

ICP-MS 法测定高纯铂中 18 个痕量杂质元素

李光俐, 何 姣, 周世平, 方海燕, 朱武勋, 孙 祺, 方 卫, 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: 试样用盐酸-硝酸溶解, 采用反应池技术消除复合离子对 Cr、Si 元素的干扰, Pt 对 Au 元素影响采用反应池技术与等效法扣除, 以内标校正法直接测定其它 15 个元素。优化选择了测定同位素和内标元素, 考察了基体效应对测定结果的影响, 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高纯铂中 18 个痕量杂质元素含量的方法。被测元素的检出限为 0.0031~1.16 ng/mL, 样品的加标回收率在 85.7%~119.8%之间, 相对标准偏差(RSD)为 1.76%~4.50%。方法可以满足 4~5 N 高纯铂产品的测定要求。

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; 高纯铂; 痕量杂质元素
中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0060-07

Determination of 18 Trace-impurities in High Purity Platinum by ICP-MS

LI Guangli, HE Jiao, ZHOU Shiping, FANG Haiyan, ZHU Wuxun, SUN Qi, FANG Wei, WANG Yingjin
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The interferences for Cr, Si and Au produced by polyatomic ions were eliminated by reaction cell technology and the interference with minus equivalent concentration method. The other 15 impurities were determined directly by internal standard correction method. The samples were dissolved in HCl-HNO₃. Under the optimized conditions of measured isotopes and internal standard elements, the matrix effects were investigated and the method for the analysis of 18 trace-impurities in high purity platinum was established. Determination limits obtained ranged 0.0031~1.16 ng/mL for 18 impurities. The recovery of standard addition was in the range of 85.7%~119.8%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.76%~4.50%. The method can be used for the analysis of 4~5 N high purity platinum products.

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

目前国内铂纯度检测的标准方法多为直流电弧发射光谱(PGS)法^[1-3]。直流电弧发射光谱法存在高纯基体成本高, Mg、Al、Si 杂质元素易被污染和分析速度慢等问题, 国内检测机构已普遍采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定铂^[4]、钯^[5]、铑^[6], 代替 PGS 法测定海绵铂中的 18 个杂质元素含量。但由于仪器检出限的制约, ICP-AES 只能满足铂含量 99.95%的样品分析^[4], 难于满足铂含量

99.99%以上样品的杂质分析。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是新一代痕量分析技术, 具有检出限低、谱线简单、能进行多元素同时分析等优点, 目前在有色、地质、环保、卫生等领域已得到广泛的应用^[7-13]。本文采用 ICP-MS 法进行高纯铂中 18 个杂质元素的测定, 对存在干扰的 Cr、Si、Fe 元素, 以 NH₃ 为反应气对干扰消除后进行测定; Au 以 NH₃ 为反应气及等效

扣除干扰后进行测定;其余不受质谱干扰的元素采用内标补偿标准模式直接测定。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, Perkin Elmer 300D):旋流雾化器;石英炬管;铂采样锥;铂截取锥。

1.2 工作参数

RF 功率 1300 W;等离子体气流量 18 L/min;辅助气流量 1.2 L/min;雾化气流量 0.78 L/min。

1.3 试剂

考虑到各元素的稳定性及相互间的沾污,按如下方法配制混合标准储备液(所用 1.0 mg/mL 各元素储备液由贵研铂业股份有限公司检测中心提供)。

1.3.1 超纯水

电阻率为 18.2 MΩ·cm,由 milli-Q 超纯水系统制备;硝酸为 MOS 级;盐酸用平衡法提纯。

1.3.2 1[#]混合标准溶液

分别移取质量浓度为 1.0 mg/mL 的 Pd、Rh、Ir、Ru、Ag、Bi、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Mn、Sn 标准储备液 1.0 mL 于 1000 mL 塑料容量瓶中,加入 50 mL 盐酸,用水稀释至刻度。混匀。此溶液 1 mL 含 Pd、Rh、Ir、Ru、Ag、Bi、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Mn、Sn 各 1.0 μg。

1.3.3 2[#]混合标准溶液

分别移取质量浓度为 1.0 mg/mL 的 Mg、Al、Au、Zn 标准储备液 1.0 mL 于 1000 mL 塑料容量瓶中,加入 50 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 Mg、Al、Au、Zn 各 1.0 μg。

