

# 利用 Agilent 9500 ICP-MS/MS 分析高纯钛

保障高科技产业用钛材料的纯度与性能



## 作者

Rentaro Yamashita  
安捷伦科技有限公司

## 前言

### 高纯钛的重要性及 ICP-MS/MS 的应用价值

高纯钛 (Ti) 是半导体制造、航空航天工程等高科技产业领域的关键材料。在半导体应用中，Ti 被广泛用作薄膜沉积工艺的溅射靶材，即使痕量杂质也会对薄膜的均匀性、电性能以及器件可靠性产生不利影响。在航空航天领域，Ti 凭借高比强度、优异的耐腐蚀性，成为发动机部件和结构件的理想用材。但材料中的任何杂质都可能损害部件的机械完整性，降低其长期性能，尤其是在极端条件下运行时。

为保障 Ti 在这些严苛环境下的可靠性和功能性，需要对原材料中的痕量杂质进行准确定量。串联四极杆电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS/MS) 可有效消除质谱干扰，具备超低检出限 (DLs)，能够准确测定固体中 1 mg/kg (ppm) 或更低水平的杂质。这种检测灵敏度对于高纯钛的质量控制 (QC) 尤为重要，因为 XRF、ICP-OES 和 GD-MS 等传统技术在灵敏度和检出限方面均无法完全满足检测需求。

为了利用反应池气体实现更出色的干扰去除，安捷伦 ICP-MS/MS 仪器配置了两个可实现单位质量 (1u) 过滤的四极杆，即 Q1 和 Q2<sup>[1]</sup>。Q1 位于碰撞/反应池 (CRC) 之前，用于筛选进入碰撞/反应池与池内气体发生反应的离子。Q2 则对从碰撞/反应池飞出的离子进行筛选，之后离子才进入检测器。这种串联质谱 (MS/MS) 运行模式能够对 CRC 中的化学反应过程实现更充分的控制，可有效解决各类严重质谱干扰，包括多原子离子干扰、双电荷离子 (M<sup>++</sup>) 干扰、同量异位干扰和峰重叠干扰。

全新研发的 Agilent 9500 串联四极杆 ICP-MS 配备双池耦合碰撞反应系统 (DCS)，配备 m 透镜后，分析人员可以长时间、可靠地分析 Ti 基质样品，验证材料纯度。m 透镜采用优化的几何结构设计，可更大限度减少在长时间运行过程中因易电离元素在接口组件上沉积的背景信号。凭借 m 透镜，仪器可以在耐受基体的高功率等离子体条件下工作，同时获得超低的背景等效浓度 (BECs)，这对于 ppt 级杂质分析至关重要。在 DCS 下使用合适的池气体能够有效控制 Ti 相关的质谱干扰 (Ti<sup>2+</sup> 和 TiO<sup>+</sup>)，避免影响钠 (Na)、镁 (Mg)、铜 (Cu) 和锌 (Zn) 等元素的检测。配合 m 透镜，可实现痕量杂质元素的精准定量检测，确保满足严格的行业标准要求。在高基质样品分析应用中，ICP-MS/MS 的测试结果同样证实，m 透镜可有效降低背景信号，并能够在稳健的等离子体条件下实现 ppt 级杂质检测<sup>[2, 3]</sup>。除优异的干扰控制能力外，9500 ICP-MS/MS 系统稳定性好、测试重现性高，适用于科研与生产场景下的常规检测分析。这些性能优势有助于依赖高纯钛的高科技应用不断发展。

在本研究中，采用高纯钛粉配制 200 ppm 钛溶液，用以模拟先进材料分析领域中的典型样品。通过加标回收率实验和长期稳定性测试，评估了 9500 ICP-MS/MS 对高 Ti 基质中痕量杂质 (包括 Na、Mg、Cu 和 Zn) 的定量分析性能。

