doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.03.020

原子荧光光谱仪的便携化设计

梁 敬[1] 王 庆[1] 陈 璐[1] 董 芳[1] 杨名名[1] 侯爱霞[1] 张锦茂[2]

(1 北京瑞利分析仪器有限公司,北京 100015;2 中国地质科学院物化探研究所,河北 廊坊 065000)

摘 要 针对重金属污染现场快速检测领域的发展需求,成功开发首台便携式原子荧光光谱仪。实现了高度集成低功耗进样系统、微型低功耗原子化系统、数字化对光技术、微型光电检测系统以及无线通讯技术等十余项关键技术的重大突破。整机功率仅为 12 瓦 ,重量仅为 10 kg,锂电池供电状态下工作时间不小于 8 h,具备与实验室常规原子荧光光谱仪相同的性能指标,可直接用于砷、汞、铅、镉等重金属的野外现场快速检测。

关键词 便携;原子荧光光谱;研制;现场快速检测

中图分类号:O657.31;TH744.16 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2014)03-0000-00

Design of Portable Atomic Fluorescence Spectrometer

LIANG Jing[1], WANG Qing[1], CHEN Lu[1], DONG Fang[1], YANG Mingming[1], Hou Aixia[1], ZHANG Jinmao[2]

(1. *Beijing Rayleigh Analytical Instrument Co., Ltd., Beijing* 100015, *China*;
2. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei* 065000, *China*)

Abstract The first portable atomic fluorescence spectrometer was successfully developed to meet the need of in-situ and rapid detection of heavy metal elements in pollutant. Great breakthroughs of more than 10 kinds of techniques, such as high integrated-low power sampling system, miniature and low power atomization system, digital focusing technology, miniature photoelectric detecting system, wireless communication technology, etc., were made in this instrument. The power for the spectrometer is only 12 W, the weight is 10 kg, and the running time is more than 8 hours with Lithium battery. The portable atomic fluorescence spectrometer hass the same performance as the ordinary instrument in labs, which can be directly used in for in-situ detection of arsenic, mercury, lead and cadmium, etc.

Keywords portable; atomic fluorescence spectrometer; development; in situ detection

0 引言

近年来,环境污染突发事件层出不穷,对生态环境、人民群众的健康以及经济发展等造成了严重危害。针对突发的污染事故,需要快速查明其污染状况,以采取针对性的应急处置措施,并为相关主管部门的决策提供依据。因此,对污染现场的应急检测需求日益凸显,同时对检测方法的灵敏度和检出限的要求也越来越高。砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)和汞(Hg)等重金属的检测是现场应急检测的重中之重。目前,该类污染物的现场应急检测主要采用分光光度法和电化学的方法进行检测,由于检测灵敏度低,抗干扰能力差和选择性不强等缺点,因此应用于重金属应急污染检测上存在很大的局限性。

蒸气发生-原子荧光光谱法(VG-AFS)是将蒸气发生进样技术与非色散原子荧光光谱检测系统完

收稿日期:2014-04-21 **修回日期**:2014-05-21

基金项目:北京市科委装备制造及科技成果转化项目(Z111104059111006)资助

作者简介:梁敬,男,工程师,主要从事原子荧光及色谱-原子荧光联用仪器的开发研究。E-mail:jingliangpek@163.com

美结合而发展起来的一种分析技术,具有分析灵敏度高、使待测元素与绝大多数的基体元素分离、干扰少、线性范围宽、重现性好等特点,是一种性能优异的痕量分析技术[1-2]。

常规原子荧光光谱仪属于实验室大型分析仪器,鉴于其较大的体积、功耗和重量,工作人员无法携带该类仪器到污染现场进行应急检测。新设计的便携式原子荧光突破了进样系统、气路系统、气液分离系统、原子化系统、光学系统、检测系统等多个子系统的微型化、低功耗关键技术,实现了体积、重量和功耗的大幅下降,能够满足现场重金属高灵敏度检测的迫切需求,填补国内外便携式原子荧光光谱仪的空白。