1.3.4 3[#]标准溶液

移取质量浓度为 1.0 mg/mL 的 Si 标准储备液 1.0 mL 于 1000 mL 塑料容量瓶中,加入 50 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 Si 1.0 μg。

1.3.5 混合内标溶液

分别移取质量浓度为 1.0 mg/mL 的 Sc、Y、In、Re 标准储备溶液 1.0 mL 于 1000 mL 塑料容量瓶中,加入 50 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 Sc、Y、In、Re 各 1.0 μg。

1.3.6 铂等效溶液

称取 0.1000 g 高纯铂(铂基体,铂质量分数(w_{Pt})≥99.999%),置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 3 mL 盐酸,1 mL 硝酸,低温加热溶解完全,移入

100 mL 塑料容量瓶中,加入 4 mL 盐酸,1.0 mL 混合内标溶液(1.3.5),用水稀释至刻度。混匀。此溶液铂的质量浓度为 1.0 mg/mL。

1.4 实验方法

称取 0.10 g (精确至 0.0001 g)铂样品至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 1 mL 硝酸和 3 mL 盐酸,低温加热溶解完全,蒸至小体积,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(1.3.5),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。

1.5 ICP-MS 测定操作

Cr、Fe、Si 以 Y 为内标,在动态反应池(DRC)工作模式下测定其同位素的信号强度;Pd、Rh、Ru、Ag、Al、Bi、Cu、Ni、Pb、Mg、Mn、Zn 以 Y 为内标,在正常工作模式下测定其同位素的信号强度;Ir、Sn 以 In 为内标,在正常工作模式下测定其同位素的信号强度;Au 以 Re 为内标,在反应池模式及等效法条件下测定其同位素的信号强度。

用内标法测定标准溶液和待测溶液的信号强度。由仪器自动给出试液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 干扰和动态反应池参数优化

ICP-MS 的谱干扰较多也较复杂,对于不同的分析对象仔细地判别谱干扰以选择合适的测定同位素,才能保证分析结果准确可靠。

在高纯物质的纯度分析中,应考察同质异位素形成的干扰、背景离子形成的干扰(包括等离子体气产生的原子和分子谱,如 Ar^+ 、 Ar_2^+ ;载气中的空气或杂质 O^+ 、 O_2^+ 、 CO_2^+ 、 CO^+ 、 N^+ 、 N_2^+ 等;样品制备中使用的溶剂,如 SH^+ 、 SO^+ 、 Cl^+ 、 NOH^+ 、 H_2O^+ 等;以上离子间的复合离子,如 ArO^+ 、 ArH^+ 、 ArN^+ 、 $ArOH^+$ 、 $ArCl^+$ 、 ArC^+ 、 NO^+ 、 ClO^+ 等);还有就是基体和上述离子间的衍生物以及基体的离子形成的干扰。同质异位素干扰通常可选择目的同位素的办法避开。背景离子的干扰大多发生在质量数小于 84 的待测杂质同位素,此类干扰较复杂,需通过实验进行判别。

通过大量实验,确定待测元素 Cr 受 ArC^+ 干扰;Si 受 N_2^+ 及仪器本身的影响;基体铂同位素 ^{196}Pt 、 ^{198}Pt 有一定的丰度值,对 ^{197}Au 测定有影响。经研

究采用动态反应池技术消除 ArC^+ 、 N_2^+ 对对 Cr、Si 测定的影响;采用动态反应池技术(用 CH_4 、 NH_3 、 O_2 、 N_2O 等作为反应气体,使池内的四极杆可进行质量甄选,让一定质量范围内的离子通过,从而控制副反应程度)及等效浓度法消除对 Au 的影响。通过 1 ng/mL 的 Cr、Au 和 10 ng/mL 的 Si 标准溶液测定来找到最佳动态反应池参数。最终确定的动态反应池的氨气流量 ^{28}Si 为 0.2 L/min,控制参数(RPq)为 0.6; ^{52}Cr 为 0.7 L/min, RPq 为 0.45; ^{197}Au 为 0.4 L/min, RPq 为 0.5。

