铑发射光谱分析用标准样品的研制

朱国忠^{1,2}, 张树峰^{1,3}, 祁世青^{1,2}, 邱 平^{1,2}, 徐艳燕^{1,2}, 吴雪琳^{1,2} (1. 国家镍钴新材料工程研究中心, 兰州 730101; 2. 兰州金川新材料科技股份有限公司, 甘肃 金昌 737100;

3. 金川集团科技开发部, 甘肃 金昌 737100)

摘 要:根据标准样品研制规范,采用溶液加入法加入杂质元素,溶液经烘干-氢还原得到铑发射光 谱分析用标准样品。对高纯铑基体纯度进行了检验,设计了杂质含量化学成分,对研制出的标准样 品进行了均匀性、稳定性检验,委托多家机构对标准样品进行定值和生产考核。结果表明该标准样 品符合技术指标要求,满足 GB/T 1421-2004《铑粉》产品检验的要求。 关键词:分析化学;铑;光谱分析;标准样品 中图分类号: TQ421.3⁺¹ 文献标识码:A 文章编号: 1004-0676(2017)02-0068-04

Preparation of Rhodium Standard Sample for Emission Spectrum Analysis

ZHU Guozhong^{1, 2}, ZHANG Shufeng^{1, 3}, QI Shiqing^{1, 2}, QIU Ping^{1, 2}, XU Yanyan^{1, 2}, WU Xueling^{1, 2}

(1. National Nickel and Cobalt Advanced Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730101, China;

2. Lanzhou Jinchuan Advanced Materials Technology Co. Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China;

3. Technology Development Department of Jinchuan Group, Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: According to the criterion for developing a standard sample, a standard sample for rhodium emission spectrum analysis has been prepared in our lab. The purity of the rhodium matrix was determined and the chemical composition of the impurity contents was designed based on actual needs. After adding the designed impurity elements into the Rh matrix solution, it was dried completely and then reduced with hydrogen to give the desired standard sample. The uniformity and stability were tested before the standard sample was submitted to other laboratories for validation. The results show that the standard sample meets the technical requirements, conforming to the testing requirements of GB/T 1421-2004 for rhodium powder. **Key words:** analytical chemistry; rhodium; spectral analysis; standard sample

铑是一种重要的贵金属元素,产量稀少,主要 用于汽车尾气净化催化、电镀、贵金属合金材料等 领域。由于铑难溶于酸,产品铑粉的纯度测定通常 采用电弧-发射光谱法。电弧-发射光谱法简便快速, 但需要使用适应产品标准的光谱分析标准样品对杂 质元素进行定值。

随着科学技术的发展,贵金属产品应用领域不断拓展,同时贵金属提纯技术和工艺更加成熟和完善,对铑粉产品的质量提出了更高的要求。原来的 铑粉产品国家标准(GB/T 1421-1989)已不适应新的 要求,2004 年修订后的铑粉产品标准(GB/T 1421-2004)^[1]接近国际先进水平,较好反映了我国目前贵 金属产品提纯的水平。修订后的铑粉产品标准增加 了4个杂质元素镁、锰、锌和钌的测定要求,测定 元素数量达到16个。原有的铑光谱分析标样已不能 满足新标准要求,而按照新修订要求的铑光谱分析 标样国内外均没有可满足分析要求的标准样品供使 用。这必将影响铑粉产品的分析,从而直接影响到 有关的生产经营和销售,急需进行铑光谱分析标准 样品的研制工作。

收稿日期: 2017-01-18

第一作者:朱国忠,男,高级工程师,研究方向:有色金属分析检测技术研究与管理。E-mail: zgz2006@yeah.net

本文以自行研制的高纯氯铑酸铵为基体,根据标准样品制备的标准规范^[2-3],参考相关文献^[4]进行铑光谱分析标准样品的研制工作。采用溶液加入法添加适量的杂质元素,溶液经烘干、还原可得到铑光谱分析粉末标样。并按标样研制技术规范进行均匀性、稳定性检验,委托多家机构进行定值测定,对标样进行生产适用性考核。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

1.1.1 铑基体

高纯铑基体为金川集团公司镍钴研究设计院提 纯制备,以氯铑酸铵溶液形式提供。用重量法测定 其铑含量,用 ICP-MS 进行 16 种杂质元素的测定(结 果见表 1),其杂质元素含量均低于 GB/T 1421-2004 中 99.995%铑产品杂质元素含量要求,可用作光谱 标样基体。

