

玻璃同心气动雾化器的主要参数和性能的探讨

华侨大学化学系 吴绍祖

中国科学院应用化学研究所 袁甫 阎柏珍

提 要

雾化器是电感耦合等离子体光源的重要部件之一,它可分为用于液体试料和用于固体试料两类^[1-8]迄今为止绝大多数的工作是对液体试料进行分析,常采用气动雾化器(其中包括直角的^[4]和同心的^[5])及超声雾化器^[6-8]。虽然超声雾化器灵敏度较高,但其结构较复杂而且往往需要配备去溶剂装置,因而记忆效应较为严重,而气动雾化器结构简单,价钱便宜,操作方便故常被采用。本文介绍我们在一套加以改装的高频加热装置作为电源的ICP光源上进行同心气动雾化器的主要参数对光谱性能的影响,去溶剂作用的机理和记忆效应等的实验结果。

一、实 验

1、装置和工作条件:所用装置和工作条件是和参考文献[9]那套一样,经实验选定的兼顾多元素同时测定的工作条件列于表1。在本文的实验中均以这套条件为基础。

2、玻璃同心气动雾化器:由两个同心玻璃管构成,中央是一只毛细管。它与原子吸收光谱法所用的雾化器在原理上都是利用 Venturi 效应,但电感耦合等离子体光源要求雾化气流量小,在我们的工作条件下不应超过0.9升/分^[9]。要求雾化器的效率要高,稳定性要好,便于操作。它的质量关键在于它的末端喷咀上,它的末端喷咀两管之间的间隙、中央毛细管管壁的厚薄及其内径以及外层管内壁的角度等都是重要的因素。

二、结 果 和 讨 论

1、雾化器的主要参数的影响:雾化器的效率是雾化气的气压或流量的函数。雾化效率是以谱线强度测量来度量的。取含有一定量的镉、锰、钼、铅、铬、钇、锌、钒和钴溶液作为实验溶液,按表1的工作条件在流量计前气压1.45公斤力/厘米²的情况下调节流量计上的针阀来改变雾化气流量(由0.65变到1.09升/分)进行摄谱,以净谱线强度的对数(扣除背景)对雾化气流量作图,结果如图1a所示,它表明雾化器的效率随雾化气流量增加而增加,在流

表1 工 作 条 件

高频发生器：以GP3.5E高频加热装置改装。频率30兆赫，阳压4.8千伏，阳流0.8安，栅流160毫安，灯丝电压12.6伏。

工作线圈：以方铜管绕制，1¼匝。

炬管：缩短了的Fassel-Scott型注入管，可卸换。

雾化系统：自制玻璃同心雾化器。雾室直径4厘米，长19厘米，在去溶剂时，可加热和另接冷凝器。

氩气流量：等离子体气18升/分，辅助气1升/分，载气0.85升/分，（针阀前压强1.45公斤力/厘米²）。氩气源经两级稳压阀后经带针阀的转子流量计进入雾化器、雾化室及炬管。

样品吸取率：1.6毫升/分。

观察高度：工作线圈之上20毫米。

摄谱仪：Hilger E555中型石英光谱仪，狭缝20微米聚光镜焦距64毫米，光源1:1成象于狭缝上。

曝光：30秒。感光板ORWO UV-1型紫外板。

去溶剂时雾*
室外壁温度：240℃

* 除指明的实验外，其余实验均不去溶剂。

量0.85升/分时，效率达到最大，之后，它随雾化气流量增大而降低。但样品吸取率却随雾化气流量增加而增加呈正比关系，如图1b所示。当雾化气流量由0.65增加到0.85升/分时，样品的吸取率由0.82毫升/分增加到1.6毫升/分，其相应的各谱线强度的对数也增加0.3左右，也就是说雾化效率也提高约一倍，显然在雾化气流量在0.65到0.85升/分范围内，雾化效率及样品吸取率与雾化气流量呈正比关系。当雾化气流量继续增大时，样品的吸取率与雾化气流量仍然是正比关系，但雾化气流量在0.85至1.09升/分范围内谱线强度反而下降。于是这只雾化器的最佳雾化气流量应是0.85升/分。这主要由两个因素决定，一是每只雾化器有其最佳雾化气流量，二是使用气动雾化器时雾化气流同时也是载气流，在我们的工作条件下，发现最佳的载气流量不应超过0.9升/分^[9]。于是在制作雾化器时应选择好最佳雾化气流量同时该流量也是等离子体要求的最佳载气流量，才能获得满意的结果。

