

分析应用

FIA-ICP-AES联用技术在高纯试剂 痕量杂质分析中的应用

陈浩 江祖成 曾云鹤

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

孔令英

(武汉大学分析测试中心, 武汉, 430072)

A

摘要 提出了用FIA-ICP-AES测定高纯试剂中痕量杂质的方法。研究了传输管长度、进样体积、曝光时间、基体和酸度等因素对灵敏度的影响; 对FIA-ICP-AES与CPN-ICP-AES的分析结果进行了比较。该技术已较成功地用于高纯 Y_2O_3 中14种稀土杂质和高纯NaCl中Fe、Cr、Mg、Al、Ca、Cu、Zn的测定。

关键词 高纯 Y_2O_3 高纯NaCl 流动注射分析 ICP-AES

高纯试剂, 痕量杂质

近年来流动注射分析(FIA)与ICP-AES的联用技术受到广泛重视。同常规ICP光谱法相比, FIA-ICP-AES联用具有分析速度快, 进样体积小, 精密度好, 抗干扰能力强以及容易实现分析过程自动化等特点。FIA-ICP-AES在冶金、生物、临床和环境试样分析中的应用已有报导^[1-4]。

本文将FIA-ICP-AES用于高纯试剂中痕量杂质的测定, 在最佳实验参数条件下, 对高纯 Y_2O_3 中14种稀土杂质和高纯NaCl中Fe、Cr、Mg、Al、Ca、Cu、Zn进行了分析。对稀土杂质的检出限为 $0.25 \sim 12.5 \mu\text{g/g}$, 相对标准偏差为 $1.0\% \sim 2.9\%$ ($n=12$); 对非稀土杂质的检出限为 $0.0073 \sim 0.18 \mu\text{g/g}$, 相对标准偏差为 $0.58\% \sim 2.6\%$ ($n=10$)。本法快速、灵敏、准确, 操作简单。

一、试验部分

1. 仪器及主要工作条件

摄谱仪: PGS-2型二米平面光栅摄谱仪, 光栅刻线1300条/mm, 闪耀波长295.0nm, 中心波长300.0nm。

等离子发生器: 2 kW高频电感耦合等离子发生器(北京广播器材厂), 板压4.0kV, 阳流0.7A, 栅流100mA。

等离子炬管: 三层同轴石英管结构, 冷却气切向导入。

工作线圈: 外径6 mm, 两匝, 水冷。

Ar气流速: 冷却气15 L/min, 辅助气0.8 L/min, 载气压力 1.8 kg/cm^2 。

观察高度: 8 mm(负载线圈上方)

照明系统: 单透镜照明($f=75 \text{ mm}$), 1:1成像。

曝光时间: 25s

流动注射装置: 单通道

蠕动泵: 泵速7 mL/min, 泵管内径2 mm

采样阀: 三通(日本), 进样体积0~2 mL(可调)。

传输管道: 聚乙烯管, 长30cm, 内径0.5 mm。

测微光度计: Zeiss I型测微光度计, S标尺, $\Delta S \sim \lg C$ 绘制工作曲线。

分析线(nm):

La 408.6, Ce 413.3, Pr 422.5, Nd 401.2, Sm 428.0, Eu 390.7, Gd 335.1,

Tb 350.9, Dy 353.1, Ho 339.8, Er 337.2,
Tm 342.5, Yb 328.9, Lu 350.7

Fe 259.9, Cr 283.5, Mg 279.0,
Al 308.2, Ca 317.9, Cu 324.7, Zn 334.5

2. 标准溶液

用1 mg/mL的杂质储备液配制成系列标准溶液, 见表1。

表1 标准溶液 ($\mu\text{g/mL}$)

| 编 号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|----|
| 元 素 | | | | | | | | |
| 14种稀土元素 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 10 | 20 |
| Ca Mg Zn | 1 | 2.5 | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | |
| Al Fe | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10 | |
| Cu Mn Cr | 0.05 | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5 | |

