

热喷雾作为电感耦合等离子体原子发射光谱的进样技术*

庄峙厦 杨成隆 李波 杨芃原 王小如

(厦门大学化学系, 国家教育委员会材料和生命过程分析科学开放实验室, 厦门, 361005)

摘要 设计并建立了热喷雾器及其去溶装置. 用热喷雾作为电感耦合等离子体原子发射光谱的进样技术, 并对其性能作了系统研究. 与气动雾化器比较, 对 23 个元素检出限的改善为 5~20 倍.

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱, 热喷雾, 样品进样技术

分类号 O657.31

热喷雾技术是 70 年代末期由 Vestal M. L. 等人^[1]发展的液相色谱-质谱联用的接口新技术. 1985 年该技术首次被 Meyer G. A.^[2]应用于 ICP-AES 的样品引入, 目前已成为 ICP-AES 研究的热点之一^[3]. 在热喷雾器中, 样品经被加热的毛细管以极细的雾滴形式喷出, 雾滴的大小可以通过改变毛细管的温度和样品提升速率来调节. 热喷雾产生的雾滴(直径约 2 μm)远小于气动雾化器产生的雾滴(直径大于 10 μm)^[4], 更小的雾滴不易产生碰撞, 因此, 具有较高的传输效率. 所有这些特点使热喷雾器与 ICP-AES 联用比使用气动雾化器具有更高的信噪比和更低的检出限^[5]. 本文设计并建立了热喷雾器及其去溶装置. 对热喷雾在 ICP-AES 中的分析性能作了系统的研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 BAIRD PS-4 多通道电感耦合等离子体原子发射光谱仪, RF 正向功率 1.1 kW, 冷却气流速 8.0 L/min, 辅助气流速 1.0 L/min, 积分时间 5 s; 热喷雾器是自行设计并组装的; 美国 Millipore Waters 510 型平流泵.

化学试剂均为分析纯. 用 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的多元素储备液制备标准溶液. 实验所用的去离子水用美国 Millipore 公司的 Milli-Q 水净化器制备.

1.2 热喷雾器的结构

热喷雾器结构如图 1 所示, 其主体是一根长 30 cm、外径 2.5 cm 和内径 2 mm 的铜管. 在铜管的中央插有一根长 40 cm、内径 0.55 mm 的不锈钢毛细管, 该毛细管与平流泵联结. 在不锈钢毛细管中插一根内径 75 μm 的石英毛细管. 在铜棒的最外层裹着一条长 1.5 m 的电加热带, 由自制的温度控制仪加热. 在铜棒的喷雾端钻有一个小孔, 可插入热电偶以控制热喷雾器的加热温度.

1.3 去溶装置

热喷雾系统的去溶装置如图 1 所示. 锥形玻璃雾化室腔体通过聚四氟乙烯块与热喷雾器的不锈钢毛细管相连接. 喷雾所产生的大的雾滴聚结或附着于室壁凝成液滴作为废液排出.

收稿日期: 1996-10-28. 联系人: 王小如. 第一作者: 庄峙厦, 男, 41 岁, 工程师.

* 国家自然科学基金资助课题.

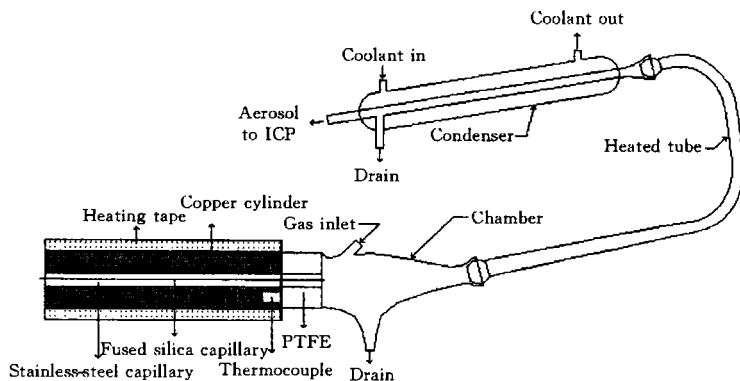


Fig. 1 Schematic diagram of thermospray nebulizer

细小的雾滴由载气带到加热的 U 型传输管, 该传输管外层包着加热带, 其温度在 $(20 \sim 250 \pm 1)^\circ\text{C}$ 可调. 与 U 型传输管相连的另一段是一个经改装的冷凝器, 冷却水由循环冷却系统提供, 温度在 $(-20 \sim 80 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 范围连续可调. 细小雾滴中的大部分溶剂蒸气被冷凝作为废液排出. 干的气溶胶被载气经聚四氟乙烯管送至 ICP-AES 检测.

