min 为梯度, 进行 0.30~1.80 mL/min O₂ 气流量的优化, 测定质量数为 47 的 ³¹PO⁺, 通过比较背景信号强度与质量数 47 信号强度的差值与比值, 找到最佳工作气体条件, 结果见图 4。

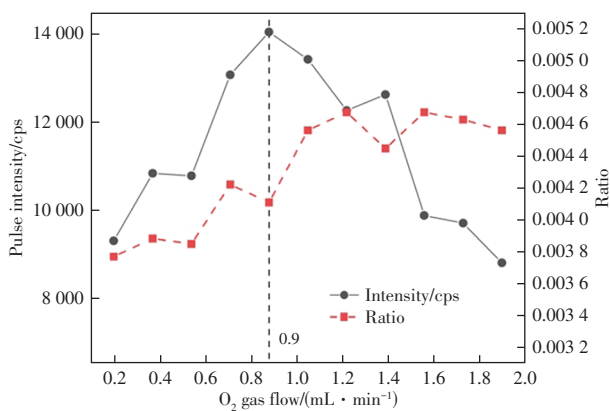


图 4 O₂ 气流量对 ³¹PO⁺ 测定的影响
Figure 4 The influence of O₂ gas flow rate on the detections of ³¹PO⁺.

图 4 中线 1(实线) 表示样品中磷的信号与背景信号差, 数值越大说明背景的影响越小, 检出限越低; 线 2(虚线) 表示空白信号与样品中待测元素信号的比值, 数值越小说明信噪比越低。结合这两点考虑, 确定 O₂ 气流量为 0.9 mL/min。

2.3 测定方式的选择

由于铜/镍/钴基体不可避免地会产生电离抑制, 影响待测杂质的测定值^[11]。分离基体是克服基体影响的有效办法之一, 但存在前处理复杂, 流程长, 易污染等弱点, 因而直接测定的方法更显得简单、快

速。测定方式的选择能进一步有效消除非质谱干扰。其中内标法、标准加入法和基体匹配法是消除基体干扰常用的测定方式。

2.3.1 内标元素的选择

内标法可在一定程度上克服铜/镍/钴基体的抑制效应, 内标元素应尽量选择与待测元素质量数相近、不易被污染的内标元素进行测定^[13]。比较钪、钇、铈 3 种内标元素, 内标元素的信号强度应与待测元素相近, 配制浓度为 50.00 ng/mL。在 1 g/L 的钴基体中, 连续测定 50.00 ng/mL 的磷溶液 11 遍, 内标波动情况如图 5 所示。

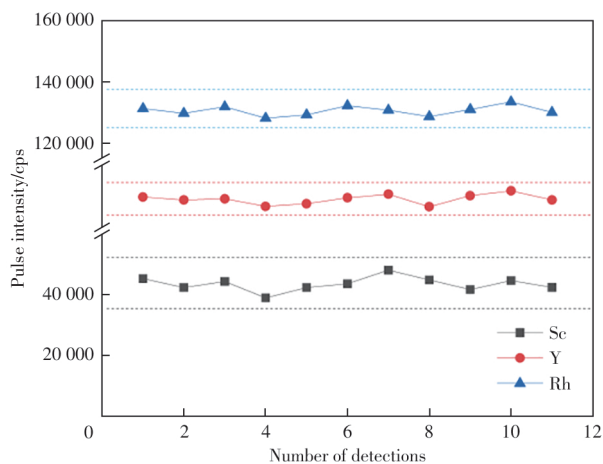


图 5 Sc、Y 和 Rh 内标校正效果
Figure 5 Correction influence of Sc, Y and Rh internal standards.

