

# 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定高纯铪中 10 种杂质元素

杨雪茹, 刘英\*, 李娜, 臧慕文

国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088

**摘要** 高纯铪由于具有独特的理化性质,在核反应堆、等离子切割机、光学元件等方面有着重要的应用。高纯铪中杂质的种类和含量会影响高纯铪的物理化学性能,应用中对高纯铪纯度的要求也越来越高,这就对高纯铪的分析检测技术提出了更高的要求。激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是激光剥蚀进样技术与电感耦合等离子体质谱联用,可以直接分析固体样品,并且方法前处理简单,可以避免样品前处理过程中引入杂质,是一项高效、快速、精密的分析技术,在环境、地质、冶金、燃料能源、材料、生物医药、考古等领域广泛应用。所以,激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是高纯金属杂质元素最佳检测方法之一。还未见有应用 LA-ICP-MS 于高纯铪样品的报道。用 LA-ICP-MS 对高纯铪中 10 种杂质元素(Al, Sc, Ti, Fe, Ni, Cu, Mo, Ag, Sn, W)进行定量分析。为了降低激光剥蚀过程中元素的分馏效应,提高信号灵敏度和稳定度,对激光剥蚀参数进行优化实验。确定了激光剥蚀的最优仪器参数为:氦气流量  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,激光能量 90%,剥蚀孔径  $150 \mu\text{m}$ ,激光扫描速度  $60 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,激光脉冲频率 20 Hz。经实验优化后的 ICP-MS 仪器工作参数为:RF 功率 1 450 W,射频匹配电压 1.8 V,载气流量  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,冷却器流量  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采样深度 7.5 mm。在最优参数条件下,利用内控标样建立工作曲线,各杂质元素标准曲线的线性相关系数为 0.993 6~0.999 8。采集载气空白的信号强度,平行测定 11 次,以 3 倍空白信号的标准偏差所对应的含量作为元素的检出限,得到各元素的检出限为  $0.001 \sim 0.08 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。将高纯铪制成尺寸合适的样品,用硝酸洗去样品表面的氧化物,将其装入剥蚀池中,运用线扫描剥蚀方式,在最佳仪器工作条件下,对三个高纯铪样品中的 10 种杂质元素进行定量分析。实验结果显示,杂质元素含量为  $0.17 \sim 36.76 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,相对标准偏差为 1.4%~20%,精密度良好。以  $^{184}\text{W}$  为例,将 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法的测定结果进行 *t* 检验,三个样品的 *t* 值分别为 2.14, 1.64 和 2.11,均小于显著性水平为 0.05 时的临界值( $t_{0.05, 12} = 2.18$ ),说明 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法的测定结果在置信度为 95% 时没有显著性差异,即正确度良好。所以,该方法正确度和精密度良好,可用于高纯铪中杂质的定量分析。

**关键词** 高纯铪;激光剥蚀-等离子体质谱法;激光剥蚀参数

**中图分类号**: O657.6

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0571-06

## 引言

铪位于元素周期表中第六周期第 IV B 族,原子序数 72,相对原子质量 178.49。铪具有熔点高、热中子截面高、高温耐腐蚀和抗氧化性好等良好的理化性质,因此,铪在核反应堆中被用作控制材料,铪丝在等离子切割机上用作切割电极。而金属铪中的杂质会对金属的性能产生影响,所以高纯铪中的杂质检测尤为重要。目前,高纯铪的杂质分析,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[1]</sup>、电感耦合

等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[2]</sup>和直流辉光放电质谱法(GD-MS)<sup>[3-4]</sup>的居多,方法比较成熟。

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是近 30 年来发展起来的一种分析手段。该方法利用聚焦强激光束将样品表面熔融、溅射和蒸发,产生高温等离子体,通过质谱系统测定元素含量。激光剥蚀技术不需要对样品进行复杂的前处理,且样品损耗小,具有实时、快速等特点,在环境<sup>[5-7]</sup>、地质<sup>[8-10]</sup>、冶金<sup>[11]</sup>、燃料能源<sup>[12-13]</sup>、材料<sup>[14-16]</sup>、生物医药<sup>[17]</sup>、考古<sup>[18]</sup>等领域广泛应用。而激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)还未有应用于高纯铪样品上的

