

激光气化ICP-AES测定刚玉中微量元素

段玉然 李维华

地矿部岩矿测试技术研究所

摘要 本文借助YAG激光-ICP装置研究了测定刚玉中Fe、Si、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V和Mn 10种微量元素的方法。由YAG连续式激光于气化室内将晶体样品气化后送入ICP。采用全蒸发方式,样品一次消耗量0.1mg左右。进行了精密度与准确度试验。当含量0.1%时各元素的相对标准偏差在2—5%范围。

高频感应耦合等离子光源的出现是光谱分析工作发展中的重要转折。近年来以溶液试样引入ICP进行光谱分析的方法迅速发展

并已成功地用于样品分析,但溶样制液过程繁琐。将固体粉末试样直接引入ICP的分析方法是扩展ICP应用范围提高分析速度的一

项探索性试验。这项工作国内外已有过报导,他们采用不同的方式进行了尝试,各有其特点及不足之处。本文利用激光高亮度的特点,采用Nd-YAG连续激光气化固体试样送入ICP的光谱分析方法。

刚玉是变质岩中的变质矿物,变质岩是地壳已存在的岩石在特定物理、化学条件下变化而造成的,其中矿物成分能规律性地反映变质作用当时的物理、化学条件。地质人员根据变质岩中的矿物成分可研究其特征、成因从而判断地质发展及成矿规律,对寻找矿产有指导意义。因此要求提供刚玉中所含次要及微量元素的定量结果。刚玉是难溶矿物之一,常压下不溶于酸,当采用碱熔时也将矿物破碎至200目以达300目。但因刚玉硬度大(仅次于金刚石)碎样工作极为困难。本方法直接取用刚玉晶粒,不但解决了以上的难点,而且用样量极少(约1mg),这样既可保证分析样的纯度又可大大减轻地质人员挑样负担。方法简便快速,重现性及准确性较好,可满足地质工作要求。

实验部分

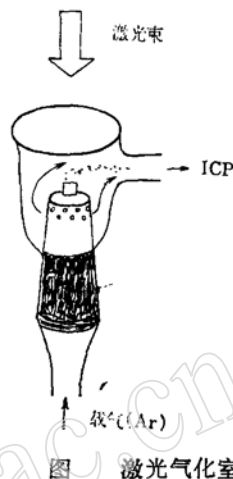
一、仪器装置及工作条件

1. 高频等离子体发生器:石家庄电子研究所研制EH2.5-27-Ⅲ-SDY-2型它激式高频等离子光源。工作频率27.12MHZ,输出功率>2.5kW。工作状态:输出功率1.5kW,反射功率0.1kW,阳流0.6A,栅流20mA,未前阴流130mA。同心石英炬管:端式放置,冷却气10 l/min,载气0.83 l/min,等离子气待炬焰燃起后关闭。

2. 激光发生器:华中工学院及湖北孝感电子仪器厂合制JCW-YAG-Ⅲ型连续式激光器,工作物质YAG,激光波长1060nm,循环水冷却,最大功率50W。工作状态:激光工作电流34A,输出功率约27W。

3. 激光气化室:如图所示。激光束由气

化室上方窗口进入聚焦于样品将样品气化,载气由下方进入将气化物由气化室侧面出口载入等离子炬焰。气化室固定在半自动转移架上,可上下、左右、前后调节。



4. 记录部分:WP₁型一米平面光栅摄谱仪。光栅刻线1200条/min,闪跃波长570.0nm,二级光谱线色散率0.4nm/min,工作波段245.0—333.7nm。单透镜1:1成像于狭缝,狭缝宽20μm,高1mm。曝光时间40秒全蒸发。天津Ⅱ型紫外感光板,A—B混合显影液,显影3min。

二、标准系列

根据天然刚玉成分以高纯Al₂O₃为基体配制一套人工标准。标准系列2—0.002%。配入各元素所用试剂为高纯或光谱纯。

三、标准的粒度及刚玉晶粒大小的选择

考虑元素检测限与完全气化的时间相互兼顾。称取粉末标准150mg,75mg,40mg和20mg分别于直径12mm的模具内,在16吨压力下压制成型。分取直径0.5—1mm片状标准及刚玉样品置于激光气化室内气化,以称重40mg粉末标准成型后取用直径0.7mm左右时气化效果与刚玉样品取用直径0.5mm左右时相匹配。

四、支撑样品垫片

因刚玉气化温度很高,要求选用的垫片

耐高温、本身消耗激光能量达最低限,不影响待分析元素的测定。经试验选用光谱纯石墨电极材料。当垫片尺寸为 $\phi 6 \times 2\text{mm}$ 时,因垫片本身消耗一部分激光能量,致使样品一分钟蒸发不完全,将垫片体积缩小为原来的 $\frac{1}{9}$,即 $\phi 2 \times 2\text{mm}$ 时,同样大小的样品30—40S可蒸发完全。

五、分析及结果

1. 将粉末标准40mg放于直径12mm的模具内,16吨压力下压制成型。以 $\phi 2 \times 2\text{mm}$ 石墨为垫片,将标准及刚玉晶粒(直径如前所述重量均约0.1mg)分别粘于垫片的中心位置,放入气化室内对准物镜的聚焦光斑,按实验确定的条件进行测定。分析线对,测定范围列于表1。

