

沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯钨中铌铪含量

张璇^{1,2,3}, 王长华^{1,2}, 胡芳菲^{1,2}, 墨淑敏^{1,2}, 李继东^{1,2,3*}

1. 有研科技集团有限公司国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088
2. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 101400
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088

摘要 高纯钨具有高熔点、高密度和耐腐蚀等优点, 是军事国防、核工业、半导体等领域不可或缺的材料, 但其物理化学性能受杂质元素含量的影响较大。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是一种检出限低、可进行多元素同时快速测定的无机质谱分析技术, 但一些元素在测定时会遇到较为严重的基体复合离子质谱干扰问题。采用 ICP-MS 法测定高纯钨中 Nb 和 Re 时, Nb 和 Re 分别受到基体钨的双电荷和氢化物离子干扰, 这两种干扰难以通过反应池等技术进行消除。通过乙酸铅沉淀法分离溶液中钨基体从而消除质谱干扰, 主要考察了钨基体对 Nb 和 Re 元素的干扰强度和内标元素对残留基体及仪器信号漂移的校正效果, 探讨了溶样试剂、沉淀剂用量、酸度、沉淀温度和陈化时间等条件对基体分离的影响。实验结果表明, $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 质量浓度钨基体溶液对 Nb 和 Re 的测定均有显著的正干扰作用, 其干扰强度随着钨质量浓度的增大而增强; 当溶液中钨的质量浓度含量小于 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 由钨基体引起的质谱干扰可以忽略(考虑测定下限 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的要求)。通过各项试验, 优化选择的条件为: 硝酸-氢氟酸混酸溶样, 加入 $600 \mu\text{L}$ 氨水(1+1)和 1.0 mL 乙酸-乙酰胺缓冲溶液, 在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下滴加 2.7 mL $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铅溶液并陈化 5 min , 整个分离周期约 10 min ; 基体分离后样品溶液以 Cs 作为内标进行测定。该方法简单快速, Nb 和 Re 的检出限分别为 0.007 和 $0.036 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对标准偏差分别为 12% 和 4.8% , 加标回收率分别为 108% 和 105% , 可以满足实际高纯钨样品的测定需求。

关键词 电感耦合等离子体质谱; 基体分离; 高纯钨; 铌; 铪

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2169-06

引言

钨是宝贵的战略金属, 广泛用于航空航天、核工业、靶材等领域^[1]。高纯钨中杂质元素的种类和含量往往对其物理化学性能产生较大的影响^[2]。随着各相关行业对高纯钨纯度要求的不断提高, 对其所含杂质元素的种类和最高含量都提出了更严格的要求。钨及其化合物中杂质元素的分析方法包括原子发射光谱法^[3]、原子吸收光谱法^[4]、分光光度法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]、激光诱导击穿光谱法^[7]和辉光放电质谱法^[8]等。ICP-MS 法是一种快速痕量无机成分检测技术, 具有检出限低、可同时分析多种元素等特点, 但该方法在测定某些元素过程中存在严重的基体干扰, 需要采用各种手段消除干扰以达到准确测定的目的。张颖等^[6]采用屏蔽

炬冷等离子体技术和基体匹配法消除基体效应, 对高纯碳化钨中 18 种杂质元素进行了 ICP-MS 测定。Medvedev 等^[9]利用碰撞池技术和电热蒸发技术消除干扰, 建立了电热蒸发-ICP-MS 测定高纯钨中痕量杂质的方法。

采用 ICP-MS 测定高纯钨中 Nb 和 Re 含量时, Nb 和 Re 元素受到不同形式的质谱干扰, 需要研究解决: Nb 受到基体钨的双电荷离子干扰, Re 受到基体钨的氢化物离子干扰, 分辨 Nb 所受干扰需要质量分析器的分辨率达到 1 000 以上, 分辨 Re 所受干扰分析器分辨率需达到 10 000 以上, 消除以上两种干扰要求的分辨率均超出了目前分析实验室常用的四极杆 ICP-MS 商品仪器的能力范围(分辨率 300~400), 即便采用高分辨率电感耦合等离子体质谱等技术也难以解决氢化物干扰的问题。因此, 有必要采用其他方法来消除或降低干扰, 实现对 Nb 和 Re 含量的准确测定。