收稿日期: 2018-01-04, 修订日期: 2018-05-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305400)资助

作者简介: 杨雪茹, 1991 年生, 北京有色金属研究总院硕士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: css2@grinm.com

e-mail: yangxr1991@126.com

报道。

通过优化激光剥蚀参数, 绘制工作曲线, 建立了激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)测定高纯钪中 Al, Sc, Ti, Fe, Ni, Cu, Mo, Ag, Sn, W 的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

高纯钪内控标样(由北京有色金属研究总院稀冶所冶炼, 本实验室定值); 高纯钪样品(由北京有色金属研究总院稀冶所提供); 标准溶液(GNM-M33198—2013, GSB 04-1768—2004, GNM-SAG-002—2013,  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(MOS级); 氢氟酸(MOS级); 去离子水。

### 1.2 仪器

7700CE 型电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦科技公司)。经实验优化后的仪器工作参数为: RF 功率 1 450 W, 射频匹配电压 1.8 V, 载气流量  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 冷却器流量  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 采样深度 7.5 mm。采用时间分辨模式(TRA)采集数据。根据“干扰少, 丰度高”的原则, 选择待测元素同位素为  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{184}\text{W}$ 。

LSX-213 Nd: YAG 激光剥蚀系统(美国 Cetac 公司)。经实验得到优化后的仪器工作参数。

### 1.3 方法

将高纯钪制成尺寸合适的样品, 用硝酸洗去样品表面的氧化物, 将其装入剥蚀池中。运用线扫描剥蚀方式, 在最佳仪器工作条件下, 使用已经用 ICP-MS 定值过的内控标样绘制工作曲线, 对样品进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光剥蚀参数优化

#### 2.1.1 氦气流量

本实验激光剥蚀系统的载气为氦气。控制其他参数不变, 设置不同的氦气流量, 进行测定, 得到样品中待测元素信号灵敏度和稳定性随载气流量的变化情况。由图 1 和图 2 可知, 各元素的信号强度随载气流量的增大而增大, 这是由于气溶胶在通道中的传输效率增大; 信号强度的相对标准偏差(RSD)随着载气流量的增大先减小后增大, 因为当载气流量过大时, 会在剥蚀池内形成涡流, 影响信号的稳定性。当载气流量为  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 信号的稳定性最好, 最终选择氦气流量为  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 2.1.2 激光能量

控制其他参数不变, 设置不同的激光能量, 进行测定, 得到样品中待测元素信号灵敏度和稳定性随激光能量的变化情况。由图 3 和图 4 可知, 各元素信号强度随着激光能量的增大而增大, 当激光能量增至 90% 后趋于平缓; 待测元素信号的 RSD 先减小后增大, 当激光能量为 90% 时, 信号的稳定性最好。而激光能量超过 90% 后, 信号稳定性变差, 这可

能是因为过大的激光能量导致剥蚀量超出了等离子体的负载。因此最终选择能量参数为 90% ( $4.05 \text{ mJ} \cdot \text{脉冲}^{-1}$ )。

#### 2.1.3 剥蚀孔径

控制其他参数不变, 设置不同的剥蚀孔径, 进行测定, 得到样品中待测元素信号灵敏度和稳定性随剥蚀孔径的变化情况。根据图 5、图 6 可知, 随着剥蚀孔径的增大, 各元素信号强度逐渐增大; 待测元素的相对标准偏差先减小后趋于平

