

Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry

(波) 克日什托夫·J. 扬科夫斯基 (波) 爱德华·雷兹克 著
浙江大学分析仪器研究中心 译 金钦汉 审订

微波诱导等离子体 原子光谱分析



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry

微波诱导等离子体原子光谱分析

(波)克日什托夫·J. 扬科夫斯基 (波)爱德华·雷兹克 著
浙江大学分析仪器研究中心 译 金钦汉 审订



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

微波诱导等离子体原子光谱分析 / (波)扬科夫斯基,
(波)雷兹克著;浙江大学分析仪器研究中心译. —杭
州:浙江大学出版社,2015.10

书名原文: Microwave Induced Plasma Analytical
Spectrometry

ISBN 978-7-308-14816-0

I. ①微… II. ①扬… ②雷… ③浙… III. ①微波等
离子体—原子光谱—光谱分析 IV. ①053

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 141441 号

浙江省版权局著作权合同登记图字:11-2015-170

Apart from fair dealing for the purposes of research for non-commercial purposes or for private study, criticism or review, as permitted under the Copyright, Designs and Patents Act 1988 and the Copyright and Related Rights Regulations 2003, this publication may not be reproduced, stored or transmitted, in any form or by any means, without the prior permission in writing of The Royal Society of Chemistry or the copyright owner, or in the case of reproduction in accordance with the terms of licences issued by the Copyright Licensing Agency in the UK, or in accordance with the terms of the licences issued by the appropriate Reproduction Rights Organization outside the UK. Enquiries concerning reproduction outside the terms stated here should be sent to The Royal Society of Chemistry at the address printed on this page.

微波诱导等离子体原子光谱分析

Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry

(波)克日什托夫·J. 扬科夫斯基 (波)爱德华·雷兹克 著
浙江大学分析仪器研究中心 译 金钦汉 审订

责任编辑 赵黎丽(zhaolili@zju.edu.cn)

责任校对 陈静毅

封面设计 续设计

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 浙江时代出版服务有限公司

印 刷 浙江印刷集团有限公司

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 17.25

字 数 330 千

版 印 次 2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-14816-0

定 价 88.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式 (0571)88925591; <http://zjdxcs.tmall.com>

各章译、校分工

前 言	金钦汉 译		
第 1 章	于丙文 译	金钦汉 校	
第 2 章	于丙文 译	金钦汉 校	
第 3 章	朱 旦 译	金钦汉 校	
第 4 章	任 昊 译	牟 颖 校	
第 5 章	于丙文 译	金钦汉 校	
第 6 章	马琳娜 译	周建光 校	
第 7 章	张彦明 译	周建光 校	
第 8 章	梁斯佳 译	周建光 校	
第 9 章	于丙文 译	金钦汉 校	
第 10 章	张 涛 译		
第 11 章	任 昊 译	金 伟 校	
第 12 章	任 昊 译	金 伟 校	
第 13 章	于丙文 译	金钦汉 校	
主题索引	于丙文 译	金钦汉 校	

序 言

用微波能(microwave frequency)产生等离子体已经有很多年了。对微波等离子体的进一步了解已使等离子体光源所用装置各部件的设计得到了改进。其结果是,各种微波等离子体已被成功地用作光学发射光谱法的蒸发/激发光源,或者质谱法的蒸发/离子化源。近 20 年来,MWP 光谱分析法已从一种小众技术成长为分析实验室中一种很有前途的工具。特别是 MIP-OES,已成为直接分析色谱流出物的一种必不可少的技术。本专著的目的就是想通过对该技术的概述,告诉读者 MWP 光谱分析法的现状。在最近几年,一些以 MWP 为基础的商用分析仪器已在市场上出现,而且已可看出,对 MWP 可能带来的益处的兴趣也正在增加。在这期间,一些重要的论文被发表出来,仪器装置也有显著改进,微波等离子体工作的某些技术局限也得到解决。今天,MWP 光谱法,特别是其原子发射光谱法,已成为一种高度发展的测量技术。显然,MWP 光谱分析法现在已进入成熟期,可用于各种样品的许多应用。本书对涉及 MWP 光谱分析法的各主要方面(特别是应用问题)进行了一个综合性讨论,并记录了 MWP 光谱法的一些最新成果,以促进它们在分析和研究实验室得到更广泛的应用。然而,令人惊奇的是,尽管已有这样显著的发展,对大多数光谱分析法的研究和实践仍然几乎完全围着 ICP 转,即便已经明确了对于某些应用 MWP 具有显著的优势。关于可用的 MWP-OES 技术,现在已有几个特别详细的信息源。但是迄今为止,MWP 方法通常只作为一种替代光源呈现,而没有与 MWP 光谱法相关的专著。本书是专为学者和着手在 MWP 光源光谱领域工作的研究生、ICP/MWP 使用者、分析师和欲构建自己的等离子体光谱装置的研究小组,以及等离子体光谱仪和 MWP 器件的制造商而作。对于那些正在寻找如何把各种进样技术与等离子体相连接的人员及所有那些希望知道更多有关本技术的人员来说,本专著也将是一个有用的信息源。各种已有的等离子体光源和进样技术的物理、化学特性,以及这些特性如何影响着 MWP 装置各部件的设计,本书也都做了讨论,其中还包括了一些由我们研究小组和其他团队完成的有关 MWP 光源的非常新

