

高温高压消解-ICP-AES法测定铱粉中15个杂质元素

任传婷, 方卫, 徐光, 汪原伊, 甘建壮, 王应进*

(贵研检测科技(云南)有限公司, 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: 在高温高压条件下用盐酸-氯酸钾消解铱粉样品, 采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定其中的15个杂质元素。进行了光谱干扰研究、谱线选择、加标回收、精密度以及基体匹配对比实验。结果表明, 铱基体对个别杂质元素的某些谱线有光谱干扰; 通过选取合适的测定波长及扣除合适的背景点可以消除大部分光谱干扰。方法的测定范围为0.001%~0.10%, 加标回收率为87%~109%, 相对标准偏差(精密度)为0.8%~6.9%, 直接测定与基体匹配测定结果相当。方法可满足铱粉中铂、钯、铑、钌、金、银、铜、铁、镍、铝、铅、锰、镁、锡和锌等15个杂质元素的测定要求。

关键词: 分析化学; 铱粉; 高温高压消解; ICP-AES; 杂质元素; 基体匹配

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0023-05

Determination of 15 Impurities in Iridium Powder with High Temperature and High Pressure Digestion by ICP-AES

REN Chuanting, FANG Wei, XU Guang, WANG Yuanyi, GAN Jianzhuang, WANG Yingjin*

(Guiyan Detection Technology (Yunnan) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Iridium powder samples were digested by hydrochloric acid and potassium chlorate under high temperature and high pressure. 15 impurities were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectral interference, selection of spectral lines, method recovery, precision experiments and matrix matching experiment were investigated. The results showed that the iridium matrix had serious spectral interference on some spectral lines of some impurities, and that the spectral interference was eliminated by selecting an appropriate wavelength and background points. The determination range of impurity elements is from 0.001% to 0.10%, and their recovery rates of standard addition are 87%~109%, and the relative standard deviation (precision) is 0.8% to 6.9%. The direct determination is equivalent to the matrix matching determination. The method can meet the determination requirements of platinum, palladium, rhodium, ruthenium, gold, silver, copper, iron, nickel, aluminum, lead, manganese, magnesium, tin and zinc impurities in iridium powder samples.

Key words: analytical chemistry; iridium powder; digestion in high temperature and pressure; ICP-AES; impurities; matrix matching

铱由于其高熔点、高稳定性使其在很多特殊领域具有重要用途。利用其高强度耐磨性, 铱合金被用作笔尖材料和电触头等; 铱坩埚可用于生长难熔

氧化物晶体, 可在2100~2200℃工作几千小时, 是重要的贵金属器皿材料; 铱的高温抗氧化性和热电性能使铱/铱铑热电偶成为唯一能在大气中测量达

收稿日期: 2019-03-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2017YFB0305405)

第一作者: 任传婷, 女, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: flytosky1023@163.com

*通讯作者: 王应进, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: 531580906@qq.com

2100℃高温的贵金属测温材料,在航空航天的高温氧化涂层材料的制备方面有重要的应用。

铈中杂质元素的含量影响和制约产品使用性能和加工工艺,需要加以控制。1960年代以来,纯铈中杂质的测定均采用固体进样的直流电弧发射光谱法^[1-2]。但由于铈基体难于获得、粉末标准配制困难、设备老化、测定耗时和误差大等因素,直流电弧发射光谱法已很少使用。目前可以选择替代的测定方法有溶液进样的电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及固体分析的辉光放电质谱法(GD-MS)。前两者测定方便快捷、设备普及率高,但需将铈粉溶解成溶液;后者虽然是铈粉直接检测,不需溶解,方便快捷,但设备昂贵、普及率低,且标准样品尚无规范。因此,采用ICP-AES是目前较好的选择。三氯化铈产品标准^[3]附录中已采用了ICP-AES测定铈化合物中部分元素。并且已有有关用ICP-AES法测定铈化合物中的杂质元素^[4-5]的报道。2017年又有ICP-AES法测定铈化合物中杂质元素的国家标准颁布^[6]。

