

纯贵金属产品及其检测技术标准发展历史和现状

方卫¹, 李世宇², 任传婷¹, 马媛¹, 王应进¹, 杨晓滔¹

(1. 贵研检测科技(云南)有限公司, 云南昆明 650106;

2. Precious Metals International (Singapore) Pte. Ltd., Singapore 048581)

摘要:对国内外已发布的纯贵金属产品标准及检测系列标准进行了汇总梳理,对国内外贵金属产品纯度标准及检测技术方面的发展历史和现状进行了总结,比较了国内外产品标准参数差异及各种检测技术手段的优劣,并对目前存在的问题进行分析探讨,对下一步的发展趋势和热点进行了展望。

关键词:纯贵金属产品;检测技术标准;发展历史和现状

中图分类号:O657;TF125.2⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)04-0015-08

贵金属具有良好的化学稳定性、高电导率和热导率,特有的电学、磁学、光学等性能,广泛用于微电子技术,已成为发展半导体技术和保证半导体器件性能中必不可少、不可替代的材料。随着国内外电子工业、薄膜材料、航空航天等先进材料制造领域的发展,尤其在电子元器件领域,通过在高纯度贵金属原料基础上掺杂,以获得新的材料及新的性能已成为现代贵金属材料领域发展的重要方向。在芯片制造行业,对银的纯度要求已达6N级(99.9999%)。但是,由于不同的需求对纯度的要求和理解存在差异,“高纯”和“超高纯”概念还十分模糊,并没有标准可依,它们只是一个相对的定义,仅反映了现阶段高纯贵金属材料制备技术上所能达到的维度。

由于高纯金属材料中的杂质在广义上包括两大类:第一类是化学杂质,如高纯金中Fe、Cu、Zn、Pb等;另一类是物理杂质,主要指金属材料晶体中缺陷,如空位、位错、堆积层错、包裹、沉积物等。物理杂质对高纯金属材料的力学性能以及电、磁、光等均有很大影响,但只有在金属材料的化学杂质含量极低时,物理杂质才具有真正的意义。因此,在实际应用中,通常用金属材料的化学杂质作为其纯度的主要标志,即用质量分数表示,如99.99%、99.9999%等。为了简便,常用4N、6N等来替代。

国内外对于纯贵金属原料,发布了一系列相关的产品标准和检测标准,而随着检测技术和设备的更新提升,这些标准也在不断修订完善。本文对国内外发布的纯贵金属产品标准及检测标准进行了查

阅汇总,对国内外贵金属原料纯度标准及检测技术方面的发展历史和现状进行了梳理总结,并对目前存在的问题进行分析探讨,最后对下一步的发展趋势和热点进行了展望。

1 国内外贵金属原料纯度标准及判定方法

从20世纪60、70年代开始,国内外就制定了多项纯贵金属的产品标准。这些标准中,随着贵金属用途的扩展,除了对旧标准进行修订和确认,也在不断建立新的贵金属产品标准,以满足高新技术行业发展的需要。表1、表2为国内外发布的部分高纯贵金属产品纯度标准中所规定的对化学杂质的限量情况。

由表1和表2可见,目前的产品标准中将贵金属纯度一般设为2~4个档次,范围从99.80%~99.999%;杂质要求基本都有对单元素的限量。国外产品标准无杂质总和限量,但国内有;国外标准要求的杂质元素个数比国内多。从这些标准的指标和目前的理解来看,“纯贵金属”应是指纯度范围在99.90%~99.99%的贵金属;“高纯贵金属”应是指纯度范围在99.995%~99.999%的贵金属;“超高纯贵金属”目前没有发布相关的标准,应该是指纯度不低于99.999%的贵金属。

判定贵金属的纯度,一般有两种方式,一种是通过直接测定贵金属元素的含量得到,这种方式由于大多数分析检测技术的局限,只有传统的火试金

收稿日期:2019-08-29

作者简介:方卫(1965—),女,正高级工程师,大学本科,研究方向为贵金属分析化学;E-mail:fw930@ipm.com.cn

表 1 国内纯贵金属产品标准中对化学杂质的限量

Table 1 Chemical impurities limit in precious metals product standards published in China