的成果。

第1章专注于不同实验条件下形成MWP的基础知识,介绍MWP放电的基本物理特性,讨论与MWP工作相关的各种光谱技术。第2章概述MWP光谱分析所需仪器,包括MWP放电的优点和局限性。第3章叙述MWP设计的工艺与科学,着重介绍这一领域最近的进展,提出了一种新的先进的微波等离子体光源分类方法。第3章还考查了各种MWP光源,包括最新的几种产生环形等离子体、转动场三相位等离子体及微波频率辉光放电的方法。然而,这些方法的使用要求理解有关微波等离子体发生和维持的基本理论。第4章是一个有关微波安全注意事项的评述。第5章介绍一些与光学发射光谱法和用MIP获得的光谱有关的简单却又是根本的概念,包括MIP-OES中最常用的发射谱线。第6~8章则讲述对MWP-OES工作者来说可能是最具挑战性的领域,即各种用来把样品送入等离子体的技术,包括气体、液体和固体样品引入技术。将每种进样技术都放在MIP-OES的背景下,描述了其原理、仪器装置、操作参数及局限性。然后还介绍了MIP-OES的各种具体应用。第9、10章对MIP-OES技术做了更详细的介绍,其中包括操作参数的优化和分析方法的发展。随后给出了一些有关谱线选择、仪器维修、性能验证及故障排除的信息。第10章讨论了MWP-OES的分析特性,还比较了各种等离子体光源的性能指标。第11章致力于介绍MIP-OES对多种类型样品的应用。最后,第12章简要介绍各种非发射MWP光谱技术,包括MWP质谱法(mass spectrometry, MS)的某些特殊分析应用。

我们感谢所有在MIP-OES和MS领域做出过显著贡献的教师们和同事们。他们在本书背后所做出的努力使我们得以较好地理解基于MIP技术的基础科学,并激励我们去做进一步的研究。结果是,我们得出结论,并在讨论后确认有必要新出版一本有关这一领域的理论和实践的综合性参考书。我们感谢A. Ramsza博士在设定本专著的科学水平方面的专业协助及对初稿所提出的宝贵意见。还要特别感谢R. Barnes和G. Hieftje教授为鼓励我们写这本书而提出的一些有益的建议和意见。最后,我们还要感谢本书的出版者们,他们以极大的毅力、热情和耐心使本书得以面世。

Krzysztof J. Jankowski

Edward R. Reszke

译者的话

微波等离子体(microwave plasma, MWP)最早被用作原子发射光谱法激发光源的研究工作可追溯到 20 世纪 50 年代初,这比现在广为应用的电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)激发光源的出现还要早大约 15 年。但是由于大功率微波功率源稳定性差和获得较大体积的高密度等离子体难等问题, MWP 激发光谱后来的发展并不理想。直到 20 世纪后期,还只有微波诱导等离子体光学发射光谱法(microwave induced plasma optical emission spectrometry, MIP-OES)发展为色谱分析的一种优良而又必不可少的元素特效检测技术。从 20 世纪 80 年代开始,随着多种可以在常压下获得氮、氩或氦等离子体的光源的研制成功并先后实现了不同程度的商品化,情况才有了较明显的改变。世界知名大仪器公司的介入,则明显促进了这一进程。众所周知,以常压氮等离子体为激发光源的原子光谱法是唯一可以方便地对未知样品实行全元素分析的技术,在做物品真伪鉴别时它将是一种最简便而有效的方法;可以直接连续引入空气样品的常压氮微波等离子体-全谱直读型光谱仪则更是有望实现大气雾霾实时连续监测和溯源的强有力工具。显而易见,可以在与 ICP 光源大体相当的功率下,既能用氩气又能用氮气稳定工作的微波等离子体光源将会大有用武之地。

