

地质资料选编（廿六）

国外发射光谱分析 资料选编

上册

（内部发行）

一九七七年一月

毛主席语录

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

前 言

光谱分析是地质实验室的重要分析手段之一，它具有快速、灵敏度高，可以同时测定多个元素，适于野外现场分析以及分析成本低等优点，它在地质工作的区域调查、普查找矿和勘探评价阶段都可解决多种分析问题，对多快好省地完成化验任务有重要作用。目前我国各省局实验室及相当一批野外队实验室均配备有光谱仪，多年来在广大群众的共同努力下，已积累不少经验，做了大量工作。特别是无产阶级文化大革命以来，一些地质实验室积极开展群众性的技术革新和技术革命运动，发扬自力更生精神，研制和采用光谱分析的新技术，为我国地质工作中光谱分析的进一步发展和提高技术水平提供了良好的经验。本选编是配合各地质实验室的光谱分析工作，就进一步提高光谱分析的灵敏度、准确度和工作速度等方面值得注意的一些动向，选择了一部分国外资料，以供参考；选编的内容包括以下几个方面：

- (1) 光谱激发源的改进，其中特别着重介绍了比较简便实用的感耦高频等离子激发源；
- (2) 直读光谱和计算机译谱；
- (3) 发射光谱微量分析和局部分析；
- (4) 其他。

本“选编”是由西北地质研究所、辽宁省地质局中心实验室、地质科学研究院地质矿产研究所、地质力学研究所和情报所等单位有关同志共同合作进行的，北京化工厂试剂研究所也给予指导并提供了译文，在工作过程中得到各单位领导及有关同志的大力支持与帮助。

由于编者水平所限，选编中的缺点错误，请读者给予批评指正。

——编者

目 录

前 言

1. 国外地质工作中光谱分析发展的一些特点 1
2. 溶液中同时多元素分析现状评述 4
3. 等离子燃烧器 14
4. 用电感耦合等离子体激发毫克/毫升元素的发射光谱测定法 27
5. 电感耦合等离子体-光学发射光谱(溶液痕量分析的简便设备) 32
6. 感耦等离子体在地球化学试样分析中的应用 40
7. 用高频等离子炬和直读分光计的自动多样品多元素同时分析 49
8. 关于光谱分析等离子喷焰系统的改进 61
9. 岩石中氟的光谱测定法 67
10. 用等离子喷焰激发光谱时光谱测定灵敏度的提高 71
11. 等离子喷焰激发源在岩石难激发元素光谱测定中的应用 76
12. 应用于光谱化学分析的三气流套护的直流电弧 79
13. 直流电弧光谱分析的气体喷嘴 83
14. 电弧等离子区吹样法光谱分析中粒度和成分效应的消除 85
15. 快速地球化学测量用的直读式直流电弧光谱测定法 90
16. 一个用旋转电极和直读光谱仪分析岩石的方法 102
17. 硅酸盐岩石中造岩元素的光量计分析 107
18. 用计算机的光谱化学分析—硅酸岩分析的氩-氧气氛直流电弧法 108
19. 利用电子计算机进行光谱化学分析的仪器 113

国外地质工作中光谱分析发展的一些特点

国外光谱分析用于地质工作实践中约自30年代始，首先用于研究元素地球化学，查明各种元素在地壳中的分布和含量。但在光谱分析发展的初期，其作用并未被地质人员所充分认识。直至40年代后期50年代期间光谱分析在地质工作中的应用才有了广泛发展。但在各国的发展是不平衡的。一般说来，苏联地质系统相当重视光谱分析的应用，苏各级地质实验室完成的总工作量中有75%是用光谱完成的。一些主要研究所中，装备有相当数量的光谱仪。如矿床矿物学和地球化学研究所实验室装备有10台发射光谱，1台激光显微光谱仪；伊尔库茨克地球化学研究所所有20台发射光谱仪；全苏地质研究所所有7台发射光谱仪，2台激光显微光谱仪。西方国家对光谱在地质工作中的应用曾有一个时期内不如苏联活跃，特别是在50年代后期60年代初期原子吸收分析法盛行以来，在一些国家的地质实验室中曾有以原子吸收分析取代光谱分析的一些倾向。但近若干年来，由于光谱分析技术的改进，能以相对简便而经济的设备进行同时多元素定量分析已成为发射光谱分析几乎是独特的优点，胜过其他分析技术，故在地质工作中的应用又日益得到广泛的发展。现将国外光谱分析中近若干年来值得注意的几个技术特点介绍如下：

一、激发源的改进

激发源是决定光谱分析技术水平的重要因素之一，国外这方面的研究工作很活跃。为了提高光谱分析灵敏度和准确度，近十多年来，很注意研制新的和改进已知的光谱激发源。其中值得注意的有如下一些方面：

(1) 等离子燃烧器：

这种光源对样品的激发过程仍是通过放电作用实现，并非通过燃烧激发，只是由于所产生的等离子烟云的形状很似火焰的形状而得“燃烧器”之名。等离子燃烧器光源的优点是温度高、稳定性好，所以它不仅分析灵敏度高，而且可以分析一些普通激发源所不能激发的元素，仪器设备也比较简单。等离子燃烧器有直流等离子喷焰、电容耦合微波等离子炬和电感耦合高频等离子炬三种，其中以感应耦合高频等离子炬在地质上应用最为成熟，与前两种等离子光源相较，它具有基体效应小、灵敏度高、再现性好等优点，在欧洲一些国家，如法、荷、英等都比较提倡用这种光源。

