

大型仪器功能开发(090~094)

电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统的研制

黄晓卷^{1,2}, 沈志强^{1,2}, 杨培菊^{1,2}, 胡霄雪^{1,2}, 牛建中²

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所公共技术服务中心, 甘肃兰州 730000;
2. 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃兰州 730000)

摘要: 设计开发了一套电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)高电离能元素进样系统。系统既保留了 ICP-OES 原有的检测功能, 又利用超声波振动空化作用的物理方法与氢化反应的化学方法有机结合, 有效增加单位体积内待测元素检测浓度, 使高电离能元素的检测灵敏度在原有基础上提高 3~5 倍。系统的研制扩展了 ICP-OES 关于高电离能元素的检测功能。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱仪; 高电离能元素; 进样系统

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2020)02-0090-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2020.02.002

Development of Sample Injection System of High Ionization Energy Element for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

HUANG Xiao-juan^{1,2}, SHEN Zhi-qiang^{1,2}, YANG Pei-ju^{1,2}, HU Xiao-xue^{1,2}, NIU Jian-zhong²

(1. *Public Technical Service Center, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China;*
2. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis & Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: A set of high ionization energy element sample injection system of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was designed and developed. The system not only retains the original detection function of ICP-OES, but also combines the physical method of ultrasonic vibration cavitation with the chemical method of hydride generation, to effectively increase the detection concentration of elements to be measured in an unit volume, so that the detection sensitivity of high ionization energy elements can be increased by 3~5 times on the original basis. The development of the system extends the detection function of ICP-OES for high ionization energy elements.

Key words: ICP-OES; high ionization energy elements; sample injection system

电感耦合等离子体发射光谱技术(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)是通过高频电感耦合产生等离子体放电的光

源进行原子发射光谱分析,是一种先进的多元素同时分析技术,可检测 72 种化学元素。ICP-OES 可实现样品中主、次、微量及痕量化学元素的定性、半定

收稿日期:2019-12-02; 修订日期:2020-04-03.

基金项目:中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(2019g102)

作者简介:黄晓卷(1979-),女,高级工程师,从事超分子化学研究及大型仪器相关工作,E-mail:Huangxj@lzb.ac.cn

通信作者:牛建中(1963-),男,正高级工程师,从事大型仪器相关工作,E-mail:njz@licp.cas.cn.

量及准确定量分析检测,特别是在微量稀土元素定量及盲样的全谱定性扫描分析检测方面,具有突出的分析性能及工作效率,受到科研人员与工业应用部门的青睐.近年来,随着全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪的普及和测试性能的提高,ICP-OES分析已成为石油化工、金属材料、地矿、冶金、稀土、环境、食品、农业等领域强有力的检测手段^[1-16].

高电离能元素主要包括两大类:非金属元素(主要指B、S、P、Si)和氢化元素(主要指As、Hg、Pb、Se、Sb、Sn).此类元素的生物毒性显著,即使痕量的氢化元素也会对人体产生很大危害,一直受到农业、食品、水质、环境等领域的高度关注,各类国标对其含量均有严格的限定,其已经成为相关领域一个重要的评价指标.但由于各类样品中此类元素的含量往往都很低且试样基体较复杂,为ICP-OES直接检测此类元素增加了难度.另外,此类元素的电离能较高,其ICP-OES的分析线多处于真空紫外区(10~200 nm),容易被氧气吸收,导致其自身的检

测灵敏度较低.基于以上原因,超低含量的电离能元素通常难于被ICP-OES直接检测到.本文针对超低含量高电离能元素的定量检测问题,利用超声波振动空化作用的物理方法将液体雾化成高密度气溶胶,再经过氧化反应的化学方法进行高效完全反应,从整体上有效增加样品中待测元素的检测浓度,进而增加发射谱线强度,提高元素检测灵敏度这一原理,设计开发了一套电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统.该系统通过物理及化学两种方法有机结合,有效增加了样品气溶胶中单位体积内的待测元素检测浓度,使高电离能元素的检测灵敏度在原有基础上提高3~5倍.

