

文章编号: 0254-5357(2008)03-0223-04

## 固体粉末稳态法发射光谱分析新型进样器的研制及应用

吴静<sup>1</sup>, 张齐维<sup>1</sup>, 潘淑春<sup>1</sup>, 邢智<sup>2</sup>, 戈学渝<sup>1</sup>, 陈芝琰<sup>1</sup>

(1. 成都综合岩矿测试中心, 四川成都 610081;

2. 四川省冶金地质岩矿测试中心, 四川彭山 620860)

**摘要:**介绍了一种新型固体粉末进样装置, 它由样品气溶胶喷射系统、高频火花雾化控制电路等部分构成, 并阐述了装置的工作原理和结构设计。通过对化探样品中痕量 B、Pb、Sn 和 Ag 等元素的对比测定试验表明, 利用新研制的进样装置代替原来的双高频火花雾化进样器, 可使单样平均残留率由原先的 26.7% 降到 0.79%, 对比试验表明, 方法的精密度 (RSD  $n=12$ ) 由原先的 4.31% ~ 6.81% 提高到 2.37% ~ 3.43%。

**关键词:** 气溶胶; 固体粉末稳态法; 电感耦合等离子体; 振荡器; 发射光谱; 进样器

中图分类号: TH744.1; O657.31 文献标识码: A

## Development and Application of New Introduction Device in Emission Spectral Analysis—Steady-state Methods for Solid Powder Samples

WU Jing<sup>1</sup>, ZHANG Qi-wei<sup>1</sup>, PAN Shu-chun<sup>1</sup>, XING Zhi<sup>2</sup>, GE Xue-yu<sup>1</sup>, CHENG Zhi-yan<sup>1</sup>

(1. Chengdu Analytical and Testing Center for Rocks & Minerals, Chengdu 610081, China;

2. Sichuan Province Smelter Geological Analytical Center for Rocks & Minerals, Pengshan 620860, China)

**Abstract:** A new sample introduction device used for emission spectral analysis has been developed. It is composed of aerosol injection system and high frequency spark atomization control circuit. The working principle and structural design of the device are presented. The device has been successfully applied to the determination of trace boron, lead, tin and silver in geochemical exploration samples. The new system provides an effective way to reduce sample residues in spark atomization from 26.7% to 0.79%. And the analytical precision (RSD,  $n=12$ ) is also improved from 4.31% ~ 6.81% to 2.37% ~ 3.43% for these elements.

**Key words:** aerosol; the steady-state method for solid powder sample; inductively coupled plasma; vibrator; emission spectrometry; sample introduction device

固体粉末样品导入电感耦合等离子体 (ICP) 光源的方式很多, 据文献 [1] 报道, 粉末样品送样方式有热化学反应法、电极插入法、流动床法、射流吹样法以及双高频放电吹样法。地质行业粉末送样方式除辽宁实验室用射流卷吸法以外, 其他实验室多以双高频放电吹样法为主。目前, 使用较多的是 GFS-81 型粉末送样器 (国土资源部南京矿产资源监督检验中心, 即原江苏省地质局南京实验室研制) 其送样过程主要由托盘撒样、高频火花雾化和抽气进样等构成, 调整前后两对火花电极的间距, 可使进样率达到 70% 以上。在实际应用过程中, 这种引入方式也存在一些问题, 例如托盘上样品由于堆放的形状不同, 在电极火花开启瞬间样品喷射到托盘外面的残留量也不同; 另外, 不同粒度与密度样品之间以及样品与内标之间常出现离析现象, 导致雾化效率不理想, 进样

过程不够稳定、炬焰出现明暗闪烁等现象, 从而导致测试数据的重现性、稳定性都较差, 大批量测试时易引起系统偏差。

本文研制的新型固体粉末进样装置, 在方法对比实验中样品测试精度 RSD ( $n=12$ ) 由原来的 B 5.57%、Pb 4.31%、Sn 5.61%、Ag 6.81% 提高到 B 3.38%、Pb 2.37%、Sn 3.21%、Ag 3.43%, 较好地解决了上述双高频火花雾化粉末送样所存在的问题, 又符合第六届国际地质和环境材料分析大会上所提出的“绿色实验室”<sup>[2]</sup> 要求。

