

ICP-MS 法测定高纯钯中 18 个痕量杂质元素

李秋莹, 甘建壮, 李立新, 方卫, 何姣, 方海燕, 孙祺, 王应进
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 以混合酸(盐酸-硝酸)溶解高纯钯样品, 建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定高纯钯中 18 个杂质元素的方法。确定了最佳测定条件为: 采用普通模式测定 Pt、Rh、Ir、Ru、Au、Ag、Cu、Fe、Zn、Ni、Mn、Mg、Al、Sn 和 Pb, 氨气反应模式测定 Si、Fe 和 Cr(氨气流速分别为 0.2、0.3 和 0.7 mL/min); 采用内标校正提高分析的准确性, 其中 Mg、Al、Zn、Ni、Mn、Cu、Ag、Rh、Ru 和 Si 以 Sc 为内标, Fe 以 Y 为内标, Sn、Cr 和 Pb 以 In 为内标, Ir、Au、Bi、Pt 以 Re 为内标。测定各元素的线性相关系数(r)不小于 0.9997, 方法检出限为 0.0061~0.85 ng/mL。对高纯钯样品中 18 个杂质元素进行测定, 相对标准偏差(RSD)为 1.38%~6.11%, 加标回收率 86.2%~118.8%, 可满足 4N~5N 高纯钯产品的测定要求。

关键词: 分析化学; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 反应池技术(DRC); 高纯钯; 痕量杂质
中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0049-07

Determination of 18 Trace Impurities in High Purity Palladium by ICP-MS

LI Qiuying, GAN Jianzhuang, LI Lixin, FANG Wei, HE Jiao, FANG Haiyan, SUN Qi, WANG Yingjin
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: After the sample was digested with mixed acid (hydrochloric acid - nitric acid), eighteen impurity elements in palladium were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Under the optimized experiment conditions, the analysis of Pt, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Mg, Al, Sn and Pb, was performed by normal mode whereas the analysis of Si, Fe and Cr were carried out by reaction gas NH_3 mode using reaction cell technology at the flow rate of NH_3 gas set at 0.2, 0.3 and 0.7 mL/min, respectively. Internal standard method was used to improve the accuracy. Sc was selected as an internal standard for correcting Mg, Al, Zn, Ni, Mn, Cu, Ag, Rh, Ru and Si, Y for Fe, In for Sn, Cr and Pb, and Re for Ir, Au, Bi and Pt. The linear correlation coefficient (r) was larger than 0.9997. The detection limits were 0.006~0.85 ng/mL, and the recoveries of standard addition were 86.2%~118.8%. The relative standard deviation (RSD) was found to be 1.38%~6.11% for 18 elements in the high-purity palladium sample. The method can be used for the analysis of high-purity palladium products of 4N~5N.

Key words: analytical chemistry; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); reaction cell technology(DRC); high purity palladium; trace impurities

目前国内钯纯度检测的标准方法主要为粉末发射光谱法^[1-2], 该方法存在准确度和精密度差, Ca、Mg、Si 易被污染, 分析周期长, 消耗钯基体量较大等

缺点。所以贵金属铂、钯、铑中杂质元素的测定已采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[3-5]。但 ICP-AES 受其检出限的制约, 对于含量大于

99.99%的高纯钯中痕量杂质元素的测定很难达到要求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、检出限低,线性范围宽等特点,是目前无机微量元素分析强有力的工具,应用十分广泛^[6-9],尤其是配置碰撞/反应池(DRC)系统的 ICP-MS 通过气体碰撞/反应,有效地减少了由于等离子气、空气、试剂以及复杂基体所产生的多原子离子干扰,已被大量应用于分析领域^[10-11]。杨加桂等^[12]建立了采用 ICP-MS 测定海绵钯中 18 种杂质元素的方法,但对于测定 4N~5N 的高纯钯没有进行介绍,且采用石墨消解仪消解样品,溶解方法相对复杂。2015 年制定的行业标准^[13]采用 ICP-MS 测定海绵钯中 18 种杂质元素,也仅针对海绵钯产品标准^[14]中 99.9%~99.99% 的钯,对于 5N 高纯钯不能满足测定要求。

