

北京科技大学

硕士学位论文

ICP-MS法对高纯镓中杂质元素的分析 and 研究

姓名：岳晓云

申请学位级别：硕士

专业：光谱分析

指导教师：鲁毅强;蔡绍勤

19990601

ICP-MS 法对高纯镓中杂质元素的分析和研究

论文摘要

论文综述了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 的产生、发展、应用及前景, 尤其对 ICP-MS 的基体效应和谱干扰问题进行了一定深度的讨论。ICP-MS 法是 ICP 光源和质谱仪的联用技术, 具有分析快速, 检出限低, 灵敏度高, 质谱简单, 线性动态范围宽, 数据读出和解析简单等特点。近年来 ICP-MS 技术已经成为无机痕量分析的重要技术。

ICP-MS 法测定高纯镓中痕量杂质元素的突出优点是:

- (1) 源于载气、溶剂、气体夹带等的背景谱简单。
- (2) 各杂质元素的灵敏度几乎相同。
- (3) 质谱相当集中, 利于优化测定参数。

高纯镓是半绝缘砷化镓的主要原材料, 本文总结了国内外高纯镓中杂质元素的各种分析方法, 首次采用 ICP-MS 法测定高纯镓中的杂质元素, 详细考察了高纯镓中痕量杂质测定的基体效应以及 Rh, Sc, Cs 的内标补偿校正作用, 进行了方法检测限及加标回收率的试验。采用萃取分离富集与 ICP-MS 联用技术, 解决了 6N-7N 高纯镓中杂质分析难题, 建立了一整套从 4N-7N 高纯镓中杂质元素的分析方法。方法简单, 快速, 灵敏, 准确。

关键词 电感耦合等离子体质谱法, 高纯镓, 痕量杂质, 基体效应, 内标补偿校正作用, 谱干扰, 萃取分离。

Abstract

This thesis reviews the development, application and prospect of the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), especially discusses the matrix effect and interference problem in detail. ICP-MS is the combination of ICP ion source and mass spectrometry and has such advantages as low detection limit, high sensitivity, simple spectral graph, wide linear dynamic range, simple data reading-out and analysis. At present, the investigation about the application of ICP-MS to analyze trace inorganic samples is very active.

The predominant advantages of ICP-MS to determine trace impurities in high purity Ga are:

- (1) The backgrounds resulting from gases, solvent and so on is very simple.
- (2) Sensitivities of all impurities are almost same.
- (3) Mass spectral lines are very concentrated, and the operation parameters can easily be optimized.

High purity Ga is one of the important materials to compound GaAs. This thesis concludes the methods to analyze the trace impurities in high purity Ga in the world in recent years, and the first adopts ICP-MS to analyze the trace impurities in high purity Ga. Determination of trace impurities in high purity Ga is carried out in detail, matrix effect of Ga is discussed and some internal standards such as Rh, Sc, Cs are used to compensate for matrix suppression effect, the detection limits of impurities, and the recovery for spiking sample. We overcome the difficult to analyze the trace impurities in 6N-7N purity Ga by use the technique of joint extraction and ICP-MS., and set up a set of methods to determine trace impurities in 4N~7N high purity Ga. The method is simple, convenient, rapid, sensitive, accurate and is suit for being widely used.

Key word Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, High purity Ga, Trace impurities, spectroscopic interference, Matrix effect, Internal standard effect, Spectroscopic interference Extraction

第一章 文献综述

1.1 引言

电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 简称 ICP-MS, 是一种年轻的分析技术, 它最早出现于本世纪七十年代, 是 ICP 光源和质谱仪的联用。因此, ICP-MS 既具有 ICP 光源原子化和离子化样品的特点, 同时也具有质谱谱线简单, 检测灵敏度高的特点。

ICP 源是七十年代出现的一种新型发射光谱分析用光源, 它的主要优点是: (1) 对周期表中多数元素有较好的检测限; (2) 精密度好; (3) 基体干扰和元素间的干扰少; (4) 动态范围宽; (5) 可以进行多元素同时测定, 并可同时测定试样的主量、少量及痕量成分。但是, ICP 源还有不足之处, 例如, 灵敏度还不够高。质谱法具有更高的灵敏度, 而且还可以进行特有的同位素丰度比测定, 但质谱分析速度较慢, 费用较多, 而且需要更加熟练的操作和解析能力。

如果用 ICP 作为质谱法的离子源, 其在发射光谱分析中的进样快速、方便等优点以及高度抗干扰的能力仍能保留, 同时还增加了属于质谱法的灵敏度高及可以进行同位素分析的优点。在 ICP-MS 的商品仪器中, 用计算机控制质量分析器, 提供了大得多的操作灵活性, 为此而开发的软件, 不仅可以储存标准谱、校准曲线和仪器标定, 需要时还可以直接读出选定元素的浓度和同位素比, 即数据读出和解析简单。

所以, ICP-MS 的灵敏度高, 检出限低, 质谱图简单, 能进行多元素同时快速测定和同位素分析, 以及简单、快速、灵活的进样方式和简单的数据读出和解析等优点, 使 ICP-MS 自产生以来, 迅速得到广泛的应用, 已经成为无机痕量分析的重要技术。

半绝缘砷化镓材料在微波电路、超高速集成电路和光电子器件等方面有着广泛的应用，上述器件对半绝缘材料砷化镓的基本要求是高电子迁移率、高电阻率、热稳定性和均匀性好。而迁移率与砷化镓的原材料镓和砷中的电活性杂质的种类与存在量有密切关系，因此要求高纯镓中电活性杂质含量应尽量低，但目前砷化镓的研究尚未深入到对各个有害痕量杂质作出定量的规定。杂质对半绝缘 GaAs 的影响按电学性质的影响不同，可以把杂质分成以下五类：施主杂质、受主杂质、两性杂质、中性杂质和深能级杂质。其中主要有害杂质为部分 II 族和 VI 族元素、部分过渡元素（如 Fe, Co, Ni, Cr, Mn 等）。随着半绝缘砷化镓材料更深入的研究和应用，对于高纯镓质量要求更高，要求使用纯度达 7N 以上的高纯镓（即主要杂质之和应等于或小于 0.1ppm）。因此，高纯镓仍需进行大量的研究工作，为满足军工研究需要，对高纯镓的研制和分析的质量控制及其规范化是当前必须重视的问题。

在我国生产高纯镓已有多年的历史，过去对高纯镓中杂质元素的分析方法，主要有 AES, AAS 等，但这些方法检出限高，元素之间光谱干扰严重，不能进行 >6N 纯度的镓的分析。ICP-MS 具有谱线简单、基体干扰少、灵敏度高的特点。与 ICP-AES 相比，其检出限大都降低 2~3 个数量级，由检测光学信号改变为直接检测离子，具有十分简单清晰，易辨的质谱，因此，ICP-MS 可满足 >6N 高纯镓的测定，且样品处理及分析过程简便，省时。鉴于目前国内 ICP-MS 仪器越来越多，并考虑今后便于与国际分析方法接轨，因此 ICP-MS 测定方法是痕量分析重要发展方向，具有很大的应用潜力。

根据国防科工委（1995）标记字第 5 号文下达的计划，有色金属研究总院承接了“半绝缘砷化镓用高纯镓规范和高纯镓分析方法”的工作。建立一套由 4N~7N 的高纯镓中杂质元素方便、快捷、准确的分析方法。具有重要的现实意义。

1.2 电感耦合等离子体质谱法文献综述

1. 2. 1 ICP-MS 的起源和发展

ICP-MS 最早出现于本世纪七十年代, 当初只是一种不太成熟的分析技术, 且只限于在实验室研究使用。1980 年美国 Ames 实验室 Fassel V.A. 教授和他的研究生 Houk R.S. 与英国 Surrey 大学 Gray 博士等共同发表了“电感耦合等离子体质谱离子源测定痕量元素”的重要文献, 标志着 ICP-MS 法的创立。1983 年英国 VG 仪器公司的商品 ICP-MS(VG Plasma Quad) 仪器投入市场。自从第一台商品 ICP-MS 问世以来, 该技术已被许多分析实验室迅速而广泛地接受。目前, 英、加拿大、法、日、美等国的仪器公司都开始生产商品 ICP-MS 仪器。到目前为止, 全世界已装备约有 400 多台 ICP-MS 仪器。

随着商品 ICP-MS 仪器的迅速发展, 它已经成为元素分析和同位素分析的主要手段。目前, 这些仪器在地质、环境、水、医学、生物、冶金、核能和工业等许多学科中被广泛应用。Hieftje 等^[1]对等离子体源质谱(PC-MS)文献进行了统计, 自 1980 年 ICP 作为离子源以来, 发表文献成指数增长, 并且预计到 2000 年, 一年中就会有 37000 多篇关于 PS-MS 的文献发表。在近 2~3 年发表的较系统的评述可参见文献[1-4]。

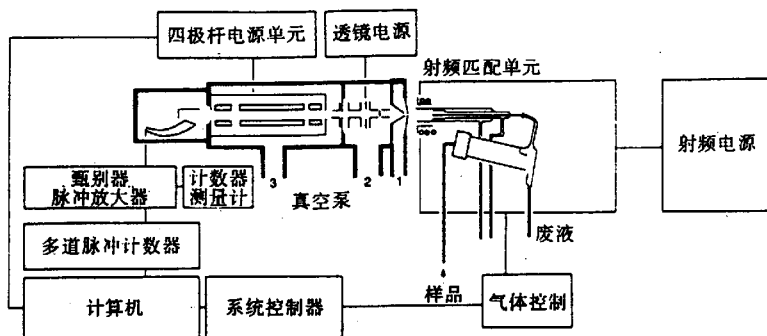
1. 2. 2 ICP-MS 系统

ICP-MS 所使用的感耦等离子体除了线圈接地方式外, 与 ICP-AES 基本相同。所使用的质量分析器、离子检测器和数据采集系统又与四极杆 GC-MS 仪器类似。即使是 ICP-MS 仪器的核心部分, 亦即将常压下 ICP 产生的离子传输到真空下质量分析器的接口部分也类似于分子束研究中所使用的系统。然而, 这种接口是常规实践中没有用过的一种系统组件, 因此, 在它研制过程中存在许多需要解决的特殊问题。

加拿大和英国平行研制的两种商品仪器系统在细节上虽然有许多不同之处，但基本上是一至的。这两种系统以及后来的型号 在目前所使用的系统中占有绝大多数。还有一些自制的仪器，最突出的是 Houk 在 Ames 实验室研制的仪器，其设计最接近于 Surrey 型。日本厂商制造的 ICP-MS 仪器，也类似于 Surrey 仪器或其改型商品。

Sciex Elan 仪器和 VG Plasma Quad（基于 Surrey 型）的主要不同之处在于负载线圈的接地方式。两个系统使用了相似的接口级从等离子体中提取气体。该级压力约为 250Pa。两个系统的提取小孔均在该级的水冷前板上，其孔径为 1.0 或 1.2mm。在此小孔后为截取锥，锥孔与小孔处于同一轴线上，两孔相距 6~7mm。截取锥具有很陡的锥度，它选择来自第一小孔的膨胀射流的中心部分，并让其通过截取锥孔进入下一级真空。在二级真空中装有一组静电透镜系统，其作用是将膨胀离子云聚集成束后进入质量分析器。第二级真空用一个蒸发泵维持，真空度低于 10^{-2} Pa。最后一级真空也用一个蒸汽泵维持，最终压力约为 2×10^{-4} Pa。该图也给出了 Surrey 系统仪器的电子控制设备和电子数据处理设备的总结构框架。

这些仪器的主要部件见图 1-2-1



1— 一级真空， 2— 二级真空， 3— 三级真空

图 1-2-1 典型 ICP-MS 仪器的结构简图

(根据 Gray1989 的简图修改并重绘)

1. 2. 3 ICP-MS 的分析过程及性能

(1) ICP-MS 的分析过程

试样通过喷雾系统进入等离子体炬中, 在高温下发生蒸发、解离、原子化和电离, 而后试样离子进入接口。接口包括一个采样锥和分离锥, 采样锥插入到 ICP 的尾焰中, 电离气体通过采样锥形成离子束, 其中心部分通过分离锥尖端小孔, 在电场作用下聚焦产生平行离子束。离子束中含有中性原子和光子。在通过离子透镜系统时, 在离子势场作用下, 中性原子和光子被中心通道上的挡板挡住, 而离子则绕过挡板进入四极滤质器, 实行质量分辨, 用离子探测器 (一般采用电子倍增器) 以脉冲计数来进行检测。等离子体、离子透镜系统、质谱仪、离子探测器全部由计算机软件控制, 操作灵活方便。

(2) ICP-MS 的性能

ICP-MS 是 80 年代发展起来的痕量元素同时测定的新技术, 它能分析周期表中除 H, He, Ne, Ar 等之外的所有元素。大多数的检出限达 $0.01\sim 1\text{ppb}$ 。如表 1-2-1 所示。与 ICP-AES 相比, 大多数元素的检出限达 ng/l (ppt 级), 而 ICP-AES 对大多数元素的检出限为 ug/l (ppb 级)。不仅许多元素的检出限降低 2~3 个数量级, 而且由检测光学发射信号改变为直接检测离子, 具有十分简单清晰, 易辨的质谱, 因此, 原则上 ICP-MS 测定痕量元素的可靠性更好, 而且这样低的检出限是在测定试样中多种元素时获得的。如果进一步改善接口技术、进样系统以及降低质谱干扰和基体效应等因素, 检出限还会不断得到改善。

ICP-MS 还具有同位素检测能力及快速同位素比测量和同位素稀释法多元素测定。由于 ICP-MS 可直接检测不同质荷比的离子, 可直接得到试样中指定同位素的含量并得到同位素比值, 精密度的 $0.1\sim 3\%(\text{RSD})$;

ICP-MS 采用离子计数检测器, 可以检测 $1\sim 10^6\text{CPS/S}$, 线性范围达 5~6 个数量级。采用高速扫描检测, 如对质量范围 ($m/z=3\sim 245$) 的扫描时间仅需 $0.5\sim 1\text{s}$ 。如采用 60~120 次扫描累积计数进行多元素分析, 每天可以完成 50~100 个试样中 30 多种痕量元素的检测, 效率很高, 这是其它方法难以相比的。精密度的

ICP-AES 相当，相对标准偏差一般为 5%左右。

ICP-MS 法的元素检出限如表 1-2-1 所示：

表 1-2-1 ICP-MS 法的元素检出限 (ng/ml)

检出限范围	P-E ELAN 5000	VG PQ2
<0.001	Bi Ce Co Cs Er Eu Hf Ho In Ir La Lu Nb Pr Re Rh Sr Ta Tb Th Tl Tm U	Ba Be Bi Ce Co Cs Dy Er Eu Ga Gd Hg Ho In Li Lu Nb Pd Pr Rb Sm Sr Tb Th Tl Tm U Y Yb
0.001~0.01	Ag Al As Au Ba Cd Cu Dy Ga Gd Ge Hg I Mg Mn Mo Nd Ni(60) Tb PdPt Rb Ru Sb Sm Sn Tl V W Yb Zn Zr	Ag Am As Au Cd Cr Cu Hf La Mn Mo Nb Ni Np Pd Pt Pu Re RhSb Sn Ta V Zn Zr
0.01~0.1	B Be Cr Li Na Sc Sc(82) Te	Al B Br Fe Ge I Ir Mg Na Os Ru Sc Se Te Tc Ti W
0.1~1	Br Fe(56) K P Si	Ca K P Si
1~10	Ca(44) Cl	
>10	C(13) S(34)	C P S Cl

1. 2. 4 ICP-MS 当前应用研究的两个焦点

在 ICP-MS 进入第 2 个 10 年时，人们已经清楚地认识到各类分子物料所造成的谱线干扰和基体效应问题是当前应用领域的两个主要焦点。

(1) 谱线重叠问题

与原子发射光谱相比，等离子体质谱法中单纯地由元素的质谱线重迭造成的干扰确实是相当简单，这正是它的一个重要优点。然而，在早期的 ICP-MS 的文章中，把这一“简单性”强调得分了。事实上，“谱线干扰”仍需特别重视，有时情况还相当复杂。一个概念上的差异需要明确，即在 ICP-AES 中“谱线”干扰是元素本身所固有的，是由复杂的光谱发射之相互重迭造成的。它与仪器工作状态关系不大，解决的唯一办法是提高仪器分辨率，但用户对此无能为力。而在 ICP-MS 中，“谱线”干扰主要来自在等离子体中及接口上形成的“分子物粒”对待测元素质谱的重迭。这种干扰与仪器的工作状态有关，人们可以通过改变形成等离子体的物理化学条件（如使用混合气体等离子体）来改变“分子物粒”的形成条件，从而控制乃至消除其中一类或某些质谱线的重迭。

对待测物的质谱线可能产生干扰的“物粒”可以划分为四大类：

a. 基本背景物粒，即由存在于等离子体中的氩气水分和空气衍生的物粒。如 O^+ 、 N_2^+ 、 NO^+ 、 O_2 、 Ar^+ 、 ArO^+ 、 Ar_2^+ 等。明显地受到这类物粒干扰的元素有： $^{28}Si^+$ (N_2^+)、 $^{31}P^+$ (NOH^+)、 $^{32}S^-$ (O_2^+)、 $^{40}Ca^+$ (Ar^+)、 $^{56}Fe^+$ (ArO^+)、 $^{80}Se^+$ (Ar_2^+) 等。

b. 溶样引入的分子物粒，主要是指与样品溶解时加入的酸类有关的物粒。比如，当待测溶液中有 $[Cl]$ 时， ^{75}As 就会受到 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 的干扰， ^{51}V 受 $^{35}Cl^{16}O^+$ 的干扰， ^{52}Cr 受 $^{37}Cl^{16}O^+$ 的干扰。若欲测定 As, V 或 Cr，样品溶液就应避免 $[Cl]$ 的引入。

c. 不同元素之间同位素的重迭干扰。这是最直观的一类干扰，有关数据可以从“同位素丰度”的资料中查到。

d. 氧化物，氢氧化物粒子的干扰，这是最严重的一类干扰，因为几乎所有的元素都能或多或少地形成氧化物 (MO) 粒子。它们就会对质量数比它大 16（或 17）的元素产生干扰。再把同一元素可能存在的两个或多个同位素这一因素考虑在内，那么问题就更加复杂。研究表明，多种 ICP 参数均会对氧化物，氢氧化物的多寡产生影响。降低氧化物最有效的办法是使用氩氮混合气体等离子体，若能辅以气溶胶去溶措施，则效果更佳。