### 1 装置的设计原理

样品分析工作是一个包括从取样到报出结果的全过程, 每个环节都会影响到最终的测试结果。ICP 的主要部件是射频发生器、电感线圈、等离子炬、样品导入系统、光学

收稿日期: 2007-12-03; 修订日期: 2008-02-14

作者简介: 吴静 (1962-), 男, 安徽安庆市人, 工程师, 从事分析仪器应用、检定及维修工作。E-mail: plate0411@yahoo.cn。

系统和检测器。各部件对分析性能的影响见表1<sup>[3]</sup>。

表1 ICP各部件对分析性能的影响

Table 1 The influence of each ICP component on analytical performance

项目	发生器	样品导入系统	光学系统	检测器
重复性	✓	✓	✓	✓
准确度	✓	✓	✓	✓
稳定性	✓	✓	✓	✓
基体效应	✓	✓	✓	✓
检出限	✓	✓	✓	✓

由表1可见,样品导入系统对分析性能的影响最为主要。由于现代仪器分析都是在稳态法<sup>[4]</sup>的基础上建立的,稳态法的应用必须同时满足三个条件:①分析光源必须具有较高的温度和可靠的稳定性;②观测时段试样引入必须匀速、连续和稳定;③试样必须形成可充分蒸发的微细气溶胶。

本文研制的新型固体粉末进样装置由气路稳定性调节、高频火花自动控制和样品雾化三部分构成,其工作原理如图1所示。

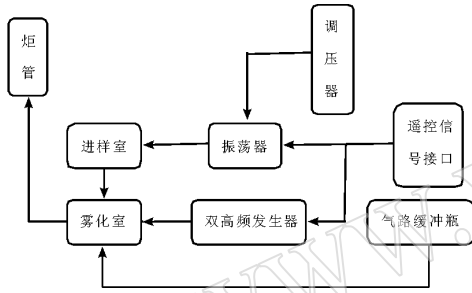


图1 固体粉末进样装置设计原理示意图

Fig.1 The schematic diagram of solid powder introduction device

## 2 装置的结构组成

### 2.1 进样器

进样器由一个可密封杯型漏斗和一个缓冲雾化室组成(见图2)。工作时首先启动自动控制开关AN,密封漏斗中的样品在振荡器和氦气的共同作用下,以微射流状受控进入缓冲雾化室。由于在稳态法中,气溶胶的喷射问题是至关重要的,它涉及气溶胶的生成质量和速度(即固体粉末雾化过程)、气溶胶的蜕变(即少量粉粒从气溶胶离析或凝聚)以及稳定态气溶胶的喷射速度等三个相互关联的因素,因此装置在缓冲雾化室上端样品入口处和底部载气(Ar)入口处各增加了一对 $\phi 1.0\text{ mm}$ 的镍铬丝电极。在实际制作中,也可选用其他与被测元素不同、导电和传热性良好、熔点又较高的材料(如钨丝或铂丝)作电极。电极 $L_1$ 产生的火花强度可调,使进入缓冲雾化室的样品被射流两侧的一对电火花强制雾化;一次雾化后进入缓冲雾化室,又受到室内扰动的主氦气作用,立即扩散成烟雾状气溶胶,气溶胶进入缓冲雾化室下部负压区,涌向主氦气所形成的运输负压通道口,再次被