1　便携式原子荧光光谱仪整机系统方案

便携式原子荧光光谱仪的工作原理还是基于蒸气发生-非色散原子荧光结构系统,其研发的技术突破重点在于对进样系统、气路系统、气液分离系统、原子化系统、光学系统、检测系统等子系统进行集中技术攻关,突破小型化、轻量化和低功耗技术,完善子系统和整机系统的性能指标,达到将便携式原子荧光光谱仪的功耗、体积、重量均大幅度缩减的目标,满足便携仪器的特殊需求。图 1 所示为便携式原子荧光光谱仪的系统结构图。

2　科研样机中关键技术的研究与实施

2.1　高度集成低功耗进样系统

在进样系统模块的设计上,不再使用高功耗、大体积的蠕动泵和注射泵,采用微型压电泵作为进样泵。泵的控制采用 10～100 Hz 方波信号脉宽调制(PWM)的控制技术,同时配合双路脉冲抑制器,可以自由控制进样体积和进样流量,总平均功耗小于 1.6 W。通过对其进行电气和接口进行模块化系统设计和优化,实现高度集成、低功耗和轻量化的设计。

2.2　微型化气液分离系统

对于野外现场分析的便携式原子荧光光谱仪而言,需要解决气液分离器微型化、非接触式液位自动监测和玻璃易碎等问题。我们针对上述问题,设计了一种微型气液分离器,采用将两级分离区合并的设计,体积小巧,结构紧凑;以两个液位传感器分别实时监测分离区的液位高度变化,避免了废液进入原子化器的潜在危险;气液分离器的表面均匀涂覆一层弹性硅胶作为缓冲保护层,解决了玻璃材质易碎的问题。具有结构简单、成本低和可操作性强等优点,完全能够满足便携式原子荧光现场检测的要求。

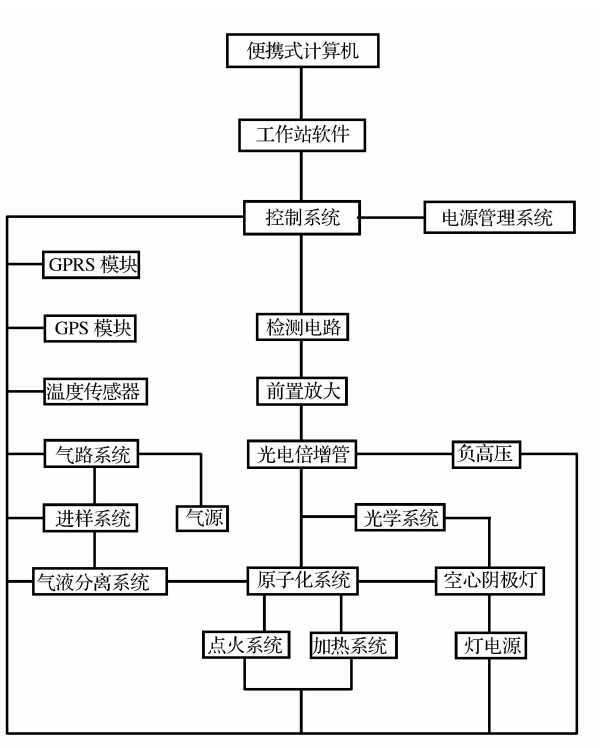


图 1　便携式原子荧光光谱仪系统结构图

Figure 1　Structural diagram of a portable atomic fluorescence spectrometer system.

2.3　微型低功耗原子化系统

以陶瓷点火针作为新型原子化器的点火器件,研究其适用于现有原子荧光的点火电压、平均点火功率、点火寿命、脉冲点火时间、背景光谱干扰、杂散光干扰、热效应、安装及固定方式等。通过在成熟的原子荧光技术平台上进行大规模测试,获得大量的实验数据,最终优化出最佳的设计方案。首次将陶瓷点火针用于原子化器,具备加热速度快、点火寿命长、加热面积小、平均功耗低(仅 2 W)、无电磁干扰、体积小、易于安装等优点,同时在耐化学腐蚀性能和机械强度上也具备优异的性能。首次尝试将自控温加热器件用于原子化器的加热,具有自动恒温加热,无需控温、低功耗、热转换效率高、体积小、易于安装和寿命长等优点。

