

电感耦合等离子体 光谱分析



(法) C. 特哈斯 J.M. 默赫麦 著

科学出版社



电感耦合等离子体光谱分析

〔法〕C. 特哈斯 J. M. 默赫麦 著

万家亮 唐咏秋 译

科学出版社

1989

内 容 简 介

电感耦合等离子体光谱分析是60年代初期发展起来的光谱分析方法：它具有检测能力强，基体效应小，精密度高及动态线性范围宽等特点。目前，这种新的分析技术发展很快，已在国内外广泛应用。

本书共分十三章：第一至四章阐述电感耦合等离子体光谱分析的基本理论；第五、六章介绍试样导入系统；第七至九章讲述等离子体的产生机理及等离子体中的各种干扰现象；第十章重点讲述光谱干扰问题；第十一章介绍仪器色散系统的功能；第十二章介绍选择最佳工作条件的方法；第十三章介绍分析应用实例。书后附有按分析对象分类的重要参考文献，共600多篇，力求反映这一分析方法的新技术、新成就。

本书可供高等院校分析专业师生，科研单位的分析研究人员及冶金、地质、化工、农业、环保、商检等部门的分析工作者参考。

C. Trassy J. M. Mermet
LES APPLICATIONS ANALYTIQUES
DES PLASMAS HF
Technique et Documentation, 1984

电感耦合等离子体光谱分析

[法] C. 特哈斯 J. M. 默赫麦 著

万家亮 唐咏秋 译

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989年11月第一版 开本：850×1168 1/32

1989年11月第一次印刷 印张：8 3/8

印数：0001—1 140 字数：214,000

ISBN 7-03-001212-7/O·270

定价：10.10 元

译 者 序

电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析法,以高频电磁感应产生的高温等离子炬为激发光源。自 1975 年出现第一台商品化 ICP-AES 仪器后,发展很快,目前已广泛应用于各种物料的元素分析,并已逐步成为同时测定物料中主要、次要、微量、痕量和超痕量元素的一种新的分析方法。

ICP-AES 分析技术是 60 年代初期发展起来的,虽然已有 20 多年的历史,但由于这方面的专著不多,人们大都是参考文献开展工作。为了适应 ICP-AES 技术迅速发展的需要,我们翻译了由 C. 特哈斯和 J. M. 默赫麦著的《电感耦合等离子体光谱分析》[Les Applications Analytiques Des Plasmas HF (1984)]。本书全面论述了 ICP-AES 分析的最新进展,详细讨论了这种新技术的理论,仪器构造(特别是炬管和雾化系统),应用和从事研究的方法。

为使本书结构更紧凑,在翻译时将原书中第十一、十二、十三章的顺序调整为十二、十三、十一;对原书中作者的疏忽和印刷错误等,亦在译文中予以订正。

本书由唐咏秋(第一至六章)、万家亮(第七至十三章、前言、附录等)翻译,由万家亮通读整理。由于译者水平有限,书中错误在所难免,敬请读者批评指正。

本书初稿承曾云鸮、黄本立、潘凤仪、钱振澎教授,金泽祥、张悟铭副教授审校并提出宝贵意见,在此表示衷心感谢。

译者

原 序

首先希望此书成为电感耦合等离子体光谱分析的一本参考书。本书是作者 15 年来在此领域中的科研结晶,也是近 5 年来举办经常性专业骨干讲习班的教学总结。然而,我们并不认为此书是十分完整的。因为,在这个学科领域中,研究方法是各种各样的。希望通过书中的某些新发现,能够引起读者的注意,这对于一部好的著作来说,是十分必要的。

在此明确地指出,鉴于以往许多应用技术类的书籍很容易过期而失效,尤其是在技术和工艺方面。因此,在本书中没有编排信息处理系统这一章,这方面的发展的确是太快了。这样可使所撰写的内容不致于数月后就马上过时。这种处理方法,也可以应用到其他章节。例如,对当前尚不清楚的某些激发迁移机理,由于缺乏足够的实验证实,许多问题仍然处于假设性阶段。在这种情况下,我们只保留了那些真正有实用价值的假设。这种选择似乎显得有些武断,有时甚至也不容易完全理解;但至少不会向读者提供一些彼此矛盾的知识。

