

原子光谱分析技术丛书

等离子体发射 光谱分析

● 辛仁轩 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

原子光谱分析技术丛书

等离子体发射光谱分析

辛仁轩 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

等离子体发射光谱分析/辛仁轩编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8

(原子光谱分析技术丛书)

ISBN 7-5025-6107-2

I. 等… II. 辛… III. 等离子体-发射光谱分析
IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090171 号

原子光谱分析技术丛书
等离子体发射光谱分析

辛仁轩 编著

责任编辑: 杜进祥 任惠敏

文字编辑: 孔 明

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 17 字数 456 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6107-2/TQ·2079

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

原子光谱分析技术丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员：

《原子吸收光谱分析》	邓 勃 何华焜
《等离子体发射光谱分析》	辛仁轩
《原子荧光光谱分析》	郭旭明
《原子光谱形态分析》	张新荣
《原子光谱联用技术》	严秀平
《原子光谱样品处理技术》	周天泽 邹 洪

序

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是广泛用于物质无机组分分析最有效的方法之一,是地质、冶金、矿山、机械、环境、医药、法医、商检等部门的实验室中重要的分析检测手段。近年来,随着原子光谱与流动注射、氢化物发生、色谱等联用技术的发展,原子光谱在元素形态分析方面正在发挥日益重要的作用。

然而,近年来生命科学、化学生物学等的热潮对分析化学的影响可以说是巨大的。细胞、生物大分子、基因组、蛋白质组等的分析检测成了分析化学的热点甚至焦点。相形之下,长于元素检测特别是金属元素检测的原子光谱分析似乎是被“冷落”了。事实上,生物体中没有众多的元素就没有生命,某些元素多了就会影响或危及生命。可见连生命科学都离不开原子光谱分析,更不用说其他了。我们说的原子光谱分析是 *analytical atomic spectroscopy* 的通俗称谓,它应该包括元素质谱分析(如等离子体质谱)和 X 射线荧光光谱分析等。近几年出版的有关原子光谱分析的图书也相对较少,更缺少比较系统、全面地介绍当代原子光谱分析技术的图书。

正当人们在讨论 “*Atomic Spectrometry: Is the End Near?*”^① “*Analytical Spectroscopy: Are there any stones unturned?*”^② “*Atomic Spectroscopy: A dying horse?*”^③ 的时候,化学工业出版社为适应国内原子光谱分析发展的需要,组织各方面的力量,“老中

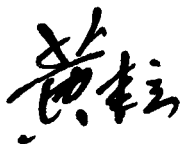
① G. Hieftje. Guest Editorial. *Appl. Spectrosc.* 2000, 54 (3), 88A~89A

② M Blade. paper presented at 83rd Canadian Society for Chemistry National Meeting. Calgary, AB, May, 2000

③ 黄本立. 大会报告. *Analytical China 2002 International Symposium*. Shanghai: Sept, 2002

青”三结合，撰写了这套《原子光谱分析技术丛书》，真是可喜可贺。丛书由邓勃教授任主编，包括《等离子体发射光谱分析》（辛仁轩），《原子吸收光谱分析》（邓勃，何华焜），《原子荧光光谱分析》（郭旭明），《原子光谱形态分析》（张新荣），《原子光谱联用技术》（严秀平），《原子光谱样品处理技术》（周天泽、邹洪）等。他们以“简明实用，选材新颖，通俗易懂，特色鲜明”为主导思想，详细地阐述原子光谱分析的基本原理、实验技术和方法，介绍了原子光谱领域的最新成果，在书中也融入了各位作者的研究成果和经验。我相信广大从事原子光谱分析的工厂企业的技术人员、科研院所的科技人员和大专院校相关专业的师生都能从本丛书中受益。同时我希望这套丛书将来还会陆续增添诸如《激光原子光谱分析》、《等离子体质谱分析》●、《X射线荧光光谱分析》●和《冶金和机械工业用的原子光谱分析》等内容，以满足不同读者群的需要。

