

# 电感耦合高频等离子体原子发射光谱 分析法(ICP-AES)测定氯化锂溶液中 硅、铁、锰、镁、铜、镍、铝、钙、铬、钠 十个杂质元素的含量

顾国英 李炳林 符廷发 秦凤洲 施美珏 陆柏令 王银妹

本文对 ICP 光源所用的石英炬管的尺寸,即外管的内径和载气管的孔径进行了初步的实验和讨论;针对我们的分光系统和分析对象,外管内径 22 mm,喷射孔径 1.8—2 mm 比较合适。观察了一些谱线的  $\Delta S^*$  值在 ICP 光源中的分布及其随载气流量变化的情况,为 LiCl 溶液中杂质的测定确定了 ICP 的工作参数。大多数元素的分析下限,对锂而言,约为 ppm 量级;对水,则为几十个 ppb;方法无需分离,具有简便、快速、联合测定等优点;方法的标准偏差不超过 10%,回收率大体为 90—110%。

## 一、前 言

近年来原子发射光谱分析方法(AES)的光源有了新的进展,ICP 是光源发展过程中最成功的新光源之一。

ICP 的历史发展过程、它的原理、实验装置、分析方面的种种性能在文献资料上都有详细的评述<sup>[1~8]</sup>。由于 ICP-AES 这个分析技术在多元素的联合测定方面具有比较突出的优点:检测限可达  $10^{-9}$ g/ml;如测定浓度超过 50 倍的检测限时,则标准偏差可小于 1%;量程可跨越~5 量级;可同时测定试样中的主、次成分和痕量杂质元素;因此它受到国内外发射光谱工作者的普遍重视。我所李炳林等同志<sup>[9]</sup>曾用以分析金属钙的纯度;之后我们对玻璃同心气动雾化器的研制依据作了初步的探讨<sup>[10]</sup>,并从工艺上解决了制作问题<sup>[11]</sup>。在以上工作的基础上,针对 LiCl 这个分析对象,我们对石英炬管的尺寸进行试验和讨论;考虑到 ICP 光源温度非均匀分布的特点以及载气流量对激发过程的重要作用,工作中对载气流量、取光高度等参数进行了条件实验,拟定了锂的纯度分析方法。

1. 高频发生器 我们基本上按上海纸品二厂的线路把 GP 3.5-A 高频感应加热设备改装成频率为 27 MHz、功率为 3.5 kW 的高频发生器(耦合效率约 30%)。工作时,阳流为 700 mA,栅流 150 mA,阳压 3700 V。

2. 炬管 炬管为 V. A. Fassel 型<sup>[12]</sup>,见图 1。耦合线圈由外径为 5 mm 的铜管绕两圈而成,其内径为 30 mm,圈间空隙约 2 mm。Ar 等离子体气流量为 16 l/min,辅助气

\* 本文统一采用黑度差值  $\Delta S$  来对谱线与背景的黑度比进行粗略的度量,黑度差值  $\Delta S$  是指谱线和背景的总黑度减去背景的黑度值。

为 0.5 l/min, 载气流量约 0.8 l/min。

3. 玻璃同心气动雾化器 雾化器如图 2。

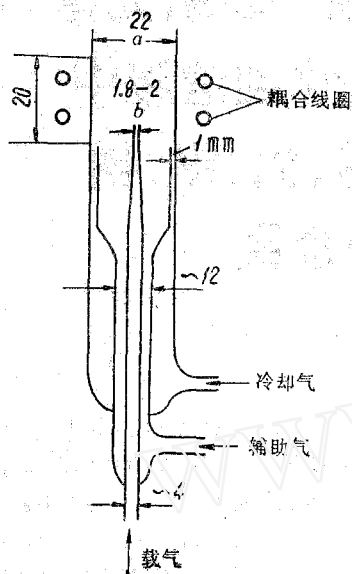


图 1 等离子炬炬

4. 雾室和去溶装置 我们采用文献[9]中的装置, 该装置是按 G. Veillon<sup>[13]</sup> 的设计而制作的。雾室的加热温度为 180~190°C。

5. 摄谱仪 W-100 型一米光栅摄谱仪: 光栅刻线 600 条/mm, 闪烁波长 4700 Å, 线色散率 16.6 Å/mm。照明系统: 单透镜系统, 1:1 成象