收稿日期: 2021-06-10, 修订日期: 2021-08-25

基金项目: 国家新材料测试评价平台建设项目(TC170A5SU)资助

作者简介: 张璇, 1997 年生, 北京有色金属研究总院硕士研究生

* 通讯作者 e-mail: lijidong@grinn.com

e-mail: zhangxuan2019@163.com

基体分离是消除质谱基体干扰的有效方法,通常有离子交换^[10]、沉淀分离^[11]、挥发基体^[12]和萃取^[13]等。李艳芬等^[14]利用离子色谱进行基体分离,以膜去溶-ICP-MS法检测Mg, Al和Ti等14种痕量金属杂质元素。Shin-ichi Hasegawa^[13]通过离子交换固相萃取柱实现基体与杂质元素的分离,对高纯钨粉中Be, Al和Mg等15种痕量元素进行ICP-MS测定。对于高纯钨中Nb和Re杂质元素含量的ICP-MS测定研究,相关报道较少。

本文拟通过沉淀法实现样品溶液中钨基体的分离,消除由钨基体引起的质谱干扰。由于Re和W是相邻元素,它们的化学性质相近,相互分离具有一定的难度。本文将探索钨基体的多种分离条件,在保证Nb和Re具有良好回收率情

况下尽量多去除钨基体,降低或消除其产生的质谱干扰,实现采用ICP-MS对痕量杂质元素Nb和Re的准确测定,满足实际高纯钨样品的检测需求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Agilent 7700x型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司), Agilent 5110型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦科技有限公司), 仪器主要工作参数如表1所示。

表 1 ICP-MS 和 ICP-OES 的主要工作参数
Table 1 Operation parameters of ICP-MS and ICP-OES

| ICP-MS 工作仪器参数 | 数值 | ICP-OES 工作仪器参数 | 数值 |
|------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| RF 功率/W | 1 550 | RF 功率/W | 1 200 |
| 采样深度/mm | 8.0 | 等离子体气流量/(L·min ⁻¹) | 15.0 |
| 载气流量/(L·min ⁻¹) | 0.90 | 辅助气流量/(L·min ⁻¹) | 1.00 |
| 稀释气流量/(L·min ⁻¹) | 0.35 | 雾化气流量/(L·min ⁻¹) | 0.70 |
| 泵速/(r·s ⁻¹) | 0.20 | 泵速/(r·min ⁻¹) | 12 |
| 测量方式 | 跳峰 | 观测高度/mm | 8 |
| 扫描次数 | 3 | 积分时间/s | 5 |
| 积分时间/s | 0.1 | — | — |

1.2 材料与试剂

Nb, Re, Sc, Cs 和 Tl 单元素标准溶液(100 μg·mL⁻¹, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(MOS级, 北京化学试剂研究所); 氢氟酸、氨水(MOS级, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙酸、乙酸铵(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 乙酸铅(西陇化工股份有限公司); 高纯钨粉(99.999%, 长沙欧泰稀有金属有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 溶样

准确称取 0.500 0 g 高纯钨粉于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 5 mL 硝酸和 5 mL 氢氟酸, 低温加热至样品完全溶解, 冷却后定容于 50 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 该样品溶液中钨基体浓度为 10 mg·mL⁻¹。

1.3.2 基体分离

取 1 mL 基体浓度为 10 mg·mL⁻¹ 样品溶液于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 600 μL 氨水(1+1)和 1.0 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液, 置于电热台上加热至 250 °C 后向其逐滴加入 2.7 mL 10 g·L⁻¹ 乙酸铅溶液, 保持加热 5 min, 冷却后转入 15 mL 离心管中, 用离心机分离沉淀。将上层清液转移至 10 mL 容量瓶中, 加入内标溶液后用去离子水定容, 混匀, 待测。随同样品做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 基体干扰及测定同位素质量数的选择