美国 G. Hieftje 教授早在 1991 年就曾经预言:“从根本上说,微波仪器装置和技术的进步将使微波等离子体在原子光谱分析领域至少与 ICP 一样有吸引力。”二十多年的世界科技发展历史证明了他的话是正确的。值得欣慰的是,这其中我国学者也做出了自己应有的重要贡献,并在这本由英国皇家化学学会出版的专著中得到了充分肯定。我们在国家重大科学仪器设备开发专项(批准号:2013YQ470781)的支持下,愉快地把这本专著翻译出版,期望国内同行能够从中了解更多的详情,热情参与到发展和创新这一潜力巨大的分析仪器领域中来,为早日实现“中国梦”做出自己应有的贡献。

金钦汉

2015 年 1 月 18 日于杭州·浙江大学

目 录

第 1 章 微波等离子体光谱法导论	(1)
1.1 引言	(1)
1.1.1 历史背景	(1)
1.1.2 微波等离子体光谱法的现状	(4)
1.2 微波等离子体与待测物之间的能量流动	(5)
1.2.1 等离子体吸收的微波功率	(5)
1.2.2 等离子体与样品的相互作用	(6)
1.2.3 待测物的激发和离子化	(6)
1.2.4 小结:能流图	(7)
1.3 微波等离子体的产生	(8)
1.3.1 等离子体的几何形状(构型)	(11)
1.3.2 功率密度和等离子体的稳定性	(12)
1.4 微波等离子体放电的基本物理特性	(13)
1.5 采用微波诱导等离子体的光谱技术	(16)
参考文献	(16)
第 2 章 微波诱导等离子体光学发射光谱法装置	(24)
2.1 微波诱导等离子体光学发射光谱系统组件	(24)
2.2 微波诱导等离子体炬	(26)
2.2.1 炬管设计	(27)
2.2.2 微波诱导等离子体炬垂直定位的重要性	(30)
2.3 微波诱导等离子体的利与弊	(31)
参考文献	(34)

第 3 章 微波等离子体腔的结构和工作原理	(38)
3.1 不同气压和工作频率下的 E 型与 H 型等离子体	(38)
3.1.1 工作频率的选择	(39)
3.2 微波传输线和谐振腔的一些基础知识	(40)
3.2.1 理想微波谐振腔的要求	(44)
3.2.2 如何获得一个好的微波等离子体?	(45)
3.2.3 等离子体的样品引入	(46)
3.3 微波等离子体光源的一般分类	(46)
3.3.1 E 型微波等离子体光源	(46)
3.3.2 H 型微波等离子体光源	(69)
3.3.3 电磁混合型微波等离子体源	(74)
3.4 环形微波等离子体的获得	(76)
3.4.1 用对称微波能耦合结构获得环形等离子体	(76)
3.4.2 产生环形等离子体的方法	(77)
3.4.3 环形微波等离子体的获得	(78)
3.5 带旋转微波场的微波谐振腔概念	(79)
3.5.1 对新的 CMP 系统中等离子体污染的评论	(83)
3.6 结束语:对未来的思考	(84)
参考文献	(85)
第 4 章 微波安全	(91)
4.1 引言	(91)
4.2 分析仪器中允许使用的微波频率	(91)
4.3 微波等离子体的使用	(92)
4.4 微波防护的通用规则与方法	(92)
参考文献	(94)
第 5 章 微波等离子体光学发射光谱法	(95)
5.1 原子光谱的起源	(95)
5.2 基本光谱学实践	(97)
5.2.1 谱线强度	(97)
5.2.2 背景校正	(98)
5.2.3 瞬态信号测量	(98)