除等离子燃烧器外，值得注意的尚有辉光放电激发源，1971年法国原子能委员会矿物处发表了用辉光放电测硅酸盐中硅、钙、铝、铁、钾、镁、钽七元素的方法，测量再现性用摄谱仪为3—4%，用直读仪器为1—2%。

(2) 原有激发源的改进：

采取了各种方式提高激发效能和消除激发过程中所产生的一些干扰因素。其中在地质样品上已行之有效并已为一些地质单位用于日常工作中的有西方盛行的可控气氛法和苏联普遍

采用的吹样法。

①**可控气氛法**：于1954年创始，60年代得到改进，现已广泛应用于发射光谱领域中。它的基本原理是用一个特制的喷嘴向电弧室内喷入气流以稳定弧烧过程，同时选用适宜的气体还可以消除氦带背景，提高分析灵敏度，并使一些受氦带影响的元素谱线能有清晰的反映，从而扩大了分析元素的范围。如美国地质调查所同时测定68个元素就是采用这一措施的结果。

②**吹样法**：在苏联于1955年开始使用，1956年在全苏第一届金属矿床地球化学普查方法会议上作了介绍，此后即在地质单位所有光谱室推广应用。目前苏联吹样装置有多种形式，仪器设备都很简单，许多地质单位都是自行设计组装，并实现了操作自动化（包括点弧、控制弧烧时间、调整电极隙等）。目前的研究工作比较注意于解决粒度和成分的影响问题，已有一些文章发表。

除上述两法外，目前在东西欧对应用磁场稳定电弧的研究也十分活跃，据报道用非均匀磁场可提高测定检出限2-3倍，并可以提高分析结果的重现性。但总的看来，这种方法似处于研究阶段，不如前两种方法成熟。

二、光电直读光谱的应用和计算机译谱

（1）光电直读光谱：

光电直读光谱仪的主要优点是快速、准确。例如加拿大地质调查所用直读光谱测定硫酸盐中21个元素，6小时可以分析140个样品，制备样品的时间一个人约需20个小时。有14个元素其相对标准偏差 $<15\%$ ，4个元素 $<20\%$ ，3个元素标准偏差为24—45%。其他国家发表的资料大体与此相当。

该类仪器创始于40年代初。首先用于冶金工业分析，到50年代应用于地质样品分析中。现在美、苏、澳、加、英、法、瑞典、荷兰、阿扎尼亚等许多国家的地质实验室和大学地质系都采用这一技术，完成化探和区测普查中大量样品的分析工作。一般均同时测定20—30个元素。

总的看来，光电直读光谱分析在地质工作中的应用，近些年的发展是比较快的，但主要工作范围以硅酸盐分析为主，这是由两个因素决定的：①因是同时多元素分析，仪器装置和调试受到制约因素较多，费时而复杂，所以它适于同类样品大批量分析（可避免经常调试仪器），而对批量小、种类多变的分析任务是不适宜的。②仪器价格贵，比普通摄谱仪贵2—5倍，如不作多元素分析而只作少数或个别元素是浪费的。因此，引用直读仪器应根据实验室的任务性质而适当考虑，一般对化探实验室是比较适宜的。但近年来用光电二极管和光电晶体管代替多狭缝光电倍增管装置，已使直读技术得到新的发展。

（2）计算机译谱：

光谱分析中的译谱工作，由于谱线复杂，特别是多元素同时分析，用传统的目测法费时，易产生误差。从1969年开始，美国地质调查所已运用计算机译谱，1973年作了进一步改进。现在在日常硅酸盐分析中，采用计算机译谱，对于同一样品中68个元素的谱线（2300—4700 Å），在70—90秒内就可提供元素含量的分析报告。其精确度一般达 $+50\% - 30\%$ ；其中一些元素精确度达 $\pm 10\% - 15\%$ ，符合定量要求。以一个辉绿岩的标准样品

为例，在所测 25 个元素中，分析偏差系数在 15% 以上的只有一个元素（铌），偏差系数在 10—15% 之间的有 6 个，其余多数偏差系数在 10% 以下。所用计算机为 IBM360—65 型小型计算机（约相当于我国国产 DJ-130 型小型多用途计算机）。

加拿大地质调查所在日常工作中也已用小型计算机进行硅酸盐分析的译谱工作，直接报出各元素含量。进一步计划实现各矿种译谱的自动化。

荷兰飞利浦科研实验室用 P9205 计算机（16 字进位）与黑度计相连的自动读谱黑度计每天可读 230 块相板，扫描速度为每秒 1 厘米。

三、中阶梯光栅的应用

中阶梯光栅于 40 年代末期出现，70 年代以来发射光谱商品仪器很多用这种分光元件，它的特点是应用交叉色散的原理，使用一块刻线不多的（几十—几百条/毫米）中阶梯光栅与普通棱镜或光栅组合，实现交叉色散，达到分辨率高、色散率大、光强大、仪器轻便、组装紧凑等技术要求。因而更适用于多元素同时分析。它是分光元件的一个重要发展动向。