另一对火花电极 $L_2$ 强制雾化,并随之进入运输管道而喷入ICP中心通道内,去完成ICP光源的蒸发/激发过程。

试验中发现,在这个装置中,处于运输通道口的这两对火花电极的设计,对固体粉末中普遍存在的较大粒径样品同步形成气溶胶,并进入运输管道以消除离析效应十分有效。

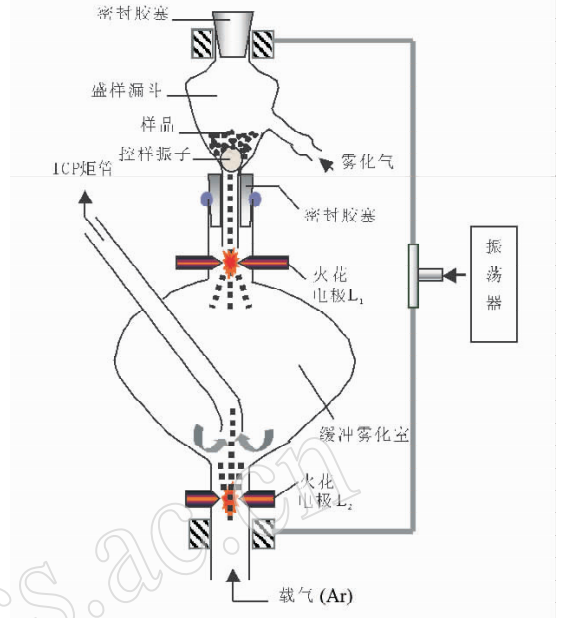


图2 密封式固体粉末进样器

Fig.2 The sealed sampling device for solid powder samples

### 2.2 控制系统

控制系统由振荡器和双高频火花发生器构成(见图3)。当接通电源开关SA并启动自动控制开关AN时,首先数字时间继电器JS11和继电器J线圈得电工作,常开瞬动触点 $JS11_{3-4}$ 、 $J_{1-1}$ 吸合并自保,延时器开始计时,此时高频火花发生器开始工作,产生两对高频火花电极 $L_1$ 、 $L_2$ 输出,同时振荡器(220V AC/50 Hz/12 W)也开始工作。振荡器的作用是用来使盛样漏斗中控样振子产生振动,以使样品在振子跳起的瞬间随微流载气进入下方的雾化室。当JS11达到设定时间时,延时触点实行转换,触点 $JS11_{1-2}$ 断开,时间继电器JS11和继电器J失电停止工作。

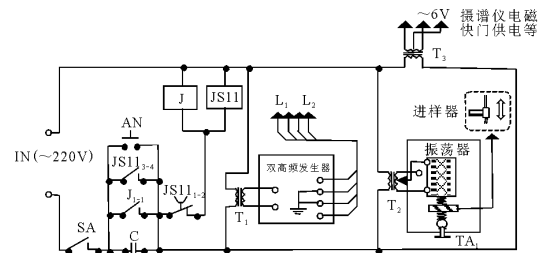


图3 固体粉末进样器控制原理图

Fig.3 The controlling diagram of solid powder sampling device

SA、AN—开关;C—电容;J—继电器;JS11—时间继电器;  
 $L_1$ 、 $L_2$ —火花电极; $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ —变压器; $TA_1$ —振幅调节旋钮。

由于不同试样元素的挥发性不一致,其进入分析间隙的时间也不一样,因此需要对振荡器的振动速率和振幅强度进行调节来控制不同的进样量和进样时间。在实际应用中,仅靠振荡器自身的振幅调节旋钮 $TA_1$ 来调节达不到所要求的进样速率,需要在振荡器前接入一个50 W左右的微型调压器(或增加一个简单的可控硅调压电路)。通过这种方式,使振荡器获得80~160 V的AC输入电压,再配以振幅调节旋钮的相应调节,使控样振子振动频率在3~8 Hz(估值)就可以精确地控制盛样漏斗中控样振子的振动速率和振幅强度,从而实现各种不同进样速率的要求。

