

ICP-AES 中激光烧蚀固体进样的输运过程^①

梁军录 陈金忠^② 李旭 怀素芳

(河北大学物理科学与技术学院 河北省保定市五四东路 180 号 071002)

摘 要 利用激光烧蚀固体进样电感耦合等离子体光谱法,测量了标钢样品中元素 P、V 和 Ti 的光谱强度和信背比,以此研究样品输送过程对激光烧蚀固体进样方法的影响,获得优化的实验条件。结果表明:当样品输送管越短、直径越小时,测得的光源辐射强度越强,光谱信背比也越高;随着输送样品的载气流量的增大,光谱强度和信背比均为先逐渐增大而后减小,在流量约为 0.5L/min 有较好的效果。

关键词 激光烧蚀;固体进样;输送管;载气;原子发射光谱

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2009)05-1206-05

1 引言

上个世纪 80 年代,光谱分析研究者提出将激光烧蚀技术用于电感耦合等离子体光源的固体进样研究,建立了直接分析固体样品的方法,即激光烧蚀电感耦合等离子体原子发射光谱法(LA-ICP-AES)^[1,2]。与 ICP 光源的常规溶液进样方法比较,采用激光烧蚀进样技术避免了固体样品的前处理过程,省时、省力且可防止对样品的二次污染。此方法允许样品的蒸发过程与激发过程的实验条件分别最佳化,使得这种联用技术的光谱分析性能有着相当大的提高空间,所以近年来引起了人们的研究兴趣^[3-6]。

连接激光烧蚀室与 ICP 炬管的样品输送管关系到激光蒸发物的传输效率,选择合适的输送管参数是优化实验条件的重要一环,但是这方面的研究工作鲜见报道。本文利用纳秒脉冲激光烧蚀钢样品,并由 Ar 载气流将激光蒸发物输送到 ICP 光源,通过记录元素的原子发射光谱,详细研究了输送管的长度、内径以及载气流量改变时对谱线强度和信背比的影响。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

SQ-I 型 Nd:YAG 脉冲激光器(北京海润创达激光有限公司),激光波长 1064nm,脉冲宽度 10ns,重复频率 10Hz,输出能量 430mJ;ICP-D 型高频等离子体发生器(保定电子设备厂),振荡频率 31MHz,射频功率 1536W,冷却气流量 14.0L/min,等离子气流量 1.0L/min,载气流量 0.4L/min,观测高度 8mm;WP-2L 型平面光栅光谱仪(北京光学仪器厂),光栅刻线 1200 条/mm,闪耀波长 300nm,工作光谱区 200—800nm,入射狭缝 40 μ m;光谱采集和数据处理系统等,实验装置如图 1 所示。

① 河北省自然科学基金项目(A2006000951)资助

② 联系人,电话:(0312)5977069;手机:(0)13131286382;E-mail:liangjunlu858@sina.com

作者简介:梁军录(1973—),男,石家庄市人,硕士研究生,从事原子发射光谱分析研究。

收稿日期:2009-03-31;接受日期:2009-04-13

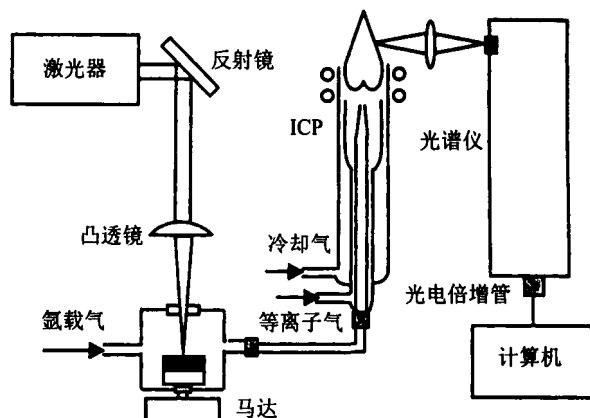


图 1 5 号催化剂的催化效能图

2.2 样品制备

实验采用镍铬钼钛光谱分析标钢样品(6—4 号),形状为直径 3cm、厚度 5mm 的圆片,用砂纸(280 目、400 目、1200 目)将表面打磨平整光滑后备用。