2 结果与讨论

2.1 仪器操作参数的优化

2.1.1 ICP-AES 观察高度和载气流速 用 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 的多元素标准溶液, 对观察高度进行优化. 结果表明, 在工作线圈以上 $2 \sim 15 \text{ mm}$ 范围内, 热喷雾器比气动雾化器有更低的观察高度 (13.5 mm), 本文选择的最佳观察高度为 12.5 mm . 载气流速会影响等离子体通道的形成及样品在通道的停留时间, 因而对测定的灵敏度有较大的影响. 采用 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 的多元素标准液. 在 $0.3 \sim 0.9 \text{ L/min}$ 的范围内进行了载气流速的影响实验. 结果如图 2 所示. 实验结果表明, 载气的最佳流速为 0.75 L/min , 而气动雾化器载气流速为 1.0 L/min . 以上结果表明, 热喷雾器比气动雾化器有更低的观察高度和载气流速, 这与文献^[6]报道的结果一致.

2.1.2 热喷雾器工作温度和样品提升速率 热喷雾器工作温度是影响热喷雾器性能的重要

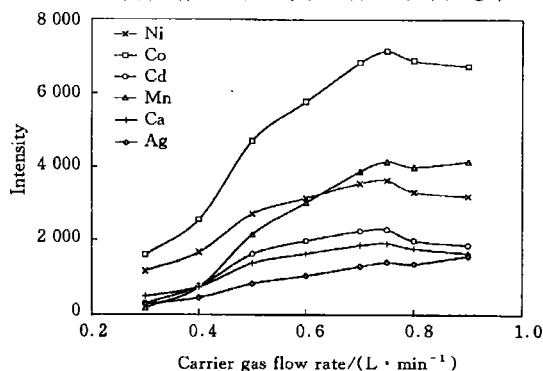


Fig. 2 Signal intensity as a function of carrier gas flow rate

Using $0.5 \mu\text{g/mL}$ multielement standard solutions, capillary temperature of 360°C , sample uptake rate of 1.5 mL/min .

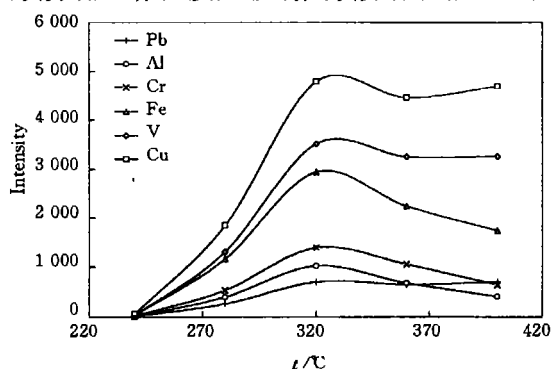


Fig. 3 Signal intensity as a function of capillary temperature

Using $0.5 \mu\text{g/mL}$ multielement standard solutions, sample uptake rate of 1.5 mL/min , carrier gas flow rate of 0.75 L/min .

因素. 图 3 表明工作温度与信号强度的关系. 由图 3 可以看出, 在同一个样品提升量下, 随工作温度的升高, 信号增大, 而后随着温度升高, 信号反而下降. 这是因为工作温度升高, 溶液雾化效率也相应增加, 因而实际送入 ICP 的样品量增加, 信号也增加, 但达到最佳温度后, 随温度升高, 分析物易沉积在毛细管内, 导致信号下降或引起毛细管变形甚至堵塞. 另外, 随着工作温度的升高, 加热带的加热功率增大, 最佳的样品提升速率也增大, 例如在 320 °C 时的最佳样品提升速率为 1.5 mL/min, 在 360 °C 时的最佳样品提升速率为 2.0 mL/min, 而在 400 °C 时的最佳样品提升速率为 2.5 mL/min.

工作温度为 360 °C, 样品提升速率从 0.5 mL/min 升至 2.5 mL/min 时, 1 μg/mL 的多元素标准溶液信号值变化情况见图 4. 从图 4 可以看出, 信号随着样品提升速率的增加而增大; 增加到一定流速后, 信号又会降低. 这是因为随着样品提升速率的增加, 送入 ICP 的样品的量也增加, 导致检测信号增加; 当流速超过一定临界值(即最佳流量)后, 加热带的功率不足以使溶液完全雾化, 雾化效率大幅度下降, 实际进入 ICP 的样品量减少, 导致信号下降.

综合以上各种因素的影响, 选择 360 °C 的工作温度、1.5 mL/min 的样品提升速率作为最佳实验条件.