1 电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统^[17]

电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统如图1所示.该系统包括超声雾化模块、氧化反应模块、去溶剂模块及气液分离模块4大功能

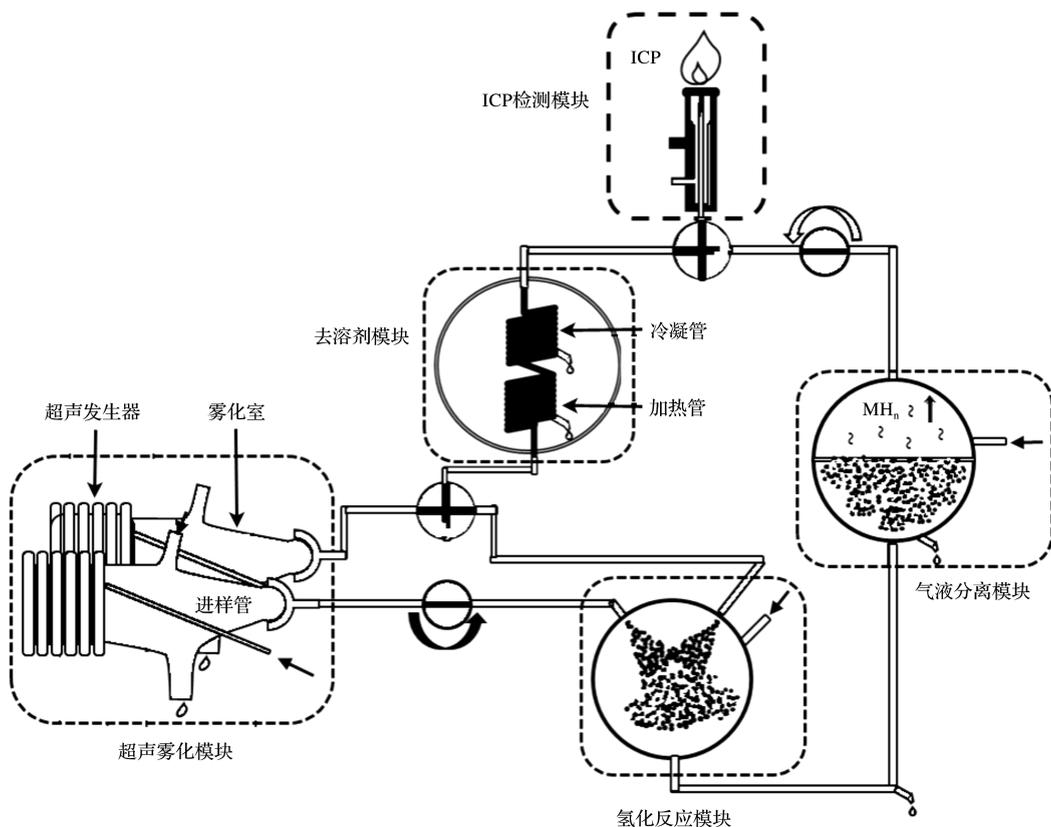


图1 系统工作原理图

Fig. 1 Principle diagram of operation of system

模块. 其中, 超声雾化模块包括超声波发生器、进样管和雾化室, 用于产生更多更均匀的高密度气溶胶, 一方面大幅增加气溶胶中待测元素浓度, 从整体上增强样品中待测元素的分析信号. 另一方面大幅增加后续化学反应中反应物的比表面积, 促使反应更充分. 去溶剂模块包括加热管和制冷管, 用于对易挥发组分进行二次雾化并去除大液滴及过载溶剂. 氢化反应模块可以使高密度的试液及硼氢化钠(钾)气溶胶进行充分高效的氢化反应, 制备具有挥发性的共价氢化物气体. 气液分离模块用于分离氢化物气体中的大量过载溶剂, 防止 ICP 熄火, 并得到单一组分的氢化物气体. 最终, 将样品溶液转化为粒径均匀又干燥的高密度气溶胶后引入 ICP-OES 检测, 用于样品中高电离能元素含量测定.

2 试验部分

2.1 仪器

Agilent 725-ES 垂直观测型全谱直读电感耦合

等离子体发射光谱仪, 安捷伦公司; 1810D 原子型 Molecular 实验室超纯水器, 摩尔公司.

