Vol. 14 高等学校化学学报 No. 11
1993年11月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1506～1509

多道 ICP-AES 与瞬时进样技术在线联用的信号采集和处理*

颜晓梅 王小茹 杨芃原 杭 纬 黄本立
(厦门大学化学系，厦门，361005)

摘要 报道了一种适用于多道 ICP-AES 和多种瞬时进样技术在线联用的信号采集、处理方法及相应软件. 该方法适用范围较宽，已成功地用于 4 种不同联用技术的信号检测.

关键词 电感耦合等离子体光谱，信号采集，数字信号处理，流动注射分析

电感耦合等离子体原子发射光谱经过近 30 年的发展，已成为现代分析化学中最活跃和发展最迅速的方法之一[1]. 近年来，色谱 ICP-AES 联用技术和各种新的进样技术如流动注射、电热蒸发、氢化物发生等显示出强大的生命力. 但由于原子发射光谱仪都采用稳态信号积分方式进行测定，所以捕捉不到多元素瞬时信号的时间分辨轮廓，无法利用信号峰形的各种参数开展研究. 因此，J. F. Tyson 曾[2]指出，原子光谱仪作为色谱和流动注射的在线检测器是不适宜的. 说明在原子发射光谱仪的研制方面很少考虑到用其作为流动注射的检测器或与色谱联用，而对信号采集系统的硬软件进行改动[3]. 大多数 FIA-ICP-AES 联用技术[4,5]，由于软、硬件的限制，在瞬态信号测量方面都面临着严峻的挑战. 为了开发多道 ICP-AES 与各种进样技术在线联用的潜力，我们研究了多元素瞬时信号采集、处理的方法并研制了相应的软件. 其中数字信号处理包括多次扫描滤波、7 点 4 次平滑、傅里叶变换滤波 3 种方式.

实 验 部 分

1 仪器和微机硬件

美国 BAIRD 公司 PS-4 型 41 道高频电感耦合等离子体原子发射光谱仪，配有 RS-4 读出系统. IBM-PC/AT 机，VGA 显示器，硬盘大于 10M 字节.

2 软件研制

采用美国 Microsoft 公司的 Quick Basic 4.0 语言编制程序，这是一种界面良好的结构化程序设计语言，易于修改和调试. 本软件中信号采集部分的微机控制过程见图 1.

整个采样过程分为两步，分别由 RS-4 读出系统的单板机和外接的 IBM-PC/AT 控制. 第一步：所有通道的模拟积分器按照设定的每一采样点的时间积分参数，同时积分来自各光电倍增管(PMT)的电流信号并锁存. 然后，被询问通道的电压信号经多路转换开关进入 A/D 转换器，待全部转换完毕，积分器复位，重新开始下一个采样点的积分. 第二步：A/D 转换后的数据由单板机的 RAM 经 RS-232C 标准串型通讯口传送给 AT 机的内存. 本工作中仪器读出系统的 A/D 转换速率为 100 Hz. 由于不同厂家多道 ICP-AES 检测系统的相似性，以上

收稿日期：1992-12-21. 修改稿收到日期：1993-04-23. 联系人：黄本立. 第一作者：颜晓梅，女，25 岁，博士研究生.
* 国家自然科学基金和国家教委归国留学生启动基金资助课题.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

控制软件能够很容易地移植.

该软件有 3 种数字信号处理方式供用户选择. 其中，多次扫描滤波要求对信号轮廓进行反复扫描，然后将所有的扫描信号轮廓加合平均，信噪比可提高 $\sqrt{N}$ 倍(N 为重复测定次数). 7 点 4 次平滑是一种窗口移动式权重滤波技术[6]，每次取相邻 7 点，用 4 次多项式及最小二乘法拟合，对数据进行平滑处理. 快速傅里叶变换(FFT)滤波即首先经正向 FFT 变换，将时域信号转变为频域信号，可明显分辨有用信号和噪音的频谱，尔后在频域设计出能使有用信号谱和干扰噪音谱充分分离的滤波器频谱窗口，与信号谱相乘之后再反变换(IFFT)为时域信号，即可最大限度地滤除噪声，保留有用信号[7].

