

电感耦合等离子炬发射光 谱分析原理及应用

潘复兴著



1981年元月

校 订 说 明

感耦等离子体（简称ICP）光谱分析是七十年代初引进我国的新技术。由于这种新型的ICP光源的出现，使发射光谱分析在高灵敏度、高准确度和光电直读自动测量方面向前大大迈进了一步，因而引起广大光谱分析工作者极大的兴趣。目前，国内不少单位都在进行这方面的研究，并有定型的ICP发生器（如上海新兴机械厂的GP3.5—D1和东北铁岭电子设备厂的GP₃—DL₂）产品出售，这就为大力推广此项先进光谱分析技术提供了非常有利的条件。但是，在开展ICP研究的实践中，不但需要对ICP光谱分析的基本原理有比较透彻的了解，而且需要掌握发生器的安装调试、耦合点火、安全防护，以及雾化器的制作工艺等一系列技术性问题，否则，将不能达到预期目的，甚至酿成烧坏石英炬管和伤害人体健康的事故。而现在国内尚无系统介绍ICP光源及其实际操作与应用方面的专著。本书作者潘复兴同志，参阅了大量国内外文献，总结了他和他的同事多年来积累的研究ICP方面的成功经验，特别是在发生器安装调试和同心型玻璃气动雾化器制作方面的具有创造性成果的经验，撰写成此理论与实践相结合的专著。从书中列举的作者测定的微酸性水溶液中19种元素的检测限来看，与美国著名ICP学者V.A.法塞尔1974年发表于美国《分析化学》上的检出限水平大体相当。本书的最大特点是理论与实践相结合，只要读完弄懂此书，就可从无到有较为顺利地建立起ICP光谱分析方法。

我们受作音委托承担该书的校订工作，除对个别字句与段落作必要修改外基本保持原文内容，如遇技术的差错、遗漏及

其他问题，可向（兰州151信箱21分箱）潘复兴同志函问。

安徽省化工研究所分析研究室 王广仪 徐惠兰

一九八零年十月

83.8156
750
C.2

目 录

校订说明

第一章 前 言..... (1)

第二章感耦高频等离子炬光谱分析的基本原理..... (3)

1. 什么叫“等离子体”和“等离子炬”? (3)

2. 作为发射光谱分析激发光源的感耦等离子炬系统..... (4)

3. 感耦等离子炬炬管的结构..... (5)

4. 感耦等离子体的形式..... (7)

5. 感耦等离子体的热绝缘..... (8)

6. 样品悬浮微粒进入不同形状的感耦炬时的行为..... (10)

7. 感耦等离子炬的激发机理..... (11)

8. 感耦等离子炬发射的光谱特性..... (12)

第三章感耦等离子炬的进样系统..... (15)

1. 同心型玻璃气动雾化器及其制作工艺..... (16)

2. 加热室和去溶冷凝器..... (18)

3. 双管样品雾化室..... (20)

第四章GP3.5—D1高频等离子发生器的工作原理、安

装和调试..... (22)

1. GP3.5—D1高频等离子发生器的工作原理..... (24)

2. GP3.5—D1高频等离子发生器的安装和调试..... (31)

3. 点燃等离子炬时应注意的几个问题..... (44)

第五章雾化器、感耦炬各参数与元素测定限的关系..... (47)

1. 关于同心型玻璃气动雾化器与元素分析灵敏度的



关系	(47)
2. 取光高度与分析线黑度的关系	(48)
3. 载气流量和分析线黑度的关系	(50)
4. 振荡管阳流与分析线黑度、背景的关系	(52)
5. 加热室温度与分析线黑度的关系	(53)
6. 酸溶液的雾化效应	(55)
7. 我们所达到的感耦等离子炬光谱分析的测定限	(56)
8. 多元素同时分析折衷条件下的干扰效应	(57)
第六章感耦等离子炬光谱分析应用实例和简单评价	(59)
I、实验装置	(60)
II、工作条件	(60)
III、第三元素影响和工作曲线的确定	(61)
IV、分析程序、重加回收和精密度统计	(66)
V、结论和简单评价	(69)
第七章ICP杰出光谱线表	(70)
参 考 文 献	(115)