5.3 仪器	(99)
5.3.1 光谱仪结构	(99)
5.3.2 使用中阶梯光栅观测微波等离子体发射	(100)
5.3.3 干涉滤光片	(101)
5.3.4 基于光导纤维的仪器	(101)
5.3.5 检测系统	(102)
5.4 微波诱导等离子体光谱:概述	(103)
5.5 微波诱导等离子体光谱用暂行波长表	(107)
参考文献	(117)
第6章 微波等离子体气体和蒸气进样技术	(122)
6.1 引言	(122)
6.2 连续气体进样	(125)
6.3 氢化物发生法和相关技术	(126)
6.4 其他气体组分的发生	(127)
6.5 微波诱导等离子体与气相色谱联用技术	(128)
6.5.1 原子发射检测器	(130)
6.6 固相微萃取	(133)
6.7 气体的定量分析	(134)
参考文献	(135)
第7章 微波等离子体溶液和悬浮液雾化进样技术	(143)
7.1 与微波等离子体相配的雾化技术	(143)
7.2 等离子体对溶剂的耐受力	(144)
7.3 雾化器的设计	(145)
7.3.1 气动雾化器	(146)
7.3.2 超声雾化器	(147)
7.3.3 雾室和去溶系统	(149)
7.3.4 流动注射分析	(151)
7.4 适合不同种类样品的雾化方法	(152)
7.5 液体微取样技术	(155)
7.6 双流雾化技术	(156)
7.7 悬浮液雾化技术	(156)
7.8 分离/预富集技术与溶液雾化	(157)

参考文献	(158)
第 8 章 微波等离子体固体进样技术	(165)
8.1 引言	(165)
8.2 固体样品转化为气溶胶或蒸气的方法	(166)
8.2.1 电火花与电弧烧蚀法	(166)
8.2.2 激光烧蚀法	(167)
8.2.3 电热蒸发技术	(168)
8.3 不连续粉末进样技术	(169)
8.4 连续粉末进样法	(170)
8.5 与连续粉末进样相匹配的分离方法	(173)
8.6 粉末样品的 CPI-MWP-OES 分析	(174)
参考文献	(176)
第 9 章 MWP-OES 系统的优化	(181)
9.1 优化哪些参数?	(181)
9.1.1 样品引入系统的相关参数	(181)
9.1.2 光源的相关参数	(182)
9.1.3 光谱仪的相关参数	(182)
9.2 优化参数的顺序	(183)
9.3 分析信号与气溶胶(样品)参数之间的关系	(185)
9.4 痕量分析用等离子体参数的优化	(187)
9.5 仪器测试	(187)
参考文献	(188)
第 10 章 MWP-OES 的分析性能	(192)
10.1 简介	(192)
10.2 MWP-OES 中的干扰	(193)
10.2.1 微波等离子体中的非光谱干扰	(193)
10.3 校准方法	(196)
10.4 MWP-OES 的一般分析特性	(197)
10.5 不同 MWP 技术的比较	(198)
10.6 MWP 与其他等离子体光源的比较	(200)
参考文献	(202)

第 11 章 MWP-OES 在分析领域的应用	(207)
11.1 微波等离子体光谱技术:应用概览	(207)
11.1.1 分析的类型	(209)
11.2 MWP-OES 在环境分析中的应用实例	(210)
11.3 MWP-OES 在临床分析中的应用实例	(212)
11.4 MWP-OES 在工业分析中的应用实例	(213)
11.5 MWP-OES 在地质分析中的应用实例	(214)
11.6 MWP-OES 在形态分析中的应用实例	(215)
参考文献	(216)
第 12 章 非发射微波等离子体光谱技术和级联光源	(229)
12.1 微波等离子体原子吸收光谱法	(229)
12.1.1 仪器装置	(229)
12.2 微波等离子体原子荧光光谱法	(231)
12.3 微波等离子体质谱法	(233)
12.4 微波等离子体腔衰荡光谱法	(237)
12.5 级联光源及其他	(237)
参考文献	(238)
第 13 章 微波等离子体光谱技术的未来	(246)
附 录	(248)
主题索引	(251)