标准 Standard	牌号 Grade	纯度 Purity	杂质要求 Impurities limit
GB/T 25933—2010 高纯金	Au 99.999	$w(\text{Au}) \geq 99.999\%$	杂质总量 $w \leq 0.001\%$; Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Si, Pd, Mg, As, Sn, Cr, Ni, Mn, Cd, Al, Pt, Rh, Ir, Ti, Zn 单元素限量
GB/T 4134—2015 金锭	IC-Au 99.995	$w(\text{Au}) \geq 99.995\%$	杂质总量 $w \leq 0.005\%$; Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Pd, Mg, Sn, Cr, Ni, Mn 单元素限量
	IC-Au 99.99	$w(\text{Au}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Pd, Mg, Cr, Ni, Mn 单元素限量
	IC-Au 99.95	$w(\text{Au}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Pd 单元素限量
GB/T 4135—2016 银锭	IC-Au 99.99	$w(\text{Au}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Cu, Pb, Fe, Sb, Se, Te, Bi, Pd 单元素限量
	IC-Ag 99.95	$w(\text{Ag}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Cu, Pb, Fe, Sb, Bi 单元素限量
	IC-Ag 99.90	$w(\text{Ag}) \geq 99.90\%$	杂质总量 $w \leq 0.10\%$; Cu, Pb, Fe, Bi 单元素限量
YST 81—2006 高纯海绵铂	SM-Pt 99.999	$w(\text{Pt}) \geq 99.999\%$	杂质总量 $w \leq 0.001\%$; Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si 单元素限量
	SM-Pt 99.995	$w(\text{Pt}) \geq 99.995\%$	杂质总量 $w \leq 0.005\%$; Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si, Mn, Cr, Sn, Zn, Bi, Ru 单元素限量
YST 82—2006 光谱分析用铂基体	SM-Pt 99.999	$w(\text{Pt}) \geq 99.999\%$	杂质总量 $w \leq 0.001\%$; Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si 单元素限量
	SM-Pt 99.995	$w(\text{Pt}) \geq 99.995\%$	杂质总量 $w \leq 0.005\%$; Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si 单元素限量
GB/T 1419—2015 海绵铂	SM-Pt 99.99	$w(\text{Pt}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Pd, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Pt 99.95	$w(\text{Pt}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Pd, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Pt 99.9	$w(\text{Pt}) \geq 99.9\%$	杂质总量 $w \leq 0.10\%$; Pd, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
YST 83—2006 光谱分析用钯基体	SM-Pd 99.999	$w(\text{Pd}) \geq 99.999\%$	杂质总量 $w \leq 0.001\%$; Pt, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si, Mn 单元素限量
	SM-Pd 99.995	$w(\text{Pd}) \geq 99.995\%$	杂质总量 $w \leq 0.005\%$; Pt, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mg, Si, Mn, Cr, Sn, Zn, Bi, Ru 单元素限量
GB/T 1420—2015 海绵钯	SM-Pd 99.99	$w(\text{Pd}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Pt, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Pd 99.95	$w(\text{Pd}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Pt, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Pd 99.9	$w(\text{Pd}) \geq 99.9\%$	杂质总量 $w \leq 0.10\%$; Pt, Rh, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Cr, Mg, Sn, Si, Zn, Bi 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
YS/T 85—2006 光谱分析用铑基体	SM-Rh 99.999	$w(\text{Rh}) \geq 99.999\%$	杂质总量 $w \leq 0.001\%$; Pt, Pd, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Sn, Mg, Si, Mn, Zn 单元素限量
GB/T 1421—2018 铑粉	SM-Rh 99.99	$w(\text{Rh}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Pt, Ru, Ir, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Rh 99.95	$w(\text{Rh}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Pt, Ru, Ir, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
	SM-Rh 99.9	$w(\text{Rh}) \geq 99.9\%$	杂质总量 $w \leq 0.1\%$; Pt, Ru, Ir, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.10\%$
YS/T 84—2006 光谱分析用铱基体	SM-Ir 99.995	$w(\text{Ir}) \geq 99.995\%$	杂质总量 $w \leq 0.005\%$; Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Sn, Mg, Mn, Si, Zn 单元素限量
GB/T 1422—2018 铱粉	SM-Ir 99.99	$w(\text{Ir}) \geq 99.99\%$	杂质总量 $w \leq 0.01\%$; Pt, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.20\%$
	SM-Ir 99.95	$w(\text{Ir}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Pt, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.20\%$
	SM-Ir 99.9	$w(\text{Ir}) \geq 99.9\%$	杂质总量 $w \leq 0.1\%$; Pt, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Mn, Mg, Sn, Si, Zn 单元素限量; 灼烧失量 $\text{LOI} \leq 0.20\%$
YS/T 682—2008 钌粉	SM-Ru 99.95	$w(\text{Ru}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Pb, Al, Si 单元素限量
	SM-Ru 99.90	$w(\text{Ru}) \geq 99.90\%$	杂质总量 $w \leq 0.10\%$; Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Pb, Al, Si 单元素限量
YS/T 681—2008 钨粉	SM-Os 99.95	$w(\text{Os}) \geq 99.95\%$	杂质总量 $w \leq 0.05\%$; Au, Mg, Si, Fe, Pt, Ni, Al, Ir, Pd, Cu, Ag, Rh 单元素限量
	SM-Os 99.90	$w(\text{Os}) \geq 99.90\%$	杂质总量 $w \leq 0.10\%$; Au, Mg, Si, Fe, Pt, Ni, Al, Ir, Pd, Cu, Ag, Rh 单元素限量