## 实验部分

### 仪器

本研究使用配置 m 透镜和安捷伦 I-AS 自动进样器的 Agilent 9500 ICP-MS/MS，并由 Agilent OpenLab ICP-MS 1.1 版软件进行控制。样品引入系统专为超痕量金属分析而设计，包括带 I-AS 采样针的 MicroFlow PFA 雾化器 (自吸模式运行)、温控石英雾化室和带 2.5 mm 内径的石英炬管。使用带铜基座的铂采样锥和带镍基座的铂截取锥 (适用于 m 透镜)。

为了简化调谐过程，仅采用了两种池条件：H<sub>2</sub> 模式和 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> 模式。向反应池中通入 H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>，可通过选择性离子-分子反应去除氩 (Ar) 和 Ti 相关干扰。在无气体模式下，通过调整补偿气，使 CeO/Ce 比率在 0.8% 左右，并优化其他等离子体和透镜参数，以实现低背景水平和高稳定性 (表 1)。

表 1. Agilent 9500 ICP-MS/MS 操作参数

参数	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>
扫描模式	MS/MS	
RF 功率 (W)	1600	
雾化气流量 (L/min)	0.7	
补偿气流量 (L/min)	0.5	
提取电压 1 (V)	0	
提取电压 2 (V)	-40	
偏转电压 (V)	1	-15
H <sub>2</sub> 流量 (mL/min)	5	2
NH <sub>3</sub> 流量* (mL/min)	0	8 (80%)
池偏置电压 (V)	-10	-20
动能歧视 (V)	-2	-7

\* 10% NH<sub>3</sub>, 90% He 混合气

## 试剂

本实验所用样品为高纯钛粉 (99.99%, < 100 目), 购自日本 FUJIFILM Wako Pure Chemical。样品消解与溶液配制所用试剂为 Tamapure-AA-10 级硝酸 (HNO<sub>3</sub>)、盐酸 (HCl) 和氢氟酸 (HF), 均购自日本 Tama Chemicals。

使用以下多元素标准品制备校准标样和加标溶液: XSTC-7、XSTC-8 和 XSTC-331 (SPEX CertiPrep LLC, USA)。同时还使用了镁、铁 (Fe) 和钇 (Y) 的单元素标准品 (Kanto Chemical, Japan)。选择铟 (In) (Kanto Chemical, Japan) 作为内标元素 (ISTD)。

## 样品前处理

按照 ASTM E2371-21a 指南对高纯 Ti 样品进行消解。步骤 2 至 5 在通风橱中进行。

1. 称取 1 g 钛粉, 置于 100 mL PFA 瓶中
2. 加入 40 mL 15% HCl
3. 除 Mg 和 Fe 外, 其余所有分析元素均按 1 µg 进行加标; Mg 为 15 µg, Fe 为 25 µg
4. 加入 2 mL 38% HF 和 3 mL 30% HNO<sub>3</sub>, 将混合溶液置于 120 °C 的电热板上加热 15 分钟
5. 将溶液静置 15 分钟, 冷却至室温
6. 使用超纯水定重至 100 g, 制得 1% Ti 消解液
7. 将 1% Ti 溶液用 1% HNO<sub>3</sub> 稀释 50 倍, 配制 200 ppm Ti 溶液, 并向该溶液中加入 In, 使 In 浓度达到 2 µg/kg (ppb)
8. 将 200 ppm Ti 溶液进样至 9500 ICP-MS/MS 进行分析

同时还制备了试剂空白 (无 Ti 基质)。

## 校准

作为高纯样品分析的典型方法, 采用标准加入法 (MSA) 使用 9500 ICP-MS/MS 进行校准。通过对试剂空白 (无 Ti 基质) 和 Ti 消解液 (200 ppm Ti 溶液) 进行加标, 生成校准曲线。对于试剂空白, 所有元素的加标浓度梯度为 0、50 和 100 ng/kg (ppt)。对同一空白溶液连续进样测试 5 次 (n = 5), 评估测量的

波动性。对于 Ti 消解液, 除 Mg 和 Fe 外的所有元素均以 0、200 和 400 ppt 的浓度加标, 而 Mg 和 Fe 则以 0、3 和 6 ppt 的浓度加标。

