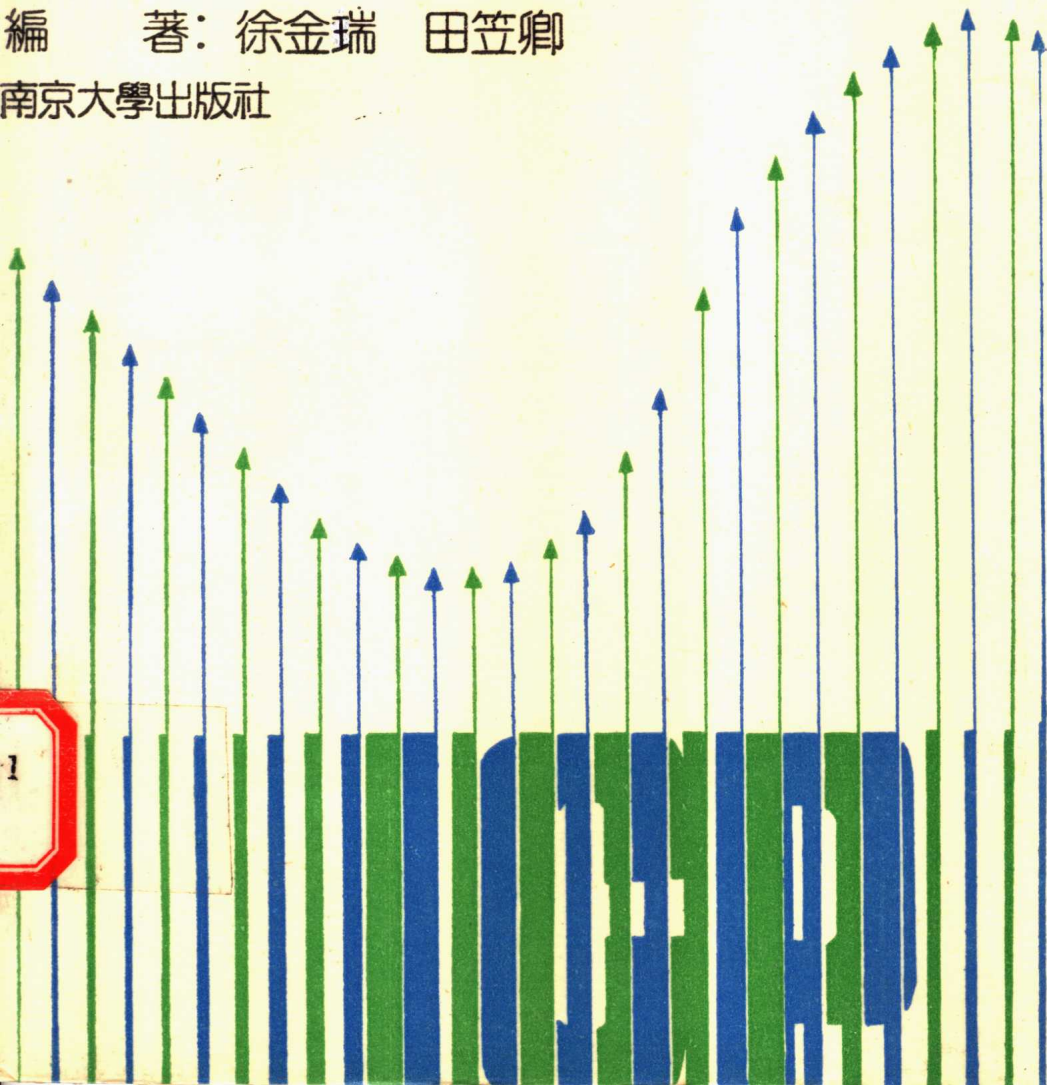


ICP

發射光譜分析

編 著：徐金瑞 田笠卿

南京大學出版社



ICP 发射光谱分析

徐金瑞 田笠卿 编著

南京 太 学 出 版 社

1990 · 南京

内 容 提 要

本书详细介绍发射光谱分析用的新型激发光源——电感耦合等离子体(ICP)的发生、特性和激发机理; ICP 发射光谱分析的基本原理、使用装置及其在各个领域的应用。书末附有ICP发射光谱分析用的波长表和光谱图片。本书可供大专院校师生及从事光谱分析的有关人员参考之用。