2.1.3 雾室工作温度和去溶剂的冷却温度 进入 ICP 放电通道的气溶胶, 除含有溶质外, 还含有水等溶剂分子. 溶剂的大量引入将影响等离子体放电的稳定性. 因此热喷雾系统的去溶装置中雾室的工作温度和冷却温度也需进行优化. 本文选择 0.5 μg/mL 多元素标准溶液, 在热喷雾器工作温度为 360 °C, 样品流速为 1.5 mL/min 进行雾室工作温度的选择. 结果表明, 在较低的温度(90~100 °C)下; ICP-AES 发射信号较弱, 这是因为大量溶剂导入等离子体, 导致等离子体温度下降, 原子化效率变低; 另一方面, 样品溶液经热喷雾器后绝热膨胀, 以极细雾滴喷出毛细管口, 产生过饱和蒸汽, 如果在低温的环境下, 溶剂蒸汽易冷凝成大颗粒, 在雾室中沉降下来, 而使雾化效率变低. 随着雾室温度升高, 信号强度也增大, 在 140 °C 以后, 信号强度保持稳定. 选择 150 °C 为雾室的工作温度. 雾室中大量的溶剂蒸汽如果不加以冷却, 将全部导入等离子体中. 因此, 需要对溶剂蒸汽进行冷凝, 本文选择冷却温度在 5~50 °C 范围进行实验. 结果表明, 冷却温度对信号影响不大. 选择去溶冷却温度为 25 °C.

2.2 进样效率的研究

2.2.1 雾化效率的测量 采用泵入的样品总量与雾室废水回收量差来测量雾化效率 N_1 [$N_1 = (Q_{\text{total}} - Q_{\text{waste}}) / Q_{\text{total}} \times 100\%$; 式中 Q_{total} 为泵入样品总量; Q_{waste} 为雾室废水回收量]. 在样品提升速率为 1.5 mL/min 时, 其雾化效率为 38%~40%.

2.2.2 去溶效率的测量 采用浓硫酸收集进入等离子体的分析物及溶剂, 测量热喷雾系统的去溶效率 N_2 {其计算公式如下: $N_2 = [1 - Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} / (Q_{\text{total}} - Q_{\text{waste}})] \times 100\%$; 式中 $Q_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为浓硫酸收集量}, 测得去溶效率为 92%. 结果表明, 该体系具有很强的去溶剂的能力, 大部分的溶剂在这一过程中都被除掉, 进入 ICP 是干的气溶胶.

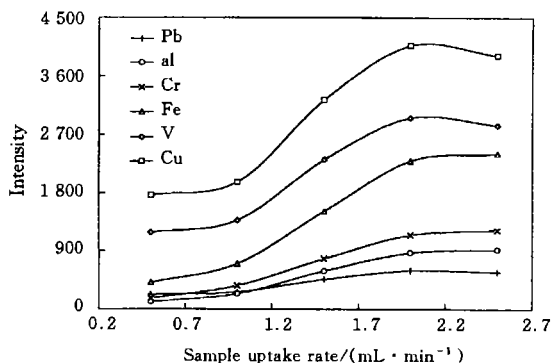


Fig. 4 Signal intensity as a function of sample uptake rate

Using 0.5 μg/mL multielement standard solutions, capillary temperature of 360 °C, carrier gas flow rate of 0.75 L/min.

2.2.3 传输过程的优化 用 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 的多元素标准溶液对传输管的长度及内径进行选择. 实验结果表明, 传输管越短, 信号越强; 而管径对信号强度影响不大. 由此可见, 传输管对气溶胶颗粒的吸附是不容忽视的. 实验选择长为 0.5 m 及内径 0.65 cm 的 PTFE 传输管.

2.3 有机试剂的影响

热喷雾所产生的雾滴小, 且具有较高的温度(大于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$), 小的雾滴更容易去溶^[3], 加上去溶装置后, 进入 ICP 的溶剂极其有限(小于 2%), 从而保证了等离子体放电的稳定性. 一般情况下, 在气动雾化器中引入 5% 甲醇, 由于反射功率的升高, 导致等离子体熄灭. 实验了在热喷雾器中引入分别含 0.5% 、 1% 、 5% 、 10% 和 50% 的甲醇和含 0.5% 、 1% 、 5% 和 10% 的乙腈对等离子体放电稳定性的影响. 结果发现, 在热喷雾器中随着有机溶剂含量的增多引入, 等离子体反射功率也随着升高, 当引入高达 50% 甲醇时等离子体反射功率由原来小于 5 W 上升到 25 W , 等离子体火焰变长, 而且亮, 但放电稳定. 因此,

采用热喷雾器作为 ICP 的样品引入, 高效液相色谱(HPLC)大部分流动相都不致影响等离子体的放电. 这一结果将扩大 ICP-AES 或 ICP-MS 与 HPLC 的联用的适用范围.

2.4 基体的影响

典型的几个元素对实验结果的影响如图 5. 结果表明, $3000 \mu\text{g/mL NaCl}$ 、 $2000 \mu\text{g/mL}$ 和 $3000 \mu\text{g/mL CaCl}_2$ 分别使平均分析信号下降了 30% 、 28% 和 39% , 而以上基体的在使气动雾化进样时分析信号分别平均下降了 76% 、 77% 和 78% . 结果表明, 热喷雾系统对基体抗干扰能力比气动雾化器好.

