

电感耦合等离子体发射光谱在贵金属 材料分析中的应用

黄兴灵 王宝如 居志宏

一、前言

贵金属铂、钯中杂质元素的分析,一般采用直流电弧发射光谱测定,但其中微量硅的分析,目前尚无方法;铂钯合金中杂质元素的分析,也未建立方法。为适应材料科学发展需要,应研究和建立一种先进的、科学的测试手段。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)具有稳定性好、基体效应小、线性范围宽和同时多元素测试等优点。因此,本工作进行了电感耦合等离子体光源的组装和调试工作,以及经过最佳参数的选择和基体效应的研究,确定可以采用无基体标准溶液进行校准,对纯铂、纯钯金属和铂钯合金中硅、铁、钨、镍、铜、铝、镁、金、钼、铂、铑11个杂质元素同时测定。可测含量范围为:Si0.003~0.4%;Ru0.025~1.0%;Fe、Ni0.002~0.08%;Mg0.0002~0.004%;Al0.001~0.04%;Cu0.0005~0.008%;Au0.004~0.10%;Pt、Pd0.004~0.1%;Rh0.0008~0.10%。相对标准偏差(RSD)为 $\pm 2\sim 3\%$ 。

二、仪器及主要参数的选择

ICP-AES仪器由进样系统、等离子体系统、检测系统三个部分组成。

在整个仪器装置中,应很注意样品在ICP中的停留时间,时间长将导致样品完全挥发,原子化。在静止体系中,质量的迁移直接和分子、原子等扩散有关;而在流动体系中,气体的流动引起质量迁移起着主要作用,如载气的流量、流速都直接影响ICP中样品粒子在通道中的停留时间。除对载气的压力和样品的提升量应仔细选择外,在本仪器装置上应特别重视样品废液收集器的水平面,以保证样品溶液在

相同条件下有个稳定的提升率,从而提高光谱分析的再现性。

ICP-AES方法诸优点之一是,它能同时进行多元素的测定。因此,必须具备可供利用的折衷分析条件。在这种基本条件下,对于大多数元素具有较高的灵敏度和最小的“基体效应”。ICP光源从激发机理上讲,是一个非常复杂的过程,所以影响因素很多,但最主要的工作参数是功率、载气压力和观察高度。对于不同的分析课题,必须通过实验,折衷地选择各参数值。根据ICP有关文献介绍和本光源装置情况,对氩载气压力、观察高度和阳流强度三个因素各三个水平进行正交试验的组合,见表1。

表1 因素与水平的组合

因素 水平	载气压力 MPa	观察高度 mm	阳流强度 A
1	0.0981	8.75	0.7
2	0.1373	10.00	0.8
3	0.1765	13.75	0.9

为了在选择参数同时观察不同条件下的基体效应,我们选用含有铂基元素和不含铂的标准溶液进行比较试验,以分析线Si288/578Å和附近背景的黑度差 ΔS 为判据。采用正交设计方案,选择最佳条件,正交表 $L_9(3^4)$ 取九次试验方案,获得良好实验结果。

实验结果表明,载气压力对于提高Si288/578Å与背景的黑度差影响较小,对观察高度影响较大,而对阳流温度影响最大。本光源的阳流温度一般允许最大值为0.9A,所以不再增加对阳流温度进行实验。根据各杂质元素实验结果,载气压力取水平2(0.1373MPa),观察高度取水平2(10.00mm),阳流强度取水平

3 (0.9A), 这是折衷的最佳工作参数, 而且对有无基体元素溶液的黑度差影响最小。

三、“基体效应”的考察

近几年来, 人们对“基体效应”(Matrix effect) 定义的 解释与以前不同, 过去对经典原子发射光谱分析中的“基体效应”和元素间效应(组成及第三元素)是区别开的, 而现在对“基体效应”, 是指除被测元素外其他各组成元素的存在引起元素谱线强度变化而导致不同的分析结果, 均视为“基体效应”。ICP方法最主要优点之一是, “基体效应”在一定条件和范围内可以忽略不计。据有关文献报道, ICP光源在最坏情况下, 各种干扰效应不超过 $\pm 10\%$, 而其它光源则比它大得多, 更不用说直流电弧放电的光源。在大多数情况下, ICP光谱分析可利用一条工作曲线测定不同基体中的元素, 但具体到不同分析对象, 就必须经过实验。我们选用最佳工作参数, 将有基体与无基体标准溶液各四个不同含量, 测出其黑度差值, 绘制在一条工作曲线上, 其偏离值一般均在允许误差范围内。为了验证这一结果的正确性, 用线性回归分析方法得到的相关系数(r)进行检验, 所得 r 值列于表2。

由表2看出, 无基体与有基体的混合样品数

据相关系数均大于0.99, 可认为是线性相关。

为了进一步验证用无基体标准溶液进行校准的可靠性, 对海棉铂、铂铱合金中的铁与化学法分析结果进行对照, 见表3。

试验结果表明, ICP“基体效应”很小, 有可能是由于ICP放电具有环状结构(或通道效应), 它的形成与高频电流的趋肤效应及气体动力学因素有关。放电功率的大部分消耗在通道外围的环形热区, 所以不同基体物质进入通道, 不会引起整个ICP放电性质的改变。其次, ICP放电中具有高的电子密度, 造成一个良好的缓冲环境去抑制电离干扰。再次, 由于样品粒子在ICP放电通道中具有足够高的温度, 停留时间长, 可得到充分的蒸发和原子化, 致使在这个过程中基体与分析物形成稳定的化合物, 干扰效应也将大大地减少。