图 5 中虚线代表内标回收率 80.0%~120%, 结果表明, 钪、钇、铈分别作为内标元素时, 其回收率均满足 80.0%~120% 的测定要求, 考虑到内标元素尽可能选择与待测元素质量数接近, 且内标元素的信号强度应与待测元素相近, 因此选择钪作为内标元素。

2.3.2 基体效应干扰

为探究内标法对于基体效应的校正是否完全, 当铜/镍/钴基体浓度分别为 0.20、0.50、1.00 g/L 时, 加入 50 ng/mL 的磷, 在相同的条件下测定磷元素的信号强度, 并绘制趋势图, 见图 6。

由图 6 可知, 随着铜/镍/钴基体浓度的增加, 磷元素的信号强度存在不同程度的降低, 采用标准曲线法测定磷浓度, 结果见表 3。

表 3 结果表明, 以 Sc 作内标时, 随着铜/镍/钴基体浓度的增加, 磷的测定结果逐渐减少, 可见单一的内标校正方式不能完全消除基体干扰, 需结合其他方式进一步扣除。

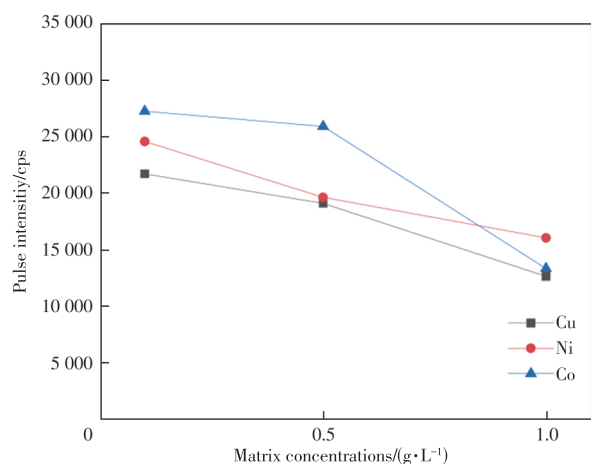


图6 不同浓度基体中磷的信号强度

Figure 6 Signal intensity of phosphorus at different matrix concentrations.

表3 基体干扰实验

Table 3 Matrix effect interference test

Samples	Matrix concentration/ (g·L ⁻¹)	P concentration/ (ng·mL ⁻¹)
Copper	0.20	49.42
	0.50	41.27
	1.00	29.03
Nickel	0.20	49.63
	0.50	40.55
	1.00	34.41
Cobalt	0.20	49.16
	0.50	46.24
	1.00	26.59

2.3.3 标准加入法

标准加入法是校正基体效应和其他干扰因素影响的最有效方法之一。金属铜/镍/钴样品经稀硝酸完全溶解后,配制成相应的标准曲线,内标采用在线

加入的方式加入50 ng/mL的钨溶液,采用标准加入的方式,测定结果与国家标准分光光度法对比情况见表4。

由表4结果可知,采用标准加入法测定金属铜/镍/钴中的磷与国家标准分光光度法的测定结果在误差范围内,可将标准加入的方式作为金属铜/镍/钴中磷分析的有效方法。基体匹配法与标准加入法的原理接近,考虑到日常工作中实际样品与高纯金属铜/镍/钴的差异性较大,且高纯金属价格昂贵,确定使用标准加入法作为测定方式。

2.4 介质酸度影响

在硝酸体积分数分别为1%、2%、3%、4%、5%的介质中,分别配制质量浓度为1.00和50.00 ng/mL的磷溶液,在同样的条件下进行测定,结果见表5。

表5显示,硝酸在1%~5%内变化时,磷的测定值与实际值相比基本无变化,酸度对测定结果影响不大,选择2%硝酸作为测定时的介质。

2.5 工作曲线及方法检出限

对11份全流程空白(不加标样品)溶液进行测定,计算标准偏差,以3倍标准偏差对应浓度计算方法检出限,以10倍标准偏差对应浓度计算定量限,结果见表6。

由表6结果可知,金属铜中磷的检出限为0.13 ng/mL,定量限为0.43 ng/mL;金属镍中磷的检出限为0.22 ng/mL,定量限为0.73 ng/mL;金属钴中磷的检出限为0.29 ng/mL,定量限为0.97 ng/mL。能够满足金属铜/镍/钴中磷范围在0.0001%~0.0050%的测定需求。

2.6 精密度和加标回收实验

按照各选择条件,对1#~4#金属样品进行精密度和加标回收实验,结果见表7、8。

由表7、8结果可知,金属铜/镍/钴中磷测定

表4 ICP-MS法和分光光度法测定铜/镍/钴中的磷结果对比

Table 4 Comparison of results between ICP-MS method and photometric methods for determining phosphorus in copper, nickel, cobalt /%