ICP发射光谱分析

徐金瑞 田笠卿 编著

南京大学出版社出版
(南京大学校内)

江苏省新华书店发行
江苏新华印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张10.5 字数270千
1991年1月第1版 1991年1月第1次印刷
印数1—1,000

ISBN 7-305-00636-X

0.35

定价: 7.50 元

前 言

发射光谱分析的历史应该说是从Bunsen和Kirchhoff的火焰发射光谱分析法开始的, 此后的100多年中, 电弧、火花作为发射光谱分析的主要光源, 广泛地应用在许多领域的金属元素分析, 对于促进近代物理学和量子力学的诞生和发展起了不可估量的作用。

到50年代的中期, Walsh和Alkemade等人提出了原子吸收光谱分析法, 实践证明它在灵敏度、准确度和应用范围等方面均比发射光谱分析优越。因此, 原子吸收光谱分析迅速地得到了发展和普及, 而以火焰、电弧、火花等为光源的发射光谱分析法, 除了特定的某些应用之外, 基本上处于停滞的状态。

最近20年间, ICP发射光谱分析, 即用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, 简称为ICP)作为光源的发射光谱分析的登场, 使发射光谱分析的面貌焕然一新。它不仅保留一般发射光谱分析的特点, 而且具有灵敏度高, 精确度好, 基体干扰少, 工作曲线的线性范围广(5—6个数量级), 可以同时进行多元素分析等优点。因此, 日常多元素的微量分析逐渐开始从原子吸收光谱分析法转移到ICP发射光谱分析法上来了。

目前, ICP发射光谱分析已广泛应用于金属分析, 石油及高

分子分析，农业及食品分析，环境及地球化学等各个领域的分析，实践将回答：“ICP发射光谱分析是否能成为溶液分析之王而来临？”

为了推广ICP发射光谱分析，开发新的应用领域，促进本方法的基础理论研究，编写本书对于从事这方面工作的光谱分析工作者也许会有益处，但因水平有限，定有许多不足或错误之处，欢迎广大同仁批评指正。

编 者 1986年4月

目 录

第一章 结论	1
§ 1-1 等离子体的定义	1
§ 1-2 等离子体发射光源的种类	2
一 直流等离子体光源	2
二 感应等离子体光源	3
§ 1-3 ICP发射光谱分析	6
第二章 ICP的形成和物理特性	7
§ 2-1 高频放电的特点	7
§ 2-2 ICP的形成	8
一 ICP炬管和气流的作用	8
二 ICP中的感应磁场和电场	8
三 ICP点火三步骤	9
四 耦合回路的阻抗	11
§ 2-3 ICP的环状结构和趋肤效应	12
一 ICP的环状结构	12
二 趋肤效应	12
§ 2-4 等离子体的温度	14
一 热平衡	14
二 等离子体的温度及其测量方法	15
§ 2-5 Abel变换和ICP温度分布	22

一	Abel变换	22
二	ICP温度分布	25
§ 2-6	等离子体的电子密度及其分布	28
一	电子密度的测量	28
二	电子密度的分布	30
§ 2-7	ICP光谱特性	32
§ 2-8	ICP的激发机理	35
一	激发类型	36
二	电离类型	36
三	Penning电离	37
四	复合等离子体	38

第三章 ICP发射光谱分析的基本原理

§ 3-1	谱线强度与元素含量的关系	40
一	基本关系式	40
二	光电直读分析法基本关系式	42
三	谱线的自吸	43
§ 3-2	定量分析方法	44
一	标准曲线法	44
二	内标法	45
§ 3-3	影响谱线强度的主要实验参数	46
一	高频功率的影响	46
二	气体流量的影响	50
三	观测高度	52
§ 3-4	ICP发射光谱分析中的干扰及其校正	53
一	光谱干扰	53
二	化学干扰	69
三	物理干扰	71
四	电离干扰	75
五	干扰的抑制和校正	79
§ 3-5	分析灵敏度、检出限和再现性	87