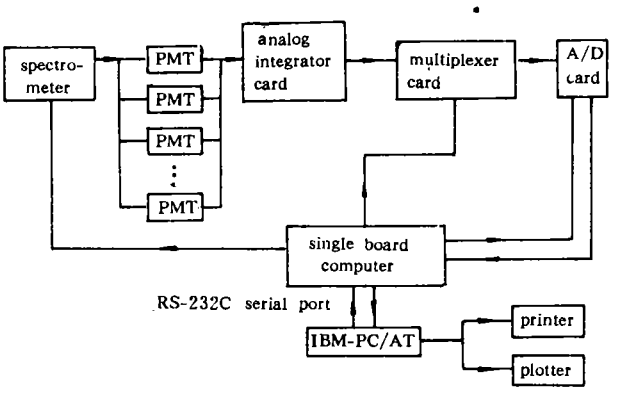

Fig. 1 Schematic representation of micro-computer controlling

3 软件操作菜单

为交互式菜单驱动方式，含二级子菜单. 内容如下：

Main menu

1. Readout system test; 2. Acquisition parameter modification; 3. Instrument alignment; 4. Data collection; 5. Digital signal processing: (1) Multiscan filtering, (2) Shift window smoothing, (3) Fourier transfer filtering; 6. Exit.

结 果 与 讨 论

1 软件特点

此软件易于掌握和操作，具有足够的提示信息和一定容错功能. 信号采集参数具有很宽的选择范围，每个采样点积分时间为 0.01 s～500 s，同时通道询问数 1～41. 采样点数 10～15 000/通道询问数(这是由于 Basic 语言数组定义的限制)，以供用户根据信号的具体情况进行设定、匹配. 采样过程中可任选一待测元素实时信号观测，一旦采样结束，立即在屏幕上显示所有测定元素的信号轮廓，使用户能及时、直观地了解多元素的检测信息，如信号稳定

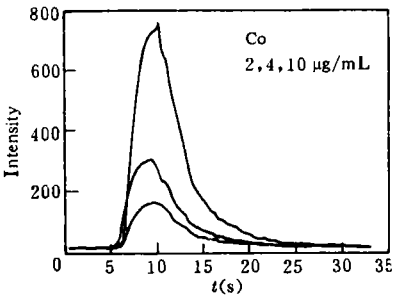

Fig. 2 FIA-ICP-AES transient signal

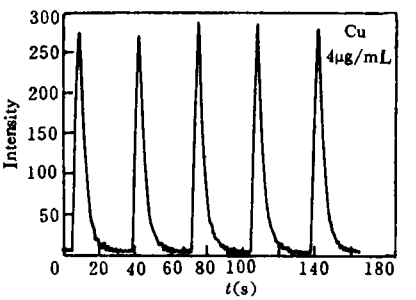

Fig. 3 FIA-ICP-AES standard solution multimeasurements(n=5)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性及条件参数改变对信号产生的影响等. 对于 HPLC，如果同时使用紫外可见分光光度计和 ICP-AES 作为检测器，利用各自出峰时间的对应关系即可进行多种金属元素的形态分析. 计算机内存中的数据以文件的形式记录在磁盘上，以便做更详细的离线分析. 在软件中，数据被赋予 ASC Ⅱ 码形式，与商售数据处理及绘图软件如 Lotus 1-2-3，Quatto Pro.，Excel，Slidewrite 等完全兼容. 图 2 和图 3 分别为所采原始数据用 Quatto Pro. 软件绘制的 FIA-ICP-AES 联用时标样的信号轮廓. 由图 2、3 可见，采集到的瞬时信号具有稳定性好、噪音小等特点.

将多种数字信号处理方法与采样软件配套也是本软件的一大优点. 就数字信号处理的 3 种方法而言，多次扫描滤波测定时间增长，样品用量增大；7 点 4 次平滑的平滑次数越多，信噪比改善越好，但同时也受到计算时间和波形失真的限制；傅里叶变换滤波在某些情况下是一种最有效的滤波方式，见图 4.

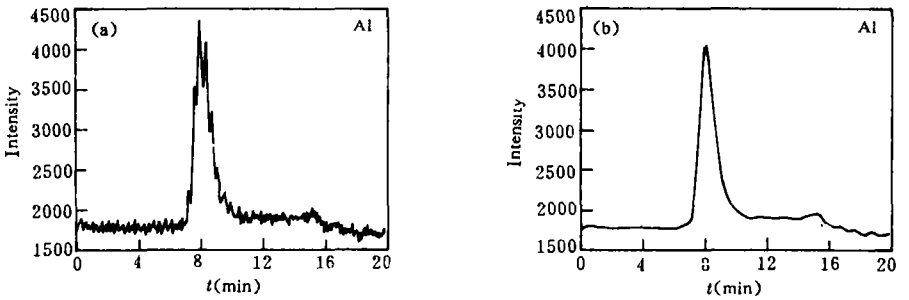

Fig. 4 HPLC-ICP-AES for Al speciation in tea (a) and fourier transfer filtering signal (b)

2 应用实例

(1) ICP-AES 与 FIA 联用测定厦门地区癌症病人和正常人血清中多种微量元素的含量，进样量 200 μL，采样时间 34 s[8].

(2) ICP-AES 与 HPLC 联用进行茶叶中多种金属元素的形态分析，见图 5. 采样时间 20 min，峰 1 和峰 2 表明在茶叶中 Mn 以两种形态存在，而后者的含量是前者的 3 倍.

