

## 高分辨率 MPT 全谱仪的研制及性能测试

姜杰<sup>1</sup>, 郇延富<sup>1</sup>, 金伟<sup>2</sup>, 冯国栋<sup>1</sup>, 费强<sup>1</sup>, 曹彦波<sup>1</sup>, 金钦汉<sup>1,2\*</sup>

1 吉林大学化学学院, 吉林省光谱分析仪器工程技术研究中心, 吉林 长春 130023

2 浙江大学分析仪器研究中心, 浙江 杭州 130061

**摘要** 研制了采用模块化设计的高分辨率 MPT 全谱仪。新研制的 MPT 全谱仪采用了全内置连续可调微波功率源、中阶梯光栅分光系统和紫外增强面阵 CCD 检测等多项先进技术, 该仪器具有分辨率高、检测波长范围宽、灵敏度高、模块化等优点。对该仪器对 26 种元素检出限、光谱分辨率、多元素同时检测及实际样品测定等的考察表明其结果令人满意。

**关键词** MPT 全谱仪; 高分辨率; 中阶梯光栅; CCD 检测器

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)11-2375-05

### 引言

半个多世纪以来, 原子光谱一直是人们进行元素分析的主要手段。在原子吸收<sup>[1, 2]</sup>、原子荧光<sup>[3, 4]</sup>、原子发射<sup>[1, 4]</sup>和原子质谱<sup>[5, 6]</sup>等多种原子光谱分析方法中, 原子发射光谱法由于其适用元素和浓度范围广, 又可同时测定多种元素, 因此一直在元素成份的定性和定量分析中占有重要地位。特别是具有优良原子化和激发性能的电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma ICP) 光源出现之后, ICP 光谱仪成为了原子发射光谱分析仪器的主导产品。对于超痕量分析, 则 ICP 质谱法占据了明显的优势。ICP 光谱法尽管有许多优点, 但人们也日益明显地感觉到它难以检测卤素等非金属元素和仪器成本及运转费用过于昂贵以至很难在一般实验室推广使用, 更难用作教学仪器的缺点。微波等离子体炬<sup>[7-11]</sup> (microwave plasma torch MPT) 光谱仪在 1998 年通过国家教育部主持的技术鉴定, 由于 MPT 光谱仪是采用顺序扫描模式的仪器, 多元素测定时, 所需样品量较大, 对于许多只能获得微量样品的情况 (如: 生物医学、法医学、材料科学、考古学、矿物学等) 就往往难以满足要求, 另外, 对于一些动态过程监测方面的应用也受到限制 (例如: 色谱流出物的检测)。MPT 全谱仪就是针对 MPT 光谱仪存在的这些问题推出的新一代仪器, 在研制过程中, 采用了新型全内置连续可调微波功率源和新型微波源控制电路, 以及能量损耗更低的刚性波导器件代替同轴传输电缆, 磁控管的冷却则采用流水冷却方式, 并用光敏电阻监测等离子体工作状态, 还采用了先进

的中阶梯光栅分光系统和紫外增强面阵 CCD 检测器等。最终研制成的高分辨率 MPT 全谱仪可对多种元素进行同时、快速检测, 既减少了对样品及标准溶液的消耗, 又节省了分析时间, 其各项分析性能令人满意, 是世界上第一台可用于溶液样品分析的高分辨率 MPT 全谱仪。

### 1 高分辨率 MPT 全谱仪的研制

所研制的 MPT 全谱仪采用模块化设计, 仪器主要由样品引入系统、激发光源系统、分光检测系统、控制电路系统及操作软件系统组成, 如图 1 所示。由于模块化设计, 可以方便地把 MPT 光源换成 ICP 光源, 组成 ICP 全谱仪; 也可以用小型的线阵 CCD 检测器替换中阶梯光栅分光系统和紫外增强面阵 CCD 检测器, 构成小型化的 MPT 全谱仪。研制的高分辨 MPT 全谱仪采用传统的气动雾化进样技术<sup>[12]</sup> 并以