2.3 实验方法

把片状样品置于烧蚀室中的载物台上,由马达带动其匀速转动,使每次激光脉冲冲击打在样品的新鲜表面上,同时由 Ar 载气流将激光蒸发物引入到 ICP 光源。实验测量了元素 P、V 和 Ti(含量分别为 0.012%、0.05% 和 0.06%)的原子发射光谱,为了获得精密的测量结果,选择光谱分析线本着无自吸、无干扰、低背景的原则,确定为 P I 255.328nm、V I 309.311nm 和 Ti I 307.864nm。实验数据为 5 次测量取平均值。

3 结果与讨论

3.1 输送管长度对 ICP 发射光谱的影响

获得强度大、信背比高的原子发射光谱,是降低光谱分析检出限、提高测试准确度的基础。为了研究 ICP 辐射强度随样品输送管长度的变化,在载气流量为 0.4L/min 条件下,利用内径为 4mm,长度分别为 60cm、120cm 和 240cm 的 PVC 管,测量了元素 P、V 和 Ti 的谱线强度和信背比,绘制的曲线如图 2 和图 3 所示。

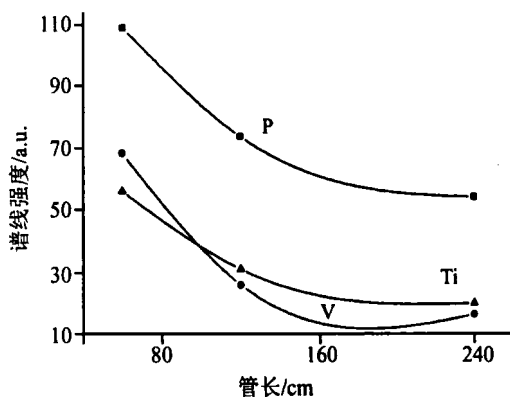


图 2 输送管长度与光谱强度的关系

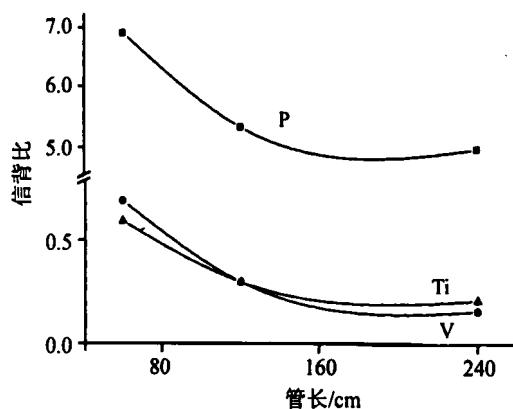


图 3 输送管长度与信背比的关系

从图 2 看出,随着输送管的延长,3 种元素的谱线强度都逐渐减弱,说明输送管越长,对激光蒸发物的传输效率越低。例如,用长度为 60cm 输送管获得的元素 P、V 和 Ti 的谱线强度是使用长度为 240cm 输送管时的 2.0、4.2 和 2.8 倍。分析认为,激光烧蚀进样是将固体样品裂解为蒸气和细微颗粒,并由 Ar 载气流以气溶胶的形式输送到 ICP 光源,一方面是输送管对蒸发样品有稀释作用,减小了进入 ICP 光源时的密度^[7],另一方面小颗粒常常与管壁接触而丢失,不能参与原子化和激发^[8,9]。所以,使用的样品输送管越长,激光蒸发物的输送效率就越低。从图 3 可见,光谱信背比随着输送管的延长也逐渐降低,变化规律与谱线强度的相似。例如,使用长度为 60cm 输送管得到的元素 P、V 和 Ti 的信背比是长度为 240cm 输送管的 1.4、3.5 和 3 倍。所以,使用的输送管越短,得到的光谱质量越高一些。

3.2 输送管直径对 ICP 发射光谱的影响

在载气流量为 0.4 L/min 条件下,选择长度为 60cm,直径分别为 3mm、4mm、5.5mm 的气溶胶输送管,测量元素 P、V 和 Ti 的发射光谱,图 4 和图 5 分别给出了谱线强度和信背比随输送管直径的变化曲线。