(2) 基体效应问题

ICP-MS 中基体效应泛指某一高浓度组分对任一待测成分信号的影响。研究表明，ICP-MS 中明显地存在着“基体效应”问题。在某些情况下还相当严重，大量实验表明任何一种基体元素都会对待测元素有影响，只是程度不同而已。

其一般规律是：待测物的质量数越低，受基体效应影响越严重；基体元素的质量数越大产生的基体效应也越大；在等离子体中，电离度接近基体效应 1 的基体元素要比电离度远小于 1 的元素具有更大的基体效应；基体元素的绝对浓度越大产生的基体效应也越大，而与它同待测元素之间的相对浓度大小无关。目前一般认为产生基体效应的主要原因，是由于与高浓度的基体元素相伴随的空间电荷的存在，使得穿过离子透镜系统的离子束的能量聚焦变坏而造成的。研究还表明，简化乃至去掉离子光学部件（离子透镜系统）可以明显地改善基体效应的影响程度。但这是一个较复杂的，仍处于研究中的问题。

1. 2. 5 干扰的克服方法

人们注意到，有许多严重的质谱干扰，即使在最新仪器上已经予以降低，但仍能使一些超痕量元素的分析无法进行。在讨论过的主要干扰中，多原子离子的干扰在实际分析中最为严重。对于某些特殊应用，可采用一些方法来减少上述一些干扰效应。一般而言，这些“补救措施”仅仅是缓解了干扰程度，因此，只能应用于某些元素的测定。

(1) 仪器最佳化

RF 功率，特别是雾化气流速，这些参数对信号的响应以及对多原子离子、氧化物和双电荷离子的产率有很大影响。在现代商品 ICP-MS 仪器上，可通过仪器参数最佳化使许多质谱干扰的程度降低。然而在某些例子中，可以将系统参数调节到产生一种或两种干扰离子。Jiang^[106]等人测定 K 同位素比值的工作就是一个将系统作选择性最佳化的实例。他们将采样锥相对于负载线圈的位置改变，并采用低正向功率和高雾化气流量使背景中的 NO^+ 占优势。在此操作条件下，几乎所有的 Ar^+ 和 ArH^+ 离子都被抑制。这些操作条件不适合多元素分析，但在特殊应用中具有长处。

(2) 混合气体和溶剂

一些著者^[107]曾报道了在 Ar 气中若有一些分子存在，将改变等离子体的基本性质。例如，加入百分之几的氢气或氮气将增强电离过程。这个特性归因于这些双原子气体的更有效的能量传输。Beauchemin 和 Craig^[108]还研究了用混合气体来减少 ICP-MS 中的干扰效应。在一些实例中，少量 H_2 或 N_2 的加入能降低 Ar_2^+ 离子的强度。Evans 和 Ebdon^[96,97]研究了加入氧和氮来抑制 ArCl 和 ArAr 的

生成。因此，减少了这些离子对 As 和 Se 的干扰。与 In 峰的积分值相比， ArCl Ar_2 和 Ar_2 的峰均降低了，但 N_2 的引入却使 100ng/ml In 的灵敏度明显地从 23298 记数/s 降至 4333 记数/s。

(3) 样品引入技术

采用的样品引入技术能极大地影响一些质谱干扰的程度。一般而言，能引入“干”样品的技术都能减小 O 和 H 的多原子离子和氧化物离子的产率。在 ICP-MS 应用中使用最广的两种方法是激光烧蚀法和电热蒸发法。前者可用来分析多种类型的固体试样。后者被成功地应用于血样中 Fe 的同位素比值的测定，并已作为一个样品引入技术应用于许多实际应用中。

(4) 基本的仪器设计

目前看来，采用大多数 ICP-MS 仪器的结构不可能完全消除质谱干扰的影响。虽然通过仔细的仪器最佳化可使某些干扰降低，但在等离子体中，Ar，O 和 H 离子均为主要成分，因此想完全消除由这些离子形成的多原子离子是不可能的。目前已研制出用常规 ICP 作为离子源的高分辨 ICP-MS 仪器 (Bradshaw 等^[109])。但由于价格较高。这些仪器还不能被广泛的使用，只是在某些特殊应用中具有意义而已。

(5) 其它等离子体源

所有目前提供的等离子体源质谱仪都使用 Ar-ICP 作为其离子源。然而，一些研究人员已研究采用其它离子源系统。用一个 He-ICP 可以大大减小 Ar 产生的多原子离子干扰，但同时又会出现其它一些干扰，主要是那些能与 He 再结合而形成的干扰，而且 He-ICP 的低温特性也限制了它的应用。Brown 等人^[110]曾使用微波诱导 He 等离子体 (He-MIP) 以取代感耦等离子体来测定 F，Cl，Br，而 Wilson 等人^[111]则采用 N_2 -MIP 源。后者的背景谱主要由 NO^+ 组成。

(6) 建立正确的数学校正方法

这种方法常用来解决同量异位素间的干扰，对解决多原子离子形成的干扰尚不成熟，不过这种方法潜力很大，今后对这种方法的研究会不断加强。关于干扰及克服干扰的主要方法列于表 1-2-2

表 1-2-2 干扰及克服干扰的主要方法

样品	主要干扰	克服方法	文献
合成海水	^{40}Ar , $^{23}\text{Na}^+$ 对 $^{63}\text{Cu}^+$ 的干扰	阳极分解伏安法使待测物与基体分离	[87]
海水	Na 、 Ca 、 Cl 、 S 对 Mn 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Pb 的谱干扰和非谱干扰	亚胺双醋酸树脂交换分离基体及流动注射进样	[103]
地下水	Ar 、 S 、 Ca 、 Na 、 Fe 、 K 所形成的多原子离子干扰 Zn 、 Cu 、 Ni 的测定		[105]
尿	^{40}Ar ^{35}Cl 对 ^{75}As 的干扰	阳离子交换液相色谱法分离 As	[88]
合成样品	$^{133}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 对 Eu^+ 的干扰	用 Eu^{2+} 的灵敏测定	[89]
尿	Ca 的氧化物和氢氧化物对 Ni 、 $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$ 对 $^{62}\text{Ni}^+$ 、 $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$ 对 $^{58}\text{Ni}^+$	主要组份分析 (Principal Component Analysis) 校正	[90]
尿	^{40}Ar ^{35}Cl 对 $^{75}\text{As}^+$	干扰 加入 N_2 以减弱多原子离子	[11]
尿	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{51}\text{V}^+$ 、 ^{40}Ar $^{35}\text{Cl}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 、 ^{40}Ar $^{37}\text{Cl}^+$ 对 $^{77}\text{Se}^+$ 、 $^{78}\text{ArAr}^+$ 对 $^{78}\text{Se}^+$ 的干扰。	雾化气和等离子体气中加入 N_2	[104]
生物样品	氯化物 (如 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$) 对 V 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Pb	在线流动注射, 亚胺双醋酸树脂的整合	[91]
岩石	Ca 、 Mg 和 ClO^+ 、 ClO_2^+ 、 ClO_3^+ 、 ClO_4^+ 的多原子离子对 REEs, 如 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{139}La 、 $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{141}\text{Pr}^+$		[92]
生物样品	ArO^+ 、 ArCl^+ 、 ClO^+ 、 CaO^+ 、 ArNa^+ 、 $\text{SO}_2^+/ \text{S}_2^+$ 、 PO_3^+ 对 As 、 Se 、 V	在雾化气体中加入乙烯	[93]
海洋沉积物	氧化物干扰 (非谱干扰)	气溶胶处理和 N_2 - Ar 等离子体混合气	[94]

样品	主要干扰	克服方法	文献
合成样品	$ArCl^+$ 、 $ArAr^+$ 、 $ClCl^+$ 干扰	样品中加入丙醇, 雾化气中通入 N_2 或 O_2	[95]
合成样品	$^{75}ArCl^+$ 对 $^{75}As^+$, $^{76}ArAr^+$ 对 $^{76}Se^+$, $^{77}ArCl^+$ 对 $^{77}Se^+$, $^{78}ArAr^+$ 对 $^{78}Se^+$	样品中加入丙醇, 雾化气中通入 N_2 或 O_2	[96]
合成样品 (甲基丙烯酸)	非谱干扰和基体效应	优化等离子体条件和离子透镜	[97]
合成样品	Co 、 Pb 和合成海水基体对 $^{138}Ba^+$ (非谱干扰)	调谐离子透镜	[98]
合成样品	非谱干扰和质量性干扰	流动注射	[99]
废水	非谱干扰, CaO^+ 和 $CaOH^+$ 对 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni ; $^{35}Cl^{16}O^+$ 对 $^{51}V^+$, $^{23}Na^{40}Ar^+$ 对 $^{63}Cu^+$, $^{39}K^{16}O^+$ 对 $^{55}Mn^+$, $^{24}Mg^{24}Mg^+$ 对 $^{48}Ti^+$, $^{24}Mg^{35}Cl^+$ 对 $^{59}Co^+$	用亚胺双醋酸树脂进行预富集和基体消除	[100]
钢样	Fe 的氧化物和氢氧化物对 $^{70}Zn^+$ 、 $^{70}Ge^+$ 、 $^{72}Ge^+$ 、 $^{73}Ge^+$ 、 $^{74}Ge^+$ 、 $^{71}Ga^+$ 和 $^{75}As^+$ 的干扰和非谱干扰	分析SRMS (标准参考物质)	[15]
岩石和矿物	稀土氧化物	通过分析, 使用 $^{232}Th^{16}O^+$: $^{232}Th^+$ 校正 MO^+ : M^+	[101]
硅酸盐岩石和矿物	稀土氧化物和氢氧化物对稀土的干扰	阳离子交换分离, 悬浮雾化, 分析二价离子	[5]
有机多聚物	样品熔融影响	激光烧蚀, 0.2 J Nd: YAG, Q-匹配, $^{13}C^+$ 作内标	[102]
钢样	含 O 和含 H 多原子离子	电火花熔融	[10]
铜样	非谱干扰, 基体影响	同位素稀释分析测 Ag 和 Sb	[16]
钢系元素	$^{232}ThH^+$ 对 $^{233}U^+$, $^{238}UH^+$ 对 $^{239}Pu^+$ 的干扰	超声雾化	[20]

1. 2. 6 ICP-MS 的应用

ICP—MS 可应用于地质^[5-9], 生物医学^[10, 11, 12], 石油工程, 环境监测^[13, 14], 合金和金属分析^[15-17, 34], 核工业^[18-21, 35], 有机基体的物种检测^[22-25]等方面的元素分析和质量控制, 其中尤以地质样品的分析最多。在稀土元素分析中, ICP—MS 法更有其它仪器所无法比拟的优越性^[26-33], 每个 REE 至少有一个不受同量元素干扰的同位素。

迄今为止, 大量的文献都是关于 ICP—MS 法的应用报道。Crain^[21] 等用 ICP—MS 法测定 ^{99}Tc , 检测限可达到 $0.1\mu\text{g/L}$ 。Allenby^[20] 用 ICP—MS 法测定含铀基体中的 38 个元素, 都可以达到所要求的检测限。根据待测样品的性质, 人们采用了不同的改进方法, 以期达到降低检测限, 减少干扰的目的。

现将一些主要的分析应用列于表 1-2-3 中。

表 1-2-3 ICP-MS 的分析应用

样品	析元素	方法	文献
钢样	全分析 (Si, P, S 测定困难),	合适的仪器分析, 内 标法	[15]
单矿物晶体	REEs,	激光烧蚀微探针	[40]
海水	镧系元素和 Y,	用 HDEHP 和 H_2 溶剂 萃取和反萃取	[41]
地质样品	REEs,	阳离子交换	[5]
地质样品	REEs,	不用前处理	[6]
地质样品	REEs 和 Y,	离子交换分离和预富 集	[7]
地质材料	REEs,	Ru-Re 内标法	[8]
地质材料	REEs,	离子交换分离和预富 集	[9]
粉末 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , 高纯 Lu_2O_3	痕量 REEs 杂质 REEs 和 Y,	用高分辨率 ICP-MS 检测二价离子 内标法 (Rh, In, Cs, Re)	[42]
飞灰	REEs,	HPLC-ICP-MS	[43]
食物	Th, U	用 Bi 内标法	[22]
有机多聚物	检验聚丙烯, 聚 脂, 聚氯乙烯, 尼龙, 聚乙烯	激光烧蚀, C_{13} 作内标	[23]
挥发有机溶	痕量金属	流动注射 (FIA)	[24]

剂(二乙脂)	铁同位素	优化传统溶液样品输入法	[10]
血液		同位素稀释法	[16]
铜样	Ag, Sb		[17]
导电固体	全分析	电火花熔融法直接进样	[13]
水	As,	氢化物发生法, 硅橡胶气-液分离器	[18]
U 氧化物	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, In, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Y, Al, Fe, As, Pb, Nd, Nd-Sm, Hf, Hf-Lu, Mg, Mn, Sr, Pb,	在线溶剂萃取	[11]
尿液		载气中加入 N ₂	[46]
合成样品		双聚焦多采集器 ICP-MS	[47]
石灰岩		激光烧蚀	[12]
血液, 灰尘		同位素测定	[45]
涂料, 沉积物, 土壤	As, Se	氢化物发生法	[14]
土壤	Pb,	²⁰⁹ Tl; ²⁰³ Tl 比较正 Pb 同位素	[25]
环境样品		选择扫描和跳峰方式	[2]
奶粉	Pb 同位素比	优化质量扫描速度	[19]
合成样品	Pb 同位素比	HR-ICP-MS	[34]
长久放射性核素	⁹⁹ Tc, ²²⁶ Ra, ²³² Th, ²³⁷ Np, ²³⁸ U, ²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu	U 同位素稀释分析, 元素分析, 半定量分析	[44]
Hf-Zr 合金	U 的同位素比, Gd, Sm, Th, Ba, Ce, Cu, Cr, Mo, Fe, Ni, Pb		[45]
Zn 矿	Hf, Y, REES, TH, U	激光烧蚀	[27]
高纯氧化钇	REEs,	In 内标法	[28]
高纯氧化钇	REEs,	Cs 内标法	[29]
高纯氧化镱	REEs,	I 内标法	[30]
高纯氧化镨	REEs,	Tl 内标法	
高纯氧化铕	REEs,	Tl 内标法	

高纯 氧化铈 高纯氧化钪 高纯氧化钬	REEs, REEs, REEs 和 Y REEs 和 Y	Tl 内标法 Ga, I, Cs 内标法 Ga 内标法	[31] [32] [33]
--------------------------	--	-----------------------------------	----------------------------

1. 2. 7 与其它仪器的比较

ICP-MS 的主要竞争对手是 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) .ICP-AES 对周期表中多数元素有较好的检出限 (ug/ml), 精密度好, 基体干扰少, 线性动态范围宽, 可进行多元素同时测定等, 并已广泛应用于痕量元素的分析。而 ICP-MS 除具有 ICP-AES 的大多数优点外, 还增加了本来属于质谱的优点, 如谱背景简单, 谱干扰少, 灵敏度高, 几乎可以分析元素周期表中所有元素, 还可以提供关于样品的同位素组成的信息, 进行同位素比分析^[1]和同位素稀释 ICP-MS 测定^[36,37], 但 ICP-MS 造价远大于 ICP-AES, 这也是 ICP-MS 不如 ICP-AES 普及的主要原因。

Ochsenkuehn- Petropoulou 等^[38]用 ICP-MS、ICP-AES 和 INAA 法分别测定希腊铝土矿中稀土元素, 结果表明, ICP-MS 是最灵敏的分析方法, 虽然它的 RSD=13%, ICP-AES 的平均 RSD=9.5%, INAA 法的平均 RSD=7.7%, 但是 ICP-MS 的精密度差是因为它的样品稀释系数大。其灵敏度低于 ICP-AES 60%以上, ICP-MS 法可以测定全部稀土, ICP-AES 法可以测定大多数稀土, 而 INAA 法只能测定 La、Ce、Nd、Sm、Tb、Yb、Lu。ICP-MS 和 ICP-AES 的样品消耗小, 测定速度快, 但必须是溶液进样, 所以要求溶样所用的试剂有较高的纯度。INAA 法不需要破坏样品, 可以直接测定, 所以不会沾污样品, 但是, 分析的时间长 (两天到四周时间)。Collantes 等^[39]评估了 ICP-MS 法的多元素测定的能力, 并同 ICP-AES 和 INAA 法作了比较, 说明 ICP-MS 法能够准确测定每种基体中的元素含量, 而且重复实验的结果很一致。

1. 2. 8 ICP-MS 的前景^[3]和研究发展趋向

ICP-MS 法灵敏度高, 可以进行多元素测定, 线性动态范围宽, 谱干扰及基体效应相对小, 分析快速准确, 所以自第一台 ICP-MS 仪器问世以来的十年间, 发展迅速, 不断更新换代, 其性能也有了很大的提高。各元素的检测限降低了 1~3 个数量级, 其中轻元素检出限改善的幅度较大。美国 PE 公司研制的 Elan 6000 型已进入中国市场, 该仪器由于采用了全新设计的整体化流线型的离子透镜系统和镀金陶瓷四极杆, 提高了离子传输效率, 配以双层多阶电子倍增器, 使仪器的灵敏度有大幅度的提高。高性能的仪器仍然是分析界所期望的。

