

ICP 光源中载气压力对等离子体辐射强度的影响

陈金忠, 哈 静, 魏艳红, 郭庆林, 怀素芳

河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002

摘 要 为了提高 ICP 光源等离子体的辐射强度, 利用常规同心气动雾化器, 增大载气压力, 提高样品溶液的雾化效率, 并且通过释放掉部分气溶胶的方法, 以合适的流速将样品送入等离子体焰。经过测量水样品中元素 Ca, Si, Sr 和 Zn 的谱线强度表明, 在常规条件下载气压力为 0.05 MPa 时有谱线峰值强度; 当释放掉部分气溶胶以后, 在 0.07 MPa 的载气压力下测得的峰值强度分别提高了 38%, 79%, 45% 和 70%。另外, 使用较高的载气压力并不影响等离子体辐射的稳定性。

主题词 ICP; 载气压力; 等离子体辐射; 水样品

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1707-03

引 言

样品引入系统是 ICP 光源装置的重要组成部分。提高样品引入技术对于增大光源辐射强度, 降低光谱分析的检出限和改善分析精密度至关重要。为此, 人们对样品引入系统进行了大量有意义的探索与改进。He 等^[1]采用循环雾化室, 提高了样品溶液的利用率, 传输率达到 4.2%, 降低了检出限。双层雾化室的研究也有报道^[2]。Civadi 等^[3]将雾化器制成锥形, 使得 8 h 连续操作信号强度的 RSD 最好达到 2.5%, 与横流雾化器相比, As, Zn 等元素的检出限平均降低了 91%。Conver 等^[4]将同心雾化器(PN)、超生雾化器(USN)和热喷雾器(FSAPT)的性能进行了比较, 结果表明对于元素 As, Se 和 Ti 的检出限, 使用 FSAPT 比其他两种雾化器都有所改善, 而对于 Cu, Ag 和 Pb 的检出限, 使用 FSAPT 不如使用 USN, 但 Cd 和 Cr 的检出限相同。然而, 最常用的还是同心雾化器^[1, 2, 5-7], 它制作简单, 使用方便, 记忆效应小, 但是雾化效率低是主要缺点之一。本文使用同心雾化器, 通过释放掉部分气溶胶的方法, 适当加大载气压力, 提高了雾化效率, 使光谱信号明显增强。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

WP-2L 型高频等离子体平面光栅摄谱仪(北京光学仪器厂), 单透镜照明方法, 波长范围 200~800 nm。光栅刻线 1 200 line·mm⁻¹, 闪耀波长 300 nm。一级光谱色散率 0.45 nm·mm⁻¹。ICP D 型高频等离子体发生器, 射频功率 3.5 kW, 振荡频率 31 MHz, 氩冷却气 14 L·min⁻¹, 氩辅助气

1.0 L·min⁻¹。观测高度 12 mm。GICP 3B1 扫描直读光谱仪(地矿科技开发中心实验技术部)。

1.2 样品处理

用洁净塑料桶接取所需体积的饮用自来水的水样, 立即加入 2% (V+V) HNO₃ 进行酸化处理^[8], 保持样品溶液稳定。

1.3 实验方法

用三通管取代了连接雾化室与等离子炬管之间直通管, 三通管的一个出口连接炬管, 另一出口由阀门控制释放气溶胶的流量, 装置图如图 1 所示。测量了饮用水中的 Ca, Si, Sr 和 Zn 四种元素光谱线强度, 扣除背景后绘出随载气压力的变化曲线, 并与常规实验条件下所得结果进行比较, 数据为 5 次测量的平均值。测量波长和激发电位及元素电离电位见表 1 所示。

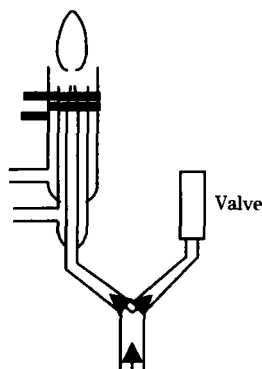


Fig 1 Schematic diagram of experimental set up for the deflation

收稿日期: 2005-05-16, 修订日期: 2005-08-26

基金项目: 河北省科技厅攻关项目(02820180D)资助

作者简介: 陈金忠, 1954 年生, 河北大学物理科学与技术学院教授

Table 1 Measurement wavelength, excitation potential and ionization potential of the elements

元素	检测波长/nm	激发电位/eV	电离电位/eV
Ca	II 393 366	3 2	6 1
Si	I 288 158	5 1	8 1
Sr	II 407 771	3 0	5 7
Zn	I 213 856	5 8	9 4