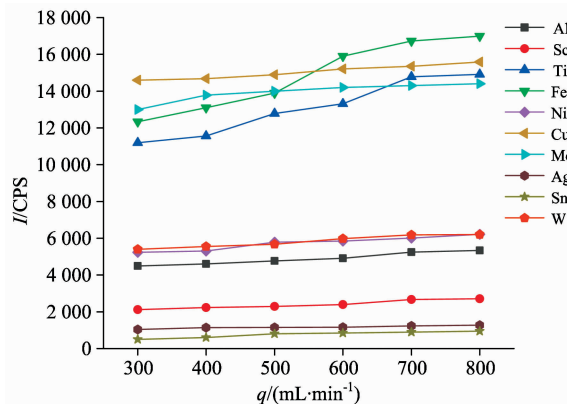


图 1 氦气流量对元素信号强度的影响

Fig. 1 Influence of He flow rate on signal intensity

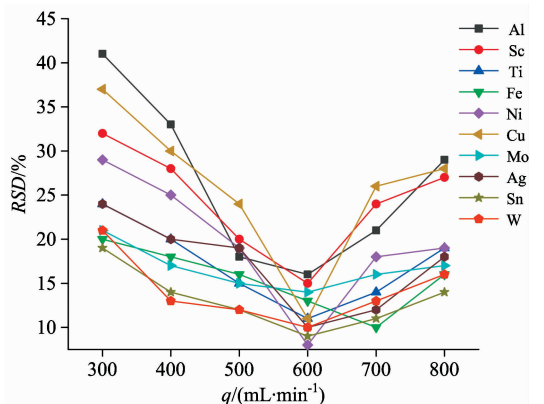


图 2 氦气流量对元素信号稳定性的影响

Fig. 2 Influence of He flow rate on signal stability

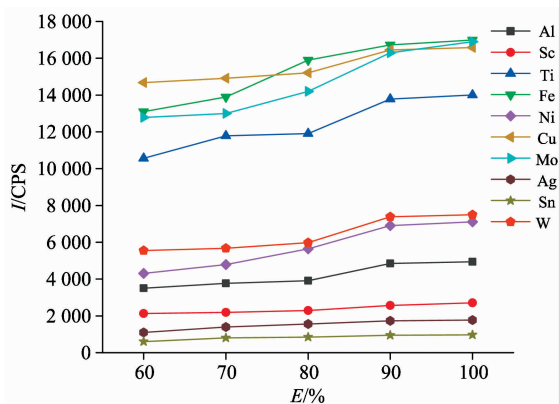


图 3 激光能量对元素信号强度的影响

Fig. 3 Influence of laser energy on signal intensity

缓,当剥蚀孔径为 150  $\mu\text{m}$  时,信号的 RSD 最小。这是因为剥蚀孔径越大,剥蚀量越大,气溶胶中元素能量越高,微小区域内元素分布不均引起的信号波动影响越小,则信号灵敏度与稳定性越好。因此,选择剥蚀孔径为 150  $\mu\text{m}$ 。

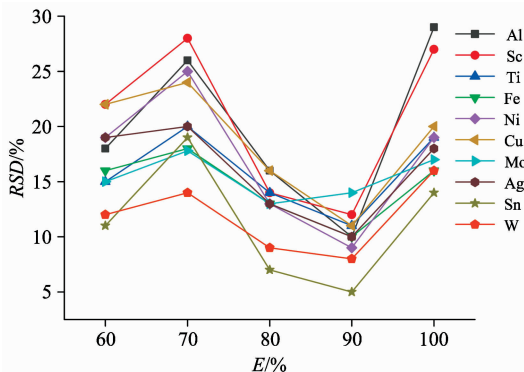


图 4 激光能量对元素信号稳定性的影响  
Fig. 4 Influence of laser energy on stability

知,随着扫描速率的增大,由于剥蚀效率及气溶胶的传输效率增大,各元素的信号强度增加,在 60  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  后趋于稳定;而元素信号的 RSD 在扫描速率为 60  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  时最小,在 80  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  时变大,是因为扫描速率过大,会丢失部分信息,造成信号稳定性降低。因此,选择扫描速度为 60  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