解决前沿科学和边缘学科所提出的多样、复杂的样品分析, 仍然是分析测试技术发展的主要推动力。目前, 国外对样品引入方式的研究相当活跃, 一般认为: 采用电热蒸发试样 (ETV-ICP-MS) 可以改善 ICP-MS 的检测限; 采用激光烧蚀 (laser ablation) 技术能提高样品的传输效率, 提高定量分析能力。此外氢化流动注入 (HG-FIA); 液相色谱与 ICP-MS 联用, 实现在线富集, 都能很好地改善 ICP-MS 分析特性, 具有极大的应用潜力。各种混合气体等离子体的研究是另一热点。Ar-N₂ 混合气体等离子体可降低各类分子微粒特别是氧化物的影响; Ar-O₂ 混合气体有助于改善有机溶剂分析的性能; 氢等离子体能免除与 Ar 有关的微粒的干扰。ICP-MS 是一种接近“理想的多元素分析技术”, 乐观的前景将用于常规分析, 其潜力是无穷的。

1.3 高纯镓中杂质元素分析文献综述

1.3.1 高纯镓的分析方法

高纯镓的纯度以及对痕量杂质要求取决于 A^mB^v 半导体化合物的技术要求, 其杂质含量一般要求在 10⁻⁷%~10⁻⁵% (见表 1-3-1)。

高纯镓中杂质元素的分析方法, 主要有 AES、AAS、电化学法、吸光光度法、SSMS 和 NAA 等。

表 1-3-1 高纯镓的技术指标

高纯镓	杂 质 含 量, $\times 10^{-4}\%$									
	Fe	Si	Pb	Zn	Sn	Mg	Cu	Mn	Cr	Ni
6N	0.1	0.1	0.06	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05
7N	0.01	0.01	0.005	0.02	0.005	0.005	0.002	0.003	0.005	0.005

化学光谱法是高纯镓制备工艺过程的主要检测方法之一。通常采用萃取或挥发分离基体预富集杂质, 以 AES 测定, 可同时检测十几种痕量元素, 检测限为 $10^{-7}\%$ ~ $10^{-5}\%$ 。也有用共沉淀或离子交换^[48]后, 用 AES 测定。我国拟定的镓标准分析方法^[56]在 $C(HCl) = 7.5\text{mol/L}$ 中用异丙醚萃取分离镓, 用 AES 测定 Al、Bi、In、Cd、Co、Mg、Mn、Cu、Ni、Pb、Ag、Cr、Zn 等元素。化学光谱法测定高纯镓中痕量杂质的应用实例见表 1-3-2

表 1-3-2 化学光谱法测定高纯镓中痕量杂质的应用实例

杂 质	分离方法	检测限, %	文献
Al, Bi, In, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr 等	从 HCl 中用乙醚萃取	$10^{-7}\sim 10^{-5}$	[49]
Mn, Cr, Bi, Ni, Cd, Mo, Be, Ti, V, Zn, Co, Mg, Al	从 HCl 中用异丙醚萃取	$10^{-7}\sim 10^{-5}$	[50]
Cd, Pt, Mg, Mn, Pb, Cr, Co, Ni, Bi, Al, Ti, Cu, In, Ag, Zn, Ca	从 HCl 中用乙酸丁酯萃取	$10^{-8}\sim 10^{-6}$	[51]

Ag, As, Bi, Ca, Co, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	从 HCl 中用二氯乙醚萃取	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	[52]
Pb, Co, Cr, Ni, Zn, Au, Cu, Mn, Sn, Cd, Ag	3mg Bi(OH) ₃ 共沉淀	$10^{-8} \sim 10^{-5}$	[53]
Pb, Ni, Sn, Cu	选择性溶解	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	[54]

AAS 在高纯镓的分析中也有广泛应用。泽连佐娃^[57]采用 GFAAS 直接测定镓中痕量杂质, 发现镓对大多数元素的测定有一定影响, 因此必须进行预分离。常用含氧有机溶剂(如乙醚、异丙醚或二氯乙醚)在 HCl 溶液中萃取分离 Ga, 然后用 GFAAS 连续测定多元素, 检测限为 $10^{-9} \% \sim 10^{-5} \%$ ^[58-61]。杰克沃思^[62]用部分溶解基体预富集杂质, 采用注入法 AAS 测定, 获得了很高的灵敏度。迪特里克^[65]采用氢化物发生 AAS 测定镓和磷化镓中痕量 Se 和 Te。冷原子吸收光谱法测定镓中痕量 Hg 是先行的国家标准方法^[10]可直接测定 $1 \times 10^{-6} \% \text{Hg}$ 。

表 1-3-3 AAS 测定高纯镓中痕量杂质的应用实例

杂 质	测定方法	检测限, %	文 献
Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Eu, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, V, Yb, Zn	二氯乙醚萃取 Ga, GFAAS 测定	$10^{-9} \sim 10^{-5}$	[58]
Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	异丙醚萃取 Ga, GFAAS 测定	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	[59] [60]
Bi, Cd, Pb, Sn	乙 醚 萃 取 Ga, GFAAS 测定	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	[61]

Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Sn, Cd, Co, Tl, Zn	选择性溶解, AAS 测定	$10^{-9} \sim 10^{-5}$	[62]
Zn	选择性溶解, GFAAS 测定	10^{-7}	[63]
Zn	GFAAS 直接测定	10^{-7}	[64]
Se, Te	氢化物发生-AAS	10^{-6}	[65]
Hg	冷原子吸收光谱法	10^{-6}	[56]
Ag, Bi, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn	选择性溶解, GFAAS 测定	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	[66]

电化学分析法测定高纯镓中痕量杂质也有不少报道。如用汞齐极谱法同时测定 Al、Ni、Zn、Mo、In、Pb、Cu 等元素^[67]。交流极谱法测定 As^[68]和 Se^[69]。溶出伏安法^[70]测定 Te, Sn, Zn。用玻碳电极溶出伏安法测定 Hg^[71]。用汞-石墨电极溶出伏安法^[72]测定 Se 和 Te。催化极谱法测定 Sn^[73]和 Bi^[74]。还原蒸馏-极谱法测定 $n \times 10^{-6}\%$ S, 这是目前较为灵敏的方法之一^[75]。

吸光光度法是高纯镓制备工艺流程分析的重要方法。前苏联在早期发布的镓技术规定和化学分析方法中, 采用吸光光度法测定镓中杂质元素, 如 Ag、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Hg、As、Si 等, 其检测限为 $2 \times 10^{-6}\% \sim 1 \times 10^{-4}\%$ ^[76]。十几年来, 光度分析有了新的进展, 尤其是显色剂、显色体系以及三元与多元络合物的研究, 使灵敏度有较大的提高。吸光光度法的应用实例见表 1-3-4

表 1-3-4 吸光光度法测定高纯镓中杂质的应用实例

杂质	显 色 剂	检测限 %	文 献
P	钼酸铵	$n \times 10^{-6}$	[77]
Se	3,3-二氨基联苯胺	5×10^{-5}	[78]
Fe	硫氰化物	2×10^{-5}	[79]
In	碘化钾-孔雀绿		[80]
In	碘化钾-乙基紫	5×10^{-4}	[56]

Cu	2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻菲罗啉	5×10^{-5}	[56] [81]
Fe	4,7-二苯基-邻菲罗啉	5×10^{-5}	[56]
Sn	水杨基荧光酮-溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)	5×10^{-5}	[56]
Ge	苯基荧光酮-聚乙二醇辛基苯基醚(OP)	5×10^{-5}	[56]
Al	络天青 S-溴化十四烷基吡啶	5×10^{-4}	[56]
Pb	4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)	1×10^{-3}	[56]
Si	钼酸铵	5×10^{-5}	[56]

NNA 测定高纯镓中痕量杂质的应用实例见表 1-3-5

表 1-3-5 NNA 测定高纯镓中痕量杂质的应用实例

取样品量 g	辐照条件		杂 质	检测限 %	处理方式	文献
	时间 h	通量密度 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$				
0.3	40	7×10^{12}	Te, Sn, Ag, Fe Zn, Cr, Ni, Pt Se, Hg, Co, Ta, Sb Au	10^{-5} 10^{-6} 10^{-6} 10^{-7}	萃取色谱 分离 Ga, NAA 测定	[82]
0.1	10	1×10^{13}	Sn Co, Te As, Zn, In, Cu	10^{-5} 10^{-6} 10^{-7}	用萃取分离 Ga, 用离子交 换色谱分离杂 质, NAA 测定	[83]
0.1	20	1×10^{13}	Cr, Dy, Tb, Zr, Gd, Nd, Pd K, Ag, Cd, Cl, Eu, Ho, Lu, Mn Mo, Rb, Ru, Se, Tm, Yb, Zn As, Co, Cs, Hf, La, Sm, Ta Na, Sc, Re, Ir	10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9}	萃取色谱 分离 Ga, NAA 测定	[84]

1.0	60	5×10^{13}	Fe, Zn, In, Hg, Sn Ca	$10^{-8} \sim$ 10^{-5} 10^{-6}	非破坏分析 (冷却 18d)放射化学分离 Ga, NAA 测定	[85]
-----	----	--------------------	--------------------------	--	---------------------------------------	------

SSME 基于镓的熔点很低，必须采用特殊的冷却系统进行。选用铯对电极可使曝光速度提高 4~5 倍，采用相对灵敏度系数校正，可定量分析 Zn、Sn、Hg、Pb、Mg、Al、P、Cr、Mn、Ni、Fe、Cu、Ag、Sb、Tl 等元素，检测限为 $3 \times 10^{-6}\% \sim 1 \times 10^{-5}\%$ [86]。

第二章 实验部分

2.1 引言

2.1.1 Ga 的性质

金属镓的熔点为 29.78°C 。液态镓呈银白色。镓在空气（常温）中比较稳定，不易氧化，只在高温条件下才能与氧起作用，其表面形成氧化薄膜，起着保护镓的作用。镓与水不作用。

镓在室温下与氯气、溴水起剧烈反应。镓在 HNO_3 中最初形成 GaO ，然后才进一步缓慢溶解。镓在 HCl 中溶解非常缓慢，若有 Pt 存在，则溶解速率加快。镓通常采用王水或 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶解。

镓不仅溶于同周期的 Zn 、 Se 和 Ti 中，而且溶于许多其它金属中。

镓与氧形成三种氧化物，即 Ga_2O 、 GaO 、 Ga_2O_3 ，只有 Ga_2O_3 在分析化学中具有实用价值。 Ga_2O_3 通常由镓的氢氧化物、碳酸盐以及有机酸盐灼烧而成。

镓的含氧酸盐（如硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐）均易溶于水；其水溶液由于水解作用而呈酸性反应。

卤化镓的蒸汽压较大，其中 GaCl_3 与镓一起加热时，可生成高沸点的 GaCl_2 ，其离子键的特征更为明显。三价镓的卤化物与碱金属卤化物形成通式为 Me_3GaX_6 的卤化物。

镓与罗丹明 B 或 8-羟基喹啉也形成有色络合物，常用于痕量镓的测定。

高纯镓主要用于制备半导体化合物，如 GaAs 、 GaP 、 GaSb 及 GaAsP 、 GaAlP 和 GaAlAs 等三元化合物；也可以作为锗、硅或碳化硅的掺杂剂。以镓为基础的化合物，具有优良的半导体性能，用于整流器、晶体管、光导体、激光或微波激励二级管和制冷元件。在微型电子计算机、音响器材、彩色电视机以及激光器

件和光通讯等方面的应用亦日益增多。镓基低熔点合金用于低温控制及调节元件。镓还可用作金属与陶瓷的冷焊剂。

2. 1. 2 高纯镓中杂质的分离与富集

目前世界上 90% 的镓是从氧化铝生产过程中制取，其次是从铅锌冶炼及铁矿中回收。镓与其它共存元素的分离方法很多，结合高纯镓的分析方法，主要分离方法有溶剂萃取法、选择性溶解法、挥发分离法。

溶剂萃取法 含氧有机溶剂萃取分离 Ga 是很有实用价值的方法。常用的溶剂有乙醚、异丙醚、二氯乙醚、乙酸丁酯等。各溶剂的主要性质见表。在 HCl 溶液中 Ga 以 HGaCl_4 形式被上述溶剂萃取。与 Ga 同时被萃取的元素有 Fe、Au 和 Sb 等。其余元素均留于水相中。就萃取效率而言，以异丙醚最佳，萃取率达 99.9%。二氯乙醚蒸汽压小且密度大于 1g/cm^3 ，有利于重复萃取操作。

选择性溶解 利用 Ga 与其中所含杂质间标准电极电位差异，在 Ga 以 HCl、 HNO_3 部分溶解过程中有效地富集 Ga 中痕量元素。称取 5gGa，用 $c(\text{HCl})=3\text{mol/L}$ 与 $c(\text{HNO}_3)=0.15\text{mol/L}$ 混合于 95°C 条件下溶解，直至还剩少量 (5~10mg) Ga 时停止溶解。在溶解过程中，体系的氧化还原电位在试样尚未完全溶解之前是由电对 $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0$ 所控制，比 Ga 惰性大的所有元素 (如 Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、Hg、Ni、Pb、Pd、和 Sn) 留在残余基体中，比 Ga 活泼的其余金属元素随着 Ga 的溶解一起进入溶液中。采用 $c(\text{HI})=0.2\text{mol/L}$ 与 $c(\text{I}_2)=0.05\text{mol/L}$ 混合液可以选择性地提取高纯镓中痕量 Cd、Co、Fe、Tl、和 Zn，而基体 Ga 不溶。也可用 $c(\text{HCl})=2\text{mol/L}$ 选择性溶解 Ga 中痕量 Zn。

挥发分离法 采用氯化气相溶解，以 GaCl_3 形式挥发分离 Ga。气相溶解挥发，试剂玷污小，空白低，是国内实验室主要采用的方法之一，但对溶解分离的气相反应过程中杂质元素的行为研究并不多。对于某些难挥发的待测元素来说，挥发分离 GaCl_3 是一个行之有效的实用方法。必须指出，由于 GaCl_3 与 Ga 一起共热生成高沸点的 GaCl_2 ，因此，氯化反应开始后，就要保证连续的足够的氯化氢，并使 GaCl_3 不断挥发，避免生成 GaCl_2 。此外，也有以 8-羟基喹啉镓形式挥发分离镓。

2.2 实验原理, 方法

2.2.1 待测元素的确定

已查阅美国国家标准 (ANSI、ASTM), 美通用电气公司标准 (GEC), 德国工业标准 (DIN), 日本工业标准 (JIS), 英国标准 (BS), 均未见 Ga-6N、Ga-7N 国家或行业标准。前苏联 TOCT12797-77 分析 4N Ga 中 Fe, Si, Mg, Cu, Ni, Zn, Pb, Al 共 8 个元素。

表 2-2-1 国外有关企业高纯镓的杂质元素和含量

单位名称	纯度	所测杂质和含量 (ppm)	杂质 数目	剩余电阻比 42°/300K	资料来源
苏联 TOCT -12797-77	4N	Fe, Si, Mg, Cu, Ni, Zn, Pb, Al	8		TOCT
比利时 Hobken	6N	Mg<0.1; Si<0.2; Ca<0.3; Pb<0.3	4		《国外稀有金属公司 和工厂》一书 P384
匈牙利 Aika	6N	Cu, Fe, Si, Mg, Pb, Al	6		《国外稀有金属》 64. No. 1, P19
英国 J. M. C	6N	金属杂质总量 1ppm Ag<1, Cu<1, Fe<1, Pb<1	4		《国外稀有金属公司 和工厂》P378
日本日轻化工	6N	Cu<0.2, Si<0.2, Pb<0.3, Fe<0.2, Ca<0.1	5		《金属时评》昭和 45 年 P390
西日本贸易	6N	Cu<0.1, Fe<0.2	2		《稀有金属》1979 No. 5 P63
	7N	Al<0.04	1		同上
三菱金属矿业	7N	未报导		2.44×10^{-5}	同上
美国 Eagle- picker Alcoa	7N	Cu 0.05		2.46×10^{-5}	同上

从表可以看出, 国外有关单位主要分析杂质元素是 Fe, Si, Mg, Cu, Pb, Zn, Al 等。

我国已制定高纯镓技术规范国家标准如下

4N Ga	Cu、Pb、Zn、Al、In、Ca、Fe、Sn、Ni
5N Ga	Cu、Pb、Zn、Al、In、Ca、Fe、Sn、Ni、Si、Hg、Mg
6N Ga	Cu、Pb、Zn、Si、Mg、Fe、Mn、Cr、Sn、Ni
7N Ga	Cu、Pb、Zn、Si、Fe、Mg、Mn、Sn

GaAs 中杂质使周期场中运动的载流子受到散射,使载流子迁移率下降,特别是某些深能级杂质在材料中起复合中心作用,使非平衡载流子数目下降。深能级杂质可以起陷阱作用,使发光和激光器件的性能受到破坏;杂质可以在材料局部聚集起来,引起晶格畸变,破坏周期性以至在禁带中引进相近的局域能级,根据禁带中这些能级杂质的位置,可把这些杂质分为浅能级杂质和深能级杂质,通常浅能级杂质往往起复合中心作用。GaAs 中 VI 族元素起浅施主作用,II 族元素起浅受主作用,Pb、Si 取代 III 族元素为施主,取代 V 族元素(As)并为受主。GaAs 中过渡元素 Fe、Co、Ni 为深能级杂质,起复合中心作用,影响高速高频器件及光电子器件。杂质中施受主互相补偿,难以控制有效的掺杂,并且造成杂质沉淀,影响结构完整性、电学参数、热稳定性和载流子迁移率,浅能级杂质主要起电子和空穴的复合中心作用或陷阱作用,降低少子寿命,而深能级杂质扩散系数大,容易在晶体缺陷处沉淀,诱发二次缺陷,多数情况下深能级杂质对半导体不利。

