

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.011

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定纯钌中 19 种杂质元素

贾贵发¹ 李秋莹^{1,2*} 甘建壮^{1,2} 马媛¹ 杨辉¹

(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 建立了激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法测定纯钌中 Mg、Al、Fe、Ni、Cu、Zn、Rb、Rh、Pd、Mo、Ag、Cd、Sn、Ba、Ir、Pt、Au、Pb 和 Si 等 19 种杂质元素的分析方法。优化了仪器参数,给出了激光能量为 60%,剥蚀孔径为 110 μm ,扫描速率为 50 $\mu\text{m/s}$,脉冲频率为 10 Hz,载气流量为 0.74 L/min 条件下,信号强度和稳定性最佳。由于钌标准样品难以获得,因此选择用纯钌粉样品,高温高压溶解后,采用 ICP-MS 法定值所测元素(除硅外)。根据钌粉样品的 ICP-MS 法定值结果确定了测定元素的相对灵敏度因子(RSF),采用相对灵敏度因子(RSF)对所测结果进行校正,方法准确、快速,检出限为 0.007~12.8 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差(RSD)为 10%~30%。测定纯钌中杂质元素,结果与 ICP-MS 法测定的结果吻合。

关键词 激光剥蚀;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);纯钌;杂质元素;相对灵敏度因子

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0051-06

Determination of 19 Impurity Elements in Pure Ruthenium by Laser Denudation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

JIA Guifa¹, LI Qiuying^{1,2*}, GAN Jianzhuang^{1,2}, MA Yuan¹, YANG Hui¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Sino-Platinum Metals Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China;

2. Guiyan Detection Technology (Yunnan) Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China)

Abstract A method for the determination of nineteen impurity elements Mg, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Rh, Pd, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Ir, Pt, Au, Pb and Si in pure ruthenium by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(LA-ICP-MS) was developed. The instrument parameters have been optimized: Giving a laser energy of 60%, denudation pore size 110 μm , the scan rate 50 $\mu\text{m/s}$, pulse rate of 10 Hz and the carrier gas flow rate of 0.74 L/min, signal strength and stability is optimum. Because ruthenium

收稿日期:2020-08-17 修回日期:2020-09-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0305405)

作者简介:贾贵发,男,助理工程师,主要从事贵金属化学分析研究。E-mail:1648143310@qq.com

* 通信作者:李秋莹,女,正高级工程师,主要从事贵金属化学分析研究。E-mail:liqiuying0922@163.com

引用格式:贾贵发,李秋莹,甘建壮,等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定纯钌中 19 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 51-56.

JIA Guifa, LI Qiuying, GAN Jianzhuang, et al. Determination of 19 Impurity Elements in Pure Ruthenium by Laser Denudation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 51-56.

standard sample is difficult to obtain, in this paper, the ruthenium powder was dissolved at high temperature and high pressure, elements other than silicon determined by ICP-MS. The relative sensitivity factor (RSF) of ruthenium powder was determined by ICP-MS. The relative sensitivity factor (RSF) is used to correct the measured results, the method is accurate and quick. The detection limit was 0.007—12.8 $\mu\text{g/g}$, and the relative standard deviation (RSD) was 10%—30%. The method was applied to the quantitative determination of impurity elements in pure ruthenium. The results were in good agreement with those obtained by ICP-MS glow discharge mass spectrometry.

Keywords laser denudation; inductively coupled plasma mass spectrometry; pure ruthenium; impurity element; relative sensitivity factor