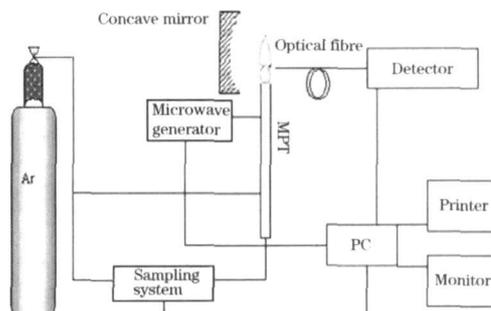


Fig 1 The schematic diagram of the simultaneous MPT spectrometer

收稿日期: 2006-05-15, 修订日期: 2006-09-30

基金项目: 吉林省科技发展项目(2001306-1)资助

作者简介: 姜杰, 1978年生, 吉林大学化学学院博士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: qhjin@jlu.edu.cn

MPT 为激发光源。下面着重介绍几点高分辨率 MPT 全谱仪的创新之处。

### 1.1 全内置微波功率源的研制

微波功率源是 MPT 全谱仪的重要组成部分,为 MPT 正常工作提供足够的、稳定的微波能量。该单元独立时,通常要放在光谱仪外部,其微波功率输出用同轴电缆与仪器内部的炬管连接,不利于整体设计及小型化,而且电缆连接常会出现电缆接头发热、微波泄露等状况。针对上述问题,在 MPT 全谱仪的研制过程中,设计了一个调节平台,将原来微波功率源内部的磁控管、环行器、同轴负载等和 MPT 炬管置于其上,并用同轴射频刚性连接件连接,取代了原来的同轴电缆,在改善整机稳定性的同时,节省了仪器内部空间,为仪器的小型化奠定了基础。

磁控管的冷却一般采用风冷方式,当微波功率源置于光谱仪外部时,使用风冷方式不存在大的问题,但长时间工作效果差。当磁控管等微波器件移入光谱仪内部时,由于磁控管与炬管的距离较近,而 MPT 炬焰体积又比较小,若仍然采用风冷方式,导热气流会在光谱仪内部形成涡流,会降低 MPT 炬焰的稳定性,影响测量精度,因而不宜采用风冷方式。因此,为了解决炬焰的稳定和磁控管冷却的矛盾,采用了水冷磁控管的方案,设计了专用的水冷套一举解决了这个问题。利用仪器已有的冷却系统冷却磁控管,既保证了 MPT 炬焰的稳定,又得到了很好的冷却效果。

### 1.2 分光检测系统

光学系统(结构如图 2 所示)由光线入射口、准直凹面镜、石英棱镜、中阶梯光栅、成像凹面镜和焦平面组成。准直凹面镜和成像凹面镜的表面材料为涂覆了  $MgF_2$  保护层的金属铝,以增加光线的反射效率。光学系统的结构设计是本着最大限度地提高分辨率、光线传输能力及光谱覆盖范围,并最大限度地减小系统的尺寸,同时尽可能地消除球面象差、晕光和失光等光学失真现象的思想进行的。

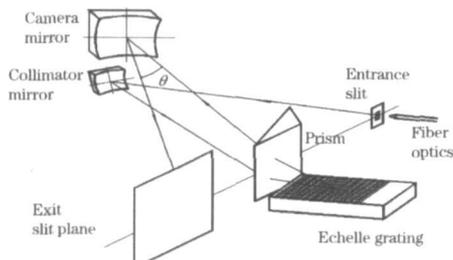


Fig 2 Optical system of the simultaneous MPT spectrometer

具体解决方案为,两个球面凹面镜毗邻放置,并使两个镜顶到中阶梯光栅中心的距离相等。从准直球面凹面镜反射到棱镜和中阶梯光栅的光线与从中阶梯光栅衍射到成像球面凹面镜的光线形成色散平面,这个色散平面垂直于中阶梯光栅的表面,两个凹面镜的镜顶都位于这个色散平面上。从激发光源照射进来的入射光线的中心线与其在准直球面凹面镜上的反射光线构成反射平面,这个反射平面与色散平面相互垂直。光线入射口和焦平面分别位于色散平面的两侧,并且

