



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101551357 B

(45) 授权公告日 2013.02.06

(21) 申请号 200910014394.5

JP 2004101261 A, 2004.04.02,

(22) 申请日 2009.02.26

冯先进. 金属铅中微量银、铋的 ICP-MS 法测定方法研究. 《矿冶》. 2002, 第 11 卷 (第 4 期), 90-92.

(73) 专利权人 中国兵器工业集团第五三研究所  
地址 250031 山东省济南市天桥区田家庄东路 3 号

审查员 海岩冰

(72) 发明人 李本涛 冯典英 赵华 黄辉

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公  
司 37205

代理人 苗峻

(51) Int. Cl.

G01N 27/68 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1437014 A, 2003.08.20,

CN 101281165 A, 2008.10.08,

CN 1484016 A, 2004.03.24,

CN 2533463 Y, 2003.01.29,

JP 2007170915 A, 2007.07.05,

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法

(57) 摘要

本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法, 采用高纯硝酸溶解样品, 电解法去除样品中的铅; 利用电感耦合等离子体质谱仪采用跳峰方式对空白、工作曲线标准溶液以及待测样品元素扫描测试, 得到待测元素的含量。本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法操作方便, 可有效消除总固含量过高造成的基体效应, 避免样品制备过程中的污染, 大大降低记忆效应, 显著提高测试精度。本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法, 适用于多种微量金属杂质含量的分析测试。

1. 一种高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法,包括样品处理和测试两部分,具体过程包括:

a. 样品处理:将精确定量的样品溶解在 1 : 10 ~ 20 的高纯稀硝酸中;以铂网为电极,在 1.0A ~ 1.2A 条件下对样品电解 2h/g ~ 3h/g,对电解液定容后得到待测样品试液;

b. 空白制备:将与 a 过程等量的 1 : 10 ~ 20 高纯稀硝酸采用与 a 相同的条件处理,制备空白;

c. 工作曲线标准溶液制备:采用与待测样品对应各元素的标准储备液配制具有梯度浓度的标准溶液,溶液浓度范围 0.2 ~ 2.0  $\mu$ g/L;

d. 测试与数据处理:采用跳峰方式对空白、工作曲线标准溶液以及待测样品元素扫描测试,得到待测元素的含量。

2. 权利要求 1 所述的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法,所述的微量金属杂质为 Fe、Zn、Sn、Cu、Al、Bi、Mg、Sb、As、Ag。

## 高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法

### [0001] 一、所属领域

[0002] 本发明属于分析测试技术领域,涉及高纯金属中微量杂质的处理与测试技术,特别涉及高纯金属中微量杂质的 ICP-MS 方法。

### 二、背景技术

[0003] 通常高纯铅中微量金属杂质的测定方法采用原子吸收法,采用电解法或沉淀法进行样品处理,将样品中大量的铅除去,浓缩后采用原子吸收法进行杂质成分的测定。该方法操作过程简便,但基体效应严重,由于原子吸收法的检出限相对较高,样品浓缩是必要的,浓缩过程易带入其它杂质,从而影响测定精度。

[0004] ICP-MS 法已被广泛用于微量和痕量元素的检测,但较高的总溶解固体量 (TDS) 会引起采样锥的逐渐堵塞,使信号被严重抑制,还会造成严重的记忆效应。黄冬根等在“ICP-MS 法测定铅栅板中微量及杂质成分”(《理化检测-化学分册》2006,42(1)31~34)一文中介绍了一种利用硫酸沉淀法处理样品的 ICP-MS 金属杂质检测方法,利用硫酸沉淀法将大量的铅除去,然后再利用 ICP-MS 法对金属杂质进行检测,由于硫酸基体谱图复杂,易产生多原子离子干扰,从而影响测定精度。

### 三、发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种有效抑制基体效应和记忆效应,具有良好测试精度,操作简便的高纯铅中微量杂质的 ICP-MS 方法,包括样品处理方法和测试方法。

[0006] 本发明的目的是这样实现的,采用高纯硝酸溶解样品,电解法去除样品中的铅;利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 进行样品中微量金属元素的测定。

[0007] 本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法,包括样品处理和测试两部分,具体过程包括:

[0008] a. 样品处理:将精确定量的样品溶解在 1:10~20 的高纯稀硝酸中;以铂网为电极,在 1.0A~1.2A 条件下对样品电解 2h/g~3h/g,对电解液定容后得到待测样品试液;

[0009] b. 空白制备:将与 a 过程等量的 1:10~20 高纯稀硝酸采用与 a 相同的条件处理,制备空白;

[0010] c. 工作曲线标准溶液制备:采用与待测样品对应各元素的标准储备液配制具有梯度浓度的标准溶液,溶液浓度范围 0.2~2.0 μg/L;

[0011] d. 测试与数据处理:采用跳峰方式对空白、工作曲线标准溶液以及待测样品元素扫描测试,得到待测元素的含量。

[0012] 本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法,所述的微量金属杂质包括但不限于 Fe、Zn、Sn、Cu、Al、Bi、Mg、Sb、As、Ag、Ti、Ca、Nb、Au、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Ga、Sr、Zr、Cd、Ba、K、Li。