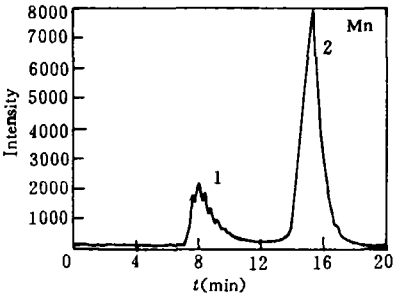

Fig. 5 HPLC-ICP-AES for multielement speciation in tea

(3) ICP-AES 与电化学及 FIA 联用进行固体金属样品的 FIA 在线电解，ICP-AES 多元素瞬态信号同时测定. 图 6 是对一块铝镁合金同一采样部位 4 个不同起始深度进行连续测定的信号轮廓，该方法可用于考察合金中金属含量的分布情况. 从图 6 可看出随着电解的不断深入，由合金的表面到深层，Al 的含量有减少的趋势. 由于 ICP-AES 具有多元素同时检测能力，除 Mg、Al 外还检测出合金中尚含有 Zn、Se、Pb、Ba、Ni、Co、Cd、Fe 等元素，因而该方法也可以用于合金的纯度分析.

(4) ICP-AES 与 FIA、HG 联用测定样品中的 As、Se、Sb 等氢化物发生元素，检出限较常规 FIA-ICP-AES 喷雾进样降低 2～3 个数量级. 图 7 是 10 ng/mL Sb 标准溶液的氢化发生信号轮廓.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

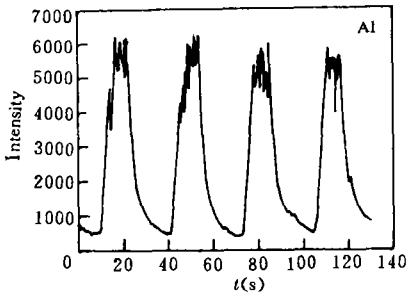

Fig. 6 FIA-EC-ICP-AES for solid metal sample analysis

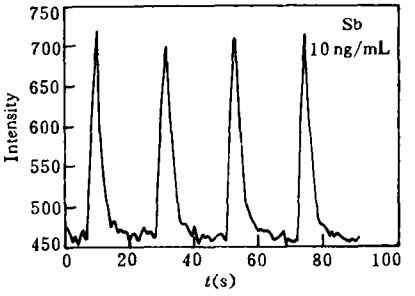

Fig. 7 FIA-HG-ICP-AES standard solution transient signal

本工作所用多道 PS-4 型 ICP-AES 由美国 BAIRD 公司捐赠，在此深表谢意.

参 考 文 献

1 CHEN Xin-Kun(陈新坤); Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 1992, (4): 11

2 Tyson J. F.; Anal. Chim. Acta, 1990, **234**: 3

3 Tyson J. F.; Spetrochim. Acta Rev., 1991, **169**: 14

4 GUO Lei(郭 雷), FANG Zhao-Lun(方肇伦); Ⅳ National Atomic Spectroscopy Analysis Conference Collected Works (第四届全国原子光谱分析学术报告会论文集), Xiamen, 1992: 352

5 Yuan D. X., Wang X. R., Yang P. Y., Huang B. L.; Anal. Chim. Acta, 1991, **251**: 187

6 ZHAO Xin-Na(赵新那); Application of Numerical Method in Analytical Chemistry(数值方法在分析化学中的应用), Changsha: Zhongnan Engineer University Press, 1987: 178

7 YU Ru-Qin(俞汝勤); Introduction to Chemometrics(化学计量学导论), Changsha: Hunan Education Publication House, 1991: 120

8 WANG Xiao-Ru(王小如), ZHU Er-Yi(朱尔一), YAN Xiao-Mei(颜晓梅), YANG Peng-Yuan(杨芃原), HUANG Ben-Li(黄本立); Acta Chimica Sinica(化学学报), 1993, in press

Signal Acquisition and Processing in Transient Introduction Techniques On-line Hyphenated with Multichannel ICP-AES

YAN Xiao-Mei, WANG Xiao-Ru, YANG Peng-Yuan, HANG Wei, HUANG Ben-Li*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The method and related software for multichannel ICP-AES multielement transient signal acquisition and processing were developed in the present paper. It has been successfully applied to some new hyphenated techniques such as FIA-ICP-AES, HPLC-ICP-AES, HG-ICP-AES … etc.. The characteristics and advantages of this software have been mentioned. It is believed that this software is becoming a powerful tool to exploit the potential of multichannel ICP-AES in combining with transient introduction techniques.

Keywords ICP-AES, Signal acquistion, Digital signal processing, FIA

(Ed.: Z, A)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net