二者的中心点到色散平面的距离相等。石英棱镜以垂直交叉色散的方式近距离安放在中阶梯光栅的前面,以便对中阶梯光栅衍射的重叠谱级进行分离和排序并形成二维衍射图,同时使每条光线在棱镜中传播两次,这样就可以在一个非常小巧的体积内得到很高的色散率,光线的两次通过还可以避免在各向异性物质(如石英)中遇到的双折射现象。

为了消除光学失真效应,使用两个(图 2 中只显示了一个狭缝)缝隙互相垂直且同时垂直于入射光线的狭缝构成入射孔,两个狭缝前后放置以对入射孔产生经向和纬向限制,经向和纬向狭缝所成的像在焦平面上完全重合。经向限制狭缝和纬向限制狭缝到准直球面凹面镜的距离  $r_1$  和  $r_s$  分别由公式(1)和(2)确定。这里  $r$  是两个球面凹面镜的曲率半径,  $\theta$  是准直球面凹面镜的入射光线中心和反射光线中心的夹角,  $\alpha$  和  $\beta$  分别是中阶梯光栅的入射角和衍射角。当入射狭缝安放在准直反射镜的经向焦点,也就是说在  $r_1$  距离处时,系统可以补偿晕光象差。入射狭缝的经向像和纬向像在焦平面上完全重合可以消除失光和球面象差。按照以上所述的条件配置,就可以在焦平面上形成一个消除了晕光、失光和球面象差的像。同时,这种配置还可以使反射器的离轴角及中阶梯光栅上的入射角与衍射角之差最小化,因此,也使整个光学系统的体积降到最小。

$$r_1 = \frac{1}{2}R\cos\theta \quad (1)$$

$$r_s = \frac{1}{2}R\cos\theta \frac{(\cos\alpha/\cos\beta)^2}{(\cos\alpha/\cos\beta)^2\cos^2\theta - \sin^2\theta} \quad (2)$$

由于采用了以上的光学设计,分光检测模块就具有了结构简单、体积小、波长覆盖范围宽、光学分辨率高和光谱通量大等优点。光学系统的技术参数列于表 1。

Table 1 Technical specifications of the optical system

Parameter	Value
Spectral range for simultaneous detection/nm	200~ 840
Linear dispersion per pixel (24 m)/nm	0.005(200) 0.019(780)
Resolution with respect to one pixel	40 000
Diffraction orders	30~ 120
Focal length/cm	25
Numerical aperture	1: 10
Approx. size/mm	320× 140× 160
Approx. weight/kg	4

### 1.3 ICCD 检测和控制系統

检测和控制系統包括 MCP 像增强器、面阵 CCD 检测器、冷却系統、各种控制电路板和工业 PC 机等。控制电路系統的结构如图 3 所示。其中检测器控制板 CP 集成了 CCD 阵列和 MCP 像增强器,同时为 CCD 提供输入电压。快速脉冲发生器控制板 FP 和增强器驱动板 IS 分别负责 MCP 像增强器的脉冲及高压控制。CCD 阵列得到的模拟信号输送到 16 位模/数转换控制板 FG,转换成数字信号并予以存储。数字信号的进一步处理由工业 PC 机完成。