基于此前采用 ICP-MS 测定高纯铂中杂质元素的研究^[6],本文在聚四氟乙烯烧杯中以盐酸-硝酸混合酸溶解样品,采用氨气做反应气,应用 DRC 技术有效地消除 ArC^+ 、 ArO^+ 、 N_2^+ 对铬、铁、硅测定的影响,其余元素采用普通模式测定,选用多元素内标溶液校正基体效应和信号漂移,用 ICP-MS 对 4N~5N 高纯钯中 18 个痕量杂质元素同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作参数

电感耦合等离子质谱仪(Perkin Elmer 公司 300D 型 ICP-MS); Milli-Q 超纯水机(Millipore 公司)。

ICP-MS 仪工作参数:功率 1300 W;等离子体气流量 18 L/min;辅助气流量 1.2 L/min;氨气流速,测定 Si 时为 0.2 mL/min、测定 Fe 为 0.3 mL/min、测定 Cr 为 0.7 mL/min;重复采样 3 次;测定同位素为 ^{195}Pt 、 ^{103}Rh 、 ^{193}Ir 、 ^{101}Ru 、 ^{197}Au 、 ^{107}Ag 、 ^{27}Al 、 ^{209}Bi 、 ^{52}Cr 、 ^{63}Cu 、 ^{56}Fe 、 ^{60}Ni 、 ^{208}Pb 、 ^{24}Mg 、 ^{55}Mn 、 ^{118}Sn 、 ^{66}Zn 、 ^{28}Si 。

1.2 试剂

所用试剂与此前研究^[6]相同,参照该研究的方法,在 1000 mL 的塑料容量瓶中配制,加入盐酸量均为 50 mL。

1) 1[#]混合标准溶液:浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Pt、Rh、Ir、Ru、Ag、Bi、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Mn、Sn 混合溶液。

2) 2[#]混合标准溶液:浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Mg、Al、Au、Zn 混合溶液。

3) 3[#]标准溶液:浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Si 溶液。

4) 混合内标溶液:浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Sc、Y、

In、Re 混合溶液。

1.3 实验方法

称取 0.10 g(精确至 0.0001 g)高纯钯样品至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 3 mL 盐酸和 1 mL 硝酸,低温加热至溶解完全,转入 100 mL 塑料容量瓶中,加入 4 mL 盐酸,用水洗涤聚四氟乙烯杯盖及杯壁,合并洗涤液至 100 mL 塑料容量瓶中,加入 1.0 mL 混合内标溶液,用水稀释至刻度。混匀,待测。样品处理过程中,同时做试剂空白。ICP-MS 测定操作与此前^[6]所用方法相同。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰的氨反应消除

在推荐的仪器工作条件下,每个待测元素选择 2~3 个同位素,建立 ICP-MS 测定方法。

同量异位数干扰和多原子离子干扰构成了 ICP-MS 的主要质谱干扰。通过仪器工作参数的优化和最佳同位素的选择最大程度地避免了质谱干扰。但优化后 Fe、Cr、Si 仍然受 ArO^+ 、 ArC^+ 、 N_2^+ 的影响,其余元素基本没影响。采用 DRC 技术对有干扰的 Fe、Cr、Si 进行了校正。考察了各待测元素在普通模式下和 DRC 模式下背景等效浓度(BEC)的变化情况,对 Fe、Cr、Si 采集 DRC 模式和普通模式 2 种模式的数据,结果见表 1。

表 1 测定同位素的背景等效浓度

Tab.1 Background equivalent concentration(BEC) of the determined isotopes (g/mL)

同位素	BEC	同位素	BEC	同位素	BEC
^{195}Pt	0.053	^{107}Ag	0.11	^{63}Cu	0.016
^{103}Rh	0.002	^{27}Al	0.40	^{60}Ni	0.059
^{193}Ir	0.009	^{24}Mg	0.36	^{118}Sn	0.11
^{101}Ru	0.002	^{55}Mn	0.015	^{66}Zn	0.023
^{197}Au	0.15	^{209}Bi	0.017	^{208}Pb	0.10
^{56}Fe	17.2	^{52}Cr	2.16	^{28}Si	20.65
	0.045(DRC)		0.045(DRC)		0.79(DRC)