杂质 Pb 在 GaAs 中为施主杂质取代 As 位影响 GaAs 电学性质。Mg、Zn 为浅受主杂质,Mg 溶解度可达 10^{20}cm^{-3} 。Ni 在 GaAs 中是深能级杂质,能和浅能级杂质起补偿作用,改变载流子浓度,一般来说应尽量消除深能级杂质。Cu 在 GaAs 中行为复杂,在半导体晶体中可以是填隙型,又可是置换型,前者起施主作用,后者起受主作用,Cu 为快扩散型杂质,它能导致 GaAs 单晶变成 P 型,间隙式 Cu 是一个单施主,而置换型 Cu 是一个双受主,Cu 是重要的有害杂质,如结区附近 P 侧有 Cu,会使器件发光量子效率降低。Cr、Mn 也是深能级杂质,能够控制电子和孔穴的扩散长度,对材料性质影响较大,Mn 占据 Ga 位时为 $[\text{Mn}_{\text{Ga}}]$,在高于 600°C 退火时,能形成一个深受主能级。

综合国内情况,结合杂质在 GaAs 中的行为,在广泛听取使用部门意见基础上确定高纯镓中所要分析的杂质元素为 Mg、Al、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Cd、Pb、Mn、Cu、Ag、In、Sn、Tl、Ti、Bi。

2. 2. 2 实验方法

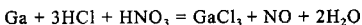
利用 ICP-MS 杰出的分析性能, 极好的检测能力, 直接测定高纯镓中的杂质元素; 结合分离富集方法, 采用分离富集—ICP-MS 联用技术可进一步提高灵敏度, 满足更高纯度镓中杂质元素的测定。

(1) ICP-MS 直接测定高纯镓中痕量杂质

ICP-MS 测定高纯镓中的杂质, 主要要考虑谱线干扰和基体效应两问题。谱线干扰, 也称质谱干扰, 这类干扰可进一步分为: (a) 同量异位素重迭; (b) 多原子离子; (c) 难溶氧化物离子; (d) 双电荷离子。在本实验中, 由于 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 受 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{36}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的干扰, 在溶样时应避免引入 $[\text{Cl}]$; ^{64}Zn 受 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的干扰, ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 、 ^{50}Ti 分别受 $^{33}\text{S}^{14}\text{N}$ 、 $^{34}\text{S}^{14}\text{N}$ 、 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}$ 、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 的干扰, ^{63}Cu 受 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{15}\text{O}$ 的干扰, 溶样时应避免引入 $[\text{S}]$ 。

基体效应, 在所有选定的测试条件下, 被测元素的信号一般均受到共存元素或基体元素的抑制, 即与样品基体的性质有关。通过仪器最佳化和内标补偿校正法可有效地减少基体效应, 选择内标的原则是: 要求被测元素与内标元素在质量和电离能两方面都必须尽量相匹配, 天然存在于样品中的元素不可作内标, 内标元素不与待测元素发生反应, 内标元素不应受同量异位素重迭或多原子离子的干扰或对被测元素的同位素产生这些干扰。基于以上原则及前人工作, 选择 Rh、Sc、Cs 进行内标试验。

根据 Ga 与王水反应方程式为:



考虑到 Ga 与王水反应过于剧烈会引起飞溅, 经用不同比例混酸进行溶解实验, 得出, 用 HCl 与 HNO_3 比为 1: 4 的混酸溶解, 反应稳定, 易于控制。溶解时间约为 30min。

直接测定高纯镓分析方法:

称取 100.00mg 样品, 用浓 HCl 与浓 HNO_3 比为 4: 1 的混酸溶解, 溶解后, 将溶液蒸发至小体积, 赶尽过量 HCl, 用水稀释至 100.00ml, 直接测定。方法简便、快速、准确。

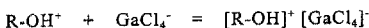
(2) 萃取分离镓后 ICP-MS 测定高纯镓中痕量杂质

在直接测定的基础上,与分离富集方法联用,可获得更高灵敏度,满足更高纯度镓中杂质元素的测定。

试样用 HCl 、 HNO_3 混酸溶解后,在 $c(\text{HCl})=7.5\text{mol/L}$ 介质中,用高纯异丙醚一次萃取(萃取率达 99.9%)分离镓。与 Ga 同时被萃取的元素有 Fe、Au、Sb、Tl 等,其余元素均留于水相中。

异丙醚萃取分离镓的原理为:

在 HCl 溶液中 Ga 以 GaCl_4^- 形式存在,异丙醚与 H^+ 键合生成 $[\text{R-OH}]^+$ 离子,该离子与 Ga 的络阴离子缔合形成缔合物,被有机溶剂萃取。



萃取分离镓后高纯镓分析方法:

称取 1.00g Ga 试样,溶解后,将溶好的试液用 $c(\text{HCl})=7.5\text{mol/L}$ 的 HCl 10ml 转移至分液漏斗中,用 10ml 异丙醚萃取分离 Ga,待溶液静止分层后,转移水相至石英坩埚中,在水封密闭容器中蒸干。水封密闭蒸干装置如图 2-2-1 所示

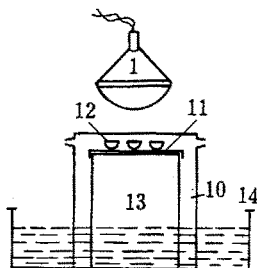


图 2-2-1 水封密闭蒸干装置

用 ICP-MS 测定。简便的分离基体,充分发挥 ICP-MS 分析特性,与化学光谱测定高纯镓中杂质的分析方法相比,不用进行第二次萃取,从而缩短分析流程,有效降低空白。该方法较简单实用,易推广,方法的灵敏度主要限制因素

是实验空白值，因此萃取分离过程如何有效进行玷污控制是其技术关键之一。

2.3 仪器及试剂

本实验所用的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS): Perkin-Elmer Elan Model 5000 ICP-MS Spectrometer System。

十万分之一电子天平，

水封密闭蒸干装置。

水为三次离子交换水，所用 HNO_3 和 HCl 均为优级纯经蒸馏提纯后所得的高纯 HNO_3 和 HCl 。

所用高纯镓试样均由有色研究总院提供。

杂质元素标准溶液：用光谱纯待测杂质元素按常规方法（尽量只用 HNO_3 溶样）配制质量浓度为 1.00mg/ml 的各单一待测杂质元素的储备液，然后配制成含各待测杂质元素均为 10.00ug/ml 的混合杂质元素溶液。再将其稀释为含各杂质元素为 0.10ug/ml 的标准液。

内标溶液：用常规方法配制含 Rh, Sc, Cs 各为 1.00mg/ml 的单一内标储备液。

试验用标准溶液、内标溶液、基体溶液介质均为体积百分数为 2% 的 HNO_3 溶液。

2.4 仪器工作参数的优化

本实验使用的是 Perkin-Elmer Elan Model 5000 ICP-MS 仪器，用单纯因素法优选射频 (RF) 功率、雾化气流量、辅助气流量、冷却气流量、样品提升量等与离子强度关系的各项操作参数。实验结果示于图 2-4-1, 图 2-4-2, 图 2-4-3, 图 2-4-4, 图 2-4-5。

(1) RF 功率与离子强度的关系

基本的射频发生器由一个震荡器“储能”电路构成，通常有一个线圈和电容器并联而成，并在设定的频率下谐振。负载线圈和等离子体对于为其提供能量的射频发生器产生一个低阻抗。为避免失配现象和提供有效能量传输，发生器要求负载线圈耦合线路的末端必须有一个相匹配的负载，它能吸收被传输的功率。保持等离子体发生需要有一定的功率来维持。

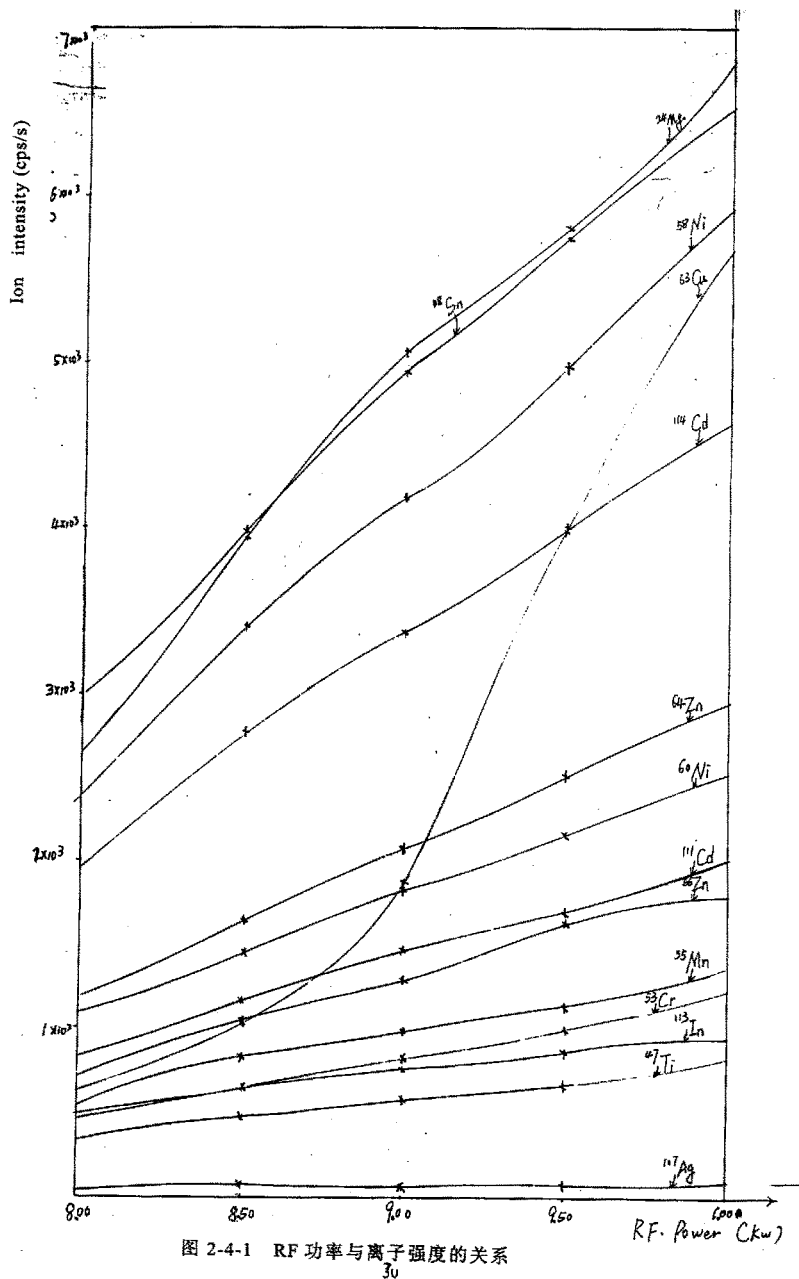


图 2-4-1 RF 功率与离子强度的关系

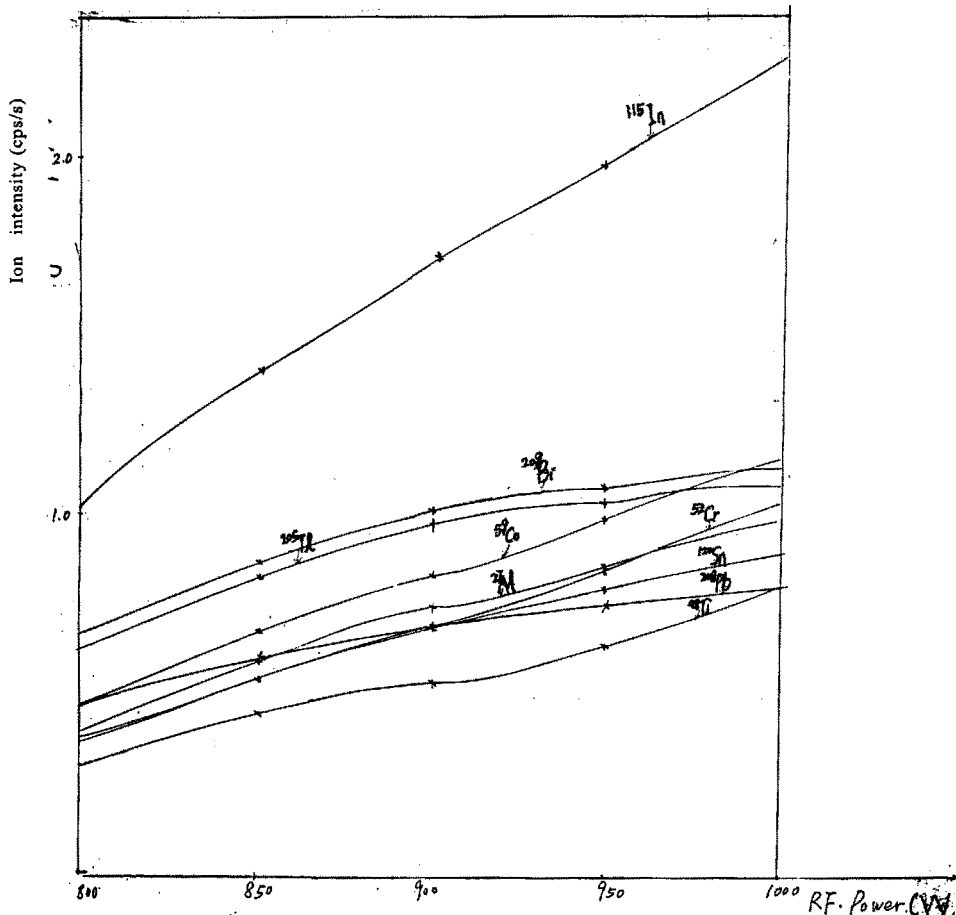


图 2-4-1 RF 功率与离子强度的关系

从图 2-4-1 的关系曲线可以看出, RF 功率对离子强度的影响很大。随着 RF 功率的增加, 各元素的离子强度也随之增大。但是, RF 功率过大, 放大管就容易被烧坏, 为了保护放大管, 同时保持相当好的检测能力, 我们选择的最佳 RF 功率为 1.0Kw。