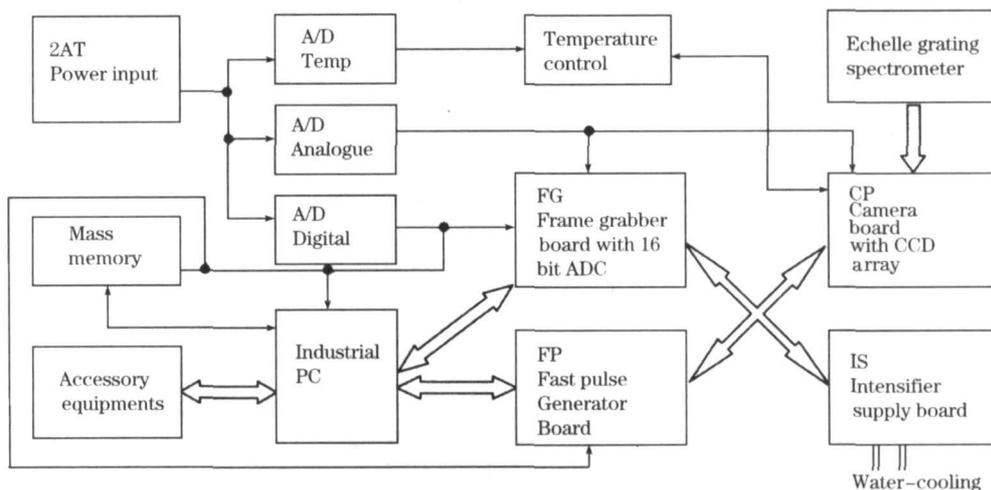


Fig 3 Scheme of interaction of the control electronic system

CCD 的工作温度每升高 5~ 6 °C, 暗电流信号及其波动就会成倍增加, 因此 CCD 工作温度的稳定, 可以在很大程度上降低暗电流引起的信号, 从而提高系统的灵敏度。该仪器中 CCD 的工作温度通过一个单精度热电器件恒定在 (18 ± 0.3) °C 范围内, 温度的测量通过半导体电阻来完成, 通过内置封闭式水冷系统来传导热电器件产生的热量。

1.4 软件系统

开发的操作系统是在 Windows 操作系统下, 利用 Microsoft VC++ 开发工具面向对象设计平台开发而成的。软件具有先进的多线程、多文档和多视图操作等优点。每个文档视图分配独立的内存区域, 因此, 在视图的切换过程中不会影响到各个视图的自身状态。操作软件具有功能强大、界面友好和操作简单等优点。

2 高分辨率 MPT 全谱仪综合性能测试

本部分从仪器对各元素检出限、光谱分辨率、多元素同时检测及实际样品的测定等方面对高分辨率 MPT 全谱仪的分析性能进行综合描述。实验过程中使用的仪器操作条件如表 2 所示。

Table 2 The main operating parameters of the simultaneous MPT spectrometer

Parameter	Value
Microwave frequency/ MHz	2 450
Forward microwave power/ W	100
Carrier gas flow rate/( L • min <sup>-1</sup> )	1.0
Support gas flow rate/( L • min <sup>-1</sup> )	0.4
Sheathing gas flow rate/( L • min <sup>-1</sup> )	1.0
Solution uptake rate/( mL • min <sup>-1</sup> )	1.3
CCD exposure time/ ms	1 000
MCP width/ ms	30
MCP delay/ ns	2 000
MCP gain	2 000

2.1 元素检出限

仪器对元素发射信号的测量灵敏度可以用检出限的概念来描述。检出限通常被定义为: 能够产生与三倍空白噪声信号标准偏差(3σ) 相等发射强度的元素浓度。

实验中, 以二次蒸馏水为空白, 在待测元素波长处连续测定其 11 次发射强度值, 并以这 11 个强度值计算标准偏差(σ)。同样, 二次蒸馏水为基体配制待测元素的标准溶液, 记录其发射强度值, 再计算出相应元素的检出限。本部分实验采用的积分时间为 10 s, 所得仪器对各元素的检出限结果列于表 3。

Table 3 The detection limits for some elements

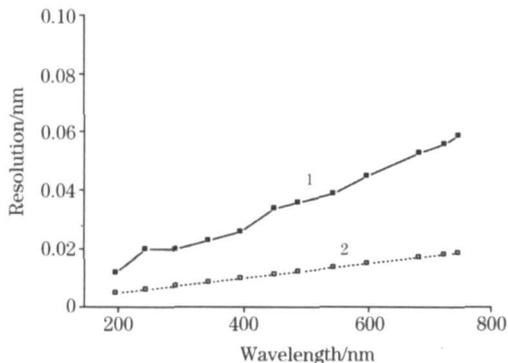
Element	DL(ng • mL <sup>-1</sup> )	Element	DL(ng • mL <sup>-1</sup> )
Ag	0.6	Au	4.1
Ba	3.8	Be	13.3
Ca	0.2	Cd	5.5
Co	25.5	Cr	6.6
Cu	1.7	Fe	12.2
Hg	0.6	Ho	66.2
Li	0.09	Lu	7.1
Mg	0.7	Mn	7.3
Mo	3.8	Na	0.9
Ni	9.9	Pb	17.2
Sr	1.1	Tl	19.3
V	28.3	Y	6.2
Yb	3.3	Zn	19.2

