

煤灰降尘的火花源质谱定量分析

郭家珍、王永安、金万逸、马树钦

(冶金部有色金属研究总院)

〔摘要〕 本文报道了两种不用标准样品定量分析煤灰降尘的火花源质谱法(SSMS)—火花源质谱增值法和固体同位素稀释法。用增值法分析了Cd、Zn、Cu、Cr、Ni和Pb六种元素,用稀释法分析了Zn、Cu、Ni、Pb四种元素,结果基本一致。分析的变动系数,前者小于30%,后者小于10%。检出下限均在1ppm以下。本文还讨论了谱加干扰的校正。

降尘的组成十分复杂,很难合成与其基体相近的标准样品,而且要求取样量大,样品量与导电材料之比至少为1:1或2:1,难以忽略基体效应,因此适用于漂尘分析的若干方法不能直接用于降尘。采用本文所述的两种方法,既能克服无标准样品的困难,又可避免基体效应的影响,而且无需化学处理,比普通的内标法和同位素稀释法更加简便可靠。

为了发挥SSMS能直接分析固体样品这一特点并简化分析程序,把待测元素的标准溶液(或示踪溶液)直接加入固体粉末样品中,实验证明,只要选择适当的分析条件,可以圆满地实现同位素叠加平衡。

一、方 法

(一) 增值法

本方法要对每个样品测定两次,首先向样品中加入内标溶液,充份混匀后分成两份,在第一份中再加入已知量的待测元素标准溶液,分别用SSMS测定两份中待测与内标元素含量之比,根据含量比的改变进行定量,计算式为

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot C_3}{C_4 - C_2} \quad (1)$$

$$C = C_1 \times \frac{M_1}{M_s} \times \frac{Y_s}{W} \times 10^6 \quad (2)$$

式中, C_1 为样品中待测元素与内标元素实际克原子比, C_2 为第二份样品中所测得的待测元素与内标元素克原子比, C_3 为加入第一份样品中的待测元素与内标元素克原子比, C 为待测元素在样品中的含量(ppmw), M_1 、 M_s 分别为待测元素与内标元素的原子量, Y_s 为样品中所

1983年6月13日收

加内标元素量(克), W 为样品重量(克), C_4 为第一份样品中所测得的待测元素与内标元素克原子比, 用RSC表示相对灵敏度系数, 则

$$RSC = \frac{C_4 - C_2}{C_3} \quad (3)$$

显然, 即使检测线存在干扰, 只要 C_2 C_4 两次测定时干扰的相对浓度不变, 则不影响RSC值。经多次分析基体相近的降尘样品, 测得较准确的RSC以后, 可用于常规配合分析。

(二) 固体同位素稀释法

此方法是把示踪剂溶液直接加到固体粉末样品中, 通过机械研磨混匀进行SSMS分析, 其分析原理和计算公式与普通同位素稀释法完全相同。

二、实 验

仪器

本实验采用中国科学院科仪厂生产的ZHP-1G型火花源双聚焦质谱仪、D100型自动扫描测微光度计。

电极制备

高频火花电离只消耗几微克的样品, 因此保证样品的均匀性是获得正确分析结果的先决条件。采用增值法和固体同位素稀释法时, 只能在玛瑙乳钵中充分研磨以保证均匀化, 一般研磨30分钟到1小时足够, 时间太长将徒增污染。

实验发现以铝粉为导电材料时, 若粒度为100目, 火花电离中形成熔珠, 大量溅射影响打火。粒度超过250目(250~400目), 导电性不好, 不易起火, 且电极强度较差, 导电性不好可能因颗粒细, 表面积增大, 氧化严重所致。用石墨或惰性贵金属金、银等则无上述现象。综上选择粒度为250目的铝粉作为导电材料。

仪器的工作条件

为减少分馏现象和降低分子离子出现的几率, 选择了尽可能低的火花条件: 加速电压2.0千伏, 射频电压15千伏, 脉冲重复频率100周/秒, 脉冲宽度60微秒。

内标元素: 以In为内标(增值法)。

结果计算: 假定透过率沿谱线横向为三角形分布, 以其面积表示离子强度, 即采用累积积分法来校正计算结果, 这样比较可靠。

回收率: 分别向样品中加入各元素已知量标准溶液进行测定, 结果见表1。

表1. 固体同位素稀释法的回收率

元 素	Pb	Zn	Cu	Ni
加入量(微克)	100	200	100	100
测得量(微克)	104	214	107	88
回收率(%)	104	107	107	88

增值法浓度效应

浓度效应如表 2 所示, 可以认为在30倍的浓度范围内, 浓度效应不显著。

表 2. 浓度效应

RI 加入量	元 素	Pb	Zn	Cu	Cr	Cd	Ni
	0 (样品)		1.16	6.83	1.47	0.57	0.04
ppmw 10		1.20	6.95	1.67	0.82	0.05	0.93
ppmw 100		1.69	9.01	3.13	2.64	0.33	2.37
ppmw 300		2.74	13.7	6.41	6.85	0.84	5.33

