

钽粉里的“微量三元素”怎么测？ 辉光放电质谱法一步到位

One-step GDMS Determination of Trace Niobium, Tungsten, and Molybdenum in Tantalum Powder

供稿|李亚琴, 郝文婷, 周梅玲 / LI Yaqin, HAO Wenting, ZHOU Meiling

内容导读

辉光放电质谱法 (GDMS) 凭借高灵敏度、高分辨率和多元素同步分析等优势, 成为高纯材料直接检测的关键技术。本文采用辉光放电离子源, 以高纯钽粉中痕量杂质元素铌 (Nb)、钨 (W)、钼 (Mo) 为分析对象, 系统优化放电参数并验证方法可靠性。实验表明: 在放电电压 1000 V、电流 40 mA、氦气流量 0.40 L/min 条件下, GDMS 可实现钽粉基体中 Nb、W、Mo 的直接定量检测; 方法学评价显示, 系统线性良好 ($R^2>0.995$)、测量偏倚满足 $\alpha=0.05$ 置信水平要求, 且重复性与再现性 (量具 R&R) 变异值均 $<10\%$ 、可区分类别数 >5 , 表明其分辨能力优异。该方法无需复杂前处理, 分析效率高, 适用于钽粉等导电材料中多种痕量杂质的快速检测, 为高纯材料质量控制提供了高效解决方案。

近些年来, 高纯材料痕量分析技术的发展十分迅速, 钽粉作为一种重要的金属粉末材料, 在电子工业、医疗、化工、航空航天等领域有着广泛的应用。随着各大行业对产品性能要求的不断提高, 对钽粉的纯度要求也在日益提升^[1]。铌 (Nb)、钨 (W)、钼 (Mo) 元素作为高纯钽类金属制品中难以去除的杂质, 不仅因其具有与钽相似的化学性质增加了分离难度, 而且它们的高熔点与高沸点特性也使得常规的熔炼和精炼方法难以将其有效去除^[2-3]。因此, 有必要实时监测钽粉中的 Nb、W、Mo 杂质元素, 深入剖析生产工艺中存在引入杂质的环节,

确保产品的稳定性和可靠性, 以满足一些新兴领域对钽粉独特性能的需求。

每克钽粉中 Nb、W、Mo 元素的含量通常处于 μg 至 ng 级痕量水平。传统的电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 因检测限较高难以对其实现准确测定^[4]; 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 虽具有 ng/g 级灵敏度, 但在测定过程中易受钽基体干扰 (TaO^+ 对 Nb^+ 产生质谱重叠) 及同质异位素干扰 (如 ^{98}Mo 对 ^{98}W 的干扰), 需经复杂的化学分离处理^[5]。此外, 采用外协检测不仅流程烦琐 (涉及酸消解、基体分离等步骤), 样品前处理过程中也易引

入污染风险（尤其对高活性钽基体）。相比之下，辉光放电质谱法（GDMS）因其独特的分析优势，为高纯钽粉中痕量杂质元素的直接测定提供了更优的解决方案。该方法采用直接固体进样，避免湿法消解污染，同时具备高分辨率质谱检测能力（质量分辨率 >10000 ），可有效分离 Nb^+/TaO^+ 等干扰峰；此外其多元素同步检测优势（检测限达每克 $0.001\sim 0.10\text{ }\mu\text{g}$ ），为高纯钽粉中痕量杂质元素的直接测定提供了更优解决方案^[6-10]。

作为直接固体分析技术，GDMS 凭借其高灵敏度、低基体效应及多元素同步检测能力，已成为高纯钽粉中痕量 Nb、W、Mo 元素测定的关键技术^[1]。本研究通过系统优化测量参数与样品前处理工艺，验证了 GDMS 在质量分数 $99.99\%\sim 99.9999\%$ （ $4\text{N}\sim 6\text{N}$ ）级钽粉杂质分析中的适用性，为钽粉质量控制提供一种新的技术手段。

表 2 压样机及模具工作参数

最大压强/MPa	活塞直径/mm	压样机外形尺寸（长×宽×高）/(mm×mm×mm)	立柱间距（长×宽）/(mm×mm)	活塞行程/mm
31.5	110	275×195×420	92×160	30
立柱数量/根	模具直径/mm	模具工作空间（长×宽×高）/(mm×mm×mm)	模具外形尺寸（长×高）/(mm×mm)	模具腔体深度/mm
4	30	112×112×160	73×136	45