2.2 光谱分辨率

光谱仪器的实际分辨率常用通带宽度表示, 它的单位通常是 nm 或 pm, 与波长的单位相同。分辨率数值越小, 表明仪器的分辨能力越强。对于采用棱镜分光和中阶梯光栅分光的光谱仪器不同波长处的分辨率数值是不同的, 波长越长, 分辨率数值越大, 因此对于仪器的实际分辨率应表明是在什么波长处测得的。

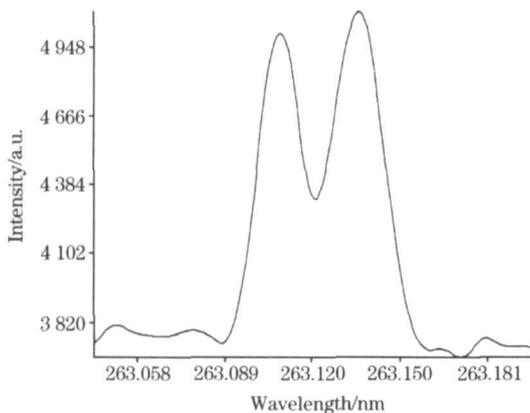
图 4 为所研制的高分辨率全谱仪的检测器像素分辨率与

实际光谱分辨率(全半峰宽)曲线图。图 5 和图 6 分别为 Fe (263 105, 263 132 nm) 和 Cu(229.384, 229.437 nm) 的实际分辨情况图。



**Fig 4 The spectral resolution and pixel resolution of the MPT spectrometer**

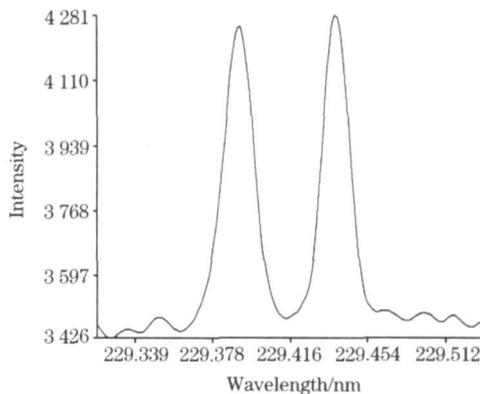
1: Spectral resolution (FWHM); 2: Pixel resolution



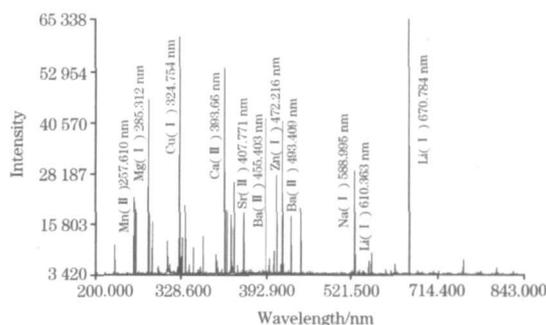
**Fig 5 The emission spectrum of Fe (line 263 105 and 263 132 nm)**

### 2.3 多元素同时检测能力

全谱仪的优势在于它能够同时记录仪器适用的全部波长范围内的发射光谱。通过软件方法可以容易地实现背景扣除功能,即首先记录样品空白的发射谱图,接下来记录下样品溶液的发射谱图,最后从样品溶液发射谱图中扣除相应像素处的空白发射,所得到的谱图就是样品溶液中各元素的净发射谱图。图 7 为混合溶液(Zn, Mn, Mg, Cu, Ca, Sr, Ba, Na, Li)的全波长范围内扣除空白后得到的发射谱图。