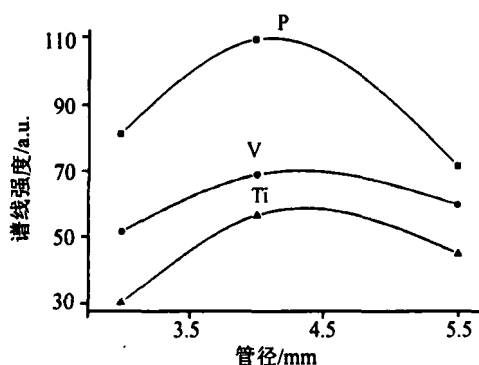


图 4 输送管内径与光谱强度的关系

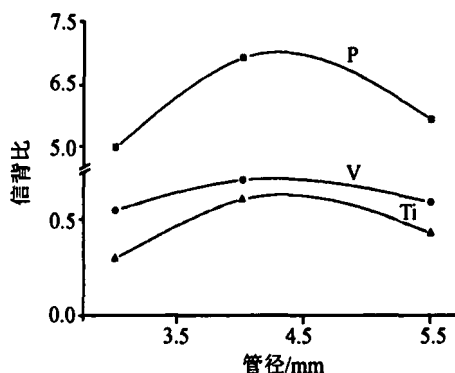


图 5 输送管内径与信背比的关系

由图 4 可知:随着样品输送管直径的增大,3 种元素的谱线强度先是增强而后减弱,在输送管直径为 4mm 时有较好的效果。分析认为,当输送管直径太小时,气溶胶输送速度受到限制,会有更多的激光蒸发物沉积在样品烧蚀室内;当输送管直径太大时,激光蒸发物在输送管中的分散效应严重,也增大了气溶胶颗粒与管壁的接触面积,使小颗粒丢失。所以,合适的输送管直径有利于提高激光蒸发物的输送效率,获得更强的 ICP 发射光谱。从图 5 看出,光谱信背比随输送管直径的变化规律与光谱强度的相似,即在直径为 4mm、长度为 60mm 时效果更好一些。

3.3 载气流量对 ICP 发射光谱的影响

一般认为,利用较高的载气流量可以提高激光蒸发物的输送效率,但同时样品在 ICP 光源中的停留时间缩短,不利于样品颗粒的充分原子化,而且发光粒子的激发利用率也降低。因此,合适的载气流量是获得更强光谱信息的重要因素。根据前边的实验结果,利用长度为 60cm、直径为 4mm 的气溶胶输送管,在载气流量分别为 0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6 L/min 的条件下,测量了元素 P、V 和 Ti 的谱线强度和信背比,绘制的曲线如图 6 和图 7 所示。

从图 6 看出,随着载气流量的增大,光谱线强度逐渐增大而后减小,在大约 0.5 L/min 时效果最佳;从图 7 可见,在载气流量为 0.5 L/min 时光谱信背也比较好。综上所述,在本实验中,利用长度为 60cm、内径为 4mm 的气溶胶输送管,选择 0.5 L/min 的载气流量,可以获得更高质量的 ICP