试剂与材料

氢氟酸（HF，约 1.15 g/mL ，优级纯）；硝酸（ HNO_3 ，约 1.42 g/mL ，优级纯）；将 HF 与 HNO_3 以体积比 $1:1$ 混合，配制成 HF 质量分数约 5% 的 HF- HNO_3 混合酸溶液，用于去除压制成型后高质化钽粉表面的氧化层（ Ta_2O_5 ）和杂质。高纯氩气（纯度 $>99.999\%$ ），用于产生电离氩气对样品进行溅射；模具（内径 $\phi 30\text{ mm}$ ）；高质化钽粉（纯度 $\geq 99.9995\%$ ）；酒精（体积分数 75%），用于擦拭模具表面的污染物；二次去离子水。

样品处理

选择圆形不锈钢材质模具（内径 $\phi 30\text{ mm}$ ），将高质化钽粉分 3 次装填入模具中，轻轻敲击模具侧壁，使钽粉在模具内更加紧实、均匀分布。将装有钽粉的模具放置在压力机上，以 5 MPa/s 速率加压至 $20\sim 25\text{ MPa}$ ，保压 10 min ，压制成型后，停止压样，脱模后使用游标卡尺测量片状样品厚度，得到

实验部分

主要设备及工作条件

辉光放电质谱仪（Thermo Fisher，美国）：Element GD Plus 型；仪器的工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

直流电压/V	氩气气流/(mL/min)	电流/mA	脉冲/ μs
1000	400	40	100

手动压样机及模具规格

将模具套和模具底座组装，于模具套内放入模具片。将高质化钽粉平铺于模具中，用模具杆将粉末样品铺平。将组装好的模具置于压片机中，摇动加压手柄，将压力升至 $20\sim 25\text{ MPa}$ ，保压 10 min ，将样品从模具中取出。压样机及模具工作参数见表 2。

厚度为 25 mm 的高质化钽粉片（图 1），待用。



图 1 磨具压制成型的高质化钽片示例图

定量测定

将高质化钽片放入样品架中固定，依次检查并安装锥（石墨）、导流管（石墨）、陶瓷帽、阳极帽（石墨）等部件，确保其清洁。将样品架旋转并

推入离子源腔内，待真空达到要求后启动 GDMS，调节放电电压和放电电流，预溅射约 10 min 以消除样品制备过程中可能存在的污染；随后进行高压放电，采集待测元素离子信号，根据辉光放电质谱仪定量分析原理，计算得出待测杂质元素的浓度。

计算公式

线性 (l , 单位: %) 表示线性偏差 (M) 占过程变异 ($6\sigma_p$) 的百分比，计算公式为：

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$l = |M|/(6\sigma_p) \times 100\% \quad (2)$$

偏倚率 (d , 单位: %) 表示偏倚 (B) 占过程变异的百分比，计算公式为：

$$d = |B|/(6\sigma_p) \times 100\% \quad (3)$$

式中, σ_p 为过程标准差, x_i 为参考值, $\bar{x}$ 为平均参考值。

平均偏倚率 (D) 为平均偏倚 ($\bar{B}$) 占量具变差 (S) 的百分比，计算公式为：

$$D = (\bar{B}/S) \times 100\% \quad (4)$$

其中, 平均偏倚 ($\bar{B}$) 取自量具偏倚 (0.000 172 7), S 取自量具线性图中的 S 值 (0.016 931 8)。

线性偏差率 (L) 为线性偏差占量具变差 (S) 的百分比。线性偏差通过线性模型的斜率 (t) 绝对值乘以参考值 (R) 范围计算，公式为：

$$M = |t| \times (R_{\max} - R_{\min}) \quad (5)$$

$$L = (M/S) \times 100\% \quad (6)$$

其中, 斜率 (t) 取自量具线性 ($|-0.000\ 130|$), 参考值 (R) 范围基于量具偏倚图中的参考值计算 (最小参考值 $R_{\min}=0.1350$, 最大参考值 $R_{\max}=1.6631$), S 为 0.016 931 8。

结果与讨论

工作参数的选择

GDMS 测定高质化钽粉时, 需通过优化仪器参数确保基体信号峰形和灵敏度达到最佳状态。激发功率过低可能导致离子化效率不足, 过高则加剧基体效应。通过实验验证功率与信号强度、背景噪声的关系, 确定最佳功率为 40 W, GDMS 的放电条件为直