第一章 前 言

现代工业的飞跃发展，对测定工业原材料和产品、半导体材料和核燃料、化工原料和环保样品中超微量金属和非金属杂质的分析方法，提出了很高的要求。

这些要求概括起来是：分析灵敏度高、分析速度快、再现性好、准确度高、基体效应小、操作简便、能同时进行多元素分析等，很显然，经典的发射光谱分析法，要满足这些要求是很困难的，必须寻找其它更先进的分析手段。

1961年，T.B.瑞德第一次发表了名为《感耦等离子炬》[1]的著名论文，介绍了他的创造性的科研成果。次年，他又发表了题为《等离子炬》[2]的文章，既解决了感耦等离子炬操作方面的实际问题，又为其奠定了理论基础；他并且预言，这种根据高频感应加热原理产生的温度高达 $16,000^{\circ}\text{K}$ 以上的氩等离子炬，可以作为发射光谱分析的激发光源。从此，使发射光谱分析由被忽视而跃入先进行列的感耦氩等离子炬光源，便成了光谱学家研究的对象。

在把感耦高频氩等离子炬作为发射光谱激发光源的研究中，英国奥德堡的阿布里特和威尔逊实验室、美国依柯华州的阿穆斯实验室，作出了重大贡献。英国的S.格林菲尔德、美国的V.A.法塞尔，是具有代表性的权威光谱学家。后来，P.W.J.M.布曼斯和德玻尔，由于采用灵巧的超声雾化器获得多元素同时分析的很好的检出限而闻名。

现在，使经典发射光谱分析焕发青春的、为发射光谱分析开创新纪元的感耦高频等离子炬，在全世界已被公认为一种目前是最先进的发射光谱激发光源了。感耦高频等离子炬光谱分析自然也就成为最先进的分析方法了。

感耦等离子炬光谱分析之所以享有如此的盛誉，是因为正如文献[3]介绍和我们的实践所证明的那样，它具有如下优点：（1）灵敏度高。在微酸性溶液中，对一般常分析元素来说，0.1~10毫微克/毫升的检出限是容易达到的；（2）稳定性好。我们的实践证明，±3—5%的精密度的很容易达到的；（3）分析范围宽。由于谱线无自吸，分析曲线的直线性区域可以经过4—5个数量级[4]；（4）基体影响小。在原子吸收中遇到的“形成稳定化合物的干扰”，一般来讲，在感耦等离子炬光谱分析中是可以忽略不计的；在电弧或火花光谱分析中严重存在的“电离干扰”，在感耦等离子炬光谱分析中，在1—2毫克/毫升碱金属（如钾）存在下，仅有约±10%[3]，因此，常常可用一套标准分析多种样品溶液；（5）不用电极，避免了由电极造成的污染。

鉴于上述，感耦等离子炬光谱分析是非常适用于超微量测定的分析方法。目前，周期表中将近70种元素已进入感耦等离子炬光谱分析可及的范围。在分析核燃料中的微量杂质方面，与用化学方法分离放射性基体相结合，可以预料，感耦等离子炬光谱分析具有无限的前途。

在国内，自1974年以来，已由一些兄弟单位开展了感耦等离子炬研究工作，并取得了可喜的成果。我们实验室，在调查文献的基础上，近几年来，进行了这方面的研究，在探讨许多元素的检出限和分析铀化合物中的微量杂质方面，积累了一些经验，现编成册，以便互相交流。由于水平有限，文中缺点和错误实属难免，恳请同行和读者批评指正。

在搞感耦等离子炬研究和写本文的过程中，得到了马学桢、朱玉才、陈体温、翁世翼和尤素玲等同志的大力支持和帮助，特此致谢。

第二章感耦高频等子炬光谱

分析的基本原理

1. 什么叫“等离子体”和“等离子炬”

“等离子体”是由英文“Plasma”译来的。

“Plasma”这个字，是在1978年，由欧文·郎米尔新造的。当时，他在从事低气压放电研究，他发现，发光的导电气体渗透性地扩展通过真空系统，其行为与人体的血液相似。所以，他就仿照希腊语“Plassein”（模型），给这种导电气体起个名字叫“Plasma”；至今，这个字，在医学和生物学上，仍被译为“血浆”、“原生质”，渊源也出于此。我们光谱分析工作者所说的“Plasma”（等离子体）确切地说，指的是“电子和正离子浓度处于平衡状态的气体”[5]。它包括，从低气压等离子体、高压热平衡等离子体，到热核反应中完全电离的极高温度的等离子体等一个非常广阔的区域。但是不管哪种等离子体，共同点是，其电子数和正离子数基本相等，气体呈现电中性。