高频火花发生器用来产生两组强度可调的电火花输出。能满足要求的这类电路很多,图4是其中较为简单实用的一种。当高压电容 $C_1$ 充电到放电间隙击穿电压(约3000 V/mm)时放电盘FP间隙击穿放电,通过变压器 $B_2$ 耦合,使电极 $L_1$ 、 $L_2$ 产生高频电火花。电火花强度可由变阻器 $R_2$ 来调节,以解决不同批次样品之间所存在的不同粒度与密度样品之间、样品与内标物质之间出现的离析现象。在稳态法中试样的蒸发是与光源温度、气溶胶喷射速度和试样粒度密切相关的。在选定的测定条件下,若固体粉末粒度不同,则获取的谱线强度也不一致。例如,在测量低含量的铜、锌、锡、银、镓等岩矿试样时,通过0.074 mm孔径的试样获取的谱线强度要大于通过0.10 mm孔径同一样品所获取的谱线强度。另一方面,如果试样的粒度与标样的粒度不一致,也将导致较大的测定偏差,因此,本装置在设计中,在样品进入雾化室之前用一对电火花强制雾化后,在下方的主氩气通道口处再增加一对高频电火花对样品颗粒进行强制雾化。

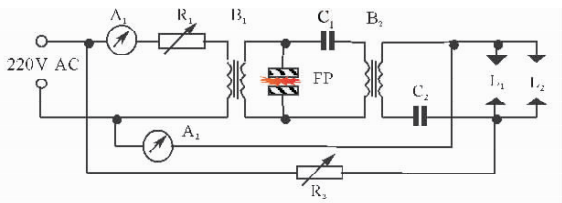


图4 高频火花发生器电路原理示意图

Fig. 4 The circuit diagram of high frequency spark generator

$A_1$ 、 $A_2$ —电流表;  $B_1$ 、 $B_2$ —变压器;  $C_1$ 、 $C_2$ —电容;  
 $L_1$ 、 $L_2$ —火花电极;  $R_1$ 、 $R_2$ —可调电阻; FP—放电盘。

### 2.3 样品喷射系统

在作为离子源的ICP炬焰中电子密度很高,载气的流速和进样量的多少将直接影响到测试结果。为了保证进样速率的稳定性,装置中设计了一组微射流状受控雾化气进入盛样漏斗,对进入盛样漏斗的雾化气(Ar)采用了两级减压缓冲、微流控制结构,如图5所示。氩气通过流量调节器 $H_1$ 进入缓冲气瓶 $P_1$ ,调节流量计 $H_2$ 使缓冲气瓶 $P_1$ 中的微量载气进入缓冲气瓶 $P_2$ ,最后以微射流状进入盛样漏斗。

由于低载气流速(0.35 L/min),适当降低观测高度(3~6 mm)和低冷却气流速(12 L/min)条件下,各谱线信号间有较好的相关性,如选用一条谱线作内标,尽管分析线的物理特性与之相差甚大,也可以大幅度地提高分析线测定精度<sup>[5]</sup>。一般情况下,要求单位时间的进样量应尽量少,以维持稳定的蒸发速率<sup>[6]</sup>。缓冲气瓶 $P_1$ 、 $P_2$ 的接入对进入盛样漏斗载气具有重要的稳定作用。

