

# 高频电感耦合等离子光源

## 光谱分析



地质出版社

# 高频电感耦合等离子 光源光谱分析

高频电感耦合等离子光源光谱  
分析编著小组

地质出版社

## 内 容 简 介

本书全面介绍70年代迅速发展起来的原子发射光谱分析的一种新激发光源—ICp的物理化学性质、激发机理、设备和装置、工作参数各种干扰因素及其在各个领域的应用。可供光谱分析工作者、专业科研人员及大专院校师生作教学参考之用。本书执笔分工是第一章：李如璧，第二章吴达香，其余各章：陈隆懋。

## 高频电感耦合等离子 光源光谱分析

高频电感耦合等离子光源光谱分析编著小组

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑 关英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张：5 字数：128,000

1982年10月北京第一版·1982年10月北京第一次印刷

印数1—2,596册·定价0.90元

统一书号：15038·新846

## 前 言

高频电感耦合等离子体具有检测能力好（在溶液中一般元素的检测限为 $10^{-8}$ — $10^{-10}$ 克/毫升），精确度高，基体成分干扰小，被测元素的浓度变化的线性范围可达5—6数量级，以及能进行多元素同时分析等突出的优点而受到普遍的重视，使长期停滞不前的原子发射光谱分析技术获得新的推动力。在不到十年的时间里已推广普及于各个领域，成一种重要分析手段。高频感耦等离子光源与性能优越的分光仪，光电检测装置及高度自动化的电子计算机结合使用，使它的性能将得到更好的发挥，它在分析化学中的地位无疑也将随之提高。

回顾早在1961年Reed创制了高频电感耦合等离子体作为一种新的热源使用。当时他就预言ICP可以作为一种新的光源而在发射光谱分析上得到应用。果然2—3年后英国Greenfield与美国Fassel等人把这种新光源引进到发射光谱分析中，并几乎同时发表了第一批报告<sup>[2,3]</sup>。当时这些工作并未引起人们足够的注意，但通过他们和Boumans等人<sup>[4]</sup>的努力终于在七十年代初期引起了广泛的重视并应用于各类分析中。目前国外已有十多个厂家把高频等离子光源作为光电直读光谱仪的主要光源成批生产。国内也有若干部门在加紧试制中。发表的文献不断增加，还创办了专门介绍高频感耦等离子光源的刊物。美国化学学会还给Fassel授奖表彰他在高频感耦等离子光源的发展上所作的杰出贡献<sup>[8]</sup>。

我国在这方面起步也不算晚，早在70年代初就在酝酿中。1974年北京化工厂研究所首先点燃成功，其后北京五所，上海冶金所，西安地质所等单位相继开展了这项工作。地质情报所专门出版了两册介绍高频等离子光源的译文集，对国内推广这项新技术起了很大的推动作用。特别是铁岭电子设备厂，上海纸品二

厂，新兴机械厂等为光谱分析工作者，开展对这新技术的研究提供了必要的设备，不少进口的带高频感耦等离子光源的仪器已投入使用，他们均总结出不少经验，发表了大量文章，对开展这一新技术作出了巨大的贡献。

为了更好地推动这项新技术的发展，我们组织了力量结合国内外的具体情况，不揣浅陋编写了本书供有关分析工作者及初学的同志们参考。本书着重介绍目前比较成熟的一些观点，对一些新的见解与动向也作了适当的介绍。由于资料收集的面不够广，而且高频等离子体本身尚处于发展阶段，有些问题尚在争论探索之中，资料、数据的引用不一定代表当前的最新水平。由于时间仓促，水平也有限，错误与缺点在所难免，谨请广大读者批评指正。

西安地质矿产研究所

“高频电感耦合等离子光谱分析”

