

电感耦合等离子体质谱法分析高纯金属 银中痕量杂质元素

田 衍, 孙自杰*, 周裕敏, 封跃鹏

(环境保护部标准样品研究所, 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要:高纯金属纯度分析时为了克服基体效应的影响,常采用分离基体的方法对其中痕量杂质元素进行分析测定,不仅前处理过程较为复杂,且易造成样品污染。实验以硝酸(1+1)溶解样品,在利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)半定量法确定高纯银中杂质种类的基础上,通过选择适当的同位素克服了质谱干扰,采用标准加入法绘制校准曲线,在不分离基体的前提下消除了银基体对痕量杂质元素测定的基体效应影响,最终实现了ICP-MS对高纯金属银中铅、砷、铜、镍、铈、锡、钡、铋8种痕量金属杂质的直接定量测定。同时在采用ICP-MS法对高纯金属银中8种痕量金属杂质元素测定后,可根据国标方法GB/T 21198.5—2007中差减法最终计算得到银的纯度。方法的检出限为0.09~1.1 μg/L,将实验方法应用于高纯金属银的实际样品分析,加标回收率为96%~106%,相对标准偏差(RSD, n=6)不大于5.0%。

关键词:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法;高纯金属银;杂质分析;标准加入法

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2016)07-0051-05

目前,高纯物质分析方法主要有直接和间接两种测定法。由于纯度分析对结果有效位数的要求较多,因此要求必须采用高精度和高准确度的测定方法进行分析测试,这使高纯物质纯度的直接测定受到了限制。间接测定法是先测定高纯物质中的各种杂质含量,然后从待测物质中减去所测杂质含量作为该高纯物质的纯度。国标方法GB/T 21198.5—2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法第5部分:999‰银合金首饰银含量的测定 差减法》规定了采用差减法测量高纯银含量的分析方法,但该方法不但需要高纯银标准样品作为基准,且需要分离银基体,样品前处理过程较为复杂,且易造成样品污染。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法由于具有高灵敏度、高选择性及高准确度等特点,近年来成为高纯物质分析的有效手段^[1-4]。刘湘生^[4]等探讨了ICP-MS测定高纯银中痕量杂质的方法,但没有测定铅、锡、砷等重要指标,且缺乏对高纯银的溶样方法等研究。

本文以高纯金属银的纯度分析为主要研究目的,探讨了高纯金属银的溶样方法,采用ICP-MS半定量法初步确定了高纯银中杂质种类,并在不分离基体的前提下,采用标准加入法消除了银基体对测定的抑制效应,实现了ICP-MS对高纯金属银中8种痕量金属杂质的同时测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器

DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司);AE240 精密电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司);Milli-Q 超纯水仪(美国Millipore公司)。

1.2 主要试剂

混合标准溶液(美国标准样品):铝、铈、砷、钡、铍、镉、锰、铬、钴、铜、铁、铅、钼、镍、铈、钒、锌的质量浓度均为20.0 mg/L;镍、铜、砷和铈单元素标准溶液(环境保护部标准样品研究所);镍和铜的质量浓度

收稿日期:2016-03-29

作者简介:田 衍(1977—),男,博士,主要研究方向为环境标准样品研制;E-mail:kantian2006@126.com

* 通讯联系人:孙自杰(1976—),男,高级工程师,主要从事国家环境标准样品研制工作;E-mail:sun.zijie@ierm.com.cn

均为 500 mg/L, 砷和锑的质量浓度均为 100 mg/L; 钡、锡和铋单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 各元素质量浓度均为 1 000 mg/L; 高纯金属银(国药集团); 硝酸: 金属-氧化物-半导体”电路专用的特纯试剂(MOS 级)。

实验用水为二次超纯水; 电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$); 实验所用器皿均用硝酸(1+1)浸泡过夜, 用水充分洗净, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后备用。

1.3 试样制备

将高纯银片表面用 5%(V/V) 硝酸清洗, 再依次用水和乙醇清洗后晾干。准确称量 6 份 0.100 0 g(精确至 0.000 1 g) 银片于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用少许水润湿, 加 5 mL 硝酸(1+1) 于低温电热板上 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢加热至银片溶解完全, 冷却后移入 50 mL 塑料容量瓶中用水定容, 得到样品溶液。同时制备空白溶液。

1.4 半定量分析

设置质量数范围 6~13, 19~27, 29~38, 42~55, 57~79, 81~106, 110~240 进行半定量扫描, 采用稀释后铝、锑、砷、钡、铍、镉、锰、铬、钴、铜、铁、铅、钼、镍、铈、钒、铀质量浓度均为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液校准仪器信号值后, 对样品溶液直接进样进行半定量分析。