2.2 测定同位素质量数的选择

由于 ICP-MS 测定痕量元素存在 2.1 提到的很多干扰,在厂家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。对混合杂质元素级差标准溶液进行测定,制作工作曲线,再测定 1 mg/mL 铂基体溶液。根据每一条谱线测得的强度值、无干扰或干扰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 0.999,且测定结果接近零的谱线。经选择确定下来的各杂质元素测定同位素质量数见表 1。

表 1 测定同位数的选择

Tab.1 The selection of measured isotopes

元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Pd	106	Al	27	Pb	208
Rh	103	Bi	209	Mg	24
Ir	191	Cr	52	Mn	55
Ru	102	Cu	63	Sn	118
Au	197	Fe	56	Zn	66
Ag	107	Ni	60	Si	28

表 2 内标选择

Tab.2 The selection of intenal standard

元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)				元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)				元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)			
		Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re
Mg	5.00	5.192	4.989	—	—	Pd	5.00	—	5.519	9.291	—	Fe	5.00	4.582	5.592	—	—
	10.00	7.725	7.657	—	—		10.00	—	10.55	17.26	—		10.00	10.27	10.84	—	—
	20.00	—	23.94	—	—		20.00	—	21.08	32.96	—		20.00	—	19.72	—	—
	40.00	—	43.96	—	—		40.00	—	41.89	64.70	—		40.00	—	40.56	—	—
Cr	5.00	3.748	4.635	—	—	Ru	5.00	—	5.324	9.226	—	Pb	5.00	—	9.524	13.67	—
	10.00	9.384	9.426	—	—		10.00	—	10.79	18.14	—		10.00	—	11.79	16.65	—
	20.00	—	17.80	—	—		20.00	—	21.54	34.63	—		20.00	—	23.64	35.53	—
	40.00	—	34.66	—	—		40.00	—	43.06	68.39	—		40.00	—	44.24	66.73	—

2.3 基体铂的影响

许多文献报道表明各种基体均会影响微量和痕量杂质的测定,铂基体同样存在这种抑制效应。分离基体是克服基体影响的有效办法之一,但前处理复杂,流程长,许多元素容易沾污等弱点,因而直接测定方法更显得简单、快速。采用内标法可较好地克服铂基体的抑制效应。考察了 0.5~2 mg/mL Pt 对待测元素的影响,结果表明铂对 Au 测定有影响,对其余元素影响不大。考虑到 Pt 含量太高对进样系统影响大,会污染进样系统,难于清洗。综合考虑检出限因素,最终选定 Pt 进样浓度为 1 mg/mL。对 Au 的影响采用动态反应池技术及等效浓度法消除。

2.4 内标的选择

采用内标法可较好地克服铂基体的影响。考察了内标元素 Sc、Y、In、Re 等对基体效应的补偿作用,实验中铂基体的质量浓度均为 1 mg/mL,各待测杂质的质量浓度分别为 5、10、20、40 ng/mL,各内标元素加入的质量浓度均为 10 ng/mL,实验结果列于表 2。

表 2 结果表明 Y 对 Mg、Al、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Fe、Ag、Pb、Bi、Si、Pd、Rh、Ru、Ir 等待测杂质的补偿作用明显,In 对 Sn、Ir 补偿作用明显,Re 对 Ir、Au 补偿作用明显;Sc 对 Si 补偿作用明显,但对其它元素加入值到 20ng/mL 时基本没有补偿作用。所以。本实验选 Y 为 Pd、Rh、Ru、Ag、Al、Bi、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Mg、Mn、Si、Zn 的内标;In 为 Sn、Ir 的内标;Re 为 Au 的内标。对内标加入的质量浓度进行了选择,实验结果表明内标加入的质量浓度在 10~50 ng/mL 范围内,均可有效地补偿基体抑制效应,但考虑到大的质量浓度可能会引入新的潜在干扰,本文选择内标元素 Y、In、Re 加入的质量浓度为 10 ng/mL。

