

ICP 粉末进样装置的研究^①

林添明 谢国勋 颜长明 黄本立

(化学系)

摘要 选用粉末粘附较少的有机玻璃为材料,设计一种恒速供样的粉末进样器.在氩气流与高频火花放电同时作用下,扬起粉末并送进等离子体,可获得试样组成不变的均匀进样.经合成标样试验表明:装样、进样过程,ICP稳定,进样效率高,记忆效应小、方法精密度好.

关键词 感耦等离子体,粉末进样法,粉末分析

ICP-AES 粉末进样法具有检出限低,简便、快速等优点,已吸引许多人研究^[1~5].作者研制的粉末进样器属直接进样法.通过200目的合成标样试验,每次取样20 mg,曝光时间18 s.对Cr、Ti、V、Sn、Mn、Ni、Pb和Mo等杂质元素的测定,可测含量1~300 $\mu\text{g/g}$.整个操作过程,除装样外,全部实现自动化.

1 进样器的装置

1.1 仪器的工作原理

仪器装置如图1,它是由装样系统、进样系统和振动器三个部分组成.图中1不锈钢导管,2装样漏斗,3进样阀孔,4装进样阀,5硅橡胶,6贮样管,7不锈钢吹样管,8装样管,9铂电极,10有机玻璃制件,11限位开关,12铁支架,13螺旋升降器,14升降器架,15可逆电动机,16振动器.装样时,如图1转动阀4,载气由1进入ICP,在振动下置样品于2,粉未经8漏进6,且均匀分布于7的四周.进样时,载气路为1断3通,旋转阀4,并启动13,吹样管7徐徐下降,载气从7顶端两侧小孔吹出,并带走其周围的粉末.同时高频火花气浪的作用下,遇结团的粉末被击碎而均匀进入等离子体.进样孔降至与下面的硅橡胶5的上端相切时,进样结束.并接通另一个较大氩气流1 l/min 冲洗进样管后,升降器上升复原,完成一个装样、进样的操作.装样和进样过程,两载

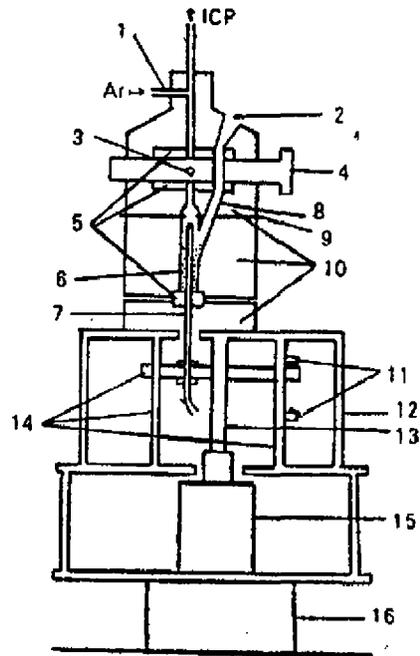


Fig. 1 scheme of introducing powder into the device

① 1989-01-17收到,福建省自然科学基金资助课题

气入口互为通、断,保证 ICP 中通道持续稳定. 进样速率取决于吹样管与贮样管间间隙的空间截面,升降器的螺距和可逆电动机转速,截面大,贮样多,进样速率大,截面一定,吹样管下降速度大,则进样速率也大. 升降器下降速度及截面确定,对一定量的试样,进样时间固定.

1.2 电路设计

实现气路转换,通高频火花、摄谱、振动等时间的准确控制、及清洗大气流、转动板移等一系列繁杂操作,已设计有相应的电路,使操作除装样外,其余作全部连续自动.

1.3 仪器材料的选择

粉末进样器的记忆效应是重要指标之一,它主要来源于粉末在进样器内壁的粘附,不同材料对粉末的粘附是不同的,经试验表明:光滑的金属表面粘附粉末最少;依次是玻璃、有机玻璃、聚乙烯、聚四氟乙烯、硅橡胶和橡胶. 考虑到器件加工的方便和持久耐用,本进样器采用有机玻璃和金属材料制成.