前言

钌是一种性能极好的催化剂,是硬质的白色金属,用于氢化、异构化、氧化和重整反应中。贵金属钌的这个特性决定了它的重要地位作用,钌是铂和钯的有效硬化剂,可用于制造钌碳催化剂、电接触合金、以及硬磨硬质合金等。特别是随着化工、冶金、医药、催化等行业和材料学科快速发展,市场对纯钌及其电子产品、航天仪器、化工行业和催化产品的需求快速增长,钌粉中杂质元素含量高低直接影响其材料、产品的电学性能、力学性能、加工工艺和使用寿命。因此,催化、医药、材料研究和生产经营都需要更快、更准确地掌握其杂质元素含量的信息。目前钌粉中杂质元素的测定方法为直流电弧发射光谱法^[1]、辉光放电质谱法(GD-MS)^[2]和 ICP-AES 法^[3];钌化合物中杂质元素检测方法有 ICP-AES 法^[4]。直流电弧发射光谱法必须使用高纯钌基体匹配粉末标准样品,单次测定成本高,而 GD-MS 无标准样品,只能给出半定量结果,ICP-AES 法需样品处理成溶液,在样品前处理阶段容易污染,对试剂及实验环境条件要求高。

钌由于它的难溶性很难解决,虽然通过高温高压消解仪,解决了钌粉的溶解问题,但高温高压下还是无法溶解钌丝、钌片等钌金属样品。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法是一种固体样品直接分析技术,具有样品制备简单、分析速度快、灵敏度高、干扰少、不用分离基体等优点。已应用于地质、冶金、环境、材料科学及高纯金属等领域^[5-8],可实现钌样品近无损的快速分析。

由于贵金属钌标准样品难以获得,本文采用纯钌粉样品,高温高压溶解后,采用 ICP-MS 法定值所测元素(除硅外),获得所测元素的相对灵敏度因子^[9](RSF),再根据相对灵敏度因子对所测元素的

检测结果进行校正。并与电感耦合等离子体质谱法进行比对,结果一致。

1 实验部分

1.1 主要仪器

300D 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)及激光剥蚀固体进样系统(美国 ESI 公司 NWR213)。

1.2 仪器工作参数

所采用的仪器工作参数见表 1。各元素测定同位素为²⁴Mg、²⁷Al、⁵⁶Fe、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁸⁵Rb、¹⁰³Rh、¹⁰⁶Pd、⁹⁷Mo、¹⁰⁹Ag、¹¹⁴Cd、¹²⁰Sn、¹³⁷Ba、¹⁹³Ir、¹⁹⁴Pt、¹⁹⁷Au、²⁰⁸Pb、²⁸Si。

表 1 优化的仪器参数

Table 1 Optimal parameters of instrument

LA	数值	ICP-MS	数值
激光波长/nm	213	射频功率/W	1 000
激光能量/%	60	采样深度/mm	3
剥蚀孔径/ μm	110	方法类型	仅限于数据
脉冲频率/Hz	10	信号采集模式	强度与时间
扫描速率/ ($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	50	等离子气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	13
剥蚀方式	线扫描剥蚀	载气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.74

1.3 实验样品

纯钌样品,纯度 $\geq 99.9\%$ (采用 60 kN 压力的压片机把钌粉直接放入直径 1 cm 磨具中压片或把钌粉压在高纯钢片上备用,金属样品直接测定)。

1.4 实验方法

激光剥蚀采用行扫描剥蚀模式,ICP-MS 法以跳峰方式的时间分辨模式采集数据,选定各元素检测同位素,测定用 ICP-MS 定值的钌样品,根据钌粉样品的 ICP-MS 定值结果确定了测定元素的相对灵敏度因子(RSF),根据相对灵敏度因子对元素

的检测结果进行校正。以 ^{102}Ru 为内标进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 激光剥蚀参数优化

在测试时,基体钌的信号强度及其稳定性远远高于其它元素,因此,优化激光参数时主要以基体钌元素作为参考目标,通过ICP-MS法定值钌粉样品与实际样品测试,逐步优化对影响激光信号的各项参数,主要优化了激光能量、剥蚀孔径、扫描速率、脉冲频率、载气流量等参数,使 ^{102}Ru 的信号强度稳定并达到最大值。采用粉末直接压片和将粉末压在高纯钌片上两种制样方法,并分别测试,对比两种制样方法的测试条件。