法^[1]及精密库仑分析方法^[2-3]能直接用于 99.50%~99.95% 主体元素(金)的检测外,其他技术都难于实

现。过去直接测定法在对纯度要求不太高的首饰行业应用外,很少应用于其他行业。另一种方式是

表 2 国外纯贵金属产品标准中对化学杂质的限量

Table 2 Chemical impurities limit in precious metals product standards published overseas

标准 Standard	牌号 Grade	纯度 Purity	杂质要求 Impurities limit
ASTM B562-95(2017) Standard specification for refined gold	Grade 99.995	$w(\text{Au}) \geq 99.995\%$	无杂质总和限量; Ag, Cu, Pd, Fe, Pb, Si, Mg, Bi, Sn, Cr, Mn 单元素限量
	Grade 99.99	$w(\text{Au}) \geq 99.99\%$	无杂质总和限量; Ag, Cu, Pd, Fe, Pb, Si, Mg, As, Bi, Sn, Cr, Ni, Mn 单元素限量
	Grade 99.95	$w(\text{Au}) \geq 99.95\%$	$w(\text{Ag} + \text{Cu}) \leq 0.04\%$; Ag, Cu, Pd, Fe, Pb 单元素限量
	Grade 99.5	$w(\text{Au}) \geq 99.5\%$	无杂质单元素及总和限制(直接测定金)
ASTM B413-97a(2017) Standard specification for refined silver	Grade 99.99	$w(\text{Ag}) \geq 99.99\%$	无杂质总和限量; Bi, Cu, Fe, Pb, Pd, Se, Te 单元素限量
	Grade 99.95	$w(\text{Ag}) \geq 99.95\%$	无杂质总和限量; Bi, Cu, Fe, Pb 单元素限量
	Grade 99.90	$w(\text{Ag}) \geq 99.90\%$	无杂质总和限量; $w(\text{Ag} + \text{Cu}) \geq 99.95\%$; Bi, Cu, Fe, Pb 单元素限量
ASTM B561-94(2018) Standard specification for refined platinum	Grade 99.99	$w(\text{Pt}) \geq 99.99\%$	无杂质总和限量; Rh, Pd, Ru, Ir, Au, Ag, Pb, Sn, Zn, Fe, Mg, Cu, Si, Ca, Mn, Al, Ni, Cr, Sb, As, Bi, Te, Cd, Mo 单元素限量
	Grade 99.95	$w(\text{Pt}) \geq 99.95\%$	
ASTM B589-94(2017) Standard specification for refined palladium	Grade 99.95	$w(\text{Pd}) \geq 99.95\%$	除 Pd 以外的铂族元素总量 $w \leq 0.03\%$; Au, Ag, Pb, Sn, Zn, Fe, Cu, Si, Mg, Ca, Al, Ni, Cr, Co, Mn, Sb 单元素限量
ASTM B616-96(2018) Standard specification for refined rhodium	Grade 99.95	$w(\text{Rh}) \geq 99.95\%$	无杂质总和限量; Pt, Ir, Pd, Ru, Pb, Sn, Zn, As, Bi, Cd, Fe, Si, Ag, Au, Cu, Ni, Te, Mn, Ca, Al, Cr, Mn, Sb, Co, B 单元素限量
	Grade 99.90	$w(\text{Rh}) \geq 99.90\%$	无杂质总和限量; Pt, Ir, Pd, Ru, Pb, Sn, Zn, As, Bi, Cd, Fe, Si, Ag, Au, Cu, Ni, Te, Mn, Ca, Al, Cr, Mn, Sb, Co, B 单元素限量
	Grade 99.80	$w(\text{Rh}) \geq 99.80\%$	无杂质总和限量; Pt, Ir, Pd, Ru, Pb, Sn, Zn, As, Bi, Cd, Fe 单元素限量
ASTM B671-81(2017) Standard specification for refined iridium	Grade 99.90	$w(\text{Ir}) \geq 99.90\%$	无杂质总和限量; Rh, Pt, Pd, Ru, Pb, Si, Sn, Zn, As, Bi, Cd, Fe, Ag, Au, Cu, Ni, Cr 单元素限量
	Grade 99.80	$w(\text{Ir}) \geq 99.80\%$	无杂质总和限量; Rh, Pt, Pd, Ru, Pb, Si, Sn, Zn, As, Bi, Cd, Fe 单元素限量
ASTM B717-96(2012) Standard specification for refined ruthenium	Grade 99.90	$w(\text{Ru}) \geq 99.90\%$	无杂质总和限量; Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Fe, Si, Cu, Ca, Sn, Ag, Na, Au 单元素限量
	Grade 99.80	$w(\text{Ru}) \geq 99.80\%$	