表1 铑基体溶液分析结果

Tab.1 Analysis results of the rhodium matrix solution

Element	ρ/ (mg/L)	$\rho(E)/\rho(Rh)/10^{-6}$	Element	ρ/ (mg/L)	$\rho(E)/\rho(Rh)/10^{-6}$
Rh	101.2×10^{3}	_	Ni	< 0.01	< 0.1
Pt	< 0.002	< 0.02	Si	0.1	1
Ir	0.05	0.5	Mg	0.05	0.5
Au	0.01	0.1	Ru	0.03	0.3
Ag	< 0.001	< 0.01	Fe	<0.1	<1
Cu	0.03	0.3	Pb, Sn	< 0.05	<0.5
Pd	< 0.002	<0.2	Al	<0.1	<1
Mn	< 0.01	< 0.1	Zn	< 0.05	<0.5

1.1.2 试剂

杂质基准溶液的配制:把铜、铁、锌、镁、铅 的高纯氧化物和锰、铝、锡的高纯金属粉末用盐酸 溶解,镍、银的高纯金属粉末用硝酸(1+1)溶解,海 绵铂、海绵钯、高纯金粉用王水溶解,光谱纯的氯 铱酸铵、氯亚钌酸铵、硅酸钠用水溶解,配制成不 同浓度的杂质基准溶液待用。

其他实验室常用试剂均为 CMOS 级,或优级纯 试剂经过 3 次以上提纯。高纯氢气购自梅塞尔气体 公司。实验用水为超纯水。

1.1.3 仪器和设备

直读光谱仪, ARL 公司 3580 型, 42 个固定通 道;原子吸收分光光度计,美国 PE 公司 5100ZL 型; 电感耦合等离子体质谱仪,美国热电X7型ICP-MS; 电感耦合等离子发射光谱仪,美国热电 IRIS II 型 ICP-AES。管式电阻炉,上海中一试验电炉厂 SK2-6-10 型;箱式电阻炉,上海中一试验电炉厂 SX2-4-10型;红外灯烘烤箱,自制。

1.2 成分设计

根据国家标准铑粉(GB/T 1421-2004)中杂质元 素要求,结合国内外主要生产、贸易商铑粉产品质 量实际情况,并考虑到光谱标样对产品质量不断提 升的实际要求,光谱标样的成分设计如表2所列。

表 2 铑光谱标样化学成分含量设计

Tab.2 Design of chemical composition of the rhodium spectral standard /10⁻⁶

Element	ω(N1)	$\omega(N2)$	ω(N3)	ω(N4)	ω(N5)
Al, Pb, Sn	200	80	32	13	5.0
Ir, Pt, Au, Zn, Ru	400	160	64	26	10
Ni, Fe	150	60	20	8.0	3.0
Mn, Pd	100	40	15	5.4	2.0
Mg	100	42	17	6.8	2.6
Cu	40	20	10	5.0	2.5
Si	300	140	63	29	10
Ag	40	16	6.2	2.5	1.0

1.3 标样配制

1.3.1 铑基体溶液中杂质溶液的加入

将杂质成分合格的铑基体溶液,根据铑含量结 果分别移取相同量的氯铑酸铵溶液于 5 个 500 mL 的聚四氟乙烯烧杯中。

将制备好的 16 种杂质元素标准溶液根据标样 设计值,按照从低到高的顺序依次分别加入到已制 好的铑基体溶液中,置于红外灯下缓慢烘干。

1.3.2 铑光谱分析标样的制备

将红外灯下烘干的氯铑酸铵盐按杂质含量从低 到高的顺序于玛瑙研钵中研磨后装入石英舟中。将 石英舟置于石英管中,于管式电阻炉中进行氢气还 原。采用程序式升温,使样品依次经历干燥、脱酸、 铵盐分解。升至 550℃时保温一定时间,然后在氢 气气氛保护下冷却至室温后取出,即得海绵状金属 铑粉。于玛瑙研钵中混匀磨细后取样进行均匀性初 检,合格后进行分装。按照随机取样方法进行均匀 性终检。终检合格后委托4家单位进行定值,即得 铑光谱分析标准样品。使用时按金属:碳粉=4:1 的比 例加入光谱纯碳粉,混合均匀。

/10-6

2 结果与讨论

2.1 均匀性检查

标准样品的均匀性是检验和衡量标样制备质量 的重要技术指标之一,本次铑光谱标样采用"R极 差检验法"进行铑光谱标样的均匀性检验。按照国 家标准技术规范进行取样,以确保取样点的分布对 总体样品具有足够的代表性。

试验将均匀性初检合格的铑粉光谱标样,再经 过充分研磨混合后,采用玻璃安瓿瓶包装,每点2g, 每套5个点,共30套。分别于同一号标样中随机抽 取各11个样品,采用电弧直读光谱法(Mg、Mn、 Zn采用 ICP-AES 法)进行分析检验,每个样品测定 3次,记录强度值。取显著性水平 α =0.05,查临界 值 F_a ,若 $F < F_a$,则均匀性合格,经统计计算结果 表明,标样中各化学成分均匀,没有偏析现象,结 果无显著性差异,证明全套铑光谱标样均匀性检验 合格。