为了应用上的方便,某些问题可能在若干章中都会涉及到。特别是关于等离子体的温度问题:在第七章中,为了研究炬管结构对等离子体参数的影响,涉及到温度问题;而在第九章中,为了解释各种干扰现象又涉及到各种物理参数,其中也包括激发温度。

最后一个难以解决的问题是关于参考文献的书目问题。很难收集到每种分析对象的最完整的参考文献,因为,近几年各种刊物发表论文的速度相当快。我们不得不作出一个决定,当许多刊物上讨论同一问题时,只是有选择地引用那些最完整和最重要的论文。同时,也注意引用容易被人们忘记的那些发明家的部分内容,这部分内容往往富有卓越的创造性。例如,在炬管和超声波雾化

器方面,最早的发明家往往是德国人和苏联人。

在书中,我们故意不引用那些不太准确的工作。事实上,在等离子体这个领域中,许多已发表的各种参数,大部分是不很精确的(如第七章中),在此情况下,当然不可能利用这些发明家的结果。

为了便于分析应用,在书的后面,按照分析对象收集了参考文献的书目。每篇论文还附有标题,这样,以便读者很快地查找到所期望的文献资料。

由于在等离子体光谱分析领域中,所有最新的方法都有很大的发展,将来可能发展更快。这种发展不但是制造商和使用者的成果,也是许多科研工作者的成果。这就需要每个人或者能使每个人都能贡献出所取得的科研成果。众所周知,在科学领域中,单方面的意见是不能收益甚久的,为此,我们将坦率地接受各种批评和建议。

C. 特哈斯

J. M. 默赫麦

目 录

第一章 导论	1
1.1 等离子体简介	1
1.2 等离子体用于分析中的几个问题	2
第二章 光谱概述	4
2.1 基本概念	4
2.2 电子的能级	5
2.2.1 电子的主能级和子能级	5
2.2.2 激发和电离	6
2.3 谱线的产生	7
2.4 原子发射、吸收和荧光	8
2.5 发射谱线的强度	9
2.5.1 玻尔兹曼分布定律	9
2.5.2 谱线强度	11
2.5.3 谱线强度公式的应用	12
2.6 连续光谱与线光谱	15
第三章 等离子体的物理性质	17
3.1 沙哈定律	17
3.2 温度	18
3.2.1 运动温度	18
3.2.2 电子激发温度	18
3.2.3 转动温度	19
3.2.4 电离温度	19
3.2.5 电子温度	19
3.2.6 辐射温度	20
3.3 热力学平衡	20
3.4 温度的测量	21

3.4.1	温度梯度	21
3.4.2	激发温度测定原理	21
3.5	测量温度的方法	23
3.5.1	双线法	23
3.5.2	玻尔兹曼光谱图解法	24
第四章	等离子体光谱分析概述	25
4.1	用于光谱化学分析的等离子体	25
4.1.1	直流等离子体	25
4.1.2	高频等离子体	29
4.1.3	微波等离子体	32
4.2	各种等离子体的比较	33
4.3	检出限的比较	34
4.4	电感耦合高频等离子体发生器	37
4.4.1	发生器的分类	37
4.4.2	频率	39
4.4.3	功率	39
4.5	屏蔽	40
4.5.1	与高频电感有关的问题	41
4.5.2	高频噪音的传播方式	41
4.5.3	屏蔽原理	41
第五章	液体样品导入系统	45
5.1	商品化的雾化器	45
5.1.1	标准气动雾化器	46
5.1.2	具有特殊用途的雾化器	47
5.1.3	超声波雾化器	48
5.2	气溶胶的产生和输送	50
5.2.1	气溶胶的运动	51
5.2.2	气套装置	56
5.3	气动雾化器	58
5.3.1	气动雾化器的分类	58
5.3.2	雾化参数	58
5.3.3	气动雾化器的特性	59

