

空心阴极灯激发的微波等离子体炬原子/离子荧光光谱 研究——钙的原子/离子荧光光谱

弓振斌¹, 梁枫², 杨耀原¹, 金钦汉², 黄本立^{1*}

1. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005

2. 吉林大学化学系, 吉林 长春 130023

摘要 用强短脉冲供电技术的空心阴极灯作激发源、微波等离子体炬作原子/离子化器, 建立了原子/离子荧光光谱实验装置。详细研究了微波等离子体功率、观察高度、空心阴极灯电流等因素对原子/离子荧光信号强度的影响, 测量了系统对 Ca 的原子/离子荧光光谱的检出限。

关键词 微波等离子体炬; 强短脉冲供电空心阴极灯; 原子/离子荧光光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2002)01-0063-04

微波等离子体炬(MPT)做原子发射光谱的的激发源已有许多报道^[1], 其新的尝试是用作原子吸收光谱和原子荧光光谱的原子化器。Perkins 等人报道了微波诱导等离子体(MIP)原子化器中 Ag, Ba, Al, Ca 等十四个元素原子荧光光谱的结果^[2,3]。段忆翔等用微波等离子体炬和微波诱导等离子体作原子化器, 进行原子荧光光谱和原子吸收光谱的研究^[4,5], 也取得了较好的结果。

用大电流和微秒脉冲的强短脉冲(HCMP)供电空心阴极灯(HCL)已经用作电感耦合等离子体(ICP)原子/离子荧光光谱的激发源^[6-8], 本文采用 HCMP HCL 作激发源, Ar 微波等离子体炬(MPT)作原子离子仪器, 对 Ca 的原子/离子荧光光谱进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验中使用的装置如表 1 所示。表中同时还列出了各装置参数和生产厂家。

Tab 1 Instrumentation

Component	Model/Size	Manufacture
HCL power supply		Laboratory built
Microwave generator	MG-28	Beijing Haiguang Instrument Corp.
Microwave Plasma Torch		Laboratory built
Monochromator	1.0 m	Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica
PMT	EMI 6265	EMI Co.
High voltage source	FH-426B	Beijing Neutral Instrument Corp.
Ultrasonic nebulizer	U-5000AT	CETAC Technologies Inc., USA
Recorder	LM 15A	Shanghai Dahua Instrument Corp.

1.2 系统工作参数

进样系统为带有加热去溶装置的商品超声波雾化器(U-5000AT, CETAC Technologies, USA), 加热温度 140℃, 冷却去溶温度 4℃。样品提升速率 1.4 mL·min⁻¹。

MPT 以及激发源(HCMP HCL)等装置的工作条件如表 2 所示。文中若没有特殊说明, 系统均工作在此条件下。

Tab 2 Operation conditions

Parameter	Operation condition
MPT forward power/W	100
MPT reflected power/W	< 5
Carrier gas flow rate/(mL·min ⁻¹)	770
Support gas flow rate/(mL·min ⁻¹)	640
Sample uptake/(mL·min ⁻¹)	1.4
View height/mm	120(above the tip of the torch)
HCL pulsed mode	1 000 Hz, 0.8 μs
Monochromator entrance slit	300 μm × 3 mm
Monochromator exit slit/μm	300
PMT high voltage/V	- 900

1.3 信号测量和处理

荧光测量系统中, 单色仪的入射和出射狭缝宽度是必须要考虑的因素之一。一般的做法是使用较宽的入射狭缝, 使信号有较大的光通量进入测量系统。在实验中, 考虑到 HCL 聚光后斑点的大小和 MPT 放电的空间尺寸, 在实验装置允许的条件下我们选择入射狭缝宽度为 300 μm, 高度 3 mm, 出射狭缝宽度 300 μm。