Element	Samples	ICP-MS/MS	GB/T 5121.2-2008	GB/T 8647.4-2006	YS/T 281.5-2011
P	1#	0.00081	0.00074		
	2#	0.00241	0.00262		
	3#	0.00067		0.00062	
	4#	0.00021			0.00014

表5 不同浓度硝酸介质的影响

Table 5 Influences of nitric acid media on detection

/(ng·mL⁻¹)

Original concentration of P	Nitric acid volume/%				
	1	2	3	4	5
1.00	1.16	1.13	0.92	1.24	0.87
50.00	49.83	49.26	50.15	50.18	51.12

表 6 线性相关性及方法检出限

Table 6 Linear correlation and method detection limits /(ng · mL⁻¹)

Element	Samples	Working range	Linear equation	R ²	LOD	LOQ
³¹ P	Copper		y=1344.2x+10373	0.9999	0.13	0.43
	Nickel	1.00, 5.00, 10.00, 50.00	y=1803.3x+9040.7	0.9995	0.22	0.73
	Cobalt		y=1665x+1284.6	0.9999	0.29	0.97

表 7 精密度实验结果

Table 7 Precision experiment results /%

Element	Repetitions	Copper		Nickel	Cobalt
		1#	2#	3#	4#
P	1	0.00081	0.00241	0.00067	0.00021
	2	0.00072	0.00225	0.00062	0.00018
	3	0.00091	0.00238	0.00063	0.00022
	4	0.00087	0.00251	0.00051	0.00024
	5	0.00079	0.00244	0.00056	0.00016
	6	0.00084	0.00238	0.00061	0.00021
	7	0.00094	0.00256	0.00068	0.00018
Average values		0.00084	0.00242	0.00061	0.00020
s		0.000075	0.0001	0.000060	0.000028
RSD		8.9	4.1	9.8	13.8

表 8 加标回收实验结果

Table 8 Results of recoveries /(μg · g⁻¹)

Element	Samples	Sample values/ (μg · g ⁻¹)	Spiked values/ (μg · g ⁻¹)	Spiked samples/ (μg · g ⁻¹)	Recoveries/%
P	1#	8.4	8	17.67	116
	2#	24.2	12	35.59	94.9
	3#	6.11	3	9.42	110
	4#	2	2	4.37	118

的相对标准偏差在 4.1%~13.8%；加标回收率在 94.9%~118%。

3 结论

金属中痕量杂质元素的含量影响着金属的性能,因此杂质元素含量的严格控制和准确测定十分重要。配备动态反应池(DRC)的三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱仪实现了金属铜/镍/钴中磷的准确测定。采用硝酸溶解样品,在 0.9 mL/min 的 O₂ 流速下定量测定质量数为 47 的 ³¹P¹⁶O⁺, 结合标准加入的方式消除金属的基体干扰。方法的测定范围为 0.0001%~0.0050%, 线性相关系数均在 0.9995 以上, 检出限在 0.3 ng/mL 以下, 实际样品测定结果与分光光度法结果比对基本一致, 相对标准偏差

在 4.1%~13.8%, 加标回收率在 94.9%~118%, 为 ICP-MS 在金属应用领域提供思路借鉴和技术支持。

参考文献

[1] 李政军, 黄金凤, 刘健斌, 等. 八极杆碰撞/反应池-ICP-MS 测定纯铜中的磷[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 76-78.
LI Zhengjun, HUANG Jinfeng, LIU Jianbin, et al. Determination of phosphorus in pure copper by inductively coupled plasma mass spectrometry with octopole reaction system[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(1): 76-78.

[2] 胡晓江, 谷福. ICP-AES 测定高纯铜中多种杂质元素[J]. 现代仪器, 2008, 14(4): 68-69.
HU Xiaojiang, GU Fu. Determination of multi-impurity elements in high pure copper by ICP-AES[J]. Modern Instruments, 2008, 14(4): 68-69.

[3] 冯先进, 马丽. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在我国矿物中“四稀”元素检测的应用[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 802-812.
FENG Xianjin, MA Li. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of rare earth, rare scattering and precious elements in minerals in China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 802-812.

[4] FLETCHER N D, MANARD B T, METZGER S C, et al. Determining P, S, Br and I content in uranium by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 324: 395-402.