## 样品

本研究制备了三种类型的钛样品:

- **Ti 基质样品:** 200 ppm Ti 溶液, 未加标任何元素
- **样品 A:** 200 ppm Ti 溶液, 加标了除 Mg 和 Fe 以外的其他所有目标分析元素。在样品前处理流程的步骤 3 进行加标
- **样品 B:** 200 ppm Ti 溶液, 仅加标 Mg 和 Fe。在样品前处理流程的步骤 3 进行 Mg 和 Fe 加标

使用标准溶液对 200 ppm Ti 消解液进行加标, 以绘制校准曲线。样品 A 和 B 在消解前进行分析元素加标。采用该方法可测定样品 A 和 B 的加标回收率, 从而直观地评估准确度以及消解过程中任何潜在的元素损失。对样品 A 和 B 各重复测试 10 次, 用于考察加标回收率与重现性。通过在 Ti 基质样品中加标 200 ppt 的标准溶液制备 QC 样品。每完成 5 次样品 A、样品 B 的检测后, 对该 QC 样品进行一次测量。

## 结果与讨论

### 钛相关干扰

钛存在五种稳定同位素, 它们的天然丰度 (%) 各不相同: <sup>46</sup>Ti (8.25%)、<sup>47</sup>Ti (7.44%)、<sup>48</sup>Ti (73.72%)、<sup>49</sup>Ti (5.41%) 和 <sup>50</sup>Ti (5.81%)。在 200 ppm Ti 样品中, 几种元素会受到 Ti 相关干扰的影响, 如表 2 所示。

表 2. 200 ppm Ti 基质样品中的离子干扰示例

同位素	离子干扰
<sup>23</sup> Na	<sup>46</sup> Ti <sup>2+</sup>
<sup>24</sup> Mg、 <sup>25</sup> Mg	<sup>48</sup> Ti <sup>2+</sup> 、 <sup>50</sup> Ti <sup>2+</sup>
<sup>51</sup> V	<sup>48</sup> TiHHH <sup>+</sup> 、 <sup>49</sup> TiHH <sup>+</sup> 、 <sup>50</sup> TiH <sup>+</sup>
<sup>63</sup> Cu、 <sup>65</sup> Cu	<sup>46</sup> Ti <sup>17</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>47</sup> Ti <sup>18</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>48</sup> Ti <sup>17</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>64</sup> Zn、 <sup>66</sup> Zn、 <sup>68</sup> Zn	<sup>46</sup> Ti <sup>18</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>47</sup> Ti <sup>17</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>48</sup> Ti <sup>18</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>49</sup> Ti <sup>17</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> 、 <sup>50</sup> Ti <sup>18</sup> O <sup>+</sup>

为了降低各种 TiO 对 Cu 和 Zn 造成的基体背景干扰，9500 ICP-MS/MS 在反应池中使用 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> 反应模式进行检测。同时，采用相同的受控反应模式，去除 Ti<sup>2+</sup> 对 Na 和 Mg 的干扰以及钛氢化物对钒 (V) 的质谱重叠干扰。

本研究所用的钛粉中检测到了相对较高浓度的镁 (8 ppm) (表 3)。为了验证 <sup>48</sup>Ti<sup>2+</sup> 对 <sup>24</sup>Mg、<sup>50</sup>Ti<sup>2+</sup> 对 <sup>25</sup>Mg 的质谱干扰已被有效消除，对 Mg 的三种同位素进行了检测。因为 <sup>26</sup>Mg 不受 Ti<sup>2+</sup> 干扰，选择其作为数据确认的定性离子。经测定，在 200 ppm Ti 基质样品中，<sup>24</sup>Mg、<sup>25</sup>Mg 和 <sup>26</sup>Mg 的 BECs 分别为 1.60、1.64 和 1.60 ppb。三种同位素检测结果高度吻合，证实了钛粉中本身含有 Mg，并且 Ti<sup>2+</sup> 干扰已通过 9500 ICP-MS/MS 方法成功消除。