2.4　超短焦距光学系统

光源仍然采用传统原子荧光普遍使用的高性能空心阴极灯;在光学系统的设计上,采用超短焦距非色散光学系统,有效缩短了光程,在基本不损失灵敏

度的情况下，大幅度缩减了光学系统所占据的空间。

2.5 新型光电检测系统

目前原子荧光普遍采用日本 HAMAMATSU 公司生产的 R7154 日盲型光电倍增管，阴极材料为 Cs-Te，响应波长范围为 160～320 nm，光阴极面积为 8 mm×24 mm，最灵敏响应波长为 254 nm，在紫外波段具有优异的灵敏度响应。

虽然 R7154 普遍被实验室型的原子荧光光谱仪所使用，但是其外径为 32.2 mm，高为 80 mm 的外形尺寸，再加之侧窗型的结构，决定了光电检测系统较大的外形尺寸和空间占用。如果将该型号光电倍增管用于便携式原子荧光光谱仪，将占用较大仪器空间，给仪器小型化设计带来较大技术难度。

针对上述问题，经筛选并深入测试了十余种光电倍增管，最终采用端窗型小型日盲光电倍增管。高度仅为 R7154 的 18%，直径仅为 R7154 的 50%，有利于有效压缩光电检测系统的空间占用。该微型光电检测系统集成高压模块和飞安级高灵敏前置放大系统，再加上高效电磁屏蔽的结构设计，确保与传统侧窗型光电倍增管相同的灵敏度响应。

2.6 电源系统

通过对便携式原子荧光光谱仪电路系统的电源需求深入分析，考虑输入电压、输出电压和电流、总的功耗、电源转换效率、电源部分对负载变化的瞬态响应能力、关键器件对电源波动的容忍范围以及相应的允许的电源纹波，还有散热问题等等。在供电系统的设计上，采用高容量可充电锂离子电池，工作温度为－20～60 ℃，最大放电电流 8 A，充电时间为 3 h。为保证锂离子电池工作及运输过程中的安全，将其设计成可直接更换电源模块。同时，便携式原子荧光光谱仪可以选择使用车载 12 V 电源直接供电工作或 220 V，50 Hz 交流供电。在整机系统的电源管理上，采用分时休眠的处理方式，大大降低了系统功耗。锂离子电池在充满状态下，整机持续工作时间不小于 8 h。

2.7 无线通讯系统

选取了蓝牙、Wi-Fi 和 ZigBee 三种无线通讯技术，针对主流厂商的通讯模块进行深入测试，重点关注使用的便捷性、长时间工作的可靠性、数据传输速度及误码率、功耗、价格以及外形尺寸等方面进行权衡，最终选择蓝牙和 Wi-Fi 作为便携式原子荧光光谱仪的无线通讯技术，可以根据实际网络环境进行选择。通过大量的测试数据，增加误码校验保证数据传输的可靠，测试各种使用环境下的干扰情况，确保开阔环境下 100 m 的有效通讯距离。

2.8 气源及高精度气路系统

在氩气气源的选择上，使用微型高压气瓶，可以支持便携式原子荧光光谱仪持续工作 8 h 以上，完全能够满足野外现场长时间工作的需求。气体流量控制使用了高精度质量流量计，确保气流量控制稳定、可靠。

2.9 数字化自动对光技术

空心阴极灯具有操作方便，灵敏度高、成本低、可以脉冲调制等优点，是目前原子荧光光谱仪普遍使用的激发光源。作为原子荧光的激发光源，空心阴极灯经过透镜成像后的光斑位置直接决定了分析灵敏度和重复性。当光斑位置偏离观测点，即原子化器的中心线和光轴的交汇点时，原子荧光的分析灵敏度急剧下降。目前用于原子荧光空心阴极灯的对光系统一般均采用将入射光照射到某一个带有刻度线的平面上，然后用目测的形式进行对光，对光结束后需要手动移去对光装置，因此对光的准确度较差，且无法实现对光的自动化和数字化，从而会影响分析结果的灵敏度和重复性。对于需要频繁更换空心阴极灯后的多次对光操作，根本无法保证多次对光过程之间光斑位置的一致性，因此长期测量结果的重复性也无法保证。