[5] 王爽, 洪梅, 白杉, 等. 辉光放电质谱法在高纯材料分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 24-34.
WANG Shuang, HONG Mei, BAI Shan, et al. Application of GDMS for high purity materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 24-34.

[6] 李兵, 梁帮宏, 苏冬萍, 等. HR-ICP-MS 测定高纯镍金属中的微量元素杂质[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(7): 1397-1400.
LI Bing, LIANG Banghong, SU Dongping, et al.

- Determination of trace elements in high purity nickel metal by HR-ICP-MS[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(7): 1397-1400.
- [7] 李银花, 赵雨薇, 刘曙, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定原油中22种微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(6): 94-102.
LI Yinhua, ZHAO Yuwei, LIU Shu, et al. Determination of 22 trace elements in crude oil by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(6): 94-102.
- [8] KOZONO S, TAKAHASHI S, HARAGUCHI H. Determination of trace phosphorus in high purity tantalum materials by inductively coupled plasma mass spectrometry subsequent to matrix separation with on-line anion exchange/coprecipitation[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372: 542-548.
- [9] YANG C H, JIANG S J. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1389-1394.
- [10] 胡净宇, 王海舟. 电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中痕量镉和碲[J]. *冶金分析*, 2010, 31(2): 8-12.
HU Jingyu, WANG Haizhou. Determination of trace cadmium and tellurium in superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 31(2): 8-12.
- [11] VAN ACKER T, THEINER S, BOLEA-FERNANDEZ E, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, 3(1): 52. DOI: 10.1038/s43586-023-00235-w.
- [12] D'ILIO S, VIOLANTE N, DI GREGORIO M, et al. Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry(DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 579(2): 202-208.
- [13] 孙梦荷, 苏春风, 方迪, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在稀土分析中的应用进展[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(9): 939-949.
SUN Menghe, SU Chunfeng, FANG Di, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in rare earth analysis[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(9): 939-949.

Determination of Phosphorus in Copper/Nickel/Cobalt Metal by Triple Tandem Quadrupole-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SUN Menghe, LIU Chunfeng, FANG Di, SU Chunfeng, DONG Mengjun, CHEN Diangeng

(BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract In the determination of phosphorus content in copper, nickel and cobalt by traditional extraction spectrophotometry method, there are several problems that cannot be ignored, such as complicated pretreatment process, long time consumption, and potential threats to environment and health caused by the use of various harmful organic reagents. By introducing the dynamic reaction cell (DRC) of mass spectrometry and utilizing the reaction between $^{31}\text{P}^+$ and O_2 in the cell, the oxide ion $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ of $^{31}\text{P}^+$ was detected at $m/z=47$, thus realizing the quantitative analysis of phosphorus and effectively solving the key difficult problem of polyatomic ion interference. In the DRC mode, this process not only improved the detection specificity of the phosphorus ions, but also significantly enhanced the signal intensity, thus ensuring the accuracy of the analysis results. By optimizing the operating conditions of the DRC system, the optimal signal-to-noise ratio of $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ was obtained at an O_2 flow rate of 0.9 mL/min. In order to further overcome the possible matrix effect of the copper, nickel and cobalt matrix, the standard addition method was adopted. The experimental results were highly consistent with the alignment of the national standard spectrophotometric method. The linear range of the method was 0.0001% to 0.0050%, and the linear correlation coefficients were all above 0.9995. At the same time, the detection limit of phosphorus in copper, nickel and cobalt was lower than 0.3 ng/mL. In the actual sample determination, the relative standard deviation of the method was controlled at 4.1%–13.8%, and the recovery was 94.9%–118%, which met the

routine requirements of analytical chemistry. The method has good precision and accuracy. Triple tandem quadrupole-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method shows excellent performance in the determination of phosphorus content in copper, nickel and cobalt samples, providing an efficient and environmentally friendly new way for the determination of trace elements in metal materials.

Keywords triple tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS); copper/nickel/cobalt; DRC

HIGHLIGHTS

- 1) A new method for the determination of phosphorus in copper/nickel/cobalt was established.
- 2) The ICP-MS/MS mass shift-double mass selection system was selected for the determination of phosphorus reaction product ion $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$.
- 3) The standard addition method was combined to eliminate the interference of metal matrix effect.