

地质科技资料选编（四十）

电感耦合高频等离子体发射 光谱分析资料选编

中国地质科学院情报所编

一九七八年三月

前 言

国内外实践证明,电感耦合高频等离子体发射光谱分析是一种灵敏度高(比普通电弧法高1—3个数量级)、精确度高(在含量比检出限高5—10倍范围,相对标准偏差为1—2%)、基体干扰少、分析范围广(即使采用共振线,工作曲线的线性范围也可以从检出限延伸到比检出限高4—6个数量级的浓度范围)以及能进行多元素同时分析的良好分析技术。

电感耦合高频等离子体最初是里德开始研究的(1961年)。他在研究大气压力下维持电离气体(等离子体)的新方法时,根据感应加热的原理使等离子体感应产生高频涡流。他证实输入到等离子体的功率可使气体维持电离并获得 16000°K 的高温。这样的高温不仅能使很多分子分解成原子,而且大大增加原子激发的数目。这就使发射光的强度增大几个数量级。1963年,英国奥德堡(Oldburg)的阿尔布赖特和威尔逊公司的格林菲尔德首先把感耦高频等离子体作为激发源引进光谱分析中。他用2.5千瓦、36兆周的发生器,以忒斯拉线圈或石墨棒点燃氩气使之电离。1969年,美国伊阿华州大学化学系迪金森和法塞尔用这种光源成功地测定3毫微克/毫升的元素。据国外报道,现在这种方法可分析生物分泌液,地表水和排出水,土壤萃取物,植物灰,地质材料(例如硅酸岩、菱镁矿、铬铁矿、含轴岩石),环境样品,陶瓷,水泥,金属,合金以及化学药品等。

国内是1974年北京化工厂化学试剂研究所针对高纯物分析的需要,首先开展感耦高频等离子体光源的研制工作的。打倒“四人邦”,实现华主席党中央“抓纲治国”战略决策以来,这一光源的研试工作犹如雨后春笋,从76年二十多个单位发展到现在不下七十个单位,布及科研、学校、机械、化工、冶金、地质、军事等各部门,都不同程度地开展这一工作。北京化工厂化学试剂研究所,二机部北京三所和五所,上海冶金研究所和西北地质研究所等单位先走一步,摸索了不少经验,取得了可喜成果,例如研制成功仪器系统并检测了其性能,测定了六十多种元素的检出限,与国外文献数据相当或更优;做了一些方法试验和样品分析(例如氧化铅和铝合金样品等)以及解决了高频防护问题等。值得注意的是二机部三所用氩引弧后改用氮气和空气的试验已初步成功。用氮气或空气代替价格较高、供应不足的氩,对普及这种光源创造了有利条件。冶金部有色金属研究院用光电直读光谱仪配上这种光源进行工作,估计将获更好成果。就仪器设备而言,东北铁岭电子设备厂已有GP6—DL2型高频等离子发生器定型产品;上海纸品二厂也正在积极研制。广东汕头工业研究所有专供这种光源系统使用的超声波雾化器定型产品,为开展感耦高频等离子体光谱分析提供了良好的条件。

在这一大好形势下,我们满怀喜悦的心情组编和选译了部分文章,以供从事感耦高频等离子体发射光谱分析工作的同志们参考。但由于水平所限,选编中必有许多缺点错误,诚恳地希望读者给予批评指正。

在本选编的编译过程中,得到许多兄弟单位的热情支持和帮助,特此表示感谢。

编 者

目 录

前 言

1. 感耦高频等离子体光谱光源的探索试验…………… (1)
2. 感耦高频等离子体光源的一些技术问题…………… (5)
3. 发射光谱的新光源—电感耦合高频等离子炬的初步研究…………… (12)
4. 电感耦合高频等离子体光源在发射光谱分析中的应用…………… (27)
5. 高频电感耦合等离子光源发射光谱分析试验报告之二…………… (34)
6. 用于发射光谱的稳定射频氩等离子炬…………… (47)
7. 电感耦合等离子体光学发射光谱法…………… (56)
8. 电感耦合等离子体…………… (65)
9. 射频等离子体发射光谱测定法…………… (68)
10. 感耦高频等离子体多元素同时分析的评价…………… (74)
11. 电感耦合射频等离子体和电容耦合微波等离子体在发射光谱溶液分析
中某些分析性能比较的研究…………… (88)
12. 光谱分析中的感耦高频等离子体发射源 (摘录)…………… (106)
13. 等离子炬是作什么的?—特邀演讲…………… (111)
14. 电感耦合等离子体发射光谱的某些基体效应的研究…………… (116)
15. 感耦等离子体光谱测定中酸溶液的雾化效应…………… (123)
16. 光谱分析射频感应加热的等离子体在大气中放电的计算机模拟…………… (131)
17. 用于光谱分析的一种感耦高频氩等离子体的研究-Ⅱ.多元素同时
分析的折衷条件…………… (149)
18. 光学发射光谱射频电感耦合氟等离子体的研究-Ⅲ.多元素同时分
析折衷条件下的干扰效应…………… (170)
19. 用感耦高频等离子体光源的原子发射光谱法测定硫和磷…………… (187)
20. 使用感耦高频等离子体光源的原子发射光谱法——碘、汞、砷、硒的测定… (195)
21. 应用感耦等离子体光学发射光谱测定岩石中的轴…………… (203)
22. 光谱化学分析中射频电感耦合等离子体放电的远距离耦合单元…………… (210)

感耦高频等离子体光谱光源的探索试验

一、任务的指出

随着电子工业，特别是半导体技术的飞速发展，对材料纯度要求日益提高，这种要求已超出经典光谱分析灵敏度的极限。虽然可采用化学—光谱法，但由于增加操作时间及使用试剂所导致的空白问题也增加了，而且也适应不了对日益提高的分析灵敏度要求。还有一种错误的观点，认为光谱分析已发展到极限水平，要解决更高的灵敏度要求，只能求助其他分析方法，如质谱分析、活化分析、无火焰原子吸收等。我们遵照毛主席的教导，破除迷信解放思想，并且认为应该不断总结经验，有所前进。同时也考虑到目前国内的工厂实验室和研究单位中，具备质谱、活化和无火焰原子吸收的条件者并不普遍，而照像记录式的发射光谱分析仍然是个主要的分析手段，因此就应该提高现有设备的灵敏度，以满足生产和科研的需要。我们决定在光源方面进行改造，采用更有效、更先进的激发方式代替经典的电弧和火花光源。