[0013] 本发明涉及的高纯铅中微量金属杂质的 ICP-MS 测定方法操作方便,利用电解法将大量的铅除去,有效消除总固含量过高造成的基体效应,避免样品制备过程中的污染,大

大降低记忆效应,显著提高测试精度。

#### [0014] 四、具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对发明涉及的技术方案进行进一步描述,但不作为对发明内容的限制。

[0016] 以高纯铅中 Fe、Zn、Sn、Cu、Al、Bi、Mg、Sb、As、Ag 元素的测试为例,对发明涉及的技术方案进行详细描述。

[0017] a. 样品处理:称取 1~2g 高纯铅(精确至 0.0002g),于 400mL 洁净的石英烧杯中,加入 40mL 1:10(硝酸:水)高纯硝酸(高纯硝酸采用优级纯经过二级亚沸蒸馏制备),50℃以下加热至完全溶解,加入 200mL 二级亚沸蒸馏水。

[0018] 将盛有试样的石英烧杯移至电解仪,加入洗净的搅拌磁子搅拌,插入洁净的铂网电极,在 1.2A 的电解电流下电解 5 小时,在不切断电源的情况下,迅速取出电极,并用二级亚沸蒸馏水对电极和表皿进行清洗,洗液收集与试样烧杯中。将试液定量转移至 1000mL 容量瓶中,定容至刻度。

[0019] b. 空白制备:于 400mL 洁净的石英烧杯中,加入 20mL 1:10(硝酸:水)高纯硝酸(高纯硝酸采用优级纯经过二级亚沸蒸馏制备),加入 200mL 二级亚沸蒸馏水。将石英烧杯移至电解仪,加入洗净的搅拌磁子搅拌,插入洁净的铂网电极,烧杯上面盖两个半圆的表皿,在 1.2A 的电解电流下电解 5 小时,在不切断电源的情况下,迅速取出电极,并用二级亚沸蒸馏水对电极和表皿进行清洗,洗液收集与试样烧杯中。将试液定量转移至 1000mL 容量瓶中,定容至刻度。作为空白溶液。

[0020] c. 工作曲线标准溶液制备:准确移取 0.2mL、1.0mL、2.0mL 各元素的标准储备液,于三个洗净的 1000mL 容量瓶中,加入 10mL 高纯硝酸(高纯硝酸采用优级纯经过二级亚沸蒸馏制备),使基体中的硝酸保持在 1%,用二级亚沸蒸馏水定容至刻度。此时溶液中元素(Fe、Zn、Sn、Cu、Al、Bi、Mg、Sb、As、Ag)的浓度分别为 0.2 $\mu$ g/L、1.0 $\mu$ g/L、2.0 $\mu$ g/L。

[0021] d. 测试与数据处理:启动 ICP-MS 仪器(型号 ATTOM),按表 1 设置仪器参数,稳定 2 小时,采用跳峰方式对空白溶液、工作曲线标准溶液以及样品试液的待测元素同位素(表 2)进行扫描测试,每种溶液扫描 10 次,同时做加标回收率试验,结果如表 3。

[0022] 表 1 高纯铅中微量金属元素测定仪器条件

[0023]

仪器参数	设定值
RF 功率	1300W
雾室温度	5℃
进样流量	100 $\mu$ L/min
电压值	Quad 1:4V, Quad 2:-11.5V, IC Supply:-2500V
狭缝	Source 231, Collector 281
离子透镜电压参数	V1:23V, V2:14V, H1:-11V, H2:-45V
扫描方式	跳峰
测量时间	50ms
重复次数	10 次

[0024] 表 2 待测元素同位素的选择

[0025]

元素	选择同位素	丰度(%)	可能的干扰
Fe	<sup>57</sup> Fe	2.19	无干扰

Zn	<sup>66</sup> Zn	27.90	无干扰
Sn	<sup>118</sup> Sn	24.22	无干扰
Cu	<sup>63</sup> Cu	69.17	无干扰
Al	<sup>27</sup> Al	100	无干扰
Bi	<sup>209</sup> Bi	100	<sup>209</sup> Po*
Mg	<sup>24</sup> Mg	78.99	无干扰
Sb	<sup>121</sup> Sb	57.21	无干扰
As	<sup>75</sup> As	100	无干扰
Ag	<sup>107</sup> Ag	51.84	无干扰

[0026] \* : <sup>209</sup>Po 含量非常少,可忽略不计。

[0027] 表 3 微量元素测定结果

[0028]

元素	含量, μg/kg	RSD, %	加标回收率, %
Fe	795	1.8	102
Zn	213	1.2	98
Sn	179	1.5	97
Cu	368	0.9	101
Al	512	2.0	97
Bi	437	0.7	99
Mg	602	1.4	103
Sb	391	0.7	99
As	283	0.6	100
Ag	88.6	1.2	103