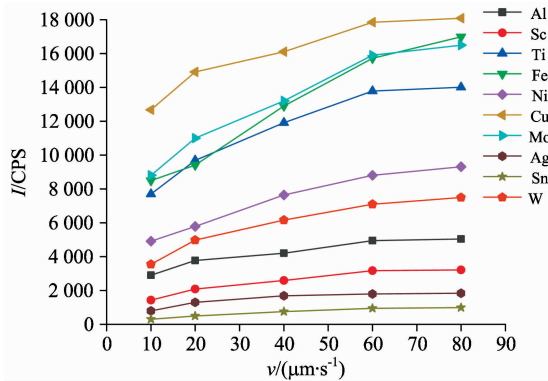


图 7 扫描速率对元素信号强度的影响  
Fig. 7 Influence of scan rate on signal intensity

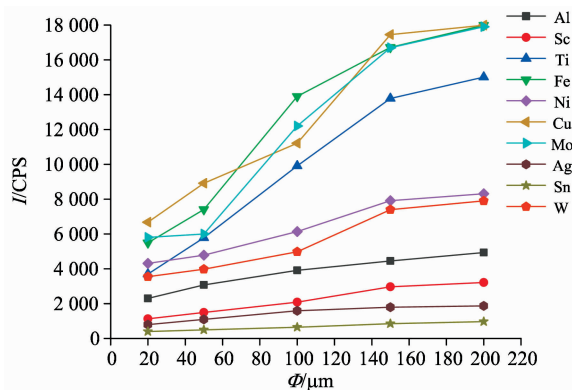


图 5 剥蚀孔径对元素信号强度的影响  
Fig. 5 Influence of spot size on signal intensity

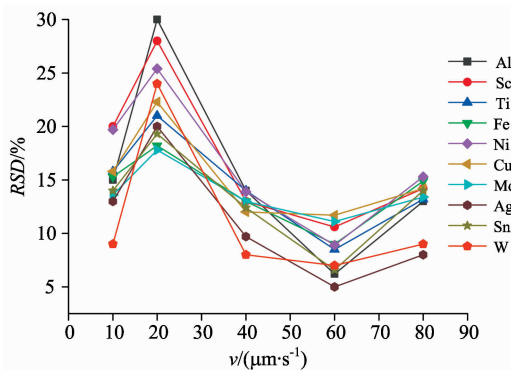


图 8 扫描速率对元素信号稳定性的影响  
Fig. 8 Influence of scan rate on signal stability

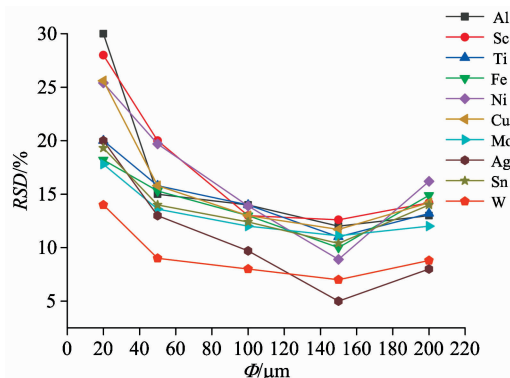


图 6 剥蚀孔径对元素信号稳定性的影响  
Fig. 6 Influence of spot size on signal stability

2.1.4 扫描速率

实验采用的剥蚀方式为线扫描。控制其他参数不变,设置不同的扫描速率,测定数据,得到样品中待测元素信号灵敏度和稳定性随扫描速率的变化情况。根据图 7 和图 8 可

2.1.5 脉冲频率

控制其他参数不变,设置不同的脉冲频率,进行测定,得到信号灵敏度和稳定性随激光脉冲频率的变化情况。如图 9 和图 10 所示,随着脉冲频率的增大,由于样品单位时间内剥蚀量增大,各待测元素的信号强度缓慢增大,即信号灵敏度增大;信号的 RSD 逐渐变小,即信号稳定性变好。因此,选择激光脉冲频率为 20 Hz。

2.2 工作曲线与检出限

采用北京有色金属研究总院稀冶所提供的高纯铪内控标样,在仪器最优条件下建立标准曲线,得到各待测元素的标准曲线方程和线性相关系数。如表 1 所示,各杂质元素标准曲线的线性相关系数为 0.993 6~0.999 8。采集载气空白的信号强度,平行测定 11 次,以 3 倍空白信号的标准偏差所对应的含量作为元素的检出限。如表 1 所示,各杂质元素的检出限为 0.001~0.08  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