编写组

一九八〇年十二月

# 目 录

<b>第一章 感耦等离子体的物理特性</b> .....	1
一、等离子体的形成和概念 .....	1
二、趋肤效应与感耦等离子体的环状结构 .....	3
三、感应耦合高频等离子体的光学结构 .....	4
四、电感耦合高频等离子体的温度及测量方法 .....	4
五、影响等离子体温度的因素 .....	17
六、电子密度 .....	27
七、激发机理 .....	29
<b>第二章 高频感耦等离子体所用的发生器</b> .....	32
一、振荡和基本振荡电路 .....	32
二、自激振荡的条件及频率理论 .....	36
三、高频振荡器 .....	39
四、振荡器的工作效率 .....	43
五、振荡器负载的匹配 .....	45
六、等离子体发生器 .....	47
七、几种感应耦合等离子体发生器 .....	51
八、高频的防护及接地 .....	54
九、发生器的调整 .....	55
<b>第三章 炬管与气流</b> .....	60
一、三管同轴式炬管 .....	60
二、装配式炬管 .....	64
三、小型炬管与水冷炬管 .....	65
四、非氩等离子体 .....	67
<b>第四章 进样系统</b> .....	69
一、雾化器 .....	69

二、雾化效率 .....	74
三、不去溶进样系统 .....	76
四、去溶进样系统 .....	77
五、粉末试样直接引入法 .....	79
六、其他进样方法 .....	80
<b>第五章 感耦等离子光源中的干扰问题 .....</b>	<b>83</b>
一、物理因素的干扰 .....	83
二、光谱干扰 .....	85
三、化学干扰 .....	86
四、电离干扰 .....	87
五、去溶干扰 .....	90
<b>第六章 感耦等离子光源发射光谱分析的应用 .....</b>	<b>92</b>
一、概述 .....	92
二、关于感耦等离子体发射光谱分析的检测限 .....	95
三、精密度和准确度 .....	102
四、实际应用举例 .....	103
五、关于样品的处理问题 .....	109
<b>附    录</b>	
1. 各种感耦等离子体光源光量计性能与规格简介 .....	112
2. 元素在感耦等离子体中发射的常用谱线 .....	116
3. 用于测温的 FeI 发射线的数据 .....	143
4. 用于测温的 ArI 辐射线数据 .....	144
5. 有关 FeI 谱线原子跃迁几率的资料 .....	145
6. 两线法的线对、高能级激发电位的能量差以及 根据许多文章的 Ag 值计算出来的 $\log(Ag)_2$ $\lambda_1/(Ag)_1\lambda_2$ .....	145
7. 用于测温的铁谱线能级以及 Ag 值与波长的对 数比值表 .....	146
<b>参考文献 .....</b>	<b>147</b>

# 第一章 感耦等离子体的物理特性

## 一、等离子体的形成和概念

等离子态系指物质处于高度电离的一种特殊状态，又称为物质的第四态。它是由电子、离子、原子、分子组成的混合体。在等离子体内，带正电和带负电的粒子数目几乎相等。从宏观上看，其空间电荷为零。整体呈电中性。本书主要介绍的电感耦合高频等离子体属于低温等离子的一种。

产生电感耦合高频等离子体的设备是由一个石英管和环绕着它的通水冷却的几匝铜管线圈所组成。铜管线圈与高频发生器相接。从高频发生器输出的高频电流在线圈中流动。线圈的轴线方向上便产生一个强烈振荡的磁场。此时因管矩中的氩呈中性不形成放电。倘若用高频火花发生器（Tesla线圈）触发，则氩气发生部分电离，（或用碳棒插入石英管内，因为碳棒是导体，它在交变磁场中由于焦耳热效应而放出热电子，从而亦能引起氩气电离），电离后的氩气可看作为变压器的只有一匝闭路的次级线圈，工作线圈则相当于变压器初级线圈。于是工作线圈与氩气之间产生了耦合，氩气得以充分离解，便形成了火焰。同时，在导电的气体中感应产生一股在垂直于管轴方向上流动的涡流，这股高频感应电流中的带电粒子在运动过程中引起了更多的原子电离，一直达到平衡状态为止。这个状态就是等离子态。此时气体由于焦耳热效应而被加热到9000 K—10000 K。