2 结果与讨论

2.1 光谱线强度与载气压力的关系

众所周知, 当向同心型气动雾化器通入高速载气流(可达 $330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 时, 便在雾化器喷嘴处形成一较强的负压区,

由毛细管将试液快速送到喷嘴, 在高速气流的冲撞下形成细小雾滴(直径在 $5 \sim 25 \mu\text{m}$)。实验证明, 雾滴直径大小主要决定于试液的物理性质(如粘度、表面张力和密度)和雾化气体的压力。

然而, 在 ICP 光源中, 载气流承担了使试液雾化和输送样品进入等离子体的双重任务, 允许使用的载气流较小。适当增加载气压力, 可以增大溶液提升量, 并获得细微雾滴。但同时会使气溶胶在等离子体区停留时间缩短, 原子化效率和发光粒子的激发利用率降低^[7, 9, 10]。所以, 用三通管取代了雾化室与等离子体炬管之间的直通管而释放掉部分气溶胶时, 缓解了这一矛盾。实验结果如图 2 所示。

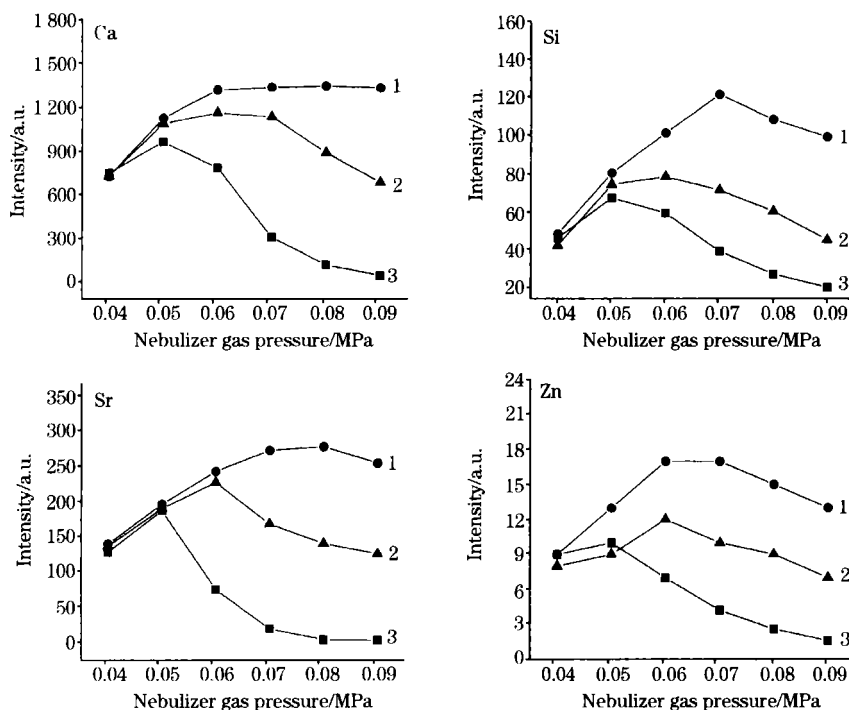


Fig 2 Variation of emission intensity with let out aerosol

1: 只使用阀门; 2: 使用阀门和流量计; 3: 常规

从光谱线强度随载气压力的变化曲线可以看出, 对于 Ca, Si, Sr 和 Zn 四种元素: (1) 在常规实验条件下, 载气压力为 0.05 MPa 时有谱线峰值强度, 载气压力继续增大时, 谱线强度变弱。(2) 当将三通管的另一气溶胶出口打开而释放掉部分气溶胶时(连接有阀门和流量计), 发现载气压力在 0.06 MPa 出现了较大的谱线峰值强度(释放掉的气溶胶流量为 $75 \sim 80 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$), 这说明雾化效率随着载气压力增大而提高了, 同时释放掉部分气溶胶则减小了进入等离子体的气溶胶流速, 有利于样品颗粒的原子化和激发。(3) 实验表明, 当仅用阀门控制释放气溶胶流量时, 减小了流通阻力, 允许使用的最佳载气压力会更高, Ca, Si, Sr 和 Zn 四种元素在 0.07 MPa 都有更大的谱线强度值, 与常规条件下测得的谱线峰值强度比较, Ca, Si, Sr 和 Zn 的谱线强度分别提高了

38%, 79%, 45% 和 70%。这对于降低光谱分析检出限具有重要意义。

2.2 载气压力对背景强度的影响

一般情况下, 当载气压力增大时, 雾化效率提高, 雾滴直径变小且趋于均匀, 这有利于样品的原子化和激发, 以上实验结果证明了这一点。但是, 随着载气压力的增大, 样品溶液提升量也增大。例如, 载气压力在 0.05 MPa 时的溶液提升量是 $1.628 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$, 而在 0.07 MPa 的压力下是 $2.879 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 。较高的载气压力下传输进入等离子体的样品量会更大(尽管释放掉部分气溶胶), 相应带入的水份增多, 使得在谱线强度提高的同时, 伴随有光谱背景的增强。这里给出了分别在 0.05 和 0.07 MPa(释放掉部分气溶胶)载气压力下被测元素谱线附近背景强度测量值, 如表 2 所示。