流电压 1000 V、电流 40 mA。氩气流量为 0.40 L/min。

质谱干扰

辉光放电质谱中的质谱干扰主要由多原子离子 (放电气体、样品本身、环境中的 O_2 、 N_2 等)、同量异位素、双电荷离子等产生。氩气作为放电气体时, 会形成 ArO^+ (质荷比 $m/z=56$)、 $^{56}Fe^+$ 、 ArN^+ ($m/z=40$) 与 $^{40}Ca^+$ 等多原子离子, 若与样品中目标离子的质荷比相同, 会干扰分析结果。本实验将仪器分辨率调至中等分辨率 (MR) 模式 (分辨率 ≥ 10000 像素), 以 $^{93}Nb^+$ ($m/z=93$) 为例, 需满足 $\Delta m/m \leq 1/1000$, (其中 Δm : 代表质谱仪在质量数为 m 处能够分辨的两个离子峰之间的最小质量差, 即分辨率 ≥ 93000) 以分离 ArO^+ ($m/z=56$)。 $^{58}Ni^+$ (自然丰度 68.27%) 与 $^{58}Fe^+$ (自然丰度 0.31%) 的质量数相同, 存在同量异位素干扰, 可通过数学校正扣除干扰, 如: $^{58}Ni^+$ 干扰项 = $^{58}Fe^+$ 测量值 $\times$ ($^{58}Ni^+$ 天然丰度 / $^{58}Fe^+$ 天然丰度)。 Zr^{2+} ($m/z=48$) 与 Ti^+ ($m/z=24$) 构成双电荷离子干扰, 可通过降低放电功率 (如放电电压降至 800 V), 减少其产率。通过调节参数, 当 $^{36}Ar^+$ 的有效信号 $\geq 5 \times 10^8$ 、 $^{181}Ta^+$ 的有效信号 $\geq 1 \times 10^{10}$ 时, 可获得基体信号的最佳峰形。本文通过实验选择的质量数和分辨率模式见表 3。

表 3 各元素选用的质量数和分辨率模式

元素	分辨率模式	最丰同位素质量数
Nb	MR	93
Mo	MR	98
Ta	MR	181
W	MR	186

实验室间比对

为验证分析方法的可靠性, 将同一高质化钽粉样品外送至其他实验室, 采用相同型号设备及标准化制样流程进行独立检测, 结果比对见表 4。

对比分析表明, 两批次高质化钽粉 (Ta 质量分

表 4 每 g 钽粉样品中杂质元素检测结果对比 μg

元素	第一批样品		第二批样品	
	其他实验室	本方法	其他实验室	本方法
^{93}Nb	0.159	0.158	0.167	0.171
^{98}Mo	0.023	0.028	0.017	0.020
^{186}W	0.026	0.027	0.015	0.015

数 $\geq 99.9995\%$)中的 Nb、W、Mo 元素含量与通过 ISO 17025—2017 认证的第三方检测机构出具的检测结果相比,标准偏差 $<3\%$ 。在痕量分析可接受范围内,有效验证了本分析方法的检测精度。该结果有效验证了本研究所采用分析方法的检测精度。

测量系统评价

对高质化钽粉中 Nb、W、Mo 元素含量进行系统评价,并对该测量系统的稳定性、线性、重复性与再现性(量具 R&R)进行分析和评定。

稳定性分析

为分析测量稳定性,选择 Nb、W、Mo 含量在检测范围内的同一高质化钽粉,测定 20 次,绘制单值移动极差控制图(I-MR)。结果见图 2。

方法稳定性验证表明:通过对该样品 20 次重复测定值进行相对标准偏差(RSD)计算, Nb、W、Mo 元素测定结果的 RSD 均 $\leq 15\%$,其中 Nb (1.5%)和 W (5.4%)重复性良好, Mo (14.7%)虽接近阈值但仍满足痕量分析要求。从图 2 可知:控制图分析显示所有数据点均位于控制限($\pm 3\sigma_p$)内且无趋势性偏移,表明 GDMS 测量过程处于统计受控状态。综合精密度与分析流程,该测量系统具有较好的稳定性和可靠性,适用于高纯钽粉中痕量杂质的定量分析。

线性和偏倚分析

按线性和偏倚研究方法要求,使用 GDMS 测试高质化钽粉中 Nb 含量,取 5 个批次高质化钽粉样品,同一检测员对其进行测量,每批高质化钽粉样品测量 11 次。绘制线性和偏倚研究图,并对偏倚显著性(P)进行评估,具体见图 3。