由表 1 可见,在 DRC 模式下,待测元素 Fe、Cr、Si 的 BEC 值得到了明显改善,这说明采用 DRC 技术能有效消除元素的质谱干扰。故对于基本无干扰的元素 Pt、Rh、Ir、Ru、Au、Ag、Al、Mg、Mn、Bi、Cu、Ni、Sn、Zn、Pb 实验选用普通模式测定;对于 Fe、Cr、Si 选用 DRC 模式。

2.2 反应池参数优化

反应气体流速的大小是影响 DRC 工作性能的最关键因素, 直接决定了分析元素的灵敏度和消除干扰的能力。氨气流速过低时消除干扰不彻底; 若氨气流速过高, 在消除干扰的同时分析元素信号强度受损, 导致灵敏度大幅降低。实验采用 1 ng/mL 的 Fe、Cr 和 10 ng/mL 的 Si 标准溶液。考察了氨气流速对 Fe、Cr 和 Si 的 BEC 的影响。结果表明, Si、Fe 和 Cr 的 BEC 随反应氨气流速的增大而逐渐降低, 当氨气流速分别为 0.2、0.3 和 0.7 mL/min 时, Si、Fe 和 Cr 具有最低的 BEC。最终确定了测 Si 时氨气流速 0.2 mL/min, 控制参数(RPq)为 0.6; 测 Fe

时氨气流速为 0.3 mL/min, RPq 为 0.5; 测 Cr 时氨气流速 0.7 mL/min, RPq 为 0.45。

2.3 内标法校正基体干扰

由于高纯钚中含有大量 Pd 基体元素, 在质谱分析过程中会产生基体效应干扰测定。对基体效应的校正, 最简单有效的方法是内标法^[10-11]。本实验选用 Sc、Y、In、Re 为内标元素, 实验中基体 Pd 的质量浓度均为 1 mg/mL, 加入各待测杂质的质量浓度分别为 1、5、10 和 40 ng/mL, 各内标元素加入的质量浓度均为 10 ng/mL, 考察了内标元素对基体效应的信号漂移现象的校正作用。各待测元素的回收实验结果列于表 2。

表 2 内标元素的选择

Tab.2 Selection of internal standard element

(ng/mL)