四、光谱微量分析

光谱微量分析就是用发射光谱进行微量样品的分析，在地质工作中适用于单矿物分析，既可用少数矿物颗粒进行分析，也可在光片或手标本上作局部分析。进行光谱微量分析所需的装备是比较简单的，只要用普通一些型号的摄谱仪，配以一些微量光谱分析装置就可进行工作。而这些装置如微火花发生器、激光发生器、脉冲电源、微型电极和显微镜等都是不难以得到的。据报导，国外用光谱微量分析解决一些地质问题是有效率的，主要用的有四种方法：

（1）**激光显微光谱**：这是光谱微量分析近若干年来一个重要动向。它在一定程度上可代替价格昂贵、结构复杂的电子探针，还可解决电子探针比较难于测定的轻元素痕量元素问题。因此在矿物研究中它是和电子探针互相补充的一个工具。

（2）**微火花法**：这是苏联最先开始应用而至今仍普遍应用的一种光谱微量分析方法。用普通摄谱仪配以微火花发生器和显微镜及微型电极即可工作。苏金属矿床地质岩矿地球化学研究所矿物鉴定室用此法配合 X 光衍射发现了一批新矿物，如硫镍钨矿、铋碲钨矿、黄铋碲钨矿以及一些含铟矿物等。

（3）**放电法**：该法实例之一是测石英包体成分（氯、硼、硫、钠、钾、钙、镁、铝、铁、铬、锰），区分不同矿化阶段的石英。

（4）**普通发射光谱法**：用少量矿物颗粒经制备样品后，装入碳电极摄谱。

五、流动光谱实验室

野外流动光谱实验室可在野外现场分析，及时而快速地提交分析结果。必要时，可就地重新采样分析。现在，美、澳、加、挪威、阿扎尼亚等一些国家都在使用。有的在汽车上同时配备原子吸收分析和普通湿法分析的装备。

溶液中多元素同时分析现状评述

引 言

对溶液的多元素同时分析方法的需求在过去几年中已越来越具有现实性，这几乎不用加以论证了。如果要进一步考虑溶液的多元素分析问题以及试图回答那一种方法最有远景，那首先要确认，有好些方法在原则上都能很好地适于多元素分析，如光学发射光谱（OES），质谱（MS）和 X 射线荧光光谱（RFS），在许多的分析方法中，这些方法总是具有重要的地位。但所提及的方法主要是用于固体的，对于在大多数情况下以溶液来工作的“基本的”日常分析人员是不适用的。

用原子吸收这种类型的单元素方法来进行的溶液分析对湿法化学分析人员来说是“合适”的，因为分析人员常常只是测定一个（主要的或次要的）元素。人们仍可预期，原子吸收对这一类分析问题仍将保持它已证实的地位。

现在分析人员由于经济和快速的原因愈来愈争相使用多元素同时分析来取代一个接一个的单元素测定；人们已逐渐地趋于一致地认为，在大多数情况中只有多元素分析才能完整地提供试样的基本信息。这例如对环境保护范围内的分析，对科研实验室内的分析等许多“日常分析”都是有效的。由于试样的组分可以在较大范围内变化，性质也可能变化，就希望有一个在一定程度上是可变的多元方法。

发射光谱持续不断的改进，导出了新的用溶液进行多元素分析的方法，其特征为有高的检出能力，相对低的干扰效应和高的再现性。

必须指出，建立在溶液基础上的光谱化学分析方法与“固体法”相比具有某些优点，但也有缺点。其优点为：

1. 因为溶液可以用再现性非常好的方式以气溶胶形式被引入激发源或原子化器，故可得到好的精确度（再现性）。

2. 由于易于制备与分析试样的组分和物理特性非常相似的均匀的标准样品，故可保证高含量的准确的结果。

3. 溶液分析是一种多用途的方法，因为有些样品早就呈液体状态或者很易制成溶液。若样品以固体存在时，则要提出的缺点为：

1. 固体样品的溶解就意味着是有很程度的稀释。这种稀释对检出能力会产生不利的影响。

2. 有些试样的分解，是困难的、费时的因而是昂贵的。

3. 制样和溶剂会造成污染，并引起不能容许的空白值。在分解或灰化样品时，也会使易挥发元素逸失。

在许多实验室中人们都有这种看法，即溶液分析的优点多于其缺点，并且溶液的多元素

分析在仪器投资和工作人员训练方面都比固体的多元素分析要少得多。

目前,对相对便宜和操作简易的溶液多元素同时分析仪器的要求是惹人注目的。质谱和波长色散 X 射线荧光光谱法由于设备的价格昂贵以及方法繁复而被排除在外,如果参阅有关的文章,就能见到大量发射光谱方面的各种方法,它们也许适用于溶液的多元素同时分析,或者至少可建议用于这种目的。

溶液多元素同时分析的光谱激发源

在激发源的温度 $>5000^{\circ}\text{K}$ 时,就提供给分析人员跃迁几率和激发能量相差很大的大量元素的原子线和离子线,所以分析人员大抵可没有什么大的困难就找出合适的分析线,甚至在被测元素的浓度很不一样时也是如此。发射光谱作为多元素分析的方法早在几十年前就已被证实了。但固体分析是走在前列而溶液分析长时期来是受限制的。

