

激光采样-电感耦合等离子体原子发射光谱 分析系统的研制及其分析性能

林守麟^① 彭兆丰

中国地质大学应用化学系 武汉 430074

摘要 报道了一个连续激光采样,连接电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)作检测的分析系统。其结构简单、稳定性好,适合于进行直接固体粉末分析。由于激光采样时间短,靶点温度高于5660℃,故基体效应较小。检出限可达 10^{-6} 级,分析重现性(RSD)一般可达3%~5%。

关键词 激光采样 电感耦合等离子体原子发射光谱 激光全蒸发固体样品

自从 Abercrombie^[1]将激光采样直接与 ICP-AES 结合用于实际样品分析以来,激光采样技术已有很多报道。大量研究工作采用样品粉末压片^[2,3]和采用脉冲激光器^[4,5]进行。使用脉冲激光器时由于单个脉冲之间能量误差较大,且脉冲激光一般只能作微区和表面分析,因而采样精密度及代表性较差。为了克服这个困难,一些作者采用多脉冲的办法^[6,7],其重复率为0.010~5 kHz^[7,8],目的在增加采样量和改善精密度,但未有明显改善。常用的激光器为红宝石和 YAG 激光器^[4,9],近来也有采用紫外准分子激光器^[10,11]的。文献[12]对紫外激光采样的优点做了评述。

为了改善脉冲激光采样的精密度和代表性,作者使用 CO₂ 激光连续采样和“激光全蒸发”的办法^[13],即把样品粉末(5~6 mg)压片,用连续激光照射直至完全蒸发。由于 CO₂ 激光束功率较大,输出稳定,靶点温度高(>5660℃),因此样品在数秒钟内即完全蒸发基体效应减小,所以用连续激光蒸发样品是一种较好的直接固体整体分析(bulk analysis)方法。

1 CO₂ 激光连续采样原理

1.1 CO₂ 激光器特性

CO₂ 激光器是迄今效率最高功率最大的连续运行激光器,其效率可达20%,激光输出可达数千瓦,因而很适合于少量样品的“全蒸发”。CO₂ 激光的波长是10.6 μm,所以光路元件不能使用玻璃材料,常用材料有锗和砷化镓,其特性如表1所示。

表1 常用光路元件材料的特性

材料	允许功率 密度	吸收/cm	反射率	备 注
Ge	> 200 W/cm ² (边冷)	~ 3% (< 40 ℃)	36%	化学稳定性好, 不溶于水。
GaAs	> 1 kW/cm ²	2%	27%	化学稳定性好, 不溶于水,昂贵。

1.2 激光采样系统

激光采样系统(图1)由2支 CO₂ 激光管(LA₁和 LA₂)组成,两个出射光束经镀金反射镜 M₁、M₂ 反射至光束合并器 M₃ 上,形成两个平行光束,经透镜 L(GaAs 透镜,焦距75 mm)聚焦于样片上。激光束可单独或同时使用以获得不同的功率。图中 M 是样片对光用的放大镜。样品(S)压片(φ2.5 mm × 2

① 林守麟 男,教授,多年从事原子光谱分析技术研究工作。

mm) 置于石墨平台(P)上,平台有 2 mm 长的细颈以减少热传导。当激光照射样品时,平台同步上升和旋转,使样品完全蒸发。

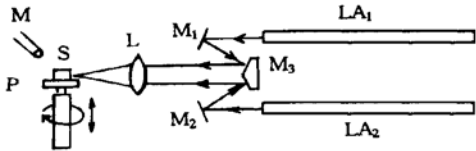


图 1 激光采样系统

1.3 激光器的电学原理

激光器的电学性能良好,其电学原理如图 2 所示。激光器功率稳定,表 2 是用激光功率计测得的功率稳定性结果。

表 2 不同照射时间下的响应功率

项 目	t/s				
	2	4	6	8	10
响应功率 ^① /W	12.1	22.4	30.1	36.5	41.8
RSD%(n=10)	0.42	0.18	0.48	0.19	0.78