第 1 章

微波等离子体光谱法导论

1.1 引言

由电磁场与 Ar 或 He 等气体相互作用而产生的等离子体,在 20 世纪中叶作为一种非常有前途的原子激发媒介被引入光谱分析领域。微波等离子体(microwave plasma, MWP)也属于这种新一代光源,其在过去 30 年里大大拓宽了元素痕量分析和形态研究的可能性。工作在 GHz 频率下的微波等离子体,一直被特别用作光学发射光谱法(optical emission spectrometry, OES)的激发光源,后来也被用作质谱法(mass spectrometry, MS)的离子化源。微波能则通过外部谐振腔或天线耦合到流经炬管的气流中。

一般而言,根据能量传输到等离子体气体的方式、等离子体形状及其相对于等离子体炬管的位置,可将 MWP 分成两大类。1951 年,由 Cobine 和 Wilbur^[1]首先发明了一种形成于电极尖端呈火焰状的等离子体,俗称为电容耦合微波等离子体(capacitively coupled microwave plasma, CMP)。CMP 有一个中心电极与大地形成电容,微波能量通过它的尖端耦合到等离子体气体中。在第二类中,等离子体通过谐振腔内驻波的能量诱导转移而形成,并在位于谐振腔体内的石英管或陶瓷管中维持。这种无电极的系统通常被称为微波诱导等离子体(microwave induced plasma, MIP),是最成功且最常用的微波放电类型。Broida 与其合作者^[2,3]于 1952 年首次发表了 MIP 在光谱化学分析中的应用成果。据称微波能量通过电场(电场耦合)或磁场(磁场耦合)耦合到了工作气体中。然而,这种分类法并没有严格的科学依据。第 3 章将提出一种更先进的分类法。

1.1.1 历史背景

从历史上来看, CMP 与 MIP 是并行发展的,这是由于两种微波方法在技术设计与操作上存在一些本质的区别。其中一个区别是工作频率。CMP 可以在

一个很宽的频率范围内工作,且许多出版物都专注于射频等离子体。用一个特定的办法即可较容易地调谐到不同的频率。用于维持 MIP 的谐振腔体则专用于单个工作频率,通常为 2.45GHz,且有时只使用一种等离子体气体。下面将对 CMP 和 MIP 进行更详细的比较。

20 世纪 60 年代,CMP 的分析应用主要集中于溶液的元素分析;^[4-8] 1968 年,Murayama 等^[6-8]于日立中央研究所推出了一种商用 CMP 仪器。在随后的十年间,又开发了两款商用光谱仪(日立 300 UHF Plasma Scan 和应用研究实验室的 31000 型)。然而,这些设备由于存在严重的元素间效应而无法与电感耦合等离子体(inductively coupled plasma,ICP)相媲美。^[9,10]

1985 年,得益于金钦汉等^[11,12]研制出的一种被称为微波等离子体炬(microwave plasma torch,MPT)的结构,CMP 得以复兴。等离子体工作状况得到了明显改善,同时它对引入的湿气溶胶也有更好的分析性能。20 世纪 90 年代,基于 MPT 的多种进样方法和光谱技术被成功引进。^[13,14]最终,1999 年在中国推出了一种商用 MPT-OES 仪器(JXY-1010 MPT)。其他用微波供能的 CMP 设计还包括轴向注入炬(torch injection axial,TIA)。^[15,16]

20 世纪 70 年代中期以前,MIP 放电几乎完全是在减压气体中获得的。由此,MIP 技术发展的这段时间也被称作低压 MIP 时代。期间研制了许多谐振腔体,包括压缩腔体和锥形矩形腔体,并在较宽压强范围内(1~760 托)进行了检验。^[17]当使用低压放电时,待测物的引入主要通过气相色谱、电热蒸发或化学蒸气发生完成,这是因为 MIP 维持等离子体较困难,对样品的耐受力较差。这些困难导致部分分析光谱学界在接近(和仍在接近)MIP 技术时总有一些保留。而另一方面,早期应用工作的焦点在于将少量样品以气相形式传输到等离子体中,这导致了 MIP 技术在气相色谱检测方面的快速发展。MIP 方法的首次成功进行分析应用似乎是 Broida 和 Chapman^[18]于 1958 年对氮同位素的分析。1965 年,McCormack 等^[19]开发了第一台基于 MIP 发射光谱的元素选择性气相色谱(gas chromatography,GC)检测器。应用于 GC 系统的最成功的商用微波等离子体检测器(microwave plasma detector,MPD)由 Quimby 和 Sullivan^[20]于 1990 年推出。