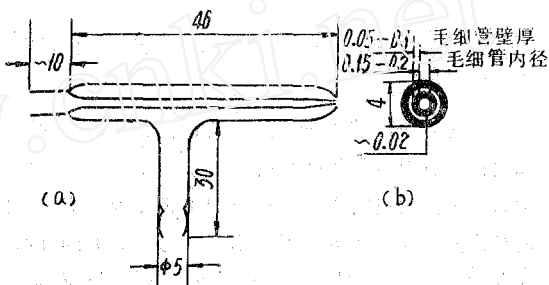


图 2 玻璃同心气动雾化器

(a) 雾化器外形 1:1; (b) 喷嘴端面尺寸。

于狭缝。狭缝宽度: 20 μm。取光高度: 线圈以上 16 mm 处。曝光时间: 15 sec, 感光板 Agfa WP-3 型全色板, 用于 Na5889 Å, Agfa WU-2 型蓝色板, 用于其它谱线。

表 1 谱线的电离电位和激发电位

谱线, Å	一次电离电位, eV	激发电位, eV
Si I 2516	8.15	4.9
Mn II 2605	7.43	4.77
Fe II 2600	7.86	4.74
Mg II 2802	7.65	4.35
Cu I 3274	7.72	3.8
Ni I 3524	7.63	3.5
Fe I 3737	7.86	3.4
Al I 3961	5.99	3.1
Mn I 4030	7.43	3.1
Cr I 4254	6.76	2.9
Ga I 4454	6.11	4.7
Na I 5889	5.14	2.1

## 二、实验及讨论

### 1. 石英炬管的尺寸对谱线 ΔS 值的影响

目前, 大部分有关 IGP 光源方面的工作, 包括商品仪器在内, 基本上采用 Fassel<sup>[12]</sup>

型的炬管。R. H. Scott<sup>[12]</sup>等从耦合效率的观点出发,讨论了等离子体半径 $r$ 和频率 $f$ 的关系,提出当 $f=27$  MHz时, $r$ 为8 mm较为合适的看法;此时炬管内径的相应尺寸为18 mm(图1中的 $a$ 值)。通过实验,他们认为载气管喷射孔径(图1中的 $b$ 值)应为1.5 mm,当时他们所用的载气流量为1.4 l/min。总之,炬管的 $a, b$ 两值是炬管规格中两个很重要的尺寸。

我们在工作中采用V. A. Fassel型的炬管,曾比较过A、B、C三个炬管的光谱数据,它们的 $a, b$ 两值分别为:

A管—— $a=18$  mm,  $b=1.8$  mm;

B管—— $a=22$  mm,  $b=1.1$  mm;

C管—— $a=22$  mm,  $b=2$  mm。

这三个炬管的其它规格大体一致,外管和中管的间隙均为1 mm。

表2 A, B, C三炬管对谱线 $\Delta S$ 值的影响

$\Delta S$ 谱线, Å 炬管	Fe II 2600	Mn II 2605	Si I 2516	Mg II 2802	Cu I 3274	Ni I 3254	Fe I 3737	Mn I 4030	Cr I 4254	Al I 3961	Ca I 4454
A	0.35	0.65	0.87	0.23	0.33	0.14	0.17	0.41	0.49	0.65	0.1
B	0.23	0.28	1.20	0.05	0.28	0.13	0.20	0.43	0.63	0.50	0.05
C	0.52	0.87	1.44	0.45	0.48	0.27	0.34	0.73	1.04	1.15	0.16