**Fig 6 The emission spectrum of Cu (line 229 384 and 229.437 nm)**



**Fig 7 The emission spectrum of nine elements removed background**

### 2.4 实际样品分析

考察了该仪器用于实际样品分析的能力,表 4 为对桶装矿泉水中几种微量元素的检测结果,回收率在 91.6%~106.5%之间,结果令人满意。

鉴于高分辨率 MPT 的优越性能和较低的仪器价格及运行成本,有望在教学、过程监控、质检、生物医学、法医学、材料科学、考古学、矿物学等领域得到应用。

**Table 4 Results obtained for determination of micro elements in mineral water samples**

Element	Origin $I / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $I / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $I / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery /%
Ca	18.9	20.0	40.2	106.5
Mg	4.34	5.00	9.60	105.2
Na	6.12	5.00	10.7	91.6
Sr	0.112	0.100	0.208	96.0

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Evans E H, Day J A, Palmer C D, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2005, 20: 562.
- [ 2 ] Evans E H, Day J A, Fisher A, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2004, 19: 775.
- [ 3 ] GONG Zher bin, LIANG Feng, YANG Peng yuan, et al(弓振斌、梁 枫、杨芑原, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(1): 63.
- [ 4 ] ZHANG Shaoyu, HUANG Benli, GONG Zher bin(张绍雨, 黄本立, 弓振斌). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(5): 632.
- [ 5 ] HUANG Benli(黄本立). *Journal of Guangxi Normal University(Natural Science Edition)(广西师范大学学报·自然科学版)*, 2003, 21(z3): 1.
- [ 6 ] Bacon J R, Linge K L, Vaecck L V. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2005, 20: 763.
- [ 7 ] Jin Qinhan, Zhu Chu, Borer M W et al. *Spectrochimica Acta*, 1991, 46(B): 417.
- [ 8 ] Kim J H, Hong Y C, Shin D H, et al. *Plasma Science*, 2006, 34(6): 2600.
- [ 9 ] Foltin V, Lestinska L, Machala Z. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2006, 56: B712.
- [ 10 ] Shin D H, Bang C U, Hong Y C, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(23): 269.
- [ 11 ] Yubero C, Garcia M C, Calzada M D. *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2006, 61(5): 540.
- [ 12 ] ZHOU Jianguang, PENG Zenghui, HUAN Yairfu, et al(周建光, 彭增辉, 郇延富, 等). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23(7): 1273.

## Development of a High Resolution Simultaneous Microwave Plasma Torch Spectrometer

JIANG Jie<sup>1</sup>, HUAN Yairfu<sup>1</sup>, JIN We<sup>2</sup>, FENG Guodong<sup>1</sup>, FEI Qiang<sup>1</sup>, CAO Yairbo<sup>1</sup>, JIN Qirhan<sup>1,2\*</sup>

1. College of Chemistry, Jilin University, Jilin Province Research Center for Engineering and Technology of Spectral Analytical Instruments, Changchun 130023, China

2. Research Center for Analytical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

**Abstract** A unique high resolution simultaneous microwave plasma torch (MPT) atomic emission spectrometer was developed and studied preliminarily. Some advanced technologies were applied to the spectrometer, such as echelle grating, UV-intensified CCD array detector, adjustable microwave generator, and water cooling system for the generator, etc. The detection limits of the spectrometer for some elements were determined, the spectral resolution and pixel resolution of the spectrometer were calculated, and an analysis of a practical sample was carried out. The preliminary results demonstrate that such simultaneous spectrometer has advantages of saving sample and time, possessing high sensitivity and resolution, and low-cost for the purchase and maintenance. Taking analytical figures of merit into consideration, the high resolution simultaneous MPT spectrometer will have extended application areas and greater competition potential as compared with sequential MPT spectrometers.

**Keywords** Simultaneous MPT; High resolution; Echelle grating; CCD array detector

(Received May 15, 2006; accepted Sep. 30, 2006)

\* Corresponding author