至于雾化效率与加在雾化器上的气压之间的关系如何？我们的实验方法与雾化效率和雾化气流量之间的关系相类似，把流量计上的针阀全打开，然后改变第二级稳压阀的气压（由0.5到1.75公斤力/厘米²）进行摄谱，以净谱线强度的对数对雾化气压作图，其结果也相类似，如图2所示，在气压0.75公斤力/厘米²时雾化效率最高，该只雾化器最佳气压是0.75公斤力/厘米²。在气压0.75公斤力/厘米²时，其气流量恰好是0.85升/分，由此可见改变气流量和改变气压本质上一样。此外我们还可以从下面的实验结果得到进一步证实，我们在控流量计上

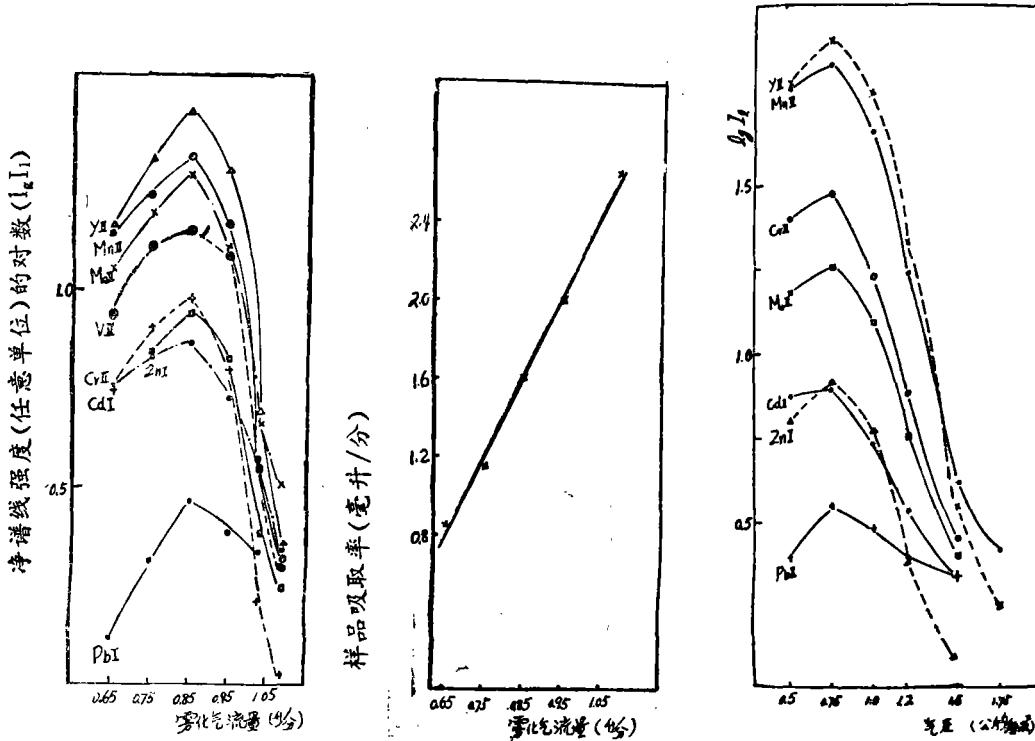


图 1 a 雾化器的效率与
雾化气流量的关系

图 1 b 样品吸取率与雾
化气流量的关系

图 2 雾化器的效率与雾
化气的气压的关系

Cd I 表示Cd I 2288 Å
Cr II 表示Cr II 2835 Å
V II 表示V II 3276 Å
Mo II 表示Mo II 2816 Å
Mn II 表示Mn II 2593 Å
Y II 表示Y II 3242 Å
pb I 表示pb I 2833 Å
在下文图中V II、Mo II
所表示的意义与此相
同。

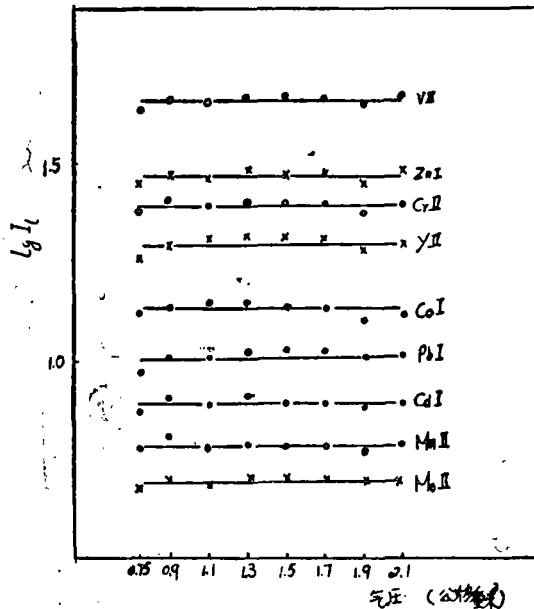


图 3 在雾化气流量0.85升/分情况下雾
化器的效率与气压之间的关系。

的针阀使流量始终保持在0.85升/分不管针阀前的气压如何变化(由0.75到2.1公斤力/厘米²)都能控制雾化器效率恒定不变,如图3所示。可见控制雾化气流量或气压都能达到同样的目的。应该指出在做雾化器效率实验时,最好应选取两只完全相同的雾化器,一只雾化样品溶液,另一只雾化不含元素的离子水,它们的气溶胶同时注入到等离子体中其总的载气流量保持恒定,并且注入的气溶胶的总量也保持恒定,这样在实验的过程中不致于引起等离子体条件的改变,像 Boumans^[10]做的那样。由于我们的等离子体所允许的载气流量不能超过0.9升/分,同时还有其他条件不具备,所以我们没有像Boumans那样做,但我们这样做在实用上是可行的。