(2) 雾化气流量与离子强度的关系

雾化气流也被称为中心气流、喷射管气流或载流, 其作用是将引入系统的样品气溶胶传输到等离子体中, 其流量通常约为 1 L/min。

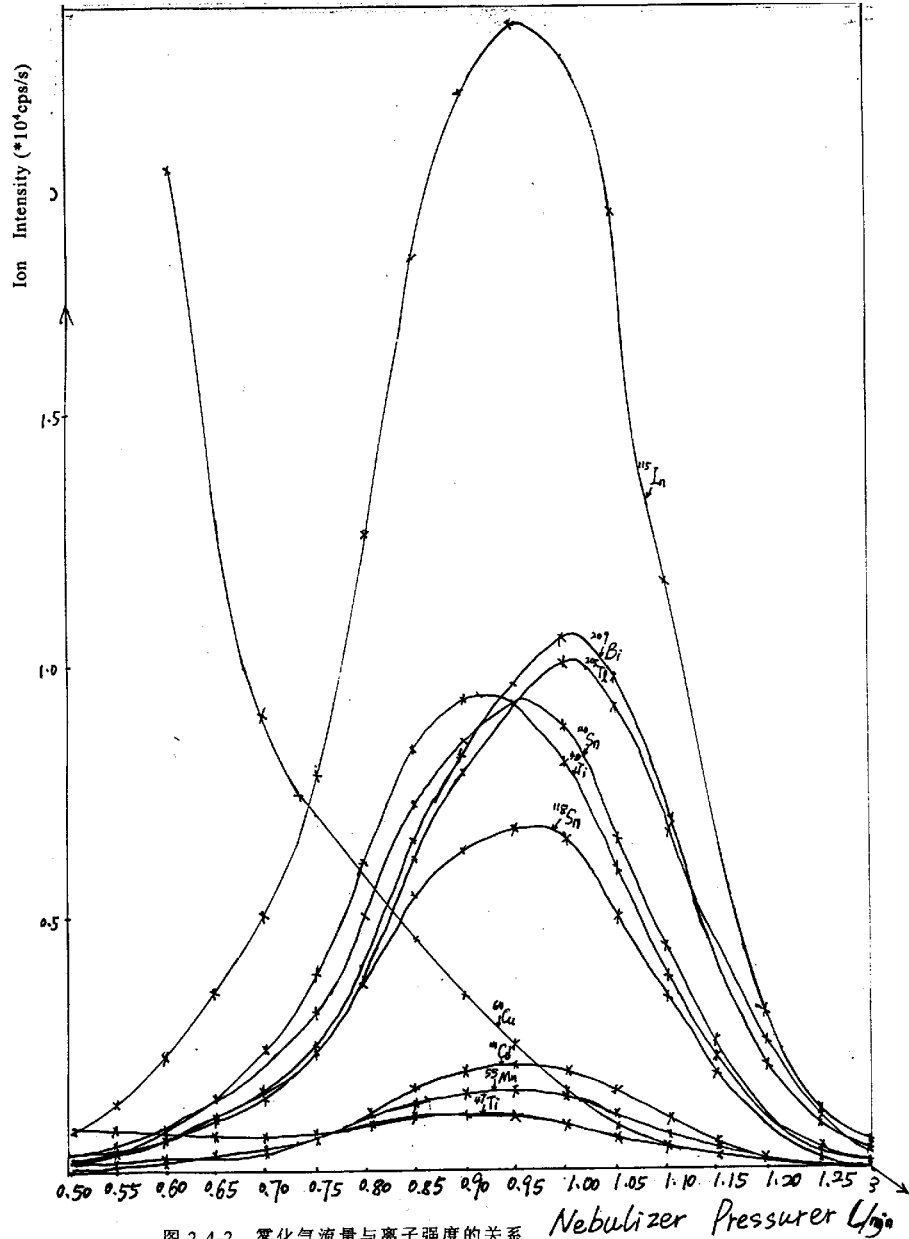


图 2-4-2 雾化气流量与离子强度的关系

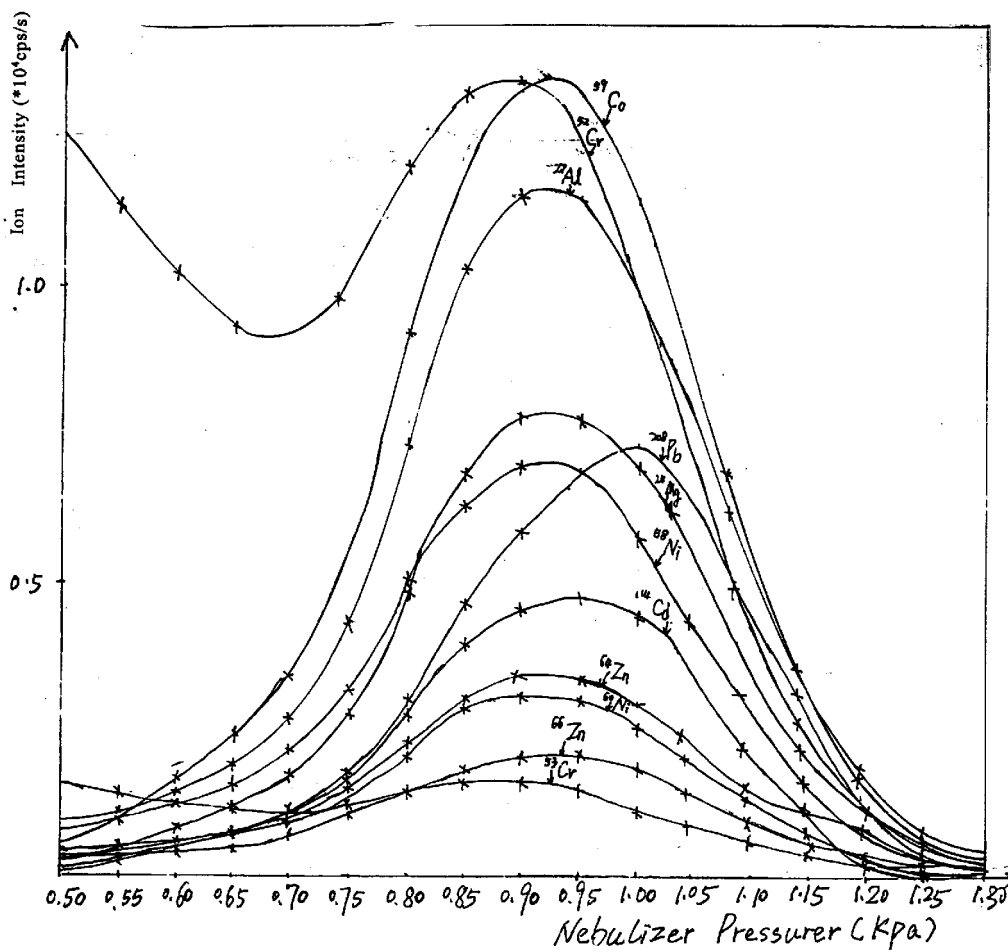


图 2-4-2 雾化气流量与离子强度的关系

从图 2-4-2 的关系曲线可以看出，雾化气流量对离子强度的影响很大。在雾化气流量为 1.0L/min 时，各元素的离子强度达到最大值。因此，我们选择的最佳雾化气流量为 1.0L/min。

(3) 辅助气流量与离子强度的关系

被引入到次外层环行区域的气流被称为辅助气流，主要用来保证高温等离子体与中心毛细管喷嘴脱离，以避免毛细管顶端熔化。所采用的气流量取决于炬管和线圈确切的几何位置，一般为 0~1.5 L/min。

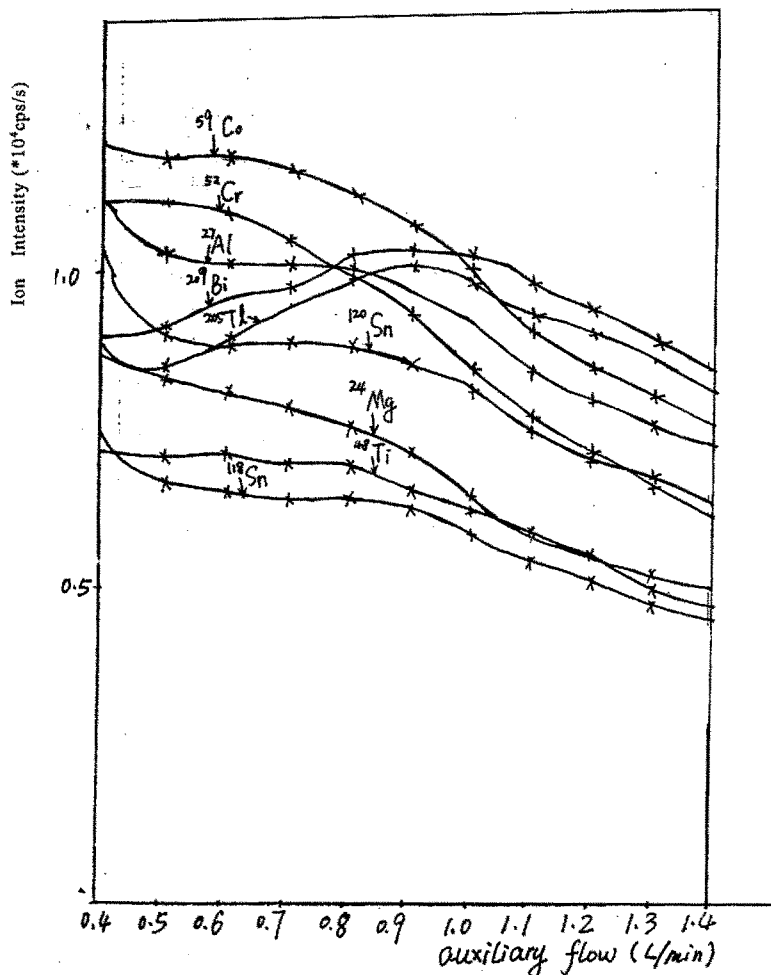


图 2-4-3 辅助气流量与离子强度的关系

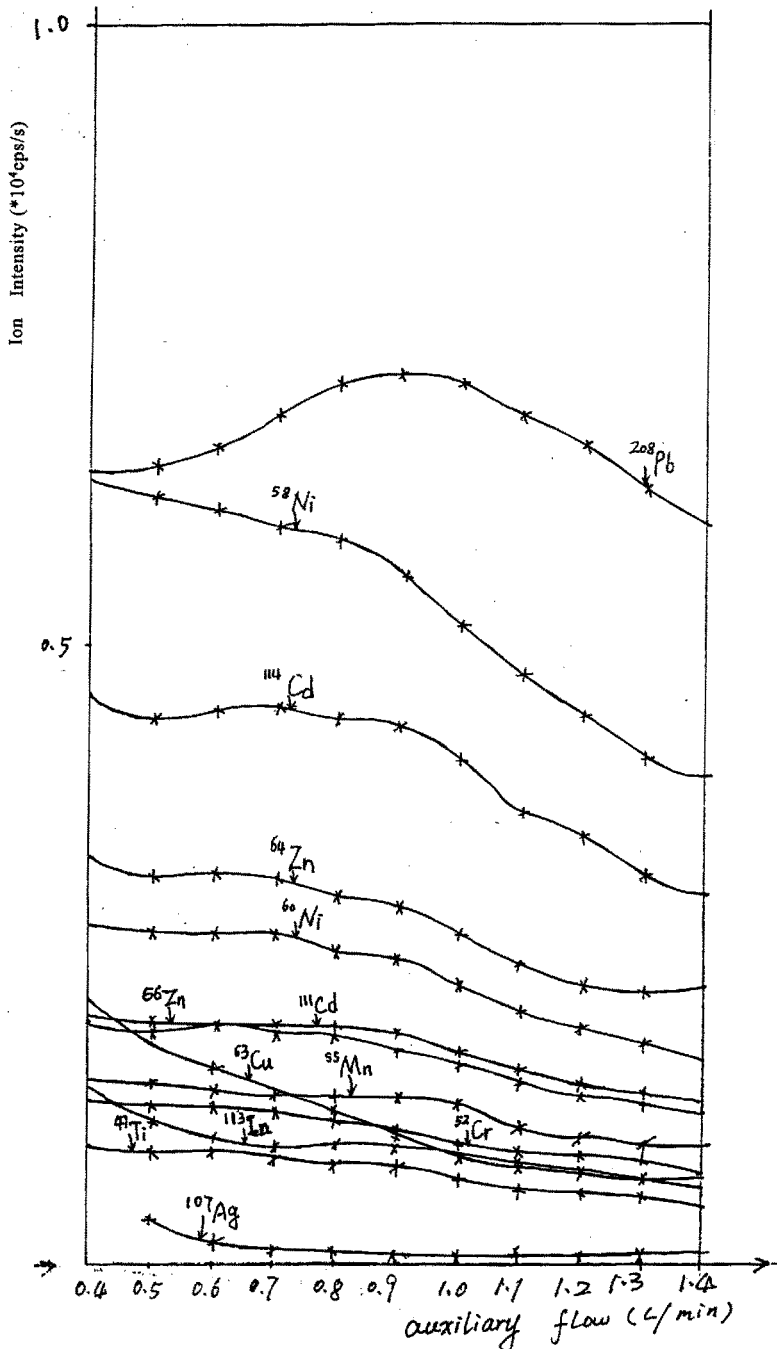


图 2-4-3 辅助气流量与离子强度的关系

从图 2-4-3 的关系曲线可以看出, 辅助气流量对离子强度的影响较小。在辅助气流量为 0.72L/min 时, 各元素的离子强度达到最佳值。因此, 我们选择的最佳辅助气流量为 0.72L/min。

(4) 冷却气流量与离子强度的关系

外层气流被称为冷却气流, 其作用是保护管壁并作为主要的等离子体支持气体, 其流速通常为 10~15L/min。

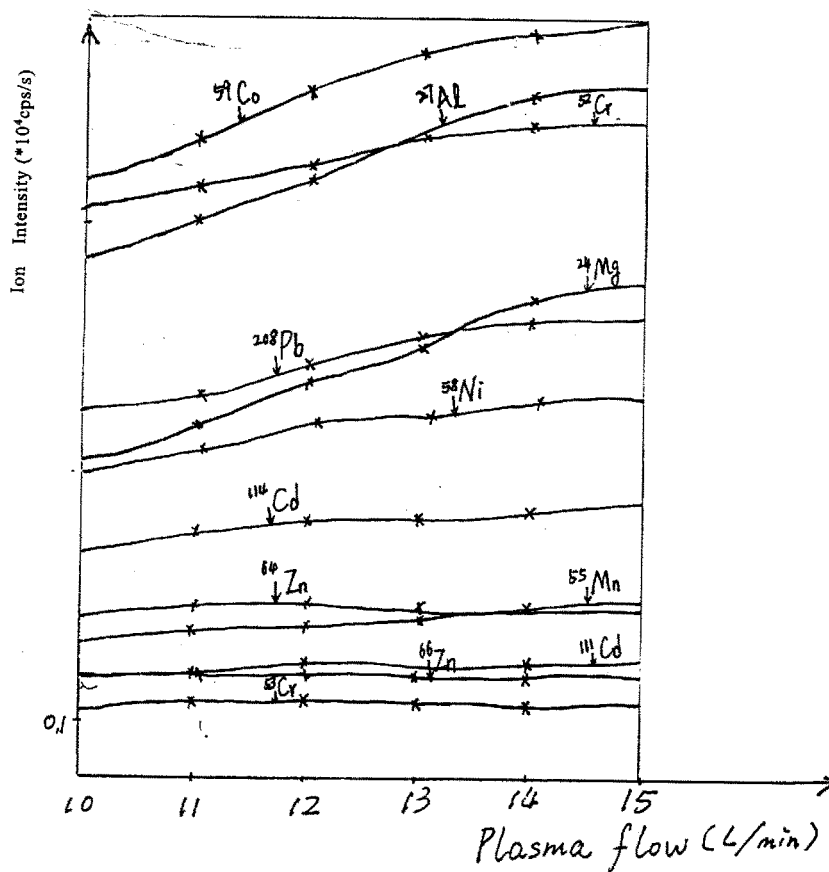


图 2-4-4 冷却气流量与离子强度的关系

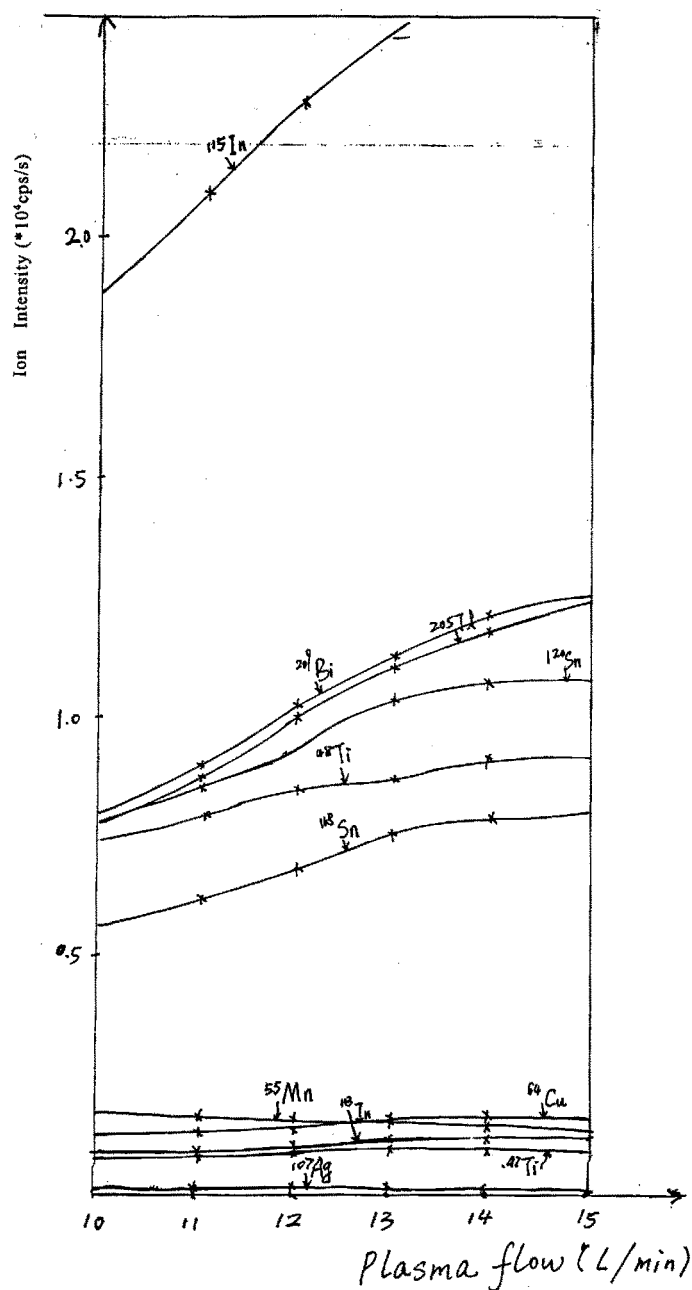


图 2-4-4 冷却气流量与离子强度的关系

从图 2-4-4 的关系曲线可以看出, 冷却气流量对离子强度的影响较小。在冷却气流量为 12L/min 时, 各元素的离子强度达到最佳值。因此, 我们选择的最佳冷却气流量为 12L/min。