2.1.1 激光能量选择

激光能量的大小主要影响单位时间的剥蚀量,单位时间的剥蚀量越大,则通过载气进入到ICP-MS的样品量越多。能量越高,剥蚀量越大,但与此同时,所产生的气溶胶颗粒越大,温度也越高,可能造成部分样品融化,因此需不断调整,选择合适的能量。对于金属样品,较低的能量就能够剥蚀,故选择从较低能量开始剥蚀,通过考察基体元素的信号强度及信号的稳定性(相对标准偏差RSD)来选择合适的能量。选择 ^{102}Ru 作为考察对象,通过不同能量激光对样品进行剥蚀,计算其信号的强度和稳定性(RSD),结果如图1、2所示。

由图1、2可见,激光能量40%以下,样品信号强度较低,而且信号稳定性较差;50%时强度快速上升,且随着能量上升,信号强度随之增加,但同时信号的稳定性随着能量增加而上升,因此,选择信号最稳定的能量参数为60%。

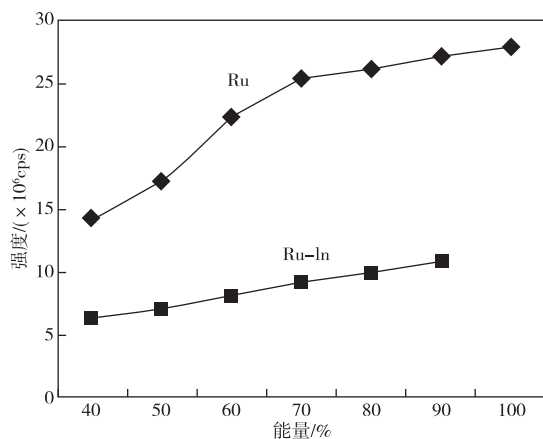


图1 激光能量对信号强度的影响

Figure 1 Effect of laser energy on signal strength.

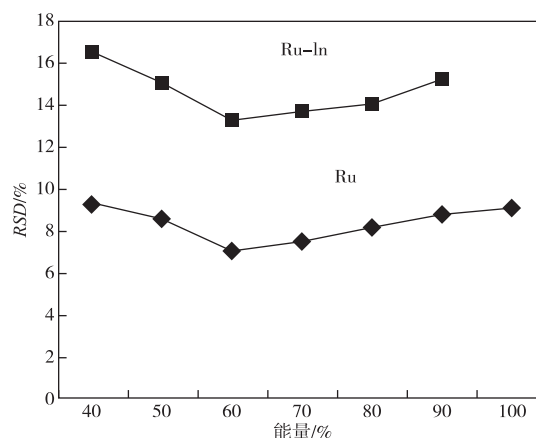


图2 激光能量对信号稳定性的影响

Figure 2 Effect of laser energy on signal stability.

2.1.2 剥蚀孔径选择

剥蚀孔径即激光光斑尺寸,分别以3~110 μm (60 μm 为方形光斑,其余为圆型光斑)共13个尺寸的光斑来剥蚀样品,通过考察基体信号强度和信号的稳定性确定最佳的剥蚀孔径。结果如图3、4所示。

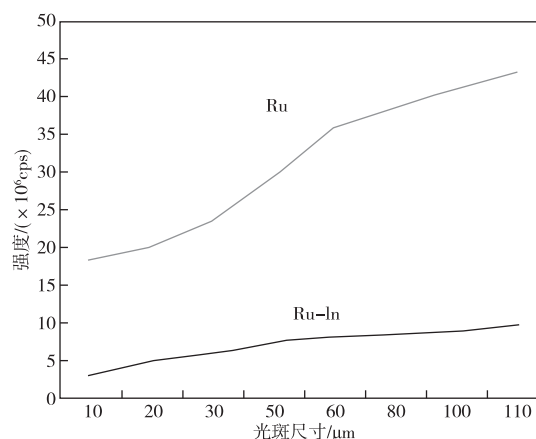


图3 剥蚀孔径对信号强度的影响

Figure 3 Effect of denudation aperture on signal intensity.

