

文章编号: 1672-8785(2024)03-0023-06

高纯铟杂质元素的 ICP-MS 测试方法研究

牛佳佳 刘朋超 王文燕 李 乾 赵 超 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 红外材料铟化铟的原材料之一是高纯度铟, 其杂质元素的种类和含量直接影响了探测器的性能。因此建立准确高效的痕量元素定量测试方法尤为重要。通过严格控制温度保证酸解过程的可实现性, 使用标准加入法建立标准曲线并对样品进行测试。经过响应率对比, 该项测试选取的基底样品为单标溶液 In10000, 标准曲线的线性相关系数均接近于 0.999。排除线性差异的影响, 对多批次的测试结果进行分析并验证其准确性。同时采用内标法验证 In10000 溶液内的多种杂质元素含量。结果表明, 基底样品具有极低的杂质含量。通过配置已知标准浓度的溶液对该测试方法的准确性和可重复性进行多次验证。测试结果表明, 该项测试方法准确有效, 可应用于高纯(大于 6N) In 的杂质含量测试。

关键词: ICP-MS; 高纯 In; 痕量元素; 标准加入法

中图分类号: TG146.43 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.03.004

Study on ICP-MS Testing Method for High-Purity Indium Impurity Elements

NIU Jia-jia, LIU Peng-chao, WANG Wen-yan, LI Qian, ZHAO Chao, SHE Wei-lin

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: High-purity Indium is one of the original materials of InSb. The type and content of the trace elements directly influence the performance of the detector. Therefore it is particularly important to establish the accurate and efficient quantified method. By strictly controlling the temperature to ensure the realization of the acid hydrolysis process, a standard addition method was used to establish a standard curve and test the sample. After comparing the response rates, the selected base sample for this test was In single standard solution with a concentration of 10 ppb, and the linear correlation coefficients of the standard curve were close to 0.999. Excluding the influence of liner differences, the test results of multiple batches were analyzed to verify their accuracy. At the same time, the internal standard method was used to verify the content of various impurity elements in the In10000 solution. The results show that the base sample has extremely low impurity content. The accuracy and repeatability of this testing method were verified multiple times by configuring a solution with known standard concentrations. The test results show that this testing method is accurate and effec-

收稿日期: 2023-08-21

作者简介: 牛佳佳(1994-), 女, 山西晋城人, 硕士, 主要从事红外材料测试研究。

E-mail: niujj1222@163.com

tive, and can be applied to the impurity content testing of high-purity (greater than 6N) In.

Key words: ICP-MS; high-purity In; trace elements; standard addition method

0 引言

作为红外探测器的制备材料之一, 铟化锡(InSb)具有电子迁移率较高、禁带宽度较小、物理化学性质稳定等优点^[1]。InSb 中的杂质元素含量会影响该材料的电学性能。InSb 是 III-V 族化合物, 其最外层分别有 3 个和 5 个电子, 与之类似的同族元素具有与其相似的电学性质。最外层电子数相近的元素通过得失少量电子与 In、Sb 形成共价键, 成为施主/受主原子, 具体表现为 P/N 反型等现象。Al、Ga、As 和 B 等是 InSb 的同族元素; Be、Na、Li、Mg、Mn、Cu、Ge、Ag、Sn、Te、Au 和 Pb 等元素的最外层电子数为 1~2 或 4~6 个, 极易得失电子而变成 3 或 5 个, 因此它们具备类似的电学性能。这些元素含量的高低直接影响 InSb 的性能, 且在很大程度上与原材料高纯 In 和高纯 Sb 中的杂质有关。通常要求原材料的纯度达到 6N 甚至 7N 以上。纯度越高, 该材料的性能越稳定可控。因此, 高纯原材料的定量检测分析方法的开发十分重要。

目前主流有效的检测方法包括 GD-MS^[2]、AAS^[3]、ICP-MS^[4]、ICP-AES^[5]等。YS/T 257-2009 中规定的测试方法能够测定 In99995 和 In9999 两种牌号的 In 含量, YS/T 267.9-2011 中的测试方法能够测定的 In 含量范围为 95.0%~99.5%。针对超出范围的 In, 王劲榕等人^[6]通过 ICP-AES 法测定了含铟量为 98.0%~99.99% 的样品, 但更高纯度的 In 暂无一种较为准确的测试方法。本文考虑到测试元素较多且含量很低, 结合检出限和效益性, 优先选用 ICP-MS 法快速测定高纯 In 中的痕量元素。本实验同时测定了 9 种杂质元素含量。对于其他难以通过该方法测定的元素, 后续尝试采用其他方法实现, 在此不作具体讨论。实验采用的高纯 In 样品存在极大的基体效应, 会引起各种