三个炬管所消耗的功率大致相同,载气流量和取光高度均选择了各自相应的合适的数值。A、C两管的折衷的气流量为0.85 l/min, B管为0.73 l/min。

比较B、C两管的 $\Delta S$ 值,就可以看到喷射孔径 $b$ 的作用,表2的数据表明: C管的 $\Delta S$ 值大于B管的值。 $b$ 值之所以有显著作用,是因为当载气流量固定时,它决定着载气的流速,而流速是影响样品运送和样品激发过程的主要参数之一。流速过小就不足以克服高温发光体对送入的样品所施加的斥力;流速过大则分析物质在光源中的逗留时间( $\tau$ )就会减少, $\tau$ 还影响到分析物质获取能量的过程;正是这些对流速有不同要求的过程相互制约,才使某一谱线的激发要求有一个合适的流速值。表2的数据是在折衷条件下的实验数据,图3给出某一特定谱线AlI 3961 Å的 $\Delta S$ 值在不同 $b$ 值下随气流和取高变化的行为。在同一谱线AlI 3961对不同炬管要求有同样流速的情况下—— $b$ 值小的B管,要求流量为0.85 l/min;  $b$ 值大的C管则至少要求1.1 l/min(见图3)——C管所要求的较大的气流量有利于溶液的雾化,这可能就是C管 $\Delta S$ 值之所以大于B管的原因。进一步扩大喷射孔径,估计将不利于分析物质的充分受热,所以工作中未曾试验。

比较表2上A、C两管的数据,其差异,主要可归结为限制等离子体大小的尺寸,即炬管内径 $a$ 的作用,见图1。尽管A、C两炬管的 $b$ 值较为接近,但从摄制的光谱中,明显地看到A管的背景大于C管,见图4。炬管内径大、背景小,这是可以设想的:当等离子体的功率相同时,大的等离子体的能量密度将小些,气体温度也随之而低些,正如S. Greenfield<sup>[3]</sup>所指出的,离子复合背景与气体温度关系极大,如温度由12000 °K降至8000 °K,则连续背景降低1000倍。此外,R. H. Scott<sup>[12]</sup>等在讨论到确定炬管内径的问题时,企图采用尽可能小的内径,但他们指出,过小的炬管内径将遇到等离子体不易稳定以及气溶胶难于注入等离子体内去的困难。实验中观察到:用C管摄制的光谱中,除背景

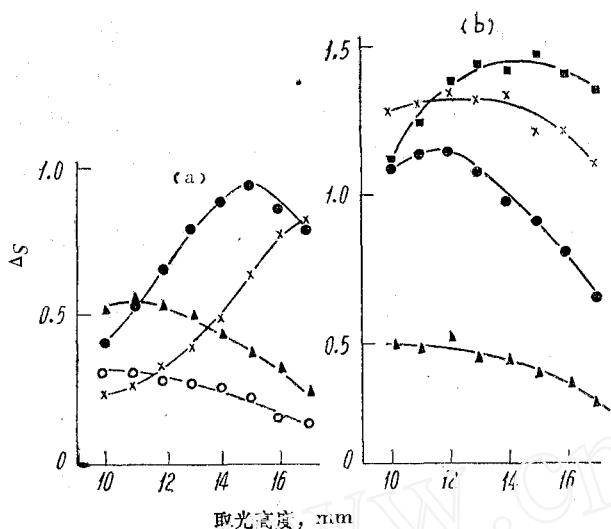


图 3 载气流量和取光高度对 Al I 3961  $\Delta S$  值的影响  
(a) 采用的炬管的喷射孔径  $b=1.1$  mm; (b)  $b=2$  mm;  
○—0.65 l/min; ▲—0.73 l/min ●—0.85 l/min;  
x—0.97 l/min; ■—1.1 l/min

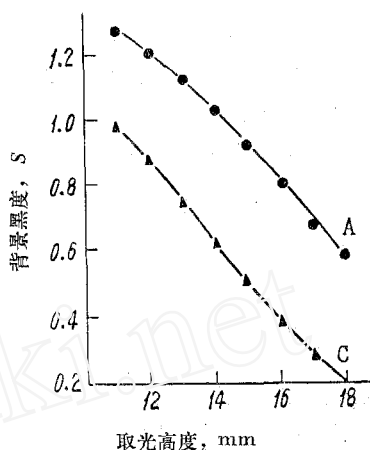


图 4 A, C 两炬管在 4000 Å 附近的背景

小以外, 不论在长波和短波波段, 谱线本身的黑度也有所增加。我们考虑, C 管  $\Delta S$  值之所以稍大是否还由于  $r/\delta$  ( $r$ ——等离子体半径;  $\delta$ ——高频电流的趋肤深度) 较大, 而有利于样品的注入所造成。