间接测定法,即通过检测贵金属中所含杂质元素的各分量后,用 100% 差减测得杂质元素的总量,间接求得贵金属元素的含量,这种方式是较普遍采用的。一般纯贵金属的产品标准中,要求控制的杂质元素少则有 5 个,多时甚至有 20 余个,并根据贵金属不同纯度的要求,杂质元素含量范围从 $\mu\text{g/g}$ 到 ng/g 、 pg/g 甚至 fg/g 量级,且不仅对杂质元素的总量有控制要求,而且对单个元素的分量也有要求。因此,对贵金属纯度的分析技术需要具有检测元素范围广、灵敏度高的特点,并尽可能提供更多的所需信息。

此外,由于在粉末状贵金属湿法精炼工艺中,往往会产生一些影响纯度的过量非金属元素,如 O、C、N 等,在过去的纯贵金属标准中未包含对这些非金属杂质元素的限量,用户在用粉末状贵金属进行熔炼的过程中,有发生冒烟等异常现象导致熔炼损耗过大而投诉检测不准。因此,为了解决此争议,国内在 2015 年修订的产品标准中增加了对灼烧失量的限制(如 GB/T 1419 — 2015、GB/T 1421 — 2018 等)。

2 国内外纯贵金属检测技术发展情况

2.1 电弧和火花原子发射光谱技术

在 20 世纪,可能是由于贵金属的难溶解使其在湿法化学分析方面存在困难,从而鼓励了在发射光谱上的应用。1922 年 Meggers 等发表了 Pt 中 Rh 质量分数为 0.001%、0.01%、0.5% 和 1.0% 的火花光谱谱线以来,发射光谱法在贵金属纯度分析上的研究不断取得进展,并在 20 世纪 50、60 年代得到广泛应用。在纯贵金属的原子发射光谱分析中,一般是使用各种不同的方式把试样引入到电弧和火花光源间隙中进行激发。其中最常用的就是把粉末试样装入石墨电极小孔中或将粉末压丸进行蒸发激发的方法;也有以金属棒作电极直接激发的方式用于生产控制分析中。直流电弧发射光谱法由于分析的绝对灵敏度高、背景低,在贵金属分析上具有其他光谱不可比拟的优势并获得广泛的应用^[4-5]。在 20 世纪 50、60 年代,许多国家包括中国,对贵金属冶金产品的分析标准大多采用了直流电弧技术,包括全苏标准化协会(ГОСТ)审批的贵金属系列分析方法;美国

材料试验协会(ASTM)推荐的至今还在使用的粉末压丸的直流电弧分析标准^[6-7]以及我国冶金行业的粉末试样直流电弧系列贵金属纯度分析标准^[8-16]。这些技术在过去的几十年中,为各国的贵金属精炼和贸易起到了很大的促进作用。

但是,由于电弧和火花原子发射光谱技术都需要采用相应的粉末、棒状或块状标样绘制校准曲线或校准设备;而贵金属标样的研制不仅费时而且成本巨大;此外,电弧和火花原子发射光谱技术的精密

度和准确度也与后来居上的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、辉光放电质谱(GD-MS)等技术差距巨大,使其应用受到了极大的限制^[17]。尽管如此,相较于溶液进样的 ICP-AES 和 ICP-MS,电弧和火花原子发射光谱技术目前在难溶贵金属如铱(Ir)、钌(Ru)的纯度检测上仍然具有一定的优势。国内外发布的贵金属纯度分析的电弧和火花原子发射光谱标准方法见表 3。