如图 1 中 Cu 的两条标准加入法校准曲线所示，与原位质量测量相比，质量转移方法将 BEC 降低了 20 ppt (从 125 ppt 降至 104 ppt)。这表明，Cu<sup>+</sup> 相较于干扰离子 TiO<sup>+</sup> 更易与池气体发生反应，因而能够以 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z 97) 的形式进行测量。图 1 中 Zn 的两条校准曲线表明，<sup>68</sup>Zn 即便采用原位质量测量，仍能获得极低的 BEC (14 ppt)，这是因为质量为 68 的 TiO 干扰要比质量为 64 和 66 的 TiO 干扰少。

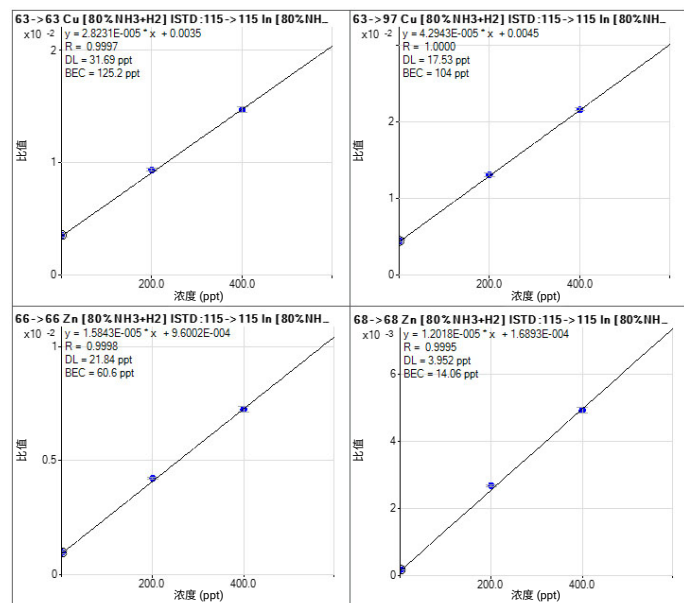


图 1. Cu 和 Zn 的校准曲线。上图：通过原位质量测量和质量转移测量获得的 Cu 的 BECs 分别为 125 ppt 和 104 ppt。下图：<sup>66</sup>Zn 和 <sup>68</sup>Zn 的 BECs 分别为 60.6 ppt 和 14.1 ppt

## 高纯钛中杂质金属的定量分析

表 3 列出了 200 ppm 高纯 Ti 溶液中 25 种元素的定量结果。从 Ti 基质 BECs 中扣除试剂空白的 BECs 后，经各元素含量相加和计算，计算出总金属浓度为 31 ppm。经验证，主要金属杂质的总含量低于 0.01%，与该材料标注的纯度 (> 99.99%) 相符。

为简化分析流程，所有元素均采用 H<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> 模式进行检测。在数据采集过程中，两种测量模式自动切换，从而实现快速、自动化的分析。如果分析更高纯度的 Ti 样品 (例如 99.999%)，需要更高的灵敏度，则需要进一步优化池气体流速。例如，降低 NH<sub>3</sub> 流速可能会提高某些分析元素的灵敏度并降低 DLs；本研究中使用的条件经过优化，以减少 TiO 对 Cu 和 Zn 的干扰。

## 消解钛样品的加标回收率

为了评估方法的准确度，在消解前对钛粉进行了加标。除 Mg 和 Fe 外，其余分析元素相对于原始钛样品的加标量均为 1 μg/g (1 ppm)；Mg 和 Fe 受本底浓度影响，加标量分别为 15 μg/g (15 ppm) 和 25 μg/g (25 ppm)。由于浓度为 200 ppm 的 Ti 消溶液经稀释 5000 倍后才引入 9500 ICP-MS/MS，因此实际定量浓度为：Mg 3000 ppt、Fe 5000 ppt，其余元素为 200 ppt。表 4 为各元素加标回收率测试结果。所有元素的回收率均在 ±10% 偏差范围内，相对标准偏差 (RSD) 大多在 1%–3% 之间，且均小于 5%。