(5) 样品提升量与离子强度的关系

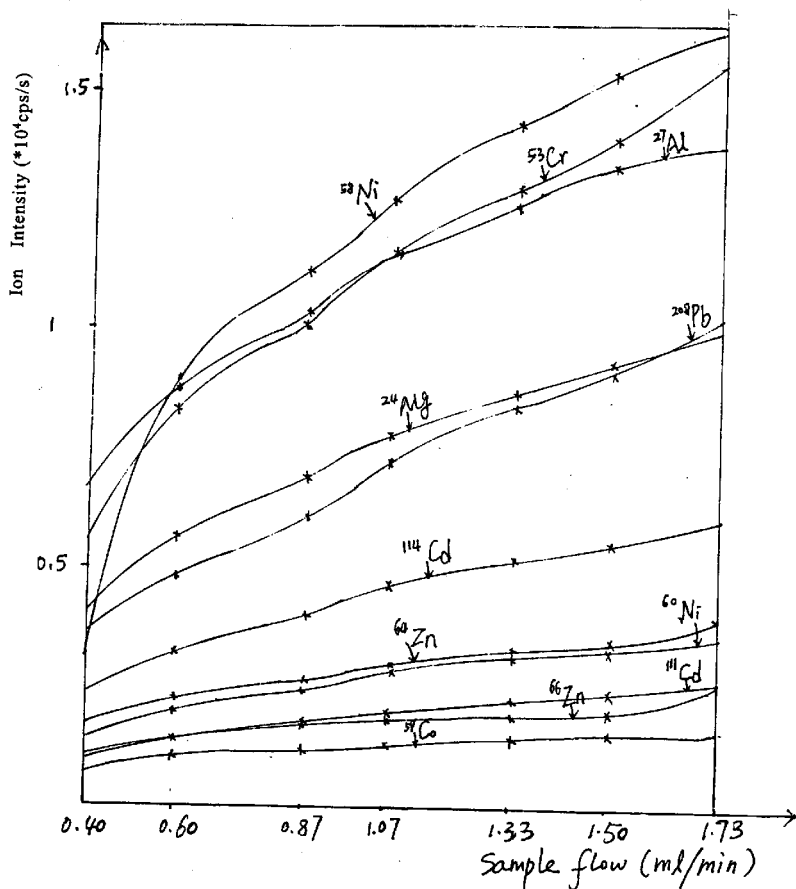


图 2-4-5 样品提升量与离子强度的关系

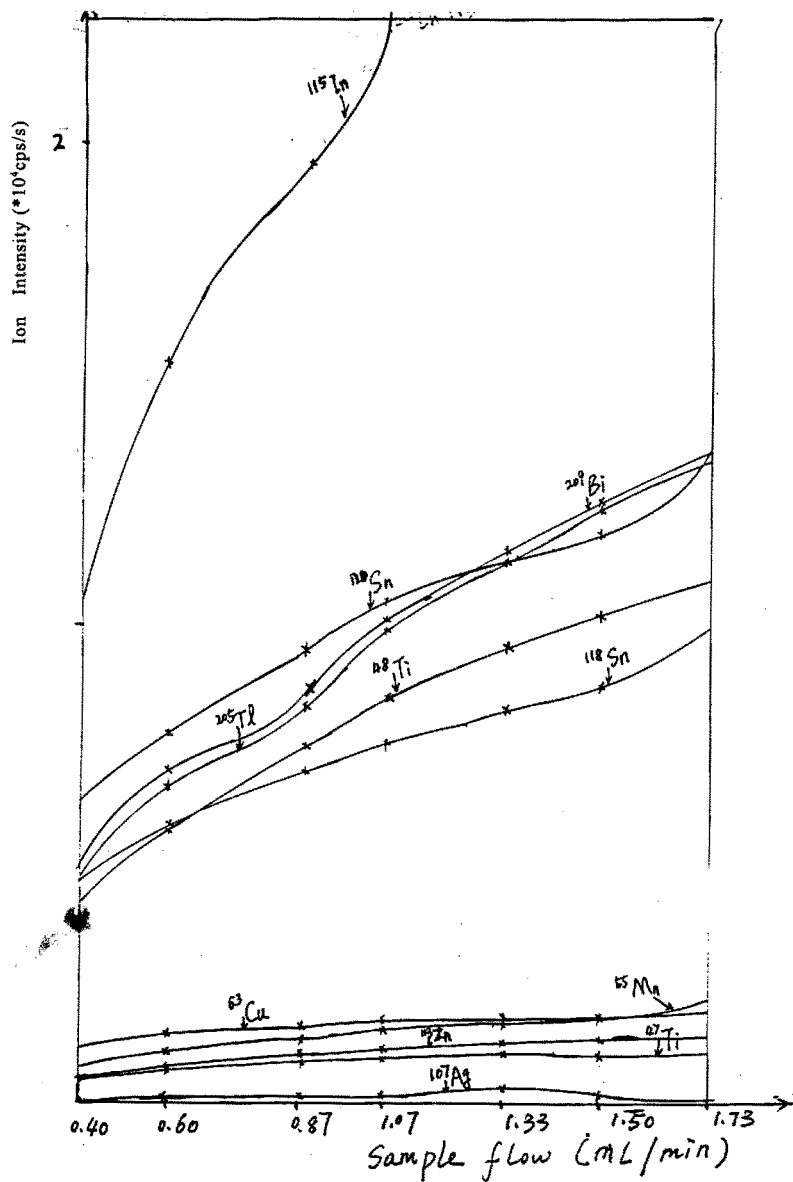


图 2-4-5 样品提升量与离子强度的关系

从图 2-4-5 的关系曲线可以看出, 样品提升量对离子强度有一定的影响。随着样品提升量的增加, 各元素的离子强度也随之增大, 但样品提升量越大消耗的试样越多。因此, 在保证一定的离子强度的条件下, 我们选择的最佳样品提升量为 1.0ml/min。

从图 2-4-1~图 2-4-5 的关系曲线可以看出, RF 功率、雾化气流量、辅助气流量、冷却气流量、样品提升量等对离子强度均有一定的影响。各杂质元素的离子强度随以上各项参数的变化而变化的曲线基本上一致, 因此, 测定不同的杂质元素时, 可以采用相同的仪器操作条件。

仪器的主要工作参数

(1) 电感耦合等离子体源

正向功率 1000W, 可拆式石英炬管, 氮化铝芯管带红宝石喷嘴, 碳纤维雾室, 玻璃交叉型气动雾化器。等离子体气流量为 12.0L/min, 辅助气流量 0.72 L/min, 雾化气流量为 1.0L/min, 样品提升量为 1.0ml/min。

(2) 接口参数

采样深度 15mm, Ni 采样锥孔径 1.14mm, Ni 截取锥孔径 0.89mm, 接口区操作压力约为 140Pa。

(3) 质谱仪参数

真空仓工作压力为 4×10^{-3} Pa, ETP 电位-2850VDC, 离子光学透镜设置-Barrel 透镜 46, Plate 透镜 48, Einzel 透镜 17, Stop 透镜 47。

(4) 测量参数

分辨率 (10%峰高) 0.8 ± 0.1 amu, 扫描方式跳峰, 测量方式 S, 测量时间 0.2s, 测量点/峰/1, 重复次数 5。

2.5 高纯镓中杂质元素的测定

2. 5. 1 测定同位素的选择

通常应该在仔细分析和判别干扰的前提下, 选择测定同位素。在天然存在的同位素相对丰度表中已详尽的列出了天然存在的 286 种同位素的同质异位素的干扰情况。根据分析对象和测定元素的情况就可以预先对干扰情况有所了解。在 ICP 源、接口区的气体夹带, 样品本身是谱干扰的潜在离子源。目前, 谱干扰表已相当长, 而且还在不断的补充中。

从原理上讲, 任何同量异位素重迭干扰都可校正, 既只要干扰元素的另一个同位素本身不受干扰即可。的确, 一些商品仪器都具有校正功能软件。但必须强调: 实际上, 当进行矫正时, 总会引入一些误差。必须对特殊基体中的这种误差的大小进行估计。在分析高纯镓中的杂质元素时, 虽然 Fe 有两个同位素, ^{56}Fe 和 ^{57}Fe 没有同量异位素干扰, 但这两个同位素都显著地受多原子离子 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 的干扰。而 ^{58}Fe 又受到 ^{58}Ni 的干扰, 虽然在 Fe/Ni 比值高时, 可用 ^{58}Fe 来测定样品中的 Fe。但在高纯镓分析中, Fe 含量极低, 因此受到 ^{58}Ni 的干扰不能忽视, Fe 元素无法准确测定。

实验中发现, 用普通的工业氩气测定 Al 时, 结果有偏高现象, 这与氩气中 N、C、O 所造成的 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 谱的拖尾干扰有关。换用高纯氩 (纯度 >99.999%) 后, 可克服这类干扰。

在作高纯镓中杂质元素分析时, 由于杂质元素所处质量段的背景谱相对简单, 所以重点考虑的谱干扰是溶样引入的分子物粒和不同元素之间同位素的重迭。被测同位素及干扰情况见表 2-5-1。

表 2-5-1 被测同位素及干扰情况

测定同位素	丰度%	干扰情况
^{52}Cr	83.76	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 干扰可通过溶样技术克服
^{53}Cr	9.55	$^{36}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 干扰可通过溶样技术克服
^{54}Cr	2.38	^{54}Fe 干扰丰度为: 5.82%, 干扰严重
^{58}Ni	67.83	^{58}Fe 干扰丰度为: 0.33%, 干扰不严重
^{60}Ni	26.23	单同位素, 无干扰
^{64}Zn	48.89	^{46}Ni 干扰丰度为: 1.08%, 干扰较严重

^{66}Zn	27.81		单同位素, 无干扰
^{114}Cd	28.86	^{114}Sn	干扰丰度为: 0.66% 干扰不严重
^{111}Cd	12.75		单同位素, 无干扰
^{115}In	95.72	^{115}Sn	干扰丰度为: 0.35% 干扰不严重
^{113}In	4.28		单同位素, 无干扰
^{120}Sn	32.85	^{120}Te	干扰丰度为: 0.089% 干扰不严重
^{118}Sn	24.03		单同位素, 无干扰
^{48}Ti	73.94	^{48}Ca	干扰丰度为: 0.185% 干扰不严重
^{46}Ti	7.93	^{46}Ca	干扰丰度为: 0.003% 干扰不严重
^{47}Ti	7.28		单同位素, 无干扰

2. 5. 2 Ga 基体的影响

(1) Ga 基体的溶解

称取 1.00g Ga 于石英烧杯中, 加入 1.0ml 浓 HNO_3 , 4.0ml 8mol/L HCl , 在电热板上, 由室温逐渐升至 80°C 的条件下溶解, Ga 溶解完后, 在 110°C 左右将溶液蒸至小体积, 取下烧杯放置冷却。配制成 Ga 浓度为 10mg/ml, 含 2% HNO_3 (v/v) 的基体溶液。高纯镓由有色金属研究总院提供。

(2) 标准溶液系列

用杂质标准溶液配制杂质浓度为 0, 1, 5, 10, 20ng/ml 的溶液系列, 内标浓度均为 50ng/ml, 2% HNO_3 (v/v)。

(3) 基体溶液系列

Ga 的浓度分别为 0, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000ug/ml, 杂质元素的浓度分别为 10ng/ml, 2% HNO_3 (v/v), 背景溶液为不加杂质元素的相应溶液。用 ICP-MS 在已确立的工作条件下直接测定, 所测得的数据列于表 2-5-2 中

表 2-5-2 Ga 的基体效应

同位素	基体浓度 (ug/ml)						
	0	50	100	500	1000	1500	2000
²⁴ Mg	10.05	6.689	6.867	6.269	5.971	5.705	5.825
²⁷ Al	10.09	6.231	6.897	6.473	6.413	5.976	5.957
⁵² Cr	10.01	5.107	5.666	5.574	5.598	5.500	5.703
⁵³ Cr	9.909	6.120	6.971	9.345	12.497	16.17	19.77
⁵⁹ Co	9.973	5.866	6.492	6.333	6.109	6.054	6.007
⁵⁸ Ni	9.983	6.281	6.419	6.141	7.226	5.939	5.845
⁶⁰ Ni	9.937	6.425	6.447	6.171	7.265	5.908	5.877
⁶⁴ Zn	10.25	4.619	4.479	3.670	4.067	3.528	3.638
⁶⁶ Zn	10.32	4.598	4.471	3.812	4.176	3.937	3.912
¹¹⁴ Cd	9.913	5.865	6.250	5.878	5.453	5.310	4.851
¹¹¹ Cd	9.883	6.601	6.771	7.882	8.845	10.09	11.12
²⁰⁸ Pb	10.02	1.602	1.597	1.324	1.272	1.137	1.050
⁵⁵ Mn	9.997	5.712	5.903	5.681	5.775	5.849	5.994
⁶³ Cu	11.02	8.024	7.818	6.531	17.32	6.208	5.718
¹⁰⁷ Ag	10.53	6.428	6.242	6.311	6.584	6.323	6.588
¹¹⁵ In	9.958	5.950	6.335	5.758	5.674	5.306	5.140
¹¹³ In	10.22	5.263	5.628	2.562	0.1181	0.000	0.000
¹²⁰ Sn	9.837	4.585	5.312	5.788	3.487	3.196	2.877
¹¹⁸ Sn	9.891	4.551	5.078	5.544	3.433	3.084	2.925
²⁰⁵ Tl	9.960	1.880	1.943	1.674	1.556	1.471	1.347
⁴⁸ Ti	9.975	5.696	6.378	6.350	6.379	6.395	6.390
⁴⁷ Ti	9.986	5.021	5.875	5.751	5.694	6.033	6.033
²⁰⁹ Bi	9.896	1.558	1.559	1.274	1.161	1.042	0.9313

由表 2-5-2 的数据表明, 基体效应表现为强烈的抑制作用, 随着基体浓度的增加, 抑制作用逐渐加强, 各杂质元素的离子信号约降低了 40%~50%。

2. 5. 3 内标的补偿校正作用

(1) 以 Rh 为内标

内标法可以有效地补偿基体抑制效应和灵敏度漂移, 我们曾试用 Rh, Sc, Cs 作内标, 考察它们的补偿能力。当以 ^{103}Rh 为内标时, Ga 的浓度分别为 0, 500, 1000, 1500, 2000 $\mu\text{g/ml}$, 杂质元素的浓度分别为 10 ng/ml , 2% HNO_3 (v/v), 背景溶液为不加杂质元素的相应溶液, 用 ICP-MS 在已确立的工作条件下直接测定, 所测得的数据列于表 2-5-3 中

表 2-5-3 ^{103}Rh 内标的作用

同位素	基体浓度 ($\mu\text{g/ml}$)				
	0	500	1000	1500	2000
^{24}Mg	10.33	10.28	10.03	9.860	8.199
^{27}Al	10.29	9.909	9.933	9.858	10.37
^{52}Cr	10.02	9.987	9.996	9.990	5.452
^{53}Cr	9.934	9.987	9.922	9.923	5.041
^{59}Co	9.996	9.982	9.956	9.965	9.054
^{58}Ni	9.992	9.992	9.976	7.069	8.335
^{60}Ni	9.940	9.956	9.980	7.082	8.134
^{64}Zn	10.21	10.10	9.428	11.31	12.98
^{66}Zn	10.30	10.11	9.338	11.35	13.03
^{114}Cd	9.918	10.02	9.896	9.945	10.55
^{111}Cd	9.918	10.02	9.999	9.973	10.50
^{208}Pb	9.989	9.992	9.960	9.842	8.639
^{55}Mn	9.977	10.05	9.949	9.932	0.9390
^{63}Cu	10.16	10.01	8.551	7.542	1.737
^{107}Ag	10.02	9.261	9.362	4.603	0.0298
^{115}In	9.977	9.995	9.614	9.938	9.930
^{113}In	10.04	10.03	10.08	9.968	9.899
^{120}Sn	10.08	9.980	9.935	9.914	11.05
^{118}Sn	10.09	9.940	9.962	9.932	11.21
^{203}Tl	9.992	9.975	9.992	9.931	9.013
^{48}Ti	10.05	10.02	9.998	9.981	9.023
^{47}Ti	9.958	9.947	9.962	10.07	9.101

²⁰⁹ Bi	9.968	9.947	9.942	9.213	8.022
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------

由表 2-5-3 的数据表明, 以 ¹⁰³Rh 为内标, 可有效的补偿基体效应, 当 Ga 的浓度小于 1000 ug/ml 时, 可准确测定各杂质元素。

(2) 以 Sc 为内标

当以 ⁴⁵Sc 为内标时, Ga 的浓度分别为 0, 500, 1000, ug/ml, 杂质元素的浓度分别为 10ng/ml, 2%HNO₃ (v/v), 背景溶液为不加杂质元素的相应溶液, 用 ICP-MS 在已确立的工作条件下直接测定, 所测得的数据列于表 2-5-4 中

同位素	表 2-5-4 ⁴⁵ Sc 内标的作用 基体浓度 (ug/ml)		
	0	500	1000
²⁴ Mg	9.858	9.360	9.029
²⁷ Al	9.949	9.905	9.790
⁵² Cr	9.928	9.008	9.434
⁵³ Cr	9.886	10.94	15.29
⁵⁹ Co	9.914	9.415	9.679
⁵⁸ N	9.935	9.231	9.295
⁶⁰ Ni	9.954	9.424	9.515
⁶⁴ Zn	10.84	5.821	4.922
⁶⁶ Zn	11.94	5.854	5.251
¹¹⁴ Cd	9.952	8.974	8.894
¹¹¹ Cd	9.936	9.555	11.74
²⁰⁸ Pb	9.946	5.604	4.964
⁵⁵ Mn	9.650	8.757	8.918
⁶³ Cu	9.404	0.000	0.000

¹⁰⁷ Ag	11.23	24.04	37.43
¹¹⁵ In	9.940	8.985	8.743
¹¹³ In	9.889	8.388	4.093
¹²⁰ Sn	9.857	8.408	9.886
¹¹⁸ Sn	9.852	7.983	9.377
²⁰⁵ Tl	9.968	6.237	5.725
⁴⁸ Ti	9.961	9.427	9.888
⁴⁷ Ti	9.952	9.507	9.8619
²⁰⁹ Pb	9.967	5.675	4.909

由 2-5-4 的数据表明, 以 ⁴⁵Sc 为内标, 补偿效果不理想, ⁴⁵Sc 补偿能力差, 不可准确测定各杂质元素。

(3) 以 Cs 为内标

当以 ¹³³Cs 为内标时, Ga 的浓度分别为 0, 500, 1000, ug/ml, 杂质元素的浓度分别为 10ng/ml, 2%HNO₃ (V/V), 背景溶液为不加杂质元素的相应溶液, 用 ICP-MS 在已确立的工作条件下直接测定, 所测得的数据列于表 2-5-5 中。

同位素	表 2-5-5 ¹³³ Cs 内标的作用		
	基体浓度 (ug/ml)		
	0	500	1000
²⁴ Mg	10.03	10.71	9.333
²⁷ Al	10.43	10.67	9.398
⁵² Cr	9.911	10.24	9.466
⁵³ Cr	9.835	10.04	9.407
⁵⁹ Co	9.892	9.892	9.497
⁵⁸ Ni	9.897	9.895	9.569
⁶⁰ Ni	9.946	9.949	9.554

⁶⁴ Zn	9.646	9.595	9.659
⁶⁶ Zn	9.675	9.620	9.495
¹¹⁴ Cd	9.867	9.869	9.474
¹¹¹ Cd	9.893	9.895	9.536
²⁰⁸ Pb	9.941	9.897	9.484
⁵⁵ Mn	9.923	9.910	9.516
⁶³ Cu	10.72	6.093	10.44
¹⁰⁷ Ag	10.95	10.87	5.745
¹¹⁵ In	9.907	9.909	9.528
¹¹³ In	9.870	9.871	9.399
¹²⁰ Sn	9.598	9.678	9.550
¹¹⁸ Sn	9.577	9.654	9.621
²⁰⁵ Tl	9.940	9.944	9.496
⁴⁸ Ti	9.918	9.936	9.468
⁴⁷ Ti	9.949	9.991	9.541
²⁰⁹ Bi	9.913	9.916	9.499

由表 2-5-5 的数据表明, 以 ¹³³Cs 为内标, 补偿效应不十分理想, ⁴⁵Sc 补偿能力较差, 在 Ga 的浓度小于 500 ug/ml 时, 可准确测定各杂质元素。