我们可以将电感耦合高频等离子体看作流体模型。在本书所研究的对象中作为流体的是气体。可用流体力学的方法来处理。

当冷却气体（氩气或氮气）沿着切向导入口管子时，根据流体



力学理论，在等离子体的中心部分形成一个低压区，很象划船时浆端拨动水形成漩涡，于是产生了向轴的流体压力并在轴上形成了一个向下的速度—反向速度。该速度的大小与冷却气体的流速及管子的管径有关。

另一方面，等离子体的形成又是电磁相互作用的结果。因此可以用电动力学的理论加以描述。在感耦等离子体中存在的轴向高频交变磁场由感应线圈高频电流及等离子体本身的感应电流两部分组成。在该磁场中，等离子体的质点受到罗伦兹力的作用：

$$\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B} \quad (1-1)$$

式中三个物理量均为矢量，具有方向性。其中 $\vec{J}$ 是等离子体中M点的电流密度， $\vec{B}$ 是该点的磁感应强度， $\vec{F}$ 为M点单位面积上所受到的罗伦兹力，其方向从等离子体表面指向轴心(见图1—1)。这就形成所谓“磁箍缩”(MHD pinch)。Chase<sup>[1]</sup>用高速摄影证实了等离子体中涡流的存在，测出了由磁压所引起的轴向速度。它的大小与线圈耦合所得的功率呈线性关系。见图(1—2)。从图(1—2)可得：当功率在2—10千瓦范围内变化时，轴向速度的变化为2—8米/秒。

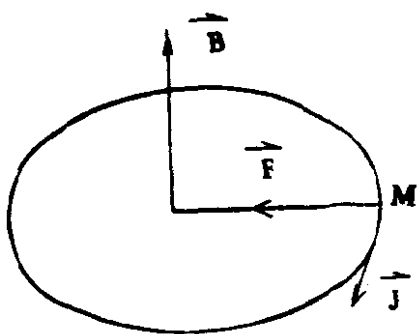


图 1—1 ICP在磁场中受力作用的示意图

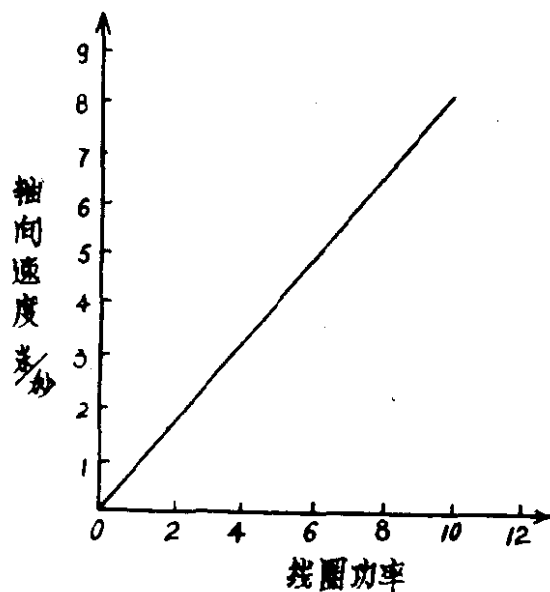


图 1—2 气体的轴向速度与线圈功率的关系 (功率单位 KW)

气体在等离子体中受热膨胀，在膨胀的过程中会引起扩向两

头的轴向速度。Kirkbright<sup>[2]</sup>计算了热膨胀引起的轴向速度约为4.4米/秒。

## 二、趋肤效应与感耦等离子体的环状结构

在这里将引入“趋肤深度”这一术语，当高频电流传导时，导体边缘的电阻比导体中心的要小，因而表面传输的高频电流密度最大。若将导体表面传输的电流定为1，则所谓趋肤深度是指这样的深度即在该处所感应的电流密度为导体表面最大值的 $\frac{1}{e}$ （ $e$ 为自然对数的底）。从表面到 $\frac{1}{e}$ 处这一薄层所感应的高频电流占整体的63.2%，它所吸收的功率占总体积的86.5%，这种高频电流流经导体时有趋向于集中在导体外表层的现象，称为“趋肤效应”。趋肤深度可用下式表示：