许多作者都已发表了关于适用于溶液多元素同时分析的高温激发源,即所谓的“等离子燃烧器”的评述文章。也讨论了使用热的燃烧火焰来进行多元素分析的可能性。

归纳起来可把所考虑到的激发源划分为六个组:

- 一、高温燃烧火焰
- 二、无电流的直流等离子体(等离子体喷焰)
- 三、有电流的直流等离子体(气体稳定电弧和盘状稳定电弧)
- 四、大气压力下的电容耦合微波等离子体(CMP)
- 五、大气压力或更低的压力下的电感耦合微波等离子体(MIP)
- 六、大气压力下的电感耦合高频等离子体(ICP)

1. 高温燃烧火焰

特别要提的是:在原子吸收中所用的那种带有狭缝燃烧器的预混合层流乙炔-氧化亚氮火焰和法塞尔(Fassel)等人研制的装置中的紊流乙炔-氧气火焰。

从仪器的观点来考虑,火焰几乎是光谱的理想辅助手段:它适合手工操作,可靠而经济。因此火焰(通过原子吸收的研究)作为吸收器已被极大多数的人们所接受。但不能断言,火焰对发射光谱也具有优点。虽然有许多作者已指出,在发射光谱的热火焰中(乙炔-氧化亚氮: 3100°K ; 乙炔-氧: 3300°K)有40多种元素所得到的检出限是类似于或比原子吸收更好。这时问题在于在无基体的水溶液中每种元素总是在最佳的实验条件下来测定的。在真实样品中较多元素同时测定的火焰发射,事实上只是在个别情况下是适宜的。

人们也不能期望 3000°K 温度的火焰适宜于发射光谱多元素分析的各种情况。在 3000°K 的温度时受到下列的限制:

- (1) 共振线低于 3500Å 的元素的激发是不充分的。
- (2) 生成稳定化合物的元素的原子化程度是不足的。
- (3) 试样原子也参与的解离平衡起着重要的作用,故必须考虑“化学的”干扰元素效应。
- (4) 不是共振线的线激发一般不足以在较大浓度范围内同时检出各种元素。

2. 直流等离子体

所有从事于溶液分析的直流等离子体的研究都碰到用同样的困难:即气溶胶高效地引入

等离子体的问题。克兰兹 (Kranz) 在多处探讨了这个问题。基本原因是在 5000°K 以上时等离子体强的粘 (滞) 性。一般来说物质经过免强的对流进入无电流的等离子体 (等离子体喷焰) 要比进入有电流的等离子体 (电弧) 为好。用电弧时, 侧旁吹来的气溶胶使等离子体收缩, 提高了电流密度和等离子体时间上和空间上不稳定性, 由此造成气溶胶引入的困难。

(1) **无电流的直流等离子体:** 克兰兹设计的等离子体喷焰, 考虑了上述困难并根据一系列物理学的考虑研究了一种无电流的等离子体喷焰。遗憾的是这种等离子体燃烧器直至目前基本上只用于物理测试。尽管在许多地方已进行了成功的分析实验, 克兰兹式等离子体燃烧器用于日常分析总还被认为是困难的。首先缺少仪器操作和可靠性方面的数据。此外能达到的检出能力并不大: 克兰兹提供的无基体水溶液的检出限在 $0.1-1$ 微克/毫升之间。检出能力受限制的原因可能是气溶胶进入等离子体的效率太小以及等离子体的流速太快以致于被引入的粒子停留时间太少。可以说这种方法的基本限制就在此, 这些限制又构成为不必去注意克兰兹式的等离子体作为日常操作激发源的理由。为了能与感耦等离子体相竞争就必须把克兰兹式的等离子体喷焰能达到的检出限提高 $3-4$ 个数量级, 而这并不是容易达到的。

(2) **有电流的直流等离子体:** 气体稳定的电弧。有许多研究人员, 特别是美国的作者试制了溶液分析的气体稳定的电弧。也有一些商品投入市场。

一般来说用气体稳定电弧 (“直流电弧等离子体”, 简称 DCP) 所得的结果是不理想的, 检出限很差, 由碱金属引起的基体效应很难消除以及信号的稳定性常常不大。

查普曼等改良了商业上可买到的 DCP, 用间接雾化器来代替贝克曼式的直接雾化器并用 He 来代替 Ar 作为稳定气体。通过这些措施, 与未改良的 DCP 所达到的结果相比较, 研究人员可把结果大大地提高; 但对照用 ICP 所能得到的结果仍差得很远。

表 1 概括了不同的激发源所达到的检出限, 说明了下列两点:

(1) 能生成稳定氧化物的元素 (如 Be、Si、Ti、Zr、稀土等) 或其共振线激发能最高的元素 (如 P、Sb、Zn 等) 无法用火焰进行分析。

(2) DCP 和 ICP 作为溶液的同时多元素分析的激发源, 就检出限来说, 它们差别很大。此差别是由于干扰元素效应和精确度的不同而引起的。

从文章中可以得出这种印象, DCP 也可能有如表 1 所列出的较好检出限。表中所述的全部测试都是用埃切尔勒 (Echelle) 分光计*来进行的, 与普通的分光计能达到的检出限相比较, 它的高分辨能力就大大地提高了检出限。除此之外测试是在“理想的实验条件”下进行的, 这也许就意味着每个元素各自都处于最佳的激发情况中。博曼斯等不久前用一经典的 (0.75 米) 单色器研究了有关的 DCP 并取得了在多元素同时分析的折衷条件下 (通过预试而确定) 的检出限。这样所取得的检出限大都比查普曼所能达到的要差一个数量级, 比埃切尔勒分光计列出的值要差 $2-3$ 个数量级。

