

# 一种用于辉光放电光谱分析小件试样的附件

张加民, 吴剑武, 邵晓红

(温州市工业科学研究院, 温州 325028)

**摘要:** 由于辉光放电光谱仪对样品的形状尺寸要求较高; 特别对小样品的检测比较困难。文中报道了一种用于辉光放电光谱仪分析小件样品的附件, 提出了设计思路、产品结构和特性, 并给出了部分小样品的检测实例。

**关键词:** 辉光放电光谱仪; 小样品; 附件; 夹具

**中图分类号:** O433.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4020(2006)03-0197-02

## AN ACCESSORY OF GLOW DISCHARGE SPECTROMETRY FOR SMALL SIZE SAMPLE

ZHANG Jia-min, WU Jian-wu, SHAO Xiao-hong

(Wenzhou Institute of Industrial Sciences, Wenzhou 325028, China)

**Abstract:** An accessory of sample stand used for glow discharge spectrometry for small size sample was reported in this paper. Design and fabrication of the accessory was presented. The accessory has been applied to the actual small sample analysis.

**Keywords:** Glow discharge spectrometry; Small sample; Accessory; Attaching clamp

最近几年来, 辉光放电光谱仪在分析领域的应用迅速发展, 该光谱仪既可用于样品的基体成分分析, 也可对样品进行表面逐层分析, 给出元素在样品表面纵深方向的分布情况, 该特性在表面处理领域的应用尤为重要<sup>[1]</sup>。辉光放电光谱仪应用于分析样品具有检测速度快、检测元素多、检出限低、样品处理简单、无需溶样等特点。其不足之处是对样品的尺寸形状要求较高, 用于辉光放电光谱仪检测的样品必须有一个直径 15 mm 或以上的平面区域, 且样品表面平整, 粗糙度较小。这是由辉光放电光谱仪光源的结构特点决定的。在现实中碰到的样品是五花八门的, 有些样品尺寸较大, 可以加工成所要求的形状, 但小样品却不能经过机械加工达到要求, 特别是用于检测镀层的样品, 表面不能被破坏, 而辉光放电光谱仪就不能适用这种样品的分析。

眼镜架的检测是眼镜行业不可缺少的检测项目, 而绝大多数眼镜架都不能满足辉光放电光谱仪

对样品的要求。通过研究辉光放电光谱仪的光源结构特点, 设计并制作了一种夹具解决辉光放电光谱仪不适应检测小样品的矛盾。应用该夹具, 辉光放电光谱仪对样品尺寸的要求可降至直径为 7 mm 以下, 从而扩大了辉光放电光谱仪的应用范围。

### 1 辉光放电光谱仪光源的结构及其原理

辉光放电光谱仪采用 RF (有的厂家生产的设备采用 DC) 作为激发光源, 以管状铜电极作为阳极, 以样品作为阴极, 样品与铜电极间用 O 型密封圈进行密封, 阴阳极间管状铜电极内部维持几百帕的压力, 阳极区注入高纯氩气, 阴阳极间加上 RF 电压, 氩原子发生电离, 形成等离子体, 氩离子在偏置电压的作用下, 向阴极表面移动, 轰击阴极表面, 样品表面原子发生溅射, 溅射出的原子或离子发出特征光谱, 通过接收窗口导向仪器, 经分光、光电转换、信号放大、计算机软件处理后测算出样品中元素浓度。铜电极外侧与另一真空系统相连, 维持 0.1 Pa 的压力, 因此溅射产物迅速被带走。如图 1 所示。

辉光放电光谱仪的阳极由密封圈 1、陶瓷垫、密

收稿日期: 2004-06-17

作者简介: 张加民(1966—), 男, 浙江温州人, 高级工程师, 主要研究方向为金属分析。

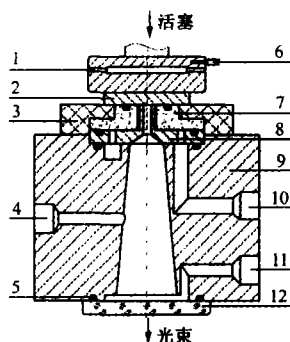


图1 灯光放电灯结构图

Fig. 1 Glow discharge tube diagram

1. 冷却水(Cooling water) 2. 样品(Sample)
3. 树脂座(Resin support) 4. 真空(P1)(Vacuum)
5. 密封圈(O-ring) 6. R. F. 源(Supply) 7. 陶瓷垫(Ceramics)
8. 阳极(Anode) 9. 灯体(Lamp body) 10. 真空(P2)(Vacuum)
11. Ar 入口(Inlet) 12. MgF<sub>2</sub> 透镜(Len)