1.5 校准曲线溶液系列的制备

样品溶液中铅含量相对较高, 稀释后采用标准加入法进行测定, 其余杂质元素无需稀释直接采用标准加入法进行分析, 因此铅的标准溶液系列单独配制, 其余元素的标准溶液系列采用混合标准工作液制备。

1.5.1 铅

取 5.00 mL 混合标准溶液于 250 mL 容量瓶中, 用 3%(V/V, 下同) 硝酸定容, 得到铅质量浓度为 $400 \mu\text{g/L}$ 的铅标准工作液。取 2.00 mL 样品溶液于 50 mL 容量瓶中, 用 3% 硝酸定容, 再从该溶液中分别取 2.00 mL 溶液于 5 个 50 mL 容量瓶中, 分别加入 0、2.50、5.00、7.50、10.00 mL 铅标准工作液后, 用 3% 硝酸定容。

1.5.2 其余元素

其余元素的混合标准工作液由单元素标准溶液采用 3% 硝酸稀释制备而成, 其中砷、铜、镍、锑、锡、钡、铋的质量浓度分别为 50.0、200、20.0、400、1 000、50.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 。取 40 mL 制备的样品溶液于 50 mL 容量瓶中, 分别加入 0、2.50、5.00、7.50、10.00 mL 其余元素的混合标准工作液后用 3% 硝酸定容。

1.6 试样中各元素的测定

1.6.1 铅

移取 2.00 mL 样品溶液于 50 mL 容量瓶中, 用 3% 硝酸定容。再从上述溶液中取 2.00 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中, 用 3% 硝酸定容后上机测试。

1.6.2 其余元素

移取 40 mL 制备的样品溶液于 50 mL 容量瓶中, 用 3% 硝酸定容后上机测试。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

高浓度盐酸会使银以配合物的形式存在于溶液中而不会析出氯化银沉淀^[5], 因此对银含量较低的样品, 可用硝酸-盐酸混合酸溶样, 但纯银样品中银的含量太高, 此种方法不适用。同时, 考虑到盐酸中的 Cl^- 和氩元素所形成的复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对 ^{75}As 有干扰, 故实验选择硝酸(1+1) 溶解试样。分别向高纯金属银样品中加入 1、3、5、10、15、20 mL 硝酸(1+1) 进行溶解试验, 结果表明: 不加热时, 所有样品溶解缓慢; 加入硝酸(1+1) 体积为 5 mL 及以上, 低温加热样品时, 溶液清亮, 样品溶解完全。考虑到温度过高或升温过快会使部分易挥发元素如砷造成损失, 因此实验采用 5 mL 硝酸(1+1) 在低温电热板上 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 溶解银片。

2.2 测定同位素

ICP-MS 测量过程中通常存在由质谱叠加、同质异位素、多原子复合离子、双电荷等原因形成的质谱干扰, 因此应根据被测同位素丰度高和无干扰的原则来进行选择。为了确定金属银中可能存在的杂质元素, 对银样品溶液采用半定量扫描法分析测定, 结果表明高纯金属银中的杂质元素为铅、砷、铜、镍、锑、锡、钡、铋等 8 种金属。样品中 ^{121}Sb (57%)、 ^{208}Pb (52%)、 ^{209}Bi (100%)、 ^{118}Sn (24%) 这 4 个同位素因无潜在干扰被选为测定同位素, 银样品中其他可能存在杂质元素所形成的潜在干扰、干扰程度及最终选择的同位素见表 1。为了考察各待测元素之间是否存在质谱干扰, 分别测定各待测元素质量浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 的单元素标准溶液及混合标准溶液的信号强度变化, 结果表明, 各待测元素之间基本无干扰。对金属银中杂质元素测定存在干扰的其他元素由于含量极低, 对分析测定的影响可以忽略不计。由于实验采用硝酸溶样, 避免了氯元素对砷测定的影响。实验选定的测定同位素如表 1 所示。

表 1 测定同位素选择

Table 1 The selection of test isotopes

元素 Element	丰度 Abundance $\omega/\%$	潜在干扰 Potential interference	干扰程度 Interference degree
⁶⁰ Ni	26	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺	忽略
⁶³ Cu	69	³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺ 、 ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺	忽略
⁷⁵ As	100	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 、 ¹⁵⁰ Sm ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Nd ²⁺	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 严重, 其它忽略
¹⁰⁶ Pd	27	¹⁰⁶ Cd ⁺ 、 ⁹⁰ Zr ¹⁶ O ⁺	忽略

2.3 仪器测量条件

ICP-MS 测量过程中,等离子体功率、雾化气流量、透镜电压及仪器分辨率等参数设置对仪器灵敏度、基体元素的质谱及非质谱干扰等存在较大的影响。利用仪器自带的质量浓度为 10 μg/L 的 ²⁴Mg、¹¹⁵In、¹³⁸Ba、¹⁴⁰Ce、²³⁸U 混合调谐溶液优化仪器参数,使仪器灵敏度、背景、氧化物、双电荷和分辨率等满足分析要求。优化后的仪器工作参数见表 2。