采用 ICP-MS 法测定高纯钨中杂质元素 Nb 和 Re 时具

体同位素受干扰情况见表 2。

表 2 ICP-MS 测定高纯钨中 Nb 和 Re 含量时的质谱干扰
Table 2 The mass spectrum interference of the determination of Nb and Re in high-purity tungsten by ICP-MS

| 同位素 | 干扰离子 |
|-------------------|--|
| ⁹³ Nb | ¹⁸⁶ W ⁺⁺ |
| ¹⁸⁵ Re | ¹⁸⁴ W ¹ H ⁺ , ¹⁸³ W ¹ H ₂ ⁺ |
| ¹⁸⁷ Re | ¹⁸⁶ W ¹ H ⁺ |

为考察不同浓度钨基体对待测元素 Nb 和 Re 的干扰强度, 本实验分别配制了浓度为 0, 2, 5, 10, 50, 100, 500 和 1 000 μg·mL⁻¹ 的钨标准溶液进行 ICP-MS 测定。不同浓度钨标准溶液对 Nb 和 Re 的干扰强度如图 1 所示。实验结果表明, 基体钨对 Nb 和 Re 的测定均有明显的正干扰影响, 干扰强度(背景等效浓度)随着基体钨浓度的增大而不断增强。当溶液中钨的质量浓度小于 2 μg·mL⁻¹ 时, 在 ⁹³Nb 处的背景等效浓度约为 0.01 ng·mL⁻¹, 在 ¹⁸⁵Re 和 ¹⁸⁷Re 处的背景等效浓度分别为 0.02 和 0.01 ng·mL⁻¹, 经计算, 均满足 0.10 mg·kg⁻¹ 的产品测定下限需求。但 ¹⁸⁷Re 存在 ¹⁸⁷Os 潜在的同量异位素重叠干扰, 因此选择 ⁹³Nb 和 ¹⁸⁵Re 进行测定。

2.2 沉淀分离条件实验

2.2.1 溶样试剂

高纯钨样品的溶解试剂通常主要有两种: 硝酸-氢氟酸混酸和双氧水。分别采用硝酸-氢氟酸混酸、双氧水对高纯钨样品进行前处理, 基体分离方法见 1.3.2, 以 ICP-OES 测定

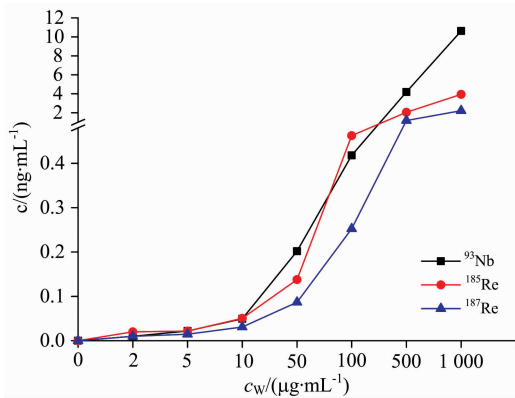


图1 不同浓度钨标准溶液对 Nb 和 Re 的干扰强度
Fig. 1 The interference on Nb and Re of W standard solution with different concentrations

溶液中钨的残留量。采用双氧水溶样时,样品完全溶解需约 10 min,基体分离程序完成后样品溶液中钨残留量小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,但 Nb 和 Re 的回收率均小于 40%,待测元素在沉淀分离过程中损失较大,这可能是由于溶液中钨以多聚钨酸根和多聚过氧钨酸根存在,生成沉淀时杂质易被包藏而发生共沉淀。采用硝酸-氢氟酸混酸溶样时,反应速度快,样品完全溶解约需 3 min,基体分离程序完成后样品溶液中钨残留量小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,Nb 和 Re 的回收率均可达到 90% 以上,满足建立方法的基本要求。在该溶样体系中氟离子可与钨酸根生成稳定的络合离子,抑制了多聚钨酸根的形成,在沉淀发生时不易包裹被测杂质离子。综上所述,本实验采用硝酸-氢氟酸混酸体系溶解样品。