2、去溶剂问题:一般说来雾化器的效率不高的话,则灵敏度差,而采用去溶剂装置的去溶剂作用可提高灵敏度,诚然若雾化器效率高则不用去溶剂可得到高的灵敏度。去溶剂装置的示意图如图4所示。

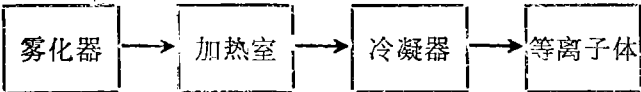


图4 去溶剂装置示意图

加热室直径4厘米,长19厘米的石英管,管上绕镍铬电炉丝,在电炉丝上加一定功率的电源。使用氟特利式或其他形式的冷凝器,以水温8℃左右的自来水作为冷却水。雾化器产生的气溶胶经加热室加热,冷凝器冷却后,干的气溶胶注入等离子体。

①加热室温度:在电炉丝插上电源后,用7151-DM控温仪自动控制加热室的温度,用测量谱线强度的办法来选择加热室温度,以净谱线强度的对数与加热室温度的关系表示其结果列在表2中。结果表明除Cd I和Mn II外,雾室外壁温度在180-260℃范围内多数元素谱线强度没有明显的变化,于是我们选定加热室温度240℃,这个温度相当于加热室里的温度130℃左右,看来加热室里温度应高于溶液沸点,但太高也没有好处。

表2 加热室温度对谱线强度的影响

元素及波 长(埃) 净谱线强度的对数 加热室*温度 (℃)	Cd I 2288	Mn II 2593	Pb I 2833	Mo I 3170	V II 3276	Zn I 3345	CoI 3453	Cr I 3578
180	0.387	0.193	1.63	2.12	2.34	1.78	1.93	1.99
220	0.302	0.327	1.66	2.13	2.35	1.73	1.88	2.01
260	0.267	0.353	1.63	2.13	2.35	1.79	1.88	2.02
300	0.513	0.680	1.88	2.20	2.46	2.25	2.06	2.17

* 加热室外壁温度

表 3 去溶剂与不去溶剂的测定下限的比较

元素及波 测定下限、长(埃) (微克/毫升) 去溶与否	Sr II 4077	Mn II 2593	Y II 3342	Cr II 2835	Mo II 2816	V II 3276	Co I 3453	Cd I 2288
去 溶 剂	0.00050	0.0050	0.013	0.025	0.050	0.050	0.10	0.50
不去溶剂	0.0020	0.040	0.052	0.10	0.20	0.20	0.40	1.0

②、比较去溶剂与不去溶剂条件下的测定下限：我们就一只雾化器比较在去溶剂和不去溶剂条件下的测定下限（工作曲线最低那一点）所得结果列在表 3 中。由此可见去溶剂使大多数元素的灵敏度提高 4 倍左右。

③、去溶剂的作用：为了考察去溶剂的作用，我们进一步做了如下的实验：（Ⅰ）将由雾化器产生出来的气溶胶，经加热室加热再经冷凝器冷凝之后，干的气溶胶送入等离子体中，这就是去溶剂（简称去溶剂条件），（Ⅱ）由雾化器产生出来的气溶胶先经过一个直径 2.5 厘米长 9 厘米的雾室，然后又经上述的去溶剂再送到等离子体“火焰”（简称先经雾室又经去溶剂），（Ⅲ）由雾化器喷出来的气溶胶经加热室后直接送到等离子体（简称加热而没有冷凝），现在把这三种条件下测量各谱线强度的结果列在表 4 中。从表中可以看到在去溶剂条件下所测到的谱线强度和只加热而没有冷凝（让大量干溶剂和溶质同时注入等离子体“火焰”）的条件下所得的谱线强度基本上相近（除 Cd 和 Co 外），然而由雾化器喷出来的气溶胶先经雾室再经去溶剂之后注入等离子体所得的谱线强度的对数值比去溶剂的低 0.5-0.6（相当于灵敏度相差 3、4 倍）。把这些结果和去溶剂可提高灵敏度约 4 倍的结果相联系，可以认为气溶胶经加热室加热后，使其中许多直径较大的液滴急速蒸发变成较小的颗粒，从而避免排入下水道里去，这就使注入等离子体的溶质气溶胶的数量大大地增加。也就是说提高了效率，因而提高了灵敏度。倘若雾化器喷出来的气溶胶先经一个雾室后再去溶剂，那么具有较大直径的液滴就会排入下水道里去而未能进入加热室，所以在这种情况下即使再去溶剂就几乎不再有明显提高灵敏度的作用了，如表 4 所得到的结果那样。综上所述可以认为去溶剂的主要作用是提高雾化效率，若雾化器的雾化效率越低则去溶剂使灵敏度提高越多，反之若雾化器的雾化效率高就可不必采用去溶剂了，于是我们应该努力制作雾化效率尽可能高的雾化器。