73年中开始了文献调查工作，以了解国外光谱光源发展动态，查阅了近四年来“Analytical Chemistry”中有关光谱分析的总结评论，访问了北京地区的一些工厂和科研单位，由初步调查情况看来，目前已出现的几种新光源情况大致为：

激光光谱：绝对灵敏度很高，可达 10^{-11} 克，但此为微区分析，消耗试样以微克计，因此相对灵敏度不高，不适合我厂产品分析要求。

经典光源变种：如高电流脉冲氩弧法，需要设备复杂，要560安大电流。其他电弧、火花源变种一般是针对钢铁工业，以提高稳定性为目的。

其他：如直流等离子体、空心阴极等都各有特点，但由于灵敏度不高或操作复杂，不太适合我厂需要。

高频或微波等离子体近年来发展较快，尤其是微波等离子体，日本等国已有商品仪器。高频等离子体，文献报导其灵敏度可达 $0.00n-0.000\mu g/ml$ ，比原子吸收的灵敏度高，分析范围又广，如采用溶液进样，操作手续也较容易。

我们根据厂里生产情况，对比了这些光源的优缺点，主要考虑了灵敏度、使用操作的方便程度、设备的复杂性、器材来源的难易以及我们自己的技术能力和加工能力，最后采用溶液进样、气动雾化、加热去溶剂、高频等离子体激发、照相记录这么一套设计方案。

二、探索试验

在这一方案中主要的关键问题是如何建立高频等离子体。开始时除了文献上的一张等离子炬示意图外，实在是一无所知，而且没有一台合适的高频振荡器。我们首先改装了所里原

有的一台 8 KW、0.3—0.5MC 的高频发生器，将其频率升高到 16MC 左右，进行了一段探索试验。由于频率不够高，耦合到负载线圈上的能量不够大，在这台发生器上始终没有建立起真正的高频等离子体，产生的只是一些线状放电和高频电弧放电。虽然没有得到成功的结果，却为以后实验打下了基础，如采用真空火花探漏器引燃等离子体的方法等。

74 年初从兄弟单位借来一台高频介质加热电炉，频率 40MC，功率 2.5KW，比较适合我们要求。经过改装，把电容输出改为电感输出，在实验过程中，改变氩气流量时，高频电弧放电跳出了管口，形成了火炬状的白炽喷焰，这才第一次获得了高频等离子体。接着又解决了等离子体的稳定性及高频振荡器与等离子体的耦合问题，改进了灯的结构，将冷却气由轴向进气改为切向进气，解决了烧灯管的问题。

第二个问题是试样如何引入等离子体。参照文献资料并考虑厂内加工力量以及试样分析的需要，设计了喷雾加热、去溶剂系统及进样系统，使样品溶液能进入等离子体稳定的激发。

为了试验高频等离子体在光谱分析上应用的可能性，我们拟先 SP—900 火焰光度计连用，得到一些数据后再与 Q—24 摄谱仪工作。但由于高频振荡器的严重干扰，使 SP—900 电子系统无法工作，于是就把高频发生器直接连到 Q24 上，调整了外光路系统，摄出了高频等离子光谱的第一张谱片。随后我们又做了一系列条件试验，改进各种激发条件和物理参数（电学参数由于频率固定而无法可调了），以选取高频等离子体的最佳条件，目前我们选用的实验数据如下：

冷却气流量 (Ar)：15—17l/分
等离子气流量 (Ar)：1.3l/分 (压力 1.5Kg/cm²)
液体提取量：1 ml/分
光学系统：单透镜 1:1 成像，后面另加反射镜。
曝光时间：15 秒
光谱仪狭缝：10μ
光谱仪相对孔径：1:11
感光板：天津紫外 I 型

D—19 显影液 3 分/20℃

F—5 定影液

在上述选定条件下一些元素的灵敏度为：

Cu、Mn、Be、Ti、Cr、Al、Co、Ni、V、Mo	0.0003 微克
Fe、Ga	0.001 微克
Tl、Cd、In	0.003 微克
Zn、Sn	0.01 微克

三、带 入 样 品 分 析

在上面工作的基础上，拟带入 PbO 试样以观察残留 Pb、溶液或其它化学试剂对高频的影响，以便检查是否能应用在实际产品分析中。此外，也可初步看一下灵敏度情况。

1. 选择了分析线对并绘制出18个元素的校正曲线,对短波元素可用 $\Delta P - \log C$ 绘制校正曲线。长波时由于背景加深(这个问题尚有待进一步解决)扣背景后用 $\log R - \log C$ 绘制校正曲线,校正曲线的斜率和线性与一般光谱分析方法得出的差不多,说明高频等离子体光谱可以做定量分析。

2. 由分析线对的数据观察,高频等离子体光谱数据的重现性比一般电弧或火花光源为好,即其稳定性好,适用于定量分析,其重现性达到了原子吸收或火焰光度计的水平。

3. PbO 试样分析:

①取0.5克PbO样品,溶于1:10HNO₃后用2N H₂SO₄去除主体Pb。放置后取上层清液的一半于石英坩埚中蒸干,残渣用1:1HCl转移到盛样器中,使总体积为1ml,在上述选定条件下,进行摄谱。

②为验证方法的可靠性,用加料回收试验来进行。由初步试验看来,除Tl外大部分元素的回收率在70—130%之间。加入量为0.01, 0.02, 0.03微克,不低于一般光谱定量回收率水平,一般光源由于稳定性差尚不及此结果。

③用PbSO₄方式去Pb。溶液中残留Pb量一般在80—100微克,由摄谱结果观察,这么多的残余Pb不致使等离子体产生不稳或熄灭,因此高频等离子体可以做为高纯产品去除主体后的光源使用。

④PbO分析的相对灵敏度:由分析某批号PbO的结果看来试样中含有Fe、Mn、Mo、Al等杂质。绝对灵敏度为0.0003微克的元素有Cu、Co、V等,由于取样量小(PbO为60毫克),则相对灵敏度为 $4.8 \times 10^{-7}\%$ (即0.0048PPm),如果改进富集操作,增加取样量则有希望提高相对灵敏度。