对 HCMP HCL 作激发源的 MPT 荧光信号测量, 与 ICP 原子荧光的测量一样^[7], 仍然使用 Boxcar 积分技术。用实验

室编制的软件对信号进行自动记录、滤波、背景扣除,并以峰面积的方式计算出信号的强度。

2 结果与讨论

2.1 MPT 工作气体流量

与 ICP 相比 MPT 可工作在较小的功率,工作气体的流量也较小。点燃后 MPT 从外观上可分为上中下三个区。下部为锥形,高度约 6~7 mm,此区等离子体放电不太稳定;中部呈交叉形状,有明显的交叉点,最细处约有 1 mm;MPT 上部为尾焰区,与 ICP 尾焰相似,但要比 ICP 的尾焰短,仅有 8~10 mm。MPT 工作气体为氩气。MPT 工作气体流量对 Ca 原子/离子荧光信号的影响如图 1 所示。

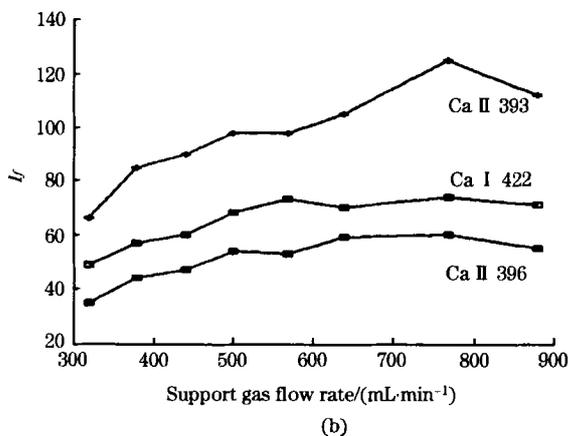
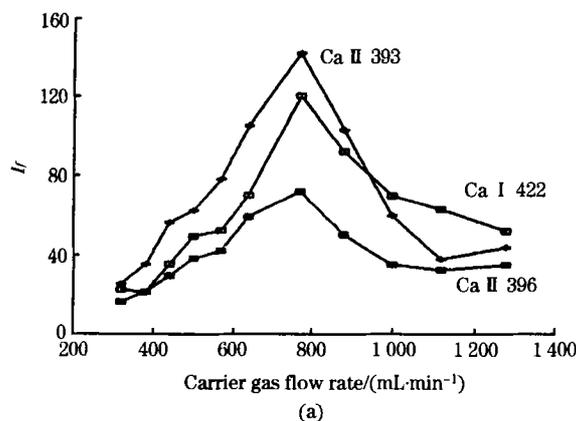


Fig 1 Effect of gas flow rate on intensities of Ca^{iv} and Caⁱⁱ fluorescence signals

Effect of (a) carrier gas flow rate and (b) Support gas flow rate

图 1 的结果表明,随载气流量的升高 Ca^{iv}, Caⁱⁱ 荧光信号强度升高,在 750~770 mL·min⁻¹ 时达到最大;而支持气流量的改变对 Ca^{iv}, Caⁱⁱ 荧光信号强度的影响并不十分明显。实验中选择 MPT 的载气流量为 760 mL·min⁻¹,支持气体流量为 650 mL·min⁻¹。

2.2 原子/离子荧光光谱信号的测量区域

实验中研究了 Ca MPT 原子/离子荧光的最佳观测区域,结果如图 2 所示。实验结果表明,Ca 的原子荧光和离子荧光信号的最佳观察高度在 MPT 的尾焰区,高度为等离子体炬上部 12~14 mm 的区间。在此区域内,可避免 MPT 下部因

气流不稳定所造成的背景波动,同时避免 MPT 中部附近最强的发射信号对光电倍增管的影响,得到了较好的信背比和信噪比。这与文献[4]的结果相似。

2.3 MPT 功率对原子/离子荧光信号强度的影响

Ar MPT 在 50 W 时即可点燃,等离子体功率的大小影响 Ca 原子和 Ca 离子的基态粒子数密度,从而影响 Ca 的原子荧光和离子荧光信号强度。图 3 为 MPT 功率对 Ca^{iv} 422.7 nm, Caⁱⁱ 393.4 nm 和 Caⁱⁱ 396.8 nm 荧光信号强度的影响。图中结果表明,在研究的功率范围内,随着 MPT 功率的增加,荧光信号强度增加;90~120 W 时荧光信号最强;继续增大 MPT 功率,荧光信号强度降低。实验中我们选定 MPT 功率为 100 W。