续表 2

元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)				元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)				元素	加入质量浓度 /(ng/mL)	内标补偿测定值 /(ng/mL)			
		Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re			Sc	Y	In	Re
Ni	5.00	5.421	5.222	—	—	Au	5.00	—	—	4.742	5.749	Sn	5.00	—	38.30	5.490	—
	10.00	12.47	12.37	—	—		10.00	—	—	6.898	9.419		10.00	—	7.346	10.35	—
	20.00	—	21.83	—	—		20.00	—	—	9.291	19.47		20.00	—	13.69	20.55	—
	40.00	—	42.89	—	—		40.00	—	—	23.15	34.67		40.00	—	28.10	42.36	—
Zn	5.00	6.088	5.864	—	—	Al	5.00	4.983	4.998	—	—	Rh	5.00	—	5.327	9.228	—
	10.00	9.750	9.625	—	—		10.00	10.33	10.42	—	—		10.00	—	10.78	18.13	—
	20.00	—	17.31	—	—		20.00	—	19.63	—	—		20.00	—	21.64	34.80	—
	40.00	—	34.75	—	—		40.00	—	41.30	—	—		40.00	—	43.28	68.76	—
Ag	5.00	—	5.882	8.458	—	Mn	5.00	5.439	5.234	—	—	Ir	6.00	—	6.171	6.182	6.621
	10.00	—	12.86	18.14	—		10.00	10.60	10.52	—	—		12.00	—	12.31	12.44	12.94
	20.00	—	19.58	39.43	—		20.00	—	19.40	—	—		43.00	—	23.10	23.27	23.46
	40.00	—	39.70	59.88	—		40.00	—	39.68	—	—		47.00	—	47.12	47.52	47.42
Bi	5.00	—	6.152	8.802	—	Cu	5.00	5.799	5.234	—	—	Si	6.00	7.296	6.687	3.224	—
	10.00	—	11.39	16.04	—		10.00	10.93	10.52	—	—		12.00	14.60	13.39	8.822	—
	20.00	—	21.61	32.43	—		20.00	—	19.40	—	—		23.00	25.81	23.96	18.02	—
	40.00	—	44.03	66.36	—		40.00	—	39.68	—	—		41.00	42.02	39.51	30.86	—

注：—代表没有补偿或没有用它为内标。

2.5 杂质元素的检出限试验

在上述仪器条件下，通过标准溶液制作工作曲线，用 1 mg/mL 铂基体溶液测定其在各杂质元素所选同位素质量数处测得的质量浓度值，平行测定 11 次，计算标准偏差，以标准偏差的 3 倍作为方法的检出限。Pt 中各杂质元素的检出限分别列于表 3。

2.6 合成样品加标回收率

称取铂基体 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，按本法处理后进行测定，结果见表 4。从表 4 可见，合成样品各元素的加标回收率为 85.7%~119.8%，Au 采用动态反应池技术及等效浓度法加标回收率在 85%以上，能够满足实际样品分析对准确度的要求。

表 3 杂质元素的检出限

Tab.3 The detection limits of impurities

元素	检出限 /(ng/mL)	元素	检出限 /(ng/mL)	元素	检出限 /(ng/mL)
Mg	0.15	Rh	0.0031	Ag	0.037
Al	0.17	Bi	0.021	Ru	0.0054
Cr	0.030	Pd	0.025	Sn	0.12
Mn	0.031	Cu	0.019	Ir	0.020
Ni	0.021	Zn	0.11	Au	0.41
Pb	0.085	Fe	0.027	Si	1.16

表 4 合成样加标回收率

Tab.4 Recoveries of standard addition in 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	3.050	0.504	3.559	101.0	¹⁰⁶ Pd	0.194	0.224	0.431	105.8	⁶⁶ Zn	0.397	0.497	0.956	112.5
		5.04	9.089	119.8			5.247	5.519	101.4			4.971	5.864	110.0
		9.72	13.33	105.7			10.47	10.55	98.9			9.584	9.625	96.3
		19.74	23.94	105.8			20.03	21.08	104.3			19.46	17.31	86.9
		41.25	43.96	99.2			40.10	41.89	104.0			40.68	35.25	85.7