2.2.2 沉淀剂用量

适量的沉淀剂加入有利于沉淀反应完全,但用量过大时络合离子和盐效应的存在将使产生的沉淀反向溶解,从而影响基体分离的效果;同时过量的沉淀剂也会使最终获得的样品溶液中盐类浓度过大,对 ICP-MS 测定产生影响。采用硝酸-氢氟酸混酸溶解样品后,为考察沉淀剂用量对基体分离效果的影响,分别滴加 1.8, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0, 3.3 和 3.6 mL $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铅溶液,其他条件同 1.3.2,实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着醋酸铅加入量的增大,最终样品溶液中钨的残留量先减小后增大。原因可能是过量醋酸铅中包含的 Ac^- 使生成的钨酸铅沉淀逐步反向形成 PbAc^+ 络合离子,结合溶液总离子强度增大产生的盐效应,使产生的钨酸铅沉淀部分溶解。当沉淀剂加入量为 2.7 mL 时,经分离后样品溶液中钨的残留量最低,可降至 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下,此时由钨基体引起的质谱干扰可以忽略,溶液中铅离子质量浓度约 $30 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,不影响 ICP-MS 测定。在此条件下同时考察待测元素的加标回收实验,Nb 和 Re 的回收率均在 90% 以上。因此,实验最终选择滴加 2.7 mL $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铅溶液进行基体沉淀分离。

2.2.3 酸度

钨酸根离子在弱酸性条件下将发生缩聚而形成多聚酸根离子,酸度的改变将影响多聚酸根离子与醋酸铅的沉淀形式。为了获得更好的沉淀分离效果,可通过加入 pH 缓冲溶液稳

定控制溶液酸度来进行优化选择。为考察溶液酸度对沉淀效果的影响,实验分别加入 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 和 1.6 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,相应溶液 pH 值分别为 5.4, 5.8, 6.2, 6.4, 6.5 和 6.6,其他条件同 1.3,实验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着溶液 pH 值的逐步增大,经分离后样品溶液中钨的残留量同步降低;当乙酸-乙酸钠缓冲溶液加入量大于 1.0 mL (pH 大于 6.2) 时,样品溶液中钨的残留量降低至 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下且能保持稳定,此时被测离子回收率均在 90% 以上;溶液的酸度较小 (pH 小于 6.2) 时,钨在溶液中可能主要以仲钨酸根离子和偏钨酸根离子的形式存在,不利于沉淀反应充分完全发生,导致最终样品溶液中的钨残留浓度偏高。因此,本实验最终选择加入 1.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液来控制溶液在 pH 为 6.2 时进行沉淀反应。

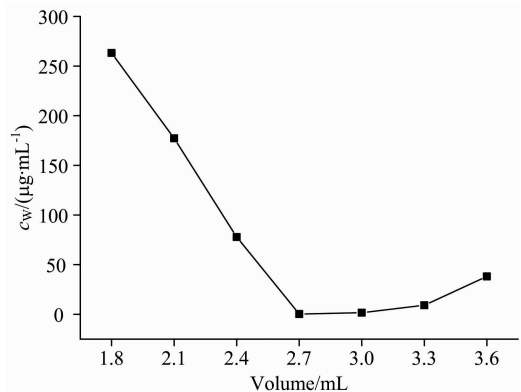


图2 沉淀剂用量对钨残留量的影响
Fig. 2 The influence of the amount of precipitant on the residual amount of tungsten

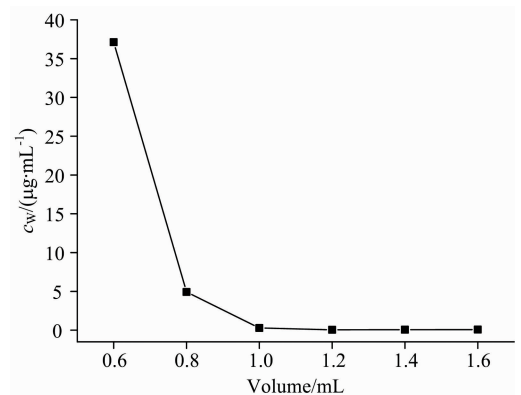


图3 缓冲溶液用量对钨残留量的影响
Fig. 3 The effect of the amount of buffer solution on the residual amount of tungsten