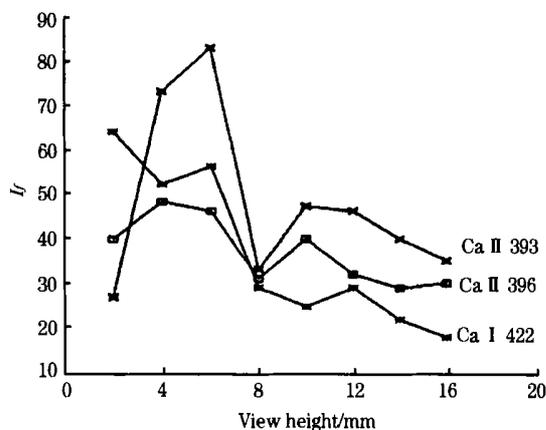


Fig 2 Effect of view height on intensities of Ca^{iv} and Caⁱⁱ fluorescence signals

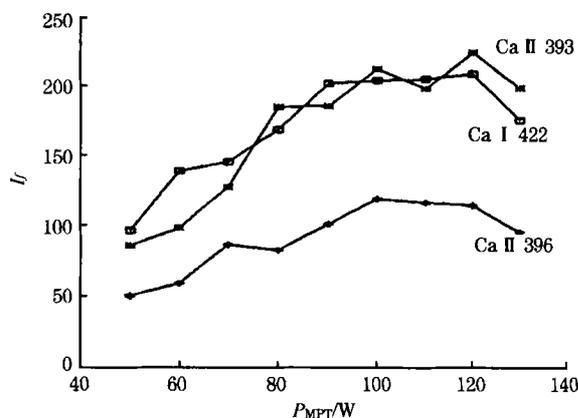


Fig 3 Effect of MPT power on intensities of Ca^{iv} and Caⁱⁱ fluorescence signals

图 4 为 MPT 工作条件和荧光信号观察区域优化后得到的 Ca 原子/离子荧光光谱图。图中 Ca HCL 的工作条件为:脉冲频率 500 Hz,脉冲宽度 0.8 μs,电流 10 A。Ca 标准溶液浓度 1.0 μg·mL⁻¹。

2.4 HCL 电流对荧光信号强度的影响

HCL 工作在 HCMP 状态时,电流的大小影响其发射的原子线和离子线强度,随着灯电流的增加,HCL 的原子发射线和离子发射线的强度也增加^[9]。荧光信号强度与激发光源的强度呈正比,如果 HCMP HCL 在其工作电流范围内不存在明显的自吸,荧光信号的强度应该随 HCL 工作电流的增大而增

强。

图 5 所示的实验结果表明,随着 HCL 电流的增大,Ca 原子/离子荧光信号强度也增加。HCL 工作电流与荧光信号强度有以下关系: $I_f = k \times i_c^2 + b$, 这里 I_f 表示荧光信号强度, k 为斜率, i_c 为 HCL 灯电流, b 为截距。上述公式中的参数 k , b , 对不同波长的 Ca 荧光光谱线有不同的值, 分别列入表 3 中, 表中同时还列出了荧光信号强度和 HCL 电流平方之间的线性相关系数。

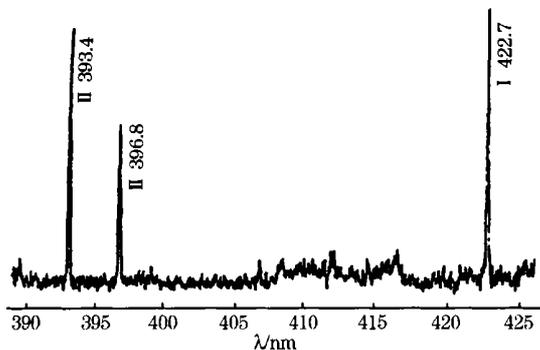


Fig 4 Ca MPT fluorescence spectrum with HCMP HCL excitation

View height 12 mm, MPT power 100 W, carrier gas flow rate 770 mL·min⁻¹, support gas flow rate 640 mL·min⁻¹