铈粉极其难溶,传统方法采用盐酸-双氧水玻璃封管后在不锈钢安全套管内加热溶解^[7],由于存在操作复杂、安全性低、消解时间长等缺点,无法满足杂质元素测定的要求,现已基本不再使用。用于铈粉溶解的微波消解方法^[8]由于温度和压力的不足也不能用于铈粉的溶解。为解决铈粉国家标准^[9]研制过程中杂质元素的测定,本文采用高温高压消解仪溶解铈粉,进而实现样品的ICP-AES测定。由于高温高压溶解铈粉的容器器皿材质(石英)方面的局限性,在溶解过程中会引入硅,导致硅元素无法进行测定,其余元素均满足标准要求。本文介绍了方法研制过程中样品溶解、谱线干扰、基体匹配及方法考察的相关技术细节。

1 实验

1.1 仪器与试剂

ICP-AES(美国Perkin Elmer公司Optima 5300DV型)测定条件^[8-9]:仪器功率1.2 kW,冷却器15 L/min,雾化器0.8 L/min,载气0.2 L/min,进样泵速1.5 mL/min,观测高度为线圈上方15 mm;观测方向为轴向;积分时间5 s。

高温高压消解仪(奥地利安东帕HPA-S):石英消解管,最高温度320℃,工作压力13 MPa。

盐酸、高氯酸均为优级纯,氯酸钾为分析纯;实验用铈基体为光谱纯。实验用水为二次蒸馏水。

实验所用元素标准储备溶液(1.000 mg/mL)均为采用高纯金属试剂配制的,或购买的有证标准储备溶液^[9]。用逐步稀释法配制标准级差溶液(Std 1[#]~Std 5[#]),各元素的浓度分别为0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 μg/mL。

1.2 实验方法

平行称取两份0.1 g(精确至0.0001 g)试样至高温高压消解管中,加10 mL盐酸,称取0.7 g氯酸钾置于气体反应支架内,气体反应支架置于消解管中,于300℃溶解至少6 h。冷至室温后将溶液转出至50 mL烧杯中,置于红外灯下蒸发至小体积,冷却至室温,转入10 mL容量瓶中,用1+9盐酸稀释至刻度,混匀。在ICP-AES仪器上按选定条件测定。随同试剂做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 铈粉的溶解

称取0.1 g铈粉样品3份,使用本溶解方法300℃下保温6 h。从实验结果表明,样品的溶出率均在99%以上,说明溶解方法完全可行。

2.2 待测元素谱线的选择

在选定的仪器工作条件下,每个待测元素选择3~4条谱线,建立ICP-AES测定方法。对混合待测元素级差溶液进行测定,制作工作曲线,再测定Std-2[#]标准溶液。

根据每一条谱线测得的强度值、波峰形状和基线情况,选择强度适中、波峰尖锐、基线平滑、无干扰峰或干扰峰较小的谱线作为测定谱线,同时查看每一条谱线的线性系数和测定结果,选择线性系数大于0.9999且测定结果与加入值相符的谱线,进一步考察铈基体对待测元素的干扰。

取不同浓度铈基体溶液,加入一定量的待测定杂质元素,用ICP-AES测定其在各杂质元素测定波长处的浓度值,结果列于表1。

根据表1数据,当加入铈基体的测定值与无铈基体的测定值相对标准偏差高于5%时,可判定铈对该元素分析谱线有干扰,其中5%~15%被认为是轻微干扰,高于15%被认为是严重干扰。存在严重干扰的不宜作为分析谱线。

2.3 测定光谱谱线的选择

从表1中优先选择无铈基体干扰的谱线。对于只能选取存在轻微干扰的谱线,采用选择扣除合适的背景点的方法,可消除大部分干扰。实际测定得到的工作曲线相关系数(r)均大于0.9999。在仪器最佳

工作条件下对 10 mg/mL 铱基体溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算各元素的检出限。所选择谱线干扰消除方法及检出限及结果列于表 2。

2.4 方法的加标回收实验

采用合成样品法进行加标回收率的测定。称取铱粉样品 4 份, 每份 0.1 g, 一份做空白, 另外 3 份加入不同含量的杂质标准溶液, 按实验方法处理后进行测定, 结果列于表 3。从表 3 可以看出, 样品的