从图 3 中可以看出:回归模型解释响应变量(偏倚)变异性的百分比($R-S_q$)为 0.0%,量具变差(S)值约为 0.016 931 8, S 越小,数据点越贴近回归线,模型预测越精确。零偏倚(回归)线(Bias=0)完全落入拟合回归的 95% 置信区间内,且线性偏差率与平均偏倚率均 $<5\%$;假设检验(量具偏倚)显示,整体平均偏倚和 5 个样品的偏倚对应的 P 值均 >0.05 (与 $R-S_q=0.0\%$ 结论一致),并且满足线性偏差率和平均偏倚率均 $<5\%$ 。上述统计

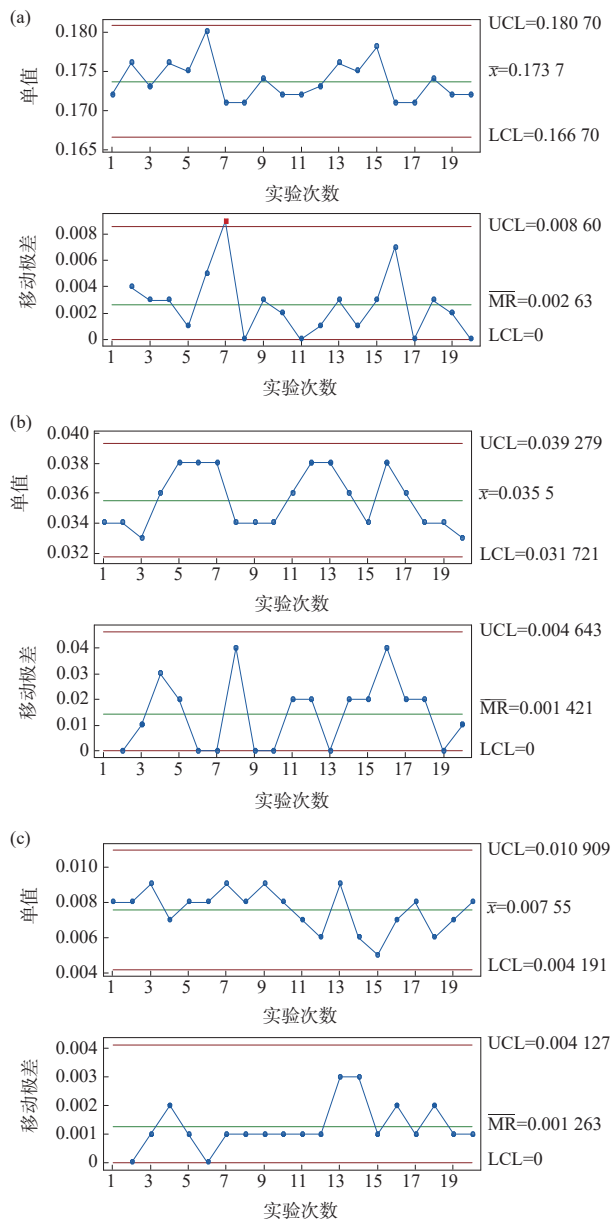


图 2 高质化钽粉杂质元素含量稳定性 I-MR 控制图: (a) ^{93}Nb ; (b) ^{98}Mo ; (c) ^{186}W (注: UCL 代表上管制界限, LCL 代表下管制界限, MR 代表移动极差)

证据共同证实, GDMS 测量系统的线性、全局及局部偏倚均满足 ISO 5725—3: 2003 标准要求,适用于高质化钽粉中 Nb 元素的定量分析。

量具 R&R 分析

选择 5 个能够代表过程变差实际或预期范围的不同含量样品,选择 3 名检测员,对高质化钽粉从 1 到 n 进行编号,平行测定 3 次,绘制量具 R&R 图和方差分析图,结果见图 4,其中图 (a) 中量具