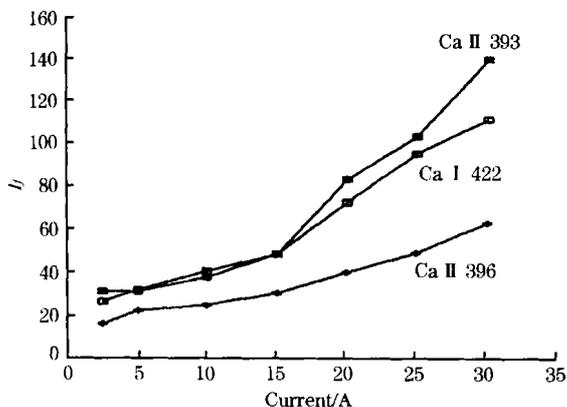


Fig 5 Effect of HCL current on Ca iv and Ca[⊖] fluorescence signals

2.5 系统的检出限

Ca 的原子荧光和离子荧光检出限主要取决于激发源的强度(HCL 的发射强度)、原子/离子化条件(MPT 工作条件)以及系统的噪音水平。为了提高激发源的发射强度,可使空心阴极灯工作在较大的电流;但大电流工作会缩短 HCL 寿命,我们采取的办法是,当系统进行荧光信号检测时,使空心阴极灯工作在较大的电流,而不检测时则工作在预燃状态(电流为 0.25 mA)。一般脉冲供电的 HCL 也是采用此法来延长空心阴极灯的寿命。本文中的系统噪音主要来自 MPT 的不

稳定、Ca 原子/离子的发射背景、HCL 的噪音以及进样系统的噪音。相对来讲,诸因素中 Ca 的原子/离子发射背景影响较大,因为 MPT 中 Ca 的发射光谱较强,检测系统中的光电倍增管对该信号的直流响应信号也强,从而使检测系统的噪音增大,这一因素应受到重视。

实验中测量了系统在优化实验条件下对 Ca 的检出限,如表 4 所示,表中同时还列出了有关 Ca 的 MPT 和 MIP 原子荧光光谱文献的结果。为了比较方便,表中将有关文献在 2σ 时的检出限换算成了在 3σ 时的检出限。

Tab 3 Relationship of fluorescence signal intensity versus the square of HCL current

λ nm	Slop (k)	Intercept (b)	Linear relativity coefficient
Ca iv 422.7	0.097 7	29.45	0.984 1
Ca [⊖] 396.8	0.051 7	18.94	0.977 3
Ca [⊖] 393.4	0.125 2	27.33	0.978 7

Tab 4 Detection limits (3σ) for Ca atomic/ionic fluorescence spectrometry with MIP and MPT atomizer (ng mL⁻¹)

λ /nm	This work ^a	Reference[2] ^b	Reference[4] ^c	ICP[10] ^d
Ca iv 422.7	10.1	30	30	0.5
Ca [⊖] 396.8	37.4	/	/	0.6 ^e
Ca [⊖] 393.4	14.6	/	/	

a: HCMP HCL-MPT-AFS/IFS with ultrasonic nebulizer; b: DC HCL-MIP-AFS with concentric nebulizer;

c: conventional pulsed HCL-MPT-AFS with ultrasonic nebulizer; d: HCMP HCL-ICP-AFS/IFS with ultrasonic nebulizer. e: analytical line is Ca [⊖] 393.4+ [⊖] 398.8 nm.