工作中采用的炬管,  $a$  值为 22 mm,  $b$  值为 1.8~2 mm。

## 2. ICP 光源用于锂中杂质分析时工作参数的确定

正如 V. A. Fassel 和 S. Greenfield<sup>[14]</sup> 一再指出的那样, 我们也感到, 对自己的 ICP 系统, 找出一组相应的、合适的工作参数是关系到是否能成功地应用 ICP 光源去解决各类分析任务的问题。工作中对载气流量、取光高度、功率等条件进行了试验。

(1) 载气流量和取光高度对  $\Delta S$  的影响 载气流量和取光高度对  $\Delta S$  的影响随不同的谱线表现出不同的规律性。由图 5 可见, Mn II 2605 Si I 2516 要求小于 0.7 l/min 的流量,  $\Delta S$  值都在靠近线圈处较大, Fe II 2600, Mg II 2802 的行为与之相似; Mn I 4030, Ca I 4454 则要求较大的气流量 (0.96 l/min), 且  $\Delta S$  值的峰值位置随气流量的增加有向线圈上高处发展的趋势, Al I 3961, Gr I 4254 与之类似; Cu I 3274 与 Ni I 3524 的行为很一致, 介乎上述谱线类型之间。考察一下这几类谱线的激发电质 (见表 1), 第一类谱线, 即表 1 中前四条谱线, 有较高的激发电位, 大都属离子线, 而不属离子线的 Si I 2516, 它的一次电离电位很高; 第二类谱线, 即表 1 中的后几条谱线, 有较低的激发电位或它的一次电离电位较低。这两类谱线在光谱激发电质上的差异也许正是它们对气流和取高所表现出来的两种不同规律性的主要原因。P. W. J. M. Boumans<sup>[15]</sup> 提出的以光谱激发电质将谱线分类的观点, 有助于我们去认识这些谱线的本质。