元 素	加入质 量浓度	内标补偿测定值				元 素	加入质 量浓度	内标补偿测定值				元 素	加入质 量浓度	内标补偿测定值			
		Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re
Mg	1.00	0.951	0.695	—	—	Al	1.00	1.056	1.051	—	—	Cr	1.00	0.770	1.053	1.122	—
	5.00	5.086	4.567	—	—		5.00	4.912	4.756	—	—		5.00	2.945	3.615	4.762	—
	10.00	10.02	9.214	—	—		10.00	10.17	9.218	—	—		10.00	5.083	7.150	10.06	—
	40.00	39.79	36.90	—	—		40.00	39.35	36.48	—	—		40.00	20.18	27.74	39.13	—
Mn	1.00	1.034	0.898	—	—	Ni	1.00	1.051	1.042	—	—	Cu	1.00	1.016	0.918	—	—
	5.00	5.236	4.740	—	—		5.00	5.260	4.660	—	—		5.00	5.164	4.703	—	—
	10.00	10.01	9.241	—	—		10.00	10.17	9.19	—	—		10.00	9.881	9.265	—	—
	40.00	40.56	37.11	—	—		40.00	39.37	36.38	—	—		40.00	39.62	37.02	—	—
Zn	1.00	0.911	0.901	—	—	Fe	1.00	0.830	1.094	—	—	Ag	1.00	0.926	0.817	—	—
	5.00	4.616	4.512	—	—		5.00	4.841	5.125	—	—		5.00	5.001	4.789	—	—
	10.00	10.02	9.38	—	—		10.00	8.923	10.05	—	—		10.00	10.13	8.264	—	—
	40.00	37.65	30.59	—	—		40.00	34.73	43.12	—	—		40.00	41.89	36.30	—	—
Pb	1.00	—	0.749	1.020	1.419	Bi	1.00	—	0.693	0.723	0.898	Sn	1.00	0.873	0.917	1.034	1.070
	5.00	—	3.730	4.961	6.284		5.00	—	2.890	3.537	4.588		5.00	4.03	4.314	4.778	6.840
	10.00	—	8.756	10.48	15.34		10.00	—	5.63	7.263	9.481		10.00	7.983	8.452	9.932	13.82
	40.00	—	26.70	37.26	52.79		40.00	—	21.53	28.63	36.56		40.00	31.48	31.97	40.51	52.24
Pt	1.00	0.821	0.861	0.921	0.941	Rh	1.00	0.971	1.030	—	—	Ru	1.00	0.983	1.055	1.379	—
	5.00	3.970	3.035	4.567	4.675		5.00	5.042	5.101	—	—		5.00	4.962	5.042	6.505	—
	10.00	6.560	6.460	8.276	9.756		10.00	10.22	10.25	—	—		10.00	9.678	9.773	12.49	—
	40.00	28.00	25.74	32.81	39.97		40.00	40.23	40.32	—	—		40.00	37.83	38.33	51.02	—
Ir	1.00	—	0.941	0.919	1.080	Au	1.00	—	0.596	0.872	1.095	Si	1.00	5.807	8.755	8.598	—
	5.00	—	4.523	4.717	4.980		5.00	—	2.783	3.604	4.385		5.00	11.26	16.34	15.81	—
	10.00	—	6.991	8.269	10.17		10.00	—	5.211	6.915	8.551		10.00	21.99	32.13	30.71	—
	40.00	—	24.28	31.44	40.04		40.00	—	19.81	26.56	35.48		40.00	44.26	63.91	62.40	—

表 2 结果表明, 以 Sc 为内标元素, 可较好校正基体对 Mg、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Ag、Si、Rh、Ru 的干扰; Y 为内标元素, 可较好校正基体对 Fe 的干扰; In 为内标元素, 可较好校正基体对 Sn、Cr、Pb 的干扰; Re 为内标元素, 可较好校正基体对 Ir、Au、Bi、Pt 的干扰。故选用上述 Sc、Y、In

和 Re 元素混合内标校正的方法来消除基体干扰。

2.4 校准曲线和方法检出限

分别配制 0、0.2、1.0、5.0、10.0、20.0 和 50.0 ng/mL 的系列待测元素标准级差溶液, 按上述优化的质谱工作条件进行测定, 绘制校准曲线。取钚基体溶液 1 mg/mL 上机重复测定 11 次, 取测定结果 3

倍标准偏差(SD)所对应的浓度值为各元素的方法检出限(Detection limits, X_N), 检出限的 3.3 倍为方法测定下限(Detection limits, X_B)。方法的线性范围、相关系数、检出限和测定下限结果见表 3。由表 3

可见, 各待测元素的相关系数都不小于 0.9997, 各待测元素的检出限为 0.0061~0.85 ng/mL, 测定下限为 0.000020%~0.00028%。完全满足 4N~5N 高纯钯中 18 个待测元素的分析要求。

表 3 杂质元素的检出限

Tab.3 Detection limits of the impurities

元素	线性范围 /(ng/mL)	线性相关 系数(r)	检出限(X_N) /(ng/mL)	测定下限 (X_B)/%	元素	线性范围 /(ng/mL)	线性相关 系数(r)	检出限(X_N) /(ng/mL)	测定下限 (X_B)/%
Pt	0.2~50	0.9999	0.045	0.000015	Cu	0.2~50	0.9999	0.011	0.0000036
Rh	0.2~50	0.9999	0.0061	0.0000020	Fe	0.2~50	0.9998	0.035	0.000012
Ir	0.2~50	1.000	0.014	0.0000046	Ni	0.2~50	0.9999	0.012	0.0000040
Ru	0.2~50	0.9999	0.012	0.0000040	Pb	0.2~50	1.000	0.043	0.000014
Au	0.2~50	0.9999	0.037	0.000012	Mg	0.5~50	0.9997	0.074	0.000024
Ag	0.2~50	0.9998	0.039	0.000013	Mn	0.2~50	1.000	0.020	0.0000066
Al	0.5~50	0.9997	0.12	0.000040	Sn	0.2~50	0.9999	0.056	0.000018
Bi	0.2~50	0.9999	0.019	0.0000063	Zn	0.5~50	0.9998	0.048	0.000016
Cr	0.2~50	0.9999	0.015	0.0000050	Si	5~50	0.9997	0.85	0.00028