发射光谱, 这对于降低光谱分析检出限具有重要意义。

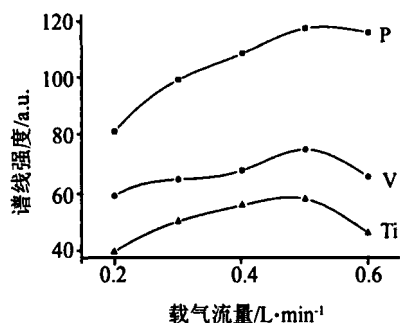


图6 载气流量与谱线强度的关系

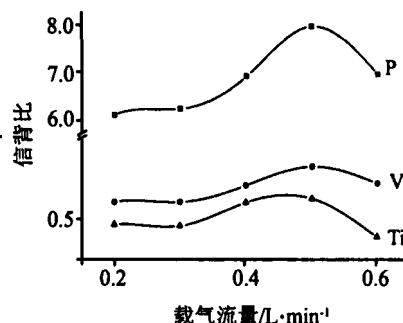


图7 载气流量与信背比的关系

4 结论

为了方便快捷地完成固体样品的直接分析, 电感耦合等离子体光源的激光烧蚀固体进样技术在 ICP-AES 中有着较大的应用潜力, 越来越受到分析工作者的重视。本实验利用 LA-ICP-AES, 以标准钢样品为靶, 通过改变气溶胶输送管的长度、直径以及载气流量, 研究了激光蒸发物输送过程对 ICP 发射光谱的影响, 获得了提高光谱质量的优化条件。

参考文献

- [1] Thompson M, Goulter J E, Sieper F. Laser Ablation for the Introduction of Solid Samples Into an Inductively Coupled Plasma for Atomic Emission Spectrometry[J]. *Analyst*, 1981, 106: 32—39.
- [2] Carr JW, Horlick G. Laser Vaporization of Solid Metal Samples Into an Inductively Coupled Plasma[J]. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1982, 37(1): 1—15.
- [3] 陶冠红, 藤川阳子. 激光熔蚀-电感耦合等离子体质谱法测定底泥沉积物中的总汞[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(9): 1121—1123.
- [4] Schultheis G, Schreiner M. Characterisation of Ancient and Art Nouveau Glass Samples by Pb Isotopic Analysis Using Laser Ablation Coupled to a Magnetic Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-SF-MS)[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 838—843.
- [5] Bleiner D, Bogaerts A. Computer Simulations of Sample Chambers for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Spectrometry[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, 62(2): 155—168.
- [6] Resano M, Garcia-Ruiz E, McIntosh K S et al. Comparison of the Solid Sampling Techniques Laser Ablation-ICP-MS, Glow Discharge-MS and Spark-OES for the Determination of Platinum Group Metals in Pb Buttons Obtained by Fire Assay of Platiniferous Ores[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 899—909.
- [7] Sylvester P. *Laser Ablation-ICPMS in the Earth Sciences Principles and Application*[M]. 林守麟, 胡圣虹, 刘勇胜等译. 北京: 地质出版社, 2003. 44—47.
- [8] Hergenroder R. Laser-Generated Aerosols in Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Spectrometry[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61(3): 284—300.
- [9] Garcia C C, Lindner H, Niemax K. *Experimental Investigation of Particle Transport in Laser Ablation-ICP-Spectrometry*[R](国际会议中的报告). Abstract book of Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV, Xiamen University Press(厦门大学出版社), 2007. 296—297.

Study on Transporting Process of Laser Ablation Solid Sampling in ICP-AES

LIANG Jun-Lu CHEN Jin-Zhong LI Xu HUAI Su-Fang

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, P. R. China)

Abstract In order to optimize the experimental conditions, the spectral intensity and signal-to-background ratio of the lower content elements, such as P, V and Ti in the standard steel samples were measured by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and the influence of the transporting process on the method of laser-ablated solid sampling was investigated. The more intense line intensity and the higher signal-to-background ratio can be gained when the tubes of shorter length and smaller diameter are used to transport sample; with the increasing of the gas flow of transporting samples, the line intensity and the signal-to-background ratio are first increasing and then decreasing, the result is better at about 0.5L/min carrier flow.

Key words Laser Ablation; Solid Sampling; Transporting Tubes; Carrier Gas; Atomic Emission Spectra

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊,凡同行中有需要者均可免费赠送,但邮费(含包扎费和人工费)自付,每 6 本(不同期)为 1 个单元,约重 2.0—2.5kg,收费(可用邮票支付)15 元。

有意者可来信告知收件人姓名及详细地址,同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室《光谱实验室》编辑部秦丽娟 何霜,邮政编码:102100,电话:(010)52513126。

《光谱实验室》编辑部

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造被视为“旧货”!

欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊

在 20 世纪的科技成就中,激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见《邮票上的科学家——佼佼者之路》)中之 M4 研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激射物理学方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊。

《光谱实验室》编辑部