表 3 国内外发布的贵金属纯度分析的电弧和火花原子发射光谱标准方法

Table 3 Standard methods of arc and spark atomic emission spectrometry for purity analysis of precious metals published at home and abroad

序号 No.	标准方法 Standard method	方法提要 Method abstract
1	GB/T 11066.5 — 2008 金化学分析方法-银、铜、铁、铅、铋和铊量的测定-原子发射光谱法	使用纯金棒状电极,交流电弧激发进行测定,对 Au(99.95%~99.99%)中 6 种元素测定范围 0.0005%~0.020%
2	GB/T 11066.7 — 2009 金化学分析方法-银、铜、铁、铅、铋、钼、钨、锡、镍、锰和铬量的测定-火花原子发射光谱法	使用有证纯金标样;将试样加工压制成片状,用火花激发直接测定 Au(99.95%~99.99%);12 种元素测定范围 0.0002%~0.040%
3	GB/T 11067.7 — 1989 银化学分析方法-发射光谱法测定铜、铋、铁、铅、金和铊量	使用国家级银棒标样;试样用交流电弧激发测定 Ag(99.95%~99.99%);6 种元素测定范围 0.0003%~0.012%
4	YS/T 959 — 2014 银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、铋、钼、钨和碲量的测定 火花原子发射光谱法	使用有证纯银标样;试样加工成片状,用火花激发直接测定 Ag(99.95%~99.99%);8 种元素测定范围 0.0002%~0.0500%
5	YS/T 361 — 2006 纯铂中杂质元素的发射光谱分析	采用自制粉末标样;样品转化为粉末,加石墨粉作缓冲剂,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Pt(99.95%~99.99%);18 种元素测定范围 0.0001%~0.06%
6	YS/T 362 — 2006 纯钨中杂质元素的发射光谱分析	采用自制粉末标样;样品转化为粉末,加石墨粉作缓冲剂,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Pd(99.95%~99.99%);18 种元素测定范围 0.0001%~0.04%
7	YS/T 363 — 2006 纯铑中杂质元素的发射光谱分析	采用自制粉末标样;样品转化为粉末,加石墨粉作缓冲剂,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Rh(99.9%~99.99%);11 种元素测定范围 0.0001%~0.04%
8	YS/T 364 — 2006 纯铱中杂质元素的发射光谱分析	采用自制粉末标样;样品转化为粉末,加石墨粉作缓冲剂,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Ir(99.9%~99.99%);16 种元素测定范围 0.00026%~0.040%
9	YS/T 365 — 2006 高纯铂中杂质元素的发射光谱分析	采用自制粉末标样;样品转化为粉末,加石墨粉作缓冲剂,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Pt(99.995%~99.999%);11 种元素测定范围 0.00001%~0.013%
10	E 378-97 Standard test method for spectrographic analysis of silver by the powder technique	采用自制硝酸银粉末标样;纯银样品溶解转化为硝酸银粉末,装入杯状石墨电极,直流电弧激发摄谱测定 Cu、Pb、Zn、Bi、Pd、Cr、Fe、Ni、Mn、Sn;11 种元素测定范围 0.0001%~0.1%

2.2 火焰原子吸收光谱和紫外可见分光光度技术

在 20 世纪 80 年代,相对于电弧和火花原子发射光谱技术,由于火焰原子吸收光谱和紫外可见分光光度设备使用成本低并使用易配制的标准溶液,因此在贵金属纯度分析中曾获得普遍的应用,同期国内发布了许多杂质元素分析的标准方法(表 4)。

表 4 中发布的原子吸收光谱法和光度法分析标准,基本上是单元素测定,对多元素分析存在速度慢、效率低的问题,而且火焰原子吸收光谱法对高熔点元

素无法测定。但进入 20 世纪 90 年代后,随着具有多元素同时测定、低检出限的电感耦合等离子体原子发射光谱和电感耦合等离子体质谱技术的成熟普及应用,它们已开始逐步被取代。

2.3 电感耦合等离子体原子发射光谱与电感耦合等离子体质谱技术

自 20 世纪 80 年代以来,电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)由于优异的检出能力、快速、准确、线性动态范围宽、干扰可有效校正等优点,在纯