“等离子炬”由英文“Plasma Torch”而得名，意思是“等离子体火炬”。可作为发射光谱激发光源的等离子炬有：直流等离子体喷焰、微波等离子炬和感耦等离子炬等。直流等离子体喷焰，设备简单、成本低，但灵敏度低、再现性差，一般不用它；微波等离子炬具有发射简单光谱、背景低、耗气耗电量少等优点，但化学干扰、电离干扰和基体影响都比较严重，而且再现性和检测能力也比较差。只有基于感应加热原理产生高达 $16,000^{\circ}\text{K}$ 以上高温的感耦等离子炬（简称ICP炬），才是最理

想的发射光谱分析激发光源，因而被广泛采用。

2. 作为发射光谱分析激发光源的感耦等离子炬系统。

正如我们在前言中所指出的，“感耦等离子炬”首先是由T.B.瑞德研究成功的。他把一个外径约26mm的下端开口上端侧面可进氩气的石英管，正确地安放在由5圈水冷铜管所组成的高频振荡线圈的中心。振荡线圈由最大输出功率为10KW的射频加热单元供给能量。工作频率为4MC。石英管的顶端插入一个可上下移动的炭棒。当从侧面进入石英管的旋转氩通过石英管从管口射出时，如果振荡线圈中有射频电流流过，这时，假设把炭棒移入高频磁场中间，温度高达16,000°K以上的氩等离子炬就被点燃（这时可移去炭棒）。T.B.瑞德曾用他的著名的感耦高频氩等离子炬培养过兰宝石和氧化锆晶体。

S.格林菲尔德和他的同事[6]，文德特和法塞尔[7]，在T.B.瑞德感耦等离子炬启发下，经过创造性的研究，独立地研究成功了作为发射光谱激发光源的、可用于实际样品分析的感耦等离子炬系统。该系统，比起瑞德的感耦等离子炬来，不但石英管有很大改进和创造，而且还有一套比较科学的进样系统。这样，感耦高频氩等离子炬配以进样系统就成为一种常用的先进的激发光源了。

感耦等离子炬光谱分析的工作程序示意图如图1所示。溶液样品1，经雾化器2雾化成悬浮微粒，通过加热室3充分汽化后，再经水冷回流冷凝器4把溶剂（水、酸）去掉，干燥的金属微粒由载气流送入感耦炬5进行激发，最后由透镜6把光源的光聚焦在摄谱仪7上进行光谱分析。这个图仅仅给出一个概括的印象，其详细的工作原理，将在下文逐一讲解清楚。

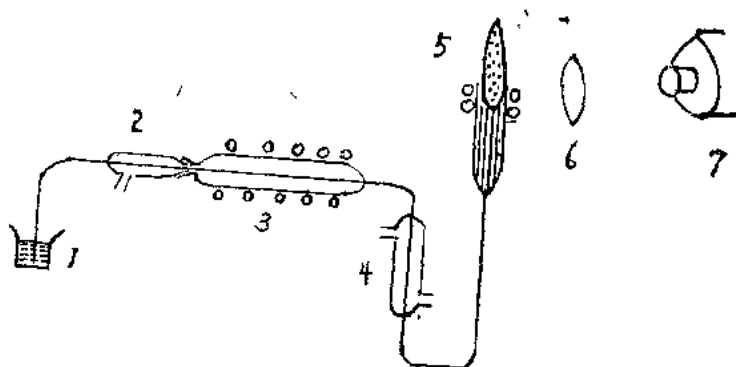


图1.感耦等离子炬光谱分析工作程序示意图。

1.样品, 2.雾化器, 3.加热室, 4.去溶冷凝器, 5.感耦炬, 6.透镜, 7.摄谱仪。

3.感耦等离子炬炬管的结构

产生等离子炬的石英管, 有的叫“等离子炬管”, 有的叫“等离子喷灯”, 有的叫“石英灯”, 名称繁多, 我们认为, 叫“等离子炬管”为宜。作为光谱分析激发光源的感耦等离子炬所用的炬管, 形状是多种多样的。国内比较流行的、我们实验室所用的炬管如图2所示。

据我们了解, 不管什么形状的炬管, 用于光谱分析都有两个共同的特点: 第一, 都是同心型的, 第二, 都由三个管组成, 外管叫冷却剂管, 中间管叫等离子体管, 内管叫载气悬浮微粒管。管内上端有一个直径一般为1.5mm的小孔。个别内管也有缩短到底部的[8]。