综上所述, 内标不仅改善了精密度, 而且还有效地补偿了随浓度倍增的干扰。通过对 Rh、Sc、Cs 内标作用的比较, 以 ¹⁰³Rh 作内标, 优于 Sc、Cs, 可有效地消除基体的抑制作用, 只要控制测定溶液中 Ga 含量 < 1000 ug/ml, 就可直接测定 ⁶³Cu、²⁰⁸Pb、⁶⁶Zn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁵²Cr、²¹Mg、⁵⁵Mn、¹¹⁸Sn、¹²⁸Bi 等 10 多种元素。

2. 5. 4 检测限及精密度

本实验用 Rh 为内标, 分别按照直接测定和萃取分离镱后高纯镱的分析方法, 测定直接测定和萃取分离镱后高纯镱分析方法的检测限。考虑空白值对检测限的影响,

检测限计算公式为: $X_L = X_B + 3S_B$

X_L 为检测限, X_B 为平均空白值, S_B 为标准偏差
如表 2-5-6, 表 2-5-7 所示。

表 2-5-6 直接测定分析方法检测限及精密度 (RSD)

同位素	检测限 (ng/ml)	RSD/%
	n=12	n=12
^{24}Mg	0.142	3.0
^{27}Al	0.375	7.4
^{52}Cr	0.522	12.1
^{53}Cr	0.216	3.9
^{59}Co	0.0031	0.13
^{58}Ni	0.0887	4.85
^{60}Ni	0.0918	3.03
^{64}Zn	0.486	10.9
^{66}Zn	0.336	8.6
^{114}Cd	0.024	2.4
^{111}Cd	0.033	1.6
^{208}Pb	0.209	4.6
^{55}Mn	0.035	0.67
^{63}Cu	0.135	3.9
^{107}Ag	0.0719	4.2
^{115}In	$9.38 \times E-3$	0.31
^{113}In	0.0498	4.08
^{120}Sn	4.323	3.2
^{118}Sn	4.572	5.8
^{205}Tl	$7.38 \times E-3$	0.27
^{48}Ti	0.0116	0.53
^{47}Ti	0.2488	2.9
^{209}Bi	0.0672	4.5

表 2-5-7 萃取分离镓后高纯镓分析方法检测限及精密度 (RSD)

同位素	检测限 (ng/ml)	RSD/%
	n=12	n=12
²⁴ Mg	1.925	8.1
²⁷ Al	3.838	9.7
⁵² Cr	0.413	11.8
⁵³ Cr	0.280	6.7
⁵⁹ Co	0.0111	0.29
⁵⁸ Ni	0.146	5.2
⁶⁰ Ni	0.153	4.9
⁶⁴ Zn	5.49	16.8
⁶⁶ Zn	4.78	22.8
¹¹⁴ Cd	0.0275	0.97
¹¹¹ Cd	0.0165	0.51
²⁰⁸ Pb	0.708	14.7
⁵⁵ Mn	0.0548	2.2
⁶³ Cu	0.413	7.9
¹⁰⁷ Ag	0.156	3.6
¹¹⁵ In	0.106	2.2
¹¹³ In	0.264	11.2
¹²⁰ Sn	2.182	20.1
¹¹⁸ Sn	1.55	15.4
²⁰⁵ Tl	3.85 ^X E-3	0.43
⁴⁸ Ti	0.145	2.6
⁴⁷ Ti	0.524	6.4
²⁰⁹ Bi	0.0524	8.1

由表 2-5-6 可见, 直接测定分析方法检测限为 $0.0X \sim X \text{ ng/ml}$, 各杂质元素 RSD0.13%~12.1%之间, 可满足 $4N \sim 5N$ 高纯镓的分析要求。萃取分离镓后高纯镓分析方法检测限为 $0.0X \sim X \text{ ng/ml}$, 各杂质元素 RSD0.29%~22.8%之间, 可满足 $6N \sim 7N$ 高纯镓的分析要求。

直接测定分析方法检测限, 测得 Sn 检测限较高, 可能是由于仪器记忆

效应引起的。

Zn、Mg、Al 均为易受玷污的元素，所以测得的检测限和 RSD 都较高。

2. 5. 5 相关系数

在 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 号 10ml 比色管中，分别加入 0.2ml 浓 HNO_3 0.5ml 浓度为 1000ng/ml Rh 标准溶液，再分别加入 0.00ml, 0.50ml, 1.00ml, 2.00ml, 3.00ml, 4.00ml, 5.00ml 浓度为 100ng/ml 标准杂质溶液，用水稀释至刻度。此时，在 1, 2, 3, 4, 5, 6 号 10ml 比色管中，杂质元素的浓度分别为 0, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00, 40.00, 50.00ng/ml，内标 Rh 的浓度均 50.00ng/ml，2% HNO_3 (V/V)，用 ICP-MS 直接测定，所测得的数据列于表 2-5-7 中。

表 2-5-7 相关系数

同位素	线性范围 (ng/ml)	相关系数
^{24}Mg	0~50	0.9999
^{27}Al	0~50	0.9866
^{52}Cr	0~50	0.9999
^{53}Cr	0~50	1.0000
^{59}Co	0~50	0.9999
^{58}Ni	0~50	0.9999
^{60}Ni	0~50	0.9989
^{64}Zn	0~50	0.9874
^{66}Zn	0~50	0.9907
^{114}Cd	0~50	0.9984
^{111}Cd	0~50	0.9999
^{208}Pb	0~50	0.9979
^{55}Mn	0~50	0.9999
^{63}Cu	0~50	0.9995
^{107}Ag	0~50	0.9999
^{115}In	0~50	0.9999
^{113}In	0~50	0.9978
^{120}Sn	0~50	0.9998

^{118}Sn	0~50	0.9998
^{205}Tl	0~50	0.9994
^{48}Ti	0~50	0.9999
^{47}Ti	0~50	0.9999
^{209}Bi	0~50	0.9999

由表 2-5-7 可见, 在已确定的仪器参数, 内标等条件下测定杂质元素, 在 0~50ng/ml 范围内, 相关系数非常理想。

2. 5. 6 加标回收率

(1) 直接测定测定方法加标回收率

准备好 9 个洗净的石英坩埚, 分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 号, 分别称取 4N Ga 0.100mg 置于 4, 5, 6, 7, 8, 9 号石英坩埚中, 再分别移取各杂质元素浓度为 1000ng/ml 的标准溶液 1.00ml 于 7, 8, 9 号石英坩埚中。将 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 号石英坩埚在平行条件下溶样, 即用 HCl 与 HNO_3 比为 4:1 的混酸溶解, 溶解后, 将溶液蒸发至小体积, 赶尽过量 HCl, 分别用水定容为 100.00ml。此时, 1, 2, 3 号为不含试样和杂质元素的试样空白, 含 2% HNO_3 (v/v); 4, 5, 6 号为不含杂质元素的待测样, 含 2% HNO_3 (v/v); 7, 8, 9 号为含杂质元素浓度为 10ng/ml, 2% HNO_3 (v/v) 的标准加入。内标 Rh 浓度均为 50ng/ml。

以 4, 5, 6 号为空白, 在 ICP-MS 上直接测定 7, 8, 9 号标准加入回收量。按以上方法, 平行测定三次, 三次加标回收率的平均值分别为 1*, 2*, 3*号, 测定结果如表 2-5-8 所示。

表 2-5-8 直接测定测定方法加标回收率

同位素	加入量 (ng/ml)	测得值 (ng/ml)			平均值 (ng/ml)	回收率 %
		1*号	2*号	3*号		
^{24}Mg	10.00	10.47	11.12	10.95	10.85	108.5
^{27}Al	10.00	9.659	9.774	9.276	9.569	95.69
^{52}Cr	10.00	12.02	9.997	12.12	11.38	113.8

⁵³ Cr	10.00	11.44	12.48	11.52	11.81	118.1
⁵⁹ Co	10.00	10.53	11.21	10.75	10.83	108.3
⁵⁸ Ni	10.00	10.94	9.948	11.07	10.65	106.5
⁶⁰ Ni	10.00	11.08	11.12	11.22	11.14	111.4
⁶⁴ Zn	10.00	8.471	8.772	8.976	8.746	87.46
⁶⁶ Zn	10.00	8.820	8.924	9.118	8.954	89.54
¹¹⁴ Cd	10.00	9.523	9.622	10.01	9.717	97.17
¹¹¹ Cd	10.00	10.40	9.984	10.02	10.13	101.3
²⁰⁸ Pb	10.00	9.485	9.735	9.786	9.667	96.67
⁵⁵ Mn	10.00	11.24	9.636	11.61	10.86	108.6
⁶³ Cu	10.00	11.07	10.21	9.974	10.08	100.8
¹⁰⁷ Ag	10.00	10.26	11.01	11.26	11.18	111.8
¹¹⁵ In	10.00	10.41	9.98	10.02	10.14	101.4
¹¹³ In	10.00	10.44	10.11	8.94	9.833	98.33
¹²⁰ Sn	10.00	10.38	10.43	10.28	10.36	103.6
¹¹⁸ Sn	10.00	10.45	11.02	10.04	10.70	107.0
²⁰⁵ Tl	10.00	9.764	9.974	9.785	9.841	98.41
⁴⁸ Ti	10.00	11.91	10.03	11.57	11.17	111.7
⁴⁷ Ti	10.00	10.48	11.04	11.44	10.99	109.9
²⁰⁹ Bi	10.00	9.113	9.146	9.152	9.137	91.37

由表 2-5-8 数据可见，以 Rh 为内标，直接测定高纯铈分析方法的加标回收率为 87.46%~118.1%。

(2) 萃取分离铈后高纯铈测定方法加标回收率

准备好 9 个洗净的石英坩埚，分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 号，分别称取 6N Ga 0.500mg 置于 4, 5, 6, 7, 8, 9 号石英坩埚中，再分别移取各杂质元素浓度为 100ng/ml 的标准溶液 1.00ml 于 7, 8, 9 号石英坩埚中。将 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 号石英坩埚在平行条件下溶样，即用 HCl 与 HNO₃ 比为 4:1 的混酸溶解，溶解后，将溶液蒸发至小体积，赶尽过量 HCl，溶解后将溶好的试液用 $c(\text{HCl}) = 7.5\text{mol/L}$ 的 HCl 转移至分液漏斗中，用异丙醚萃取，待溶液静止分层后，转移水相至石英坩埚中，在水封密闭容器中蒸干，趁热滴加几滴

HNO₃，分别用水定容为 10ml。此时，1，2，3 号为不含试样和杂质元素的试样空白，含 2%HNO₃ (v/v)；4，5，6 号为不含杂质元素的待测样，含 2%HNO₃ (v/v)；7，8，9 号为含杂质元素浓度为 10ng/ml，2%HNO₃ (v/v) 的标准加入。内标 Rh 浓度均为 50ng/ml。

以 4，5，6 号为空白，在 ICP-MS 上直接测定 7，8，9 号标准加入回收量。按以上方法，平行测定三次，三次加标回收率的平均值分别为 1*，2*，3*号，测定结果如表 2-5-9 所示。

表 2-5-9 萃取分离镓后高纯镓测定方法加标回收率

同位素	加入量 (ng/ml)	测得值 (ng/ml)			平均值 (ng/ml)	回收率 %
		1*号	2*号	3*号		
²⁴ Mg	10.00	8.894	9.843	9.647	9.461	94.61
²⁷ Al	10.00	10.34	10.25	8.85	9.813	98.13
⁵² Cr	10.00	10.56	10.58	10.73	10.62	106.2
⁵³ Cr	10.00	8.491	9.528	10.62	9.547	95.47
⁵⁹ Co	10.00	10.16	9.969	10.14	10.09	100.9
⁵⁸ Ni	10.00	9.077	9.516	9.548	9.382	93.82
⁶⁰ Ni	10.00	8.985	9.276	9.471	9.577	95.77
⁶⁴ Zn	10.00	9.842	9.272	7.454	8.857	88.57
⁶⁶ Zn	10.00	8.090	7.577	9.573	8.418	84.18
¹¹⁴ Cd	10.00	9.842	9.922	9.766	9.843	98.43
¹¹¹ Cd	10.00	7.997	8.861	8.872	8.651	86.51
²⁰⁸ Pb	10.00	9.785	9.385	8.583	9.251	92.57
⁵⁵ Mn	10.00	10.18	10.02	10.14	10.11	101.1
⁶⁵ Cu	10.00	8.576	8.237	8.872	8.561	85.61
¹⁰⁷ Ag	10.00	10.12	10.14	9.954	10.07	100.7
¹¹⁵ In	10.00	11.63	11.61	14.01	12.14	121.4
¹¹³ In	10.00	12.31	11.12	12.21	11.91	119.1
¹²⁰ Sn	10.00	9.556	9.305	8.794	9.217	92.17
¹¹⁸ Sn	10.00	9.372	9.314	8.376	9.027	90.27

⁴⁸ Ti	10.00	11.26	10.97	11.23	11.15	111.5
⁴⁷ Ti	10.00	10.44	9.799	10.79	10.34	103.4
²⁰⁹ Pb	10.00	9.551	9.291	9.475	9.439	94.39

由表 2-5-9 数据可见, 以 Rh 为内标, 萃取分离镓后高纯镓分析方法的加标回收率为 84.18%~121.4%。

由以上数据可以看出 Cr、Ni、Zn、Cd、In、Sn、Ti 的所选同位素在检测限, 标准偏差, 受干扰情况等相差不大, 所以在实际样品测定时选择其中一个同位素即可

2.5 高纯镓样品的分析结果

按所拟订的直接测定和萃取分离镓后高纯镓实验方法, 分别对有色金属研究总院生产的 4N、6N、7N 进行分析, 分析结果见表 2-6-1, 表 2-6-1, 表 2-6-1 中

(1) 4N 高纯镓样品的分析结果

称取 0.100g 4N 高纯镓样品, 溶解后, 用水稀释至 100ml。此时, 溶液中含 2% HNO_3 (v/v), 内标 Rh 浓度均为 50ng/ml。用 ICP-MS 在已确定的条件下, 直接测定。并在平行条件下同时测定加标回收率。平行测定 6 次。所测得的数据列于表 2-6-1 中。

表 2-6-1 4N 高纯镓样品分析结果
(n=6)

同位素	测得值 (ng/ml)	回收率 (%)	RSD (%)	相关系数	分析结果 %
²⁴ Mg	0.2070	104.7	4.2	0.9997	2.0×10^{-5}
²⁷ Al	1.228	86.98	6.3	0.9987	1.2×10^{-4}
⁵² Cr	0.2658	113.8	1.0	0.9998	2.6×10^{-5}
⁵⁹ Co	7.546E-03	108.1	1.4	0.9999	<
⁶⁰ Ni	0.4768	103.8	4.3	0.9999	4.8×10^{-5}

⁶⁶ Zn	9.6569	96.80	11.5	0.9048	9.6×10^{-4}
¹¹⁴ Cd	0.7977	101.0	3.6	0.9999	8.0×10^{-5}
²⁰⁸ Pb	0.1271	98.46	0.4	0.9997	1.2×10^{-5}
⁵⁵ Mn	7.501E-03	109.8	1.4	0.9998	<
⁶³ Cu	3.5808	95.45	4.2	0.9994	3.6×10^{-4}
¹⁰⁷ Ag	0.0562	118.6	1.3	0.9996	6.0×10^{-6}
¹¹⁵ In	0.0845	95.9	2.6	0.9984	8.0×10^{-6}
¹¹⁸ Sn	0.2858	102.4	2.3	0.9983	2.8×10^{-4}
²⁰⁵ Tl	3.321E-03	97.71	2.6	0.9999	<
⁴⁸ Ti	0.1675	117.2	2.4	0.9996	1.7×10^{-5}
²⁰⁹ Bi	8.537E-03	91.10	1.4	0.9994	<

杂质总含量为： $1.9 \times 10^{-3}\%$ 此样品纯度为：99.998%

Zn 是易受玷污的元素，在溶样过程中 Zn 被玷污，且 Zn 的线性不好。RSD 为 11.7, 11.5。

由表 2-6-1 中所得数据可见，以 Rh 为内标，测定待测元素加标回收率为 86.98%~117.2%，6 次平行测定的相对标准偏差在 0.4~6.3% 范围内。

(2) 6N 高纯镓样品的分析结果

称取 0.500g 6N 高纯镓样品，溶解后，将溶好的试液用 $c(\text{HCl}) = 7.5\text{mol/L}$ 的 HCl 10ml 转移至分液漏斗中，用 10ml 异丙醚萃取分离 Ga，待溶液静止分层后，转移水相至石英坩埚中，在水封密闭容器中蒸干，然后转移至 10ml 比色管中。此时，比色管中含 2% HNO_3 (V/V)，内标 Rh 浓度均为 50ng/ml。用 ICP-MS 在已确定的条件下直接测定。并在平行条件下同时测定加标回收率。平行测定 6 次。所测得的数据列于表 2-6-2 中。

表 2-6-2 6N 高纯镓样品分析结果
(n=6)

同位素	测得值 (ng/ml)	回收率 (%)	RSD (%)	相关系数	分析结果 (%)
^{24}Mg	2.1523	107.2	3.1	0.9995	4.3×10^{-6}
^{27}Al	6.0608	104.8	3.4	0.9992	1.2×10^{-5}
^{52}Cr	0.6369	94.13	2.3	0.9999	1.3×10^{-6}
^{59}Co	0.0130	89.07	3.9	0.9999	<
^{60}Ni	0.2895	89.04	3.2	0.9986	5.8×10^{-7}
^{66}Zn	12.93	87.83	14.3	0.9704	2.6×10^{-5}
^{114}Cd	0.0217	90.88	3.3	0.9982	<
^{208}Pb	0.7544	82.04	1.0	0.9964	1.5×10^{-6}
^{55}Mn	0.0684	94.61	2.4	0.9999	1.6×10^{-7}
^{63}Cu	0.6582	83.97	4.0	0.9995	1.3×10^{-6}
^{107}Ag	0.3916	107.7	1.8	0.9999	7.8×10^{-7}
^{115}In	0.7358	82.14	0.48	0.9999	1.5×10^{-6}
^{118}Sn	7.5693	89.88	2.5	0.9986	1.4×10^{-5}
^{48}Ti	0.1288	95.18	0.76	0.9999	2.4×10^{-7}
^{209}Bi	0.0326	90.44	2.1	0.9999	<