① 功率计响应慢,表中数字不代表平衡功率。

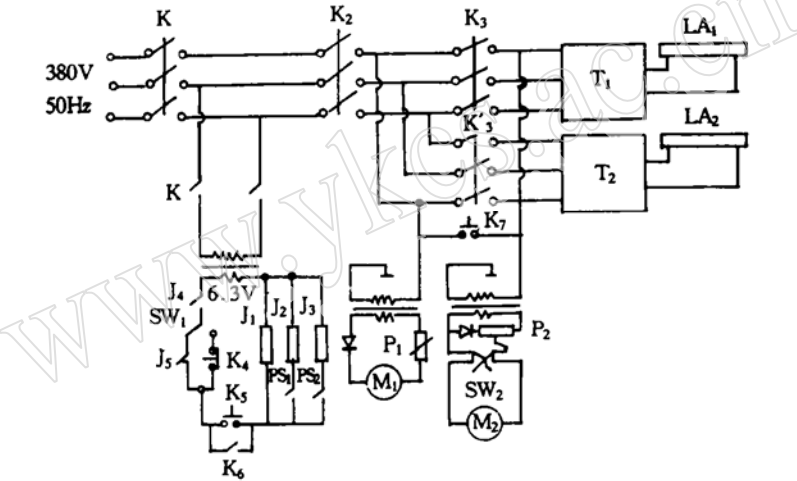


图 2 激光器的电学原理

J₁、K₂、K₆—继电器及相应接触器;J₂、K₃—继电器及相应接触器;J₃、K₃'—继电器及相应接触器;
K₁—总电源开关;K₅—激光起动按撤开关;K₄—激光手动停止按撤开关;K—激光启动钥匙;
J₄—水压继电器;J₅—控制激光延时继电器;SW₁—手动-自动转换开关;SW₂—样品台上下换向开关;
PS₁、PS₂—激光预置开关;LA₁、LA₂—CO₂ 激光管;M₁—样品台旋转马达;M₂—样品台升降马达;T₁、T₂—升压箱。

1.4 蒸发室

蒸发室的构造是影响测定精密度和灵敏度的重要因素,图 3 是经改良的蒸发室^[14]的构造。载气分两路进入蒸发室,Ar₁ 从底部切线进入,旋流将样品蒸气包裹在中央送入 ICP,Ar₂ 的作用是使支管内具有一定气压,防止蒸气进入,保护透光镜的洁净,并起冷却作用。实验结果证明,这种旋流结构使测定灵敏度改善约 1 个数量级。蒸发室座可作上

下左右二维微调,对光方便。

2 激光采样-ICP-AES 分析系统

整机装置如图 4 所示。蒸发室与 ICP 间串接三通换向阀(图中未示出),以便换样时不让空气进入 ICP 炬和排出蒸发室中的空气。ICP 发生器是 GP-3.5D1 型,光谱检测采用 WPG-100 平面光栅摄谱仪,用照相记录作多元素同时测定。若采用光电记录,则

在感光板盒上装置光电记录系统,此时摄谱仪只作单色器用。光电记录系统由光电倍增管(PMT) R 456, PMT 高压电源 YJ 32-2 和记录器 YEW 3066 组成。

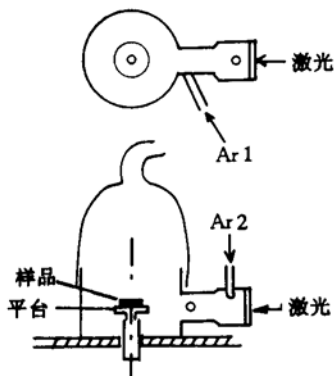


图3 蒸发室的构造

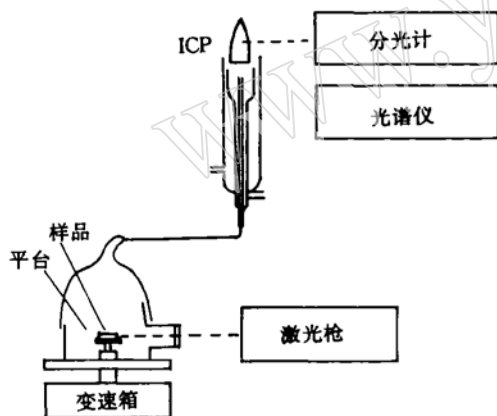


图4 激光采样-ICP-AES分析系统

3 分析方法

将试样与光谱纯石墨粉及聚酰胺(尼龙-6)粉按一定比例混合研磨,取5~6 mg混合物在196 MPa下压成直径2.5 mm样片,放在蒸发室的平台上,对光、排气、启动激光照射8 s,记录信号峰。为了尽量减小基体影响,要求标准与试样的基体成分尽可能一致。对于矿石样品,可配制一套含Al、Ca、Fe、Mg

