

维持ICAP仪器测试条件长期稳定性的研究

马凯林 王璞君 王松君 回井周 傅春久

摘要 本文介绍维持 ICAP 仪器工作条件长期稳定的实验方法。讨论了仪器的定期检测与调试,合理选择仪器控制标样,以及例行生产中的标准样品分析与对检样品分析。以上方法经多年化探拼图工作检验证明行之有效。

关键词 ICAP仪器 长期稳定 化探样品分析

化探样品批量大、分析时间长,控制分析条件的长期稳定性对地质拼图非常重要。迄今全国化探扫面工作已进行多年,现在的测试条件与以前相比是否已出现显著变化的问题日趋突出。虽然各实验室应有自己保持分析条件不变的方法,但至今未见公开报道。本文参照国外有关文献^[1~8]并结合几年来的生产经验,总结出维持ICAP类仪器工作条件长期稳定的实验技术和方法。可供相似类型仪器分析工作者参考。

1 仪器及工作条件

JARRELL—ASH800系列Mark—II型电感耦合氩等离子发射光谱仪(ICAP)。由PDP8/A计算机操纵,LA120—DA电传打印机做控制端和终端。高盐雾化器,蠕动泵送样。

入射功率: 1.15kW。反射功率: <5W。冷却气流量: 17L/min。载气流量: 0.3L/min。辅助气流量: 1L/min(点火后关闭)。样品提升量: 3mL/min。观测高度: 工作线圈上方18mm。曝光时间: 35s。

2 电学系统的定期检测与调试

暗电流 光电倍增管的暗电流是指在没有光照射在阴极上时光电倍增管的输出电流。暗电流来自于阴极和倍增极表面的热电子发射及电极间产生的漏电流。其值大小可反映光电倍增管性能好坏。每个月应检测一次暗电流值。各元素通道所用光电倍增管型号不同,加于光电倍增管的高压值不同,通道板积分电容也不同,因此各元素通道允许的暗电流值亦各不相同(表1)。测定出暗电流值后与标准值相比较,若测得值大于允许

第一作者简介 马凯林 男 49岁 讲师 应用化学专业

收稿日期 1988—07—28

表 1 元素波长及通道电子元件参数

Table 1 Element wave and parameter for tunnel electronic equipment

元素	分析线波长 (Å)	附加的打 拿极电阻 (MEG)	打拿极 负电压 (V)	光电倍增 管(型号)	通道板 电容 μF	元素	分析线波长 (Å)	附加的打 拿极电阻 (MEG)	打拿极 负电压 (V)	光电倍增 管(型号)	通道板 电容 μF
Al	2343	2.2	779	R 300	0.01	Mo	2020.3	0.0	950	R 427	0.01
B	2497	0.0	950	R 300	0.01	Nb	3094	0.0	950	R 300	0.01
Ba	4934	0.0	950	R 300	0.1	Ni	2316.04	0.0	950	R 427	0.001
Be	3130.04	3.9	683	R 427	0.01	P	2149×2	0.0	950	R 427	0.0001
Ca	3158.9	4.7	646	R 300	0.01	Pb	2203.5×2	0.0	950	R 427	0.001
Cd	2288×2	0.0	950	R 427	0.01	Pd	3404.58	0.0	950	R 300	0.01
Co	2286.16	0.0	950	R 427	0.01	Si	2058.1	5.1	609	R 427	0.001
Cr	2055.52×2	0.0	950	R 427	0.01	Sr	4077.71	2.2	779	R 300	0.1
Cu	3247.54	0.0	950	R 300	0.1	Th	2837.3	0.0	950	R 300	0.01
Fe	2714	0.0	950	R 427	0.01	Ti	3349.4	5.1	609	R 300	0.1
In	2306.06	0.0	950	R 427	0.001	V	2924	0.002	950	R 300	0.1
La	3988.52	2.2	779	R 300	0.01	y	3710.3	0.0	950	R 300	0.1
Mg	2790.29	4.1	646	R 300	0.01	Zn	2138.56	0.0	950	R 427	0.01
Mn	2576	5.1	609	R 300	0.1	Zr	3439	0.0	950	R 300	0.1