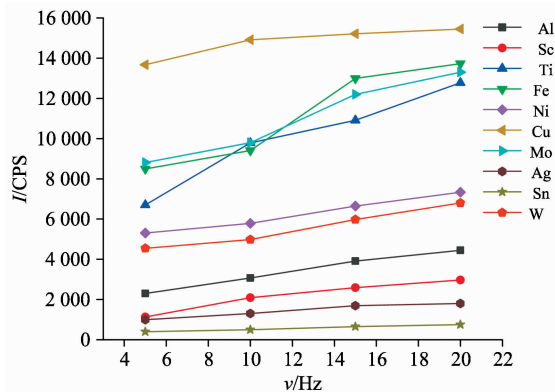


图 9 脉冲频率对元素信号强度的影响

Fig. 9 Influence of pulse repetition on signal intensity

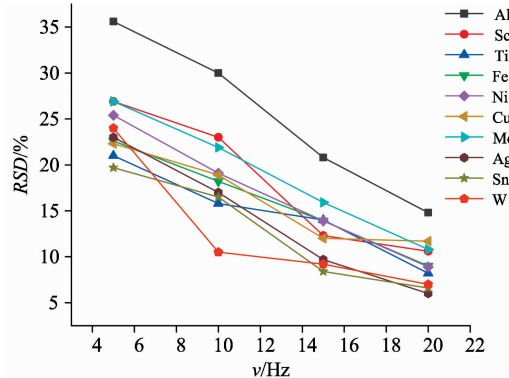


图 10 脉冲频率对元素信号稳定性的影响

Fig. 10 Influence of pulse repetition on signal stability

### 2.3 样品测定结果

在仪器最优条件下,对三个高纯铪样品的杂质进行 7 次测定。同时,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对这三个高纯铪样品的杂质进行测定,两种方法的测定结果见表 2。

### 2.4 方法正确度和精密度

为了检验方法的正确度,对三个样品的 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法测定结果进行  $t$  检验。 $t$  检验法的计算公式如下

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left( \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \right)}}$$

其中,  $\bar{x}_1$  和  $\bar{x}_2$  分别代表 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法测定结果的平均值;  $s_1^2$  和  $s_2^2$  分别代表 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法测定结果的方差;  $n_1$  和  $n_2$  分别代表 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法的测定次数。

表 1 各元素的标准曲线方程、线性相关系数和检出限

Table 1 Calibration line equation, linear correlation coefficient and detection limit of each element

Element	Calibration line equation	Linear correlation coefficient	Detection limit $w$ / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Al	$y=0.000\ 05x+0.003\ 5$	0.997 7	0.01
Sc	$y=0.004\ 2x-0.000\ 4$	0.994 2	0.05
Ti	$y=0.000\ 4x+0.018$	0.993 6	0.05
Fe	$y=0.001x-0.181\ 5$	0.998 2	0.03
Ni	$y=0.004\ 2x-0.021\ 5$	0.996 5	0.08
Cu	$y=0.000\ 06x-0.001\ 6$	0.999 7	0.001
Mo	$y=0.000\ 03x+0.043\ 4$	0.998 8	0.05
Ag	$y=0.007\ 7x-0.007\ 2$	0.999 8	0.08
Sn	$y=0.001x-0.075\ 1$	0.996 8	0.003
W	$y=0.000\ 3x+0.389$	0.998 6	0.04

表 2 三个高纯铪样品中杂质的分析结果

Table 2 Results of impurities in 3 high purified hafnium samples

Element	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Result of MA-ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Result of ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Result of LA-ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Result of ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Result of LA-ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Result of ICP-MS $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Al	0.21	0.32	2.02	2.64	0.17	<0.22
Sc	0.80	0.59	1.00	0.83	0.95	0.71
Ti	1.80	1.47	2.15	2.03	1.74	1.54
Fe	13.43	14.17	36.76	38.26	18.34	20.08
Ni	1.12	1.30	2.05	2.37	3.28	3.50
Cu	0.20	0.12	0.31	0.39	0.79	0.68
Mo	0.89	0.95	1.06	1.22	0.91	1.07
Ag	1.62	1.55	1.66	1.54	1.15	1.03
Sn	0.64	0.34	0.66	0.32	1.14	0.86
W	0.88	0.76	1.29	1.18	0.86	0.75

以 W 为例计算  $t$  值,如表 3 所示,三个样品的  $t$  值分别为 2.14, 1.64 和 2.11,均小于显著性水平为 0.05 时的临界值  $t_{0.05, 12} = 2.18$ ,说明 LA-ICP-MS 法和 ICP-MS 法的测定结果在置信度为 95% 时没有显著性差异,即正确度良好。