2.2 试剂

硝酸: ACS 级试剂, 68%~70%, 密度为 1.41 g/mL, ACROS 公司; 一级去离子水: 通过 Molecular 实验室超纯水器自制, 电阻率(25 °C)为 18.25 MΩ·cm; 标准储备液: 汞元素标准溶液 1 000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心.

3 结果与讨论

3.1 系统性能验证

以 Hg 元素为例, 将标准溶液逐级稀释成 0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 并建立了对应的标准曲线, 相关系数 R^2 值为 0.998 1~0.999 3, 线性关系较好. 随后考察了系统精密度: 将 Hg 元素标准溶液($c=5.0$ mg/L)连续 10 次重复测定, 计算相对标准偏差 RSD (如表 1 所列), 结果表明该系统精密度较高, 数据重复性较好.

表 1 相对标准偏差试验结果

Table 1 Determination results of relative standard deviation

元素(分析谱线)	检测质量浓度/(mg/L)					平均质量浓度/(mg/L)	$RSD/\%$
Hg (194.164 nm)	5.13	5.08	4.89	5.10	4.91	5.01	1.98
	5.09	4.92	5.11	5.11	4.92		

采用 Hg 元素标准溶液($c=2.0$ mg/L)进行了加标回收试验, 验证了系统准确度, 加标回收率(REC)

如表 2 所列, 结果表明该系统的准确度较好, 可满足测试要求.

表 2 加标回收试验结果

Table 2 Determination results of spiked recovery

元素(分析谱线)	测定质量浓度/(mg/L)	加标质量浓度/(mg/L)	回收质量浓度/(mg/L)	加标回收率 $REC/\%$
Hg(194.164 nm)	2.072	2.0	3.893	91.05
		4.0	6.361	107.2
		6.0	8.654	109.7
		8.0	9.802	96.64

为验证元素检测灵敏度变化, 采用 Hg 元素标准溶液($c=0.05$ mg/L)进行了使用该系统前后两组平行样品的对照检测试验, 得到对应两组检测值的

信背比(SBR), 结果如表 3 所列, 通过该系统使用前后两次检测结果的 SBR 比值可知, 该系统可使 Hg 元素的检测灵敏度在原有基础上提高约 4.2 倍.

表3 信背比试验结果

Table 3 Determination results of signal to background ratio

元素	分析谱线/nm	检测质量浓度/(mg/L)	使用前 SBR_1	使用后 SBR_2	SBR_2/SBR_1
Hg	194.164	0.05	1.173	5.016	4.28

3.2 应用实例

随着工农业的迅猛发展,经过各种途径进入水环境的有害物质越来越多,对水体造成污染,直接影响人类健康,因此,对于污染水体中重金属及有害元素的定量检测非常必要^[18]. Hg 元素是水体重金属污染中毒性元素之一,将该系统应用于自组装超分子聚合物识别体系对水中残留 Hg 元素含量进行检测^[19],经检测,Hg 标准曲线线性关系良好, R^2 值为 0.998 5~0.999 2,检出限为 0.012 4 mg/L, $RSD(\%)$ 值为 2.7%~4.6%,表明该系统可以准确检测 Hg 元素含量,结果满意.

4 结论

高电离能元素检测灵敏度低,种类繁多的样品中此类元素的含量往往很低且试样基体复杂,使得超低含量高电离能元素的 ICP-OES 检测存在较大挑战. 本文设计开发的电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统,既保存了 ICP-OES 仪器原有的检测功能,又使其具有了对超低含量高电离能元素的定量检测功能. 该系统的研制为我所内外分析样品中有关超低含量高电离能元素的分析测试提供了技术支持,扩展了 ICP-OES 关于高电离能元素直接进样检测功能.

参考文献:

[1] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析(第2版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

[2] 周西林, 李启华, 胡德声. 实用等离子体发射光谱分析技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.

[3] 郑国经. ATC 001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[4] 清华大学分析化学教研室. 现代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983.

[5] Montaser A. Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry [M]. 2nd ed. New York: VCH, 1992: 82.

[6] 全国分析检测人员能力培训委员会秘书处. ATC 001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术标准

汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[7] 陈新坤. 电感耦合等离子体发射光谱法原理及应用 [M]. 天津: 南开大学出版社, 1987.