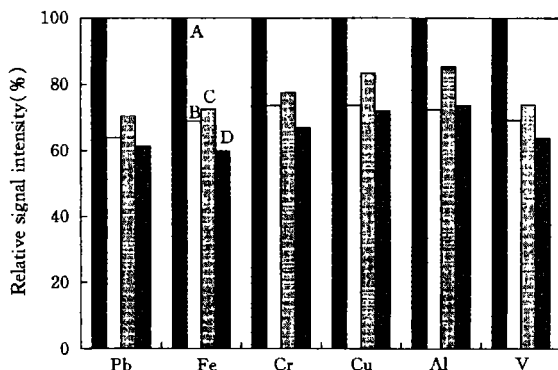


Fig. 5 Relative signal intensity versus different matrix
Experimental conditions as Fig. 2. A: without matrix; B: $3000 \mu\text{g/mL NaCl}$; C: $2000 \mu\text{g/mL CaCl}_2$; D: $3000 \mu\text{g/mL CaCl}_2$.

Table 1 The characteristics of the TSP-ICP-AES

No.	Wavelength /nm	RSD (%)	CC	DL /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	DL* /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	No.	Wavelength /nm	RSD (%)	CC	DL /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	DL* /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Ag	328.00	0.6	0.999 4	0.38	3.2	Fe	259.90	3.3	0.999 7	0.38	3.7
Al	309.20	0.3	0.999 4	2.1	17	K	766.40	0.6	0.995 3	13	89
As	193.00	0.4	0.999 1	3.1	38	Li	670.70	0.6	0.999 7	0.18	2.4
B	182.60	3.2	0.993 8	2.6	52	Mg	279.50	3.8	0.999 6	0.03	1.7
Ba	455.40	0.4	0.997 3	0.03	0.59	Mn	257.60	1.1	0.999 6	0.05	0.45
Be	234.80	0.4	0.999 5	0.02	0.29	Na	589.50	15	0.998 6	58	33
Ca	317.90	1.2	0.999 8	0.31	3.2	Ni	231.61	0.3	0.999 4	0.35	4.5
Cd	226.50	0.3	0.999 5	0.12	1.5	P	178.20	0.6	0.999 2	13	441
Co	238.80	0.4	0.999 6	0.19	2.2	Pb	220.30	0.2	0.999 4	1.7	22
Cr	257.70	2.6	0.999 4	0.50	3.4	Se	196.00	1.4	0.999 7	3.4	38
Cu	324.70	0.7	0.999 3	0.16	2.9	V	290.80	2.8	0.999 0	0.46	3.9
Zn	213.80	0.5	0.999 7	0.09	2.6						

* The data were obtained by using pneumatic sample introduction method.

2.5 检出限和相对标准偏差

对 23 个元素进行了 10 次平行测定, 其相对标准偏差(RSD)、校正曲线的相关系数(CC)

和检出限(DL, 3σ)见表1. 结果表明, 与气动雾化器比较, 用热喷雾器作为 ICP-AES 的进样技术, 检出限改善了 5~20 倍.

对美国 Baird 公司为本研究工作提供仪器表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Blakely C. R., McAdams M. J., Vestal M. L.. J. Chromatogr., 1978, **158**: 261
- 2 Meyer G. A., Roock J. S., Vestal M. L.. ICP Inf. Newsl., 1985, **10**: 955
- 3 Koropchak J. A., Veber M.. Critical Reviews in Anal. Chem., 1992, **23**: 113
- 4 Koropchak J. A., Winn D. H.. Appl. Spectrosc., 1987, **41**: 1 311
- 5 Reng R., Tiggelman J. J., de Loos-Vollebregt M. T. C.. Spectrochim. Acta, 1990, **45B**: 189
- 6 Long S. E., Browner R. F.. Spectrochim. Acta, 1988, **43B**: 1 461

Thermospray Nebulization as Sample Introduction for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHUANG Zhi-Xia, YANG Cheng-Long, LI Bo, YANG Peng-Yuan, WANG Xiao-Ru*

(Department of Chemistry, The Research Laboratory of SEDC of Analytical Science for Material and Life Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract A sample introduction system, thermospray nebulizer was coupled to an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer. The optimization procedure includes the ICP operation conditions, the capillary temperature, the sample uptake rate, aerosol spray chamber temperature and the cooling water temperature. Under optimized conditions, the sensitivity for 23 elements obtained with the thermospray system is 14~25 times higher than with a pneumatic nebulizer. The thermospray systems have been shown to improve detection limits an order of magnitude lower than that obtained with pneumatic sample introduction.

Keywords ICP-AES, Thermospray nebulizer, Sample introduction

(Ed.: Z, G)