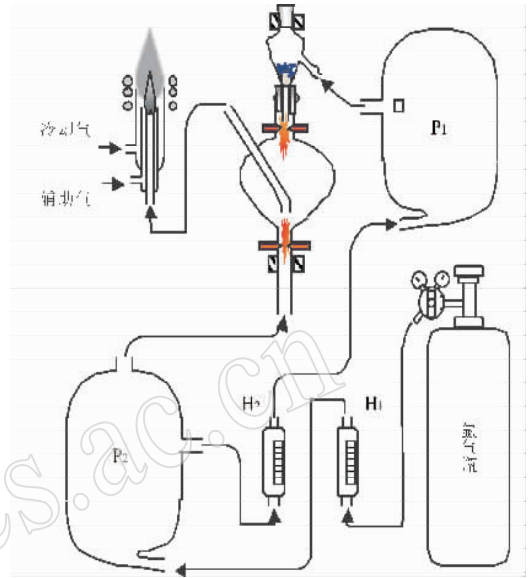


图5 气路系统结构

Fig. 5 The structural diagram of the gas system

$H_1$ 、 $H_2$ —流量调节器;  $P_1$ 、 $P_2$ —缓冲气瓶。

## 3 装置在光栅光谱仪中的应用

### 3.1 仪器与工作条件

摄谱仪: PGS-2型平面光栅摄谱仪,平面光栅刻线651线/mm。激发光源: GP 3.5-D1型ICP离子源(电源电压380 V AC,振荡功率3.5 kW,工作频率25~35 MHz)。炬管: 三同心石英炬管。工作气体: 氩气,冷却气流量15 L/min,等离子气流量1.5 L/min,载气流量1.3 L/min,雾化气流量0.10~0.13 L/min。进样装置: 新型固体粉末雾化器。光电译谱: ZeissG II型测微光度计与电脑联机构成自动测光仪,在测量狭缝宽度0.2 mm、高15 mm及P标尺条件下,应用样条函数插值法对 $\Delta P - \log C$ 校正曲线自动拟合。

### 3.2 载体缓冲剂及分析样品制备

石墨粉、无水 $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 选用光谱纯或分析纯试剂,内标物质用 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ ,按照实验选定比例称量,在玛瑙罐中研匀后制成载体缓冲剂。

细碎样品给料粒度 $\leq 0.8$  mm,放入QM-1SP2型行星式球磨机玛瑙罐内,在最佳配球数及额定转速(500±50) r/min条件下研磨15 min后,制成备用样品。

### 3.3 分析操作步骤

称取备用样品 35 mg 缓冲剂 35 mg 置于 15 mL 小坩锅内混匀烘干(制成 1 件分析样品)标准系列亦按此比例称量处理然后按等离子体发射光谱(ICP-AES)摄谱条件开始摄取标准系列与分析样品。相板处理与常规条件相同待相板干燥后按上述条件光电译谱。

### 3.4 单样平均残留率

称取分析样品 10 批 每批 11 件 每件 70 mg。

#### 3.4.1 双高频放电吹样法

按上述条件每测定一批样品后收集一次托盘周围的残留样。10 批测定后共收集样品残留总量为 2055.9 mg。单样平均残留量为  $2055.9 / (10 \times 11) = 18.69$  mg。平均残留率为：

$$\eta_1 = \frac{2055.9}{10 \times 11 \times 70.0} \times 100\% = 26.7\%$$

#### 3.4.2 新型进样装置

按上述条件每测定一批样品后收集一次管道中的残留样。10 批测定后共收集样品残留总量为 60.7 mg。单样平均残留量为  $60.7 / (10 \times 11) = 0.55$  mg。平均残留率为：

$$\eta_2 = \frac{60.7}{10 \times 11 \times 70.0} \times 100\% = 0.79\%$$

平均残留率仅在 1% 以内。

样品进样率由原先的双高频放电吹样法的 70% 提高到现在的 99%。

### 3.5 方法精密度

分别用新老两种方法对二级标样 61 GRD-31 各进行 12 次平行测定求得各元素平均含量及相对标准偏差(RSD)由表 2 结果可见各元素的 RSD 由原来的 4.31% ~ 6.81% 提高到现在的 2.37% ~ 3.43%。

表 2 分析线对、测量范围及精密度

Table 2 Analytical line pairs, determination ranges and precision of the method

元素	分析线对 /nm	测定范围 ( $\mu\text{g/g}$ )	本方法精密度		原方法精密度	
			$w_B/10^{-6}$	RSD/%	$w_B/10^{-6}$	RSD/%
B/Ge	249.68/269.13	3 ~ 1000	63.00	3.38	63.04	5.57
Pb/Bi	283.31/299.33	3 ~ 1000	13.47	2.37	13.38	4.31
Sn/Bi	317.50/299.33	1 ~ 300	3.49	3.21	3.52	5.61
Ag/Bi	328.07/299.33	0.03 ~ 10	0.33	3.43	0.33	6.81