5.3.4	气动雾化中气溶胶粒度	60
5.3.5	关于雾化器的研究	61
5.4	超声波雾化器	64
5.4.1	超声波的产生	65
5.4.2	声波的传播	66
5.4.3	结论	74
5.5	脱溶剂装置	74
第六章	其它进样系统	79
6.1	筛板雾化器	79
6.2	热蒸发法	79
6.3	电热蒸发法	80
6.4	生成易挥发化合物进样法	80
6.5	与气相色谱联用	81
6.6	与液相色谱联用	82
6.7	固体粉末进样	82
第七章	等离子炬管和导入气体系统	85
7.1	炬管	85
7.1.1	炬管的构造	85
7.1.2	ICP 炬的形成	86
7.1.3	炬管的各种几何参数的影响	88
7.1.4	特殊炬管	90
7.2	各种工作参数及其作用	91
7.2.1	固有参数	91
7.2.2	可变参数	92
7.2.3	可调参数	92
7.3	工作条件及工作参数	97
7.3.1	ICP 高频发生器的参数	97
7.3.2	ICP 炬管的参数	97
7.3.3	气体参数	98
7.3.4	雾化器参数	98
7.3.5	光谱观察高度和观察区	98
7.4	气体导入系统	98

7.4.1	ICP-AES 的供气系统	99
7.4.2	气体导入的干扰现象	100
第八章	等离子体的激发机理	102
8.1	等离子体中的各种粒子	102
8.1.1	电子的作用	102
8.1.2	氩离子的作用	104
8.1.3	激发态氩原子的作用	105
8.1.4	氩分子的作用	106
8.2	等离子体作用机理在分析中的应用	106
第九章	电感耦合等离子体中的干扰现象	111
9.1	引论	111
9.2	各种干扰现象	111
9.2.1	干扰现象的分类	111
9.2.2	喷雾干扰和气溶胶迁移干扰	112
9.2.3	脱溶剂干扰	113
9.2.4	原子化干扰和电离干扰	115
9.3	等离子体的物理参数和工作条件	117
9.3.1	空气动力学参数的影响	117
9.3.2	等离子体中谱线强度分布曲线	119
9.3.3	谱线强度观察现象的解释	121
9.4	等离子体中能量迁移方式	124
9.4.1	气溶胶对能量迁移的影响	125
9.4.2	试样汽化过程的能量迁移	125
9.4.3	原子化和激发过程的能量迁移	125
9.4.4	能量迁移方式小结	126
9.5	现象的解释	126
9.5.1	谱线强度分布的解释	126
9.5.2	干扰的解释	128
9.6	其它光源的温度和干扰	129
9.6.1	温度比较	129
9.6.2	干扰比较	129
9.7	结论	130

9.7.1	流量和初速的影响	130
9.7.2	影响干扰程度的基本原则	130
第十章	光谱干扰	133
10.1	光谱干扰的分类	133
10.2	两条谱线的完全重叠	133
10.3	谱线的部分重叠	136
10.3.1	谱线的自然宽度	136
10.3.2	杜普勒变宽——热变宽	137
10.3.3	碰撞变宽	138
10.4	分辨能力的影响	143
10.5	背景干扰	146
10.6	结论	146
第十一章	色散系统	148
11.1	有关的基础理论	148
11.1.1	色散率	148
11.1.2	分辨率	150
11.1.3	仪器的作用	152
11.2	光学系统	154
11.2.1	单色器	154
11.2.2	多道色散仪	159
11.3	特殊色散系统	160
11.3.1	阶梯光栅	160
11.3.2	双单色仪	160
11.4	光栅	161
11.4.1	雕刻光栅	161
11.4.2	全息光栅	162
11.4.3	光栅的特性	162
第十二章	信号、噪音、检出限和精密度	165
12.1	噪音的分类	165
12.1.1	物理噪音与量子噪音	165
12.1.2	检测系统的噪音	166
12.1.3	与等离子体光源有关系的噪音	167