博曼斯等测定了由 2 毫克/毫升 Li 对一些谱线强度所引起的效应。(这种“基体效应”的定义在此是在雾化有基体和没有基体的溶液时对某一根分析线所得到的强度比, $I_{\text{基体}}/I_{\text{水}}$ 。) 表 2 是所研究的 DCP 的结果。在比较中提到了, 在 ICP 中, 碱金属基体的比值 ($I_{\text{基体}}/I_{\text{水}}$) 大多在 $0.8-1.2$ 之间。基体效应在此是以百分数表示, 并不需要像 DCP 一样通过一个因数来表示。

* 即用中阶梯光栅的分光计—译者注

为了消除在 DCP 中由碱金属引起的基体效应并得到正确的结果, 如果试样溶液和标准溶液的碱金属含量是不同的, 加缓冲剂是必不可缺的。如表 2 所示, 碱金属缓冲剂立即就提高了检出限。另一些文章也表明碱金属缓冲剂经常应用到溶液分析的 DCP 中去, 就直流等离子体的一般特性而论这是很好理解的。就分析方法方面而言必须用缓冲剂来工作的必要性是值得怀疑的。因为, 在 ICP 中碱金属只引起微小的基体效应, 可以在不加缓冲剂的情况下来

表 1 溶液分析的一些激发源所达到的检出限^a

浓度范围 ($\mu\text{g/ml}$)	在第一栏所列的浓度范围内具有某一检出限的元素数目			
	乙炔-氧化亚氮火焰直流等离子体 (DCP)		高频等离子体 (ICP)	
	查普曼等 ^b		法塞尔 ^c	博曼斯等 ^d
<0.00001	—	—	—	4
0.00001—0.0001	—	—	2	14
0.0001—0.001	—	—	7	9
0.001—0.01	5	3	28	4
0.01—0.1	15	15	17	1
0.1—1	15	37	7	—
1—10	4	10	—	—
>10	27	1	—	—
观察元素的总数	66	66	61	32

- 任何情况下检出限是由分析信号背景信号为标准偏差二倍的浓度来定义的。
- 0.5 米单色器, 1200 刻线/毫米的光栅狭缝为 30 微米; 时间常数或积分时间是不规定的。
- 分光计和时间常数或积分时间没有作个别的规定; 也许问题在于测试条件 (这些条件与下面文中所列的没有重大差别); 积分时间可以缩短 (1 秒?)。
- 1 米单色器, 1200 刻线/毫米的光栅, $>3400 \text{ \AA}$ 的波长用 II 级测试, $<3400 \text{ \AA}$ 的波长用 I 级测试; 狭缝为 25 微米, 相灵敏放大 (400 赫兹); 积分时间 15 秒。

表 2 在有电流的直流等离子体中 2 毫克/毫升 Li 对净分析信号的效应。

本表列出了溶液中有和无 Li 的检出限

谱线 (\AA)	I 基体 / I 水	C Li (微克/毫升)	C (微克/毫升)
Al I 3961.5	4.5	0.4	2
Ca II 3933.7	10.1	0.007	0.1
Cd I 5085.8	4.2	2	4
Ti II 3349.0	1.6	0.7	0.8

选择激发条件,故与ICP相比,DCP要加缓冲剂是其第2个缺点。是否在一切情况都如此,还必须个别地加以审核。

最后还得提一下。在博曼斯等研究的DCP中所得到的精确度仍是令人失望的。他们在浓度为检出限的5—500倍时所得到的纯分析信号的短周期标准偏差(谱线和背景强度减去背景强度)的值在7—4%之间(在2.5分钟内积分15秒)。“中等周期的再现性”(在约40分钟内积分15秒)很差,才25—19%。比较时要提到,博曼斯等在ICP中在短周期的和中等周期的再现性之间没有发现差别,并在积分15秒和浓度为检出限的100倍时得到了1%的纯分析信号的平均相对偏差。这种高精度肯定部分地要归于所用超声波雾化器的优良性能。

表 3 在同样的测试条件下,用同样的气溶胶注射速率时所得到的CMP与ICP检出限的比(C)

谱线 ^a (Å)	CCMP/CICP (不加合金)	CCMP/CICP (加毫克/毫升铯)
Ba I 5535.5	5	0.2
Li I 6103.6	15	0.6
Al I 3961.5	15	1
Ga I 4172.1	5	0.7
V I 4379.2	3	1.2
Ti I 4981.7	3	2
Pb I 4057.8	3	0.7
Ni I 3524.5	1.5	0.3
Ni I 3619.4	1.1	1
Mg I 2852.1	8	3
Fe I 3719.9	3	1
Ti II 3349.4	500	300
Zr II 3438.2	400	60
Zr II 3496.4	150	30