2.2.4 沉淀温度

温度对沉淀反应的发生有显著影响,温度越高,溶液中离子的扩散速度加大,将有利于得到大颗粒、致密的沉淀,抑制团聚沉淀反应的发生。为考察温度对沉淀效果的影响,分别在室温、90 和 250 °C 条件下进行沉淀剂加入实验。实验结果表明,在三种温度下经分离后样品溶液中钨的残留量依次约为 701, 20 和 $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。室温条件下产生的沉淀

部分呈絮状,随着温度升高,絮状沉淀逐步消失。在 250 °C 条件下产生的钨酸铅沉淀致密,样品溶液中的基体钨基本沉淀完全。因此,本实验选择沉淀反应温度条件为 250 °C。

2.2.5 陈化时间

沉淀的陈化是沉淀颗粒粗大化或沉淀纯化的过程,合适的陈化时间可改善基体分离效果,但陈化时间过长也会导致部分沉淀溶解并加长分离周期。为考察陈化时间对沉淀分离效果的影响,选择了 0, 2, 5, 10, 15 和 20 min 不同陈化时间进行比较,其他条件同 1.3, 实验结果见图 4。由图 4 可知,随着陈化时间的不断增加,溶液中钨的残留浓度不断降低,当陈化时间为 5 min 时,经分离后样品溶液中钨的残留量达到最低,约 0.28 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;之后溶液中钨的浓度逐步增大,表明部分沉淀开始溶解,不利于基体完全分离。因此,本实验选择最佳沉淀陈化时间为 5 min。

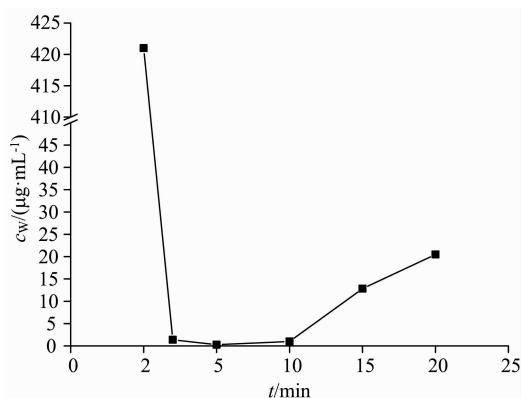


图 4 陈化时间对钨残留量的影响

Fig. 4 The effect of aging time on the residual amount of tungsten

2.3 内标元素的选择

经分离后样品溶液中依然存在少量的钨离子、铅离子及酸根离子,这些离子也将产生轻微基体效应,同时测试过程中仪器信号可能发生漂移,本实验采用内标法来进行校正。为考察不同内标元素对基体效应、仪器信号漂移的校正效果,分别选择低、中、高三种质量数的内标元素进行实验。在经基体分离后样品溶液中加入 5 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ Nb 和 Re 标准溶液和质量浓度均为 10 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ Sc, Cs 和 Tl 混合内标溶液进行 ICP-MS 测定,60 min 后对相同溶液进行再一次测定,计算待测元素的回收率,结果见表 3。

表 3 内标元素的选择

Table 3 The selection of internal standard elements

| 待测元素 | 回收率/% | | | |
|------|-----------|------------|-----------|----------|
| | 无内标 | Sc | Cs | Tl |
| Nb | 101(121) | 90.1(103) | 103(111) | 110(115) |
| Re | 97.9(119) | 90.2(86.1) | 100(93.5) | 107(113) |

注: 同份溶液在不同时间进行测定, 括号外为短期测试结果, 括号内为 60 min 后测试结果

Note: The same solution was measured at different times; Short-term test results are outside brackets and results after 60 minutes are in brackets