2.5 方法准确度

称取钯基体 6 份, 每份 0.10 g, 一份做空白, 另外 5 份加入不同含量的杂质标准溶液, 按本实验方法处理后进行测定, 用加标回收率考察方法准确

度, 结果见表 4。从表 4 可以看出, 合成样品的加标回收率在 86.2%~118.8%之间, 能够满足实际样品分析对准确度的要求。

表 4 合成样加标回收率

Tab.4 Added standard recovery of the synthetic sample

测定 同位素	本底值 /(ng/mL)	加标值 /(ng/mL)	测定值 /(ng/mL)	回收 率/%	测定 同位素	本底值 /(ng/mL)	加标值 /(ng/mL)	测定值 /(ng/mL)	回收 率/%	测定 同位素	本底值 /(ng/mL)	加标值 /(ng/mL)	测定值 /(ng/mL)	回收 率/%
^{24}Mg		0.510	2.756	117.6	^{195}Pt		0.190	1.910	114.6	^{66}Zn		0.449	1.365	94.0
		1.054	3.240	102.8			1.542	3.297	104.1			1.585	2.516	99.2
	2.0156	5.838	7.375	89.4		1.692	6.873	8.352	96.9		0.943	6.918	7.934	101.1
		10.37	11.43	89.4			18.52	18.97	93.3			25.84	25.28	94.2
		41.65	39.80	90.4			40.04	40.89	97.9			39.57	40.04	98.8
^{27}Al		0.509	1.874	115.1	^{193}Ir		0.269	1.502	96.7	^{118}Sn		0.251	1.056	107.3
		1.056	2.306	96.4			1.306	2.550	100.2			1.096	1.880	99.7
	1.288	5.479	6.067	87.2		1.242	5.424	6.174	90.9		0.787	5.062	5.466	92.4
		10.40	10.41	87.7			10.83	11.42	94.0			10.09	10.83	99.5
		42.31	41.23	94.4			42.75	41.06	94.7			40.41	41.54	100.8
^{56}Fe		0.220	1.049	97.6	^{197}Au		0.196	1.137	94.7	^{209}Bi		0.196	0.437	97.3
		1.113	2.011	105.8			1.082	2.036	100.3			1.202	1.472	102.0
	0.834	6.162	6.981	99.8		0.951	4.998	5.415	89.3		0.246	4.989	5.080	96.9
		10.95	12.51	106.7			9.992	9.998	90.5			9.996	10.15	99.4
		44.55	48.19	106.3			39.30	38.13	94.6			39.92	39.74	100.5

续表 4 (Tab.4 continued)

测定同位素	本底值	加标值	测定值	回收率/%	测定同位素	本底值	加标值	测定值	回收率/%	测定同位素	本底值	加标值	测定值	回收率/%
		/(ng/mL)					/(ng/mL)					/(ng/mL)		
⁶³ Cu		0.215	0.520	108.0	⁵² Cr		0.208	0.644	105.7	¹⁰³ Rh		0.260	0.516	108.0
		1.085	1.289	92.3			1.041	1.497	103.1			1.262	1.365	89.5
	0.288	6.008	5.927	93.9		0.424	5.395	5.634	96.6		0.235	5.241	5.273	96.1
		10.67	9.713	88.3			10.35	10.06	93.1			10.50	10.34	96.3
		43.44	39.62	90.6			41.10	39.13	94.2			41.93	40.46	95.9
¹⁰⁷ Ag		0.213	3.201	102.0	⁵⁵ Mn		0.212	0.155	97.9	¹⁰¹ Ru		0.190	0.214	99.4
		1.074	3.910	86.2			1.057	1.034	102.7			1.162	1.194	100.6
	2.984	5.951	8.614	94.6		-0.052	5.854	5.800	100.0		0.0253	4.823	4.816	99.3
		10.69	14.34	106.2			10.40	10.01	96.7			9.664	9.546	98.5
		43.03	48.84	106.6			41.76	40.56	97.2			38.59	38.43	99.5
²⁰⁸ Pb		0.248	1.652	96.6	⁶⁰ Ni		0.219	0.320	99.7	²⁸ Si		4.889	11.41	118.8
		1.206	2.547	94.1			1.104	1.153	95.2			9.932	16.86	113.3
	1.412	5.006	6.431	100.3		0.102	6.114	5.864	94.2		5.603	15.11	21.71	106.6
		10.03	11.47	100.3			10.86	9.966	90.8			20.03	27.59	109.8
		40.05	39.12	94.2			44.21	40.86	92.2			43.23	49.86	102.4