峰值的位置随流量的增大向高处发展, 这可能是由于为了使分析物质加热到合适的程度, 在流速较快的情况下, 需要有足够距离以获得充分的加热时间。流速快, 峰值位置向

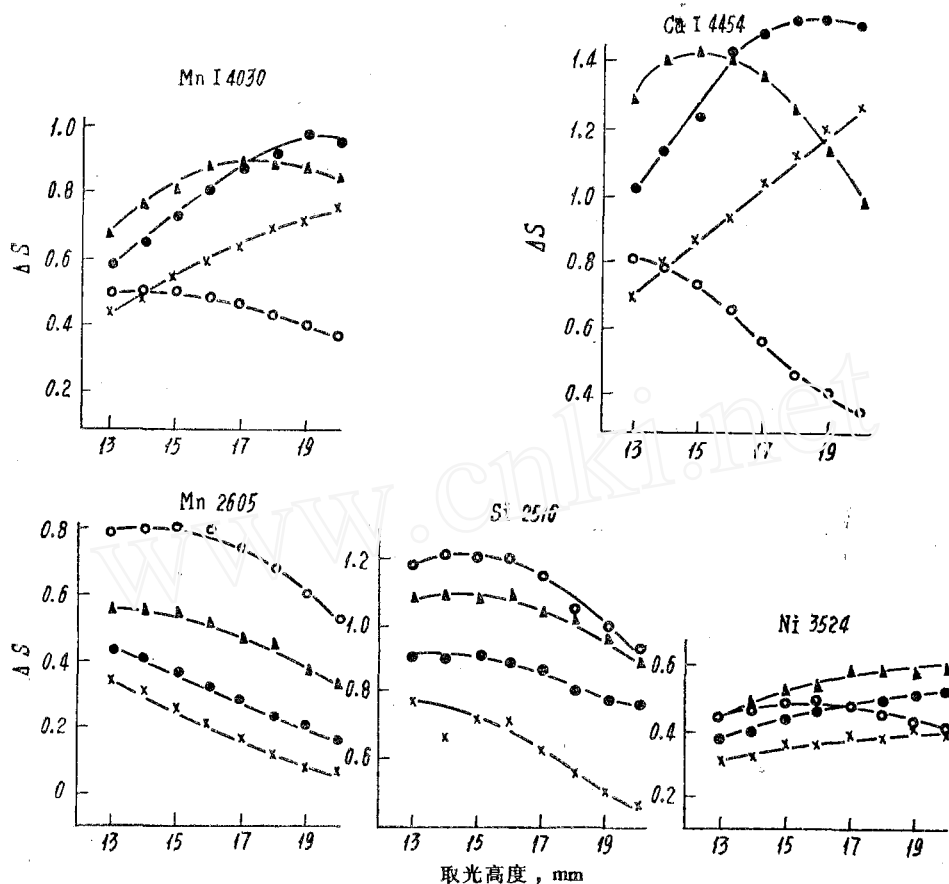


图 5 载气流量和取光高度在不同谱线  $\Delta S$  的影响  
 ○—0.71 l/min; ▲—0.83 l/min; ●—0.96 l/min; ×—1.05 l/min.

高处移的现象,在图 3 中也有体现; 当流量固定为 0.85 l/min 时,对  $b$  值为 2 mm 的炬管,峰值处于 12 mm 处, (图 3(b));  $b=1.1$  mm 时,则峰值移向 15 mm (图 3(a)). 当然,确切地解释这些现象需要专门的研究。因为 IGP 是一个比较复杂的光源,靠近线圈的部位处于非局部热平衡状态<sup>[16]</sup>。但这些现象本身告诉我们,研究各种参数时,决不能简单地在任一取光高度下观察一些现象,这种孤立的做法会导致错误的结论。这一点在 T. E. Edmonds<sup>[17]</sup> 文章中也曾指出过。工作中我们采用折衷条件: 气流量选 0.8 l/min, 取光高度选线圈上 16 mm 处。

(2) 功率对谱线  $\Delta S$  值的影响 功率对不同类型的谱线  $\Delta S$  值的影响是不同的。图 6 上表示出 Mn II 2605 和 Mn I 4030 两种谱线随功率变化的情况,前者要求较大的功率和较小的气流量; 后者则要求较小的功率,它们实际上反映出二种谱线的不同的行为,这与上一节讨论取光高度和气流参数时所提到的谱线分类法相一致。

图 6 上所指明的功率,是阳压与阳流的积,它是振荡管、负载整个回路所消耗的总功率。真正耦合到等离子体中去的功率约 30% 左右。

工作对不同功率选择了各自合适的气流和取光高度的折衷条件,再在折衷条件下对功率进行了比较,详见表 3。我们采用了折衷功率为  $0.7 \text{ A} \times 3700 \text{ V}$ 。