表 4 的实验结果表明, 强短脉冲供电 HCL 作激发源时可进行原子荧光和离子荧光光谱检测; HCMP HCL 激发的 MPT 原子荧光光谱的检出限比直流或常规脉冲供电 HCL-MIP 或 MPT 原子荧光光谱稍好一些, 但 HCMP HCL-ICP-AFS/IFS 系统的检测能力明显优于其他三种系统(本工作及文献[2, 4]的结果)。

3 结 论

本工作通过对 Ca 的 MPT 原子、离子荧光光谱的研究, 证实强短脉冲供电 HCL 作 MPT 原子/离子荧光光谱的激发源是可行的。与常规脉冲供电或直流供电 HCL 激发的 MIP 或 MPT 荧光光谱相比, HCMP HCL 激发的 MPT 原子荧光、离子荧光光谱都得到了较好的检出限。

致谢: 作者感谢美国 Baird 公司捐赠 Plasma/ AFS-2000 原子荧光光谱仪以及美国 CETAC Technologies 公司提供 U-5000AT 型超声波雾化器。

参 考 文 献

[1] 金钦汉, 黄 茅, G M Hieffe. 微波等离子体原子光谱分析, 长春: 吉林大学出版社, 1993.

[2] J. D Perkins, G L Long. *Appl. Spectrosc.*, 1988, 42(7): 1285

- [3] L D Perkins, G L Long. *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**(3): 499
- [4] 段忆翔. 博士学位论文(导师: 金钦汉), 吉林大学化学系, 1994.
- [5] Y X Duan, M Y Hou, Z H Du, and Q H Jin. *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**(11): 1871.
- [6] HUANG Ben-li, YANG Peng-yuan, LIN Yue-he, WANG Xiao-ru, and YUAN Dong-xing(黄本立, 杨原, 林跃河, 王小如, 袁东星). *Chinese J. of Anal. Chem.* (分析化学), 1991, **19**(3): 259.
- [7] GONG Zhen-bin, YANG Peng-yuan, LIN Yue-he, WANG Xiao-ru, and HUANG Ben-li(弓振斌, 杨原, 林跃河, 王小如, 黄本立). *Chemical J. of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1995, **16**(6): 865.
- [8] GONG Zhen-bin, YANG Peng-yuan, LIN Yue-he, WANG Xiao-ru, and HUANG Ben-li(弓振斌, 杨原, 林跃河, 王小如, 黄本立). *Chemical J. of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1995, **16**(7): 1037.
- [9] 林跃河. 博士学位论文(导师: 黄本立), 厦门大学化学系, 1991.
- [10] ZHANG Shao-yu, HUANG Ben-li, GONG Zhen-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.

Atomic/ Ionic Fluorescence in Microwave Plasma Torch Discharge with Excitation of High Current and Microsecond Pulsed Hollow Cathode Lamp: Ca Atomic/ Ionic Fluorescence Spectrometry

GONG Zhen-bin¹, LIANG Feng², YANG Peng-yuan¹, JIN Qian-han², and HUANG Ben-li¹

1. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China

Abstract A system of atomic and ionic fluorescence spectrometry in microwave plasma torch (MPT) discharge excited by high current microsecond pulsed hollow cathode lamp (HCMP HCL) has been developed. The operation conditions for Ca atomic and ionic fluorescence spectrometry have been optimized. Compared with atomic fluorescence spectrometry (AFS) in argon microwave induced plasma (MIP) and MPT with the excitation of direct current and conventional pulsed HCL, the system with HCMP HCL excitation can improve AFS and ionic fluorescence spectrometry (IFS) detection limits in MPT atomizer and ionizer. Detection limits (3σ) with HCMP HCL-MPT-AFS/IFS are $10.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ for CaIV 422.7 nm, $14.6 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ for Ca^{\oplus} 393.4 nm, and $37.4 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ for Ca^{\oplus} 396.8 nm, respectively.

Keywords Microwave plasma torch; Hollow cathode lamp; High current microsecond pulsed power supply; Atomic fluorescence spectrometry; Ionic fluorescence spectrometry

(Received Jan. 11, 2001; accepted April 3, 2001)