2.6 方法精密度

参照海绵钚(99.99%)国家产品标准(允许单个杂质元素质量分数的最低值是 0.001%),称取 11 份高纯钚,每份 0.1 g,按样品处理过程处理。加入 10 ng/mL 所测元素标准溶液进行实验。分别进行 11 次实验测定,统计平均值和相对标准偏差(RSD),结果列于表 5。从表 5 可以看出,11 次测定的 RSD 在 1.38%~6.11%范围内。

2.7 样品分析

按 1.3 处理方法,称取样品进行处理后测定,并与 ICP-AES 法进行了对比,结果列于表 6。

表 5 合成样(10 ng/mL)测定结果 (n=11)

Tab.5 Determination results of the synthetic sample (10 ng/mL)

测定同位素	测定平均值/%	精密度/%	测定同位素	测定平均值/%	精密度/%
²⁴ Mg	0.000983	3.97	²⁰⁹ Bi	0.00101	4.90
²⁷ Al	0.00104	4.60	¹¹⁸ Sn	0.00103	1.57
⁵⁵ Mn	0.00103	1.38	⁵² Cr	0.000915	2.53
⁶⁰ Ni	0.00104	1.79	¹⁹⁵ Pt	0.00103	2.49
⁶³ Cu	0.00107	2.51	¹⁰³ Rh	0.0039	2.23
⁵⁶ Fe	0.00938	1.46	¹⁹³ Ir	0.00108	3.57
⁶⁶ Zn	0.00121	3.67	¹⁰¹ Ru	0.00137	2.73
¹⁰⁷ Ag	0.00117	2.39	¹⁹⁷ Au	0.00379	2.11
²⁰⁸ Pb	0.00113	3.86	²⁸ Si	0.00226	6.11

表 6 实际样品测定结果

Tab.6 Analysis results of the real sample /%

样品编号	N150512002		N140214023	
	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES
Cu	0.00016	0.00025	<0.00002	<0.00025
Pt	0.00017	<0.00025	0.00027	0.00029
Rh	0.000046	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Ir	0.00013	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Ru	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Au	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Ag	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Al	0.00011	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Mn	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Bi	0.000028	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Cr	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Fe	0.00088	<0.00090	<0.00005	<0.00025
Ni	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Pb	0.00015	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Sn	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Mg	0.000075	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Zn	<0.00005	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Si	<0.0005	<0.00025	<0.0005	<0.00025

由表 6 可见, 2 种方法测定杂质元素的结果基本吻合。但 ICP-AES 法的检出下限为 0.00025%, 而 ICP-MS 对许多元素的检出限可以达到 0.00002%, 因此, 在此区间的杂质含量能够得到更准确的测定。同时, 由于检出下限的进一步降低, ICP-MS 法可以满足钯含量 99.99%~99.999% 的样品杂质测定。

3 结论

1) 本文采用内标法与反应池(DRC)技术较好地克服了基体效应及 Cr、Fe、Si 受到的质谱干扰。建立了 ICP-MS 法同时快速测定高纯钯中 18 个杂质元素, 包括 Al、Rh、Au、Bi、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ru、Pt、Ir、Si、Sn、Ag 和 Zn。