⑤由PbO分析中也可以看出如背景不稳定尤其是长波时,时深时浅)、长波时谱线变宽效应等是潜在问题,有待进一步解决。

四、今后发展趋势

这一阶段工作,我们主要是为了探索高频等离子光源在高纯产品光谱分析上的可能性在各种参数及电学条件基础上模拟或接近文献数据,下一步工作我们拟进行一些本质上的改进,以进一步提高分析灵敏度,并使整个结构经济、可靠。这些步骤有:

1. 将冷却剂由Ar改为N₂,以改进激发性能并降低分析成本。

2. 改进喷雾干燥去溶剂装置,缩小空间体积,以减少延迟时间、节省样品、提高分析的相对灵敏度。

3. 在等离子炬上加直流磁场,以使等离子体收缩、减少光源体积、加强等离子体中心的等离子密度,以提高光源亮度。

4. 将等离子炬的方向由垂直安置改为水平安置,使等离子体的轴心与光谱仪光轴平行,这样可以充分利用光源中样品的发射光谱、降低氩气背景的影响(是否能减少自吸影响尚需通过实验确定)。

5. 最后,考虑等离子光源与直读光度计联用,是最能充分发挥高频等离子光源的高稳定性及高灵敏度优点的方案,如能改为光电直读则可记录发射光谱瞬时值,降低溶液用量,

提高分析的相对灵敏度。

6. 改进样系统。如采用 Ta 片蒸发技术, 则灵敏度可达 ng/ml 级, 而且消耗试样体积仅为 $100\mu\text{l}$ 。

五、设备附图

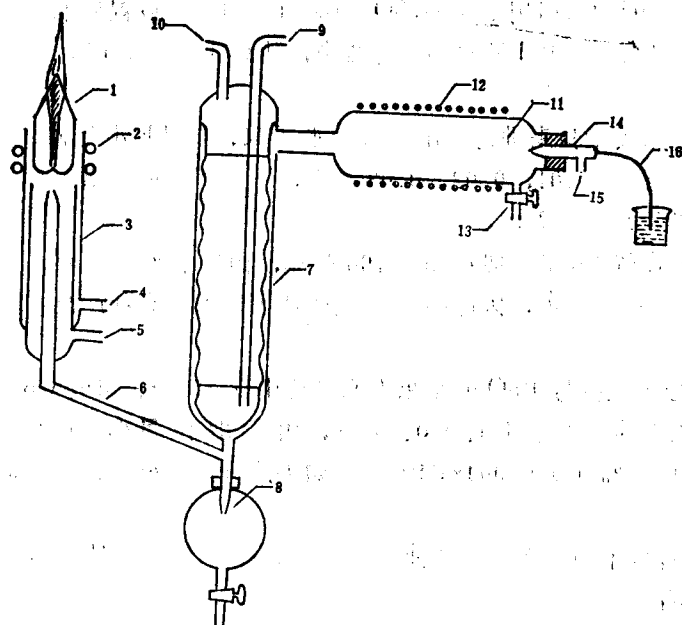


图 1 感应耦合等离子体光源装置图

- | | |
|------------|-----------|
| 1—2 Cp 炬 | 9—冷却水入口 |
| 2—感应圈 | 10—冷却水出口 |
| 3—炬管 | 11—加热雾化室 |
| 4—冷却气入口 | 12—加热炉丝 |
| 5—等离子体气入口 | 13—废液出口 |
| 6—载气管道 | 14—喷雾器 |
| 7—弗利特立希冷凝器 | 15—加压载气入口 |
| 8—废液出口 | 16—吸液管 |

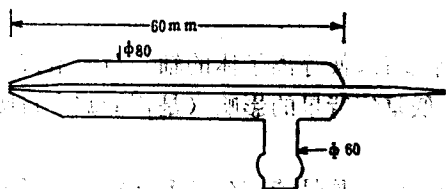


图 2 气动喷雾器

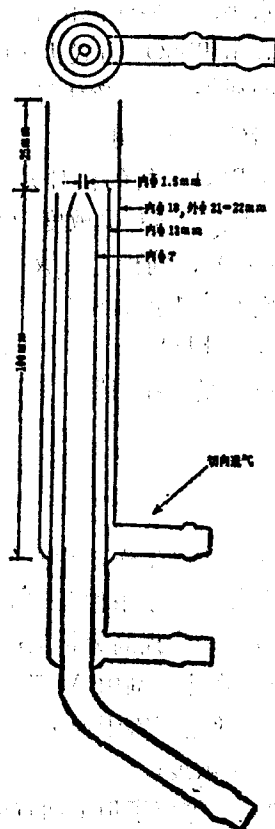


图 3 石英炬管

参 考 文 献

- (1) 采用电感耦合等离子体激发技术, 用发射光谱法检测每毫升毫微克浓度的元素
Anal.Chem, Vol.41, No 8, P.1021, 1969.
- (2) 产生光谱法用干燥气溶胶的气动溶液雾化装置
Spectrochimica, 23B, P.53, 1968.
- (3) 粉末样品中痕量杂质的高频氩等离子炬发射光谱分析

Anal.Chem.Acta, Vol.54, P.397, 1971.

北京化工厂化学试剂研究所

感耦高频等离子体光源的一些技术问题

感耦高频等离子体 (ICP) 光源是 60 年代出现的一种新型光谱光源。74 年以来, 国内开始研究。由于它具有较高的灵敏度、较好的重现性、操作简便, 引起了分析工作者的注意。现在已有很多单位用 ICP 光源进行了摄谱, 给出了各种元素的检出限数据, 并做了样品分析工作。更多的单位正处在筹备和安装阶段。为了促使这一光源在国内更快普及与推广, 早日为社会主义建设事业作出贡献, 现将我们在研制这一光源中遇到的问题 and 体会作一报道, 其中有些看法不一定正确, 希望给予指出。以下分六个方面讨论: 一、高频发生器, 二、ICP 炬管, 三、光路, 四、喷雾器, 五、加热去溶剂系统, 六、高频防护。