## 长期稳定性

图 2 为 200 ppm Ti 溶液在约 3 小时连续测试过程中的 ISTD 稳定性。In 内标回收率始终保持在 90%–120% 范围内。

图 3 为 QC 样品的回收率，该样品在分析序列中共测量了六次。大多数元素的回收率在 ±10% 偏差范围内，且所有元素的回收率在 ±20% 偏差范围内。

上述结果表明，9500 ICP-MS/MS 具备优异的稳定性、稳健性和基质耐受性，能够对 Ti 基质样品进行长达数小时的连续检测。

表 3. 分别针对 Ti 消解液（200 ppm Ti 基质）和试剂空白（无 Ti 基质），通过 MSA 获得校准曲线。分析空白样品 (n = 5)，DL 定义为标准偏差的三倍。BEC 的计算方法是将空白样品的平均信号强度除以校准曲线的斜率。通过从相应的 Ti 基质 BECs 中扣除试剂空白的 BECs，并将结果转换为原始 Ti 粉中的浓度，计算出原始 Ti 样品中的金属杂质浓度

分析元素	Q1	Q2	调谐	无 Ti 基质		Ti 基质		原始 Ti 粉中的金属杂质浓度 (ppb)
				DL (ppt)	BEC (ppt)	DL (ppt)	BEC (ppt)	
B	11	11	H <sub>2</sub>	1.92	2.83	6.32	12.7	49.4
Na	23	23	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	2.03	3.25	7.52	91.4	441
Mg	24	24	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.66	< DL	42.8	1600	8000
Al	27	27	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.52	< DL	5.14	57.1	286
K	39	39	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	2.30	4.33	2.34	6.26	9.7
Ca	40	40	H <sub>2</sub>	0.62	1.52	1.36	48.9	237
V	51	51	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.23	< DL	2.39	3.44	17.2
Cr	52	52	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.65	1.33	7.64	100	493
Mn	55	55	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.25	0.29	3.07	38.2	190
Fe	56	56	H <sub>2</sub>	0.69	2.43	100	4050	20200
Co	59	59	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	ND	ND	0.67	0.84	4.2
Ni	60	60	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.84	< DL	18.6	90	450
Cu	63	97	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	2.35	2.4	8.22	110	538
Zn	68	68	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	1.48	5	8.94	18.3	66.5
Y	89	89	H <sub>2</sub>	0.03	< DL	0.09	< DL	< DL
Zr	90	90	H <sub>2</sub>	0.09	< DL	0.22	1.24	6.2
Nb	93	93	H <sub>2</sub>	0.06	< DL	0.16	0.57	2.8
Mo	95	95	H <sub>2</sub>	ND	ND	2.30	3.76	18.8
Ru	101	101	H <sub>2</sub>	ND	ND	0.17	< DL	< DL
Pd	105	105	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	0.14	< DL	0.11	< DL	< DL
Sn	118	118	H <sub>2</sub>	0.24	< DL	0.80	3.37	16.9
Hf	178	178	H <sub>2</sub>	ND	ND	0.09	< DL	< DL
Ta	181	181	H <sub>2</sub>	0.02	< DL	0.27	1.19	6.0
W	182	182	H <sub>2</sub>	0.06	< DL	0.14	0.52	2.6
Bi	209	209	H <sub>2</sub>	0.05	< DL	0.55	0.90	4.5