表 2 仪器工作参数

Table 2 Instrumental working parameters

参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
功率/W	1 200	模拟电压/V	-1 900
等离子体气流量/(L/min)	15	透镜电压/V	8
辅助气流量/(L/min)	1.2	采样锥和截取锥类型	镍锥
雾化气流量/(L/min)	0.9	分辨率/amu	0.7
脉冲电压/V	1 100	数据采集方式	跳峰

表 3 方法的线性方程、线性范围、相关系数和检出限

Table 3 The linear equation, linear range, correlation coefficient and detection limit

元素 Element	线性方程 Linear equation	线性范围 Linear range/(μg/L)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/(μg/L)
Pb	$y=17\ 997x+205\ 440$	2.1~80.0	0.999 2	0.69
Cu	$y=9\ 603x+75\ 461$	0.99~40.0	0.999 1	0.33
Ni	$y=4\ 216x+3\ 157$	0.51~4.00	0.999 9	0.17
Sb	$y=10\ 308x+153\ 387$	0.69~80.0	0.999 5	0.23
Sn	$y=10\ 194x+434\ 972$	3.3~200	0.999 5	1.1
As	$y=2\ 568x+5\ 218$	0.36~10.0	0.999 8	0.12
Pd	$y=14\ 168x+11\ 515$	0.27~10.0	0.999 4	0.09
Bi	$y=18\ 477x+44\ 695$	0.54~10.0	0.999 9	0.18

表 4 回收率试验结果

Table 4 Result of recovery test

元素 Element	测定值 Found $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD ($n=6$)/%	加标量 Added $\omega/\%$	测定总量 Total found $\omega/\%$	回收率 Recovery/ %
Pb	0.359	1.9	0.313	0.666	98
Cu	0.000 49	1.1	0.000 50	0.000 98	98
Ni	0.000 04	4.9	0.000 05	0.000 09	100
Sb	0.000 93	0.4	0.000 50	0.001 46	106
Sn	0.002 67	2.2	0.002 50	0.005 25	103
As	0.000 13	1.1	0.000 25	0.000 37	96
Pd	0.000 05	3.0	0.000 05	0.000 10	100
Bi	0.000 15	2.1	0.000 25	0.000 40	100

2.4 基体效应的校正

高纯银中杂质含量很低,杂质元素间的干扰可忽略,影响其准确测定的主要因素是银基体对待测元素存在不同程度的抑制作用。试验表明,在银基体质量浓度为 1.0 mg/mL 时,会造成部分待测杂质元素的测定值偏低 20%~30%,这与刘湘生等^[4]的研究结果一致。若采用分离基体的方法,会存在前处理复杂、流程长、易沾污等缺点,此外,氯化银沉淀也对痕量的铅、铋等产生难以消除的吸附,影响分析结果的准确性^[6-7];若采用基体匹配法,基体高纯银本身也可能含有待测痕量元素,从而影响测定结果。经综合考虑,实验采用标准加入法对银的基体效应进行补偿。

2.5 校准曲线和检出限

对校准曲线溶液系列进行测定,以各元素质量浓度为横坐标,所选同位素的峰强度为纵坐标绘制校准曲线,结果见表 3。由表 3 可见,在线性范围内,测量元素校准曲线的线性相关系数均在 0.999 0 以上,表明线性关系良好。用空白溶液连续进行 11 次测定,以空白标准偏差的 3 倍所对应的浓度值计算各元素的方法检出限,结果亦见表 3。表 3 中各元素的方法检出限在 0.09~1.1 μg/L 之间。

2.6 回收率试验

按照实验方法,对高纯银样品的 8 种杂质元素进行了测定,并加入各元素的标准溶液进行加标回收试验,结果见表 4。

3 样品分析

采用实验方法对高纯银中的杂质进行了测定, 结果见表 5。高纯银中杂质元素的质量分数合计为 0.363%, 采用国标方法 GB/T 21198.5—2007 中差

减法最终计算得到银的纯度为 99.637%。本批银中铅含量相比其他杂质元素明显偏高。含铅高银精矿是银冶炼的主要原料^[8-11], 因此铅是银中极易出现的杂质元素, 这可能是高纯银中杂质铅含量偏高的原因。

表 5 高纯银中杂质分析结果

Table 5 Analysis results of impurities in high purity metal silver

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	RSD ($n=6$)/%	元素 Element	测定值 Found $w/\%$	RSD ($n=6$)/%
Pb	0.358	2.1	Sn	0.002 67	1.7
Cu	0.000 49	1.3	As	0.000 13	2.8
Ni	0.000 04	5.0	Pd	0.000 05	2.9
Sb	0.000 93	0.84	Bi	0.000 15	1.6

参考文献:

[1] 墨淑敏, 张志刚, 李继东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定氟化铈中 13 种稀土杂质[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 19-23.
MO Shu-min, ZHANG Zhi-gang, LI Ji-dong, et al. Determination of thirteen rare earth impurities in cerium fluoride by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(10): 19-23.