形式的干扰, 如双电荷干扰、多原子离子干扰和同质异位素干扰等。因此, 通过样品制样优化、基底样品选取优化、测试方法优化来降低各项干扰。实验中以高纯 In 为研究对象, 优化得到了最佳测试体系, 引入了碰撞气以保证测试结果的准确性, 从而实现高灵敏度、低干扰的杂质元素测试。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

本实验使用的测试设备包括电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS、电子天平, 试剂包括超纯硝酸、混合标准溶液(Mn、Cu、Ga、Ge、Ag、Sn、Te、Au、Pb)、调谐液、内标液和去离子水。用移液枪取混合标准溶液(共 300 μ L)于烧杯中, 然后加 600 μ L 的 1% 稀 HNO₃ 并来回震荡, 使其充分混合。该混合溶液的浓度为 2 ppm(μ g/mL), 待用。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

称取同一 In 原料中不同位置的待测材料 0.1 g $\pm$ 0.005 g, 加入 5 mL 的高纯 HNO₃ (55%) 溶液。轻轻盖上容器盖子, 并在超净操作台上将其常温放置 24 h。待溶液颜色变为浅橘色后, 加入超纯水, 定容至 50 mL。此时溶液呈无色透明状, 充分混合后待测。

1.2.2 溶液配制

1.2.2.1 标准曲线溶液

采用重量法依次称取一定量的混标溶液到容量瓶中, 加 1% 稀 HNO₃ 逐级稀释, 获得的系列标准溶液浓度分别为 10 ppt、20 ppt、40 ppt 和 60 ppt, 在测试过程中通过虹吸进样方式引入。

1.2.2.2 调谐液

取适量调谐液溶液, 均稀释 10000 倍, 获得可适用的溶液, 其浓度为 1 ppb(μ g/L), 通

过手动进样方式引入。

1.2.2.3 准确度验证溶液

取适量混标溶液, 加入 5% HNO_3 溶液, 稀释为 20 ppt 的验证溶液, 待用。

1.2.3 样品测定

首先对仪器进行调谐(位置调谐、质量数调谐、灵敏度调谐), 使其处于最佳状态。根据待测物的含量进行方法设置, 读数次数为 5, 快速进样时间为 40 s。实验中采用跳峰读数。

2 结果和讨论

2.1 同位素选择和质谱干扰

待测元素中的绝大部分元素具有多个同位素, 干扰项较多。在方法建立过程中, 同位素选取标准一般是以自然丰度较高且受干扰小的同位素作为待测元素的质量数。高纯 In 材料中的待测杂质元素为 Mn、Cu、Ga、Ge、Ag、Sn、Te、Au、Pb, 选定的同位素分别为 ^{55}Mn 、 ^{65}Cu 、 ^{69}Ga 、 ^{74}Ge 、 ^{107}Ag 、 ^{118}Sn 、 ^{125}Te 、 ^{197}Au 、 ^{208}Pb , 其相对丰度比分别为 100%、69.2%、60.1%、35.9%、51.8%、24.2%、7.14%、100%、52.4%。通过该项筛选方式降低 ICP-MS 方法测试过程中同量异位素的干扰。

待测元素的质谱干扰包括多原子离子、氧化物、双电荷等多项因素, 如 $^{35}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 和 $^{35}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 。双电荷干扰的主要原因是元素的第二电离能低于 Ar 的第一电离能。上述干扰通过八级杆质量分析器和 He 气碰撞模式、冷焰模式相结合来加以消除, 从而获得准确的测试结果。

2.2 基底样品选取

使用标准加入法对高纯 In 材料的元素含量进行定量测试, 其中基底样品的选取尤为困难。标准曲线及样品溶解均采用超纯硝酸, 因此选择的第一个基底样品是浓度接近 5% 的 HNO_3 溶液。由于基体效应的存在, 硝酸中杂质元素的响应率略高于待测样品, 因此制备了新的基底样品。该溶液由 100 ppm 的 In 单标溶液稀释 10000 倍获得, 记作 In10000。表 1 显示了两种基底样品的各元素响应率。可以看出, In 单标基底的响应率比硝酸基底的响应率低, 且两者均低于高纯 In 材料的杂质元素的响应率。与待测样品的各元素响应率对比后可知, In10000 能够初步应用于实际的高纯 In 样品测试。

图 1 更直观地显示了两种基底样品的响应率差异。其中, Mn、Cu、Au 元素的对比较为明显。造成这种现象的原因可能是 In10000 具备一定的基底效应环境, 探测器对多种质量数的捕捉更接近于待测样品。然而采用 In10000 作为基底样品的另一个前提是该溶液的纯度很高, 杂质元素的含量无限接近于溶解和稀释溶液中的各元素含量, 且远小于待测样品的痕量元素含量, 以便于开展后续测试。