中国科学院院士



2004年4月于厦门大学

● 该书已纳入我社《质谱技术丛书》，由邵宏翔主编，即将出版。——出版者注

● 该书已纳入我社《分析仪器使用与维护丛书》，由罗立强主编，即将出版。——出版者注

前 言

电感耦合等离子体发射光谱分析已成为无机样品成分分析的重要手段，广泛应用于化学化工、地质矿物、金属材料、环境检测及生物样品等分析领域。从事光谱分析的技术人员和在化学专业学习的高等学校学生迫切需要一本系统讲述等离子体发射光谱分析原理、仪器及应用的专业书籍，以满足初学者学习基础知识及专业人员提高技术的需要。笔者在 1984 年曾编著过一本《电感耦合等离子体光源——原理、装置和应用》，该书介绍了 ICP 光谱的基础知识和应用技术。考虑到等离子体光谱分析技术日新月异，新仪器新技术层出不穷，基础理论也日益完善和丰富，与 20 年前情况相比已不可同日而语，故重新编写这本兼顾普及和提高的原子发射光谱分析专业书籍。书中大部分篇幅用于介绍电感耦合等离子体光谱分析，也对其他原子发射光谱光源作了适当的介绍。本书前五章（第一章概述，第二章电感耦合等离子体光源的物理化学特性，第三章 ICP 光谱仪器，第四章光谱分析原理，第五章 ICP 光谱应用）讲述 ICP 光谱的基础知识以及技术。这些是从事光谱分析的技术人员和化学专业学生都应该掌握和了解的内容。第六章和第七章（固态阵列检测器和端视 ICP 光谱技术）是介绍 ICP 光谱分析领域近些年发展的新技术和新仪器。第八章和第九章（专用进样装置和技术，有机 ICP 光谱分析）是为专门从事 ICP 发射光谱技术者扩大知识领域及开展专项研究参考之用。

原子发射光谱分析光源的多样性和各具特点这一情况不应被忽视。直流等离子体光源、微波等离子体光源、电弧光源和电火花光源在某些特定领域内仍在应用，其技术也在不断发展。本书最后四章也予以专章介绍。

由于作者的能力和知识所限，加之本书涉及的知识范围颇广，书中难免存在错误和不足之处，敬请读者不吝指正。

本书编写过程及整个从事光谱分析过程中，得到清华大学化学系邓勃教授的鼓励、支持和帮助，在此表示衷心感谢。

本书承邓勃教授审阅，并提出宝贵意见，谨致谢意。

辛仁轩

2004 年 7 月于清华园

内 容 提 要

本书是《原子光谱分析技术丛书》之一。等离子体发射光谱分析是应用广泛的无机成分分析技术。本书系统地介绍了电感耦合等离子体光谱分析装置、原理和应用。除了讲述ICP光谱技术的基础知识外,本书还专章介绍了固体试样、液体试样及气态化合物等专属性进样技术,以及有机溶剂的ICP光谱分析技术。关于等离子体光谱分析领域的新技术和新仪器,如固态阵列检测器光谱技术及端视(轴向观测)光谱分析技术,本书亦有较为系统的讲述。直流等离子体光源、微波等离子体光源、电弧和火花光源光谱分析,光电直读光谱分析及其应用也有系统介绍。

本书可作为原子发射光谱技术人员,分析化学专业的大学生及研究生的学习参考书。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 原子发射光谱分析简史	2
1.2.1 定性分析阶段	2
1.2.2 定量分析阶段	2
1.2.3 等离子体光谱技术时代	3
1.3 等离子体光谱简介	3
1.3.1 直流等离子体光源的发展	3
1.3.2 微波等离子体光源的发展	5
1.3.3 电感耦合等离子体光源	7
参考文献	10
第 2 章 ICP 光源的物理化学特性	11
2.1 等离子体的基本概念	11
2.2 电感耦合等离子体的形成	12
2.2.1 ICP 的形成条件及过程	12
2.2.2 工作气体	13
2.3 ICP 的物理特性	15
2.3.1 ICP 的环形结构及趋肤效应	15
2.3.2 ICP 温度分布的不均匀性及其分区	17
2.3.3 等离子体的温度及其测量	19
2.4 ICP 光源的光谱特性	35
2.4.1 分析物的原子发射光谱	35
2.4.2 工作气体的发射光谱	37
2.4.3 分子发射光谱	37
2.4.4 连续背景发射光谱	39
2.5 ICP 光源的激发机理	42