加标回收率在 87%~109%之间, 能够满足日常分析检测要求。

2.5 精密度实验

用铱粉样品加入低、中、高杂质元素标准配制合成样品做精密度试验。平行称取 7 份, 按照 1.2 实验方法处理测定。从表 4 可以看出, 低、中、高量的相对标准偏差($RSD, n=7$)分别为: 2.2%~6.9%、0.9%~4.1%、0.8%~4.2%。

表 1 铱基体干扰情况

Tab.1 Interference of iridium matrix on impurities

元素 谱线	加入量/ ($\mu\text{g/mL}$)	测定值/($\mu\text{g/mL}$)					Ir-4 [#] 误差/%	干扰 情况	是否 选用
		Ir-0 [#] 0.00 mg/mL	Ir-1 [#] 1.00 mg/mL	Ir-2 [#] 2.50 mg/mL	Ir-3 [#] 5.00 mg/mL	Ir-4 [#] 10.00 mg/mL			
Pt 299.797	1.00	1.02	0.98	1.00	1.01	1.03	3.1	无	是
Pt 265.945	1.00	1.02	0.92	0.85	0.72	0.58	-42	严重	否
Pd 340.458	1.00	0.98	0.96	0.97	0.95	0.95	-5.5	无	是
Pd 324.270	1.00	0.99	1.07	1.21	1.40	1.65	65	严重	否
Rh 346.204	1.00	0.99	0.94	0.97	0.96	1.01	0.97	无	是
Rh 343.489	1.00	0.97	1.05	1.21	1.41	1.67	67	严重	否
Ru 240.272	1.00	0.99	0.96	0.95	0.92	0.88	-12	轻微	是
Ru 279.535	1.00	0.99	0.92	0.89	0.81	0.71	-29	严重	否
Au 267.595	1.00	1.00	1.04	0.98	0.95	0.95	-4.9	无	是
Au 242.795	1.00	1.01	0.81	0.54	0.57	0.62	-38	严重	否
Ag 338.289	1.00	0.97	0.93	0.93	0.88	0.85	-15	轻微	是
Ag 328.068	1.00	0.97	0.95	0.96	0.92	0.90	-10	轻微	是
Al 396.153	1.00	1.01	0.99	1.04	1.03	1.08	8.2	轻微	是
Al 308.215	1.00	0.99	1.01	1.06	1.12	1.22	22	严重	否
Cu 324.752	1.00	1.00	0.97	1.00	0.99	0.98	-1.9	无	是
Cu 327.393	1.00	1.00	0.96	0.96	0.93	0.90	-10	轻微	否
Fe 259.939	1.00	1.02	1.00	1.01	0.98	0.99	-0.89	无	是
Fe 239.562	1.00	1.02	1.01	1.02	1.01	1.04	3.7	无	是
Mg 280.271	1.00	1.03	1.00	1.04	1.03	1.07	6.5	轻微	是
Mg 285.213	1.00	1.01	0.94	0.94	0.90	0.87	-13	轻微	是
Mn 259.372	1.00	1.02	0.99	1.00	0.97	0.96	-3.8	无	是
Mn 260.568	1.00	1.01	0.98	0.99	0.96	0.95	-5.3	无	是
Ni 341.476	1.00	0.98	0.93	0.94	0.91	0.87	-13	轻微	是
Ni 231.604	1.00	1.01	0.95	0.92	0.87	0.83	-17	严重	否
Pb 405.781	1.00	1.00	0.97	0.99	0.96	0.95	-5.4	无	是
Pb 217.000	1.00	1.03	12.84	29.47	52.73	83.83	8283	严重	否
Sn 283.306	1.00	0.95	1.00	1.12	1.23	1.42	42	严重	否
Sn 189.927	1.00	0.97	0.98	0.97	0.95	0.91	-8.5	轻微	是
Zn 213.857	1.00	1.05	0.98	0.96	0.91	0.90	-10	轻微	是
Zn 206.200	1.00	1.03	1.12	1.30	1.53	1.85	85	严重	否