表 4 国内发布的火焰原子吸收光谱和紫外可见分光光度法的贵金属纯度分析标准

Table 4 Testing standards for purity analysis of purity precious metals by flame atomic absorption spectrometry and UV visible spectrophotometry published in China

序号 No.	标准方法 Standard method	方法提要 Method abstract
1	GB/T 11066.2 — 2008 金化学分析方法-银量的测定-火焰原子吸收光谱法	试样用王水分解,用乙酸乙酯萃取分离 Au 后制成测试液,用火焰原子吸收光谱法测定;含量范围 0.0005%~0.0400%
2	GB/T 11066.3 — 2008 金化学分析方法-铁量的测定-火焰原子吸收光谱法	试样用王水分解,用乙酸乙酯萃取分离 Au 后制成测试液,用火焰原子吸收光谱法测定;含量范围 0.0005%~0.0080%
3	GB/T 11066.4 — 2008 金化学分析方法-铜、铅和铋量的测定-火焰原子吸收光谱法	试样用王水分解,用乙酸乙酯萃取分离 Au 后制成测试液,用火焰原子吸收光谱法测定;测定范围 0.0005%~0.0250%
4	GB/T 11066.6 — 2008 金化学分析方法-镁、镍、锰和钡量的测定-火焰原子吸收光谱法	试样用王水分解,用乙酸乙酯萃取分离 Au 后制成测试液,用火焰原子吸收光谱法测定 4 种元素;测定范围 0.0001%~0.0500%
5	GB/T 11066.10 — 2009 金化学分析方法-硅量的测定-钼蓝分光光度法	试样用混合酸溶解,盐酸羟胺还原 Au,抗坏血酸还原硅钼杂多酸,波长 810 nm 处光度法测定 Si;测定范围 0.0010%~0.0050%
6	GB/T 11067.1 — 2006 银化学分析方法-银量的测定-氯化银沉淀-火焰原子吸收光谱法	试样用 HNO ₃ 分解;定量加入 NaCl 沉淀大部分 Ag 成 AgCl,振荡澄清,火焰原子吸收光谱法测定溶液中剩余 Ag ⁺ ;测定范围 99.850%~99.980%
7	GB/T 11067.2 — 2006 银化学分析方法-铜量的测定-火焰原子吸收光谱法	试料用 HNO ₃ 溶解,加 HCl 生成 AgCl 沉淀过滤分离;用火焰原子吸收光谱法测定滤液中 Cu;测定范围 0.0005%~0.060%
8	GB/T 11067.5 — 2006 银化学分析方法-铅和铋量测定-火焰原子吸收光谱法	试样用 HNO ₃ 分解,以 La(OH) ₃ 富集 Pb 和 Bi,与 Ag 分离;用火焰原子吸收光谱法测定 Pb 和 Bi;测定范围 0.0005%~0.050%
9	GB/T 11067.6 — 2006 银化学分析方法-铁量的测定-火焰原子吸收光谱法	试样用 H ₂ SO ₄ 溶解,在氨性溶液中以 La(OH) ₃ 富集 Fe,与 Ag 分离,用火焰原子吸收光谱法测定 Fe;测定范围 0.0005%~0.010%

贵金属分析上得到了迅速的普及应用^[18-20]。而之后出现的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有比 ICP-AES 更优异的检出能力,在超高纯贵金属纯度分析上发挥了其优势^[21-23]。但是,ICP-AES 及 ICP-MS 最大的缺点都是溶液进样,需要将贵金属制备为溶液才能进行准确检测,而贵金属中的 Rh、Ir、Ru 等制备为溶液是一件非常困难的事,特别是 Ir 和 Ru。因此使得 ICP-AES 及 ICP-MS 在 Ir 和 Ru 的纯度检

测应用上受到了限制。表 5 为目前国内批准发布的高纯贵金属原料纯度分析的 ICP-AES 及 ICP-MS 标准方法。

从表 5 中发布的 ICP-AES 及 ICP-MS 标准方法来看,由于检测灵敏度问题,ICP-AES 法一般只能满足 99.95% 贵金属纯度的分析要求,而 ICP-MS 可以解决 99.999% 贵金属纯度的分析要求。当然,首先都需要解决贵金属溶解问题并注意过程污染。

表 5 国内外发布的高纯贵金属原料纯度分析 ICP-AES 及 ICP-MS 标准方法

Table 5 Testing standards for purity analysis of high purity precious metal materials by ICP-AES and ICP-MS published at home and abroad