MIP 技术发展的一个突破是 Beenakker 等^[21,22]于 1976 年设计的 TM_{010} 谐振腔,它可在常温常压下获得等离子体放电。这通常被认为是低压 MIP 时代的终结和常压 MIP 时代的开端。然而,Beenakker 引进的根本性改进并非为可在常压下维持的等离子体(之前已报道过一些成功的研究案例^[23-25]),而是引入了能够保证等离子体稳定的对称耦合结构和改善的电场传输性能。与此同时,1975 年,Moisan 等^[26]引进了另一种不同的微波结构,它是一种基于表面波传输

的对称耦合结构,称之为“Surfatron”。

接下来几年,发明了多种类型的谐振腔,能够实现较高的放电稳定性和激发效率。改进版的 Beenakker 腔^[27,28]、Surfatron^[29,30]和带状线光源^[31,32]能够在较宽的等离子体气体流速和微波功率范围内获得稳定的放电。这些设计可确保使用中、高功率能够增加放电能量。^[33—36]最后,还有 Jankowski 等^[37]提出的一种用于光学发射光谱法的、基于 TE₁₀₁ 集成腔的、垂直放置的、气溶胶冷却的 MIP 系统。

1981 年 Douglas 和 Frech^[38]将等离子体用作 MS 的离子化源,至此,微波等离子体原子光谱分析法(microwave plasma analytical spectrometry, MWP-AS)开始在痕量分析方面得到新的重视。1990 年,Okamoto 等^[39]研发了一种表面波激励的非共振腔结构的 MIP。这种高功率光源首先应用到 OES^[40]中,后又应用到 MS 中。1994 年,市场上出现了一种氮 MIP 质谱仪(Hitachi P-6000)。1999 年,Okamoto^[41]提出了一种环形 He 等离子体,用于改善非金属的分析特性。最近,用横电磁波(transverse electromagnetic, TEM)传输模式在低于 3L/min 的氦气流和低功率条件下获得的这种类型的等离子体已被 Jankowski 等^[42]报道。更近一些,该研究组还以一种有前途的分析光谱方法公布了一种特殊的三相微波等离子体光源,该光源应用绕等离子体轴旋转的非稳态场形成一个带有三角状环形中心的平面型等离子体。^[43]

最近十年,出现了大量应用 MWP-AS 的有趣领域。1995 年生产了一种基于 He-MIP 的粒度分析仪(Yokogawa PT1000 型^[44],参见第 12 章)。它为同时测量微纳颗粒的化学组分和尺寸、基本物理构造提供了可能性。第二个热门话题似乎是微型分析系统中微等离子体光源的设计和应用。2000 年,Engel 等^[45]提出了一种 MIP 微带设备,可使用微波形成所谓的冷等离子体。

对 MWP 仪器和分析应用的发展一直有定期的评述,可参见文献[14,46—53]。表 1.1 对 MIP 和 CMP 的发展历程做了总结。

表 1.1 MWP 分析光谱法及其应用的发展里程碑

年份	事件	参考文献
1951	CMP 激发光源的开发	[1]
1958	MIP-OES 测定氮的同位素	[2,3]
1965	MPD 用于 GC	[19]
1968	CMP-OES 仪器(Hitachi 300 UHF)商品化	[7]
1976	常压 TM ₀₁₀ 腔体的开发	[21]
1981	MIP-MS 元素分析法的开发	[38]

续表

年份	事件	参考文献
1985	MPT 的开发	[11]
1989	MIP-OES 仪器(Analab, MIP 750MV)商品化	[54]
1990	GC 用 MPD(HP 5921A AED)商品化	[20]
1990	Okamoto 腔的开发	[39]
1994	N ₂ -MIP-MS 仪器(Hitachi P-6000)商品化	[40]
1995	粒度分析用 MWP 仪器(Yokogawa PT1000)商品化	[44]
1999	MPT-OES 仪器(JXY-1010 MPT)商品化	—
2000	MW 微等离子体系统的开发	[45]
2000	MPT-TOFMS 的开发	[55]