表 2 杂质元素测定推荐波长及检出限

Tab.2 Recommended wavelengths for impurity elements

元素	选定波长/ nm	检出限/ ($\mu\text{g/mL}$)	元素	选定波长/ nm	检出限/ ($\mu\text{g/mL}$)	元素	选定波长/ nm	检出限/ ($\mu\text{g/mL}$)
Pt	299.797	0.019	Ag	338.289	0.00095	Mn	259.372	0.00020
Pd	340.458	0.0019	Al	396.153	0.0056	Ni	341.476	0.0038
Rh	346.204	0.024	Cu	324.752	0.0015	Pb	405.781	0.0086
Ru	240.272	0.0041	Fe	259.939	0.0061	Sn	189.927	0.019
Au	267.595	0.0021	Mg	280.271	0.0020	Zn	213.857	0.0019

表 3 加标回收率

Tab.3 Recoveries of standard addition

元素	本底值/ ($\mu\text{g/mL}$)	加入值/ ($\mu\text{g/mL}$)	测定值/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%	元素	本底值/ ($\mu\text{g/mL}$)	加入值/ ($\mu\text{g/mL}$)	测定值/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%	元素	本底值/ ($\mu\text{g/mL}$)	加入值/ ($\mu\text{g/mL}$)	测定值/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%
		0.100	0.706	105			0.100	0.0799	94.1			0.100	0.0836	100
Pt	0.602	1.00	1.61	101	Ag	0.0142	1.00	0.985	100	Mn	-0.0168	1.00	0.890	90.7
		10.0	10.9	103			10.0	10.5	105			10.0	9.22	92.4
		0.100	0.311	94.1			0.100	0.144	94.1			0.100	0.0939	93.9
Pd	0.216	1.00	1.13	90.9	Al	0.0502	1.00	0.921	87.0	Ni	0.00310	1.0	0.898	89.8
		10.0	9.47	92.5			10.0	9.20	91.5			10.0	8.94	89.4
		0.100	0.520	93.3			0.100	0.109	95.2			0.100	0.109	109
Rh	0.426	1.00	1.37	94.7	Cu	0.0138	1.00	1.03	101	Pb	0.00140	1.00	1.04	104
		10.0	9.34	89.2			10.0	9.64	96.3			10.0	9.81	98.2
		0.100	0.0935	93.5			0.100	0.456	91.8			0.100	0.400	99.2
Ru	-0.003	1.00	0.998	99.8	Fe	0.365	1.00	1.281	91.6	Sn	0.301	1.00	1.28	97.9
		13.7	12.2	88.1			10.0	9.61	92.4			10.0	9.54	92.4
		0.100	0.197	108			0.100	0.0921	93.6			0.100	0.105	107
Au	0.0894	1.00	1.01	92.3	Mg	-0.00153	1.00	0.911	91.3	Zn	-0.00229	1.00	1.02	102
		10.0	9.37	92.8			10.0	9.10	91.0			9.98	9.03	90.5

表 4 方法精密度

Tab.4 Precision of the method

元素	测定值/%	RSD/%									
	0.0074	3.4		0.00094	6.8		0.00096	3.0		0.0047	4.9
Pt	0.016	1.8	Pb	0.0090	1.3	Mn	0.0096	1.0	Fe	0.014	0.94
	0.11	0.94		0.044	1.3		0.047	0.84		0.051	0.48
	0.00085	6.9		0.0029	2.2		0.0040	5.5		0.00086	4.2
Ru	0.0085	0.99	Pd	0.011	1.5	Sn	0.011	3.8	Ni	0.0086	2.0
	0.12	0.83		0.095	1.4		0.044	1.6		0.045	1.8
	0.0015	4.5		0.0019	4.0		0.0050	3.1		0.00085	6.3
Al	0.0094	1.9	Au	0.010	1.1	Rh	0.012	1.5	Zn	0.0094	1.0
	0.045	1.7		0.094	0.93		0.11	1.5		0.045	1.0
	0.00096	5.9		0.0011	3.8		0.00081	2.9		-	-
Mg	0.0097	0.97	Cu	0.0094	1.7	Ag	0.0082	0.97		-	-
	0.046	0.81		0.046	1.6		0.10	4.2		-	-