方法的精密度通过 LA-ICP-MS 法 7 次测定样品的 RSD

表示,由表 4 所示,测定结果的 RSD 为 1.4%~20%,除样品 1 和样品 3 的 Al 和 Cu 两种元素 RSD 大于 15% 外(因为这两种元素含量较低),其他元素的 RSD 均在 15% 以下,即方法的精密度良好。

表 3 两种方法测定 W 的  $t$  值Table 3 Student's  $t$  values of W determined by two methods

	LA-ICP-MS( $n_1=7$ )		ICP-MS( $n_2=7$ )		$t$
	$\bar{x}_1$	$S_1$	$\bar{x}_1$	$S_1$	
	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
Sample 1	0.88	0.12	0.76	0.088	2.14
Sample 2	1.29	0.15	1.18	0.093	1.64
Sample 3	0.86	0.11	0.75	0.087	2.11

表 4 三个高纯铪样品测定结果的相对标准偏差

Table 4 Relative standard deviation in 3 high purified hafnium

Element	RSD/%		
	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Al	18	6.9	20
Sc	14	13	15
Ti	6.6	4.6	5.0
Fe	6.6	1.4	5.0
Ni	8.0	6.7	11
Cu	18	17	15
Mo	7.5	13	10
Ag	8.7	10	10
Sn	14	13	8.0
W	14	12	13

### 3 结 论

以高纯铪内控标样为外标,建立了激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)测定高纯铪中杂质元素 Al, Sc, Ti, Fe, Ni, Cu, Mo, Ag, Sn, W 的分析方法。各杂质元素标准曲线的线性相关系数为 0.993 6~0.999 8, 检出限在 0.001~0.08  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 测定结果的相对标准偏差为 1.4%~20%, 与 ICP-MS 法的测定结果无显著性差异。该方法具有

良好的正确度和精密度,可应用于高纯铪中杂质元素的检测。并且,该检测方法具有高效、快速,前处理简单,样品损耗少,检出限低等优势。不仅丰富了高纯铪的检测手段,并且为 LA-ICP-MS 法测定其他高纯金属提供了有效参考。

### References

- [1] YAN Guang-jiong, TONG Jian, LI Na, et al(颜广隍, 童 坚, 李 娜, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2008, 27(12): 107.
- [2] MO Shu-min, PAN Yuan-hai, WANG Chang-hua(墨淑敏, 潘元海, 王长华). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2012, 29(3): 1455.
- [3] QIAN Rong, SI Qin-bi-li-ge, ZHUO Shang-jun, et al(钱 荣, 斯琴毕力格, 卓尚军, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2011, 39(5): 700.
- [4] General Research Institute for Nonferrous Metals(北京金属研究总院). GYB 15—2014, 2014.
- [5] WANG Wei(王 炜). Environmental Protection and Circular Economy(环境保护与循环经济), 2014, 34(6): 56.
- [6] Burakov V S, Raikov S N, Tarasenko N V, et al. Journal of Applied Spectroscopy, 2010, 77(5): 595.
- [7] Gaudiuso R, Aglio L D, De Pascale O, et al. Sensors, 2010, 10(8): 7434.
- [8] WANG Hua-jian, ZHANG Shui-chang, YE Yun-tao, et al(王华建, 张水昌, 叶云涛, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2016, 44(11): 1665.
- [9] KE Yu-qiu, ZHANG Lu-yuan, CHAI Xin-na, et al(柯于球, 张路远, 柴辛娜, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2012, 33(2): 257.
- [10] FAN Chen-zi, HU Ming-yue, ZHAO Ling-hao, et al(范晨子, 胡明月, 赵令浩, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2013, 32(3): 383.
- [11] Bengtson A, Thomas B. Metallurgical Analysis(冶金分析), 2009, 29(2): 8.
- [12] XIE Cheng-li, LU Ji-dong, LI Peng-yan, et al(谢承利, 陆继东, 李鹏艳, 等). Journal of Engineering Thermophysics(工程热物理学报), 2009, 30(2): 329.
- [13] LI Tian-yi, ZHOU Yan, FANG Shi, et al(李天义, 周 雁, 方 石, 等). Oil & Gas Geology(石油与天然气地质), 2013, 34(4): 550.
- [14] Herrera K K, Tognoni E, Gornushkin I B, et al. Anal. At. Spectrom., 2009, 24: 426.
- [15] ZHOU Hui, WANG Zheng, ZHU Yan, et al(周 慧, 汪 正, 朱 燕, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2014, 42(1): 123.
- [16] GUO Liang, LI Xue-lian, JIN Xian-zhong(郭 亮, 李雪莲, 金献忠). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验: 化学分册), 2016, 52(2): 151.
- [17] LI Qing, ZHANG Guo-xia, CHEN Yi-rui, et al(李 青, 张国霞, 陈奕睿, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2017, 45(6): 868.
- [18] LING Xue, JIA La-jiang, LIU Xiao-ming, et al(凌 雪, 贾腊江, 柳小明, 等). Journal of Lanzhou University • Natural Sciences(兰州大学学报 • 自然科学版), 2012, 48(1): 8.