稀土元素标准溶液中 Y_2O_3 基体(纯度 $>99.999\%$)含量为0或10mg/mL, 40mg/mL。

试剂均为优级纯或分析纯, 蒸馏水经二次蒸馏。

3. 样品处理

(1) 称取0.1g或0.4g高纯 Y_2O_3 试样于烧杯中, 加入少量(1+1)HCl温热溶解, 全溶后转入10mL容量瓶中, 用(1+9)HCl定容后备用。

(2) 从大量NaCl中分离/富集微量元素的方法见文献〔5〕。称取10g高纯NaCl样品, 置于50mL石英烧杯中, 加入30mL浓盐酸, 用玻璃棒充分搅拌, 抽滤瓶过滤, 取滤液27mL于小烧杯中, 在电炉上小心蒸发至干, 用(1+9)稀盐酸定容至2mL, 待测。

二、结果与讨论

1. FIA-ICP-AES参数的选择

(1) 传输管长度 本文试验了内径0.5mm, 长度分别为20cm和40cm的两种传输管。试验结果表明, 传输管长度的影响不明显。这是由于采用了较大的泵速, 并对信号进行积分。本文

选择传输管长度为30cm。

(2) 进样体积 待测元素信号值(ΔS)随进样体积的增加而增大, 当进样体积大于1mL时, 信号值的增大趋于平缓。我们选择1mL作为本实验的进样量。

(3) 曝光时间 进样体积固定为1mL, 通过动板试验, 对曝光时间进行合理选择。从图1可知, 5s后信号开始出现, 30s后信号几乎消失; 若采样5s后开始曝光, 则曝光时间可以选择25s。

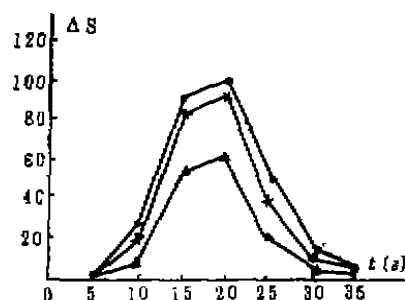


图1 曝光时间的选择

▲Mg 279.9 ×Cu 324.7 ·Ca 317.9

(4) ICP工作条件 对ICP几个重要参数(板压、载气压力和观察高度)进行了考察。最佳工作条件为: 功率(板压表示)4.0kV, 载气压力1.8kg/cm², 观察高度8mm(负载线圈上方)。

2. 基体影响

(1) 当基体 Y_2O_3 浓度较大时, 虽然采用FIA技术仍不能完全消除基体的影响, 但与连续喷雾比较影响要小得多。

(2) FIA-ICP-AES技术容许溶液中有更高浓度的基体存在。我们的实验证实, 使用 Y_2O_3 浓度为50mg/mL的试液, 经长时间工作, 未发现雾化器和中心管出现堵塞现象(较连续体系基体浓度可高出5倍)。显然, 这一结果与载流的作用密切相关。

(3) FIA-ICP灵敏度的损失可以通过提高试液中基体的浓度(相应提高了基体中待测元素的浓度)来补偿, 从而改善测定高纯试剂中痕量杂质的相对检测限。

基体 Y_2O_3 对稀土元素谱线强度的影响, 见图2。

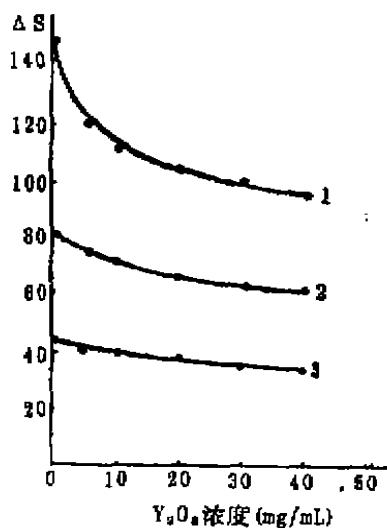


图2 基体 Y_2O_3 对稀土元素谱线强度的影响

(Er 337.2nm 2 μ g/mL)