2 实验部分

2.1 仪器

北京广播器材厂 wp₁-G 型等离子体发生器, wp₁ 一米平面光栅摄谱仪,光栅:1200 条/mm,闪耀波长 570 nm,光谱级数二级. 湖南珠州三二七厂 ICP₂ 型低气流熔接管(内管改装为毛细管). 粉末进样器(本室设计). 天津紫外 I 型感光板.

2.2 标样配制

用特纯二氧化硅试剂,研磨通过 200 目筛,然后按量加入 S. P 级所需杂质元素的氧化物,磨匀,用逐次稀释法配成各元素所需含量的标准系列.

3 结果与讨论

3.1 观测高度与载气流量

在阳流 700 mA,光栏高度 10 mm 时,用含 0.002% 杂质的标样摄谱得 10 mm 长的谱线,分 9 段测光,各段相应于 ICP 感应圈上高度为 6~14 mm. 如 Fig. 2

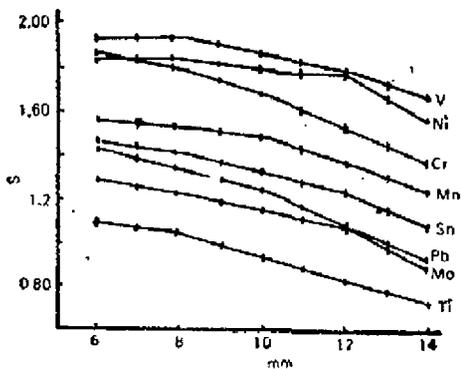


Fig. 2 Effect of observation high above load coil on blackening(s)

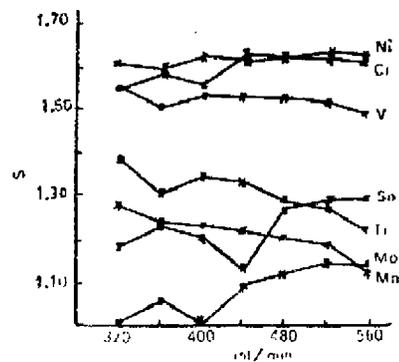


Fig. 3 Effect of different carrier gas flow rate on blackening(s)

各元素的谱线强度均随观察高度的降低而增大,背景强度也随靠近感应圈而增大. 照顾线背比

值,选定观察高度为11 mm. 同上述条件,改用光栏高度为1 mm 试验. 改变载流从320 ml/min 到600 ml/min 分别摄谱,结果如 Fig. 3. 各元素的谱线强度随载流改变而变化不大. 实验选择载流为400 ml/min. 进样器内载气的流速与粉末在该器内壁的粘附量是密切相关的. 载流量一定,器内的流速取决于流出不锈钢导管内径. 实验表明在320 ml/min 载流时,导管内径 ≤ 2 mm,粘附粉末的量已可忽略. 当载气从小管流经大管道(如炬管内管直径约4 mm)或管道太长时,粉末粘附量都增大. 这与 Desilva 及 Guevremont^[6]实验结果是一致的. 因此要求整个进样管道(包括炬管内管)的内径应 ≤ 2 mm 的均匀管,并且尽量缩短进样管的长度. 贮样管内径限在3 mm 以内,以保证具有一定的吹气流速,减少粘附,同时具有一定的进样时间.

3.2 振动与高频放电

振荡和高频火花可以促进粉末在载气中均匀分布,减少进样器管壁的粘附及击碎结团的粒子,从而使进样均匀,光谱背景和记忆效应降低. 高频火花对 RSD 影响见 Tab. 1 显然,它们在装样、进样过程中起了重要作用.

3.3 进样率和记忆效应

用20 mg 试样试验后,拆下装置,收集残留试样,因残留量很少,无法获得定量数据,以计算进样百分率. 但可看出其进样率是高的. 用20 mg 0.03%的标样摄谱后,再连续二次作空白实验摄谱,测定其记忆效应的强度,由外推法计算其含量,然后算出记忆百分率. 数据见 Tab. 1,表中仅列出第一次空白测得的记忆百分率. 第二次空白谱线弱至无法测量,可认为实际上已无记忆效应. 表中铬的记忆效应特大,其原因可能是所用不锈钢吹样管经粉末磨擦沾污所致.