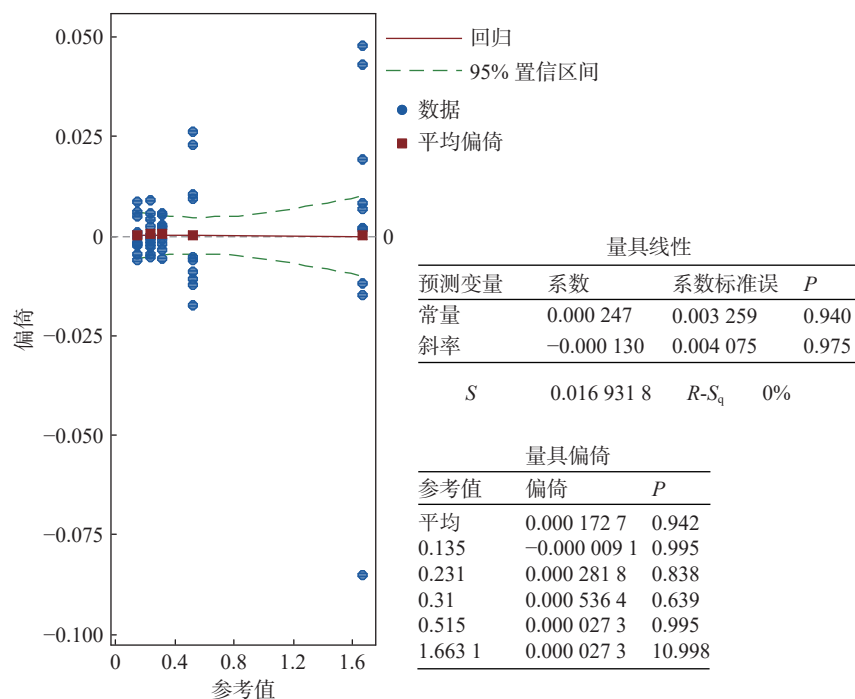


图 3 高质化钽粉中 Nb 含量偏倚和线性研究图

R&R 为测量系统的总变异，包含重复性+再现性， r_{con} 指各变异源对总变异的方差贡献率， r_{var} 指各变异源的标准差占总研究变异的比例；部件间代表不