由气溶胶经去溶剂后所测得的谱线强度和只经加热而没有冷凝所测得的谱线强度基本相同的结果来看，似乎说明大量干的溶剂（这里是水蒸汽）同时进入等离子体对激发过程并无明显影响。应该指出由雾化器喷出来的气溶胶只经过加热而没有冷凝，直接注入等离子体时，大量热的溶剂蒸汽流经炬管中的注入管，受到空气冷却而逐渐析出水珠，这样经过一定时间后，生成的水珠多了最终可能堵塞注入管而影响工作正常进行。

表 4

元素及波长 (埃) 谱线强度的对数 工作条件	Sr II 4077	Mn II 2593	Y II 3242	Cr II 2835	Mo II 2816	Co I 3453	Cd I 2288
(I)去溶剂	3.08	1.52	2.17	1.65	1.17	2.13	0.778
(II)先经雾室又经去溶剂	2.40	1.03	1.62	1.17	0.93	1.36	0.223
(III)只加热而没有冷凝	2.82	1.44	2.02	1.67	1.25	1.86	0.309

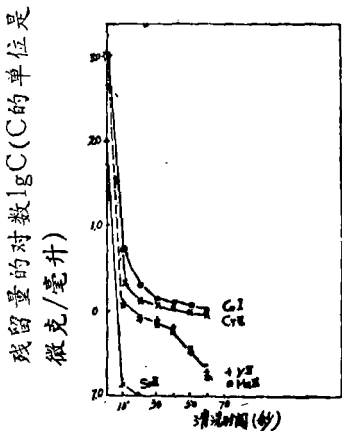


图 5

3、记忆效应：电感耦合等离子体光源是无极放电，没有电极沾污问题，但它需要雾化器和雾室系统，于是我们考察了在直接雾化（没有去溶剂）条件下的记忆效应。取含有锰、铬、钇和钴均为1毫克/毫升以及镉0.1毫克/毫升的溶液经雾化，待雾化器的毛细管中溶液排尽后，紧接着雾化离子水，每10秒移动感光板一次共六次分别测量各谱线强度，并从工作曲线求得相应的含量，这便是各时刻的残留量，以 $LgC \sim t$ 作图（C是残留量t是时间），其结果如图5所示，表明系统清洗10秒钟后大多数元素减少了2~3个数量级，30秒后减少了3~4个数量级，所以待上一个样品雾化测定后用水洗40秒左右，便可以有效地消除了上一个样品对下一个样品的影响。Wohlers^[11]曾做过记忆效应的研究，我们的结果与他们所得的结果相类似。但若采用去溶剂装置的话，则记忆效应相当严重。

参 考 文 献

1、J. L. Jones, R. L. Dahlquist, R. E. Hoyt, Appl, Spectrosc, 25, 628 (1971)
2、R. L. Dahlquist, J. W. Knoll, R. E. Hoyt Paper No, 341 26th Pitt-

sburgh Conference on Anal, Chem, and Appl, Spectrosc, 1975, Abstract in ICP Information Newsletter 1, 15 (1975)

3、H. G. C. Human, R. H. Scott et al. Analyst 101, 265-271 (1976)

4、R. N. Kniseley, H. Amenson, C. C. Butter, V. A. Fassel, Appl, Spectrosc, 28, 285 (1974)

5、K. Ohls et al ICP Information Newsletter 1, 168 (1976)

6、P. W. J. M. Boumans et al Philips Tech, ReV, 33, 50 (1973)

7、P. W. J. M. Boumans, F. J. de. Boer, Spectrochim. Acta, 30B, 309 (1975)

8、K. W. Olson, W. J. Haas, Jr, V. A. Fassel, Anal, Chem, 49, 632 (1977)

9、黄本立、吴绍祖、王素文、袁甫、阎柏珍, 分析化学 8, 416 (1980)

10、P. W. J. M. Boumans, ICP, Information Newsletter 4, (3) 95 (1978)

11、Charles, C. Noblers, ICP Information Newsletter 3, 37 (1977)