### 3.6 方法准确度

用本法分析国家水系沉积物系列一级标准物质,由表 3 结果可见,本法的测定值与标准值相吻合。

表 3 标准物质分析结果对照<sup>①</sup>

Table 3 Comparison of analytical results of the elements in National Standard Reference Materials  $w_B/10^{-6}$

标准样品 编号	B		Pb		Sn		Ag	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
GBW 07301	4.6 ± 0.9	4.8	24 ± 3	23.2	3.1 ± 0.6	2.9	0.048 ± 0.010	0.046
GBW 07302	10.8 ± 2.5	10.7	32 ± 5	35.0	29 ± 3	30.0	0.066 ± 0.010	0.070
GBW 07303	33 ± 4	34	40 ± 3	42.0	3.4 ± 0.6	3.7	0.59 ± 0.05	0.55
GBW 07304	52 ± 6	52.0	30 ± 5	28.8	4.0 ± 0.7	4.3	0.084 ± 0.017	0.088
GBW 07305	51 ± 6	50.0	112 ± 9	111.0	4.6 ± 0.8	4.5	0.36 ± 0.03	0.35
GBW 07306	50 ± 7	51.0	27 ± 4	28.6	2.8 ± 0.7	3.1	0.36 ± 0.03	0.34
GBW 07307	143 ± 16	137.0	350 ± 17	348.0	5.4 ± 0.9	5.1	1.05 ± 0.06	1.09
GBW 07308	3.6 ± 0.7	3.8	21 ± 3	22.4	9.4 ± 1.0	9.2	0.062 ± 0.009	0.069

① 测定值为两次平行测定的平均值。

## 4 结语

本文设计的新型固体粉末雾化装置,通过使用易挥发性或中挥发性元素缓冲剂对 Ga、Co、Cr、Ni、V 等元素在光栅光谱仪中的分析测定实验,证明样品的分析测定精密度和检出限比双高频火花雾化进样器有所提高。如：

$$\text{Ga } 294.36 \text{ nm/Ge } 269.13 \text{ nm} \quad L_{D, \text{Ga}} = 0.3 \mu\text{g/g};$$

$$\text{Co } 345.35 \text{ nm/Ge } 269.13 \text{ nm} \quad L_{D, \text{Co}} = 1.0 \mu\text{g/g};$$

$$\text{Cr } 301.49 \text{ nm/Ge } 269.13 \text{ nm} \quad L_{D, \text{Cr}} = 0.3 \mu\text{g/g};$$

$$\text{Ni } 305.08 \text{ nm/Ge } 269.13 \text{ nm} \quad L_{D, \text{Ni}} = 1.0 \mu\text{g/g};$$

$$\text{V } 318.39 \text{ nm/Ge } 269.13 \text{ nm} \quad L_{D, \text{V}} = 1.0 \mu\text{g/g}。$$

本方法中样品残留量也大大减少,较好地解决了固体粉末试样雾化成气溶胶,并能较为完全地导入 ICP 光源的问题。该装置的样品气溶胶喷射系统结构设计简单、控制电路成本低廉,对其他化学分析仪器的粉末进样设计具有一定的借鉴意义。装置的不足之处是更换样品较慢,需要手工按次序加入,因此在自动进样方面还需要进一步完善。

## 5 参考文献

- [1] 陈隆懋. 电感耦合等离子体发射光谱分析进样技术的发展[J]. 岩矿测试, 1992, 11(1-2): 16.
- [2] 吴淑琪, 罗立强, 罗代洪. 第六届国际地质和环境材料分析大会概况[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 391-392.
- [3] 法国 JY 公司. ICP 检查、诊断及评定试验报告[Z]. 1982, 1-2.
- [4] 魏继中. 光谱化学分析[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1978: 148-149.
- [5] 叶苑才. ICP-AES 分析信号的变动[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(6): 54-55.
- [6] 林添明, 金献忠, 许晖, 等. 试样粒子在电感耦合等离子体通道中蒸发的研究[J]. 分析化学, 1994, 22(1): 31-34.