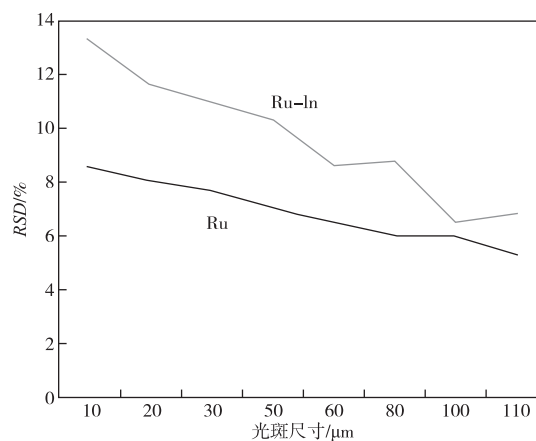


图4 剥蚀孔径对信号稳定性的影响

Figure 4 Effect of denuded aperture on signal stability.

由图 3、4 可见,随着剥蚀光斑尺寸的增加,信号强度组建增强,而且信号的稳定性也随之增强,因此,选择 $110\ \mu\text{m}$ 作为剥蚀光斑参数。

2.1.3 扫描速率选择

扫描速率的大小,决定了激光停留同一位置时间的长短。扫描速率越快,停留时间越短,可能会在样品表面产生空隙,造成信号丢失,使得信号稳定性降低;而扫描速率过低,则会使得停留时间过长,剥蚀坑过深,剥蚀坑的深宽比(D/W)过大,分馏效应增加,信号的强度和稳定性大大降低。以不同的扫描速率($10\sim 110\ \mu\text{m/s}$)测定样品,考察不同速率的基体信号强度和稳定性,选择合适的扫描速率。结果如图 5、6 所示。

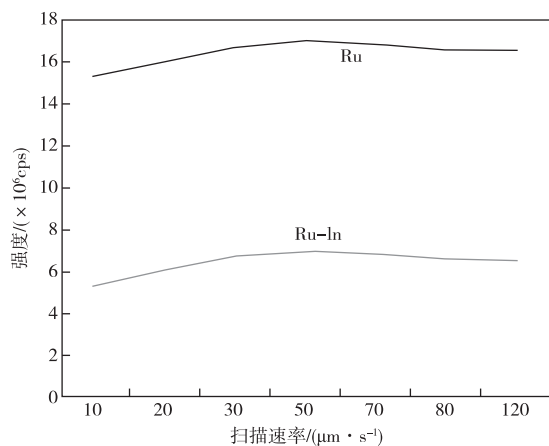


图 5 扫描速率对信号强度的影响

Figure 5 Effect of scanning rate on signal strength

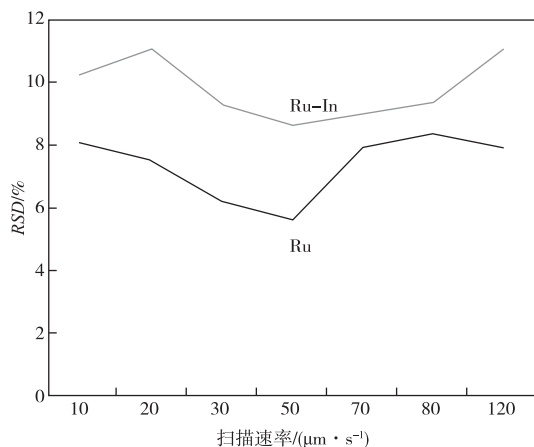


图 6 扫描速率对信号稳定性的影响

Figure 6 Effect of scanning rate on signal stability

由图 5、6 可见,随着扫描速率的增加,信号强度先增强到 $50\ \mu\text{m/s}$ 后又逐渐降低,而且信号的稳定性也随之降低,因此,选择 $50\ \mu\text{m/s}$ 作为剥蚀速率参数。