值则应及时更换光电倍增管。暗电流试验结果列于表 2。

长期稳定性 ICAP 光谱仪会因以下原因而发生漂移：高频发生器工作点的变化；样品中的细小微粒会在雾化器管道内和喷雾针端口缓慢沉积而影响雾化效率；溶液中盐类会在灯具中心管咀口逐渐析出而影响样品雾的通过和等离子焰的性态。长期稳定性试验可测量这些因素影响的总结。当这种影响超过允许范围时则应予以适当处理，如拆洗灯具，清洗雾化器，直至更换功率管。长期稳定性试验要每周进行一次。实验方法如下：将仪器置于常规测试状态；开机点火后稳定 30min；关闭光谱移位器并调用统计程序或诊断程序；曝光 10s、取 10 次测定平均值；将测得值与前一次结果比较并计算出漂移值，然后与标准值比较（见表 2）。

白光试验 白光试验分强光白光试验与弱光白光试验。前者主要检查仪器在高浓度区的测光稳定性及仪器检测远紫外分析线元素的性能；后者主要检查仪器在低浓度区的测光稳定性及仪器检测近紫外~可见分析线元素的性能。白光试验应每月进行一次。实验步骤如下：将仪器置于常规测试状态；调节观测高度至工作线圈上方 2mm（强光白光试验）或 20mm（弱光白光试验）；以下同长期稳定性试验。将白光试验测得的标准偏差（SD）及相对标准偏差（RSD）与标准值比较，由此可以确定光电倍增管及其它电子元件的运行情况。白光试验结果列于表 2。若白光试验通不过，则需进一步进行电子元件的稳定性试验，主要检查 A/D 转换器系统和各元素通道板。以进一步判断电子元件的哪一部分工作不正常。

3 光学系统的检查与调试

需要调试的光学系统主要包括入射狭缝折射板、出射狭缝折射板以及反射镜。其中

表2 电子元件性能测试实验结果

Table 2 Testing result of property for electronic device

元 素	暗电流试验				白光试验				长期稳定性试验			
	最大允许值		测得值		最大允许值		测得值		最大允许值		测得值	
	强度	RSD (%)	强度	RSD	SD	RSD	SD	RSD	漂移	漂移(%)	漂移	漂移(%)
Al	57.6	10	46	0.0	—	0.6	1.9	0.4	—	0.6	-8.4	0.2
B	256	10	130	8.7	—	0.8	102	0.4	—	0.6	-4.3	0.16
Ba	26	10	14	0.0	—	0.6	3.2	0.55	—	0.6	-7.1	0.12
Be	51	10	14	0.0	4.0	—	1.3	0.3	4	—	-4.7	0.13
Ca	143	10	14	0.0	—	0.6	3.8	0.48	—	0.6	-9.5	0.12
Cd	51	10	58	3.9	—	0.8	12.4	0.9	—	0.8	-2.4	0.18
Co	51	10	14	0.0	—	0.3	17.7	0.43	—	0.8	-7.7	0.19
Cr	51	10	58	9.5	—	1.2	35.9	1.12	—	1.2	12	0.87
Cu	26	10	14	0.0	—	0.6	5.6	0.41	—	0.6	-2.2	0.16
Fe	51	10	22	0.0	—	0.6	7.5	0.39	—	0.8	-3.0	0.16
In	512	10	15	8.8	—	0.8	33	0.5	—	0.8	-11.7	0.18
La	576	10	14	0.0	—	0.6	7.9	0.3	—	0.6	-3.7	0.13
Mg	143	10	14	0.0	3	—	1.7	0.52	3	—	-4.8	0.15
Mn	26	10	14	0.0	1	—	0.0	0.0	1	—	-1.6	0.17
Mo	51	10	33	4.1	—	1.2	8.7	0.87	—	1.2	1.9	0.2
Nb	256	10	14	0.0	1	—	0.0	0.0	1	—	0.0	0.0
Ni	512	10	391	8.9	—	0.8	103	1.1	—	0.8	-15	0.17
P	512	10	155	18	—	0.8	160	1.0	—	0.8	-28	0.18
Pb	512	10	76	15	—	0.8	39	2.0	—	0.8	-3.7	0.19
Pd	512	10	28	6.5	—	0.6	3.5	0.4	—	0.6	-17	0.13
Si	51	10	18	0.0	—	1.2	9.4	0.86	—	1.2	-2.1	0.19
Sr	26	10	14	0.0	3	—	0.63	0.19	3	—	-0.4	0.12
Th	256	10	14	0.0	—	0.6	145	0.19	—	0.6	-87	0.12
Ti	26	10	14	0.0	1	—	0.0	0.0	1	—	-0.8	0.14
V	26	10	14	0.0	3	—	0.0	0.0	3	—	-0.6	0.16
y	26	10	14	2.2	—	0.6	27	0.3	—	0.6	-1.4	0.14
Zn	51	10	14	0.0	—	0.8	6.5	0.4	—	0.8	-3.4	0.19
Zr	26	10	14	0.0	—	0.6	—	0.33	—	0.6	-2.6	0.14