由表 3 可知, 是否采用内标元素进行校正短期内对测定结果无明显影响, 而 60 min 后无内标元素校正测试结果的回收率显著增大, 说明进行长时间测试时仪器信号容易发生漂移, 有必要采用内标法进行校正; 采用 Sc, Cs 和 Tl 作为内标元素进行校正时, Nb 和 Re 的回收率在 86.1%~115% 之间, 回收效果较好, 均具有良好的准确度。从单一内标元素来看, 以 Cs 作为内标进行校正时回收率最接近于 100%。综上, 本实验选择 Cs 作为内标元素。

2.4 检出限和定量限

取 11 份高纯钨样品按照 1.3.1 实验方法进行样品前处理, 配制成质量浓度为 1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的样品溶液后直接进行 ICP-MS 测定, 统计标准偏差; 另取 11 份高纯钨样品按照 1.3.2 实验方法基体分离后进行 ICP-MS 测定, 统计标准偏差。两种测定方法均用标准偏差的 3 倍和 10 倍计算检出限和定量限, 结果如表 4 所示。实验结果表明, 通过基体分离消除了质谱干扰, 大幅度降低了 Nb 和 Re 的检出限和定量限, 基体分离后获得的方法定量限可满足高纯钨对 Nb 和 Re 含量的控制限要求(0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

表 4 方法检出限和定量限($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 4 The limits of detection and quantitation($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

| 待测元素 | 直接测定 | | 基体分离后测定 | |
|------|------|------|---------|-------|
| | 检出限 | 定量限 | 检出限 | 定量限 |
| Nb | 0.81 | 2.70 | 0.007 | 0.023 |
| Re | 0.61 | 2.02 | 0.036 | 0.12 |

2.5 精密度和加标回收实验

取 5 份高纯钨样品按照 1.3 实验方法进行测定, 计算精密密度, 并对其进行加标回收实验, 结果见表 5。

表 5 方法精密度和加标回收率

Table 5 Precision and recovery of the method

| 待测元素 | 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | RSD/ % | 加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 回收值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 回收 率/% |
|------|---|-----------|---|---|-----------|
| Nb | 0.024 | 12 | 0.050 | 0.078 | 108 |
| Re | 0.21 | 4.8 | 0.20 | 0.42 | 105 |

2.6 实际样品分析

采用本文建立的方法对某厂家提供的高纯钨样品中 Nb 和 Re 含量进行 5 次平行测定, 并对其进行加标回收实验, 测定结果如表 6 所示。

表 6 实际样品测定

Table 6 The analytical results of sample

| 待测元素 | 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | RSD/% | 加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 加标 回收率/% |
|------|---|-------|---|-------------|
| Nb | 0.021 | 8.8 | 0.050 | 109 |
| Re | 9.42 | 1.0 | 10.00 | 100 |

3 结 论

通过钨酸铅沉淀法分离基体消除了钨形成的质谱干扰, 建立了 ICP-MS 测定高纯钨中 Nb 和 Re 痕量杂质元素含量

的检测方法。该方法快速简便, 整个样品检测周期约为 20 min, 方法的精密度和准确度良好, 可满足实际高纯钨样品中 Nb 和 Re 的定量分析需求; 进一步拓展了普通四极杆质谱的应用范围, 为类似问题的解决提供参考。