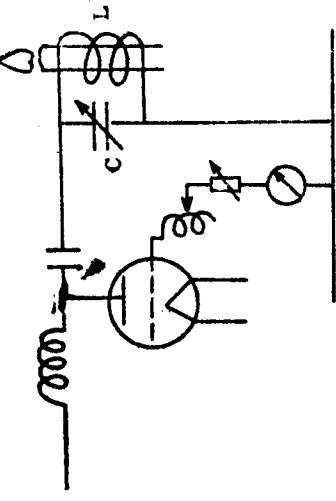
一、高 频 发 生 器

(一) 频率范围

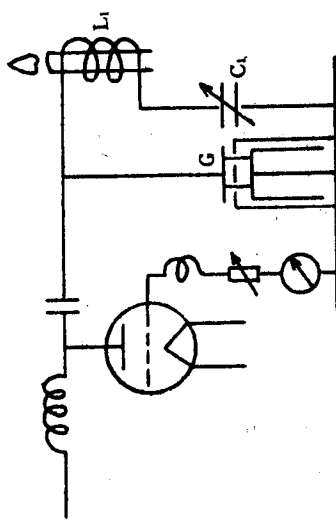
见于报道的频率范围从 5—50 兆周, 采用较高的频率有利于感应线圈与 ICP 炬管的耦合, 因而可以采用小直径的炬管和 1.5—2 圈的感应圈, 提高 ICP 炬的功率密度和亮度。但是用普通的电子管和集中参数的电感和电容元件制作 40—50 兆周的高频大功率发生器是比较困难的, 近年来发生器的频率已趋于 27 兆周的数值。

(二) 功率范围

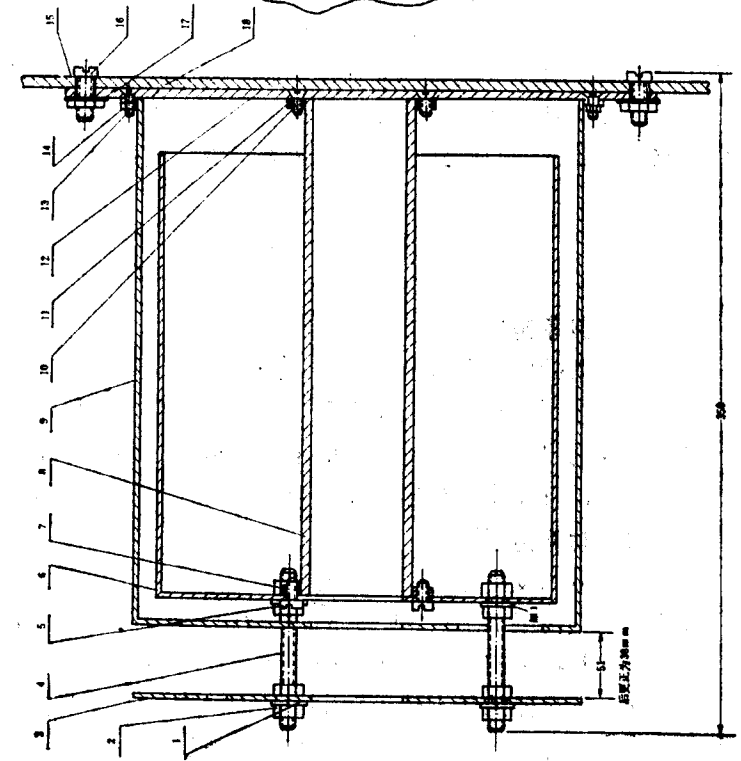
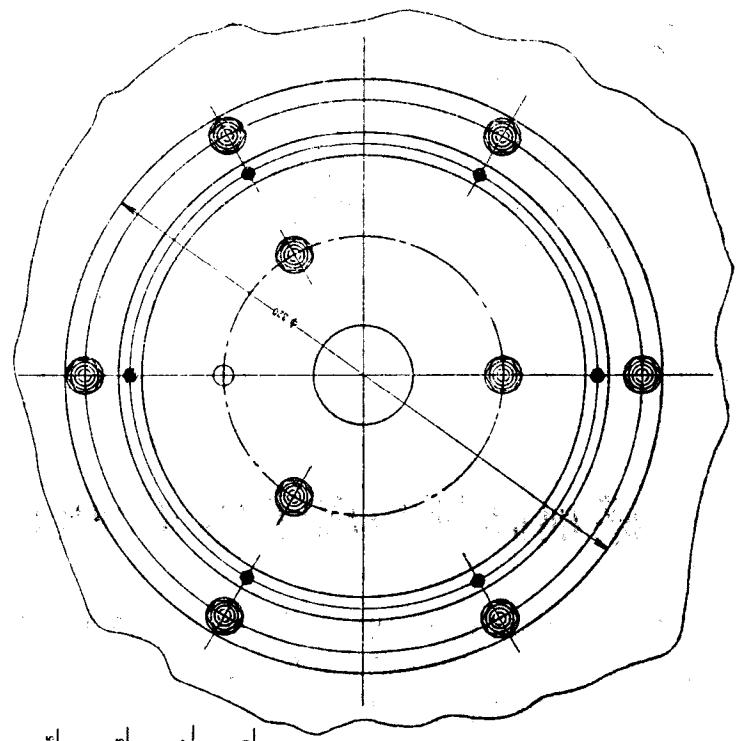
见于报道的发生器功率范围变化很大 (从一千瓦到一、二十千瓦)。我们现在使用的是经过改装的上海纸品二厂 GP-3.5E 型高频发生器, 频率 27—30 兆周, 最大输出功率 2—3 千瓦。摄谱数据表明, 谱线黑度固然随着功率而增加, 但背景增加得更快。因此, 我们并没有用到这台发生器的最大输出功率。我们测量了相当 ICP 炬正常工作时感应线圈的输出功率约为 0.8 千瓦, 考虑到耦合效率及匹配情况, 给出一定的余量, 采用 2.5 千瓦的高频发生器作为 ICP 光源是合适的。