2.2 稳定性试验

稳定性是衡量标准样品的另一个重要指标,标 样的稳定性是由标准样品本身性质所决定的,如果 在一定的期限内,标准物质的特性量值变化在允许 的准确度范围内,可以认定在这一期限内具有稳定 性。在实际工作中采用颠振偏析试验和存放稳定性 试验来衡量标样的稳定性。

2.2.1 颠震偏析试验

为考察标样的颠震稳定性,把标样置于振实仪 上,自动震动4h,倒出后取不同部位测定其中有代 表性的杂质元素。结果表明,经长时间颠震,杂质 元素不发生偏析现象。

2.2.2 存放稳定性

本文于 2009 年完成铑标准样品的研制。选取

表4 铑光谱标样定值结果

Tab.4 Measured values of other element contents in the rhodium spectral standard

2009年1月9日、2009年11月15日和2010年8 月26日3个时间点进行杂质元素的测定,每点重复 测定3次,取平均值。对3次结果进行对照,各元 素测定偏差均不大于10%,表明本次研制的标样适 合长时间存放,具有较好的长期稳定性。

从颠震偏析试验和存放稳定性结果看,本次研制的标准样品具有良好的稳定性,这可能主要是由于标准样品经还原后铑和杂质元素都已金属或氧化物状态存在,铑等金属元素具有良好的物理、化学稳定性能,在干燥密闭的环境中可长期保存,结合长期使用铑标准样品的经验,可以暂定本标样的有效期为10年,如超过保存期,需经验证后,如数值保持不变可继续使用,否则应重新定值。

2.3 标准值和标准偏差的确定

委托北京矿冶研究总院、徐州国贸稀贵金属综 合利用研究所(物资所)、金川集团检测中心、金川 镍钴研究设计院等机构进行铑光谱标准样品的定 值。定值方法为金川镍钴研究院内部资料,并参考 部分文献^[5-7],各元素定值方法见表 3,测定结果汇 总列于表 4。

表3 各元素定值分析方法

Tab.3 Methods used for characterization analysis

Methods
ICD MS: DC are OES
ICP-MS; DC arc-OES
ICP-MIS; GFAAS
ICP-AES; 硅钼蓝光度法(silicic
nolybdic bule photometric method)
ICP-AES; GFAAS
ICP-MS; ICP-AES

140.4	wreas	surea	valu	les o	1 oune		emer	it coi	nem	smu	ne m	oui	um	spec	Juar	star	iuaru	l											/10	J
Ele-	Ele- $\omega(N1)$								ω(N	J2)		<i>ω</i> (N3) <i>ω</i> (N4)											ω(N5)							
ment	а	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	d Ave	
Pt	378	377	353	369	369	12	156	148	140	150	148	7	61	71	56	57	61	7	25	26	21	23	24	3	9.8	11	10	10	10	1
Cu	41	41	38	38	39	2	20	19	21	18	20	2	9.1	10	11	10	10	1	4.6	4.4	3.9	5.3	4.6	0.6	2.3	2.4	2.1	2.0	2.2	0.2
Ag	39	41	40	41	40	1	16	15	17	16	16	1	5.2	5.5	5.7	6.1	5.6	0.4	2.3	2.9	2.9	2.4	2.6	0.4	1.0	0.9	1.1	1.3	1.1	0.2
Pd	99	103	107	109	104	5	44	42	47	44	44	3	14	18	16	19	17	3	5.2	4.9	4.3	4.7	4.8	0.4	1.3	1.5	1.7	1.4	1.5	0.2
Pb	198	197	209	214	204	9	82	77	80	83	80	3	31	32	33	32	32	1	13	12	11	15	13	2	5.7	6.6	6.0	6.2	6.1	0.4
Mn	100	95	105	106	102	6	40	38	42	39	40	2	15	16	16	17	16	1	5.8	4.8	5.3	5.4	5.3	0.5	2.0	2.1	2.0	1.8	2.0	0.2

续表 4 (Tab.4 continued)