a. 按相应元素电离电位的增加来排列的原子线。

3. 微波等离子体

微波等离子体作为溶液分析的激发源甚至有比直流等离子体更长的历史。仅在最近几年内它的研究才获得了重要性。

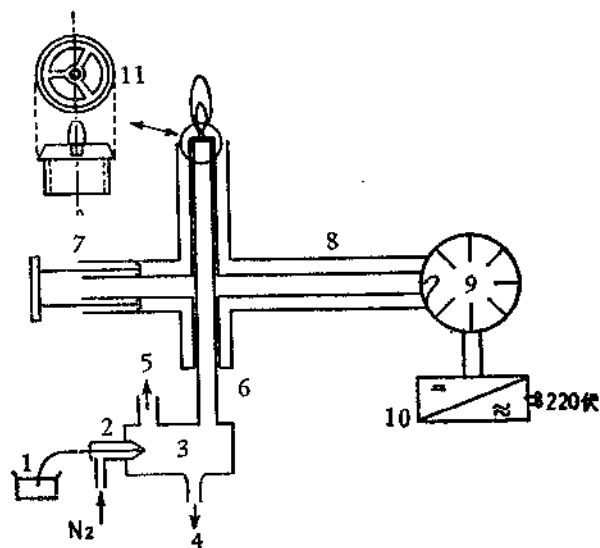
微波等离子体可分为两组:

(1) 以电容传送功率的微波等离子体或等离子炬(“电容耦合微波等离子体”简称CMP),它们是在直径为1—2公分的一个同轴管中的一个电极尖端上形成的并在大气压力下被触发的。“燃烧系统”是通过一个同轴的波导管与作为微波发生器的磁控管相连接(图1)。功率在几百瓦至几千瓦之间。

(2) 以电感传送功率的微波等离子体,是由位于空腔谐振器中的一个直径为几毫米

的小管产生的，可在大气压力或更低的压力下触发。功率一般为 25—200 瓦。

MIP 主要是用来作为气体色谱的检测器，但人们还是在逐渐增加对它的研究（不算色谱），探求它对测定金属和准金属的适用情况。虽然现在还不能得出一个“最终的”评价，但可预期在该领域中仍会取得有意义的结果。



1. 试样溶液
2. 环形缝隙或气流雾化器
3. 混合室
4. 排出口
5. 为了减半通向燃烧器的气流的排出支管
6. 通向燃烧器顶端的气溶胶管道
7. 调节滑伐
8. 同轴波导管
9. 磁控管
10. 稳定电源的设备
11. 可更换的、由二部分构成的燃烧器顶端

图 1 产生微波等离子体 (CMP) 装置的简图 (在氮气中, 电容耦合, 气动雾化器)

在详尽的出版物中表明 ICP 作为溶液多元素分析激发源比有关的 CMP 要好得多。其长处表现为：

1. 较大的检出能力，
2. 基体效应小，特别是由碱金属引起的效应，
3. 灵敏度较高，
4. 分析信号的再现性良好，

5. 能够找出 ICP 的多元素同时分析的折衷条件，使之能在完全相同的工作条件下来分析元素和基体很不一致的样品。

例如表 3 列出了 ICP 和 CMP 在同样的注入速率时按照标准化方法所取得的检出限的比值。

从表 3 中可得知在无碱金属的溶液中一般 ICP 的原子线所得到的检出限比 CMP 的要好；在含碱金属溶液中 CMP 原子线所求得的检出限与 ICP 的一样或者更好些。反之 ICP 的离子线在任何条件下都要好得多。对这两种激发源作全面的评价是很重要的，因为已证实了 ICP 对某些元素有非常灵敏的离子线。所以可以估计，如果用离子线的话，那不仅对 Ti 和 Zr (如表 4 所示) 而且对 Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Pd, Sr, V, W, Y 和稀土可以预期 ICP 有一个比 CMP 大二个数量级的高检出能力。表 4 是在用 ICP 和 CMP 时，由 2 毫克/毫升 Cs 引起的基体效应的一览表。就分析方面而言 CMP 所处的地位与有电流的直流等离子体是相似的。仅想指出的是加碱金属会根本改变 CMP 的空间结构，因而对加和不加碱金属的溶液用同一个观察区域是没有意义的。这对 CMP 作为多元素

同时分析的激发源是一个限制。

当浓度为检出限的 100 倍时, CMP 的纯分析信号的再现性为 3—5%, 当浓度为检出限的 10 倍时, 为 6—30% (积分 15 秒)。ICP 相应的再现性为 0.5—2% (平均为 1%) 或 4—8%。由于 ICP 的检出能力较好, 其有关浓度的绝对值要比 CMP 的低, 即 ICP 对较低浓度有高的精确度。在比较 ICP 和 DCP 时, ICP 的再现性高不仅是因为 ICP 的良好性能而且是所用的超声波雾化器的稳定性好。

4. 电感耦合高频等离子体 (ICP)