$$S(\text{厘米}) = \frac{5030}{\sqrt{\mu\sigma f}} \quad (1-2)$$

式中 $S$ 为趋肤深度， $f$ 为频率， $\mu$ 为导磁率（对气体而言 $\mu=1$ ）， $\sigma$ 为电导率，它是温度与压力的函数。由该式可知趋肤深度和频率的平方根成反比，因此频率增加时涡电流是在靠近等离子体外周的很有限的通路内流动。用这种方法可以形成一个环状等离子体。其轴部与外缘相比较要冷些，这个现象用肉眼就能观察到。趋肤效应使等离子体外围电流密度最大，这种结构形成了一个电学屏蔽筒，当试样注入等离子体的通道时不会影响它的电学参数，从而改善了等离子体的稳定性。Boumans指出环状与高频电流的趋肤效应及气体动力学因素有关。ICP的环状结构是能将它用于分析领域的最重要原因之一。关于这一点，我们将在以后的章节中较详细地予以论述。

### 三、感应耦合高频等离子体的光学结构

作为分析工作光源的 ICP，其外观为一个十分明亮的火焰。

如图1—3所示。它可被划分成三个区域：

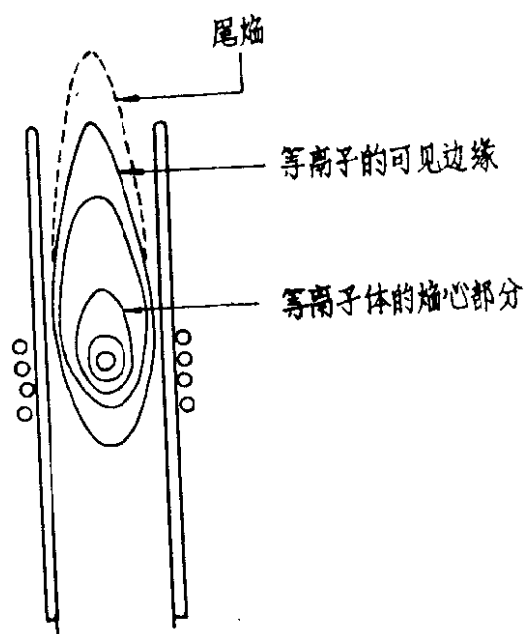


图 1—3 电感耦合等离子体的外观形状

1) 不透明的、温度很高的发光焰心。它绝大部分位于电感线圈的区间内，即在等离子核及高出线圈几个毫米的区域。这部分是等离子体辐射连续光谱最强烈的部分。分析工作很少用到它。这个连续光谱可能是离子的复合或韧致辐射所产生。

2) 在高出线圈 1 至 3 厘米为第二区。这一区域也很明亮，但稍透明。从该区域发出的连续

光谱的强度要比等离子核部分小几个数量级。通常在这个区域能获得被分析元素的最高的信噪比。当用氩气工作时背景主要是由氩线、OH发射带（位于260~325毫微米）及NO、NH、CN、C<sub>2</sub>等弱发射带组成。

3) 尾焰 这部分可延伸到焰心外几十厘米。该区在没有金属蒸气时是透明的（几乎不可见），但当气溶胶喷入时则呈现出典型的焰色。

### 四、电感耦合高频等离子体的温度及测量方法

#### 1. 感耦等离子体的激发形式

一般认为激发有二种方式：利用通过电流使原子激发发光的称为电激发；通过加热方法使原子激发发光的称为热激发。有关

这两种激发的区别以及严格的定义至今尚未十分确定。但可作以下理解：所谓激发，实际上就是用某种方式给原子以一定的能量使之由较低的能态过渡到较高能态的过程。能量的传递可以通过不同的方式。但主要的是将其他粒子的动能通过碰撞转化为原子的激发能。倘若激发主要是由电子引起的就属于电激发；倘若气体分子的平均动能很大而且碰撞激发的几率也较大，则原子的激发能可以由气体的热运动动能转化过来。这样由于发光体表现出一定的“热”性质故称之为热激发。鉴于这种理解，对感耦等离子而言，根据它的形成过程可以认为它主要属于热激发类型，其中虽然伴有电激发但并不占主要地位。