← 图 1 谐振腔型高频发生器
G—频率为 40 兆周的谐振腔。
L₁—2 圈的感应线圈。
C₁—匹配电容。



→ 图 2 GP—3.5 型高频发生器
L—2 圈感应线圈
C—匹配调谐电容



↓ 图 3 谐振腔测绘图

(三) 振荡器类型

我们开始时是用一台介质加热高频电炉改装的, 改装后线路见图 1。特点是有一个谐振腔 G, 其振荡频率为 40 兆周, 工作线圈由直径 6 毫米的空心铜管绕二圈而成, 内径为 23 毫米。真空电容 C_1 是匹配电容, C_1 或 L_1 数值的变化不会影响振荡频率, 这个线路作为 ICP 光源性能是良好的, 但谐振腔加工复杂。

后来我们一直使用上海纸品二厂生产的 GP-3.5E 型发生器, 改装的线路见图 2。它与图 1 基本类似, 只是缺一个谐振腔。工作线圈同时又作为振荡回路的线圈, C_1 则成为振荡回路电容, 因此 C_1 或 ICP 炬负载的变化将会影响振荡器的频率和状态。

这两种线路点火都很容易, 也很稳定。用这两台发生器曾得到的最高检出限见附表。这两种电路作为 ICP 光源的性能的进一步对比尚未进行。但谐振腔电路振荡回路与负载回路分开, 负载的变化不影响振荡频率, 振荡频率也较高。谐振腔结构的测绘图见图 3 (是北大化学系测绘的)。

附表 用两种高频发生器工作时得到的最好检出限 (微克)

元素	谐振腔电路	GP-3.5E 型
Al	0.0003	0.0003
Be	0.0003	0.0003
Cd	0.003	0.01
Cr	0.0003	0.0003
Cu	0.0003	0.0003
Co	0.0003	0.01
Fe	0.001	0.0003
Ga	0.001	0.03
In	0.003	0.003
Mn	0.0003	0.0003
Mo	0.0003	0.0003
Ni	0.0003	0.01
Sn	0.01	0.03
Ti	0.0003	0.0003
Tl	0.003	0.003
V	0.0003	0.003
Zn	0.01	0.03

(1) 检出限采用显线法;

(2) 溶液浓度 (微克/毫升) 乘以曝光时间内吸入的溶液毫升数即为本表所给出的检出限。

(四) 功率测量

为了评价一个高频发生器的性能以及研究 ICP 炬的机理，应该知道在正常工作状态下 ICP 炬从工作线圈获得多少功率。直接测量这个数值是非常困难的，我们采用间接量热法，将一个通有冷却水的铁罐（见图 4）放到工作线圈中，测出冷却水流量 M 千克/分钟，出入口水的温差 $T_2 - T_1 = \Delta T$ 。铁水罐吸收的能量可按式计算：

$$P = 0.07 M \Delta T \text{ (千瓦)}$$

当然，铁水罐在本质上是同 ICP 炬完全不同的，我们无法判断测得值是大于还是小于实际值，但是只要在测量状态时保持高频发生器的各项电参数（屏流、屏压、栅流）与点燃 ICP 炬时的电参数一致，可认为测得值是接近于 ICP 炬所获取的能量的。我们的测得值为 0.8 千瓦。

二、ICP 炬管

ICP 炬管通常都是由两支同心的石英管组成（见图 5）。炬管的尺寸对点火难易和工作稳定性能关系很大，在制作时应保证同心度，有三个参数是需要注意的：

(一) 外管直径

外管直径大，与感应圈耦合好，容易点火，ICP 炬不易熄灭，但 ICP 炬体积增大，能

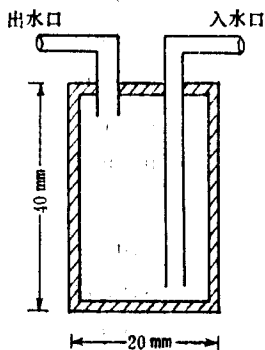


图 4 功率测量铁水罐

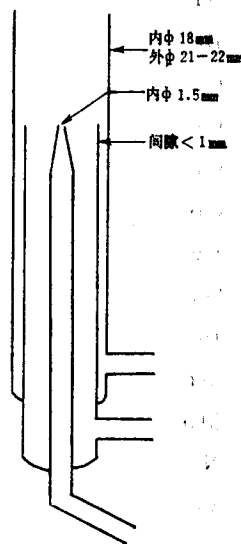


图 5 石英 ICP 炬管

量密度及温度就降低。外管直径小，能量集中，温度和亮度可以提高。一般用内径 18 mm、壁厚 1.5—2 mm 的石英管制作外管。

(二) 外管与中管之间的间隙

这间隙同炬管的性能关系极大。间隙小，容易点火，ICP 炬稳定，冷却气流量也可用得较小，如果这个间隙大于 1 mm，点火就十分困难，冷却气需 15—17 升/分才能正常工作。有些文献报道采用喇叭口结构的炬管。

(三) 载气出口喷嘴直径

当载气流量一定时, 喷嘴直径决定于样品微粒在 ICP 炬通道中的停留时间。喷嘴直径小, 喷射速度高, 样品在通道内停留的时间就短, 这将降低分析灵敏度; 但喷嘴直径过大也是不利的, 由于喷射速度太低, 样品微粒就可能穿不过激发通道。如前所述, 塞阻直径同载气流量有关, 一般以取喷嘴直径 1.5 mm 为宜。

ICP 炬的点火特性有些像低压气体放电管, 点火前呈现高阻抗, 点燃后则相当于一个低阻的短路环。为了使炬管能顺利点火, 点火时必须升高发生器的屏极电压, 增大输出功率。同时加大栅极反馈量, 使栅流与屏流之比为 1 或更多 (不超过最大容许栅流)。此时用火花探漏器或炭棒点火, 只要 ICP 炬一建立, 它相当于给感应线圈加上一个短路负载, 发生器的屏流将立即上升, 而栅流则大幅度下降。而后按试验要求调节屏压, 将屏流及栅流调到所需的数值。我们采用的数值为屏压 4 千伏, 屏流 0.5—0.6 安, 栅流 100 毫安左右。