2.5.1 Penning 电离反应模型	43
2.5.2 电荷转移反应模型	44
2.5.3 复合等离子体模型	45
2.5.4 双极扩散模型	46
2.5.5 辐射俘获模型	46
2.5.6 分析物的电离和激发过程	46
参考文献	48
第3章 ICP 光谱仪器	49
3.1 高频发生器	50
3.1.1 高频发生器的技术要求	50
3.1.2 自激振荡器原理	51
3.1.3 自激式等离子体电源线路	52
3.1.4 它激振荡器	55
3.1.5 高频电流的传输	57
3.1.6 ICP 光源中振荡频率的影响	58
3.2 ICP 炬管	59
3.2.1 通用 ICP 炬管	59
3.2.2 炬管结构及等离子体的稳定性	60
3.2.3 低气流炬管	62
3.2.4 微型炬管	64
3.2.5 水冷炬管	65
3.2.6 层流炬管	65
3.2.7 分子气体的应用	66
3.2.8 炬管延伸管	67
3.3 进样装置	68
3.3.1 玻璃同心雾化器	69
3.3.2 交叉雾化器	76
3.3.3 Babington 雾化器	80
3.3.4 超声波雾化器	83
3.3.5 雾室	86
3.3.6 雾化器及进样系统性能的诊断和评价	88
3.4 分光装置	91
3.4.1 ICP 光源对分光系统的要求	91

3.4.2	发射光谱仪常用的几类光栅	93
3.4.3	光谱仪常用分光装置	100
3.5	测光装置	109
3.5.1	光电倍增管	109
3.5.2	信号处理单元	110
3.5.3	电荷转移器件	111
	参考文献	111
第4章	光谱分析原理	114
4.1	原子发射光谱的产生	114
4.1.1	光谱的产生	114
4.1.2	谱线的宽度及变宽	115
4.1.3	谱线的自吸	116
4.2	定量分析原理	117
4.2.1	谱线强度与浓度的关系	117
4.2.2	标准曲线法定量分析	118
4.2.3	标准曲线非线性问题	121
4.2.4	其他定量分析方法	123
4.2.5	定性和半定量分析	131
4.3	光谱分析条件	135
4.3.1	高频功率的影响	135
4.3.2	工作气体流量	140
4.3.3	观测高度	144
4.3.4	其他分析参数	146
4.3.5	分析参数的优化	148
4.4	灵敏度、检出限和精密度	152
4.4.1	分析灵敏度	152
4.4.2	检出限	152
4.4.3	精密度	153
4.5	干扰效应	155
4.5.1	物理干扰	155
4.5.2	化学干扰	157
4.5.3	电离干扰	159
4.5.4	光谱干扰	160

4.6 标准溶液的配制	171
4.6.1 单元素标准储备液	172
4.6.2 多元素混合标准溶液的配制	176
参考文献	178
第5章 ICP 光谱分析的应用	181
5.1 应用领域	181
5.2 建立 ICP 光谱分析法的程序	182
5.3 钢铁及其合金分析	183
5.3.1 碳钢及低合金钢	186
5.3.2 碳钢及低合金钢中微量元素的测定	189
5.3.3 高合金钢	195
5.3.4 高纯铁分析	198
5.3.5 铸铁样品	200
5.3.6 铁合金分析	201
5.4 有色金属及其合金	208
5.4.1 铝及其合金分析	208
5.4.2 金属锆及其合金	212
5.4.3 铜及其合金	214
5.4.4 铅及其合金	214
5.4.5 钨和钼及其合金	217
5.4.6 铌和钽	220
5.4.7 贵金属	221
5.4.8 其他有色金属和合金	224
5.5 水样分析	225
5.5.1 水样直接分析法	226
5.5.2 富集 ICP 光谱法	230
5.5.3 超声雾化分析水样	233
5.6 环境试样分析	235
5.6.1 煤灰及煤飞灰分析	235
5.6.2 固体废物	235
5.6.3 大气飘尘分析	239
5.6.4 土壤	240
5.6.5 水系沉积物	241

5.7 地质样品和矿石矿物样品分析	244
5.7.1 地矿样品的处理	244
5.7.2 矿物和矿石分析	249
5.7.3 地质样品分析	249
5.7.4 稀土元素分析	253
5.8 无机非金属材料分析	255
5.8.1 晶体材料	260
5.8.2 玻璃、陶瓷及其原料	260
5.8.3 碳化物和氮化物材料	260
5.9 化学化工产品分析	260
5.9.1 化学试剂及化学品	260
5.9.2 塑料及涂料	262
5.9.3 化妆品	264
5.9.4 有机材料及有机试剂	264
5.9.5 催化剂及分子筛	267
5.10 食品和饮料分析	268
5.10.1 消化方法的比较	268
5.10.2 粮食	270
5.10.3 蔬菜果品	271
5.10.4 肉、鱼、蛋类	274
5.10.5 茶叶、饮料、奶品及酒类	274
5.10.6 食用油	275
5.11 生物及生物化学样品	277
5.11.1 样品处理	277
5.11.2 植物样品(包括中草药)	279
5.11.3 动物组织样品	279
5.11.4 毛发样品	279
5.11.5 血清及尿液样品	289
5.12 核燃料和核材料	289
5.12.1 高纯铀化合物	289
5.12.2 高纯钷化合物和高纯钍化合物	289
5.12.3 高纯石墨	292
参考文献	295