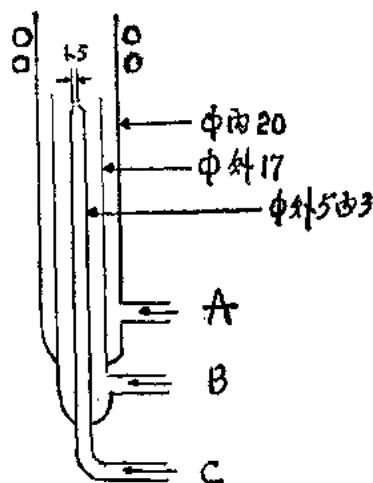


图2.感耦等离子炬管的形状和尺寸

感耦等离子炬光谱分析中实际使用的炬管的形状和尺寸，是部分地建立在理论之上，部分地建立在经验之上的。单独从理论上探讨，要完全考虑引入悬浮微粒（水汽、易电离元素）时的影响是困难的。在选择三个管子的直径时，要考虑如下三点：

(i) 当使用真空探漏仪或特斯拉线圈燃炬时，不产生点燃困难；

(ii) 在供给等离子炬的全部功率区域内和在很大的载气流量之下，等离子炬保持稳定；

(iii) 等离子炬能经得起高的样品喷射速度而不致熄灭。

在感耦炬工作时，冷却氩从A口以切线方向进入；等离子氩从B口进入（切线与非切线均可）；载气氩携带悬浮微粒从C口进入。在一般情况下，三种氩气都用，但是，在有些情况

下，等离子氢在起燃后关掉，有的干脆不用。对图2所示的炬管来说，等离子氢不但不能关掉，而且必须选用适当流量，等离子炬才能正常稳定地工作。

4. 感耦等离子体的形成

感耦等离子体属于近似热平衡等离子体，现在，让我们来研究一下它的形成过程，参看图3。

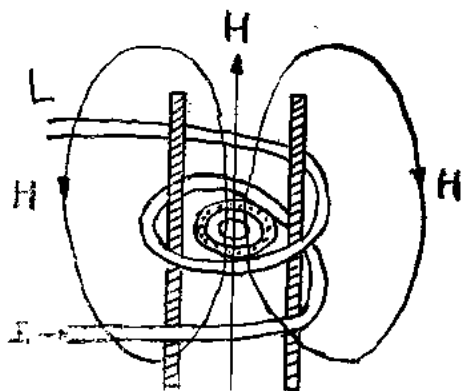


图3. 高频振荡线圈产生的磁场及涡流

L是由外径为6mm的紫铜管围成的高频振荡线圈，由功率3.5KW、工作频率30~39MC的GP3.5—DI高频等离子发生器供电。当L中有高频振荡电流时，在其周围的空间里就产生磁场。这种振荡磁场在方向和强度上都是随时间变化的，其磁力线在石英炬管内是轴向的，在振荡线圈外是椭圆形的闭合曲线。

当接通发生器时，由于氢没有电离，是电的非导体，炬管内虽有振荡磁场，什么情况也不会出现，如果用真空探漏仪在炬管口打几个火花，使氢电离，产生电子和离子种子，这时振荡磁场就立即感应于这种“种子”，使其在相反的方向上加速并

在炬管内沿闭合回路流动,形成涡流,高频振荡线圈象是一个高频变压器的初级线圈,而涡流则相当于只有一圈的短路次级。

这种电子(和离子)被高频场加速后,在运动中与气体分子碰撞就产生焦耳和欧姆热,形成高温,同时发生附加电离,出现更多的电子和离子。所以,等离子体点燃后,几乎“叭”,的一声立即形成主等离子体。

现在,我们再从微观角度来分析一下等离子体的形成过程。

带正电的离子和带负电的电子被高频场在相反的方向加速。由于电子仅仅是离子重量的约 $1/50,000$,所以电子能比离子大很多的速度运动;电子好像子弹,离子好比滚动的大球。在碰撞时,电子把能量传递给原子或离子,并逐出更多的电子,产生更多的离子,同时产生热和光。虽然在碰撞时,经由传递的能量是小的,但是,由于是在高的气压之下,气体原子的浓度很大,所以,仍有足够的碰撞以在电子、原子和离子之间均匀地分配能量,即是说,由于高的碰撞率,在粒子中存在热平衡。