## 2. 热平衡和局部热平衡

既然认为感耦等离子属于热激发型光源，那末表征其“热”性质的首要物理量便是“温度”。

确切地说，温度是描写一个处于热力学平衡状态的体系的物理量。从统计物理的角度来看，温度，实际上是达到平衡分布的系统中微观粒子平均动能的量度。所谓一个体系达到热平衡系指该体系在宏观上达到一个稳定而平衡的状态，此时各种温度趋于一致，因而有一个统一的温度。这时系统中所进行的各种过程都和它的逆过程取得动态平衡，粒子间的碰撞足够频繁，能量交换足够充分以致各种粒子间能达到一个统一的能量分布，也就是说它必须满足下列条件：

- 1) 所有的粒子的速度分布服从Maxwell方程式；
- 2) 各激发态的粒子数服从Boltzmann方程式；
- 3) 分子及其分解产物由一般的化学平衡方程描写，即服从Guldberg和Waage的质量作用定律；
- 4) 原子及其电离产物服从Saha—Eggert方程式；
- 5) 电磁辐射场的分布服从Planck定律。

必须指出，在一般的等离子体中各个区域的情况是不一样的。各点的温度及热力学性质也可能各不相同。各种粒子间的能量交换不很充分，何况放电的性质与条件也可能随时改变。再

者，等离子体的辐射并不能用普朗克函数来描述，这是因为等离子体在一个相当大的波长范围内是“明亮的”。而普朗克分布仅在黑体光源的辐射场中成立。总之，一般来说在等离子体中很难有一个统一的温度。因而在一般的等离子体中热力学平衡通常不成立。但若在光源的一个小空间，其中包含着大量的粒子并在一小段时间内它们有足够的碰撞次数，粒子间进行了充分的能量交换从而建立起热平衡。这时光源中各点的温度在各个时间可以不等。但在某一时刻，某一小范围内各种温度一致或者说热平衡建立在光源中的某一点，但允许在不同点温度可能不等，我们便称此状态为具有局部温度特征的局部热力学平衡状态，此体系达到局部热力学平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium 简称为LTE)。

在我们目前研究的电感耦合高频等离子体系中已有越来越多的证据表明局部热平衡 (LTE) 不成立。有关这一点以后还会讲到。

### 3. 各种温度的定义

感耦等离子之所以获得迅速发展，一个重要的原因在于它能给试样提供很高的温度。温度增加使受激原子数目成倍地增长这一点已得到证实<sup>[3]</sup>。

光谱分析中光源的温度直接影响到分析的灵敏度和准确度。要提高光谱分析工作的水平必须研究光源激发机构的基本过程。这些基本过程的形式及某些定量概念则往往依赖于温度的值。只要知道光源的温度分布便可对这些基本过程的特性有所了解。因而就提出了感耦等离子体中温度的测试问题。

1) 动能温度：当体系达到热力学平衡时，体系中粒子按能量及速度的分布达到平衡。其分布由著名的Maxwell—Boltzmann定律描写。此时粒子的平均动能与温度之间有下列关系

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}KT \quad (1-3)$$

式中 $T$ 即为动能温度。它是反映粒子微观运动平均动能大小的物

理量。当粒子间的碰撞足够频繁，时间足够长时往往能建立起平衡分布，从而就有一个动能温度。在气体放电等离子体中往往包含着各种类型的粒子如电子、离子、原子、分子等。各类粒子自身间常能建立一平衡分布，因此能有各自的动能温度。通常所提到的电子温度 $T_e$ 、气体温度 $T_g$ 都是指它们的动能温度。放电中各种粒子的动能温度可以不相等。