四、分析方法

1. 样品处理和标准样品溶液配制

取样品重0.1000g, 置于150ml聚四氟乙烯烧杯中, 加王水5ml(金属状样品加30ml), 低温加热至1~2ml体积, 用二次水稀释到10ml¹容量瓶中, 摇匀后立即转移到塑料瓶内备用。铂铱合金样品使用高压罐溶解。

标准样品溶液是采用无基体杂质元素纯溶

表2 无基体与有基体混合曲线相关系数

材 料	相 关 系 数 (r)									
	Fe	Si	Cu	Ni	Al	Mg	Pd	Rh	Au	Ru
纯 铂	0.9941	0.9997	0.9991	0.997	0.9968	0.9951	—	—	0.9999	0.9988
纯 钯	0.9982	0.9986	0.9992	0.9986	0.9999	0.9990	—	0.9999	—	—
铂铱-25	0.9914	0.9914	0.9973	0.9977	0.9977	0.9947	0.9992	0.9997	0.9908	0.9957

表3 铁的分析结果(%)对照

材 料	ICP-AES		化 学 法	
	第 一 次	第 二 次	第 一 次	第 二 次
海 棉 铂	0.0014		0.0012	0.0013
铂铱-10	0.004	0.005	0.005	0.004
铂铱-25	0.013	0.013	0.014	0.015

液, 杂质元素使用纯金属(99.95%以上)配制, 硅元素用单晶硅制样, 溶液浓度务须经过化学校准。标准溶液须配备空白试剂, 采用光谱“渐近法”扣除空白值, 尤其对硅、铁、铝、铜、镁诸金属元素。

2. 操作条件

摄谱仪: WPG-100型, 线色散7.8 Å/mm, 狭缝宽度10µm, 单透镜照明系统。

高频发生器: CP3.5-D1型, 阳流0.90A, 栅流145mA, 阳压4.7kV。

气流量: 氩冷却气10.4 l/min;

氩等离子气0.664 l/min;

氩载气压力0.1373MPa。

石英炬管: A型同心气动雾化器, 不去溶进样, 试样溶液提升量1.4ml/min, 观察高度8.75mm。

3. 标准曲线绘制

标准曲线通常是采用“三标准试样法”, 将所得数值按log(R-1)—logC绘制。为提高精度和速度可用回归分析的方法求解, 各元素的分析线与计算值见表4。

表4 ICP-AES各杂质元素标准曲线

分析线 (Å)	截距 (a)	斜率 (b)	相关系数 (r)
Si2881.578	1.2970	0.7870	0.9990
Fe2599.396	1.7355	0.9527	0.9980
Ni3414.765	1.8535	0.9985	0.9985
Mg2795.53	3.7511	1.0989	0.9979
Cu3247.54	2.6207	0.9232	0.9975
Pd3242.70	1.4405	0.9148	0.9962
Al3961.52	2.2977	1.0989	0.9814
Rh3434.89	1.7817	0.9379	0.9976
Au2675.95	1.7439	1.0075	0.9992
Ru3498.94	1.6530	1.2060	0.9999

注: 铂铱-25合金选用Pd3404.58 Å; Al3944.03 Å; Ni3050.82 Å; Mg2852.13 Å。

待测样品中元素含量的计算, 可使用电子计算器按下式求得, 尤其当样品很多需连续计算时, 此法更显出优越性。

G% = 10^{ \frac{ \log(R-1) - a }{ b } }

五、结 语

1. 实验和理论说明, 高频电感耦合等离子体光谱分析方法的基体效应小。经研究认为, 对纯铂、纯钯和铂铱合金中杂质元素的直接测定, 可采用无基体标准溶液进行校准, 标准偏差在允许误差范围内。将这一特点应用于各金属与合金样品的测定, 确是一件很有价值的工作。

2. 从有基体、无基体的工作条件选择中, 观察到基体效应具有明显的选择性。若阳流强度、载气压力和观察高度选择不当, 或基体浓度过大, 或引进大量的溶剂, 则ICP放电仍将发生变化, 表现出无明显的基体效应。因此, 在实际工作中必须认真试验, 正确选择适当的工作条件, 基体效应才能得到减小或消除。

3. 我们组装、调试的ICP光谱分析装置, 在严格控制条件情况下, 稳定性好, 对某些元素的测定下限为ppm级。但由于使用摄谱法, 对痕量分析的灵敏度是不够的。

※ ※ ※

《国际航空》、《航空制造工程》召开
第二届编委会暨纪念《国际航空》
创刊30周年

1986年5月中旬, 二刊在京召开了第二届编委会, 同时纪念《国际航空》创刊30周年。参加会议的有来自部内外的二刊编委会成员, 特邀代表及来宾。航空部有关领导到会讲了话, 祝贺《国际航空》创刊30周年, 高度赞扬刊物为发展我国航空工业所作出的贡献和编辑部同志们几十年来的辛勤劳动, 并鼓励编辑部在新的改革形势下再展宏图, 进一步办好刊物。

会议气氛十分热烈, 与会者听取了编辑部工作报告, 充分肯定了二刊的办刊方针, 讨论了选题计划, 广泛交流了经验, 加深了彼此的了解与友谊。大家热烈祝贺二刊今后越办越好, 取得新的成绩。

(特约通讯员)