三、结 果 和 讨 论

(一) 本方法的灵敏度、精密度和准确度: 采用本方法对某地煤灰降尘的分析结果见表 3。

从表 3 可以看出除了Zn的增值法结果和原子吸收法相差较大外(约40%), 其他结果只相差10%左右, 基本吻合。

(二) 叠加干扰校正

本文逐个研究了被测元素的干扰校正问题, 制定校正方案时摒弃了常规方法中的某些不合理部分⁽¹⁻³⁾。如 $^{25}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$, $^{23}\text{Na}^{29}\text{Si}^+$, 和 $^{26}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$, $^{23}\text{Na}^{30}\text{Si}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ 和 $^{53}\text{Cr}^+$ 的干扰问题, 一般方法是首先假定 $^{52}\text{Cr}^+$ 和 $^{25}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$ 或 $^{53}\text{Cr}^+$ 和 $^{26}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$ 所形成的谱线强度仅由 $^{52}\text{Cr}^+$ 或 $^{53}\text{Cr}^+$ 所贡献, 然后用消元法对 $^{23}\text{Na}^{29}\text{Si}^+$ 或 $^{23}\text{Na}^{30}\text{Si}^+$ 的干扰进行校正, 再用相同方法校正 $^{25}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$ 或 $^{26}\text{Mg}^{27}\text{Al}^+$ 的干扰。这种方法常常得出干扰为负的错误结果。本实验中宁肯牺牲灵敏度(但仍然满足降尘分析的要求), 以 $^{50}\text{Cr}^+$ 为检测线, 用差减法校正。

本文还尝试对相同原子所形成的分子离子进行校正。这项校正是在以下述基本假定为前提的: 两个相同原子所形成的分子离子强度与同一元素的另外两个相同原子所形成的分子离子

表 3 某地煤灰降尘分析结果

数 据 元 素	项 目	增 值 法	固体同位素稀释法	AAS*
Pb		186±28	204±14	184±15
Zn		343±62	332±25	540±37
Ni		44.5±13.0	53.4±4.9	47.0±2.4
Cu		87.7±11.2	86.8±6.2	84.2±28
Cr		33.0±4.5		37.0±3.1
Cd		11.6±3.7		11.0±0.7

(续)

数据元素	项目	灵敏度库仑/ppm		检出极限** ppm		变动系数		相对灵敏度系数 RRC
		增值法	稀释法	增值法	稀释法	增值法	稀释法	
Pb		0.35	0.35	0.24	0.11	0.20	0.093	0.72
Zn		4.5	4.5	0.01	0.00	0.24	0.099	0.74
Ni		0.47	0.47	0.27	0.09	0.30	0.10	0.54
Cu		7.0	7.0	0.01	0.04	0.17	0.092	0.62
Cr		3.5	3.5	0.02		0.18		0.50
Cd		0.15	0.15	0.80		0.30		0.20

* AAS法的样品处理, 参考美国ANSI/ASTM D3663-78《原子吸收法测定煤和焦炭灰的标准试验方法》, 按常规法分析。

** $E_{max} = 3 \times 10^{-8}$ 时的检出极限

强度之比等于同位素丰度的平方比。

校正方法有差减法 and 消元法。当谱线受多种离子干扰时, 两种方法结合使用往往更有效。

采用消元法进行校正时, 可由计算机解多元线性方程组, 考虑到方程右边往往有待测量, 采取求系数矩阵逆阵的方法编写解方程组的程序更为简便。

计算所得若干元素的干扰校正方案列于表4。

表4 叠加干扰校正方案
(用I的脚注表示质荷比m/z)

元素	m/z	校正方案
Cu	65	$I(^{65}\text{Cu}^+) = 1.634I_{63} + 0.5063I_{66} - 3.630I_{67} - 2.653I_{65}$
	63	$I(^{63}\text{Cu}^+) = 3652I_{63} + 1.132I_{66} - 8.114I_{67} - 5.930I_{65}$
Zn	66	$I(^{66}\text{Zn}^+) = 7.532I_{67} + 0.2498I_{65} - 0.1117I_{63} - 0.1052I_{66}$
Ni	60	$I(^{60}\text{Ni}^+) = 9.09I_{60} - 178.4I_{61} + 110.7I_{58.5}$
Cr	50	$I(^{50}\text{Cr}^+) = I_{50} + 0.4106I_{47} - 1.1664I_{49}$
In	115	$I(^{115}\text{In}^+) = 1.047I_{115} - 0.3423I_{113}$
	113	$I(^{113}\text{In}^+) = 0.0468I_{115} - 0.0153I_{113}$

四、结 束 语

本实验所涉及的大量计算工作均由计算机完成, 脱机处理。

增值法和固体同位素稀释法原则上适用于各种类型的降尘样品。

采用干灰法处理样品, 因而不能分析极易挥发的元素, 如汞、硫等。采用铝作导电材

料, 因而不能分析测定铍元素。

参 考 文 献

1. A. M. Ure and J. R. Bacon, *The Analyst* **103**, 809 (1978)
2. A. M. Ure and J. R. Bacon, *Proc, Analyst Div. Chem. Soc.*, **13**, 124 (1976)
3. F. J. Flangan, *Geochim, Cosmochim, Acta* **27**, 1189 (1973)

Quantitative Analysis of Dust-Fall of Coal Ash by Spark Source Mass Spectrometry

Guo Jiazhen, Wang Yongan, Jin Wanyi and Ma Shuqin

(General Research Institute of Nonferrous Metals, Ministry
of Metallurgical Industry)

Received 13, June 1983

Abstract

The determination of Cd, Cr, Cu, Zn, Ni and Pb in the dust-fall of coal ash by spark source mass spectrometry (SSMS) without standard sample has been reported in the present paper. In our work, two methods—the Content Increment SSMS by which six elements Cd, Zn, Cu, Ni, Cr and Pb were determined, and the Solid Isotope Dilution SSMS by which four elements Zn, Cu, Ni and Pb were determined, have been used. Generally, the results of the two methods are showing no differences. The variation coefficients are within 30% for the former and 10% for the latter. The both detection limits are below 1 ppm. Here the problem concerning correction of overlapped disturbance has also been discussed.