所以,这种在大气压下形成的感耦等离子体叫做近似热平衡等离子体。

5. 感耦等离子体的热绝缘

我们已经知道,被高频场加速的电子流在与炬管轴垂直的平面内沿闭合曲线流动形成涡流,在最大涡流区域内能形成 $16,000^{\circ}\text{K}$ 以上的高温。由于这种涡流是高频电流,存在“趋肤效应”,高温必然要靠近管壁,所以,为保护炬管,就必须对等离子体提供热绝缘。但是,在这样做时必须考虑,即使炬管壁足够冷却,又要维持等离子体稳定不易熄灭。

为此,T.B.瑞德认为,必须使等离子体区域内的被电离

气体再循环。最简单的再循环形式，就是让冷却氩相对于炬管管壁切线引入，这就是T.B.瑞德的著名的涡流稳定技术。切向氩旋风似地由下向上流动（在中心形成低压区），既冷却最外层石英管的内壁，又如产生“热压迫效应”一样，迫使等离子体收缩，电流密度增加，给出极高的温度。同时，使等离子体在炬管口稳定下来。

R.H.斯柯特等[9]，在研究涡流稳定技术时，针对他的系统指出：等离子体收缩（即离开炬管壁）1mm为宜。收缩距离较大（如2mm）消耗氩气太多，且进样品时容易造成等离子体熄灭。反之，收缩距离较小（如0.5mm），又会造成等离子炬的不稳定。根据我们的经验，我们认为，这种说法基本上是正确的。我们仅仅补充一点，就是，当收缩距离小于1mm时，由于炬管壁不能得到足够的冷却，偶尔会造成硅的发射，使分析硅时产生很大误差。

感耦等离子炬的完整的工作示意图如图4所示。

还必须指出，这种达到16,000 °K以上高温的感耦炬与一般化学上的燃烧火焰是完全不一样的。感耦炬所用的工作气体，从化学上讲，实际上是没有变化的，只是在炬内被电离而后又复合而已，所以，从原则上讲，可以用一个封闭系统把工作气体收

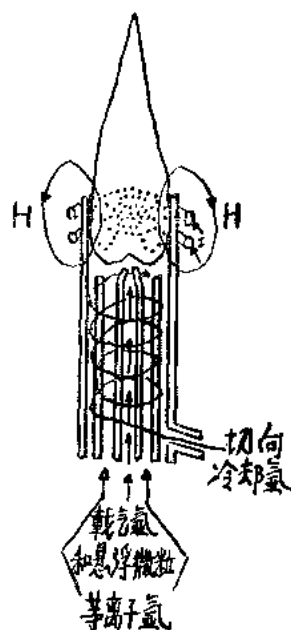


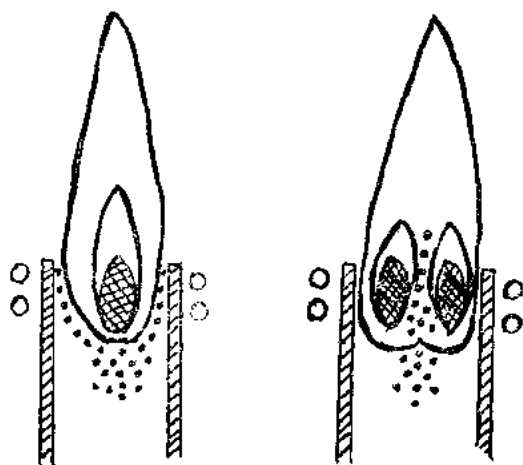
图4. 完整的感耦等离子炬工作示意图

集起来循环使用。

6. 样品悬浮微粒进入不同形状的感耦炬时的行为

感耦炬具有很高的温度，这为样品悬浮微粒的原子化和激发造成了极为有利的条件。但是，要使悬浮微粒克服气体的热膨胀有效地进入等离子炬并在炬内保持尽可能长的时间是困难的。

V.A.法塞尔认为“感应加热的趋肤效应在解决这个问题方面变得很有用”[10]。所谓“趋肤效应”就是指的“假设频率、导体的电导和尺寸满足某种条件，电流主要在导体表面薄层内流动”[11]的现象。



(a) 低频 (泪滴形) (b) 高频 (汽车胎形)

