

高灵敏度电感耦合等离子发射光谱在饱和盐水中的运用

张杨

(珀金埃尔默仪器上海有限公司, 北京, 100022)

摘要: 使用 PerkinElmer 公司 Optima 7000DV 电感耦合等离子发射光谱仪, 对氯碱行业入槽饱和盐水中的钙镁等微量元素检测进行探索, 方法采用直接进样和标准加入校准曲线法, 具有灵敏度高, 检出限低, 分析速度快, 重现性好, 操作简单, 可行度高等特点。

关键词: 电感耦合等离子发射光谱, 饱和盐水, 直接进样, 标准加入校准曲线法

序言

70 年代中期发展起来的离子膜法烧碱工艺较传统的其他隔膜法相比具有能耗低, 较环保, 制得的产品浓度高、质量好等优点, 采用此工艺生产的高质量的产品, 已得到众多相关行业的认可。近年来氯碱行业在我国凭借良好的市场环境得以迅猛发展, 各地各大项目相续纷纷上马, 随着生产能力、产量的不断增长, 氯碱生产中的盐水精制工艺也不断进步着, 相关技术要求也不断提高。

此技术的关键核心在于离子交换膜的使用, 它具有选择和透过溶液中阳离子的特性, 但是它不仅仅只对盐水中的钠离子选择透过, 其他阳离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等也同样可以透过, 当这些多价阳离子透过离子膜时, 会同从阴极反迁移过来的阴离子生成一些比如金属氢氧化物、硫酸盐或硅酸盐并沉积在膜内, 这不仅消耗了电解产物而且生成的沉积物堵塞了离子膜微孔, 从而导致电流效率下降, 槽电压上升, 最终使得离子膜使用性能下降, 寿命缩短, 产品质量下降。因此, 控制并保障进入电解槽的饱和盐水质量, 是该技术的关键点之一。

目前国内各厂家的生产工艺大致均要求入槽的二次精制饱和盐水中钙镁总含量不大于 $20\mu\text{g/L}$, 表一中详细列出了国内某化工企业的入槽二次精制饱和盐水工艺要求。由于检测要求的提高, 所以对检测仪器和方法均要做出一些适当的改变。

1. 仪器要求耐高盐进样——所检测的样品为 30% 的饱和盐水, 若仪器进样系统不耐高盐, 则需要对样品进行稀释才能检测, 这样会带来一些未知的污染可能且给操作带来麻烦。
2. 仪器要求足够的灵敏度——所检测的样品中元素含量较低, 需要仪器具有更高的灵敏度以确保检测结果的准确。
3. 仪器要求操作方便, 具有简便实现标准加入法等功能, 要求仪器稳定性好, 重现性好。

实验部分

1. 仪器

使用 PerkinElmer 公司的 Optima7000DV 电感耦合等离子发射光谱仪进行实验, 仪器具有双向观测模式, 即拥有传统的垂直方向的检测, 以进行常规含量的检测, 同时拥有更高灵敏度的水平方向观测, 1ppm 浓度的 Mn 灵敏度高达 850 万 cps 以上, 解决了高盐样品中低含量检测难题。

仪器进样系统耐高盐, 此外, 为了得到更好的使用效果, 配置了氩气加湿器一起使用。仪器具有“即开即用”功能, 避免了传统 ICP 在点火工作前漫长的预热等待时间。