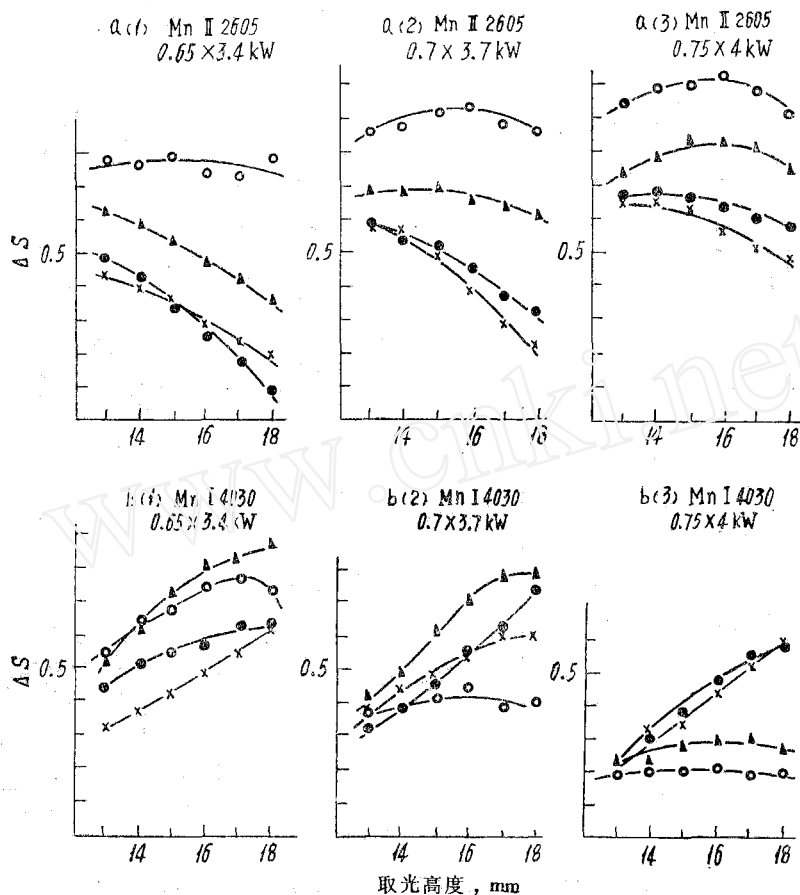


图 6 功率对谱线 Mn II 2605, Mn I 4030  $\Delta S$  值的影响  
 a(1), a(2), a(3) 表示谱线 Mn II 2605 分别在 0.65×3.4 kW, 0.7×3.7 kW, 0.75×4 kW 三种功率下, 其  $\Delta S$  值随气流和取光高度变化的情况; b(1), b(2), b(3) 表示谱线 Mn I 4030 分别在上述三种功率下的情况;  
 ○—0.65 l/min; ▲—0.73 l/min; ●—0.85 l/min; ×—1.11 l/min.

表 3 功率对谱线  $\Delta S$  值的影响

$\Delta S$ 功率, kW	谱线, Å	Fe II	Mn II	Si I	Mg II	Cu I	Ni I	Al I	Ca I	Cr I	Na I
		2600	2605	2516	2802	3274	3524	3961	4454	4254	5889
0.65×3.4		0.83	0.79	1.16	1.7	0.84	0.37	1.71	0.84	1.36	2.4
0.7×3.7		0.97	0.93	1.19	1.88	0.81	0.31	1.40	0.44	0.83	2
0.75×4		1.02	0.98	1.25	1.93	0.69	0.24	0.94	0.19	0.4	0.69

(3) 栅流对谱线  $\Delta S$  值的影响 在固定阳流为 0.7 A 的条件下改变栅流,  $\Delta S$  值的数据见表 4。

表 4 的数据表明: 栅流对  $\Delta S$  值是有影响的, 阳流和栅流的比值, 实际上反映了自激振荡器反馈系数的变化, 因此也就反映了频率和耦合效率的改变。我们选用 150 mA。

(4) 溶液浓度的选择 这实际是一个取样量的问题。 $\Delta S$  值随溶液浓度的增大而增加,

表 4 栅流对 AS 值的影响

ΔS 栅流, mA	谱线, Å							
	Fe II 2600	Mn II 2605	Si I 2516	Cu I 3274	Ni I 3524	Al I 3961	Ca I 4454	Cr I 4254
100	0.85	0.67	1.75	0.7	0.35	1.27	0.54	0.78
115	0.91	0.70	1.77	0.71	0.35	1.37	0.59	0.75
130	0.95	0.72	1.86	0.7	0.34	1.30	0.53	0.70
145	0.98	0.74	1.94	0.67	0.34	1.25	0.54	0.70
160	0.98	0.74	1.94	0.68	0.33	1.30	0.54	0.66
175	0.97	0.72	1.93	0.64	0.32	1.14	0.47	0.66

表 5 Li 溶液浓度即取样量对 AS 值的影响

ΔS Li mg/ml	谱线, Å									
	Fe II 2600	Mn II 2605	Si I 2516	Mg II 2802	Cu I 3274	Ni I 3524	Al I 3961	Cr I 4254	Ca I 4454	Na I 5889
2	0.37	0.38	0.73	1.43	0.52	0.14	1.07	0.56	0.19	1.2
5	0.46	0.47	0.88	1.51	0.67	0.21	1.47	0.90	0.33	1.9
10	0.5	0.52	1.00	1.51	0.77	0.28	1.71	1.25	0.55	2.1

但 Li 含量超过 10 mg/ml 的溶液容易引起雾化器喷口处的堵塞现象。我们采用了 Li 含量为 10 mg/ml 的溶液。

关于雾化室为去溶剂所采用的加热温度，我们参照了文献[9]，选用了 180~190°C 的温度。

### 三、方法的重复性和回收率

用上海试剂厂生产的光谱纯  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  经 HCl 处理配制成一套以 LiCl 为基体的标准溶液，其中 Li 含量为 10 mg/ml，酸度 0.2 N。