有些单位刚开展 ICP 光源工作时, 由于经验不足, 往往点不起火来, 或者点起的火不是典型的 ICP 炬, 而是

(1) 长丝状的线状放电。有时放电一直延伸到冷却气管道 (见图 6)。这种放电往往不能自行维持, 点火器一离开就自行熄灭。

(2) 一团缩在管口内的杂乱电弧放电。

(3) 一圈贴附管壁的极照亮的环型电弧放电。

(2)、(3) 两种情况都是十分危险的, 只要持续几秒钟, 就会将贵重的石英炬管烧坏。迁到这两种情况应立即停机, 检查原因。若炬管的中层间隙过大, 则可换一个炬管试点; 若管内有冷凝水气, 可用吹风机吹干再点; 若冷却气流量不够大, 可将冷却气流量开到 15 升/分或更大, 待点着后再降低到常用量。

产生线状放电的原因很可能是高频功率不够。继续升高屏压, 线状放电就会突然转换成 ICP 炬。

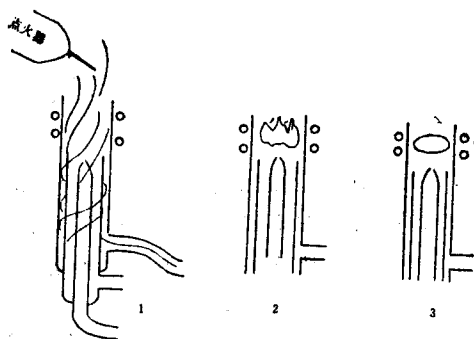


图 6 不正常放电

1. 线状放电, 2. 杂乱电弧放电,
3. 环形电弧放电

三、光 路

光路系统的任务是将尽可能多的 ICP 炬辐射能量送进光谱仪狭缝。对 ICP 光源, 一般采用 1:1 单透镜成像系统, 光源成像在摄谱仪的狭缝平面上, 像的面积有 2—3 cm², 而狭缝面积只是 1 mm × 10 μm, 能进入狭缝的只是光源的总发射量的极小部分。这一部分光束进入狭缝后, 还要被摄谱仪准光管光阑挡掉一部分, 因此, 总的光能利用率是极低的。为了提高分析灵敏度, 光路系统可以采用小直径的 ICP 炬管, 缩小 ICP 炬的体积, 增加其亮度以及使用相对孔径大的摄谱仪, 光源后面加反射镜等。我们使用的是 Q-24 石英摄谱仪, 最大相对孔径对 1/11。

应该指出, 光源体积和摄谱仪的相对孔径一旦确定后, 光源的可利用率也就确定了。只要

入射光束已充满摄谱仪的光阑，想通过增加透镜直径，采用多透镜或变型透镜来增加光能利用率的想法都是不现实的。我们曾比较过单透镜、多透镜、放大像、缩小像等各种情况，照像底板上的谱线黑度都是一样的。

在 1:1 成像系统中透镜也不是越大越好，只要保证入射光束充满摄谱仪的光阑就够了。我们现在使用的透镜焦距 125 mm，1:1 成像，物距与像距都是 250 mm。按摄谱仪的相对孔径 1/11 计算，透镜直径只要 $\frac{250}{11} \approx 25$ mm 就够了，我们用的是 40 mm 透镜。

许多作者报道，不同元素在 ICP 炬中的最佳检测高度是不同的，但在光谱分析中不希望经常调节光路高低，一般说来，摄谱光轴越接近管口，谱线黑度越深，但背景也越深，应综合考虑这些因素，取一折中的检测高度，这个高度还同发生器的屏流、栅流、冷却气及载气流量，以及炬管的性能有关。

我们选取的高度是炬管口上方 5—10 mm。

四、喷 雾 器

一个 ICP 光源的灵敏度，在很大的程度上由喷雾器的性能而决定，目前使用的有气动喷雾器和超声雾化器两种，在国外文献中见到的高灵敏度、低检出限的数据，都是用超声雾化器得到的，其检出限可比气动喷雾器高一个数量级或更多，但其结构复杂，不易自制，现

在国内使用的多是玻璃的气动喷雾器，这种喷雾器系手工操作，参数不易控制，合格率很低，是 ICP 光源的一个薄弱环节。

这种喷雾器的制造工艺如下（见图 7）：

（1）吹外管，（2）在细砂纸上磨口，磨到内孔为 0.4—0.45 mm 左右，（3）拉中心细管，（4）将中心管紧顶在喷口，后面封接，（5）接后吸管，至此玻璃加工程序结束。随后是磨间隙程序，将喷雾器接到加压系

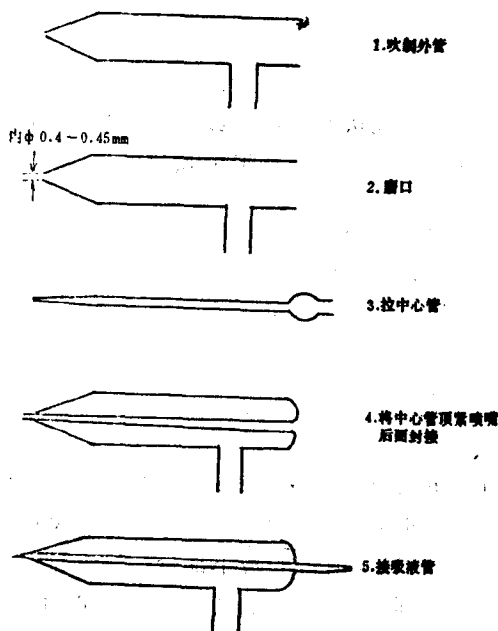


图 7 喷雾器制造工艺

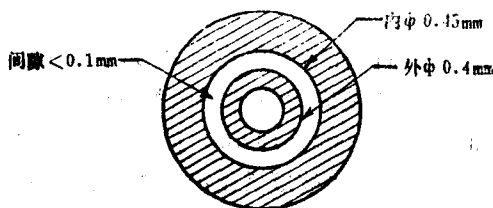


图 8 喷雾器喷口

统上，将压力调到 2—2.5 公斤，用细砂纸磨口，磨几下就要测一下载气流量、溶液提升量及提升负压，直到获得所需的气动参数。典型的参数是：

工作压力	2—2.5 公斤
载气流量	0.75—1.3 升/分
提升负压	>500 mm 水柱, 越大越好。
溶液提升量	>1.5 毫升/分, 越大越好。

用读数放大镜检查喷口形状 (见图 8), 间隙不能大于 0.1 mm, 否则消耗气流量增大, 工作压力降低, 国外文献报道工作压力有用到 3.5 公斤的。采用高工作压力有利于得到超细雾粒。