仪器见图一。

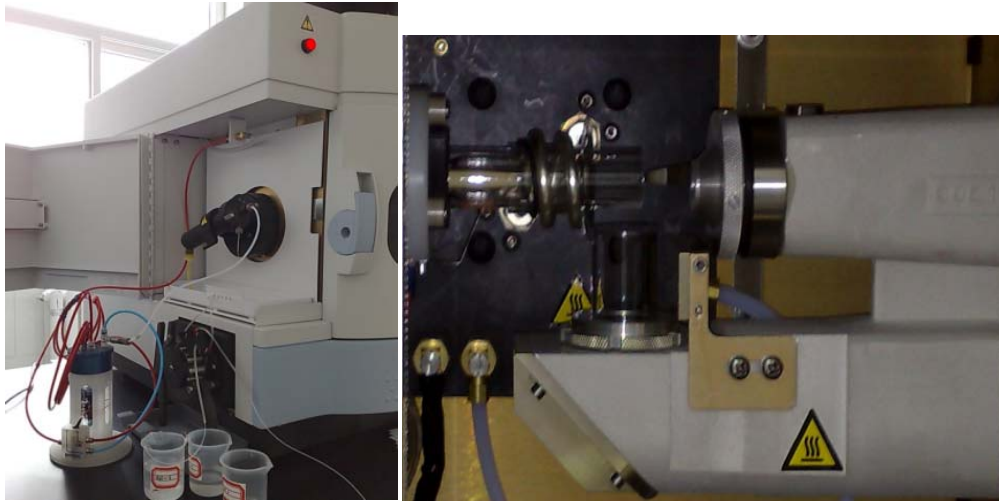


图 1: Optima 7000DV 的高盐进样系统及双向观测示意图

表一：国内某化工企业的入槽二次精制饱和盐水工艺要求

分析元素	Ca	Mg	Ca+Mg	Al	Ni	Ba	Sr	Fe	Si
控制指标	≤0.02mg/L	≤0.02mg/L	≤0.02mg/L	≤0.1mg/L	≤0.01mg/L	≤0.1mg/L	≤0.1mg/L	≤0.03mg/L	≤2.3mg/L
典型值	≤0.005mg/L	≤0.005mg/L	≤0.01mg/L	≤0.05mg/L	≤0.01mg/L	≤0.1mg/L	≤0.05mg/L	≤0.01mg/L	≤1.5mg/L

2. 操作参数

对于高盐样品，且样品中含有大量的 Na 离子，更适合采用较通常样品更高的功率参数，否则容易造成熄火现象；饱和盐水中检测的元素含量极低，适宜采用轴向（水平）观测模式。表二列举出了仪器所使用的具体工作条件，具体分析的元素及其谱线列举于表三之中。

表二：仪器工作条件

参数	Optima7000 DV
功率	1400 瓦
雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	0.4 L/min
等离子气流量	16.0 L/min
蠕动泵流速	1.5 mL/min
观测模式	水平（轴向）
峰处理方式	峰面积积分
校准方程	标准加入校准曲线法
自动积分	2 秒- 10 秒自动积分
读数延迟	20 秒
冲洗时间	10 秒
雾化器/雾室	宝石正交雾化器/Scott 雾室
喷射管	2.0mm 直径，氧化铝材质
氩气加湿器	带旁路，可自由切换

3. 试剂及器皿

所用水为 Millipore 18.2M Ω 超纯水
浓硝酸（HNO₃）,BVIII 级

标准贮备溶液 1000mg/L 国家标准试样中心购买，使用前稀释

氩气：钢瓶气，纯度不低于 99.98%

器皿：均用采用 PE 塑料制品，使用前均使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时，之后用超纯水冲洗，干燥备用。

表三：分析元素及谱线

分析元素	选择谱线	观测模式	背景校正
Ca	393.366nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Mg	279.553nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Al	396.153nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Ni	231.604nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Ba	455.403nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Sr	407.771nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Fe	259.939nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除
Si	251.611nm	轴向（水平）	左右 2 点扣除

4. 样品及校准溶液处理

本实验采用饱和盐水直接进样分析，所以需要的准备仅是相关的校准曲线溶液。

将从生产工艺上取回的样品平分四份。在此，将其定义为 Sample 1, Sample 2, Sample 3, Sample 4。假设 Sample 1 中的元素浓度为未知的 X，按照对样品的大致了解分别向 Sample 2, Sample 3, Sample 4 中加入一定梯度的分析元素标准溶液，加入的浓度一般依次为 Sample 1 的 2X—10X，假设分别加入了 0.02ppm, 0.05 ppm, 0.1ppm。（此时 Sample 2, Sample 3, Sample 4 中的元素浓度应该分别为 X+0.02ppm, X+0.05ppm, X+0.1ppm）