第 6 章 固体阵列检测器光谱仪及技术	304
6.1 概述	304
6.2 增强型硅靶管检测器	306
6.2.1 增强型硅靶管及其光谱装置	306
6.2.2 SIT 在 ICP 光谱技术中的应用	307
6.3 光电二极管阵列检测器	310
6.3.1 工作原理	310
6.3.2 分析性能	313
6.3.3 PDA 装置的应用	314
6.3.4 PDA-ICP 光谱仪简介	318
6.4 电荷耦合阵列检测器	323
6.4.1 基本原理	323
6.4.2 CCD 检测器特性	326
6.4.3 典型 CCD 检测器 ICP 光谱仪	330
6.5 电荷注入检测器	337
6.5.1 原理与构造	337
6.5.2 CID 的光谱特性	339
6.5.3 CID-ICP 光谱仪	340
6.6 固态阵列检测器 ICP 光谱仪的应用	347
6.7 固态阵列检测器光谱仪技术发展动态	349
参考文献	349
第 7 章 端视 ICP 光谱技术	352
7.1 基本特点	352
7.2 端视 ICP 光源装置	354
7.2.1 加长炬管非气流切割型装置	355
7.2.2 气冷切割型端视 ICP 装置	356
7.2.3 水冷取样锥型接口端视 ICP 装置	356
7.2.4 水冷反吹装置	358
7.2.5 端视 ICP 光源装置的设计原则	358
7.3 分析运行参数	358
7.4 分析性能	359
7.4.1 谱线强度和光谱背景	359
7.4.2 检出限	360

7.4.3	分析动态范围	363
7.4.4	溶剂蒸发效应	364
7.4.5	电离效应	364
7.4.6	典型仪器介绍	365
7.5	应用	367
	参考文献	368
第8章	专用进样装置与技术	370
8.1	火花烧蚀进样	370
8.1.1	装置和工作条件	370
8.1.2	分析性能	371
8.2	直接试样插入装置	372
8.3	电热进样技术	373
8.3.1	原理和装置	373
8.3.2	分析性能	374
8.4	激光烧蚀进样装置	376
8.5	氢化物发生法	377
8.5.1	氢化物发生法工作原理	378
8.5.2	氢化物发生器	379
8.5.3	分析特性	381
8.5.4	氢化物发生法的应用	382
8.6	生成挥发物进样技术	384
8.6.1	痕量碘的测定	384
8.6.2	硫化物测定	385
8.6.3	碳酸盐测定	385
8.6.4	硅和砷的测定	386
8.6.5	汞和铊的测定	386
8.6.6	烟道气和空气飘尘中元素测定	386
8.7	微量溶液进样装置	387
8.7.1	循环雾化装置	387
8.7.2	脉冲进样器	388
8.7.3	微量同心雾化器	389
8.7.4	降低进样泵速	390
8.8	浆液雾化进样装置和技术	391

8.8.1 浆液雾化原理和装置	392
8.8.2 主要分析条件	392
8.8.3 校正曲线	393
8.8.4 浆液雾化法的应用	394
参考文献	397
第9章 有机化合物的 ICP 光谱分析	401
9.1 有机 ICP 光谱分析的用途	401
9.2 炬管结构	402
9.3 有机 ICP 焰炬及其光谱特性	404
9.3.1 有机 ICP 焰炬构造	404
9.3.2 发射强度的空间分布	405
9.4 分析参数的选择	409
9.4.1 高频功率	409
9.4.2 载气流量	413
9.4.3 辅助气	415
9.4.4 冷却气	416
9.5 稀释剂的影响	417
9.5.1 黏度的影响	417
9.5.2 极限提升量	418
9.5.3 检出限	419
9.6 分子谱带的抑制	421
9.6.1 增加冷却气流量	422
9.6.2 氧化抑制法	423
9.6.3 套管隔离法	423
9.7 分子气体、去溶剂和乳化法	425
9.7.1 分子气体在有机溶剂分析中的应用	425
9.7.2 降低等离子体溶剂负载量	427
9.7.3 乳化法分析	430
9.8 有机溶剂对雾化进样及激发的影响	432
9.8.1 对雾化进样的影响	432
9.8.2 对光源温度和电子密度的影响	434
9.9 有机溶剂对谱线的影响	436
9.9.1 增敏效应	436