和Si的标准,然后与样品同样处理,压制样片。

4 应用及分析性能

4.1 碳化硅中Al、Ti和V的测定

分析样品的制备 取石墨粉及尼龙-6粉按 $m_{\text{石墨粉}}:m_{\text{尼龙粉}}=7:3$ 比例混合研磨后作为空白,用逐级稀释法配制含量级差为1、3、5和7,含量的质量分数为0.1%~0.001%的Al、Ti和V标准系列,然后按表3制备分析标准和样品。

表3 制样比例

分析样品	$m_{\text{石墨粉}}$	$m_{\text{尼龙6}}$	$m_{\text{样品}}$	$m_{\text{标准}}$
单独样品	30	30	40	0
样品+高标	30	30	20	20
样品+高或低标	30	30	20	20
样品+低标	30	30	20	20
空白	70	30	0	0

求值 用内插标准加入法求值。以加标准样品的测定值绘制校正曲线,再用单独样品的测定值作一平行于浓度轴的直线,两线相交点对应的浓度即为样品的含量。

若石墨粉有空白,则按下式进行校正:

$$X_0 = X + \frac{2}{7}b$$

式中 X 是单独样品的读数, b 是空白读数。

分析性能 表4为分析结果对照。表中A为生产厂推荐值,B为杜伊斯堡大学测定值,C为用本法测得值。图5是测定精密度的记录图。

4.2 稀土及难熔元素测定^[15]

在此引用元素Y的标准系列记录图(图6)以说明激光采样的可靠性。在Y含量为0~300 $\mu\text{g/g}$ 时校正曲线有良好的线性,动态线性范围达3个数量级。

表 4 分析结果对照

$w_B/10^{-2}$

样 品	Al			V			Ti		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
F600 3757 H	0.035	0.025	0.036	0.034	0.030	0.033	0.014	0.016	0.015
F1000 H138 B	0.037	0.048	0.036	0.018	0.020	0.020	0.027	0.033	0.028
F1200 3841 H	0.037	0.027	0.037	0.012	0.021	0.010	0.018	0.023	0.026
STD-X	0.017	0.019	0.012	0.008	0.008	0.006	0.015	0.019	0.016
A-10	0.012	0.006	0.012	—	—	—	—	—	—
Carbo GR F60	0.0053	0.0035	0.014	—	—	—	—	—	—
Carbo GR F400	0.011	0.017	0.015	—	—	—	—	—	—
99.99% ^①	0.002	0.0013	0.003	—	—	—	—	—	—