ND = 未检出

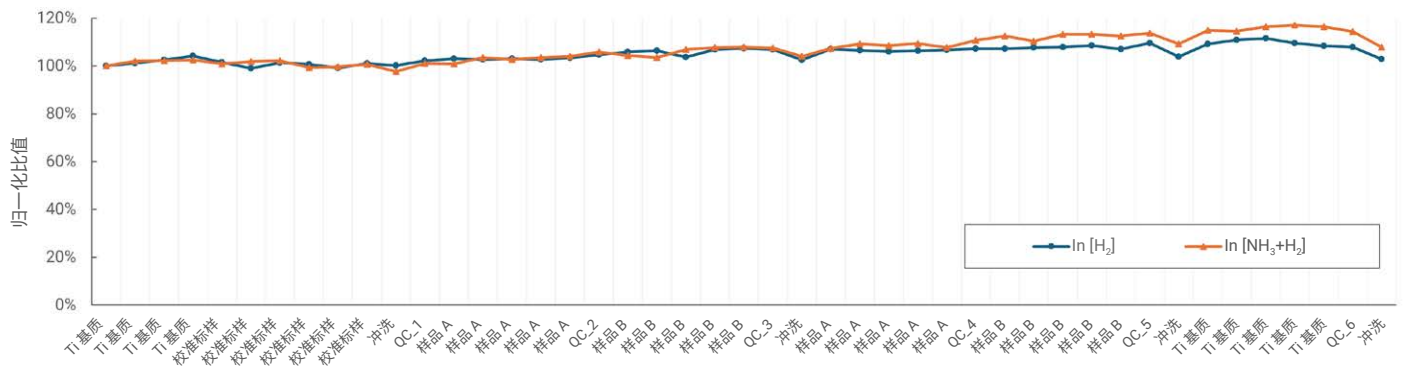


图 2. In ISTD 信号与 Ti 消解液校准空白样品的归一化比值。在大约三个小时内，总共测量了 42 个 Ti 基质样品

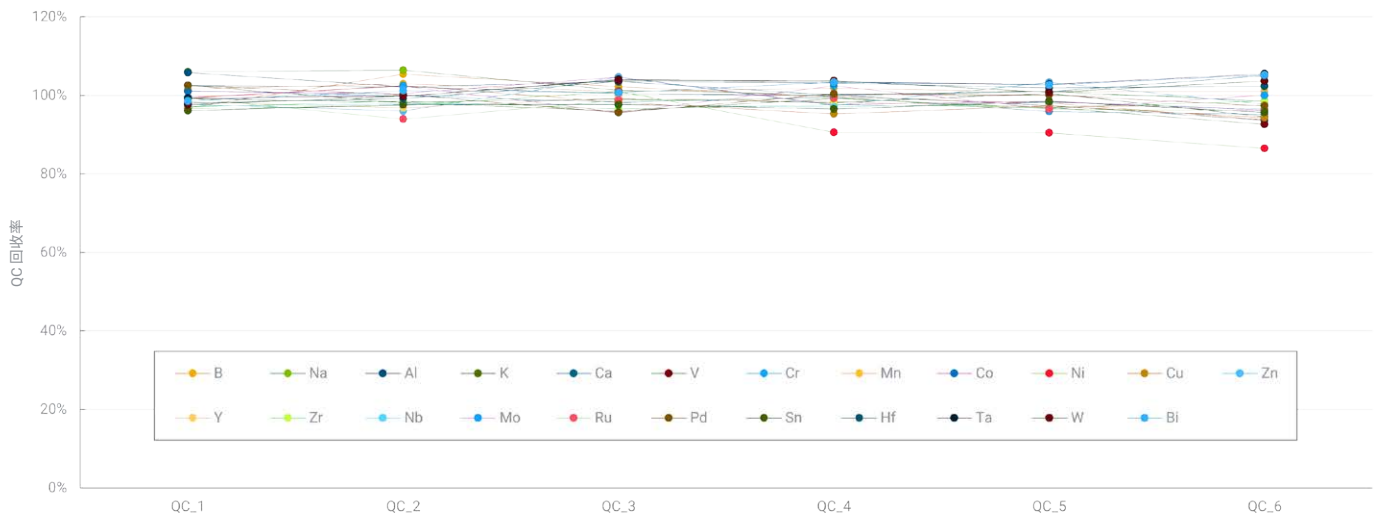


图 3. 加标浓度为 200 ppt 的 QC 样品的回收率。每完成 5 次加标 Ti 消解液检测后，进样检测一次 QC 样品，共计定量检测 6 次。由于 Mg 和 Fe 的 BECs 较高，因此未计算它们的回收率