续表 4

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)		/%			
²⁷ Al	4.442		0.505	5.045	119.4	¹⁹¹ Ir	0.086		0.222	0.308	114.7	¹¹⁸ Sn	0.361		0.212	0.590	108.0
			5.05	9.425	98.7				6.219	6.09	96.5				4.997	5.490	102.6
			9.74	14.88	107.1				12.40	13.02	104.3				9.633	10.35	103.7
			19.78	25.01	103.9				23.74	21.61	90.7				19.56	20.55	103.2
			41.34	45.75	99.9				47.52	47.46	99.7				40.88	42.36	102.7
⁵⁶ Fe	0.080		0.226	0.303	98.7	¹⁹⁷ Au	22.17		0.52	22.72	105.2	²⁰⁹ Bi	0.296		0.217	0.514	100.5
			5.321	5.408	100.1				5.258	28.35	117.6				5.10	6.052	112.9
			10.26	12.12	117.3				10.49	33.02	103.5				9.82	11.39	113.0
			20.83	22.57	108.0				20.07	41.64	97.0				19.94	21.61	106.9
			43.53	43.73	100.3				40.18	56.84	86.3				41.68	44.03	104.9
⁶³ Cu	0.248		0.221	0.485	107.2	⁵² Cr	0.050		0.212	0.188	88.7	¹⁰³ Rh	0.023		0.224	0.275	112.5
			5.183	5.592	103.1				4.976	4.635	92.1				5.237	5.327	101.3
			10.00	10.84	105.9				9.592	9.426	97.7				10.45	10.78	102.9
			20.31	19.72	95.9				19.48	17.80	91.1				19.99	21.64	108.1
			42.45	40.56	95.0				40.71	34.96	85.8				40.02	43.28	108.1
¹⁰⁷ Ag	0.300		0.219	0.529	104.6	⁵⁵ Mn	0.015		0.215	0.222	96.3	¹⁰² Ru	0.062		0.222	0.308	110.8
			5.141	5.880	108.5				5.06	5.234	103.1				5.184	5.324	101.5
			9.908	10.86	106.6				9.746	10.52	107.8				10.34	10.79	103.7
			20.12	19.58	95.8				19.79	19.40	98.0				19.79	21.54	108.5
			42.05	39.70	93.7				41.36	39.67	95.9				39.61	43.06	108.6
²⁰⁸ Pb	0.741		0.212	0.936	92.0	⁶⁰ Ni	0.028		0.225	0.232	90.7	²⁸ Si	0.179		5.890	6.866	113.5
			5.04	6.089	106.1				5.281	5.366	101.1				12.01	13.39	110.0
			9.72	10.33	98.7				10.18	11.62	113.9				22.96	23.96	103.6
			19.74	20.94	102.3				20.67	22.39	108.2				40.98	39.51	96.0
			41.25	40.96	97.5				43.20	43.39	100.4						

2.7 方法精密度

参照海绵铂(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%),用铂基体加入标准溶液进行实验。配制 11 份,向其中加入杂质元素各含 10 ng/mL,分别进行 11 次实验测定,统计平均值和相对标准偏差(RSD),结果列入表 5。从表 5 可以看出,11 次测定的 RSD 在 1.76%~4.50% 范围内。

2.8 实际样品测定

按 1.4 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,结果列入表 6。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

表 5 合成样(10 ng/mL)测定结果 (n=11)

Tab.5 Determination result of synthetic sample (10 ng/mL)					
测定 同位素	测定平 均值/%	RSD /%	测定 同位素	测定平 均值/%	RSD /%
²⁴ Mg	0.000941	3.11	²⁰⁹ Bi	0.000802	2.20
²⁷ Al	0.00100	3.71	¹¹⁸ Sn	0.00106	1.76
⁵⁵ Mn	0.000855	2.11	⁵² Cr	0.000885	2.43
⁶⁰ Ni	0.00105	2.02	¹⁰⁶ Pd	0.00103	2.49
⁶³ Cu	0.00109	2.41	¹⁰³ Rh	0.00103	2.51
⁵⁶ Fe	0.00100	1.88	¹⁹¹ Ir	0.00126	3.26
⁶⁶ Zn	0.00100	2.64	¹⁰² Ru	0.00106	2.31
¹⁰⁷ Ag	0.000831	1.84	¹⁹⁷ Au	0.00102	2.44
²⁰⁸ Pb	0.000748	2.27	²⁸ Si	0.00130	4.50

表 6 实际样品测定结果

Tab.6 Determined results of real samples /%				
样品编号	N140401010		YM140214	
测定元素	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES
Cu	0.00020	0.00017	<0.00002	<0.00025
Pd	<0.00002	<0.00025	0.00031	0.00032
Rh	<0.00002	<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	<0.00005	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Ag	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Al	0.00011	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Mn	<0.00005	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Bi	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Cr	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Fe	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Ni	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Pb	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Sn	<0.00002	<0.00025	<0.00002	<0.00025
Mg	0.000084	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Zn	<0.00005	<0.00025	<0.00005	<0.00025
Si	<0.0005	<0.00025	<0.0005	<0.00025