Tab. 1 Effect of low-power high-frequency spark on RSD% and memory effect

Element	Analytic line (nm)	n	No high-frequency RSD%	High-frequency RSD%	memory effect (%)
Ni	339.1	10	10.9	4.7	0.23
Ti	332.9	10	27.3	6.0	0.17
V	289.6	10	17.3	4.3	0.06
Mn	293.9	10	16.1	7.8	0.58
Sn	284.0	10	18.3	6.0	0.64
Cr	283.6	10	12.0	5.7	3.30
Pb	283.3	10	11.9	4.8	0.26
Mo	281.6	10	10.7	4.7	0.21

3.4 工作曲线,进样均匀性和精密度试验

试验选定如下工作条件:每次取样20 mg,阳流700 mA,狭缝10 μ m,载流量400 ml/min,冷却气13 l/min,辅助气0.5 l/min,光栏高度1 mm. 用标准系列摄谱,制成各个元素工作曲线如图 Fig. 4,所用分析线波长列于 Tab. 1. 从曲线看出,各元素的含量从1~300 ppm 内黑度与 $\lg c$ (浓度)近似直线,可作定量分析使用.

沿用上述条件,以0.03%标样,在光栏1 mm 下,作等速移动相板摄谱,获得约10 mm 长的谱线,分9段测光,与相应的进样时间制作进样均匀性曲线试验(图略). 结果表明,加高频火花

除获得较强的谱线外,进样的均匀性也较好.此外,由于每段取样曝光时间的区间只有约1.8 s,而得到这样的曲线,可以认为进样是比较均匀的.以0.002%标样作11次测定,从工作曲线计算含量,并求出精密度.同时将不加高频火花时测得精密度,并列于 Tab. 1,以资比较显然,加高频火花是有好处.

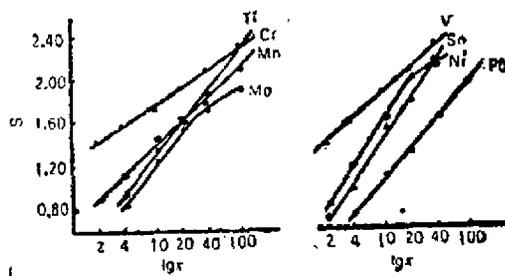


Fig. 4 Calibration curves for Ti, Cr, Mn, Mo, V, Sn, Ni, and Pb. $x = lgc \times 10^{-4}$

3.5 讨论

本装置通过纯 SiO_2 中加入八种元素进行同时测试,确定了进样器的设计是基本合理,可获得均匀进样,减少试样不同组成间的离析,进样效率高,记忆效应小, $RSD < 10\%$,进样过程等离子体保持稳定.从现有的性能,可满足一般地质试样粉末分析的进样要求.本装置除适用于 ICP 进样外,还易改装成电弧的水平电极进样装置.样品的干燥是减少记忆效应的重要因素在冬季干燥季节,曾发现采用 0.03% 的标样试验,空白除铬外,未发现其它元素谱线,但在相对湿度大的季节,在无去湿设备的实验室条件下,尚有上述的记忆效应.

参考文献

- 1 Salin, E. D. & Horlick, D. *Anal. Chem.* 1979; 51, 2 284~2 287
- 2 胡文范等,分析化学,1981,9;466~471
- 3 陈学智,光谱学与光谱分析,1985,3;55~58
- 4 陈振宁,黄本立,曾宪津,分析化学,1986,9;641~645
- 5 Cope, M. J. and Kirkbright, G. F. *Analyst*, 1982; 107; 611~616
- 6 Silva, K. N. and Guevremont, P. *Spectrochim. Acta*, 1986; 41B; 865~874

A Device for Direct Introduction of Powder Sample Into an ICP

Lin Tianming Xie Guoxun Yan Chanming Huang Benli

(Dept. of Chem.)

Abstract A device for introducing powder into an ICP has been developed in which 20 mg of powder sample is mechanically fed at a constant rate into a small glass chamber and from there carried upward by an argon flow. A low-power high-frequency spark is incorporated in the chamber to separate the powder before it goes into the ICP torch. It was shown that the device had high sample injection efficiency, Low memory effect and the precision was fairly good.

Key words: ICP, Powder analysis