[8] Winge R K. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [M]. An Atlas of Spectral Information, Amsterdam: Elsevier, 1984.

[9] Zhou Shu-Li, Liu Shi-Jun, Jiang Xin-Yu, Chen Guo-Hui, Cao Can, Liu Fang-Yu, Chen Xiao-Qing. Determination of four additives in aluminum electrolyte by ICP-OES with wet digestion [J]. Microchemical Journal, 2010, 96:412-414.

[10] 张卓勇, 陈杭亭, 王丹, 郭黎平, 刘思东, 刘杰, 曾宪津. 电感耦合等离子体发射光谱法测定东北大豆中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22:673-675. [ZHANG Zhuo-yong, CHEN Hang-ting, WANG Dan, GUO Li-ping, LIU Si-dong, LIU Jie, ZENG Xian-jin. Major, minor and trace-elemental contents analysis in northeast soybeans by ICP-AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22: 673-675.]

[11] 王小平, 李柏. ICP-OES 和 ICP-MS 测定中日两国大米中 27 种矿质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30:2260-2264. [WANG Xiao-ping, LI Bai. Analysis of 27 mineral elements in the rice samples collected from China and Japan by using ICP-OES and ICP-MS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30:2260-2264.]

[12] Li Ying-jie, Hu Bin. Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174:534-540.

[13] 石元值, 冯启华, 马立峰, 韩文炎, 阮建云, 王方. ICP-OES 法同时测定茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 五种稀土元素[J]. 食品科学, 2008, 29:310-313. [SHI Yuan-zhi, FENG Qi-hua, MA Li-feng, HAN Wen-yan, RUAN Jian-yun, WANG Fang. Simultaneous analysis of La, Ce, Pr, Sm and Nd in tea with ICP-OES[J]. Food Science, 2008, 29:310-313.]

[14] Shahab Shariati, Yadollah Yamini, Mohammadreza

- Khalili Zanjani. Simultaneous preconcentration and determination of U (VI), Th (IV), Zr (IV) and Hf (IV) ions in aqueous samples using micelle-mediated extraction coupled to inductively coupled plasma - optical emission spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156:583-590.
- [15] 张艳萍, 刘连利, 王莉丽. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES) 法同时测定水果中 Ca、Fe、Zn 等元素含量 [J]. 化学试剂, 2010, 32: 144 - 146. [ZHANG Yan - ping, LIU Lian - li, WANG Li - li. Simultaneous determination of Ca, Fe, Zn in fruits by ICP - OES [J]. Chemical Reagents, 2010, 32: 144 - 146.]
- [16] Sidnei O Souza, Dayara V L Ávila, Adnivia S C Monteiro, Carlos Alexandre B Garcia, José P H Alves, Tatiane A Maranhão, Rennan G O Araujo. Simultaneous determination of thorium and uranium in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. J Braz Chem Soc, 2016, 27:799-806.
- [17] 黄晓卷, 沈志强, 杨培菊, 牛建中, 任伟, 胡霄雪. 电感耦合等离子体发射光谱仪高电离能元素进样系统 [P]. 专利号:201810988420.3.
- [18] 冯林敏. 浅谈 ICP-MS 法在突发性水污染事件中对重金属元素的应急检测应用 [J]. 四川水利, 2019, 3: 99 - 102. [FENG Lin - min. Discussion on the application of ICP - MS in the emergency detection of heavy metals in the sudden water pollution event [J]. Sichuan Water Resources, 2019, 3:99-102.]
- [19] Jiang Xiao-mei, Huang Xiao-juan, Song Shan-shan, Ma Xiao-qiang, Zhang You-ming, Yao Hong, Wei Tai-bao, Lin Qi. Tri-pillar [5] arene-based multi-stimuli - responsive supramolecular polymers for fluorescence detection and separation of Hg²⁺ [J]. Polym Chem, 2018, 9:4625-4630.

声明

本刊许可中国学术期刊(光盘版)等数字化传播的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)、超星全文"域出版"期刊、《中文科技期刊数据库》、《中国终身教育学术研究数据库》和《万方数据-数字化期刊群》在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文. 该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付. 作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明.