1. 连续喷雾 2. FIA 1mL 3. FIA 360 μ L

本文还考察了基体NaCl对待测杂质谱线强度的影响。试验表明, NaCl(0~40mg/mL)对杂质谱线强度的影响不明显。由于分离富集物中基体NaCl的残留量小, 可不必加入相应量的NaCl对标样进行基体匹配。

3. 酸度影响

考察了盐酸(0~8 mol/L)酸度对待测元素谱线强度的影响。在试验条件下(载流为水, 进样体积1 mL, 曝光时间25s), FIA-ICP-AES法中酸度的影响明显低于连续喷雾法, 且随进样体积减少而进一步降低。这可能与载流对试样的稀释作用及蠕动泵进样降低了溶液粘度变化的影响有关。为了获得准确的分析结果, 要求试液与标液的酸度保持一致。

4. 分析应用

(1) 高纯 Y_2O_3 的分析 配制基体 Y_2O_3 含量分别为10mg/mL和40mg/mL的两套标样, 用于分析99%至99.99% Y_2O_3 中14种稀土杂质的含量(进样体积为1mL), 并与连续喷雾法(基体为10mg/mL)分析结果进行比较。从表2所列数据可以看出, FIA-ICP-AES技术可

以满足高纯氧化钇的分析要求, 分析结果与常规连续喷雾法的分析结果比较吻合。

表2 高纯 Y_2O_3 试样分析

| 元素 | Y_2O_3 -1 | | Y_2O_3 -2 | | |
|--------|-------------|----------|-------------|----------|----------|
| | C_{10} | F_{10} | C_{14} | F_{10} | F_{44} |
| La | <5 | <10 | <5 | <10 | <2.5 |
| Ce | <10 | <50 | <10 | <50 | <12.5 |
| Pr | <10 | <50 | <10 | <50 | <12.5 |
| Nd | <10 | <10 | <10 | <10 | <12.5 |
| Sm | <10 | <50 | <10 | <50 | <12.5 |
| Eu | <1 | <1 | <1 | <1 | <0.25 |
| Gd | 25 | 26 | <1 | <5 | <2.5 |
| Tb | <5 | <5 | <5 | <5 | <1.25 |
| Dy | 41 | 42 | <1 | <1 | <0.25 |
| Ho | <1 | <1 | <1 | <1 | <0.25 |
| Er | 38 | 35 | <1 | <1 | <0.25 |
| Tm | <5 | <5 | <5 | <5 | <1.25 |
| Yb | 24 | 25 | <1 | <1 | <0.25 |
| Lu | <10 | <10 | <10 | <10 | <2.5 |
| 纯度(%)> | 99.98 | 99.97 | 99.993 | 99.98 | 99.994 |

C_{10} ——连续喷雾(Y_2O_3 , 10mg/mL)

F_{10} ——FIA(Y_2O_3 , 10mg/mL)

F_{44} ——FIA(Y_2O_3 , 40mg/mL)

测定下限及精密度列于表3。

(2) 高纯NaCl的分析 基于基体NaCl与杂质在浓盐酸和浓盐酸-乙醇介质中溶解度的不同, 采用浓盐酸体系可以简便地从大量NaCl基体中定量地分离富集Ca、Mg、Zn、Al、Fe、Cu、Mn、Cr等杂质^[5]。本文采用这一分离富集方法, 并用FIA-ICP光谱法对高纯氯化钠试样进行分析。方法的回收率大于90%, 检出限达0.033~0.82 μ g/mL(对溶液), 0.0073~0.18 μ g/g(对固体), $D_L=4.2\sigma_b C'$ ($S_{b+1}-S_b$); 相对标准偏差0.58%~2.6%($n=10, C=标3$), 试样分析结果与连续喷雾法一致(表4)。