Table 2 Background intensity of the elements under different condition (a u)

元素	背景强度		元素	背景强度	
	0.05 MPa	0.07 MPa		0.05 MPa	0.07 MPa
Ca	ND	ND	Sr	3.7	7
Si	34	58	Zn	6	8

ND: No detection

可以看出,元素 Si, Sr 和 Zn 的光谱背景强度在 0.07 MPa 的载气压力下有所增大。元素 Ca 的光谱背景太弱,没有测量。然而计算表明,在常规条件下(载气压为 0.05 MPa) Si, Sr 和 Zn 的谱线信背比分别为 3.52 和 2.7,而释放掉部分气溶胶后(载气压为 0.07 MPa)则分别为 3.3, 4.5 和 3.1。可见除了元素 Sr 以外, Ca, Si 和 Zn 的谱线信背比均得到改善。

2.3 测量数据的再现性

为了检查释放掉部分气溶胶前后对获得的光谱数据再现性的影响,这里测量了 Ca, Si, Sr 和 Zn 四种元素在载气压分别为 0.05 和 0.07 MPa(有气溶胶释放掉)的实验条件下的发射光谱强度,连续读取 20 次,计算出被测数据的相对标

准偏差(RSD)如表 3 所示。比较可知,在 0.07 MPa 的载气压力下元素 Ca 和 Sr 的光谱数据的 RSD 有所变差,而 Si 和 Zn 的有所改善。这说明使用较高的载气压力,在释放掉部分气溶胶以后,并不影响等离子体辐射的稳定性。

Table 3 RSD of the spectral signals under different condition

元素	RSD/ %		元素	RSD/ %	
	0.05 MPa	0.07 MPa		0.05 MPa	0.07 MPa
Ca	0.81	1.72	Sr	1.83	2.04
Si	3.05	2.38	Zn	7.48	5.57

3 结束语

实验研究表明,利用常规同心气动雾化器,加大载气压力,当使用三通管释放掉部分气溶胶时,减缓了样品进入等离子体的流速,增加了发光粒子在等离子体中的滞留时间,明显提高了光源辐射强度,使得多数元素的光谱信背比得到改善。同时,较高的载气压力并不影响测量数据的精密度。

参 考 文 献

[1] He Zhi Zhuang, Barnes R M. Spectrochim. Acta, 1985, 40B(1/2): 11.
[2] Schaldach, G, Berger L, Razilov I. Spectrochim. Acta, 2002, 57B(10): 1505.
[3] Civaldi C J, Vollmer J, Slavin W. Spectrochim. Acta, 1991, 46B(6/7): 1063.
[4] Conner T S, Koropchak J A. Spectrochim. Acta, 1995, 50B(4/7): 341.
[5] Ari Väänänen, Reijo S, Janne S. Anal. Bioanal. Chem., 2002, 373(3): 93.
[6] McGeorge S W, Salin E D. Appl. Spectrosc., 1985, 39(6): 989.
[7] Cicerone M T, Farnsworth P B. Spectrochim. Acta, 1989, 44B(9): 897.
[8] Lü Jie(吕杰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 779.
[9] Barnes R M, Schleicher R G. Spectrochim. Acta, 1981, 36B(2): 81.
[10] Barnes R M, Genna J L. Spectrochim. Acta, 1981, 36B(4): 299.

Effect of Nebulizer Gas Pressure on the Emission Intensity of ICP

CHEN Jir zhong, HA Jing, WEI Yan hong, GUO Qing lin, HUAI Si fang
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract In an attempt to enhance the emission intensity of ICP, a conventional concentric pneumatic nebulizer was used with increased pressure, and the aqueous aerosol was partially let out to modulate the flow velocity of sample solution into the flame of the ICP. In the present work, the emission spectra of elements Ca, Si, Sr and Zn in water samples were measured, and the results showed that corresponding emission intensities are the highest at 0.05 MPa under the conventional condition, and after increasing the nebulizer gas pressure to 0.07 MPa and letting out part of aqueous aerosol, the peak values grew by 38%, 79%, 45% and 70%, respectively. In addition, the stability of the plasma radiation was not affected by the higher nebulizer gas pressure.

Keywords ICP; Nebulizer gas pressure; Plasma radiation; Water sample