杂质总含量为: $6.4 \times 10^{-3}\%$ 此样品纯度为: 99.99994%

Zn 是易受沾污的元素, 在溶样和萃取过程中 Zn 被沾污, 且 Zn 的线性不好。

由表 2-6-2 中所得数据可见, 以 Rh 为内标, 测定待测元素加标回收率为 82.04%~107.7%, 6 次平行测定 (除 Zn 外) 的相对标准偏差在 $0.76\% \sim 8.5\%$ 范围内。

(3) 7N 高纯镓样品的分析结果

称取 1.000g 7N 高纯镓样品, 溶解后, 将溶好的试液用 $c(\text{HCl}) = 7.5\text{mol/L}$ 的 HCl 10ml 转移至分液漏斗中, 用 10ml 异丙醚萃取分离 Ga, 待溶液静止分层后, 转移水相至石英坩埚中, 在水密封闭容器中蒸干, 然后转移至 10ml 比色管中。此时, 比色管中含 $2\% \text{HNO}_3 (\text{v/v})$, 内标 Rh 浓度均为 50ng/ml。用 ICP-MS 在已确定的条件下直接测定。并在平行条件下同时测定加标回收率。平行测定 6 次。所测得的数据列于表 2-6-3 中。

表 2-6-3 7N 高纯镓样品分析结果
(n=6)

同位素	测得值 (ng/ml)	回收率 (%)	RSD (%)	相关系数	分析结果 (%)
^{24}Mg	3.3556	95.33	3.5	0.9983	3.4×10^{-6}
^{27}Al	0.000	100.83	3.2	0.9973	<
^{52}Cr	0.000	42.59	19.8	0.9997	<
^{59}Co	0.000	95.11	3.2	0.9995	<
^{60}Ni	0.5575	92.67	0.90	0.9970	5.6×10^{-7}
^{66}Zn	2.9852	90.07	9.4	0.9325	3.0×10^{-6}
^{114}Cd	0.000	99.46	1.9	0.9999	<
^{208}Pb	0.2449	94.63	1.6	0.9998	2.4×10^{-7}
^{55}Mn	0.000	90.24	2.4	0.9997	<
^{63}Cu	0.3433	95.31	2.4	0.9997	3.4×10^{-7}
^{107}Ag	0.0368	91.12	2.5	0.9998	3.6×10^{-8}
^{115}In	0.9725	97.84	0.7	0.9999	9.7×10^{-7}
^{118}Sn	0.000	85.08	7.3	0.9989	<
^{48}Ti	0.000	94.09	0.69	0.9999	<
^{209}Bi	0.0161	95.60	2.1	0.9999	1.6×10^{-8}

杂质总含量为: $8.6 \times 10^{-6}\%$ 此样品纯度为: 99.999991%

^{52}Cr 的回收率为 42.59%, 较低, RSD 为 19.8%, 较差, 是由于溶样过程中, HCL 赶得不彻底, 所以 ^{52}Cr 受到 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^-$ 的干扰测定不准确。

Zn 是易受玷污的元素, 在溶样和萃取过程中 Zn 被玷污, 且 Zn 的线性不好。

由表 2-6-1 中所得数据可见, 以 R_h 为内标, 测定待测元素加标回收率为 78.48%~100.12%, 6 次平行测定 (除 ^{52}Cr 外) 的相对标准偏差在 0.7%-8.4% 范围内。

2.6 结论

(1) 仪器工作参数经最优化研究, 在本实验操作条件下各杂质元素单电荷离子强度较高, 而其它氧化物、氢氧化物等干扰离子的强度较低, 并保持了适当的灵敏度。

(2) 采用内标 Rh、Sc、Cs 可明显地见到内标补偿作用, 但不同的内标对同一基体的补偿能力不同, 经实验可知在 Ga 基体中, Rh 内标补偿能力高于 Sc、Cs 是测定高纯镓中杂质元素较理想的内标。Sc 在 Ga 基体中补偿能力较差。而 Cs 的内标补偿能力在 Ga 含量低于 500ug/ml 时较理想。

(3) 同位素相对丰度表中已详尽列出了 286 种天然同位素的丰度和同量异位素的干扰情况。选择时, 应尽量选用丰度高的, 只有当这一类同位素有干扰时, 才选择丰度低的。本实验中讨论了各杂质元素受干扰情况, 确定了待测同位素。

(4) 本方法的灵敏度主要限制因素是实验空白值, 因此实验过程中如何有效进行控制玷污是其技术关键之一。在本实验测定的杂质元素中 Mg、Al、Zn 等都是常见易玷污元素, 为了降低空白值, 在实验过程中曾充分考虑了各种玷污可能性。首先, 此实验是在有色金属研究总院高纯实验室中进行的。其次, 实验过程中所用到的器皿以石英玻璃为主, 用 HCl (1+1) 加热煮沸洗涤。实验过程中所用到的各种试剂, 如水为三次去离子水, HCl、HNO₃、异丙醚都为优级试剂再经过亚沸蒸馏而得。

(5) 本实验首次采用 ICP-MS 法测定高纯镓中的杂质元素, 建立了一整套从 4N-7N 高纯镓中杂质元素的分析方法。尤其采用萃取分离富集与 ICP-MS 联用技术, 解决了 6N-7N 高纯镓中杂质分析难题, 突破了以往分析方法不能进行 6N 以上高纯镓中杂质元素测定的局限, 与化学光谱测定高纯镓中杂质的分析方法相比, 不用进行第二次萃取, 从而缩短分析流程, 有效降低空白。方法简单, 快速, 灵敏, 准确。

(6) 在线富集—ICP-MS 联用技术是提高灵敏度、发挥 ICP-MS 分析特

性的一个重要技术，今后为进一步降低检测限，可采用流动注射—萃取色谱—ICP-MS 联用，用 PTEE-异丙醚作为载体和固定相，7mol/L HCl 为流动相，应可实现在线富集。此方法不仅可有效分离基体，而且可进一步降低空白，满足更高纯度 Ga 中杂质元素分析的要求，今后可在这方面进行深入研究。由于时间仓促，这一部分工作没有进行。

(7) 由于，Fe 的谱线干扰在本方法中无法消除，所以不能用 ICP-MS 法测定高纯镓中痕量 Fe。建议用基体部分溶解的分离富集方法与石墨炉原子吸收相结合测定高纯镓中痕量 Fe。

致 谢

本论文是在北京金属研究总院分析测试所蔡绍勤老师和北京科技大学化学系鲁毅强老师的共同细心指导下完成的，同时还得到北京金属研究总院分析测试所高纯组刘玉龙、赵春华和光谱组刘湘生等老师的大力帮助，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hieftje G M, Vickers G H. Anal. Chim. Acta, 1989,216:1
- [2] Furuta N. J. Anal.At. Spectrom, 1991,6(4):199
- [3] 刘湘生. 分析化学, 1995, 23 (10): 1218
- [4] Jakubowski N, Feldmann I, Stuewer D, Bernolt H. Spectrochim. Acta, 1992,47B(1):119
- [5] Jarvis K E. J. Anal. At. Spectrom, 1989,4(10):563
- [6] Date A R, Hutchison D J. J. Anal. At. spectrom, 1987,2(4):269
- [7] Jarvis K E. Chem. Geol., 1988,68:31
- [8] Doherty W. Spectrochim. Acta, 1989,44B(3):263
- [9] Doherty W, Vander Voet A. Can. J. Spectrosc., 1985,30(6):135
- [10] Whittaker P G, Barrett Jon F R, Williams J G. J. Anal. At. Spectrom., 1992,7(3):109
- [11] Branch S, Ebdon L, Ford M, Foulkes M, Oneil P. J. Anal. At. Spectrom., 1991,6:151
- [12] Ketterer M E, Peters M J, Tisdale P J. J. Anal. At. Spectrom., 1991,6:439
- [13] Branch S, Cron W T, Ebdon L, Hill S, Oneil P. J. Anal. At. Spectrom., 1991,6(3):155
- [14] Vicjian N, Lasztity A, Barnes R M. J. Anal. At. Spectrom., 1987,2(6):369
- [15] Vaughan M A, Horlick G. J. Anal. At. Spectrom., 1989,4(1): 45
- [16] Chiba K, Inamoto I, Saeki M. J. Anal. At. Spectrom., 1992,7(3):115
- [17] Jakubowski N, Feldmann I, Sack B, Stuewer D J. J. Anal. At. Spectrom., 1992, 7(9):121
- [18] Vijayalakshmi S, Prabhu R K, Mahalinggam T R, Mathews C K. J. Anal. At. Spectrom., 1992, 7(4):565
- [19] Kim C-K, Seki R, Morita S, Yamasaki Shin-ichi, Tsumura A, Takaku Y, Lgarashi Y, Yamamoto M. J. Anal. At. Spectrom., 1991,6(4):205
- [20] Crain J S, Alvarado J. J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9(12):1223
- [21] Allenby P. Anal. Proc., 1987,24 (1):12
- [22] Shiraishi K, Takaku Y, Yashimizu K, Igarashi Y, Masuda K, McInroy J F, Tanaka Gi-ichiro. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6(6):335
- [23] Marshall J, Franks J, Abell L, Tye C. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6(3):145
- [24] Hill S J, Hartley J, Ebdon L. J. Anal. At. Spectrom., 1992,7 (2):23

- [25] Dean J R, Ebdon L, Massay R. J. Anal. At. Spectrom., 1987,2(6):369
- [26] 伊明, 李冰, 符廷发. 分析科学学报, 1995, 11 (1): 13
- [27] 刘晶磊, 童迎东, 章新泉等. 中国稀土学报, 1994, 12 (1): 68
- [28] 蔡绍勤, 张楠, 刘湘生. 分析科学学报, 1997, 13 (2): 97
- [29] 张楠, 蔡绍勤, 刘湘生. 分析测试学报, 1997, 16 (3): 69.
- [30] 张楠, 蔡绍勤, 刘湘生. 分析试验室, 1996, 15 (6): 13.
- [31] 刘湘生, 柳风粉, 安平. 光谱实验室, 1996, 13 (1): 32
- [32] 刘湘生, 柳风粉. 中国稀土学报
- [33] Liu xiang_sheng, Zhang Nan, An Ping. ISWCSAC'95, Jinan University Press, 377
- [34] Beck G L, Farmer O T. J. Anal. At. Spectrom., 1988, 3(9): 771
- [35] Crain J S, Gallimore D L. Appl. Spectrosc., 1992, 45(3): 547
- [36] Okamoto K. Spectrochim. Acta, 1991, 46B(12): 1615
- [37] 孙亚莉, 殷宁万, 袁玄晖. 岩矿测试, 1995, 14 (1): 15
- [38] Ochsenkuhn-Petropoulou M, Ochsenkuhn K, Luck J. Spectrochim. Acta, 1991, 46B(1): 51
- [39] Collantes E R, Dunn W J. Appl. Spectrosc., 1991, 44(9): 1537
- [40] Chenery S, Cook J M. J. Anal. At. Spectrom., 1993, 8(3): 299
- [41] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, Masuda A. Anal. Chem., 1990, 62(24): 2709
- [42] 李冰, 伊明. 分析试验室, 1994, 13 (5): 17
- [43] Braveman D S. J. Anal. At. Spectrom., 1992, 7(2): 43
- [44] Perkins W T, Pearce Nicholas J G, Fuge R. J. Anal. At. Spectrom., 1992, 7(6): 611
- [45] Anderson Stan T G, Robert Robbie V D, Farrer H N. J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9 (10): 1107
- [46] Walder A J, Platzner I, Freedman P A. J. Anal. At. Spectrom., 1993, 8(1): 19
- [47] Perkins W T, Fuge R, Pearce Nicholas J G. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6(9): 445
- [48] Тихонова, О. К. и др., Ж. А. Х., 28 (1973), 1288.
- [49] Солодовник, С. М. и др., Методы анализа веществ высокой чистоты, Наук., Москва, 1965, стр. 147.
- [50] 冶金工业部科技情报产品标准研究所, 半导体材料和高纯金属的分析, 中国工业出版社, 1970, 第 20 页.

- [51] Лысенко, В. И. и др., *Труды комиссии по аналит химии*, АН СССР, 15 (1965), 200.
- [52] Юдлевин, И. Т. и др., *химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты*, Наук., 1980, стр. 64.
- [53] Руднев, Н. А., *Ж. А. Х.*, 24 (1969), 1233.
- [54] YS/T 38—92.
- [55] ГОСТ 13637. 3—77.
- [56] GB 4375—84.
- [57] Зеленцова, Л. В., *Ж. А. Х.*, 35 (1980), 515.
- [58] Yudelevich, I. G. et al., *Talanta*, 34 (1987), № 1, 147.
- [59] Yudelevich, I. G. et al., *Anal. Chim. Acta*, 108 (1979), 45.
- [60] Ramanurey, C. K., *Mikrochimica Acta*, 1 (1980), 79.
- [61] 佐佐木正夫, *国外稀有金属*, (1982), № 11, 47.
- [62] Jackweret, E., *Anal. Chim. Acta*, 7 (1976), 341.
- [63] 陈家英等, *稀有金属*, 4 (1985), № 4, 63.
- [64] 吴锦瑛等, *分析化学*, 14 (1986), № 4, 304.
- [65] Ditrrieh, D. et al., *Talanta*, 26 (1979), 747.
- [66] Kudermann, G. et al., *Mikrochim. Acta* I (1—6) (1987), 269.
- [67] Zebrera, A. I. et al., *Mikrochim. Acta* I (1) (1981), № 3—4, 361.
- Белева, Т. Я. и др., *Зав. лаб.*, 41 (1975), 1314.
- [68] Каплан, Б. Я. и др., *Зав. лаб.*, 36 (1970), 1178.
- [69] Каплан, А. А., *Ж. А. Х.*, 37 (1982), № 2, 233.
- [70] Pezzatini, G., *Anal. Lett*, 19 (1986), 89.
- [71] Беренград, И. Б. и др., *Зав. Лаб.*, 51 (1985), № 10, 3; 52 (1986), № 10, 3.
- 由云霞, *全国第二次高纯金属和半导体材料分析会议论文集*, 1983, 第 192.
- [72] 苏循荣等, *分析试验室*, 6 (1987), № 2, 31.
- [73] 林中鹏, *分析化学*, 5 (1977), № 4, 270.
- [74] РЭТИ 192-58.
- [75] Есенина, Н. В. и др., *Зав. Лаб.*, 40 (1974), 628.
- Danchik, R. S. et al., *Anal Lett*, 9 (1976), № 7, 687.
- [76] ГОСТ 13637. 4—77.
- [77] Кищ, П. П., *Ж. А. Х.*, 29 (1974), № 1, 52.
- [78] 石原文博, *分析化学* [日], 15 (1966), № 4, 372.
- [79] Krivanek, M. et al., *J. Radioanal. chem.*, 1 (1968), № 1, 219.
- [80] Артюхин, П. И. и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1 (1965), № 3, 138.
- [81] Гильберт, Э. Н., и др., *Ж. А. Х.*, 35 (1980), № 4, 656.
- [82] 包卫东等, *分析试验室*, 4 (1985), № 8, 14.
- [83] 金万逸等, *质谱学杂志*, 3 (1982), № 1, 27.

- [87] Pretty J R, Evans E H, Blubaugh E A, Shen W-L, Caros J A, Davidson T M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5(6):437
- [88] Sheppard B S, Shen W-L, Caros J A, Heitkemper D T, Fricke F L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5(6):431
- [89] Rowan J T, Houk R S. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 42(6):976
- [90] Jarvis K E, Gray A L, McCurdy E. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4(8):743
- [91] Vaughan M A, Tempton D M. *Appl. Spectrosc.*, 1990, 43:1685
- [92] Ebdon L, Fisher A S, Worsfold P J, Crew H, Baxter M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8(8):691
- [93] Longerich H. P.. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8:439
- [94] Ebdon L, Ford M J, Hutton R C, Hill S J. *Appl. Spectrosc.*, 1994, 47(4):507
- [95] Lam J W, McLaren J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5(9):419
- [96] Evans E H, Ebdon L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5(9):425
- [97] Evans E H, Ebdon L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4(4):299
- [98] Marshall J, Franks J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 6(11):591
- [99] Wang J, Shen W-L, Sheppard B S, Evans E H, Caruso J A, Fricke F L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5(6):445
- [100] Vickers G H, Ross B S, Hieftje G H. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 42(8):1330
- [101] Jenner G A, Longerich H P, Jackson S E, Fryer B J. *Chem. geol.*, 1990, 83:133
- [102] Shiraishi K, Takaku Y, Yashimizu K, Igarashi Y, Masuda K, McInroy J F, Tanaka Gi-ichiro. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 6(6):335
- [103] Bloxham M J, Hill S J, Worsfold P J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9(10):935
- [104] Wang J, Evans E H, Caruso J A. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7(9):929
- [105] Shao Y, Horlick G. *Appl. Spectrosc.*, 1991, 44(2):143

- [106] Jiang, S. J., Houk, R.S.(1988) *Anal. Chem.*60,1217-1221.
- [107] Beauchemin, D. Craig, J.M. (1990)Special Publication 85 RSC, pp.25-42.
- [108] Choot, E.H. Horlick, C.(1986) *Spectrochim. Acta* 41B. 889-906.
- [109] Bradshaw, N. Hall, E.F.H.(1989) *J.Anal. Atom. Spectrom.* 4.801-803.
- [110] Brown, P. G. Davidson, T. M Caruso, J.A.(1988) *J.Anal. Atom. Spectrom.* 3.763-769.
- [111] Wison, D.A. Vicker, G.H.(1987) *Anal. Chem.*59,1664-1670.