2.1.4 脉冲频率选择

脉冲频率的高低,影响单位时间内的剥蚀次数,

频率越高,剥蚀次数越多,剥蚀的气溶胶数量越多,但同时剥蚀的剥蚀坑越深,剥蚀坑的深宽比(D/W)越大,分馏效应越明显,信号的稳定性越差;频率越低,则剥蚀量越少,信号的强度越低。以不同的频率($5\sim 20\ \text{Hz}$)测试样品信号强度和稳定性(图 7、8),综合考虑选择 $10\ \text{Hz}$ 的脉冲频率作为参考条件。

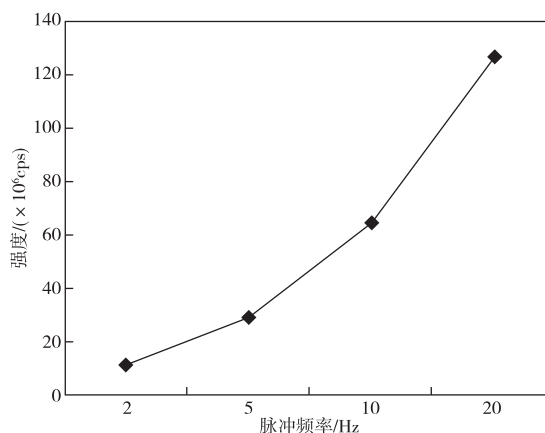


图 7 脉冲频率对信号强度的影响

Figure 7 Effect of pulse frequency on signal strength.

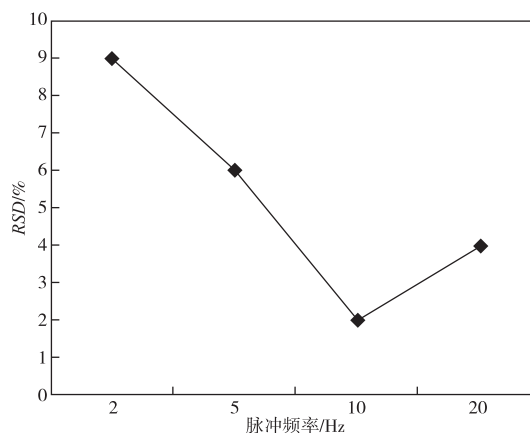


图 8 脉冲频率对信号稳定性的影响

Figure 8 Effect of pulse frequency on signal stability.

2.1.5 载气流量选择

载气(He)的主要作用为带着剥蚀产生的气溶胶颗粒与氩气混合后送入 MS 检测,载气流速过大,可能会使 MS 熄火,影响稳定性,在气流量过小,则可能使剥蚀产生的气溶胶颗粒传输效率降低,影响测定的准确性。以不同的载气流量测试样品,考察基体元素信号强度和稳定性,选择合适的载气流量(图 9、10),综合考虑选择载气流量为 $740\ \text{mL/min}$ 。

2.1.6 剥蚀方式

剥蚀方式的选择,一般根据测试类型选择,Point

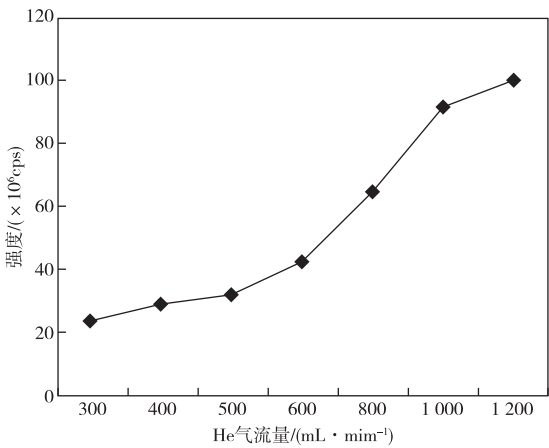


图 9 载气流量对信号强度的影响
Figure 9 Effect of carrier gas flow rate on signal strength.