一	分析灵敏度	87
二	检出限	88
三	再现性	91
四	定量下限	93

第四章 ICP发射光谱分析装置

§ 4-1	ICP光源装置	94
一	ICP炬管	94
二	气体及供气系统	102
三	高频电源及其和ICP炬管的耦合	106
四	雾化器	112
五	雾化室	120
六	微量试液进样装置	126
七	气化进样技术	133
八	有机试液的进样	137
九	去溶装置	139
十	废液排出装置	141
十一	固体进样方法	142
十二	熔融物质进样技术	148
§ 4-2	分光装置	149
一	ICP光源和分光器间光路	149
二	分光器	150
§ 4-3	检出器及测量回路	157
一	照相检测法	157
二	光电倍增管检测	158
三	光电二极管阵列	164
四	硅靶光导摄像管	169
五	析像管	171
§ 4-4	自动控制和数据处理系统	175
一	计算机和测定装置间的中间装置	175
二	计算机和操作者间的中间装置	176

三	分析情报的处理	177
四	ICP发射光谱仪ACT编辑方法	179
五	等离子体炬焰最佳化的调节	188
§ 4-5	ICP和色谱联用装置	193
§ 4-6	ICP和质谱联用装置	195
§ 4-7	ICP和原子荧光光谱联用装置	198
一	ICP-火焰-AFS联用装置	198
二	HCL-ICP-AFS联用装置	199
三	ICP-ICP-AFS 联用装置	203
第五章	ICP 光谱分析中试样的处理	205
§ 5-1	固体无机试样的分解	205
一	酸溶法	205
二	熔融法	206
§ 5-2	有机物的分解	210
一	湿法分解	210
二	干法分解	211
§ 5-3	分离和富集	213
一	蒸发浓缩	213
二	气化分离	214
三	溶剂萃取	216
四	离子交换	219
五	共沉淀法	220
六	色谱分离	221
§ 5-4	玷污	223
§ 5-5	标准溶液的配制	224
一	单一元素分析用标准溶液的配制	224
二	多元素分析用混合标准溶液的配制	225
第六章	ICP发射光谱分析的应用	235
§ 6-1	金属工业分析	235

一	黑色冶金分析	235
二	有色冶金分析	244
§ 6-2	油类分析	246
一	操作条件	246
二	油样稀释剂	247
三	标准试样	248
四	实际样品的分析	249
§ 6-3	生体和临床分析	249
一	生体试样的处理	250
二	人血的分析	251
三	尿液分析	254
§ 6-4	稀土元素的分析	257
一	试样制备	258
二	实验条件和工作参数	259
三	干扰系数	259
四	测定波长检出限及分析范围	259
五	稀土元素测定上的难点	259
§ 6-5	原子能试样的分析	261
一	试样制备	261
二	ICP操作条件	262
三	分析线检出下限和干扰元素	262
§ 6-6	环境分析	262
一	环境试样的预处理	262
二	干扰	264
三	操作条件和检出下限	265
附录		268
附录一	ICP中各元素的主要谱线	268
附录二	ICP中主要Ar谱线	291
附录三	ICP光谱图	292

第一章 绪 论

§ 1-1 等离子体的定义

“等离子体”这一术语来自于拉丁语的“plasma”或希腊语的“πλασμα”，其意思是“形成的某东西”（something formed 或 moulded）。在近代科学中使用这个词的是在19世纪后半期，当时在医学或生物学方面指的是血浆(blood plasma)或者细胞质(proto-plasma)。从当时的观点看来，这些胶体状溶液对生命是十分重要的，因此是十分神秘的东西，是根据“造物主”的意志造出的“形成的某东西”。

20世纪初期，这个术语开始应用于物理学。有人把电离气体，如在真空放电管的中心发光部分电离的气体，电弧放电电极间的气体，大气电离层的气体，太阳电晕放电的气体等，均称为“等离子体”。因为这种气体中含有的各种小的粒子是流动的和神秘的媒介物，这和前面所指的血浆或细胞质有共同点。

其后，根据等离子体内正负电荷几乎相等，整体说来呈电中性的设想，这个物理学上狭义的“等离子体”又进一步地被细分：其一，等离子体可能是固态、液态或气态；其二为弱电离等离子体，此系中性原子或分子的混合气体；其三为完全电离的等离子体，它是只有电子和原子核两者的集合体，因为当温度达到数万度以上时，分子根本不存在，原子也完全电离了。