Ele-	the $\omega(N1)$							$\omega(N2)$						ω(N3)							$\omega(N4)$							$\omega(N5)$					
ment	а	b	c	d	Ave	SD	а	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD	a	b	c	d	Ave	SD			
Mg	103	98	106	104	104	4	41	41	43	44	42	2	17	19	16	17	17	2	6.4	6.6	6.6	6.8	6.6	0.2	2.5	2.6	2.6	2.2	2.5	0.2			
Sn	197	197	209	208	204	7	80	76	84	80	80	4	32	35	33	32	33	2	14	12	13	13	13	1	5.9	5.5	5.0	5.7	5.5	0.4			
Ni	154	158	175	169	164	10	59	61	64	66	62	4	20	24	23	22	22	2	7.7	7.4	8.0	8.4	7.9	0.5	2.8	3.0	2.9	2.6	2.8	0.2			
Si	306	304	309	309	307	3	146	143	130	140	137	7	57	69	59	67	63	6	35	31	28	30	31	3	12	13	11	15	13	2			
Ru	391	432	405	406	408	18	155	141	160	160	154	9	62	61	58	66	62	4	22	22	24	23	23	1	9.8	12	11	10	11	2			
Au	390	380	409	419	400	18	139	149	150	160	149	9	51	61	56	57	56	5	22	23	20	23	22	2	10	11	9.1	10	10	1			
Fe	161	153	160	169	161	7	60	62	64	69	64	4	22	25	22	25	24	2	7.5	6.9	7.0	7.6	7.2	0.4	3.2	2.7	3.0	3.0	3.0	0.3			
Al	181	206	209	185	195	15	72	72	74	78	74	3	26	24	26	27	26	2	10	15	11	12	12	3	4.0	5.1	4.3	4.8	4.6	0.5			
Ir	381	383	356	369	372	13	151	132	137	150	142	9	68	62	58	59	62	5	31	27	24	23	26	4	10	15	12	13	12	3			
Zn	397	414	409	400	405	8	145	157	147	164	153	9	60	55	56	59	58	3	24	30	22	26	26	4	10	8.5	10	12	10	2			

注: 检测机构代号分别为 a. 北京矿冶研究总院; b. 徐州国贸稀贵金属综合利用研究所; c. 金川集团检测中心; d. 金川镍钴研究设计院。

表 4 中的结果已按照数理统计规范进行数据处 理:对异常数值进行复查,确定测定有效次数;采 用狄克逊检验进行界外值的取舍,并进行了正态分 布检验;取汇总数据的算术平均值作为标准样品的 标准值,计算每组数的标准偏差及每组数的算术平 均值的标准偏差;按照只入不舍的原则,以测定组 数的算术平均值的标准偏差做为标准样品的标准偏 差。由表 4 据可见不同检测机构采用不同分析方法 的定值结果一致性较好,梯度分布合理,说明采用 杂质溶液加入科学合理,定值结果可靠。测定平均 值与设计值基本相符。将此平均值作为标样中杂质 成分的标准值。

2.4 工作曲线的绘制

根据确定的标准样品标准值数据,采用发射光 谱法测定,以质量浓度的对数值(lgC)为横坐标,以 黑度值(ΔS)为纵坐标绘制 16 种杂质元素的工作曲 线,其线性相关系数均大于 0.99,线性关系良好。

2.5 生产考核

为了考察本次配制的光谱标准样品能否应用于 生产,委托北京矿冶研究总院、金川集团检测中心 进行新标准样品生产考核应用。考核结果说明本次 标样标准值准确可靠,符合标样要求,研制的标样 可在生产中应用。该标准样品已通过国家工信部批 准发布,标样号 YSS048-2010(中华人民共和国工业 与信息化部公告工科[2010]第 126 号)。

3 结论

1) 采用溶液法加入杂质元素,加入操作方便,

加入值准确。

 2) 溶液烘干-氢还原制备得到的铑光谱分析用 粉末标样,其均匀性和稳定性均满足要求。

3) 定值和测定结果表明,标样杂质元素含量与成分设计基本一致,工作曲线线性关系良好,梯度分布合理,符合标样技术指标要求。

4)标准样品经生产考核,可对铑粉中铂、钯、
铱、金、银、铜、铁、镍、铝、铅、硅、锰、镁、
锡、锌、钌16个杂质元素定量测定,满足现行国标
GB/T 1421-2004 对铑粉质量判定的要求。

参考文献:

- 国家质检总局. 铑粉: GB/T 1421-2004[S]. 北京: 中国 标准出版社, 2004.
 SBTS. Rhodium powder: GB/T 1421-2004[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.
- [2] 国家标准化管理委员会.标准样品工作导则:GB/T 15000-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
 SCA. Directives for the work of reference materials GB/T 15000-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [3] 中国有色金属工业标准计量质量研究所. 有色金属产品分析用标准样品技术规范: YS/T 409-1998[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.

China Nonferrous Metals Industry Standard Measurement Quality Institute. Specification for CRMs for non-ferrous product analysis: YS/T 409-1998[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.