图5. 样品悬浮微粒在低频和高频等离子炬中所走路线图

等离子体是电的良导体。当高频振荡电流(涡流)在其中形成时，很显然也存在趋肤效应，而趋肤深度(Skin depth)与电流频率的平方根成反比。所谓“趋肤深度”就是电流值下降到其表面电流值的 $1/e$ 处的距离。由于趋肤深度随电流频率的增

大而减小，所以不同频率的等离子炬其形状也就不同。4MC的感耦等离子炬的形状像个泪滴，如图5(a)所示；30MC的感耦等离子炬是环形的，从底上看像个“汽车胎”或“炸面圈”，车胎温度高，胎孔温度低，如图5(b)所示。

根据V.A法塞尔等的观察[10]，在样品悬浮微粒注入低频（约5MC）等离子炬时，有沿着颇不规则的路线环绕外表面的趋势。而当悬浮微粒注入高频（如30MC）等离子炬时，由于射入低温胎孔阻力较小，所以能有效地注入。在后一种情况下，当悬浮微粒中含有钙或钠时，可以从轴向通道内的黄红色或杏黄色光看得非常清楚。这两种情况的示意图，可参看图5(a)和(b)。所以，一般都用30~55MC高频等离子炬作光谱分析的激发光源。

7. 感耦等离子炬的激发机理

感耦高频等离子炬的汽车胎形状，为样品悬浮微粒有效地注入等离子炬创造了良好的条件。但是，要使悬浮微粒有效地进入炬、充分原子化和有效激发，还要有一些条件与之相配合。

其一，载气悬浮微粒管的喷射小孔要确定得合适，而且距振荡线圈底部的距离要安放得适中。对于通过小孔的不变的氩流，悬浮微粒进入等离子炬的喷入速度与孔直径的平方成反比。一般来说，小孔直径定为1.5mm。小孔如果距振荡线圈底部太近，会被烧熔堵死，太远又难以使悬浮微粒喷入等离子炬，一般1—2mm即可。

其二，要选好最佳载气流量。载气流量的大小，决定悬浮微粒喷射速度的大小。根据我们的观察，载气过小，流速过低，载气不能穿过炬的汽车胎孔，形不成“通道”，样品悬浮微粒也就无法进入炬内。载气过大，流速过高，样品悬浮微粒在炬内的滞留时间将不适当地短，这两种情况都不能使分析线强

度增加。只有选择适当的载气流量，既能使悬浮微粒有效注入炬中心的轴向“通道”，又能使悬浮微粒在炬内滞留较长时间，这样才能使微粒有效激发，从而使分析线达到最大强度。

根据V.A法塞尔等的初步测量[10]，感耦炬的轴向通道内的气体温度大约是 $7,000^{\circ}\text{K}$ ，而且，在整个轴向通道内，温度的分布是相当均匀的。这个温度比一般用的最热的化学燃烧火焰里所达到的温度高约2倍。

可以想像，当样品悬浮微粒射入汽车胎孔，进入炬的核心区之后，由于高频功率的大部分在“汽车胎”内（趋肤深度内）被吸收，悬浮微粒就被从旋转氢气来的传导和辐射，即约 $7,000^{\circ}\text{K}$ 的高温所加热。在这样的高温中，悬浮微粒中的溶剂（水、酸）被完全汽化，金属和非金属微粒被充分原子化，任何分子是不可能存在的。由于这些自由原子是处在惰性氩的气氛之中，不可能与其它元素（如氧）相结合，所以，在自由原子浓度最大的轴向通道内，以很大的几率受热激发，形成一个很薄的辐射源，发射出很强的原子和离子光谱。这就是感耦高频等离子炬作为光谱分析光源的激发机理。

此外，还可以顺便看出，这种间接加热激发还有一个很大的好处，就是，由于样品悬浮微粒是集中在高频涡流的轴向通道内，样品微粒的巨大改变，将不要求有效地改变炬的功率，就是频率的影响也是极微的，只有0.1 MC.这也就是工作曲线的直线范围可包括4~5个数量级的原因之一；另一个原因是，低浓度端背景低、灵敏度高，高浓度端又没有自吸[12]。

8. 感耦等离子炬发射的光谱的特性

参看图6，那是我们的感耦炬工作时的情况。

由实际观察可以看出，感耦炬具有三个较为明显的区域：核心区（或第一区）、第二区和尾焰区。