此外，由于空心阴极灯的发光强度直接决定了原子荧光分析的灵敏度和重复性，因此当空心阴极灯的发光强度发生漂移时，原子荧光分析的灵敏度就会随之发生漂移，因此分析结果的重复性也无法得到保证。

针对上述问题，设计了一种基于四象限探测器的原子荧光空心阴极灯光路对准及光源漂移校准系统，采用四象限探测器和透镜首次实现了原子荧光空心阴极灯的高精度数字化光路对准。此外利用四象限探测器的四个象限光电流之和的变化，控制系统实时调节灯电流，用于校准空心阴极灯的光源漂移。该项技术具有准精度高、重复性好，自动监测及校准光源漂移等优点，尤其是空心阴极灯自动对光及光源漂移校准等领域具有较好的应用前景。

3 科研样机的规格及性能指标

研制成功的便携式原子荧光光谱仪的外形如图 2 所示，其体积、重量及功耗与我公司最新生产的用于实验室分析的 2000 系列顺序注射原子荧光光谱仪的对比，详见表 1。

表 1　PAF-1100 与 AF-2200 原子荧光光谱仪的体积、重量和功率对比

Table 1　Comparison on volume, weight and power between PAF-1100 and AF-2200

仪器名称	外形尺寸(L×W×H,mm)	体积/m^3	重量/kg	功率/W
PAF-1100 便携式原子荧光光谱仪	415×365×240	0.036	10	12
AF-2200 双道原子荧光光谱仪	810×489×477	0.189	65	230



图 2　PAF-1100 型便携式原子荧光光谱仪样机

Figure 2　The prototype of PAF-1100 portable atomic fluorescence spectrometer.

便携式原子荧光光谱仪的体积仅为实验室原子荧光光谱仪的 1/5,重量仅为其 1/6,功率仅为其 1/20。

样机测试结果如表 2 所示,便携式原子荧光光谱仪具备与实验室常规原子荧光光谱仪相同的技术指标。

表 2　PAF-1100 便携式原子荧光光谱仪的技术指标

Table 2　Technical indexes of PAF-1100 portable atomic fluorescence spectrometer

序号	项目	技术指标
1	检出限	As,Sb,Bi,Se,Pb,Sn,Te<0.01 μg/L Cd,Hg<0.001 μg/L Ge<0.05 μg/L Zn<1.0 μg/L
2	重复性	As,Sb,Bi,Ge,Se,Pb,Hg,Cd,Sn,Zn,Te<1.0%
3	线性范围	103

4　结论

针对重金属污染现场快速检测领域的发展需求,实现了高度集成低功耗进样系统、微型低功耗原子化系统、数字化对光技术、微型光电检测系统、固体酸技术以及无线通讯技术等十余项关键技术的重大突破,北京瑞利公司开发成功首台便携式原子荧光光谱仪。功率仅为 12 W,重量仅为 10 kg,锂电池供电状态下工作时间不小于 8 h,具备与实验室常规原子荧光光谱仪相同的性能指标,可直接用于砷、汞、铅、镉等重金属的野外现场快速检测,具有广阔的应用前景。便携式原子荧光光谱仪的研制成功,填补了国内外便携式原子荧光光谱仪器的空白。便携式原子荧光光谱仪所形成的技术平台以及所突破的关键技术可以直接应用于实验室常规的原子荧光,以利于推动实验室常规原子荧光光谱仪的技术进步与产品升级,提高市场的竞争力。

参考文献

[1] 张锦茂,冯先进,周志恒,梁敬. ATC 005 原子荧光光谱分析技术[M]. 北京:中国质检出版社,中国标准出版社. 2011:5-6.

[2] 张锦茂,梁 敬,董 芳. 中国 30 多年来原子荧光光谱仪器的发展与应用[J]. 中国无机分析化学,2013,3(4):1-10.