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 法可以满足铂含量 99.99%~99.999%的样品杂质测定。

3 结论

(1) 本文提出的分析方法能够同时快速测定高纯铂中 18 个杂质元素，包括 Al、Rh、Au、Bi、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ru、Pd、Ir、Si、Sn、Ag 和 Zn。

(2) 基体加入杂质标准(0.2~40 ng/mL)回收率为 85.7%~119.8%，能够实现样品分析的准确测定，方法的相对标准偏差(RSD)为 1.76%~4.50%，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，可以满足铂含量为 99.99%以上的样品杂质测定。

(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/T1419-2004 国家产品标准所有杂质元素。

参考文献：

[1] 谭文进, 方卫, 石红. GB/T1419-2004 海绵铂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

[2] 谭文进, 方卫, 石红. YS/T361-2006 纯铂中杂质元素的光谱分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[3] 方卫, 杨玉芳, 赵云昆, 等. 发射光谱法同时测定纯铂中 21 个杂质元素[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 36-38. Fang Wei, Yang Yufang, Zhao Yunkun, et al. Determination of impurities in pure platinum by emission spectrometry method[J]. Precious Metals, 2002, 23(1): 36-38.

[4] 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 Guangli, Xu Guang, He Jiao, et al. MSF for determination of 22 impurities in platinum by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 46-51.

[5] 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. Li Guangli, Xu Guang, He Jiao, et al. MSF for determination of 22 impurities in palladium by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 52-58.

[6] 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铑粉中 19 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 35-40. Li Guangli, Gan Jianzhuang, Ma Yuan, 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.

[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. Liu Xiangsheng, Zhang Anding, Pan Yuanhai, 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.

[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. Yang Yi, Liu Yingbo, Wang Jingrong, et al. Determination of eighteen trace elements in multicrystal silicon by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metal-

- lurgical Analysis, 2009, 29(11): 8-12.
- [9] 刘湘生, 张安定, 刘玉龙, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中痕量杂质[J]. 分析化学, 2000, 28(3): 322-325.
- Liu Xiangsheng, Zhang Anding, Liu Yulong, et al. Detection of high purity gold by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(3): 322-325.
- [10] 全玉. 电感耦合等离子体质谱法测定氧化镓中杂质元素[J]. 分析实验室, 2009, 28(12): 107-110.
- Quan Yu. Detection of impurity elements in gallium oxide by inductive coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(12): 107-110.
- [11] 陈发荣, 包惠薪, 段目芳, 等. 电感耦合等离子体质谱法技术标准化现状分析与发展对策[J]. 海洋湖沼通报, 2012(4): 137-140.
- Chen Fanrong, Bao Huixin, Duan Mufang, et al. Situation analysis and development countermeasures of the standards using inductively coupled plasma mass spectrometry techniques[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2012(4): 137-140.
- [12] 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.
- Li Jidong, Wang Changhua, Zheng Yongzhang, 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.
- [13] 王长华, 李继东, 潘元海, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯钼中 12 种杂质元素[J]. 分析实验室, 2011, 30(7): 18-21.
- Wang Changhua, Li Jidong, Pan Yuanhai, et al. The determination of 12 trace-impurities in high purity molybdenum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(7): 18-21.

【上接第 59 页】

- [8] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991.
- [9] 刘虎生, 王耐粉, 王小燕. ICP-MS 法对人发标物中超痕量稀土元素的均匀性检验[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 522-524.
- Liu Hushen, Wang Naifen, Wang Xiaoyan, et al. An evaluation of human hair homogeneity by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(4): 522-524.
- [10] 刘虎生, 王耐粉, 王小燕, 等. ICP-MS 法检验小麦粉标物中超痕量级镧、钕和钇的均匀性[J]. 分析实验室, 2000, 19(2): 71-73.
- Liu Hushen, Wang Naifen, Wang Xiaoyan, et al. An evaluation of homogeneity of standard material wheat flour by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2000, 19(2): 71-73.