目前，人们所说的“等离子体”一般是指高度电离的气体，它

属于物质的“第四态”，这种“等离子体”内含有大量的电子、离子，也含有部分分子和原子，整体呈现电中性。

从这些“等离子体”定义可知，多少年来一直在使用的电弧法、火花法和火焰法的光源，都是一种“等离子体”光源，也就是说，我们从很久以前就开始使用“等离子体”光源了。但是在光谱分析用光源的历史中，这些光源已经属于古典的光源，目前一般不称之为“等离子体”光源了，而目前制造和使用的发射光谱分析用的“等离子体”光源指的多半是在氩气或氦气等稀有气体中发生的火焰状放电，诸如直流等离子体喷焰和感应耦合等离子体光源等。

§ 1-2 等离子体发射光源的种类

目前用于发射光谱分析的等离子体光源主要有直流等离子体光源和感应等离子体光源两大类。

一 直流等离子体光源

把一般的直流电弧稍作改进就成为这种直流等离子体发射光源。直流等离子体喷咀 (DC Plasma jet, DCP) 为这一类光源之一例。它是把氩、氦或氦等气体吹入一个装置中进行放电的直流电弧，使弧光以火焰状喷出，其温度高达数千度甚至一万度，将雾化的试液导入其中，使待测元素激发，这种类型的直流等离子体光源称为“直流等离子体喷咀”，如图1-1(a)所示，为了使试样容易导入等离子体，在装置中加上磁场，可使电弧更加稳定。

为了改善等离子体喷咀的性能，有利于试样的导入和激发，降低测定的检出限，可用改正型的直流等离子体喷咀，其装置如图1-1(b)和(c)所示。二支或三支电极交叉，喷焰稳定、温度高，三角区为等离子体的激发区和观测区。这类光源结构简单，造价低，不需要高频电源，但是由于存在电极污染、基体干扰严重、精密度

差等缺点而很少被使用。

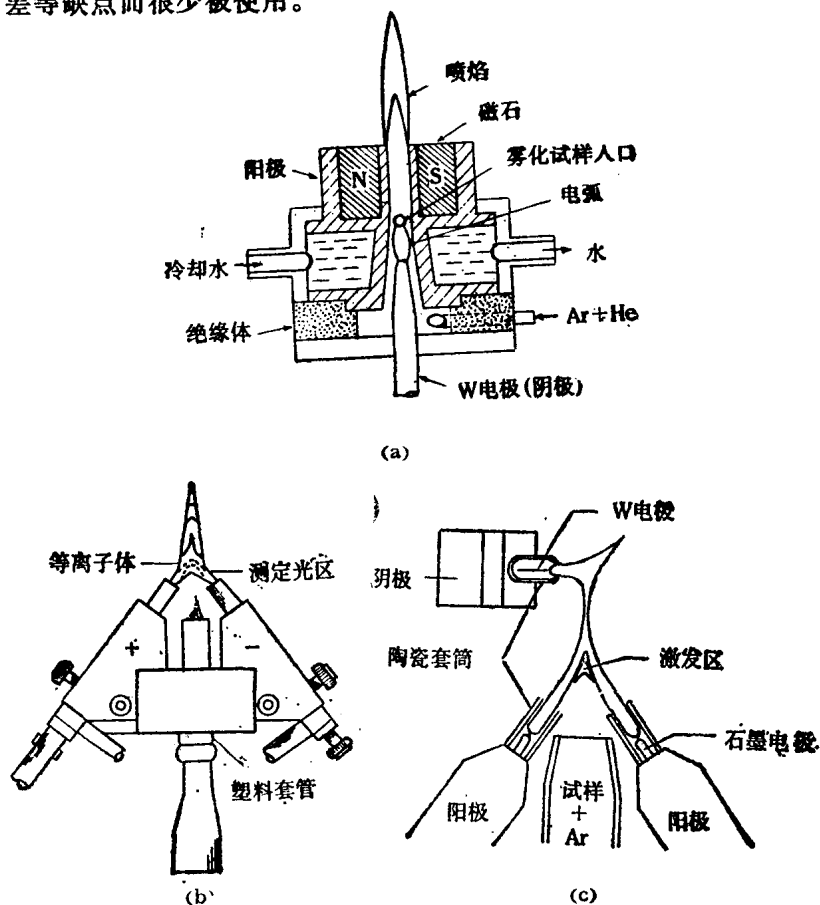


图1-1 直流等离子体喷焰

二 感应等离子体光源

这类光源不用直流电流，而是使用微波或高频，在氩气或其他稀有气体中进行单电极或无电极的感应放电而产生等离子体，试样导入这种等离子体中进行激发和测定。作为发射光谱分析用