序号 No.	标准方法 Standard method	方法提要 Method abstract
1	GJB 950.1A — 2008 贵金属及其合金微量元素分析方法 第 1 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金及金合金、银及银合金、钯合金中微量铅、铋、铀、铁	金试料用混合酸溶解,盐酸联氨还原 Au;银试料用 HNO ₃ 溶解,Y 作为载体共沉淀富集待测元素,ICP-AES 测定;测定范围 Au 99.99%、Ag 99.99%(0.00025%~0.025%);Ag 99.9%(0.0008%~0.3%)
2	GJB 950.2A — 2008 贵金属及其合金微量元素分析方法 第 2 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂及铂合金、钯合金中微量金、铁	试料用 HCl、HNO ₃ 混合酸溶解,ICP-AES 测定;测定范围 Pt1、Pt2(0.001%~0.10%)
3	GB/T 25934.1 — 2010 高纯金化学分析方法 第 1 部分:乙酸乙酯萃取分离-ICP-AES 法测定杂质元素的含量	试料用混合酸溶解,乙酸乙酯萃取分 Au,ICP-AES 测定水相浓缩液各元素;测定范围 0.0002%~0.0010%
4	GB/T 25934.2 — 2010 高纯金化学分析方法 第 2 部分:ICP-MS 标准加入校正-内标法测定杂质元素的含量	样品用混合酸溶解,通过加入内标元素和采用标准加入校正的方式,ICP-MS 测定各元素;测定范围 0.0002%~0.0010%
5	GB/T 25934.3 — 2010 高纯金化学分析方法 第 3 部分:乙醚萃取分离-ICP-AES 法测定杂质元素的含量	试料用混合酸分解,乙醚萃取分 Au,ICP-MS 测定水相浓缩液各元素;测定范围 0.0002%~0.00050%
6	GB 11066.8 — 2009 金化学分析方法-银、铜、铁、铅、铋、钡、镁、锰和铬量的测定-乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法	试料用混合酸分解,乙酸乙酯萃取分 Au,ICP-AES 测定水相浓缩液各元素;测定范围 0.0001%~0.0500%

检测技术,为我国相关领域的发展提供支撑和保障。

国内现有的高纯贵金属检测方法在 2008 年前发布的标准中仍以粉末发射光谱法、原子吸收光谱法为主流;2009 年后 ICP-AES 法、ICP-MS 法成为主流;今后,随着超高纯金属材料制备技术的迅速发展,各类 ICP-MS 法和 GD-MS 法将成为高纯贵金属检测发展的主流工具,并且相互补充。当然,适用于 GD-MS 的高纯贵金属检测实物标准样品的研制也是目前亟待解决的问题。

此外,未来需要关注的是对纯贵金属产品力学性能以及电、磁、光性能均有很大影响的非金属杂质元素及物理杂质检测技术的研发及相关标准的建立,以进一步提升高纯金属材料的全面表征和综合评价水平。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,全国有色金属标准化技术委员会.GB/T 11066.1—2008 金化学分析方法 金量的测定 火试金法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 董守安.贵金属的精密分析[J].贵金属,1994,15(1):73-78.
DONG Shou-an.Precision analysis of precious metals[J].Precious Metals,1994,15(1):73-78.
- [3] 董守安.贵金属的精密库仑分析-I.金纯度的测定[J].分析实验室,1991,10(5):19-22.
DONG Shou-an.Precise coulometric titration of the precious metals I: Determination of gold in pure gold[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory,1991,10(5):19-22.
- [4] 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 Yu-fang, ZHAO Yun-kun, et al. Determination of 21 impurities in pure platinum by emission spectrometry method[J].Precious Metals, 2002, 23(1): 36-38.
- [5] 刘伟,方卫.原子发射光谱法测定钨中 21 个杂质元素[J].贵金属,2003,24(2):53-56.
LIU Wei, FANG Wei. The determination of 21 impurities in osmium by AES[J].Precious Metals, 2003, 24(2): 53-56.
- [6] ASTM.E1446-13 Standard test method for chemical analysis of refined gold by direct current plasma atomic emission spectrometry[S].American,2013.
- [7] ASTM.E378-97 Standard test method for spectrographic analysis of silver by the powder technique (Withdrawn 2004)[S].American,2004.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,全国有色金属标准化技术委员会.GB/T 11066.5—2008 金化学分析方法-银、铜、铁、铅、铋和铊量的测定-原子发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,全国有色金属标准化技术委员会.GB/T 11066.7—2009 金化学分析方法 银、铜、铁、铅、铋、钨、钼、锡、镍、锰和铬量的测定 火花原子发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,全国有色金属标准化技术委员会.GB/T 11067.7—1989 银化学分析方法-发射光谱法测定铜、铋、铁、铅、金和铋量[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [11] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 959—2014 银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、铋、钨和碲量的测定 火花原子发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [12] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 361—2006 纯铂中杂质元素的发射光谱分析[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [13] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 362—2006 纯钨中杂质元素的发射光谱分析[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [14] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 365—2006 高纯铂中杂质元素的发射光谱分析[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [15] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 363—2006 纯铈中杂质元素的发射光谱分析[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [16] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 364—2006 纯铈中杂质元素的发射光谱分析[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [17] M P Mogorosi. The optimization and calibration of spark-optical emission spectroscopy for the analysis of trace impurities in ultra-pure Pt, Pd and Rh[D].Johannesburg: Science University of the Witwatersrand, 2014.
- [18] 刘伟,方卫,何姣,等.还原、沉淀分离 ICP-AES 测定纯银中 20 个杂质元素[J].贵金属,2009,30(2):53-58.
LIU Wei, FANG Wei, HE Jiao, et al. Separation with reduction and precipitation for determination of 20 impurities in pure silver by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2009, 30(2): 53-58.
- [19] 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钨粉中 19 种杂质元素[J].冶金分析,2014,34(5):35-40.
LI Guang-li, GAN Jian-zhuang, MA Yuan, et al. Determination of nineteen impurity elements in rhodium powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry multi-component spectral fitting correction[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5): 35-40.