基于上述响应率差异和应用要求, 进一步测试了 In10000 的各元素含量。将浓度为 100 ppm 的 In 单标溶液稀释 10000 倍后, 其中各元素含量是未知的, 且由于含量过低而难以检测。因此将该溶液稀释 100 倍后采用内标法进行定量测试。基于测试结果推算出 In10000 的各元素含量。该实验设置的标准曲线浓度分别

表 1 5% HNO_3 基底和 In10000 基底样品的各元素响应率对比

元素	硝酸基底响应率 c/s	In 单标基底响应率 c/s	元素	硝酸基底响应率 c/s	In 单标基底响应率 c/s
Mn	395	227	Ag	9.303	2.333
Cu	62.33	40	Sn	14.33	11.33
Ga	30.6	25.3	Te	2.6667	2
Ge	50	47	Au	469.6	90.66
As	18	9	Pb	55.33	42

基底样品响应率对比图

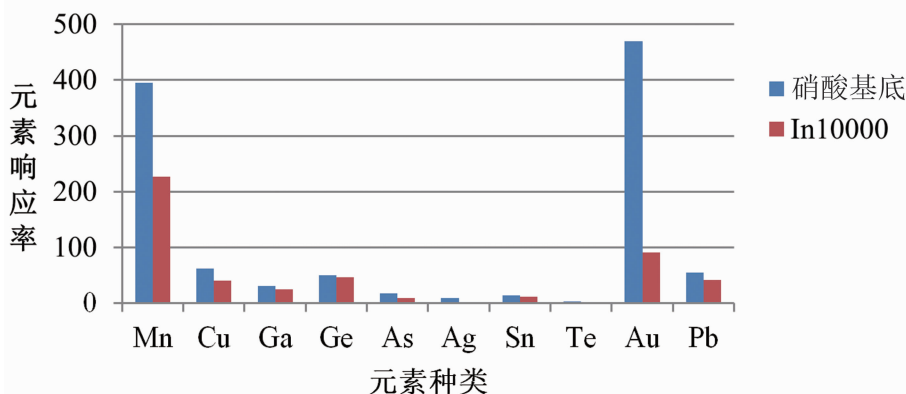


图 1 硝酸基底和 In10000 基底中的各元素响应率对比图

表 2 浓度为 1 ppm 的 In 溶液中各元素含量的测定结果

元素	Mn	Cu	Ga	Ge	Ag	Sn	Te	Au	Pb
实验测试值/ppt	2.2	4.08	58.32	5.34	2.28	48.07	1.17	0.22	4.8
线性相关系数/%	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.993	0.999	0.999
In10000 基底样溶液/ppq	20	40	583	53	23	481	10	2	48

表 3 高纯 In 单次测试的标准曲线相关参数

元素	测试结果数值/ppt	实际含量/ppb	曲线方程	线性相关系数
Mn	6.9819	3.99	$y=12.45x+249$	0.999
Cu	0	0	$y=6.052x+125$	0.999
Ga	24.1	12.05	$y=5.550x+118$	0.999
Ge	13.127	6.06	$y=2.179x+49$	0.999
Ag	3.7	1.85	$y=23.91x+425$	0.999
Sn	2.1266	1.06	$y=11.7x+1158$	0.999
Te	39.6399	19.8	$y=7.632x+160$	0.998
Au	0	0	$y=34.36x+693$	0.999
Pb	1.7796	0.89	$y=74.9x+1432$	0.999

为 10 ppt、20 ppt、30 ppt、40 ppt，选用的内标元素为 Re。In10000 中的元素含量如表 2 所示。该项测试的线型良好，内标回收率为 90%~110%。通过分析测试结果可知，除了 Ga 和 Sn 元素之外，其他元素的含量均小于等于 20 ppt；经转换计算后，In10000 溶液的元素含量均小于等于 200 ppq，远小于高纯 In 材料中的痕量元素含量（后文中提及测试结果）。Ga 和 Sn 元素的含量分别为 0.583 ppt 和 0.481 ppt，后文中的测定结果分别为 24.1 ppt 和 2.1266 ppt，相差 1~2 个数量级。该差异在实际生产应用中基本可以忽略不计。因此认为该 In10000 溶液可作为基底样品进行测试实验。

2.3 标准曲线的绘制

通过配置系列标准溶液绘制标准曲线，以待测元素的信号和响应率为纵坐标，以标准溶液的浓度为横坐标。表 3 列出了高纯 In 杂质元素单次测试的标准曲线相关参数。标准曲线的横坐标依次为 10 ppt、20 ppt、40 ppt、60 ppt。在该范围内各个待测元素均呈线性关系，且线性相关系数均接近于 0.999，表明在此标准曲线下的测试结果具有较高的可信性。表 3 中显示了每个元素的曲线方程和单次测试的元素实际含量，可以看到大部分元素的含量为 0~20 ppb，远高于 In10000 的含量值，进一步佐证了 In10000 作为基底溶液的可行性。表 3