2) 基体加入杂质标准(0.2~40 ng/mL)回收率为 86.2%~118.8%, 能够实现样品分析的准确测定, 方法的相对标准偏差(RSD)为 1.38%~6.11%。与 ICP-AES 法进行比较, ICP-MS 测定含量大于 0.00025% 的杂质结果基本吻合、测定下限优于 ICP-AES 法。

3) ICP-MS 测定操作简单, 结果准确, 选择性好, 分析快速, 测定元素全面覆盖了 GB/T 1420-2015 国家产品标准所有杂质元素, 可满足 4N~5N 高纯钯产品的测定要求。

参考文献:

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵钯: GB/T 1420-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 纯钯中杂质元素的光谱分析: YS/T362-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 李光俐, 徐光, 何姣, 等. 多元光谱拟合 ICP-AES 法同时测定铂中 22 个杂质元素[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 46-51.
- [4] 李光俐, 徐光, 何姣, 等. 多元光谱拟合 ICP-AES 法同时测定钯中 22 个杂质元素[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 52-58.
- [5] 李光俐, 甘建壮, 马媛, 等. 多元光谱拟合校正电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨粉中 19 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 4(5): 35-40.
- [6] 李光俐, 何姣, 周世平, 等. ICP-MS 法测定高纯铂中 18 个痕量杂质元素[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 60-66.
- [7] 刘湘生, 张安定, 潘元海, 等. 高纯钯中痕量杂质的电感耦合等离子体质谱测定方法研究[J]. 现代科学技术, 2006(6): 66-68.
- [8] 杨毅, 刘英波, 王劲榕, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定多晶硅中 18 个痕量元素[J]. 冶金分析, 2009, 29(11): 8-12.
- [9] 李继东, 王长华, 郑永章, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯铼中 26 种痕量杂质元素[J]. 分析实验室, 2011, 30(8): 39-42.
- [10] 周学忠, 谢华林, 李坦平, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定石油焦中 18 种金属元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(4): 8-12.
- [11] 钟胜贤, 卢现友, 刘景麟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定钨中 19 种痕量杂质元素[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 52-58.
- [12] LI G L, XU G, HE J, et al. MSF for determination of 22 impurities in palladium by ICP-AES [J]. Precious metals, 2012, 33(2): 52-58.
- [13] LI G L, GAN J Z, MA Y, et al. Determination of nineteen impurity elements in rhodium powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multi-component spectral fitting correction[J]. Metallurgical analysis, 2014, 34(5): 35-40.
- [14] LI G L, HE J, ZHOU S P, et al. Determination of 18 trace-impurities in high purity platinum by ICP-MS[J]. Precious metals, 2015, 36(3): 60-66.
- [15] LIU X S, ZHANG A D, PAN Y H, et al. Study on the determination of trace impurities in high purity palladium by inductively couple plasma-mass spectrometry[J]. Modern scientific instruments, 2006(6): 66-68.
- [16] YANG Y, LIU Y B, WANG J R, et al. Determination of eighteen trace elements in multicrystal silicon by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2009, 29(11): 8-12.
- [17] LI J D, WANG C H, ZHENG Y Z, et al. Determination of 26 trace-impurities in high purity rhenium by ICP-MS[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2011, 30(8): 39-42.
- [18] ZHOU X Z, XIE H L, LI T P, et al. Determination of eighteen metal elements in petroleum coke by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2015, 35(4): 8-12.
- [19] ZHOU X Z, XIE H L, LI T P, et al. Determination of eighteen metal elements in petroleum coke by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2015, 35(4): 8-12.
- [20] ZHOU X Z, XIE H L, LI T P, et al. Determination of eighteen metal elements in petroleum coke by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2015, 35(4): 8-12.