表 4 在 CMP (N₂) 与 ICP (Ar) 中由 2 毫克/毫升 Cs 引起的基体效应

分析元素的谱线 ^a (Å)	分析元素的浓度 (mg/ml)		I _{基体} /I _水 ^b	
	CMP	ICP	CMP	ICP
Ba I 5535.5	10	2.5	30	1.05
Li I 6103.6	10	1	9.0	0.91
Al I 3961.5	10	0.5	5.9	1.00
V I 4379.2	10	2	1.43	1.07
Ti I 4981.7	10	2.5	1.44	1.06
Pb I 4057.8	10	10	0.62	1.25
Ni I 3524.5	10	2	0.33	1.06
Ni I 3619.4	1	2	0.36	1.08
Mg I 2852.1	1	0.05	1.20	1.16
Fe I 3719.9	10	2	0.65	1.06
Ti II 3349.4	100	0.05	0.46	0.93
Zr II 3438.2	100	0.25	1.9	0.91
Zr II 3496.4	100	0.25	1.9	0.90

a. 原子线是按相应元素电离电位的增加来排列的。

b. 强度比是用同一根分析线在喷雾有和没有基体的溶液时所求得的。由于 ICP 所用的超声波雾化器的作用程度较大, 试样引入 ICP 的速度要比 CMP 的大 5.5 倍。

关于感耦高频等离子体 (ICP) 研究的报导在光谱文章中很快就占据了很重要的位置。人们已开始出版“ICP 情况通讯” (ICP Information Newsletter), 使研究人员之间的经验可很快地交流。尽管人们常常提到“这种” ICP, 但仍不能断言提到的只是唯一的和只有一种意思的形式。

在所有研究人员中所应用的原理 (就如在图 2 中所见) 都是类似的。在高频线圈里面安装了一个由三根同心管组合的“燃烧器”。如果接通高频场并通过如图 2 标有 5 和 6 的导管通入气体 (Ar), 那在用忒斯拉感应器来放电“点火”之后就形成了图中所示完全一样的等离子体的结构。在一定的实验条件下 (频率, 燃烧器构造, 气流速度) 位于线圈里面的等离子体成环状, 也就是, 轴部 (7) 与两侧区相比较要冷些 (按比例), 这用肉眼就可觉察到。环状与高频电流的趋肤效应以及空气动力学因素有关, 高频发热就提供了形成等离子体的

可能性，在其中，一直径为1—2毫米的对准等离子体的气流（即通过图2中的支管6而引入的气流）在等离子体中“钻”出一通道，而不破坏等离子体的稳定性。这对于分析来说是非常重要的，因为人们能够利用这种气流把气溶胶状的试样注入等离子体。于是试样就经过通道向线圈上面适当的区域输送，在该区域中等离子体的环状结构渐渐消失并形成“火焰”（炬）状。光谱化学用的观察区大都选在线圈上面0—20毫米之间。这样做是因为已证实该处对分析最为有利。

也许ICP的环状结构导致了气溶胶高效率地引入，因而形成了检出限好的部分原因。可以用来说明检出限好的其他因素是在通道中（5000°K）气溶胶的停留时间长（~1毫秒）和由此而产生高原子化程度以及一个特别高的电离度（可猜测它与纯热的电离机理是不一致的）。

分析人员最重要的是要得知ICP所具有的而另外的激发源（CMP，DCP）所没有的特性。因而有可能在ICP中选择对溶液的多元素同时分析几乎是理想的实验条件。在这种“折衷条件”下不仅可得到许多元素极好的检出限（表5），而且基体效应和干扰元素效应大都保持在可允许的限度内。所达到的精确度也很高（1%），同时，由于在较外面的层中，没有起干扰效应的自吸收，故分析函数在4—6个数量级范围内是线性的。

原则上仪表是由三部分系统组合的：带有电源的高频发生器，带有气体输送设备的“燃烧器”以及雾化器。科研人员所用仪器的区别在于高频发生器的功率和频率不一样以及在燃烧系统和气体输送设备中相联接的方法不一样，雾化器的方式不同（气动的或超声波驱动的）以及没有或带有气溶胶干燥装置。在表6中列出一些数据来加以说明。

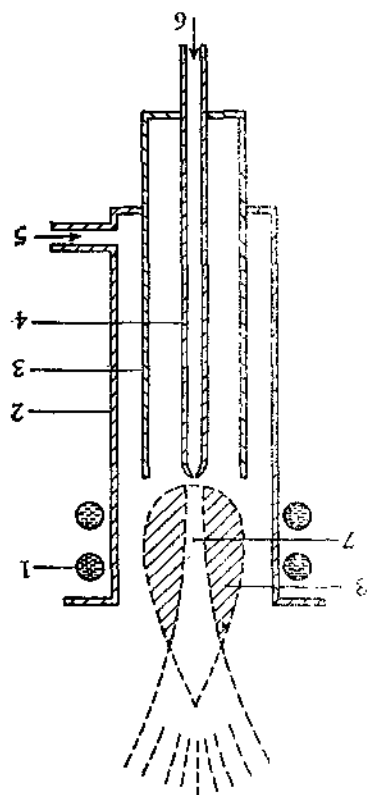


图2 电感耦合高频等离子体（ICP）所用的“燃烧器”的简图以及在一定条件下形成环状结构的等离子体的简图。

1. 感应线圈，2. 外管（“冷却和稳定气体管”），3. 中间管，4. 内管，5. 冷却和稳定气体支管，6. 气溶胶载气支管，7. 温度相对较低的轴部，8. 温度相对较高的环状外区。装置的总长约20厘米，外管的直径约2厘米。