# Determination of 10 Impurities in High Purified Hafnium by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YANG Xue-ru, LIU Ying\*, LI Na, ZANG Mu-wen

Guobiao Test and Certification Co., Ltd., General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

**Abstract** High purified hafnium has important applications in nuclear reactor, plasma cutting machine, optical element and so on, because of its unique physical and chemical properties. The type and content of impurities in high purity hafnium affect the physical and chemical properties of high purity hafnium, and the purity requirement of high-purity hafnium is also higher and higher. This requires higher requirements for the analysis and detection technology of high-purity hafnium. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a combination of laser ablation sampling technique and inductively coupled plasma mass spectrometry. The advantage of this method is that impurities can be avoided in the preprocessing, and the solid sample can be analyzed directly. So, this method is an efficient, fast and precise analytical technology, widely applied in the fields of environment, geology, metallurgy, fuel energy, materials, biomedicine, archaeology and so on. However, the application of testing high purity hafnium by LA-ICP-MS has not been reported while LA-ICP-MS is one of the best methods for the detection of high purity metallic impurities. Ten kinds of impurities (Al, Sc, Ti, Fe, Ni, Cu, Mo, Ag, Sn, W) in high purified hafnium were quantitatively analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). In order to reduce the fractionation effect of elements in the laser ablation process and improve the signal sensitivity and stability, the laser denudation parameters were optimized. Experiments showed that the optimal laser ablation parameters were that He flow rate was  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , energy 90%, spot size  $150 \mu\text{m}$ , scan rate  $60 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  and pulse repetition 20 Hz. The working parameters of ICP-MS instrument after experimental optimization were that RF power was 1 450 W, RF matching voltage 1.8 V, carrier gas flow rate  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , cooling gas flow rate  $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , sample depth 7.5 mm. Under the best experimental conditions, internal control standard samples were used to establish working curves; the linear correlation coefficients of impurities were between 0.993 6 and 0.999 8. The signal intensity of the blank carrier gas was collected and measured for 11 times. The content of the standard deviation of the 3 times blank signal was taken as the detection limit of the elements. The detection limits of each element were from 0.001 to  $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . High purified hafnium was made into a suitable sample of size. The oxide on the surface of the sample was washed with nitric acid. The sample was loaded into ablation pool, and laser ablated by line scanning. Under the best experimental conditions, ten kinds of impurities in three high purified hafnium samples were determined by LA-ICP-MS. The content of impurity elements was  $0.17 \sim 36.76 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Relative standard deviations were from 1.4% to 20%, which showed that the method has good precision. In the case of W, Student's *t* test was made between the determination of LA-ICP-MS and ICP-MS. Student's *t* test shows that the *t* values of the three samples were 2.14, 1.64 and 2.11, which were lower than the critical value of the significant level of 0.05 ( $t_{0.05, 12} = 2.18$ ), so there was no significant difference between the results of LA-ICP-MS method and ICP-MS method. The trueness and precision were favorable, which showed that this method can be used for quantitative analysis of impurities in high pure hafnium.

**Keywords** High purified hafnium; LA-ICP-MS; Laser ablation parameter

(Received Jan. 4, 2018; accepted May 20, 2018)

\* Corresponding author