在仪器软件中选择标准加入校准曲线法，并输入所添加的各元素浓度。

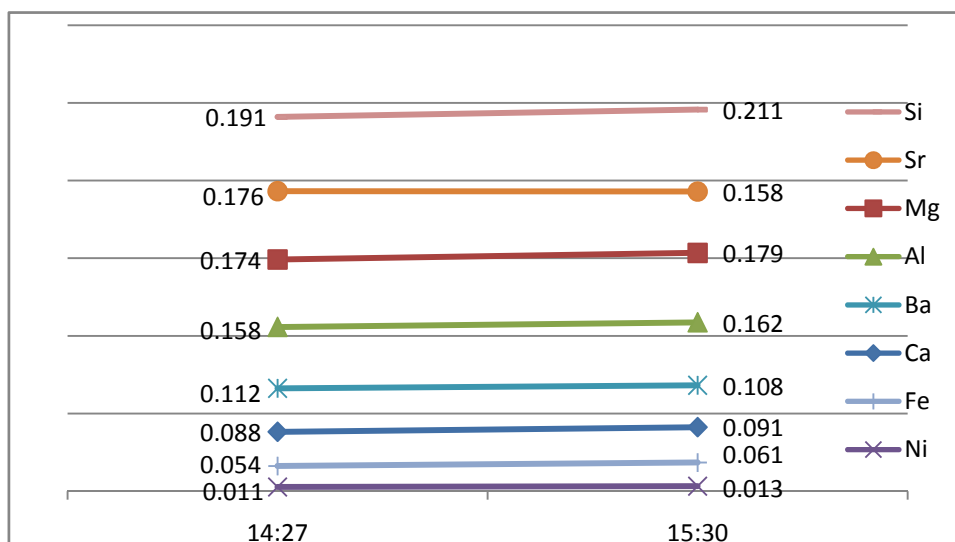
5. 实验结果

5.1 实际样品检测结果

使用本方法对国内某化工企业样品进行检测，所有元素的检测精密度（RSD）完全可以控制在 5% 以下，典型值小于 2%；为了考察仪器检测结果的稳定性，将一次盐水 1# 样品在间隔了 1 小时后再次进行检测，检测结果见表四及图二。

表四：2009 年 9 月 15 日某化工企业样品检测结果 单位：mg/L

分析元素	相关系数	一次盐水 1#	一次盐水 1#	二次盐水 1#	二次盐水 2#
		检测时间：14：27	检测时间：15：30	检测时间：14：33	检测时间：14：38
Ca	0.999916	0.088	0.091	0.015	0.016
Mg	0.999953	0.174	0.179	0.003	0.004
Al	0.999167	0.158	0.162	0.010	0.013
Ni	0.999803	0.011	0.013	0.007	0.008
Ba	0.999916	0.112	0.108	0.002	0.001
Sr	0.999917	0.176	0.158	0.009	0.008
Fe	0.999995	0.054	0.061	0.005	0.003
Si	0.999275	0.191	0.211	0.021	0.029



图二：间隔 1 小时同一样品检测结果对比图

为了考察仪器及检测结果的重现性，将仪器完全关机，第二日，仪器再重新开机，点火预热之后将昨日样品（相同溶液）进行了检测，检测结果见表五。从检测数据可以看出，仪器及方法具有良好的重现性。

表五：2009 年 9 月 16 日某化工企业样品检测结果 单位：mg/L

分析元素	相关系数	一次盐水 1#	二次盐水 1#	二次盐水 2#
Ca	0.999836	0.082	0.014	0.015
Mg	0.999851	0.168	0.004	0.006
Al	0.999105	0.155	0.015	0.011
Ni	0.999911	0.011	0.006	0.007
Ba	0.999879	0.116	0.002	0.004
Sr	0.999891	0.171	0.008	0.007
Fe	0.999900	0.051	0.002	0.002
Si	0.999018	0.185	0.020	0.032

5.2 方法检出限

为了考察仪器的检出能力，将超纯氯化钠（GBW06103a）用超纯水按照饱和盐水的浓度配置溶液，并将其当作样品空白进行检测，重复 11 次，计算其标准偏差（SD），并根据 $MDL=3 \times SD$ 的公式得到表六中的相关元素检出限，从数据可以看出，饱和盐水中 Ca，Mg 的含量能容易检出。