2) 激发温度：粒子除了有动能以外，还有激发位能。动能的大小反映在温度上，表征出一定的“热”性质，位能则没有这种性质。但原子激发位能的高低与引起激发粒子的动能有关。因此激发态上原子的居留数与引起激发粒子的动能温度有关。某一能级 $i$ 上的激发原子的浓度 $N_i$ 与下列各种过程有关：(1) 电子碰撞激发 (2) 高于 $i$ 能级的原子串级跃迁 (3) 吸收光子 (4) 自发辐射 (5) 与其他粒子的第二类碰撞 (6) 感应辐射。前三种过程使 $N_i$ 增加，后三种则使 $N_i$ 减少。此外，电离复合等过程亦会影响 $N_i$ 的大小。由于在放电中各类过程出现的几率各异，情况复杂，一般很难得到关于受激原子浓度和温度之间的简单关系。但是我们有时可以控制放电条件，使得某些因素在放电过程中占主要地位，而另一些显得不很重要的可以忽略不计。当光源处于热平衡状态时，其中激发原子按能级的分布服从Boltzman定律，即：

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{KT_{ex}}} \quad (1-4)$$

式中 $N_i$ 为处于 $i$ 能级的原子数； $N_0$ 为基态原子数； $g_i$ 、 $g_0$ 分别为 $i$ 能级与基态的统计权重； $E_i$ 为 $i$ 能级所具有的能量； $K$ 为Boltzmann常数； $T_{ex}$ 即为激发温度。当光源不处于热平衡状态时，其中激发原子按照能级的分布不服从Boltzmann定律。但对每一个激发能级，如果它有一定量的激发态原子，我们总可以把它写成为Boltzmann定律的形式：

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{W_n}{KT_n}} \quad (1-5)$$

式中的 $T_m$ 即可称为该能级的激发温度。它已完全没有热力学中所讨论的温度的意义。类似地，对于任意两个激发能级，假设在能级上均有一定量的激发原子，而且在能级间跃迁时发射一光谱线，那末我们也可以把这两个能级上的激发原子的浓度写成 Boltzmann 公式的形式：

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{W_{mn}}{KT_{mn}}} \quad (1-6)$$

式中 $T_{mn}$ 称为该谱线的激发温度。同样地，它亦完全没有热力学温度的意义，而只仅仅反映激发该谱线难易程度的一个参量。只有当光源处于热平衡时各条谱线的激发温度才相等，而且等于气体温度及电子温度。

3) 电离温度：电离可以看作是激发的一种特殊形式。电离温度 $T$ 反映了光源等离子体中的电离程度。

4) 振动、转动温度：属于气体动力温度。如果等离子体由分子气体维持，那末在该等离子体中分子本身在不停地转动，而且其中的原子相对于键的平衡位置在不断地振动，分子处在一定的能态之下，根据量子力学原理，在分子能态发生变化时无论是振动能态还是转动能态都是按一定的规律跳跃式地变化，即分子的能级是量子化的。分子在振动和转动能级中的分布也遵守 Boltzmann 分配律。因此可以用分子的振动光谱的谱线强度比来测定温度。

#### 4. 温度的测量：

1) 电子温度的测量：测量电子温度常用的方法有连续光谱法和探针法。前者属光学测量法，后者则属电学测量法。下面简要地介绍这两种方法：

(a) 连续光谱法：连续光谱实质上是电子与离子复合过程的产物。复合是电离的逆过程，它可以是二体复合也可以是三体复合。复合后可以产生辐射也可以不带辐射。应用于电子温度的测量，我们仅考虑二体复合并产生辐射的情形。

复合光谱某二个波长 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 的强度 $I_1$ 、 $I_2$ 与电子能量 $U_e$ 之间

的关系为

$$\frac{U_2 - U_1}{\ln(\lambda_1 I_1) - \ln(\lambda_2 I_2)} = U_e \quad (1-7)$$

式中 $U_2$ 、 $U_1$ 分别为对应能级的能量。将 $eU_e = kT_e$ 代入(1-7)式，则得

$$\frac{U_2 - U_1}{\ln(\lambda_1 I_1) - \ln(\lambda_2 I_2)} = \frac{k}{e} T_e$$

因此，在用光学法则得 $I_1$ 、 $I_2$ 后就可计算出电子温度 $T_e$ 。

(b) 探针(头)法：探针(头)实质上是引入放电空间中的辅助电极，其体积与放电空间相比应很小以保证引进后不会导致放电状态的太大改变。测量简图如图1-4所示，探头电流 $i_p$ 与电压 $U_p$ 之间存在如下的关系：