- [20] 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 Guang-li, XU Guang, HE Jiao, et al. MSF for determination of 22 impurities in pure platinum by ICP-AES [J]. *Precious Metals*, 2010, 31(4): 46-51.
- [21] 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 Xiang-sheng, ZHANG An-ding, LIU Yu-long, et al. Determination of high purity gold by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 28(3): 322-325.
- [22] 李光俐, 何姣, 周世平, 等. ICP-MS 法测定高纯铂中 18 个痕量杂质元素[J]. *贵金属*, 2015, 36(3): 60-65.
LI Guang-li, HE Jiao, ZHOU Shi-ping, et al. Determination of 18 trace-impurities in high purity platinum by ICP-MS [J]. *Precious Metals*, 2015, 36(3): 60-65.
- [23] 李秋莹, 甘建壮, 李立新, 等. ICP-MS 法测定高纯钯中 18 个痕量杂质元素[J]. *贵金属*, 2017, 38(4): 49-55.
LI Qiu-ying, GAN Jian-zhuang, LI Li-xin, et al. Determination of 18 trace impurities in high purity palladium by ICP-MS [J]. *Precious Metals*, 2017, 38(4): 49-55.
- [24] 詹科, 孙平, 种娜. 辉光放电质谱仪直接测定高纯银的痕量杂质元素[J]. *硅谷*, 2014(9): 126-127.
ZHAN Ke, SUN Ping, ZHONG Na. Determinating of trace elements in high-purity silver by GDMS [J]. *Silicon Valley*, 2014(9): 126-127.
- [25] 刘红, 魏茹欣, 李爱嫦, 等. 辉光放电质谱法测定铱及铱合金中的 16 种杂质[J]. *分析实验室*, 2018, 37(2): 188-191.
LIU Hong, WEI Ru-xin, LI Ai-chang, et al. Analysis for 16 elements in iridium alloys by glow discharge mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(2): 188-191.

Development history and current situation of pure precious metal products and their testing technical standards

FANG Wei¹, LI Shi-yu², REN Chuan-ting¹, MA Yuan¹
WANG Ying-jin¹, YANG Xiao-tao¹

(1. Sino-Platinum Metals Testing Technology(Yunnan) Co., Ltd., Kunming 650106, China; 2. Precious Metals International (Singapore) Pte. Ltd., Singapore 048581)

Abstract: The standards of pure precious metal products and the corresponding testing standards issued at home and abroad were summarized. The development history and current situation of precious metal products and their testing technical standards were reviewed. The differences of product standard parameters at home and abroad as well as the advantages and disadvantages of various testing technology methods were compared. The existing problems at present were analyzed and discussed. The development trend and hot spots in future were prospected.

Key words: pure precious metal product; testing technical standard; development history and current situation