同操作者测量同一部件由于人员/方法产生的差异；图 (c) 中， $\bar{R}$ 代表样本极差

高质化钽粉中 Nb 质量分数在 0.129~1.71 μg ，通

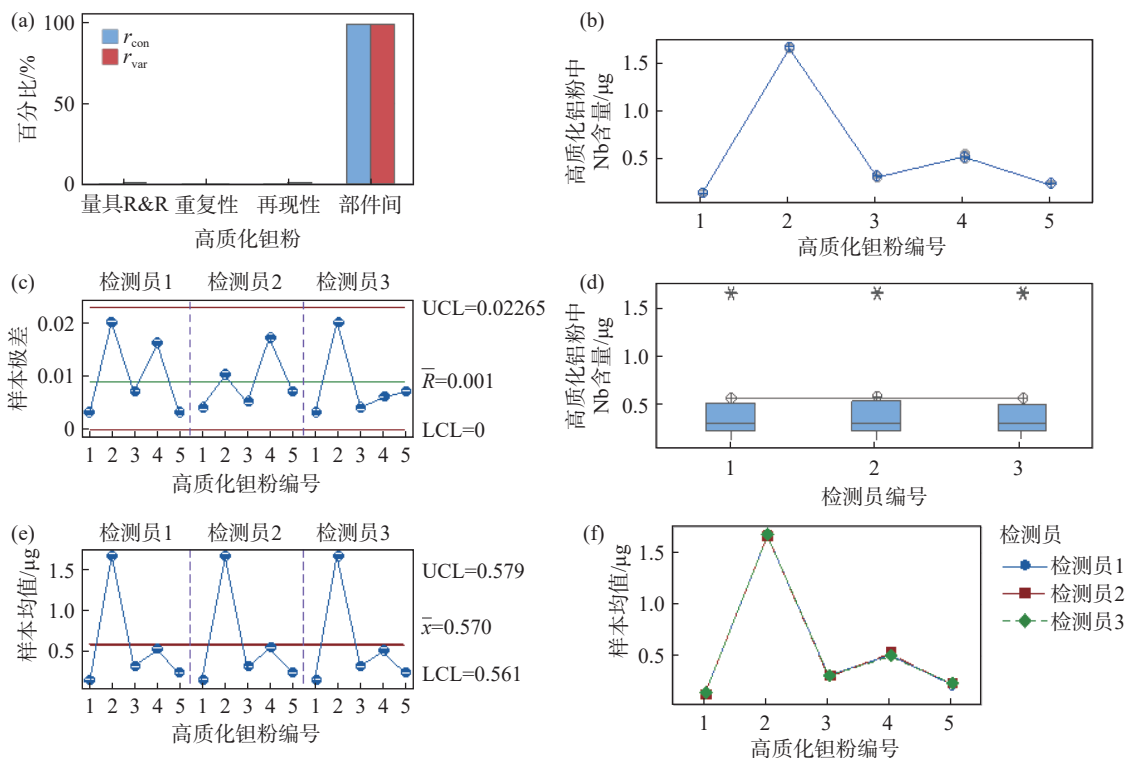


图 4 高质化钽粉中 Nb 含量的交叉方差分析图：(a) 变异分量控制图；(b) 按高质化图形；(c) 极差控制图；(d) 按检测员图形；(e) 中心线 (Xbar) 控制图；(f) 高质化钽粉与检测员的交互作用图

过图 4(a) 计算其量具 R&R (量具 R&R 的标准差 / 总研究变异 $\times 100\%$) 得出变异值为 3.03%, 可区分类别数 (可区分类别数 = $1.41 \times (\text{部件间变异} / \text{量具 R\&R})$) 为 46, 满足量具系统符合变异值 $< 10\%$ 且可区分类别数 > 5 的可接受准则, 表明测量系统能力优异。

结束语

GDMS 凭借其高灵敏度、高分辨率和多元素同步分析的优势, 成为实现高纯钽粉中痕量杂质元素 (Nb、W、Mo) 直接、高效检测的可靠技术。通过系统优化辉光放电参数, 确定了在放电电压 1000 V、放电电流 40 mA、氦气流量 0.40 L/min 条件下, GDMS 能够有效克服基体效应, 直接对钽粉基体中的目标痕量杂质元素进行分析。方法学验证表明该方法具有优异的线性关系 ($R^2 > 0.995$), 测量结果在 $\alpha = 0.05$ 置信水平下无显著偏倚; 方法的精密度高, R&R 变异值 $< 10\%$; 同时, 可区分类别数 > 5 , 表明该方法具备优异的区分能力。尤为重要的是, 该方法省去了烦琐的样品前处理步骤, 显著提高了分析效率。本研究验证了 GDMS 在质量分数为 99.99%~99.9999% (4N~6N) 级钽粉杂质分析中的适用性, 为其质量控制提供一种新的技术手段。

参考文献

- [1] 肖丽梅. 采用辉光放电质谱仪测定高纯铝中痕量元素. 新疆有色金属, 2015, 38(6): 61
- [2] 陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析中的应用. 分析化学, 2004, 32(1): 107
- [3] 李宝城, 刘英, 童坚, 等. GD-MS 法和 ICP-MS 法测定高纯铌中痕量元素. 分析试验室, 2012, 31(6): 39
- [4] 杨海岸, 罗舜, 刘英波, 等. 辉光放电质谱法测定高纯铌中痕量杂质元素. 云南冶金, 2017, 46(2): 126
- [5] 陈胜洁, 姚力军, 王学泽, 等. 辉光放电质谱法测定超高纯铝中痕量杂质元素. 分析试验室, 2018, 37(9): 1085
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 899—2024 高纯钽化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法. 北京: 冶金工业出版社, 2024
- [7] 姚力军, 潘杰, 任聪聪, 等. 一种用于辉光放电质谱检测的钽样品前处理方法及检测方法: 中国专利, 118533597. 2024-06-20
- [8] 姚力军, 潘杰, 叶科奇, 等. 一种钽粉末的辉光放电质谱检测方法: 中国专利, 115436460. 2022-09-29
- [9] 甘建壮, 马媛, 李玉萍, 等. 辉光放电质谱仪期间核查控制图在实验室质量控制中的应用. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 67
- [10] 王爽, 白杉, 徐平, 等. 辉光放电质谱法在高纯材料分析中的应用. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 24
- [11] 韩弢, 高颂, 张轶波, 等. 辉光放电质谱法对粉状高温合金中 14 种痕量元素的相对灵敏度因子校正方法探究. 分析测试学报, 2024, 43(9): 1356

作者简介: 李亚琴 (1977—), 女, 河南淮阳人, 高级工程师, 2000 年毕业于中南大学分析化学专业。主要研究方向: 钽铌钛钼合金中成分分析。通信地址: 宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路 2 号; E-mail: Yaqin_Li@126.com。

通信作者: 周梅玲 (1998—), 女, 宁夏中卫人, 宁夏东方钽业股份有限公司技术员。主要研究方向: 钽铌钛钼合金中成分分析。通信地址: 宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路 2 号; Email: 2281562458@qq.com。