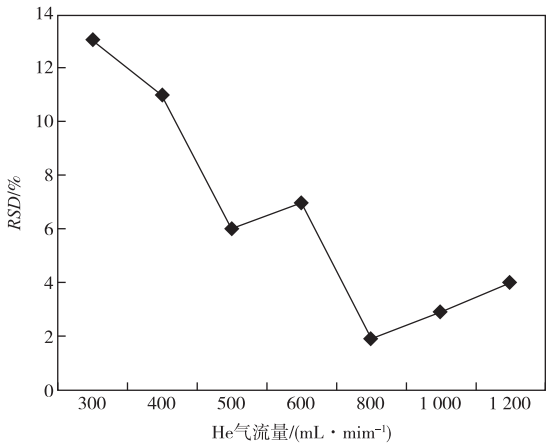


图 10 载气流量对信号稳定性的影响
Figure 10 Effect of carrier gas flow rate on signal stability.

一般用来做小区域的分析以及深度分析,由于信号稳定性较差,较少用于定量分析;Line 可得到空间分布信号,也常用于定量分析;折线(面)用于大面积分析,整体分析。因此,实验选择了 Line Scan 的剥蚀方式来测试。

2.2 相对灵敏度因子校正

由于难以获得纯钨标准样品,实验用 ICP-MS 法定值钨粉样品,计算出所测元素的相对灵敏度因子 RSF。采用 LA-ICP-MS 对钨粉样品平行测定 7 次,计算相对灵敏度因子(RSF),计算公式参照文献^[12]。各元素相对灵敏度因子见表 2。从表 2 中得出 Fe、Sr、Cu、Zn、Sn、Ba、Pb、Ag 元素的相对灵敏度因子接近 1,表明钨粉样品中这些元素的测定结果和 ICP-MS 定值吻合,而其他元素须采用 RSF 对测定结果进行校正。

表 2 各元素相对灵敏度因子

Table 2 Relative sensitivity factor of each element

元素	RSF	元素	RSF	元素	RSF	元素	RSF	元素	RSF
Mg	0.82	Cu	0.93	Pd	0.34	Sn	0.93	Au	0.07
Al	0.22	Zn	0.92	Mo	1.51	Ba	1.18	Pb	0.87
Fe	0.92	Rb	0.27	Ag	0.87	Ir	0.34	Si	-
Ni	6.31	Rh	1.36	Cd	2.41	Pt	6.13		

2.3 检出限

在优化参数的条件下,对载气空白信号测定 11 次。以载气空白信号值的 3 倍标准偏差与基体钨元素信号值的比值,求出各待测元素的检出限,计算公式参照[9],结果见表 3。从表 3 得出各元素的检出限为 0.007~12.8 $\mu\text{g/g}$ 。

表 3 各元素检出限

Table 3 Detection limit for each element

										/(μg · g ⁻¹)	
元素		检出限	元素		检出限	元素		检出限	元素		检出限
Mg	1.09	Cu	0.014	Pd	0.024	Sn	0.026	Au	0.007		
Al	0.39	Zn	0.024	Mo	0.045	Ba	0.009	Pb	0.36		
Fe	0.25	Rb	0.014	Ag	0.019	Ir	0.010	Si	12.8		
Ni	0.014	Rh	0.010	Cd	0.023	Pt	0.029				

2.4 样品分析

采用 LA-ICP-MS 测定了钨粉样品,平行测定 7 次,用表 2 中相对灵敏度因子对所测元素结果进行校正。并与 ICP-MS 法测定结果进行了比对,结果见表 4。从表 4 得出 LA-ICP-MS 各元素的精密度在 10%~30%。校正后的测定结果与 ICP-MS 法结果相吻合。表明了使用 ICP-MS 定值的钨粉样品相对灵敏度因子校正分析结果的可靠性及实用性。