表3 稀土元素的测定下限和精密度

| 元素 | 测定下限 (μg/g) | | | RSD(n=12)(%) | |
|----|-----------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|
| | C ₁₀ | F ₁₀ | F ₁₀₀ | FIA(1mL) C=2μg/mL | 连续喷雾 C=0.5μg/mL |
| La | 5 | 10 | 2.5 | 1.0 | 2.1 |
| Ce | 10 | 50 | 12.5 | 2.5 | 4.1 |
| Pr | 10 | 50 | 12.5 | 2.4 | 3.0 |
| Nd | 10 | 10 | 12.5 | 2.5 | 4.4 |
| Sm | 10 | 50 | 12.5 | 2.2 | 3.4 |
| Eu | 1 | 1 | 0.25 | 1.3 | 1.0 |
| Gd | 1 | 5 | 2.5 | 2.6 | 5.5 |
| Th | 1 | 1 | 0.25 | 1.2 | 3.5 |
| Dy | 5 | 5 | 1.25 | 2.9 | 6.5 |
| Ho | 1 | 1 | 0.25 | 2.8 | 5.5 |
| Er | 1 | 1 | 0.25 | 1.8 | 3.3 |
| Tm | 5 | 5 | 1.25 | 2.2 | 5.5 |
| Yb | 1 | 1 | 0.25 | 1.0 | 1.6 |
| Lu | 10 | 10 | 2.5 | 2.0 | 6.5 |

C₁₀, F₁₀, F₁₀₀的意义同表2。

⑭ 45-47

表4 高纯NaCl样品分析

| 元素 | Fe | Cr | Mg | Al | Ca | Cu | Zn |
|--------------------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|------|
| 原含量(μg/g) | 1.53 | 0.064 | 1.23 | 0.73 | 4.6 | 0.042 | 0.66 |
| 加入量(μg/g) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 测定值(μg/g) | 3.42 | 1.67 | 3.17 | 2.6 | 6.2 | 1.91 | 2.42 |
| 回收率(%) | 96.8 | 90.6 | 98 | 95.2 | 94 | 93.5 | 91 |
| 连续喷雾-ICP (μg/g) | 1.44 | <0.08 | 1.12 | 0.63 | 4.04 | <0.063 | 0.64 |
| 检出限(μg/g) | 0.014 | 0.0073 | 0.160 | 0.020 | 0.033 | 0.0044 | 0.18 |
| 精密度(%) | 1.1 | 0.96 | 0.90 | 2.6 | 0.58 | 1.1 | 2.0 |

参考文献

- 1 Mcleod C W, Worsfold P J, Cox A G. Analyst, 1984, 109: 327
- 2 Cox A G, Cook I G, Mcleod C W. Analyst, 1985, 110: 331
- 3 Jacintho A O et al. Anal Chim Acta, 1981, 130: 243
- 4 陈浩等. 环境化学, 1989, 8(1): 98
- 5 陈浩等. 分析实验室, 1988, 7(3): 14

用便携式MIPID气相色谱仪现场测定 空气中的苯、甲苯和乙苯*

于爱民 唐思清 金钦汉

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

王芬蒂

(白求恩医科大学预防医学院, 长春, 130022)

TH 833

A

摘要 利用便携式微波等离子体离子化检测器(MIPID)气相色谱仪,以氩气为载气和工作气体,测定了空气中的苯、甲苯和乙苯。考察了各种实验参数对测定的影响,探讨了苯系物电离电位与离子化效率及检出限的关系。对苯、甲苯和乙苯的检出限分别为 $4.0 \times 10^{-11}g$, $2.5 \times 10^{-11}g$ 和 $1.2 \times 10^{-11}g$ 。

关键词 微波等离子体 离子化检测器 苯 甲苯 乙苯 气相色谱仪

空气中苯系物的含量是劳动卫生和环境
保护部门需要监测的一项重要指标。对苯系物
的分析可以采用分光光度法、检测管法、红外分
析法和氢焰离子化检测器气相色谱法^[1,2]。但这
些方法不能完全满足现场直接分析的要求。

我们在微波等离子体离子化检测器基
础上^[3]研制的便携式MIPID气相色谱仪^[4],可以
直接分析空气中的苯系物。对苯、甲苯和乙苯
的检出限分别为 $4.0 \times 10^{-11}g$, $2.5 \times 10^{-11}g$ 和
 $1.2 \times 10^{-11}g$ 。

* 国家教委回国留学人员基金和吉林省科委基金资助项目。