同时显示了将待测样品的测试结果转换为固体样品中实际含量的情况。该转换过程是通过固体质量和溶液体积计算来实现的。

2.4 测试结果分析

为验证该测试方法的稳定性,取同一批次的样品进行多次测试验证(结果见表 4)。5 次测试中各元素含量结果均保持一致,存在部分偏差可能是稀释后标准溶液含量过低导致标准曲线存在一定的差异性和可变性,但该偏差均在实际生产的可接受范围内。通过将高纯 In 的杂质含量进行对比可以发现, Mn、Ga、Ge、Te 元素的含量均大于 3 ppb, 这些元素占据 InSb 材料的光电特性转变的主导位置,但其临界含量需经大量测试数据分析获得。Cu、As、Ag、Sn、Au、Pb 元素的含量相对较低,均小于 1 ppb,但这些元素的临界含量以及对 InSb 材料性能的影响仍需进一步探索。经过多次验证后的杂质含量差异说明该测试方法可以应用于高纯 In 材料痕量元素的定量测试。

2.5 测试方法准确度验证

为验证该项测试方法的准确性,选择不同的标准溶液进行配置测试,同时通过归一化偏差对测试结果进行评价。根据测试结果,人工配置了浓度为 20 ppt 的混合标准溶液。测试结果如表 5 所示。可以看出,各测定结果和配置浓度保持一致且接近 20 ppt。数据分析后发现多次测试结果的相对标准偏差较小(小于 1%),说明该项测试方法具有极高的准确性。

3 结束语

本文主要研究了高纯(大于 6N) In 材料的多种痕量元素含量的定量化测试方法。通过优化酸解法中的酸度和比例获得含盐量为 0.2% 的待测溶液。将 5% HNO₃ 和 In10000 的响应率对比后,以 In10000 作为基底样品进行测试。采用标准加入法成功测得了高纯 In 中的各元素实际含量,并经 5 次实验验证了该测试方法的稳定性。通过对已知标准溶液的测试和分析验证了该测试方法的准确性,为其他高纯

表 4 高纯 In 材料杂质元素的多次测试结果

元素	第 1 批/ppb	第 2 批/ppb	第 3 批/ppb	第 4 批/ppb	第 5 批/ppb
Mn	3.99	3.7	2.5	3.68	3.45
Cu	0	0	0.5	1.783	0.65
Ga	12.05	16	10.1	12.07	14.3
Ge	6.06	5.05	5.86	6.97	6.34
Ag	1.85	1.2	1.3	1.119	1.1
Sn	1.06	0.8	1.11	1.624	1.32
Te	19.8	10.3	14.5	8.66	12.3
Au	0	0.3	0.25	0.726	0.55
Pb	0.89	1.25	1.15	0.636	0.92

表 5 20 ppt 标准溶液中各元素含量的测定结果

元素	1	2	3	平均值	相对标准偏差/%
Mn	20.0251	18.6936	19.2656	19.3281	0.667947
Cu	20.6842	19.7562	20.0245	20.15497	0.477559
Ga	21.3249	19.2979	20.1564	20.25973	1.017443
Ge	22.6945	21.0858	21.0923	21.6242	0.926913
Ag	19.76	21.7033	20.5621	20.67513	0.976569
Sn	20.994	22.1445	21.164	21.43417	0.621011
Te	17.9906	18.3257	19.0542	18.45683	0.543791
Au	20.1375	21.8907	21.0568	21.02833	0.876947
Pb	19.1236	20.542	20.1655	19.9437	0.734752

材料痕量元素的定量测试提供了思路。针对 Mg、Al、Zn 等对 InSb 材料的电学性能存在较大影响的元素, 仍需探索其他测试手段(如原子吸收光谱法等)。本测试方法为类似的高纯度样品的杂质含量测试提供了改进思路。

参考文献

- [1] 付安英, 马睿, 薛三旺. 高灵敏度室温铟化钢红外探测器研制 [J]. 现代电子技术, 2007, 30(2): 182-183.
- [2] 张其凯, 汤云腾, 袁晓红. 辉光放电质谱法测定稀土矿中的 15 种稀土元素 [J]. 分析实验室, 2022, 41(2): 207-211.
- [3] 李玉红, 孟小华. 土壤样品微波消解-AAS 法测定金属元素 [J]. 化学工程师, 2021, 35(2): 22-23.
- [4] 黄丹宇, 刘巍, 陶美娟. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的 26 种痕量元素 [J]. 分析仪器, 2022, 53(1): 47-54.
- [5] 丁玉龙. 超声酸提取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定复配矿物质中铁锌 [J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 139-144.
- [6] 王劲榕, 周娅. 电感耦合等离子体发射光谱法测定金属钢中钢及 12 种杂质元素 [J]. 冶金分析, 2022, 42(9): 61-67.