密封圈2、铜电极等四个部分组成，见图2所示，检测时样品表面覆盖住密封圈1。

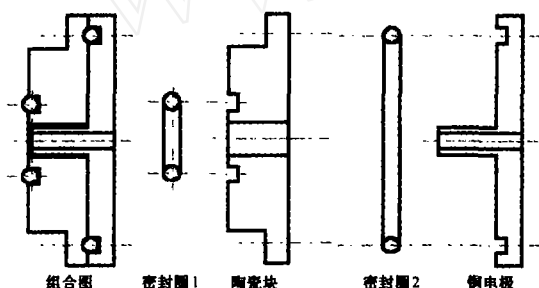


图2 阳极结构图

Fig. 2 Anode structure diagram

样品要被辉光放电光谱仪可靠检测，必须满足以下三个条件：首先样品用于检测的平面直径必须大于密封圈1的外径，因为样品必须要完全覆盖住与样品相对的阳极平面镶嵌在陶瓷上的密封圈1，密封圈1的外径一般为14 mm；其二，样品表面光滑平整，否则样品与密封圈接触不良，造成密封不好，外界空气可能会渗漏进去，不能维持内部真空系统所需的压力，等离子体不稳定，样品就不能被可靠检测；其三，样品表面平整度要好，阴阳极间距离是等离子体的重要参数，如果样品表面是一曲面或弧度较大，就不能保证阴阳极间距离在合适的范围内，同样会影响等离子体的稳定性。

## 2 小样夹具的设计思路

为了解决上述问题，首先要解决小样品的密封问题，其次是小样品的支撑，即样品必须正对阳极并

紧贴在阳极表面。办法是采用一个镂空的夹具，先将小样品完全包围在夹具内部，在夹具内部采用压缩机构将样品顶到阳极的陶瓷平面上，再在夹具外环用一密封圈进行密封，使夹具内及整个样品都处于真空中。由于增加了外部的密封圈，内部的密封圈的密封效果不重要了。这样既解决了小样品的固定问题，又解决了密封问题。

## 3 小样夹具的结构

小样夹具由四部分组成，分别是外壳、活塞芯、弹簧、密封圈，如图3所示。外壳起覆盖样品、导电、导热等作用，活塞芯起支撑样品、导电、导热作用，弹簧起压紧样品作用，密封圈起密封作用，隔绝内腔与外界气体的渗透。活塞芯可以在外壳内部有一定的自由活动行程，以适应不同厚度的样品，弹簧的弹力应足够将样品顶在阳极表面。密封圈尺寸不能过大，其最大尺寸不超过陶瓷平面直径。

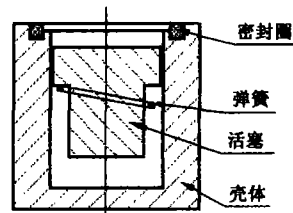


图3 小样夹具结构图

Fig. 3 Accessory structure

夹具在设计时需注意以下几点：① 活塞芯与外壳配合要得当，配合太紧，安装困难，容易卡住；配合过松，活塞芯与外壳接触不良，将导致导热导电性能不良，从而阻抗不稳定；② 活塞芯与壳体尽可能采用机械强度较好，导电、导热性能较好的金属材料，比如黄铜，否则将会给整个回路带来阻抗增大的可能，导致匹配不良；③ 密封圈采用弹性较好耐磨性较好的硅橡胶材质。

## 4 利用小样夹具分析样品实践

分析小样品时，先将小样品对准阳极贴在阳极表面，按下真空按钮，小样品被吸在阳极外侧，然后将小样夹具中心对准扣在阳极陶瓷面上，在真空系统作用下，小样夹具就被紧紧地吸住，最后垫上阴极垫块，用气缸将夹具顶住，形成闭合回路，即可开始检测。

需注意的是样品尺寸必须小于夹具内活塞芯的  
(下转第200页)

### 1.3.2 测定

移取试样溶液 10 mL,加铅标准使用液,加盐酸 5 mL,以超纯水稀至刻度,混匀,配成 0.0,10.0,20.0,40.0,60.0  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  铅标准系列溶液。