表六：相关元素方法检出限

检出限	Ca	Mg	Al	Ni	Ba	Sr	Fe	Si
单位：mg/L	0.001	0.0008	0.008	0.008	0.0009	0.0003	0.001	0.015

结果与讨论

从检测结果来看，Optima7000DV 完全能满足饱和盐水这类的高盐分样品分析，完全满足日常工艺生产的要求，具有良好的稳定性和重现性，方法检出限完全满足二次精制饱和盐水的工艺要求。

采用饱和盐水直接进样，避免了稀释过程中带来的污染可能，让检测过程更加的简单。

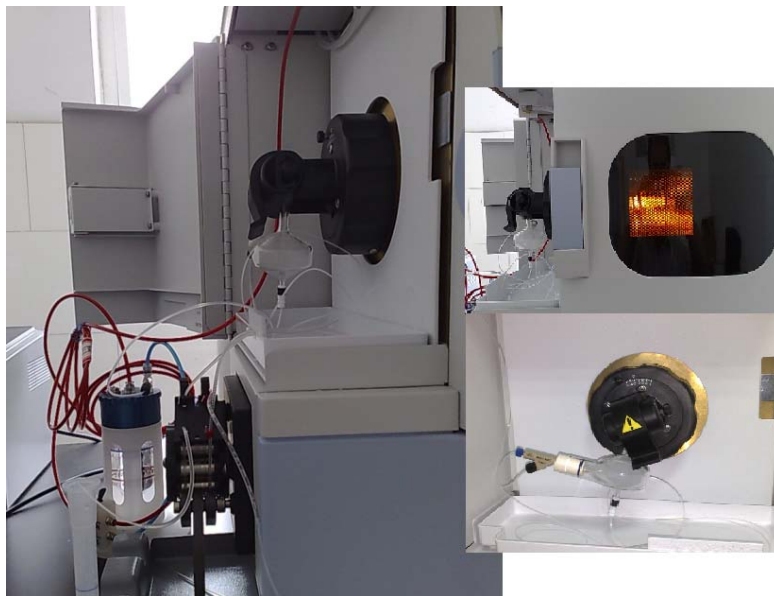
检测方法采用标准加入法，解决了样品溶液与标准溶液可能存在的基体不一致问题，也解决了由于溶液浓度、粘度等物理性能不一致导致的雾化器雾化效率变化的问题，让检测结果更加的准确。

检测方法采用校准加入校准曲线法，对于氯碱行业而言，检测的样品基体均为饱和盐水，所以完全可以视为基体一致，因此并不需要将每个样品进行加标，完全可以借助其中某一样品的加标校准曲线进行其他样品的检测。

本次实验还进行了其他进行系统的测试，采用 Perkinelmer 公司提供的高灵敏度进样系统，同样采用氩气加湿器，对饱和盐水进行了测试（见图三）。唯一不同的是采用这样的进行系统时，将样品用超纯水进行了两倍的稀释。由于所采用的高灵敏度雾化器具有较标准的正交雾化器更高的雾化效率，样品即使稀释两倍也能轻易检出，实验结果表明，稀释两倍之后的检测结果也能很好的与直接经验的结果相符，相关结果见表七。

表七：高灵敏度进行系统检测二次盐水 2#结果

检出限	Ca	Mg	Al	Ni	Ba	Sr	Fe	Si
单位: mg/L	0.018	0.003	0.016	0.009	0.002	0.011	0.002	0.032



图三：高灵敏度进样系统在饱和盐水检测中的运用

对于饱和盐水的检测，还可以从以下几方面去改善检测结果：

1. 可以使用内标，以校正仪器本身的偏移，进样系统的变化以及溶液其他物理性能的影响。
2. 检测样品过程中样品与样品间使用超纯水冲洗进样管道以确保样品间不产生交叉污染。
3. 使用直径 2.0mm 中心管，甚至可以使用 3.0mm 直径的中心管，以保证中心管长时间不会堵塞。
4. 由于检测元素浓度低，所以谱线的积分点和背景扣除点位置可能需要优化。