的光源,现在通常用的是频率为2450MHz的微波电源和数MHz至数十MHz的高频电源,前者功率为数瓦至数百瓦,后者功率达数百瓦至数千瓦。根据电源和放电管之间的耦合方式不同,放电形式也分为电容耦合型和电感耦合型,如图1-2所示。

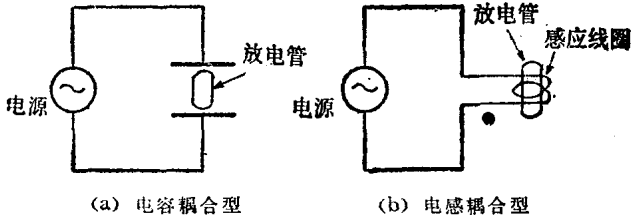


图1-2 电源和放电管间的耦合方式

对于使用微波感应电源,主要有电容耦合微波等离子体光源(Capacitively Coupled Microwave Plasma, CMP),如图1-3所示,它是由磁控管产生的微波,通过一个同轴波导管传到同轴电极的顶端,在氩气等稀有气体存在时单电极端头形成了火焰状的

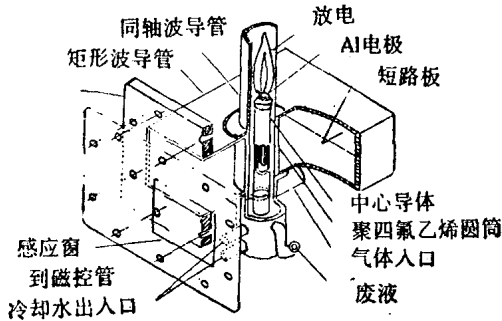


图1-3 CMP光源

等离子体。还有微波感应等离子体光源(Microwave Induced Plasma, MIP),如图1-4所示,它是使适当大小的共振腔(resonance cavity)和微波发生器耦合,其共振腔的中心安有内径2—4 mm的石英管,通入氩气或氮气,点火放电形成等离子体。这