同时制备试剂空白,按石墨炉原子吸收光谱法分析条件测定试液及标准系列溶液的吸光度,绘制标准加入法工作曲线,求出试样中铅含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度的影响

试验证明硝酸(1+1)加入量对铅的测定有影响。随着酸量的增加,铅的吸光度先增加后下降,酸量在(5+95)时铅的吸光度最强。本法选用(5+95)。

### 2.2 基体的干扰及消除

钛矿中主要成分为钛、铁、铝,还有少量的钙、镁、硅、磷等。石墨炉原子吸收光谱法测定钛矿中铅时,基体对测定结果干扰较大,影响方法的灵敏度。

关于铅的基体改进剂有很多报道<sup>[1~3]</sup>,本文选择草酸铵和钼作基体改进剂进行试验。试验结果表明,在进样量为 10  $\mu\text{L}$  时,用 0.1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  钼溶液和 5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸铵溶液各 1  $\mu\text{L}$ ,可改善基体干扰,提高方法的灵敏度。

### 2.3 样品加标回收试验

取钛矿样品 5 份进行加标回收试验,按试验方法进行测定,结果见表 1。

### 2.4 方法的检出限和精密度

连续测定 11 次空白溶液,以标准偏差的 3 倍为检出限,检出限为 1.9  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,线性范围为 0~70  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对钛矿样品进行了 10 次测定,其平均

表 1 回收率试验结果

测得值 Determined w(%)	加标量 Standard added w(%)	测得总量 Total determined w(%)	回收率 Recovery (%)
0.001 4	0.001 0	0.002 5	110
	0.002 0	0.003 2	90
	0.003 0	0.004 6	107
	0.004 0	0.005 1	93
	0.005 0	0.006 2	96

值为 16.9  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相对标准偏差为 2.0%。

### 2.5 不同钛矿试样中铅测定结果

钛矿主要包括钛球矿、钛精矿及其它材料烧结而成的钛矿,本法对钛矿样品中铅进行测定,结果见表 2。

表 2 钛矿样品中铅的测定结果

试样 Ore sample	测得值 Determined w(%)	加标量 Standard added w(%)	测得总量 Total determined w(%)	回收率 Recovery (%)
钛球矿	0.002 3	0.003 0	0.005 1	93.3
钛精矿	0.004 9	0.002 0	0.006 7	90.0
烧结钛矿	0.001 9	0.001 5	0.003 3	93.3

### 参考文献:

- [1] 王 俊. 基体改进石墨炉原子吸收光谱法测定鼠骨中的铅[J]. 职业医学, 1997,124(6):41~43.
- [2] 张太强. 石墨炉原子吸收法测定中草药绞股蓝中铅和镉[J]. 山西医科大学学报, 1997,28(1):39~40.
- [3] 李述信主编. 原子吸收光谱分析中干扰及消除方法[M]. 北京:北京大学出版社, 1987. 273~285.

(上接第 198 页)

直径,否则会造成密封不良,无法检测;样品尽可能薄,样品太厚将增大夹具内弹簧的压缩量,给密封带来不良影响。

图 4 是黄铜小样品检测后的实物图,分析该样品时采用直径为 4 mm 的阳极,样品尺寸为 7 mm×5 mm。

图 5 是铁基样品,分析该样品时采用阳极直径为 2 mm,样品尺寸为 5 mm×4 mm。

经过本实验室近半年时间的实际使用,证明该夹具的设计是成功的,它解决了辉光放电光谱仪不能检测小样品的问题,扩充了辉光放电光谱仪的应用范围,为推广国际先进仪器的应用起了重要作用,

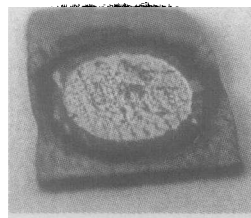


图 4 黄铜小样品  
Fig. 4 Brass small sample

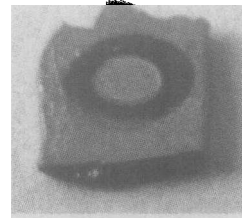


图 5 铁基小样品  
Fig. 5 Iron small sample

也为国内同行起到了借鉴作用。

### 参考文献:

- [1] 张加民. 辉光放电光谱仪及其在表面分析中的应用[J]. 表面技术, 2003,(6):63~66.