$$\ln i_p = \text{常数} - \frac{eU_p}{kT_e} \quad (1-8)$$

式中 $T_e$ 即为电子温度。由实验可获得 $\ln i_p$ 与 $U_p$ 的关系图。从该直线的斜率即可求出电子温度 $T_e$ 。

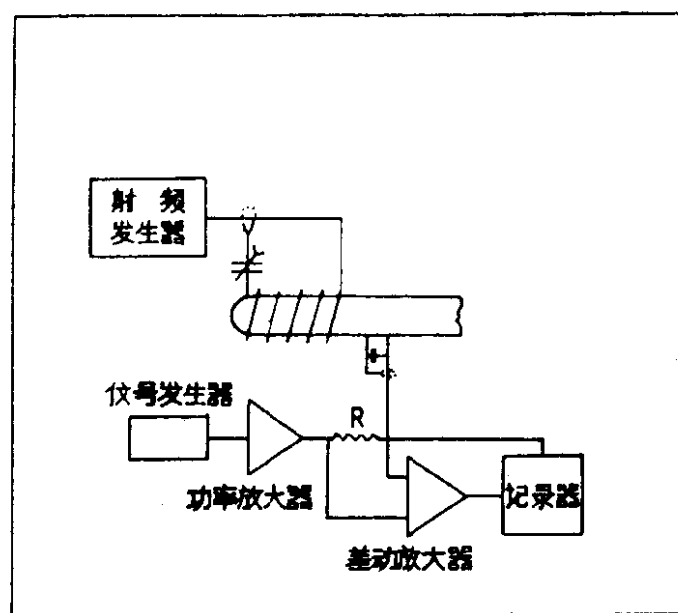


图 1-4 电探针法测量的方框图

2) 气体温度的测定：气体温度是由重粒子（原子、离子）的动能所决定的。气体粒子的杂乱的“热”运动将产生 Doppler



效应一引起谱线增宽。气体温度则可通过测量Doppler轮廓的半宽度经过计算而求得：

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T_g}{m}} \quad (1-9)$$

式中 $\Delta\lambda_D$ 为多卜勒轮廓的半宽度， $m$ 为重粒子的质量， $T_g$ 即为气体温度。

Human<sup>[4]</sup>等人对27MH, 1千瓦的ICP, 在线圈上方15毫米处测量CaI及ArI的谱线宽度, 分别获得5410K及6900K的值。

### 3) 激发温度的测量:

通常用分光技术来测量光源的激发温度, 因为应用这些方法进行测量时不会扰乱燃烧过程。在光源温度很高或探针难于接近光源体系时这是仅有的方法。在各种各样的分光技术中应用最广泛的是谱线反转法、发射—吸收法、斜率法和两线法。

对于具有热平衡特征的光源来说, 单位立体角单位面积的发射与吸收功率可用下面公式表达:

$$B_{(\text{发射})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} \int_0^l dx \left[ \frac{1}{4\pi} A_{qp} h\nu n_q P(\nu) \right] \exp \left[ - \int_0^x dx K(\nu) \right] \quad (1-10)$$

$$B_{(\text{吸收})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu B^b(\nu, T_b) \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^l dx K(\nu) \right) \right] \quad (1-11)$$

$$K(\nu) = \frac{h\nu}{c} (B_{pq} n_p - B_{qp} n_q) P(\nu) \quad (1-12)$$

式中:  $l$  为光路长度,  $A_{qp}$ 、 $B_{qp}$ 和 $B_{pq}$ 分别为自发辐射、感应辐射和感应吸收几率,  $n_q$ 、 $n_p$ 为参与跃迁的较高和较低量子态的粒子数密度。  $P(\nu)$  为谱线轮廓函数,  $B^b(\nu, T_b)$  为温度是 $T_b$ 、频率为 $\nu$ 的黑体源的光谱辐射,  $\Delta\nu_{qp}$ 为谱线的总宽度,  $T_b$ 为光源的亮温度,  $h$ 为普朗克常数,  $c$ 为光速。

以(1-10)、(1-11)两式为基础可有如下四种方法测量激发温度: