

## 辉光放电质谱法测定纯铂中杂质元素

马媛<sup>1,2</sup>, 李楷中<sup>1\*</sup>, 胡洁琼<sup>1</sup>, 杨晓滔<sup>1,2</sup>, 任传婷<sup>1,2</sup>, 甘建壮<sup>1,2</sup>, 李秋莹<sup>1,2</sup>

(1. 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;

2. 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 采用辉光放电质谱法(GDMS)测定纯铂中杂质元素含量, 获得了仪器最佳工作条件, 并对比了不同样品制备方式对测定结果的影响。结果表明, GDMS对大部分杂质元素的检出限低至 $10^{-9}$ 量级, 对含量在 $10^{-6}$ 的杂质元素, 测定相对标准偏差(RSD)在10%以内, 可满足高纯铂的测定要求。与ICP-AES和ICP-MS测定结果对比表明, 采用仪器提供的相对灵敏度因子(RSF)所得到的半定量结果与前二者存在一定的偏差, 有必要采用标准样品进行RSF的校准。纯铂样品采用金属片、铜片粘附或粉末压片均可得到相似的检测结果, 其中粉末压片法在标样制作中具有较好的应用前景。

**关键词:** 分析化学; 辉光放电质谱(GDMS); 纯铂; 杂质元素; 制样

**中图分类号:** O656.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0045-06

### Determination of Impurity Elements in Pure Platinum by Glow Discharge Mass Spectrometry

MA Yuan<sup>1,2</sup>, LI Kai-zhong<sup>1\*</sup>, HU Jie-qiong<sup>1</sup>, YANG Xiao-tao<sup>1,2</sup>,

REN Chuan-ting<sup>1,2</sup>, GAN Jian-zhuang<sup>1,2</sup>, LI Qiu-ying<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The content of impurity elements in pure platinum was determined by glow discharge mass spectrometry (GDMS). The optimum working conditions were obtained, and the influence of different sample preparation methods on the determination results was compared. The results showed that the detection limit of most impurity elements by GDMS was as low as  $10^{-9}$ , and that the relative standard deviation (RSD) of impurities with a content of  $10^{-6}$  was less than 10%, which can meet the requirements of high purity platinum determination. Compared with the measurement results of ICP-AES and ICP-MS, the semi-quantitative results obtained by using the relative sensitivity factor (RSF) provided by the instrument have a certain deviation from the former two, so it is necessary to use standard samples for RSF calibration. Similar detection results for pure platinum samples can be obtained by using metal sheet, indium sheet adhesion or powder tableting. The powder compression method has a good application prospect in the preparation of standard samples.

**Key words:** analytical chemistry; glow discharge mass spectrometry (GDMS); pure platinum; impurity elements; sample preparation

金属铂以其独特的物理和化学性能在金属材料、催化材料、饰品材料和铸币等诸多领域有重要的应用。金属铂中杂质的测定是纯度判定的主要依

据。铂原料多以粉末(海绵铂)的形式提供, 铂粉中杂质元素的测定长期采用直流电弧-发射光谱法(DCArc-AES)测定<sup>[1]</sup>。该法直接测定粉末, 样品前

收稿日期: 2019-11-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305405); 国家自然科学基金(51961016)

第一作者: 马媛, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学分析。E-mail: mayuan@ipm.com.cn

\*通讯作者: 李楷中, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学分析。E-mail: likzh@ipm.com.cn

处理操作简单;但受谱线灵敏度和干扰的影响,部分杂质元素的检出限高,难于判定 99.99%以上高纯铂,且高度依赖光谱标样。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)较早用于测定纯铂中的杂质元素<sup>[2]</sup>。等离子体光源稳定性好,测定结果的相对偏差小;通过软件优化处理基体金属铂的干扰<sup>[3]</sup>,可降低对高纯铂标准样品的依赖。但样品需溶解进样,杂质元素被溶剂稀释,检出限高于 DCArc-AES,不能满足高纯铂测定要求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4]</sup>比 ICP-AES 具有更低的检出限,是目前较为先进的测定方法。ICP-AES 和 ICP-MS 测定均需进行样品溶解,操作过程对试剂纯度、实验室环境和标准样品等都有比较高的要求。现有方法都难于完全满足高纯铂的测定要求,导致部分产品如电阻温度计用铂丝<sup>[5-6]</sup>,仍然采用物理方法(测定电阻比)来判定纯度,其杂质成分与性能的对对应关系尚未建立。

辉光放电质谱(GDMS)兼有固体直接分析和检出限低的优点,可同时测定元素周期表中大部分元素,检出限可达  $10^{-9}$ ~ $10^{-12}$  量级,适合于高纯物质中杂质元素的测定<sup>[7-8]</sup>。近年来,GDMS 技术不断更新,发展出直流、射频和脉冲等多种形式的辉光电源(离子源),仪器实现了小型化,在各行业逐渐普及。GDMS 在无标样条件下可直接采用采用仪器提供的“典型”相对灵敏度因子(RSF)进行杂质元素半定量测定。但在定量测定时,需要在相同离子源结构、分析条件和测试条件下对标准样品进行测定,获得与样品一致的 RSF。早在 1990 年代, Straaten 等<sup>[9]</sup>就采用粉末添加杂质压片的方法制备标样,测定纯铂中多个元素的 RSF。目前国内已有采用 GDMS 测定高纯银<sup>[10]</sup>和钨粉<sup>[11]</sup>中杂质的标准方法,但均未提供测定使用的标准样品及详细的技术条件。

本项目(超高纯稀有/稀贵金属检测评价技术与标准研究)将 GDMS 作为高纯贵金属中杂质元素的测定的重要手段。本研究拟对 GDMS 测定纯铂中杂质元素的标准方法进行前期研究,考察不同样品形态(块片、钢片粘附和粉末压片)的影响,为标准样品的制备提供可行的路线。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

#### 1.1.1 仪器

ASTRUM 辉光放电质谱仪(英国 NU 仪器公司,

采用低温(-196℃)液氮冷却离子源,放电池为金属钽材质);粉末压片使用压片机(英国 SPECAC 公司,15 T 手动液压型)。对比测定采用的 ICP-AES 为美国 PE 公司 5300DV 型,ICP-MS 为美国 PE 公司 NexION 300D 型。

#### 1.1.2 试剂和材料

高纯钽片( $\omega_{Ta} \geq 99.99\%$ );高纯钨块( $\omega_{W} \geq 99.99999\%$ , 7N);硝酸、盐酸和无水乙醇均为优级纯;超纯水(电阻率为  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ );高纯氩气( $\phi_{Ar} > 99.999\%$ );高纯氮气( $\phi_{N_2} > 99.99\%$ );液氮。

#### 1.1.3 样品

1<sup>#</sup>样品:金属铂片,  $\omega_{Pt} \geq 99.9\%$ ; 2<sup>#</sup>样品:高纯海绵铂,  $\omega_{Pt} \geq 99.99\%$ ; 3<sup>#</sup>样品:海绵铂,  $\omega_{Pt} \geq 99.95\%$ , 为实验室管理样。

## 1.2 样品处理

### 1.2.1 金属片状样品

将表面光洁的金属铂片( $\phi 22 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ )用新鲜王水或单独盐酸、硝酸浸泡 30 min,用超纯水反复清洗酸残留液,用无水乙醇冲洗,在干燥器内放置备用。

### 1.2.2 粉末粘附

将高纯钨片依次使用硝酸、超纯水、无水乙醇浸泡、超声清洗后在干燥器内放置备用。将铂粉置于钨片的中间位置,以洁净装样纸隔离,压实压紧,将粘附铂粉的钨片装载在片状样品池上。

### 1.2.3 粉末压片

将压片机制片钢模与样品接触部分用无水乙醇清洗,用氮气吹干。取 3~5 g 铂粉样品,置于钢模中,启动压片机,在 10 t 压力下保持 3 min 以上,取出片状样品,得到厚度约 0.8~1.0 mm,直径 20 mm 的铂粉压片。

## 1.3 测定

### 1.3.1 工作条件调节

用高纯钽片对仪器进行校准。调节放电气体流量值,使放电电流值( $I$ )达到设定值 2.00 mA,同时使放电电压值( $U$ )在 900~1100 V 之间,继续调节离子提取电压、源电压等以使钽的有效离子强度信号达 0.08~0.12 nA 之间的峰值、同时分辨率达 4000 以上。继续校正电子倍增器与法拉第杯检测器换算系数(ICE 值大于等于 0.75 为正常)。完成质量校正。

### 1.3.2 样品测定

取出干燥后的样品,用高纯氮气吹扫表面。将样品片放入样品池,启动设备进行辉光放电。将样品固定片状样品架上,置于离子源激发室中,调节

放电条件使铂基体同位素有效离子( $^{195}\text{Pt}^+$ )强度信号达到 0.1 nA 以上且分辨率在 4000 以上。首先进行一定时间的预溅射, 进一步去除表面沾污。调出编辑好的方法, 开始收集待测元素的离子信号。在每一处元素质量数处以扫描时间对质谱峰积分, 所得面积为谱峰强度(将铂基体元素含量近似为 100%), 被测元素含量(C)可以由下式给出:

$$C_{X/M}=RSF_{X/M}\times(I_X/I_M) \quad (1)$$

式中,  $I_X$ 、 $I_M$  分别是待测元素(X)和基体元素(M)的同位素丰度校正后的离子强度,  $RSF_{X/M}$  为仪器提供的相对灵敏度因子, 由设备自带程序计算给出相应待测元素的含量(质量分数)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定条件

#### 2.1.1 仪器工作参数调节

用金属铂片调节仪器工作参数。固定放电电流(2.00 mA)时, 随气体流速的增加, 放电电压先保持基本平稳、转而逐渐减小, 离子信号强度先上升、后下降。固定放电气体流速(约 0.6 mL/min)时, 随放电电流增加, 放电电压和离子信号强度增大。

根据实验结果, 选定测定铂的基本工作参数为放电电流 2.00 mA, 放电气体流速 0.5~0.6 mL/min, 此时  $^{195}\text{Pt}^+$  离子强度信号在 0.1 nA 以上, 分辨率达 4000 以上, 放电电压达到一个高且稳定的值(900~1100 V), 可满足测定要求。

#### 2.1.2 测定同位素的选择

分析元素同位素选择以丰度大、干扰小为原则。辉光放电质谱干扰主要有: 来自放电气体氩复合离子和基体材料的干扰, 以及来自碳、氮、氧和氯化物离子的干扰、氧化物离子干扰、多电荷离子干扰、多原子分子干扰等。大多数质谱干扰可以在中分辨率 4000 的条件下得到分离降低, 少部分可选择高分辨率降低干扰。此外, 放电部分使用低温液氮冷却离子源的方式, 可以将气体杂质尽可能地冷却在池壁上, 减少其离子碰撞和电离的机会, 降低干扰。

放电气体氩形成的干扰主要有  $^1\text{H}^{38}\text{Ar}^+\rightarrow^{39}\text{K}^+$ 、 $^1\text{H}^{40}\text{Ar}^+\rightarrow^{41}\text{K}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+\rightarrow^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+\rightarrow^{74}\text{Ge}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+\rightarrow^{80}\text{Se}^+$  和  $^{40}\text{Ar}_3^+\rightarrow^{120}\text{Sn}^+$  等。其中钾的同位素均受到氩的干扰, 可采用仪器自带扣背景模式扣减重叠峰干扰值, 给出参考检测限。其他元素受到的干扰可通过选择其他同位素进行测定。

测定对象基体铂的同位素多达 6 个( $^{190}\text{Pt}$

(0.01%)、 $^{192}\text{Pt}$ (0.78%)、 $^{194}\text{Pt}$ (32.97%)、 $^{195}\text{Pt}$ (33.83%)、 $^{196}\text{Pt}$ (25.24%)和  $^{198}\text{Pt}$ (7.16%)), 对相邻贵金属元素的最高丰度同位素如  $^{197}\text{Au}$  ( $^1\text{H}^{196}\text{Pt}^+\rightarrow^{197}\text{Au}^+$ 、 $^{196}\text{Pt}^{198}\text{Pt}^{++}\rightarrow^{197}\text{Au}^+$ )、 $^{193}\text{Ir}$ 、 $^{192}\text{Os}$  等有影响。其中金仅有  $^{197}\text{Au}$  一种同位素, 无法另选其他同位素消除干扰, 检测限较高。

样品池材料钽有 2 个同位素  $^{180}\text{Ta}$ (0.01%)和  $^{181}\text{Ta}$ (99.99%)。  $^{180}\text{Ta}$ (0.01%)对  $^{180}\text{Hf}$ (35.08%)影响, 可选择钨的另一同位素  $^{178}\text{Hf}$ (27.28%); 另外, 钽还会影响金的测定( $^{16}\text{O}^{181}\text{Ta}^+\rightarrow^{197}\text{Au}^+$ )。

采用铟作为粘附剂时, 铟的同位素  $^{113}\text{In}$ (4.29%)和  $^{115}\text{In}$ (95.71%)对镉有干扰( $^{113}\text{In}^{115}\text{In}^{++}\rightarrow^{114}\text{Cd}^+$ ), 可选择  $^{111}\text{Cd}$  作为测定同位素。

#### 2.1.3 预溅射

实验用的金属铂片由高纯海绵铂( $\omega_{\text{Pt}}\geq 99.99\%$ )经熔炼、铸锭、轧片、切割、打磨、清洗后制成。在加工后期, 其表面易引入常见污染元素。在选定操作条件下进行预溅射, 测定钠、镁、铝、硅和铁等典型易受环境污染元素的含量变化。结果表明, 随着预溅射时间的延长, 铁、硅和铝元素的含量逐渐变低。预溅射 15~20 min 后, 含量基本稳定。这一结果表明金属铂片在加工后期可能被加工工具污染表面, 在取用等环节暴露在环境中时也可能被空气中的杂质元素污染。因此, 在实际测定时, 需至少进行 20 min 的预溅射才能去除表面污染。

在对铂片粘附铂粉和铂粉压片进行的预溅射实验中, 环境元素的测定含量变化不如金属铂片明显, 预溅射 5~10 min 测定含量就基本趋于稳定。考虑到长时间的溅射会击落粉末样品, 导致短路、电压值异常下降等现象。因此, 对于铂粉样品, 在粘接或压片过程中应特别注意器具材料的清洁和氮气吹扫, 预溅射时间 5 min 即可。

#### 2.1.4 测定重现性

用金属铂片样品进行内部重现性(样品不取出放电池, 重复测定 7 次)和外部重现性(样品取出放电池, 重新装入重复测定 7 次)实验。结果表明, 两种操作方式测定结果基本吻合; 对含量在  $1\times 10^{-7}$  以上的杂质元素, 相对标准偏差(RSD)均小于 20%, 外部重现性略大于内部重现性。表明 GDMS 测定稳定性较好; 样品置于放电池内部进行多次测定时结果稳定性更好。

## 2.2 金属铂片的测定

按程序测定了金属铂片中的 72 个杂质元素, 选用元素的同位素和测定结果如表 1 所列。

表 1 金属铂片样品中杂质元素的 GDMS 测定 ( $n=7$ )Tab.1 Determination of impurity elements in platinum sheet samples by GDMS ( $n=7$ )

测定元素	同位素质量数	质量分数/ $10^{-6}$	RSD/%	测定元素	同位素质量数	质量分数/ $10^{-6}$	RSD/%	测定元素	同位素质量数	质量分数/ $10^{-6}$	RSD/%	测定元素	同位素质量数	质量分数/ $10^{-6}$	RSD/%
Li	7	0.23	6.3	Fe	56	4.7	4.2	Ag	109	0.005	55.8	Ho	165	0.002	12.4
Be	9	0.01	7.2	Co	59	0.02	6.6	Cd	114	0.009	40.2	Er	166	0.01	13.2
B	11	0.005	9.8	Ni	60	3.9	4.8	In	115	0.66	8.0	Tm	169	0.002	7.4
F	19	<0.001	/	Cu	63	0.12	7.0	Sn	119	0.15	7.4	Yb	172	0.02	14.0
Na	23	0.90	13.2	Zn	66	0.008	23.8	Sb	121	0.003	19.0	Lu	175	0.005	9.1
Mg	24	0.10	4.3	Ga	69	0.10	7.0	I	127	0.08	12.9	Hf	178	/	/
Al	27	/	/	Ge	70	0.84	4.7	Te	128	0.003	15.5	Ta	181	/	/
Si	28	31	3.3	As	75	0.003	22.6	Cs	133	<0.001	/	W	184	0.01	8.9
P	31	1.3	3.5	Se	77	0.005	78.4	Ba	138	0.04	6.1	Re	185	0.001	22.8
S	32	0.06	42.1	Rb	85	<0.001	/	La	139	0.04	6.1	Os	188	0.001	31.6
Cl	35	0.02	31.6	Sr	88	0.08	2.6	Ce	140	0.08	7.1	Ir	191	0.03	10.2
K	39	<0.005	/	Y	89	0.06	5.3	Pr	141	0.01	9.3	Au	197	0.02	14.0
Ca	44	/	/	Zr	90	/	/	Nd	144	0.07	7.5	Hg	202	0.01	16.2
Sc	45	0.14	12.9	Nb	93	0.005	7.2	Sm	152	0.009	11.7	Tl	205	0.001	29.0
Ti	48	1.2	4.8	Mo	95	0.02	12.3	Eu	151	0.001	47.7	Pb	208	0.05	23.9
V	51	0.007	6.6	Ru	101	0.004	10.0	Gd	158	0.004	19.1	Bi	209	0.003	24.6
Cr	52	5.8	4.1	Rh	103	0.02	6.6	Tb	159	0.001	19.3	Th	232	0.04	5.2
Mn	55	0.51	4.7	Pd	105	0.08	6.1	Dy	164	0.008	20.5	U	238	0.02	10.0

由表 1 可见, GDMS 灵敏度高, 具有很低的测定检出限, 大部分元素的检出限可以达到  $10^{-9}$  量级。同时, GDMS 测定结果的稳定性很好, 测定值为  $(1\sim 10)\times 10^{-9}$  时, 大部分元素的 RSD 在 20% 以内; 在  $10\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-6}$  范围内, 大部分元素测定的 RSD 在 10% 以内; 当杂质元素含量超过  $1\times 10^{-6}$  时, RSD 可以达到 5% 左右。

测定中发现样品中铝、钙、锆和铅等杂质含量高(质量分数大于 1%)且样品不均匀(RSD 异常偏大), 经分析确认为铂片熔炼使用的氧化锆坩埚引入的杂质, 其结果可疑故未计入。这一情况提示, 在丝、片、屑等样品测定中, 应避免样品前处理如机械加工、清洗等操作过程引入杂质元素污染。

此外, 上述测定结果虽然具有较好的精密度, 但由于采用的 RSF 为设备系统提供的典型 RSF 数据, 结果为半定量数据。

### 2.3 钢片粘附法测定铂粉

金属钢熔点低、质地软, 粉末状金属样品易于粘附在其表面。以钢作为粘附基材, 样品前处理简单, 可减少环境因素造成的污染。此外, 钢易于提纯(本实验用钢片纯度为 7N), 引入的杂质干扰可以

忽略。同时, 钢仅有 2 个同位素  $^{113}\text{In}$  和  $^{115}\text{In}$ , 对其他测定同位素的干扰小。采用钢片粘附法测定了铂管理样(3#样品,  $\omega_{\text{Pt}}>99.95\%$ )中的杂质元素含量。将  $^{195}\text{Pt}^+$  离子强度信号视为 100%, 通过待测离子相对强度计算其含量, 可以忽略样品中粘附剂钢的影响。测定结果表明, 钢片粘附与金属铂片测定的精密度相当, 检出限无明显差异。将样品溶解后采用 ICP-AES 测定, 部分杂质元素的测定结果对比如表 2 所列。

由于 ICP-AES 所测定的元素种类有限, 同时检出限较高, 因此表 2 中未列出低于 ICP-AES 检出限的杂质元素测定值, 表内对比结果均为含量较高的结果对比。对比测定结果可见, 2 种方法测定值存在一定的偏差。若将 ICP-AES 测定值视为准确值, 锂、铍、钾、镉、钡和金等部分元素的 GDMS 测定误差(ERR)超过 50%, 测定结果基本相当(ERR<10%)的元素仅有锰、铜、钼、钨等, 表明钢片粘附-GDMS 半定量测定的结果偏差较大。其影响可能来自于同位素干扰(如镉和金), 更多的元素测定误差可能来自于仪器提供的 RSF 与铂基体中的 RSF 存在偏差。

表2 铂粉样品 ICP-AES 与钢片粘附-GDMS 杂质测定(质量分数)结果对比

Tab.2 Comparison of the results of ICP-AES and indium sheet adhesion-GDMS impurities determination (mass fraction) of platinum powder samples /10<sup>-6</sup>

元素	GDMS	ICP-AES	ERR*												
Li	9.1	4.7	94%	Ti	3.4	4.6	-26%	Zn	5.7	4.4	30%	Cd	6.3	3.2	97%
Be	10	4.2	138%	V	3.4	4.9	-31%	Mo	3.6	3.8	-5%	Te	2.8	3.9	-28%
B	2.6	2.0	30%	Cr	6.8	5.8	17%	Nb	3.0	3.9	-23%	Ba	2.0	5.3	-62%
Na	9.2	12	-23%	Mn	4.3	4.5	-4%	Zr	3.2	3.9	-18%	W	3.5	4.9	-29%
Mg	5.6	6.3	-11%	Fe	7.9	9.3	-15%	Ru	4.8	5.0	-4%	Ir	16	14	14%
Al	7.2	5.6	29%	Co	4.9	5.6	-13%	Rh	7.4	9.8	-24%	Au	5.8	3.5	66%
Si	74	61	21%	Ni	4.8	4.1	17%	Pd	6.4	7.4	-14%	Pb	6.4	4.6	39%
K	2.1	4.5	-53%	Cu	5.4	5.0	8%	Ag	3.7	5.3	-30%	Bi	4.0	5.5	-27%

\*注:  $ERR=(GDMS - ICP-AES)/ICP-AES \times 100\%$ 。

## 2.4 压片法测定铂粉

对于具有较好延展性的铂, 得到的粉末压片致密性好。压片样品易于清洗, 几乎可以完全避免操作污染。将高纯海绵铂(2<sup>#</sup>样品)压片用 GDMS 测定杂质元素。结果表明, 方法检出限、测定精密密度与金属铂片直接测定相当。将 2<sup>#</sup>样品溶解后采用 ICP-MS 测定, 与 GDMS 测定结果对比如表 3 所列。

由表 3 数据可见, 部分元素 GDMS 比 ICP-MS

的测定检出限更低, 用于高纯铂的测定具有更明显的优势。测定结果同样存在较明显的误差, 这进一步证实需对纯铂样品中 GDMS 测定的 *RSF* 进行系统的考察。相对而言, 采用熔炼的方法很难在纯铂中均匀加入如此多的杂质元素, 粉末混合<sup>[9]</sup>的方式可较好解决杂质的加入和均匀性分布的问题。粉末压片法可以得到稳定、易保存的片状样品, 是制备标准样品的较好选择。

表3 海绵铂的 ICP-MS 与压片-GDMS 杂质测定结果对比

Tab.3 Comparison of impurities determination of sponge platinum by ICP-MS and powder tableting-GDMS /10<sup>-6</sup>

元素	GDMS	ICP-MS	ERR*												
Li	0.004	0.005	-20%	Zr	0.003	0.01	-70%	Ce	<0.0001	<0.01	/	Tm	<0.0001	<0.01	/
Al	0.28	0.25	12%	Nb	<0.0001	<0.01	/	Pr	<0.0001	<0.01	/	Yb	<0.001	<0.01	/
Cr	0.1	0.31	-68%	Mo	0.01	0.04	-75%	Nd	<0.0001	<0.01	/	Lu	<0.0001	<0.01	/
Mn	0.004	0.08	-95%	Ru	0.08	0.02	300%	Sm	<0.0001	<0.01	/	Hf	<0.0001	<0.01	/
Co	0.001	0.002	-50%	Rh	1.3	2.2	-41%	Eu	<0.0001	<0.01	/	W	0.003	<0.01	/
Ni	0.02	0.11	-82%	Pd	0.07	0.13	-46%	Gd	<0.0001	<0.01	/	Ir	0.44	1.1	-60%
Cu	1.1	0.65	69%	Ag	0.13	0.15	-13%	Tb	<0.0001	<0.01	/	Hg	<0.05	0.02	/
Ga	<0.001	<0.01	/	Cd	<0.01	0.009	/	Dy	<0.0001	<0.01	/	/	/	/	/
Ge	0.004	<0.01	/	In	0.04	0.12	-67%	Ho	<0.0001	<0.01	/	/	/	/	/
Rb	<0.0001	<0.01	/	La	<0.0001	<0.01	/	Er	<0.0001	<0.01	/	/	/	/	/

\*注:  $ERR=(GDMS - ICP-MS)/ICP-MS \times 100\%$ 。

## 3 结论

采用金属片状样品、钢片粘附和粉末压片 3 种方法制备样品, 确定了 GDMS 测定纯铂中杂质元素的最佳工作条件, 并与 ICP-AES 和 ICP-MS 进行方法对比。结果表明:

1) GDMS 测定纯铂中的杂质元素, 具有很高的灵敏度, 大部分元素的检出限可低至 10<sup>-9</sup> 量级; 对 10<sup>-6</sup> 量级的杂质元素, *RSD* 在 10% 以内, 可更好地满足高纯铂的测定要求。

2) 铸态铂样品在加工和轧制过程中需避免引入沾染杂质和环境污染; 钢片粘附法操作简单, 但粘附剂钢对少数元素(如钼)有干扰; 粉末压片法操

作简单,样品易制备保存,适合于粉末样品的测定。

3) 由于相对影响因子(*RSF*)的不确定性,仪器提供的 *RSF* 与铂基体中的 *RSF* 可能存在一定的偏差。有待通过准确定值的铂标准样品来标定 *RSF*,粉末压片法在铂标样制备中具有较好的前景。

#### 参考文献:

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 纯铂中杂质元素的发射光谱分析: YS/T 361-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
SAC/TC 243. Determination of trace impurities in purity platinum by atomic emission spectrometric: YS/T 361-2006[S]. Beijing: Standard Press of China, 2006.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵铂: GB/T 1419-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
SAC/TC 243. Sponge platinum: GB/T 1419-2015[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.
- [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.  
LI G L, XU G, HE J, et al. MSF for determination of 22 impurities in pure platinum by ICP-AES[J]. Precious metals, 2010, 31(4): 46-51.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 纯铂化学分析方法 钯、铑、铱、钌、金、银、铝、铋、铬、铜、铁、镍、铅、镁、锰、锡、锌、硅量的测定 电感耦合等离子体质谱法: GB/T 33909-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of platinum-Determination of palladium, rhodium, iridium, ruthenium, gold, silver, aluminum, bismuth, chromium, copper, iron, nickel, lead, magnesium, manganese, tin, zinc, silicon content-Inductively coupled plasma mass spectrometry: GB/T 33909-2017[S]. Beijing: Standard Press of China, 2017.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. 物理纯铂丝: YS/T 376-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
SAC/TC 243. Physical pure platinum wire: YS/T 376-2010[S]. Beijing: Standard Press of China, 2010.
- [6] 全国仪表功能材料标准化技术委员会. 电阻温度计用铂丝: GB/T 5977-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
SAC/TC 419. Platinum wires for resistance thermometers: GB/T 5977-2019 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2019.
- [7] 钱荣, 卓尚军, 董疆丽, 等. 辉光放电质谱[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2017.  
QIAN R, ZHUO S J, DONG J L, et al. Glow discharge mass spectrometry[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2017.
- [8] 王爽, 洪梅, 白杉, 等. 辉光放电质谱法在高纯材料分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 24-34.  
WANG S, HONG M, BAI S, et al. Application of GDMS for the analysis of high purity materials[J]. Chinese journal of inorganic analytical chemistry, 2019, 9(2): 24-34.
- [9] STRAATEN M V, SWENTERS K, GIJBELS R, et al. Analysis of platinum powder by glow discharge mass spectrometry[J]. Journal of analytical atomic spectrometry, 1994, 9(9): 1389-1397.
- [10] 全国有色金属标准化技术委员会. 高纯银化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法: GB/T 36590-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of high purity silver-determination of trace impurity elements contents-Glow discharge mass spectrometry: GB/T 36590-2018[S]. Beijing: Standard Press of China, 2018.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. 钌粉化学分析方法 钯、铁、镍、铝、铜、银、金、铂、铱、铋、铑、硅量的测定 辉光放电质谱法: GB/T 23275-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of ruthenium determination of lead, iron, nickel, aluminum, copper, silver, gold, platinum, palladium, rhodium, iridium and silicon in ruthenium powder by glow discharge mass spectrometry GBT 23275-2009[S]. Beijing: Standard Press of China, 2009.