- 法测定磷酸铁锂中杂质元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(3): 19-24.
- ZHONG S X, LU X Y, LIU J L, et al. Determination of impurity elements in lithium iron phosphate by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2015, 35(3): 19-24.
- [12] 杨加桂, 李先和, 张晓天, 等. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定海绵钯中 18 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 46-50.
- YANG J G, LI X H, ZHANG X T, et al. Determination of eighteen impurity elements in sponge palladium by inductively coupled plasma mass spectrometry with graphite digestion[J]. Metallurgical analysis, 2016, 35(7): 46-50.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵钯化学分析方法 镁、铝、硅、铬、锰、铁、镍、铜、锌、钨、铈、银、锡、铋、铂、金、铅、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法: YS/T 1119-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of sponge platinum-Determination of magnesium, aluminium, silicon, chromium, manganese, iron, nickel, copper, zinc, ruthenium, rhodium, silver, tin, iridium, platinum, gold, lead, bismuth content - Inductively coupled plasma mass spectrometry: YS/T 1119-2016[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.
- [14] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵钯: GB/T 1420-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- SAC/TC 243. Sponge palladium: GB/T 1420-2015[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.

【上接第 48 页】

- [2] 王在谦, 唐云, 张覃, 等. 微细粒碳质金矿碱性热压预处理脱碳试验研究[J]. 黄金, 2014, 35(3): 52-55.
- WANG Z Q, TANG Y, ZHANG Q, et al. Study on the decarburization pretreatment of a microgranular disseminated type carbonaceous gold ore by alkaline hot-press oxidation[J]. Gold, 2014, 35(3): 52-55.
- [3] 丘晓斌, 温建康, 武彪, 等. 卡林型金矿微生物预氧化处理技术研究现状[J]. 稀有金属, 2012, 35(6): 1002-1009.
- QIU X B, WEN J K, WU B, et al. Research status about bacterial pretreatment method of carlin-type gold ore[J]. Chinese journal of rare metals, 2012, 35(6): 1002-1009.
- [4] 王帅, 李超, 李宏煦. 难浸金矿预处理技术及其研究进展[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(4): 129-134.
- WANG S, LI C, LI H X. Research progress of pretreatment technologies of refractory gold ores[J]. Gold science and technology, 2014, 22(4): 129-134.
- [5] 余建文, 高鹏, 韩跃新, 等. 难浸金矿预处理方法的新进展[J]. 矿冶, 2013, 22(2): 59-62.
- YU J W, GAO P, HAN Y X, et al. New advances of refractory gold ore pretreatment method[J]. Mining and metallurgy, 2013, 22(2): 59-62.
- [6] 唐立靖, 唐云, 王燕南, 等. 微细浸染型金矿碱预处理-非氰化浸出研究[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(5): 94-98.
- TANG L J, TANG Y, WANG Y N, et al. Experimental research on micro-disseminated gold ore pretreated by alkaline and non-cyanide leaching[J]. Gold science and technology, 2015, 23(5): 94-98.
- [7] 唐云, 唐立靖, 王在谦. 微细浸染金矿碱性热压预处理-硫代硫酸钠浸金[J]. 矿冶工程, 2016, 36(1): 63-67.
- TANG Y, TANG L J, WANG Z Q. Micrograined-disseminated -type gold ore leaching by alkaline hot press pretreatment-ammoniacal thiosulfate[J]. Mining and metallurgical engineering, 2016, 36(1): 63-67.
- [8] 李大江. 化学氧化预处理难浸金矿研究进展[J]. 矿冶, 2011, 20(1): 50-53.
- LI D J. Research progress in chemical pre-oxidation for refractory gold ores[J]. Mining and metallurgy, 2011, 20(1): 50-53.
- [9] 唐立靖, 唐云, 许正波. 难选金矿微波预处理边磨边浸非氰化试验研究[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(1): 85-89.
- TANG L J, TANG Y, XU Z B. Experimental research on refractory gold ore pretreated by grinding and leaching simultaneously with non-cyanide[J]. Gold science and technology, 2015, 23(1): 85-89.
- [10] 唐云, 杨典奇, 唐立靖, 等. 微细浸染型难选金矿两段预处理-非氰化浸出研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 60-63.
- TANG Y, YANG D Q, TANG L J, et al. Experimental research on non-cyanide leaching of micro-disseminated gold ore with two-stage impregnation[J]. Mining and metallurgical engineering, 2017, 37(1): 60-63.