References

- [1] Ren C, Zak Fang Z, Koopman M, et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 170.
- [2] ZHENG Ai-long, WU Chuan-lu, YANG Yi-hang, et al(郑宝龙, 吴传露, 杨益航, 等). China Tungsten Industry(中国钨业), 2019, 34(6): 61.
- [3] LI Tian, LIU Li-yuan, WANG Xue-fei, et al(李 甜, 刘丽媛, 王雪菲, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2020, 40(3): 32.
- [4] ZHONG Dao-guo(钟道国). China Tungsten Industry(中国钨业), 2013, 28(6): 49.
- [5] XU Zhi-juan(徐智娟). Guangdong Chemical Industry(广东化工), 2019, 46(7): 208.
- [6] ZHANG Ying, LI Lin-yuan, ZHANG Lei(张 颖, 李林元, 张 蕾). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2019, 39(9): 8.
- [7] Kenzo Imano, Daisuke Nishijima, Yoshio Ueda, et al. Journal of Nuclear Materials, 2019, 522: 324.
- [8] LI Bao-cheng, LIU Ying, LI Ji-dong, et al(李宝成, 刘 英, 李继东, 等). Mining and Metallurgy(矿冶), 2013, 22(S1): 149.
- [9] Medvedev N S, Volzhenin A V, Saprykin A I. Microchemical Journal, 2020, 157: 104970.
- [10] Zaksas N P, Komissarova L N, Galkin P S, et al. Anal. Control, 2013, 17(1): 41.
- [11] DONG Xue-lin, HE Hai-yang, CHU Qin, et al(董学林, 何海洋, 储 溱, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2019, 38(6): 620.
- [12] WANG Jin-lei, QIAN Jun-min, LI Bo, et al(王金磊, 钱军民, 李 波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(9): 2896.
- [13] Shin-ichi Hasegawa. Materials Transactions, 2008, 49(9): 2054.
- [14] LI Yan-fen, LIU Ying, TONG Jian(李艳芬, 刘 英, 童 坚). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2009, 28(1): 104.

Determination of Nb and Re in High Purity Tungsten by Precipitation Separation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHANG Xuan^{1,2,3}, WANG Chang-hua^{1,2}, HU Fang-fei^{1,2}, MO Shu-min^{1,2,3*}, LI Ji-dong^{1,2,3*}

1. National Analysis and Testing Center of Nonferrous Metals and Electronic Materials, Beijing 100088, China

2. China United Test & Certification Co., Ltd., Beijing 101400, China

3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

Abstract High purity tungsten is an indispensable material in military defense, nuclear industry, semiconductors and other fields for its high melting point, high density and corrosion resistance. Its physical and chemical properties are greatly affected by the content of impurity elements. With the rapid development of new material research, the manufacturing of some key components puts forward higher requirements on the purity of tungsten, and this demand corresponds to strict detection of types and contents of trace impurity elements in high purity tungsten. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is an inorganic mass spectrometry technique with a low detection limit and rapid determination of multiple elements. However, some elements encounter serious mass spectrometry interference problems. Nb and Re in high purity tungsten determined by ICP-MS are interfered with by the doubly charged ions and hydride ions respectively, which are difficult to be eliminated by reaction cells and other techniques. In this paper, the tungsten matrix was separated from the solution by precipitation method using lead acetate as a precipitator to eliminate mass spectral interference. The interference intensity of tungsten matrix on Nb and Re, and the correction effect of standard internal elements on residual matrix and signal drift were mainly investigated. The experimental conditions, including sample dissolution solvents, the dosage of precipitator, acidity, temperature and aging time, were also discussed. The results showed that tungsten matrix solution with a concentration of $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ had a significant positive interference effect on the determination of Nb and Re, and interference intensity enhanced with the increase of tungsten mass concentration. When tungsten concentration in solution was less than $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ the mass spectral interferences produced by

tungsten could be ignored (considering the requirement for a determination limit of $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Through various condition tests, the final conditions were as follows: sample was dissolved by mixed acid of nitric acid and hydrochloric acid, 600 μL ammonia (1+1) and 1.0 mL acetic acid-ammonium acetate buffer solution were added, 2.7 mL lead acetate solution with a concentration of $10 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ was dripped at $250 \text{ }^\circ\text{C}$, and then the solution was heated for 5 min, and entire separation process was about 10 min; Cs was chosen as the standard internal element. The detection limit of Nb and Re was 0.007 and $0.036 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, the relative standard deviation was 12% and 4.8%, and the spiked recovery rate was 108% and 105%, respectively. This method is simple and fast, and the precision and accuracy of results meet actual requirements for the analysis of high purity tungsten.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry; Matrix separation; High purity tungsten; Niobium; Rhenium

(Received Jun. 10, 2021; accepted Aug. 25, 2021)

* Corresponding author