喷雾器在使用时用固定的工作压力, 溶液提升量的调节靠改变毛细吸液管的粗细和长度而调节。

五、加 热 去 溶 剂 系 统

带有加热去溶剂装置的 ICP 光源, 从喷雾器吸管开始吸入溶液, 到样品颗粒出现于 ICP 炬并到达辐射的饱和平衡状态, 需要一段时间。

在我们的系统中, 载气流量为 1 升/分时, 延迟时间为 15—20 秒, 主要由加热去溶剂系统的内部容积而决定。ICP 光源用作超纯材料分析时, 不希望有过长的延迟时间, 因为它将额外地消耗被分析的试样溶液, 例如曝光时间选为 15 秒, 溶液提升量为 1 毫升/分, 每次曝光参与激发过程的溶液是 1 毫升。但是实际上需要吸入 30—35 秒的溶液, 前面 15—20 秒吸入的溶液只是为了充填整个系统的空间及使其到达饱和平衡状态而已。因此, 在设计加热去溶剂系统时, 在保证装置的效能情况下必须尽量减小内部空间体积, 缩短管道长度。

我们采用的是弗利特立希冷凝器, 二层间的距离很小, 在其出口处作成收口尖管 (见图 9)。由于水的表面张力, 管口处总存有一定高度的水柱, 形成水封, 使得气溶胶不会串入下面的废液容器。

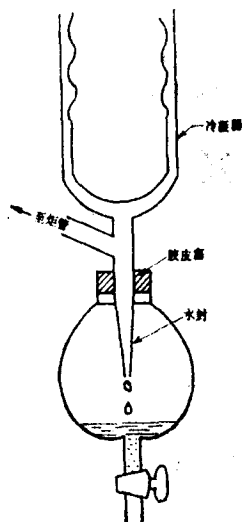


图 9 冷凝器出口装置

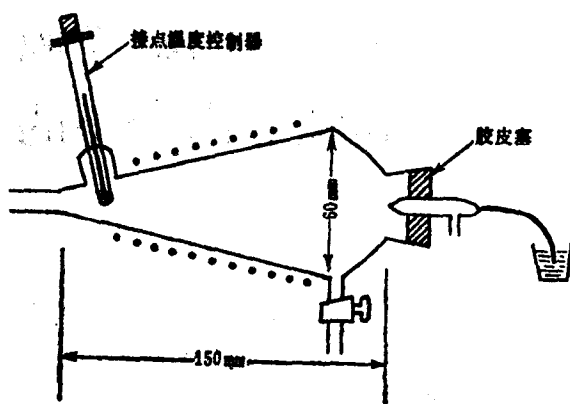


图 10 加热雾化室

加热雾化室作成纺锤型, 减小体积, 外面绕有加热电炉丝, 在出口处上方开一个接口,

插入接点温度控制器,控制加热温度。我们控制在 130°C ,也有人控制在 200°C (见图 10)。

我们试过有回流装置的不去溶剂直接进样,摄谱表明,灵敏度约低一个数量级。为什么不去溶剂时灵敏度会降这么多?我们认为除了水分子吸收 ICP 炬的能量外,在不去溶剂系统中,由于水滴的重力沉降,大部分较大的颗粒在雾化室就沉降了,成为废液由废液管排出。在管道内又继续沉降一部分,只有很小的细雾粒有可能被运送到 ICP 炬,而在加热去溶剂系统中,雾粒从喷雾器喷出后立即蒸发,形成固体的气溶胶,减少了沉降损失,能有更多的微粒到达 ICP 炬参与激发过程,因而有较高的灵敏度。

加热去溶剂系统的缺点是有记忆效应,主体太浓时喷雾器出口会堵塞。

六、高 频 防 护

为了减小高频电磁场对人体的影响,感应线圈及其馈线必须屏蔽。屏蔽合用 2 mm 厚的铝板制成,前方有带铜网的观察窗,侧面有光路孔,通向摄谱仪,上盖可掀开,便于调换炬管。屏蔽合固定在高频发生器的侧壁上。这样的屏蔽合效果良好,操作处的场强降到 5 伏/米以下,合乎安全标准。

高频发生器应有良好的接地。接地线用 40×1 mm 铜带作导线,接地电极用 800×100 mm、厚 4 mm 的铜板作电极,埋深 2.5—3 米,接地电阻小于 4 欧。

高频发生器不能和其它电气设备共用一条地线,必须单独埋设,否则高频电流会串到其它电路设备上,使其完全不能工作,甚至烧毁电子元件。在准备将 ICP 光源与光电直读装置相联接时必须充分注意。

北京化工厂化学试剂研究所

发射光谱的新光源—电感耦合 高频等离子炬的初步研究

一、前 言

电感耦合高等离子体炬,是六十年代初由 Reed^[1] 首先研制成功的一种新的光源。

据最近几年文献^[2; 3; 4; 5; 6]报道,许多光谱工作者已开始利用电感耦合高频等离子体炬作为发射光谱的一种光源,对高纯物质、工业废水、矿物等各种物料进行光谱定量分析,是比较理想的光源。

此种光源的优点,在于它有较好的检测能力,较小的基体效应,较高的灵敏度,较好的再现性,并且可同时测定多种元素。

使用此种光源的缺点:高频电磁场及等离子体炬放出的臭氧对工作人员有一定的危害,

尚需采取必要的防护措施。所使用的氩气比较贵，而且在偏僻边远地区不易得到。

据初步了解，电感耦合高频等离子体炬光谱分析工作，国内已有一些单位开展了这一研究工作，如西北地质研究所、长春应化所、上海冶金所、北京化工厂试剂研究所、401所等。其中，北京化工厂试剂研究所用一台 25 千瓦，40 兆周高频发生器，74 年初就开始做了一些探索性试验，观察了 10 多个元素的检出限，大致和文献报道接近。

遵照毛主席“世上无难事，只要肯登攀”的伟大教导，发扬大庆人“有条件要上，没有条件创造条件也要上”的革命精神，响应英明领袖华主席“抓纲治国”的伟大号召，实行社会主义大协作，铁岭电子设备厂、锦州 155 厂，科学院环化所，国营 405 厂和北京第五研究所共同开展了高频等离子体炬光谱分析的研究工作。