表 4 两种分析方法结果及 LA-ICP-MS 精密度结果

Table 4 Results of 2 analytical methods and precision results of LA-ICP-MS

元素	ICP-MS/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	LA-ICP-MS 平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	LA-ICP-MS RSD/%
Mg	7.15	8.0	24
Al	28.44	18.0	16
Fe	3.22	3.0	29
Ni	0.55	0.50	15
Cu	0.75	0.70	19
Zn	0.68	0.60	20
Rb	0.44	0.40	29
Rh	3.14	2.80	10
Pd	0.39	0.40	26
Mo	0.19	0.40	25
Ag	0.27	0.25	23
Cd	0.24	0.30	22
Sn	12.79	11.8	10
Ba	1.10	1.30	12
Ir	0.38	0.56	23
Pt	0.45	0.33	29
Au	3.08	2.21	25
Pb	<0.1	<0.36	-
Si	-	34.5	30

3 结论

采用激光剥蚀固体进样,建立了 LA-ICP-MS 法测定纯钌中 Mg、Al、Fe、Ni、Cu、Zn、Rb、Rh、Pd、Mo、Ag、Cd、Sn、Ba、Ir、Pt、Au、Pb 和 Si 杂质元素的分析方法。通过仪器参数优化,提高了方法准确度和精密度。方法的检出限为:0.007~12.8 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差 RSD 为 10%~30%。通过 ICP-MS 定值的纯钌粉样品相对灵敏度因子进行校正,测定结果与 ICP-MS 法结果吻合,证实了使用 ICP-MS 定值钌粉的相对灵敏度因子校正分析结果的可靠性及实用性。可用于纯钌中杂质近无损快速检测,具有良好的应用价值。

参考文献

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 钌粉:YS/T 682—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Ruthenium powder: YS/T 682—2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 钌粉化学分析方法 铅、铁、镍、铝、铜、银、金、铂、铋、铈、铉、硅量的测定 辉光放电质谱法:GB/T23275—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for chemical analysis of ruthenium powder determination of lead, iron, nickel, aluminum, copper, silver, gold, platinum, iridium, palladium, rhodium-Glow discharge mass spectrometry: GB/T23275—2009 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2009.
- [3] 任传婷,马媛,甘建壮,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯钌中 26 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2019,39(5):71-76.
REN Chuanting, MA Yuan, GAN Jianzhuang, et al. Determination of twenty-six impurity elements in pure ruthenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(5):71-76.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 三氯化钌化学分析方法 第 2 部分:铝、钙、镉、铜、铁、锰、镁、钠量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法:YS/T 1201. 2—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of ruthenium trichloride-Part 2:Determination of aluminium, calcium, cadmium, copper, iron, manganese, magnesium and sodium content-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: YS/T1201. 2—2017 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2017.
- [5] 冯流星,王军. 同位素稀释-激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定生物组织样品中铁元素含量[J]. 分析化学, 2014,42(4):536-541.
FENG Liuxing, WANG Jun. Quantitative analysis of iron in biological Tissue section by isotope dilution laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(4):536-541.
- [6] 石蕊,金献忠. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定纯铝及铝丝中铁、硅、铜、锰、镁、钛、铬和镍[J]. 理化检验-化学分册, 2015,51(6):837-841.
SHI Rui, JIN Xianzhong. ICP-MS determination of Fe, Si, Cu, Mn, Mg, Ti, Zn, Cr and Ni in pure aluminum and its wire with laser ablation[J]. Physical Testing and chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(6):837-841.
- [7] 田佳,刘鹏宇,冯流星,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定氧化镧中 14 种稀土杂质[J]. 稀有金属, 2018,42(1):1-8.
TIAN Jia, LIU Pengyu, FENG Liuxing, et al. Determination of 14 rare earth impurities in lanthanum oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rare Metals, 2018, 42(1):106-112.
- [8] 余兴. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱新进展[J]. 中国无机分析化学, 2012,2(1):9-16.
YU Xing. New development of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(1):9-16.
- [9] 谭秀珍. 辉光放电质谱法研究高纯氧化铋中 19 种元素的相对灵敏度因子[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(6):63-68.
TAN Xiuzhen. Study on the relative sensitivity factors of nineteen elements in high purity bismuth oxide by glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6):63-68.