表5 博曼斯等在ICP（Ar）中用不同谱线所取得的检出限(C)^a

谱	线 (Å)	C (毫微克/毫升)	谱	线 (Å)	C 毫微克/毫升)
Al	I 3961.5	0.2	Mo	II 2871.5	0.6
As	I 2288.1	6	Na	I 5889.9	0.02
B	I 2497.7	0.1	Nb	I 4058.2	1.5
Ba	I 5535.5	2	Nb	II 3094.2	0.2
Ba	II 4554.0	0.01	Nb	II 3130.8	0.3

Be I	2348.6	0.003	Nb II	2941.5	0.5
Ca I	4226.7	0.2	Ni I	3524.5	0.2
Ca II	3933.7	0.0001	P I	2535.1	15
Cd I	2288.0	0.2	Pb I	2833.1	2
Cd I	3261.1	2	Pb I	4057.8	7
Cd II	2265.0	0.3	Pd I	3609.5	2
Ce II	4186.6	0.4	Pd II	2488.9	2
Cr I	3578.7	0.1	Sn I	3034.1	3
Cr II	2677.2	0.2	Sr I	4607.7	0.4
Cu I	3274.0	0.06	Sr II	4077.7	0.003
Fe I	3719.7	0.9	Ti II	3349.4	0.03
Fe II	2599.4	0.09	V I	4379.2	0.9
Ga I	4172.1	0.6	V II	3093.1	0.06
Ge I	2651.2	0.5	V II	3110.7	0.1
La II	4086.7	0.1	V II	2924.0	0.08
Li I	6707.8	0.02	V II	2908.8	0.1
Mg I	2852.1	0.02	V II	3118.4	0.1
Mg II	2795.5	0.003	w I	4008.8	3
Mn I	4030.7	0.2	W II	2764.3	0.8
Mn II	2576.1	0.02	W II	2658.0	1
Mn II	2593.7	0.03	W II	2671.4	1
Mn II	2605.7	0.03	Y II	3710.3	0.04
Mo I	3170.1	0.5	Yb II	3694.2	0.02
Mo II	2775.4	0.6	Zn I	2138.6	0.1
Mo II	2848.2	0.4	Zr II	3438.2	0.06

a. 检出限的定义为该浓度给出的净分析信号为背景信号标准偏差的两倍。所列的值都是在“多元素同时分析的折衷条件下”求得的。测试条件(包括15秒积分时间)与表2(注脚)中所提的条件是相同的。

表 6 不同作者用电感耦合高频等离子体装置进行溶液分析的一些数据

特 征	格林菲尔德等	舒雅尔特等	法塞尔等	博曼斯
发生器:				
频率 (MH ₂)	7	5.4	27	50
进入发生器的最大 功率 (KW) ^a	15	6.6	— ^b	2.3
转换成等离子体的 功率 (KW)	4—6	—	2	0.4—1.0 ^c

气体

气流的数目 ^a	3	3	2	2
气流的速度 (升/分钟)				
冷却和稳定气体	20—70 ^c	20	10—15	13—20 ^f
等离子气体	10—35	7	0	0
载气	2—3	2	1.4	1.3
雾化器:	气动或超声 波驱动	超声波驱动	气动的 ("矩形的")	超声波驱动
试样溶液的吸取率 (毫升/分)	—	—	3	3
气溶胶干燥	只用于超声 波雾化器中	加热装置和 回流冷却器	没有气溶胶 干燥	加热装置和 回流冷却器
雾化器的效率(%)	—	—	3	12 ^g
试样注入等离子体的 速率(毫升/分)	—	—	0.1	0.36 ^{g, h}

- a. 通入发生器的功率至少要比转换成等离子体的功率大二倍。
- b. 没有数据。
- c. 在“多元素同时分析折衷条件”下有 0.7kw 转变为等离子体
- d. 凡未注明者均为氩(电焊氩)。
- e. 氮。
- f. 在“多元素同时分析折衷条件下”: 19 升/分钟。
- g. 这个数字适用整个装置, 即包括气溶胶干燥装置。
- h. 注入速率与原始的试样溶液相应容积中所含的分析元素的量有关。

虽然高功率 ICP 从纯分析角度来看具有某些优点, 而发展的趋向是低功率 ICP, 因为仪器价格合适并且可组装紧凑, 因而易于被分析化学实验室所“接受”。

6. 结论

要说明的是感耦高频等离子体 (ICP) 作为溶液的多元素同时分析的激发源在多方面来看都要比一些其他的激发源好 (有电流和无电流的直流等离子体和电容传送功率的微波等离子体)。ICP 在分析方面超越前面提到的激发源达到这种程度, 对不同经济性的讨论几乎已不再具有意义了。如果人们确实对溶液的多元素同时分析感兴趣, 那不是价格的差别而是激发源之间在效率上的差别起首要作用, 因为激发源的价格差异必须对照同时 (或快速连续) 测试的测量装置的价格。

在评论发展趋势时, 人们应仔细考虑溶液分析的一种良好的激发源—ICP—提供的许多可能性。它不仅能进行多元素分析 (或者同时或者连续); 而且在高于 5000°K 温度的激发源中可以避免在原子吸收分光光度法中出现的许多干扰元素效应。因而用简单的标准试样 (常为不加“释放剂”或缓冲剂的水溶液) 就可很容易地达到准确的结果。

用 ICP 的发射光谱创造了下述可能性: 即可从约 70 种元素中任意选择一组元素在一个