注:TOFMS 是 time-of-flight mass spectrometry 的缩写,可译为“飞行时间质谱法”。

1.1.2 微波等离子体光谱法的现状

在过去的 15 年里,MWP 作为 OES 的激发光源和 MS 的离子化源已经有了许多改进。目前,MWP 已可在各种操作条件下形成,仪器也可形成稳定的、可重现的等离子体。这种等离子体光源存在多种常见的形式,包括低功率/高功率 MIP、CMP、表面波等离子体和 MPT。另一方面,这么多设计方法又形成了一个“大杂烩”,使许多分析光谱学家对这种技术产生保留心态。有必要为该领域给出一个综合的理论与实践评述,以便更好地理解 MWP 技术的基础科学。

总结 MWP 在光谱分析应用方面的当前状态,可发现其在等离子体光谱中始终一贯的需求。特殊的激发机理使其在检测许多金属和非金属时保持着良好的灵敏度和较低的仪器运行成本,这是该技术的优点。目前 MWP 已在化学分析的各个领域打开了局面。作为一种联用技术,GC-MIP-OES 在形态分析和金属组学应用领域都占据着突出的位置。其他较突出的应用,如连续排放监测、粒度测量、微量分析和分子的软碎片化以及级联光源等,仍继续受到光谱学家的关注。毫无疑问,使用 MWP 方法获得的好处将越来越受到关注。

至于该技术在商业上的认可程度,可以从过去 15 年观察到。已有 5 款仪器出现在市场上,同时还有其他仪器以试生产的形式进行了公布。然而,除了 MPD 外,仍然缺少可全球范围内使用的设备。这种光谱仪的出现无疑将会促进该技术的快速发展。不幸的是,尽管 MWP 拥有许多有利条件,迄今仍未引起分析工作者或仪器开发商足够的兴趣。本书作者从 20 世纪 80 年代参与设计商用 MIP-OES(Analab, MIP 750MV)仪器时便意识到这一点。^[54]

1.2 微波等离子体与待测物之间的能量流动

1.2.1 等离子体吸收的微波功率

等离子体可通过几种方式吸收微波能量。一般而言,能量是通过微波电场传输给等离子体的,电场将电子加速,直到电子拥有足够的能量,使其以链式反应形式进一步离子化。电子是唯一能随电场振荡的物质。另一方面,电子只有在与等离子体气体原子发生碰撞并改变其有序振荡运动时才能从电场中获得能量。电场可被加在谐振腔内,或者说,微波可被导至沿等离子体柱传导。在振荡场中,电子从场中获得能量,并通过弹性碰撞从场中进一步获得能量。然而,电子也可通过与中性粒子、离子间的大量弹性和非弹性碰撞而耗散能量,从而引起激发和离子化过程。在较低放电气压(低于 50 托)条件下,单个重粒子在被激发前需经历大约 10^7 次碰撞。在常压下,碰撞频率非常高,以至于需要提高微波功率才能保证等离子体气体被充分离子化。Brown^[56]已详细讨论过高频场中电子加速和碰撞能量交换机制。

电子从场中获取的平均功率可由下式计算^[57]:

$$P = \frac{e^2 E_{\max}^2 \nu^2}{2m\nu \nu^2 + \omega^2} \quad (1.1)$$

其中, e 和 m 分别为电子的电荷和质量, $E_{\max}$ 是最大电场强度, ν 是电子与气态原子之间的碰撞频率, ω 为电磁场的频率。考虑到等离子体气体中已电离组分都有可观的质量且电场极性反转前的时间很短暂,由式(1.1)可以推断,仅有非常有限的能量可被等离子体气体中的已电离组分直接吸收。

MWP的一个独特的特点是:自由电子在整个放电区域都可从微波中获得动能。整个放电区域均保持在电离模式,即几乎所有区域的自由电子都是处于欠布居状态。这意味着等离子体加热会更加均匀,不会发生等离子体衰变。^[58]另一方面,微波电场的存在诱导了等离子体丝的形成^[59],并使功率传输到受趋肤效应所限制的那部分放电中。这也同时导致了等离子体的非均匀性和气体温度的径向梯度,结果是样品只能穿透等离子体有限的距离。等离子体的不均匀性随气体的热导率呈反比变化,因此这种不均匀性在 Ar 中要比在 He 中更加明显。