工作曲线示于图 7。工作曲线座标为  $\log C - \psi$ （黑度换值函数<sup>[13]</sup>）。

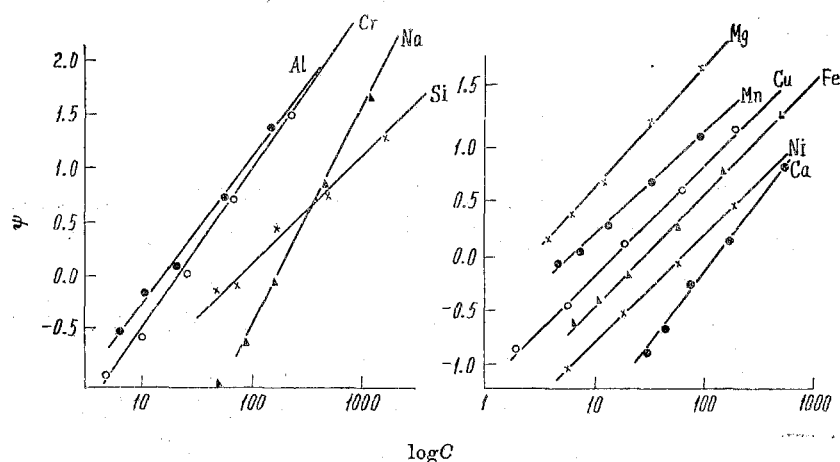


图 7 工作曲线

表 6 标准溶液中各杂质元素的浓度(μg/ml)

浓度, μg/ml 元 素	标 样 号	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>
Mn		0.01(1)	0.03(3)	0.1(10)	0.3(30)	1(100)
Ni, Cr, Cu		0.02(2)	0.06(6)	0.2(20)	0.6(60)	2(200)
Mg		0.03(3)	0.09(9)	0.3(30)	0.9(90)	3(300)
Al, Fe, Ca		0.05(5)	0.15(15)	0.5(50)	1.5(150)	5(500)
Si		0.15(15)	0.45(45)	1.5(150)	4.5(450)	15(1500)
Na		0.38(38)	1.14(114)	3.8(380)	11.4(1140)	38(3800)

\* 括号内的浓度是针对金属 Li 的, 单位为 ppm。

\*\* 光谱纯 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中含有杂质, 按对 Li 计算的浓度, 测得的本底值分别为:

Na—50 ppm, Si—30 ppm, Ca—30 ppm, Fe—7 ppm, Mn—5 ppm, Cr—5 ppm, Al—7 ppm, Mg—4 ppm。

表 7 样品分析数据对照及重加回收数据

元 素	原样品中杂质测定值, ppm		杂质加入量, ppm	回 收 率, %	标准偏差, %
	ICP 法	AAS 法			
Fe	13	<40	50	98~118	8
Mn	6	<5	—	—	10
Si	1.1 × 10 <sup>2</sup>	—	—	—	6
Mg	11	16	30	95~107	4
Cu	14	15	20	~110	4
Ni	8	3	20	93~111	7
Al	15	—	50	~100	5
Cr	<7	<40	—	—	8
Ca	95	119	—	—	8
Na	71	97	380	95~105	7

从表 7 的数据可以看出: IGP 光源的稳定性较激发光谱分析中常用的激发光源的稳定性为好, 标准偏差在 10% 以内, 大部分元素的回收率在 90~110% 的范围内。

值得指出: 由于高频发生器有慢漂移现象, 长时间的开机将使 ΔS 值下降。此外, 我们目前所用的 IGP 装置的供气系统, 在控制气压和流量上不够稳定, 这些因素使方法的回收率数据不很理想。

## 四、结 论

1. 本文对 IGP 光源的石英炬管的关键尺寸进行了实验和讨论。针对我们的 IGP 光源, 分光系统, 分析对象, 采用的炬管: 外管内径  $a=22$  mm, 喷射孔径  $b=1.8\sim 2$  mm。

2. 为 Li 中杂质分析, 确定了 IGP 的工作参数。杂质元素的分析下限, 对 Li 而言, 约为 ppm 量级; 对水则为几十个 ppb 量级。方法无需分离, 具有快速、简单、联合测定等特点。