入射狭缝折射板须经常调节, 每天以汞4358 Å为基准调节多次(描述)。机械振动、温度周期性变化等因素可引起出射狭缝折射板发生机械漂移, 对此需定期(每半年至少一次)检测或在某元素分析结果显著变坏时进行检查与调试^[9]。有时出射狭缝折射板会由于尘埃和油污而变脏出现晕圈, 这对分析结果将有严重影响, 此时可用浓硝酸和蒸馏水清洗。反射镜在大多数情况下是不宜动的, 但若所有元素强度普遍减弱很多时, 也可以拆卸下来用乙醚清洗, 或送到光学仪器厂重新喷镀, 或更换新的反射镜。

4 仪器控制标样的选择和使用

在测样过程中, 仪器会因下述原因而发生漂移: 温度变化引起光学系统偏离准直点; 供电电压波动引起高频发生器工作点漂移; 雾化器雾化效率的改变。为了及时发现

测样过程中仪器的这种波动,需在测定未知样的同时测定仪器控制标样。在化探样品分析时,我们在GSD₁~GSD₁₂标样中,选出测定结果符合定值较好的剩液,收集起来作为仪器控制标样。测定每批未知样时再根据样品岩性从12个仪器控制标样中选取一个或几个作为本批测定的控制液,每分析20个未知样测定一次控制液。若测定值与标定值间偏差小于1%,则属于正常测光波动,否则需停机检查。

5 标准样品分析与对检样品分析

在化探样品分析中,每批样品分析的准确度主要用二级标样控制;精密度由对检样品控制。每批样品之间以及每个图幅之间,样品分析的一致性及准确度主要由一级标样控制。每人每批共分析50个样品,其中空白2个、标样4个、对检样3个,其余为未知样品。各元素空白值应低于该元素检出限的一半;标准样品及对检样品的测定误差和偏差需符合“化探样品分析质量暂行规定”要求。若空白或标样或对检样中有元素分析质量不合格,则需分析原因,然后决定重新测定或部分返工或全部返工。在1:20万区域化探扫面工作中,每个图幅需分析近2000个样品,其中穿插4次一级标样分析,每次分析GSD_{1~12}12个一级标样。即可以控制整个分析过程的准确性和一致性。

参 考 文 献

- 1 Arthur F ward. Jarrell ash plasma newsletter.1978;1(2,4):14
- 2 Arthur F ward. Jarrell ash plasma newsletter.1979;2(1,3):14,10
- 3 Arthur Fward. Jarrell ash plasma newsletter.1980;3(2):8
- 4 Lawrence R Layman, Frederick E. Lichte. Anal. Chem.1982;54(4):638
- 5 Bratter P Berthold K P. Gardiner P E. Spectrochim. Acta, 1983;38(1-2):221
- 6 Boumans P W J M. Spectrochim. Acta, 1984;39B(9-11):1261
- 7 Lee J, Sedcole J R, Pritchard M W. Spectrochim. Acta, 1986;41B(3):217
- 8 Ebdon L et al. Spectrochim. Acta, 1987;42B(4):619
- 9 Jarrell-Ash Co. Training Manual, Waltham, 1982. MA 02254

MAINTAINING THE ANALYTICAL CONDITION OF ICAP PERMANENTLY CONSTANT FOR SAMPLE ANALYSIS

Ma Kailin Wang Pujun Wang Songjun Hui Jingzhou Fu Chunjiu

Abstract

This paper describes the methods to keep the parameter of ICAP instrument having a long-term stability. The procedures of periodic instrument checking and adjusting have been discussed here. The ways to prepare instrument controlling standard solution and to analyse standard samples and contrast samples are also presented. The methods above have been tested for these years and found satisfactory in our geochemical exploration work.

Key words ICAP parameters, long-term stability, geochemical analysis