2.6 基体匹配实验

准确称取4份铱基体溶液, 其中1份作空白, 另外3份分别加入杂质元素浓度至0.10、1.00和10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。ICP-AES 上机测定, 制作基体匹配的工作曲线, 用于测定 2.5 中的杂质高量试液。基体匹配的测定结果与 ICP-AES 直接测定结果(源自表 4)的对比列于表 5。

表5 直接测定和基体匹配结果对比

Tab.5 Comparison of direct determination and matrix matching results %

元素	直接测定	基体匹配	元素	直接测定	基体匹配
Pt	0.11	0.10	Pd	0.095	0.092
Rh	0.11	0.095	Au	0.094	0.093
Al	0.045	0.045	Fe	0.051	0.049
Sn	0.44	0.045	Ru	0.12	0.13
Cu	0.046	0.048	Ag	0.010	0.098
Mn	0.047	0.048	Mg	0.046	0.048
Ni	0.045	0.048	Pb	0.044	0.048
Zn	0.045	0.048	-	-	-

从以上对比结果可知:在不使用基体的情况下, 通过选取合适谱线及扣除合适的背景点, 和使用基体匹配测定的结果在方法允许的误差范围之内, 满足产品判定的要求。

3 结论

本文采用盐酸-氯酸钾高温高压消解试样, ICP-AES 同时测定铱粉中铂、钯、铑、钇、金、银、铜、铁、镍、铝、铅、锰、镁、锡和锌等15个杂质元素。杂质元素测定范围0.0010%~0.10%; 方法加标回收率87%~109%; 精密度0.8%~6.9%, 在不使用铱基体的情况下, 测定结果与采用基体匹配所得结果相符, 样品溶解、测定速度快, 结果准确, 满足实际样品分析的需要。

参考文献:

[1] 全国有色金属标准化技术委员会. 纯铱中杂质元素的光谱分析: YS/T364-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
SAC/TC 243. Determination of trace impurities in purity iridium by atomic emission spectrometric: YS/T 364-2006[S]. Beijing: Standard Press of China, 2006.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. 铱粉: GB/T 1422-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004

SAC/TC 243. Iridium powder: GB/T1422-2004[S]. Beijing: Standard Press of China, 2004.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. 水合三氯化铱: YS/T 643-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
SAC/TC 243. Iridium(III) chloride hydrate: YS/T 643-2007[S]. Beijing: Standard Press of China, 2007.

[4] 徐锁平, 杨萍, 高志祥. ICP-AES 法测定铱化合物中杂质成分[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 20-23.
XU S P, YANG P, GAO Z X. Determination of common impurity contents in iridic compound by ICP-AES[J]. Metallurgical analysis, 2003, 23(2): 20-23.

[5] 李秋莹, 甘建壮, 何姣, 等. 多元光谱拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铱化合物中19种杂质元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(9): 63-68.
LI Q Y, GAN J Z, HE J, et al. Determination of nineteen impurity elements in iridium compounds by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multi-component spectral fitting correction[J]. Metallurgical analysis, 2018, 38(9): 63-68.

[6] 全国有色金属标准化技术委员会. 铱化合物化学分析方法 第2部分: 银、金、铂、钯、铑、钇、铝、铜、铁、镍、铅、镁、锰、锡、锌、钙、钠、钾、硅的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: GB/T 34499.2-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of iridium compounds -Part 2: determination of silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, aluminum, copper, iron, nickel, lead, magnesium, manganese, tin, zinc, calcium, sodium, potassium, silicon - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: GB/T 34499.2-2017[S]. Beijing: Standard Press of China 2017.

[7] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属合金化学分析方法总则及一般规定: YS/T 371-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of precious metals alloys -General rules and regulations: YS/T 371-2006[S]. Beijing: Standard Press of China, 2006.

[8] 任传婷, 方卫, 冯璐, 等. ICP-MS 法测定纯铑中16个杂质元素[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 66-71.
REN C T, FANG W, FENG L, et al. Determination of 16 impurities in pure rhodium by ICP-MS[J]. Precious metals, 2017, 38(3): 66-71.

[9] 全国有色金属标准化技术委员会. 铱粉: GB/T 1422-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
SAC/TC 243. Iridium powder: GB/T 1422-2018[S]. Beijing: Standard Press of China, 2018.