种类型的光源放电稳定，与直流等离子体喷焰相比，背景强度小，适用于测定卤化物等容易挥发的盐类，但是共存元素的影响仍然很大，化学干扰或碱金属的电离干扰严重。

对于使用高频(7—50

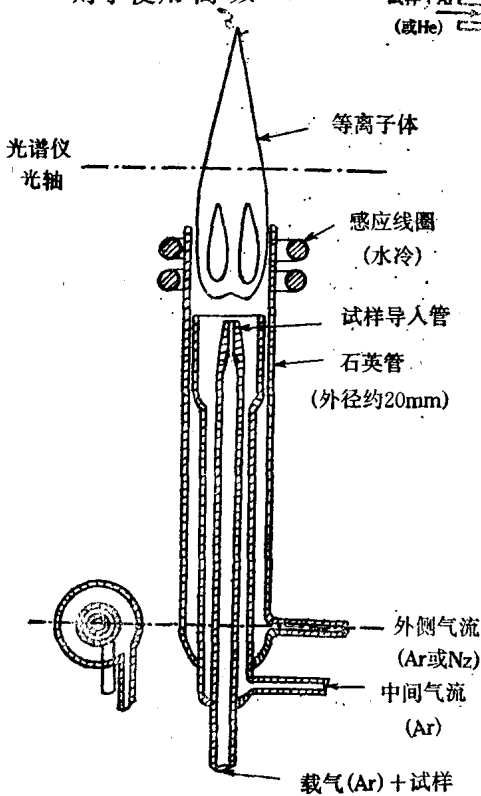


图1-5 ICP 光源

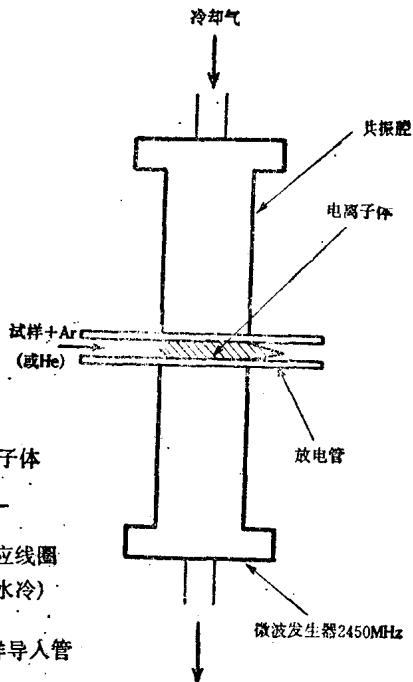


图1-4 MIP 光源

MHz) 感应电源，主要有高频电感耦合等离子体光源 (Radiofrequency Inductively Coupled Plasma, ICP)，如图1-5所示，它是由同轴的三重石英管制作成等离子炬管，管中通入氩气，管的上部绕有2—4匝线圈，并使之和高频发生器感应耦合而形

成等离子体，通过雾化器把试样导入其中激发而进行发射光谱分析。这种利用ICP作为光源的发射光谱分析，简称ICP发射光谱分析，它克服了DCP、CMP和MIP等等离子体光源的缺点，共存物质的影响大大减少，测定的灵敏度和精密度大大提高，目前它已广泛地应用于各种材料中微量元素的发射光谱分析。

§ 1-3 ICP 发射光谱分析

在Babat发现无电极ICP放电之后，60年代早期，Reed对ICP作了开拓性的研究，他设计的等离子体炬管，利用定向气流冷却，得到了稳定的ICP火焰。虽然Reed认识到利用ICP作为发射光谱分析光源的可能性，但是最早利用ICP从事分析研究是在两个相距很远、完全独立的实验室中进行的，一个是英国的化学家Greenfield，另一个是美国的Fassel教授，他们最先把ICP作为光源用于发射光谱分析。此后各国的科学工作者不断改进ICP装置，深入研究ICP光源特性、试样导入、分析条件和干扰效应等，ICP发射光谱分析得到了急剧的发展。70年代中期，ICP光谱仪开始投入市场，ICP发射光谱分析作为一个通用的微量元素分析方法而得到了推广和应用。目前ICP发射光谱仪仍在深入研究和不断改进中，如设计低功率高频发生器，提高功率传输效率，制作降低氩气耗量的“微型ICP”，改善进样技术，降低检出下限， $n+m$ 型ICP光谱仪的研制以及和原子吸收光谱、质谱、色谱、计算机联用等。

ICP光谱装置的日益完善，分析技术的不断改进，使得ICP发射光谱分析广泛地应用在各个领域中，它以其灵敏度高，精确度好，基体干扰小，工作曲线的线性范围大，且可进行多元素的同时测定等特点而“剥夺了原子吸收光谱分析的大部分魅力”，实践将回答：“ICP发射光谱分析是否能成为溶液分析之王而来临？”

第二章 ICP的形成和物理特性

§ 2-1 高频放电的特点

一般的高频放电和直流电弧一样，只要在两根电极间加上高频电压，就会发生高频放电。但是它和直流电弧是完全不同的。

1. 直流电弧中，电子运动是单向性的，而高频放电中，电极间电子运动的方向随高频电场的变化而迅速改变，因此，电子实际上被束缚在电极间的空间中。当气体压力低的时候，电子和分子碰撞的几率小，即使高频电源的功率低，也能维持高频放电；而当气体的压力增加时，由于电子和分子的碰撞，电子损失的能量也增加，要维持高频放电，就要增加高频电源的功率。

2. 电子主要是靠气体的电离而产生的。一般说来，在放电的气体中，电子运动的速度比离子大得多，因此载流子主要是电子。在直流电弧的情况下，来自离子与阴极碰撞时放出的二次电子或者来自阴极的热电子仍起着重要的作用，因此阴极冷却到一定程度时，电子减少而导致电弧熄灭；与此相反，在高频放电的情况下，离子几乎是不运动的，因此就不产生来自电极的二次电子，高频放电能否维持与这部分电子似乎无关，那么电极就可不必安在放电管中，只要安在放电管外侧，使放电管中的气体电离而产生放电，这就是所谓“无电极放电”。ICP放电则属于无电极放电。