表1 分析线对及测定范围

分析成分	分析线—内标线(nm)	测定范围(%)
SiO ₂	Si I 288.2—Al II 281.6	2—0.01
Fe ₂ O ₃	Fe II 262.2—Al II 266.9	2—0.056
	Fe II 262.8—Al II 266.9	1—0.002
MgO	Mg I 278.3—Al II 266.9	1—0.008
	Mg II 279.1—Al II 266.9	0.5—0.002
Cr ₂ O ₃	Cr II 267.7—Al II 266.9	0.25—0.002
	Cr II 271.2—Al II 266.9	1—0.031
TiO ₂	Ti I 264.6—Al II 266.9	1—0.016
	Ti II 307.3—Al II 305.0	0.25—0.002
CaO	Ca II 317.9—Al II 281.6	0.5—0.002
Co ₂ O ₃	Co I 252.1—Al II 266.9	0.5—0.004
NiO	Ni I 301.2—Al II 281.6	0.5—0.004
MnO ₂	Mn II 260.6—Al II 266.9	0.063—0.002
	Mn II 261.0—Al II 266.9	0.5—0.016
V ₂ O ₅	V II 271.6—Al II 266.9	0.5—0.008

2. 准确度: 用本方法对7个刚玉样品进行分析, 分析结果对比列于表2。

表2 刚玉样品分析结果对比(%)

样品号	测定成分	结果				
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	TiO ₂
237083	本法	1.24	0.13	0.022	0.021	0.057
	化学	1.39	0.095	0.021	0.011	0.054
237084	本法	1.16	0.14	0.019	0.045	0.071
	化学	0.87	0.14	0.012	0.010	0.071
237085	本法	1.40	0.091	0.014	0.060	0.046
	化学	1.22	0.093	0.016	0.022	0.048
237086	本法	1.12	0.42	0.20	0.290	0.057
	化学	1.28	0.64	0.16	0.200	0.037
237087	本法	1.31	0.12	0.085	0.034	0.054
	化学	1.37	0.24	0.059	0.018	0.045
237088	本法	1.95	0.26	0.052	0.020	0.054
	化学	1.73	0.28	0.046	0.017	0.067
237089	本法	1.65	0.25	0.034	0.013	0.064
	化学	1.36	0.16	0.012	0.033	0.060

3. 精密度: 取各成分含量为0.1%的标准物质测定11次, 各成分的相对标准偏差(RSD%)分别为: SiO₂ 5.2, Fe₂O₃ 5.0, MgO 4.9, Cr₂O₃ 4.3, TiO₂ 5.1, CaO 1.9, CoO 4.4, NiO 4.5, MnO₂ 2.6, V₂O₅ 2.8。

讨 论

1. 激光气化温度是重要一环, 刚玉内各元素以CaO, Al₂O₃的气化点最高, 约为3500℃, 样品及标准内都以Al₂O₃为主, 一般达97%以上, 铝原子发射光为蓝绿色。在激光气化-ICP激发过程中, 保持炬焰尾部蓝绿色, 即以铝为标志元素, 这时各元素与Al一起蒸发出来, 可保证分析的精密度及准确度。

2. 标准的取用量很少, 一次全蒸发仅消耗0.1mg左右, 因此标准的配制过程要求精心细致地充分研磨均匀, 一套标准可长时间使用。

3. 标准及刚玉晶粒用量甚少, 每次分析时不可能准确称重, 因此采用内标控制方法。但刚玉样品直接取用不能加入内标元素, 根据天然刚玉内 Al_2O_3 含量一般为97%—98%, 以Al为内标是可取的, 试验证明可获得满意结果。

4. 对待测定的刚玉晶粒要进行选择, 选用晶粒直径为0.5mm左右, 晶型较规整, 这样可保证在本试验确定条件下与标准气化为一致。

5. 配制标准所用基物虽然采用高纯 Al_2O_3 , 但其中含有一定量的Si、Fe、Ca等元素, 从测定分析可知Fe、Ca含量对样

品分析没有影响, SiO_2 测定结果偏低几倍到一个数量级。采用增量法求出高纯 Al_2O_3 中 SiO_2 含量, 对工作曲线进行校正, 保证了 SiO_2 的分析准确度。

参 考 文 献

- [1] Michael Thompson, John E. Goulter, Friedrich Sieper, The Analyst, 106, 1258, 32, 1981.
- [2] T. Ishijuka, Y. Uwamino, Spectrochimica Acta, 38B, 3, 519, 1983.
- [3] 岩石矿物分析编写小组, 《岩石矿物光谱分析》, 第一版, 96—98页, 地质出版社, 1974.

〈收稿日期: 1988年3月21日〉

Determination of Microelements in Corundum by ICP-AES with Laser Vaporization

DUAN Yuran and LI Weihua

(Institute of Rock and Mineral of Analysis, Beijing)

A method for the determination of Fe, Si, Mg, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V and Mn in corundum by the YAG laser-ICP system has been studied. A crystal of the sample is subject to vaporization by using a focussed continuous laser beam in the vaporization chamber, and the vapour introduced into a conventional ICP torch with a stream of argon. The mode of full vaporization of the sample (about 0.1mg) is adopted. The precision and accuracy have been tested. The RSD is 2-5% for 0.1% concentration levels of the above elements.