表 4. 样品 A 和 B 的加标回收率。RSD 由加标样品 10 次重复分析的定量测量结果的偏差计算得出

分析元素	200 ppm Ti 中的加标浓度 (ppt)	回收率 (%)	RSD (%)
B	200	102	3.6
Na	200	95	2.0
Mg	3000	103	2.5
Al	200	100	2.1
K	200	99	0.9
Ca	200	99	2.1
V	200	96	1.9
Cr	200	92	2.2
Mn	200	103	1.4
Fe	5000	103	1.7
Co	200	98	2.0
Ni	200	105	1.5
Cu	200	97	2.9
Zn	200	95	4.0
Y	200	98	1.1
Zr	200	97	1.3
Nb	200	97	1.0
Mo	200	98	1.9
Ru	200	97	1.8
Pd	200	99	1.9
Sn	200	98	1.8
Hf	200	100	2.2
Ta	200	101	1.3
W	200	101	1.8
Bi	200	102	2.1

## 结论

本研究证明，配备 m 透镜的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 能够对高纯钛中的杂质金属进行准确的超痕量分析。通过采用优化的反应气条件与质量转移模式，有效消除了  $Ti^{2+}$  和  $TiO^+$  等钛相关质谱干扰，实现了 Mg、Cu、Zn 等元素的准确定量分析。

该方法结果换算成固体钛粉末样品的含量后，定量限达到了亚 ppm 级，且在长时间连续测试过程中，ISTD 信号保持稳定。加标回收率测试证实了方法具备优异的准确度与重现性，大多数元素的回收率在  $\pm 10\%$  偏差范围内，RSDs 低于 3%。

这些结果表明，9500 ICP-MS/MS 是用于高纯钛质量控制分析时强大且可靠的工具，可为半导体、航空航天等对高纯钛杂质含量有严苛管控要求的领域提供有力技术支撑。

## 参考文献

1. Sugiyama, N., Nakano, K. Reaction data for 70 elements using  $O_2$ ,  $NH_3$  and  $H_2$  with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 与  $O_2$ 、 $NH_3$  和  $H_2$  测定 70 种元素的反应数据)，安捷伦出版物，[5991-4585EN](#)
2. Sugiyama, N. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析高纯度铜中的超痕量杂质，安捷伦出版物，[5994-0383ZHCN](#)
3. Ying, Y. Analysis of Ultratrace Impurities in High Silicon Matrix Samples by ICP-QQQ (使用 ICP-MS/MS 分析高硅基质样品中的痕量杂质)，安捷伦出版物，[5994-2890EN](#)

## 本应用中使用的产品

### 安捷伦产品

产品类型	描述	部件号
样品引入系统	9500 ICP-MS 石英炬管, 内径 2.5 mm, 用于水性样品分析	<a href="#">M5150-67011</a>
	9500 ICP-MS 石英连接管, 直型	<a href="#">M5150-67014</a>
	9500 ICP-MS 石英雾化室, 直通型	<a href="#">M5150-67017</a>
	MicroFlow PFA 雾化器, 带 I-AS 采样针, 自吸流速 200 µL/min	<a href="#">G3139-65102</a>
接口	ICP-MS 铂采样锥, 用于 9500 ICP-MS, 铜基座	<a href="#">M5150-67002</a>
	铂截取锥, 镍基座, 用于 m 透镜	<a href="#">G8400-67073</a>
	提取-Omega 透镜组件, m 透镜, 黄铜基座	<a href="#">M5150-67023</a>
管线工具包	易安装蠕动泵管, 米色热塑性材质, 黄色/蓝色, 内径 1.52 mm, 用于排废	<a href="#">5005-0022</a>
瓶工具包	废液容器工具包, 包括 10 L 废液瓶、S60 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和酸蒸气过滤器	<a href="#">5005-0437</a>

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com/chem/9500icpqqq](http://www.agilent.com/chem/9500icpqqq)

DE-012974

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2026  
2026 年 4 月 8 日, 中国出版  
5994-9024ZH-CN