3. 方法的标准偏差不超过 10%; 大部分元素的回收率为 90~110%。

我所李德茂师付为我们制作了喷口处有一定尺寸要求的雾化器; 我所 201 室毛臬翔同志在高频发生器的按装和调试过程中曾给予热情帮助; 在此一併致以深切的谢意。

(下转第 306 页)



放的过程较取少一程序。开始抓钩带着样品罐降入孔道时不能抽真空,否则样品罐就掉了。在降入孔道内碰到其它样品罐或孔道底时, PYK 断开, 抓钩停止下降。1.5 秒后, 5 SJ 闭合接通 GVJ, GVJ 接通 CV 电磁阀, 抓钩被抽真空。当真空度升到 300 毫米汞柱时, ZKJ<sub>1</sub> 接通, 其常闭接点断开 FJ, 抓钩脱开样品罐自动上升一直升入导管后停止, 放的过程结束。ZKJ<sub>1</sub> 同时又接通 6 SJ, 6 SJ 延时 1.5 秒后闭合, 以保证抓钩顺利脱开样品罐使 ZVJ 接通, ZV 电磁阀打开, 抓钩通大气, 即回到小钩张开的原始状态。

## 六、结 束 语

同位素样品罐取放装置使用了将近六年, 实践证明该装置操作简单, 工作可靠, 生产效率高, 减少了错取错放样品罐的几率, 改善了操作人员的劳动条件(少受辐照剂量), 提高了取放过程中堆运行的安全性。该装置容易维修, 并且维修量较小。

经过开头一、二年的使用后, 电子和电工元器件通过更换和调整越来越稳定。以后发生故障主要是可控硅的熔断器烧熔, 原因是熔丝选择较小、在自动定位的过渡过程中可控硅电路有时流过电流较大所致。再有是个别控制继电器如 3 SDJ 因动作频繁和质量较次而损坏。

取放装置问题较多的是机械另部件, 特别是真空系统。如真空抓钩失灵, 抓钩连接的橡胶管因受辐照变脆产生漏气, 橡胶管在抓钩滚筒上松开使滚筒不能转动等等, 不得不停堆进行修理。因此有进一步改进装置机械设计的必要。

在设计和调试过程中, 马福邦同志给了有关取放装置与堆连锁保护的指导, 并得到沈祖湘、宋荣田、谷川兵、郝云、宋立新和韩燕等同志协作帮助, 在此表示感谢。

~~~~~  
(上接第 314 页)

## 参 考 文 献

- [1] T. B. Reed, *J. Appl. Phys.*, **32**, 821, 2534 (1961).
- [2] T. B. Reed, *Intern. Sci. & Tech.*, **6**, 42 (1962).
- [3] S. Greenfield, *Talanta*, **22**, 1 (1975).
- [4] *Ibid.*, **23**, 1 (1976).
- [5] V. A. Fassel et al., *Anal. Chem.*, **46**, 1110 A (1974).
- [6] *Ibid.*, **46**, 1155 A (1974).
- [7] V. A. Fassel, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 1533 (1977).
- [8] P. W. J. M. Boumans et al., *Spectrochimica Acta*, **29 B**, 309 (1975).
- [9] 李炳林等, 原子能科学技术, **4**, 327 (1977).
- [10] 顾国英等, 分析化学 (1980) 待发表
- [11] 李德茂, 原子能科学技术, **5**, 580 (1979).
- [12] R. M. Scott et al., *Anal. Chem.*, **46**, 75 (1974).
- [13] C. Veillon et al., *Spectrochimica Acta*, **23 B**, 553 (1968).
- [14] ICP Information Newsletter, **4** (3) 89 (1978). Discussion in Second ICP Conference Noordwijk AAN ZEE
- [15] ICP Information Newsletter, **3**(8)327(1978), Panel discussion of ICP Discharges.
- [16] P. W. J. M. Boumans et al., *Spectrochimica Acta*, **32 B**, 365 (1977).
- [17] T. E. Edmonds et al., *Appl. Spectr.*, **31** (6) 536 (1977).
- [18] 贾善章, 理化检验通讯, **2**, 60 (1966).