① 德国样品的原编号名。

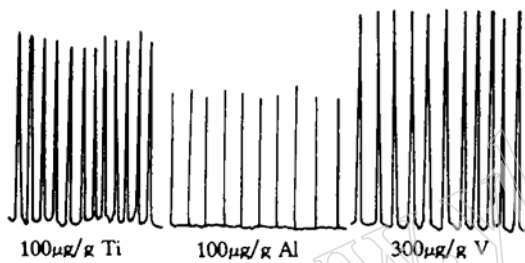


图 5 测定精密度

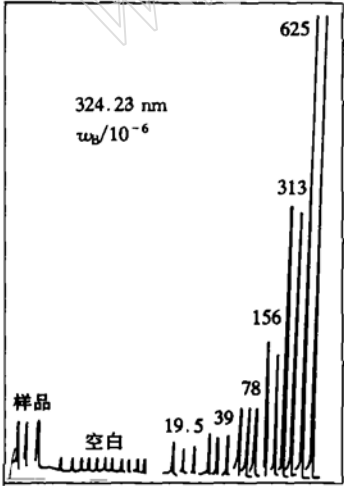


图 6 Y 的校正系列记录

5 结论

连续激光采样-电感耦合等离子体原子发射光谱是一种简单有效的直接固体定量分析方法, 这种技术特别适用于导电或不导电

的固体粉末样品分析。通过对仪器系统的进一步改进, 例如采用大色散率色散系统和计算机化, 以及对制样技术的研究, 估计这种技术将有较好的发展前景。

致谢: 实验所用碳化硅样品由杜伊斯堡大学 Alfred Gollch 教授提供, 作者特此表示谢意。

6 参考文献

- 1 Abercrombie F N, Silvester M D, Murray A D, et al. A New Multielement Technique for the Collection and the Analysis of Airborne Particulates in Air Quality Surveys. In Applications of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy. Conf Proc ed Barnes R M, Franklin Institute Press, Philadelphia, 1978, 121~ 145.
- 2 Thompson M, Chenery S, Brett L. Calibration Studies in Laser Microprobe Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J Anal At Spectrom.* 1989, 4(1): 11.
- 3 Darke S A, Long S E, Pickford C J, et al. A Study of Laser Ablation and Slurry Nebulization Sample Introduction for the Analysis of Geochemical Materials by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Fresenius J Anal Chem.* 1990, 337: 284.
- 4 Tompson M, Chenery S, Brett L. Nature of Particulate Matter Produced by Laser Ablation Implications for Tandem Analytical Systems. *J Anal At Spectrom.* 1990, 5(1): 49.
- 5 Darke S A, Long S E, Pickford C J. Laser Ablation System for Solid Sample Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J Anal At Spectrom.*

- 1989, 4(7): 715.
- 6 Kawaguchi H, Xu J, Tanaka T, et al. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Using Direct Vaporization of Metal Samples with a Low-Energy Laser. *Bunseki Kagaku*, 1982, 31, E185.
- 7 Carr J W, Horlick G. Laser Vaporization of Solid Metal Samples into an Inductively Coupled Plasma. *Spectrochim Acta*. 1982, 37B(1): 1.
- 8 Cremers D A, Archuleta F L, Dilworth H C. *Proc SPIE*. 1985, 540, 542.
- 9 Mochizuki T, Sakashita A, Akiyoshi T, et al. Direct Analysis of Steels by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry with a Q-Switched Neodymium: YAG Laser. *Anal Sci*. 1989(5): 535.
- 10 Hwang Z W, Teng Y Y, Snedden J. A Modified Torch System for Direct Solid Analysis by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Microchem J*. 1991, 43: 42.
- 11 Chan W T, Russo R E. Study of Laser Material Interactions Using Inductively Coupled Plasma Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim Acta*. 1991, 46B(11): 1471.
- 12 Geertsen C, Braind A, Chartier F, et al. Comparison between Infrared and Ultraviolet Laser Ablation at Atmospheric Pressure Implications for Solid Sampling Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Anal At Spectrom*. 1994, 9(1): 17.
- 13 Su G, Lin S. Studies on the Complete Laser Vaporization of Powdered Solid Samples into an Inductively Coupled Plasma for Atomic Emission Spectrometry. *J Anal At Spectrom*. 1988, 3(6): 841.
- 14 Lin S, Peng C. Studies on the Application of Laser Sampling Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry to the Determination of Rare Earth and Refractory Elements. *J Anal At Spectrom*. 1990, 5(6): 509.
- 收稿日期: 1995-07-18, 修回日期: 1996-02-09

Development of a Continuous Laser Sampling System Connected to an ICP-AES and Its Performance

Lin Shoulin, Peng Zhaofeng

(Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430074)

A continuous laser sampling-ICP-AES system with simple structure and good stability for the direct analysis of solid samples is introduced in this paper. Matrix effect is remarkably reduced due to the short sampling period and high sampling temperature (higher than 5 660 °C) provided by the laser sampling system. The detection limits for most elements are at 10^{-6} level with precision of 3% ~ 5% RSD.

Key words: laser sampling, complete vaporization powdered solid sample, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)