[2] 邵坤, 赵朝辉, 刘卫. 沉淀基体分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯硝酸银中痕量杂质元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 29-33.
SHAO Kun, ZHAO Chao-hui, LIU Wei, et al. Determination of trace impurity elements in high purity silver nitrate by inductively coupled plasma-mass spectrometry with precipitation treatment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 29-33.

[3] 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 Ying-bo, WANG Jin-rong, et al. Determination of eighteen trace elements in multicrystal silicon by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(11): 8-12.

[4] 刘湘生, 田雪峰, 张安定, 等. 高纯银中痕量杂质的电感耦合等离子体质谱测定方法研究[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2004, 23(增刊): 293-297.

[5] 李光俐, 王应进, 朱武勋. ICP-AES 法分析富银渣[J]. 贵金属, 2007, 28(3): 59-61.
LI Guang-li, WANG Ying-jin, ZHU Wu-xun. Analysis of rich ag residue by ICP-AES technology [J]. Precious

Metals, 2007, 28(3): 59-61.

[6] 侯列奇, 王树安, 李洁, 等. 沉淀分离电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯银中 21 种痕量元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(2): 51-53.
HOU Lie-qi, WANG Shu-an, LI Jie, et al. Determination of twenty-one trace elements in high purity silver by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after precipitation of silver[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(2): 51-53.

[7] 陈世忠. 萃取分离基体-电感耦合等离子体质谱法测定高纯二氧化锆中痕量稀土杂质[J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 7-10.
CHEN Shi-zhong. Determination of trace rare earth impurities in high purity zirconium dioxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by solvent extraction [J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(3): 7-10.

[8] 冯志兴, 吕新彪, 王涛. 西藏尤卡朗铅银矿床成矿作用初步研究[J]. 矿床地质, 2011, 30(3): 469-476.
FENG Zhi-xin, LÜ Xin-biao, WANG Tao. A preliminary study of metallogenesis of Youqialang lead-silver deposit, Tibet [J]. Mineral Deposits, 2011, 30(3): 469-476.

[9] 朱一民. 某地低品位铜铅锌银矿绿色环保选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(1): 24-26.
ZHU Yi-min. Study on green beneficiation of a low grade silver-bearing copper-lead-zinc ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(1): 24-26.

[10] 邱乐, 黄美媛. 某含铅锌银矿浮选工艺研究[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 90-92.
QIU Le, HUANG Mei-yuan. Floatation of a silver ore with high content of lead and zinc[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 90-92.

[11] 王成行, 叶富兴, 童雄, 等. 云南某富银硫化铅锌矿中伴生银的综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4):

67-69.
WANG Cheng-hang, YE Fu-xing, TONG Xiong, et al.
Comprehensive recovery of associated silver from some

silver-rich lead-zin sulfide ore in Yunnan[J]. Mining
and Metallurgical Engineering,2013,33(4):67-69.

Determination of trace impurity elements in high purity metal silver by inductively coupled plasma mass spectrometry

TIAN Kan, SUN Zi-jie*, ZHOU Yu-min, FENG Yue-peng

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China)

Abstract: During the purity analysis of high purity metals, the matrix separation method is usually adopted to eliminate the influence of matrix effect for determination of trace impurity elements. However, the pre-treatment process is complex and the sample is easily polluted. After the sample was dissolved with nitric acid (1+1), the types of impurities in high purity silver were semi-quantitatively determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Then, the mass spectrometry interference was overcome by selecting proper isotopes, and the calibration curves were prepared by standard addition method. Consequently, the influence of matrix effect of silver in determination of trace impurity elements could be eliminated without matrix separation, realizing the direct quantitative determination of eight trace metallic impurities (including lead, arsenic, copper, nickel, antimony, tin, palladium and bismuth) in high purity metal silver by ICP-MS. Moreover, after the determination of eight trace impurity elements in high purity metal silver by ICP-MS, the purity of silver could be calculated by subtraction method according to national standard method GB/T 21198.5—2007. The detection limit of method was 0.09-1.1 $\mu\text{g/L}$. The proposed method was applied to the analysis of high purity metal silver actual samples. The recoveries of standard addition were between 96% and 106%. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were not more than 5.0%.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); high purity metal; silver; impurity analysis; standard addition method