本文针对铁岭电子设备厂生产的“GP8-J5 型高频介质加热设备”修改为高频发生器，进行了电感耦合高频等离子体炬光谱分析系统装置的初步研究，为我国试制“GP6-DL2 型高频等离子发生器”——样机提供了设计依据。并对铁岭电子设备厂试制的“DP8-DL2 型高频等离子发生器”——样机的使用性能进行了粗略的考查。同时对元素的组份影响和多种元素的检出限、标准曲线等进行了初步试验。

研究结果表明，GP6-DL2 型高频等离子发生器样机电性能良好，但要在体积小、自动化和配套方面进一步完善。

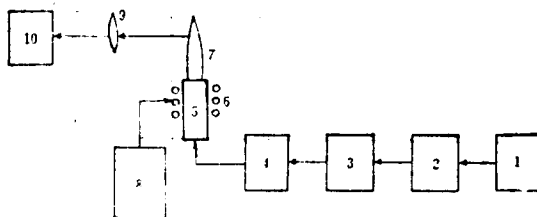
二、仪 器 设 备

(一) 电感耦合高频等离子体炬光谱分析的程序

电感耦合高频等离子体炬光谱分析工作的示意图如图 1。

图 1 电感耦合高频等离子体炬光谱分析系统示意图

- | | |
|------------|-----------------|
| 1. 试样溶液； | 2. 喷雾器； |
| 3. 加热室； | 4. 冷凝器； |
| 5. 等离子体炬管； | 6. 感应圈； |
| 7. 等离子体炬； | 8. 高频发生器； |
| 9. 石英透镜； | 10. ИСП-28 摄谱仪。 |



电感耦合高频等离子体炬光谱分析系统概貌见图 2。

(二) 高频等离子发生器

本工作开始前，国内用于电感耦合高频等离子体炬的高频发生器尚未有商品生产。

在试验初期，采用“GP8-J5 型高频介质加热设备”，将原工作电容位置换成感应圈，作为高频等离子发生器用，尚能产生等离子体炬。

但是，输出功率很小，匹配效果也很差。直观表现是电子管出口风温发烫，即阳极耗增大，辐射也很严重。弧限也不稳定。

后来，经过一些改进，去掉了同轴电缆，又把并联调谐电容改成了感应圈串联联结，这样就取得了较好的效果。在此基础上，设计了 GP6-DL2 型高频等离子发生器。实验证明，这种电路比较适用于等离子负载。功率增大，阳极效率提高，阳极损耗降低，输出也比较稳

定，辐射也明显减小了。下面，试将两种电路的机理加以说明：

图 3 (a) 为 GP8-J5 型设备点火所采用振荡器部分电原理图，图 3 (b) 是 GP6-DL 2 型设备振荡器部分电原理图。

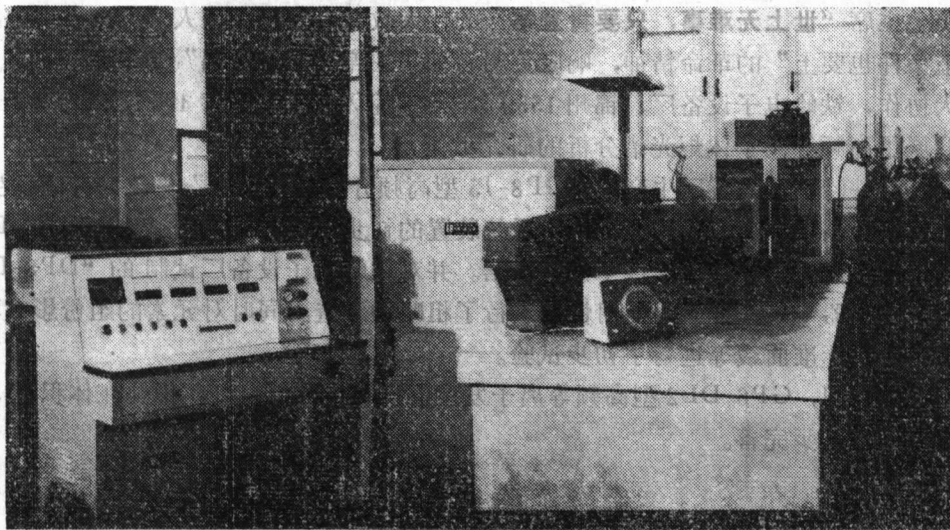


图 2 高频等离子体炬发射光谱分析装置概貌图

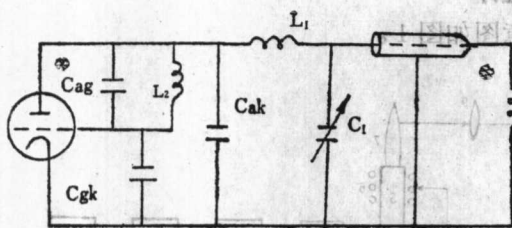


图 3 (a)

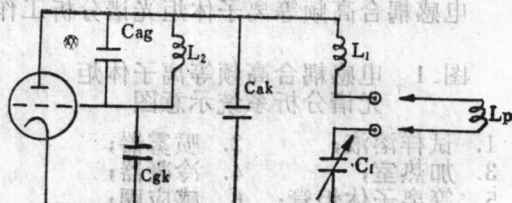


图 3 (b)

以上两个电路，从振荡器等效电路来看，有很多共同之处，不同的是输出电路形式。

共同点是，它们都叫作共阳极双回路电路，因为就其振荡原理上讲，它们有两个振荡回路，如上图所示。一个是由电子管阳——栅极间电容 C_{ag} 和电感 L_2 构成的；另一个是电子

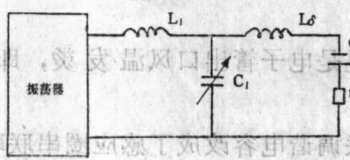


图 4

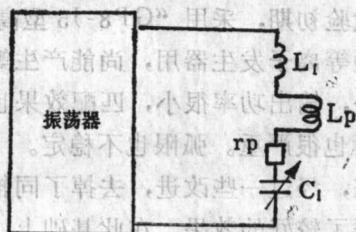


图 5