12.1.4 喷雾噪音	168
12.2 最佳工作状态及其调整	169
12.2.1 噪音和信号的关系	170
12.2.2 最佳灵敏度的研究	170
12.2.3 最佳精密度的研究	171
12.3 检出限	172
12.3.1 样品制备时间	172
12.3.2 检出限的估计	173
12.4 结论	175
第十三章 分析应用实例	177
13.1 铀中痕量钼的测定	177
13.2 铁基体中钴分析线的选择	178
13.3 磷酸中痕量钍的测定	181
附录一 激发温度及其变换	185
1. 激发温度及其变换	186
2. 测量激发温度的实例	188
附录二 ICP-AES 分析应用的参考文献	190
1. 文献分类方法	190
2. 书目提要	193
2.1 水	193
2.2 化工产品	199
2.3 有机溶剂	202
2.4 生物样品	204
2.5 食物	209
2.6 饮料	216
2.7 环保样品	217
2.8 地质样品	222
2.9 金属、金属化合物	229
2.10 电子材料	236
2.11 玻璃、石英、陶瓷制品	236
2.12 标准试样	237
主题索引	251

第一章 导 论

1.1 等离子体简介

本世纪 20 年代, Langmuir 和 Tonks 首次引用等离子体 (Plasma) 来定义放电管中已电离但又呈电中性的气体。此后, 人们又继续用这个词来定义含有带电粒子但整体呈中性的物质状态, 尤其在天体物理学上应用较多。我们可以认为等离子体是物质固、液、气三态之外的第四种状态, 即等离子态。等离子体的性质来自库仑引力: 一个带电粒子同许多其它带电粒子相互作用, 但它仍然保持气体的一定性质, 例如可压缩性, 压力正比于绝对温度等等。目前, 对于一些部分电离的气体, 只要它们在宏观上呈电中性, 我们都称之为等离子体。这些等离子体的力学性质同其相应的中性气体的力学性质相同, 但由于在等离子体中存在运动的电子, 其电磁学性质则与中性气体完全不同。

用于光谱化学分析的等离子体从问世至今约有二十多年的历史, 其温度在 4000—15000K 之间, 即使温度下限也比化学火焰 (3000K) 高得多。这样高的温度不仅能使分子解离, 而且可使激发态的原子数目增加, 使光谱强度增大, 这是等离子体光源最主要的优点。

等离子体常按其电离度 α 分类,

$$\alpha = n / (n_0 + n)$$

其中 n_0 为中性原子密度, n 为已电离的原子密度。因此, 等离子体可有强电离 ($\alpha > 10^{-4}$) 和弱电离 ($\alpha < 10^{-4}$) 之分。在热力学平衡时, 氩等离子体中, $\alpha = 10^{-4}$, 绝对温度为 7000K 左右, 而电感耦合高频等离子体光源的激发温度也在 7000K 左右。

1.2 等离子体用于分析中的几个问题

以等离子体为激发源进行元素分析的光谱仪器，应由以下几部分组成：

1. 具有一定温度，同外部环境隔离，并由合适气体产生的等离子体；
2. 有将电能以热和辐射能形式传送给等离子体的等离子体发生器；
3. 能有效地引入分析试样，被引入的试样有较好的穿透等离子炬的能力，在等离子炬中，试样有较长的停留时间；
4. 气体供给系统能保证喷雾、进样及等离子炬的连续性；
5. 有用于等离子体发射光谱分析的光学系统；
6. 有通过发射光谱进行定性或定量分析的信号处理系统。

一个理想的分析方法应该符合以下原则：

(1) 对光源

有特效性；

有较好的检出限；

工作曲线的线性范围宽；

可同时分析多种元素；

基体效应小，干扰小。

(2) 对试样

易于制备；

可以不同的物态出现；

需要量少。

(3) 对方法

分析快速；

操作简便；

自动化程度高；

仪器体积小；

仪器价格低廉；

工作费用合理。

由本书各章所述，可以看到，目前发展起来的等离子体光谱分析法，在一定程度上能满足上述原则。

第二章 光谱概述

本章并不回顾整个光谱理论，因为这方面已有不少参考书^[1-3]。在此只简述一些直接用于等离子体发射光谱分析的基本概念，这些基本概念可使我们更好地处理工作结果，有助于认识火焰发射同等离子体炬发射间的区别。

2.1 基本概念

一条谱线可用波长 λ 或频率 ν 来表征，也可用波数 σ 来表征。

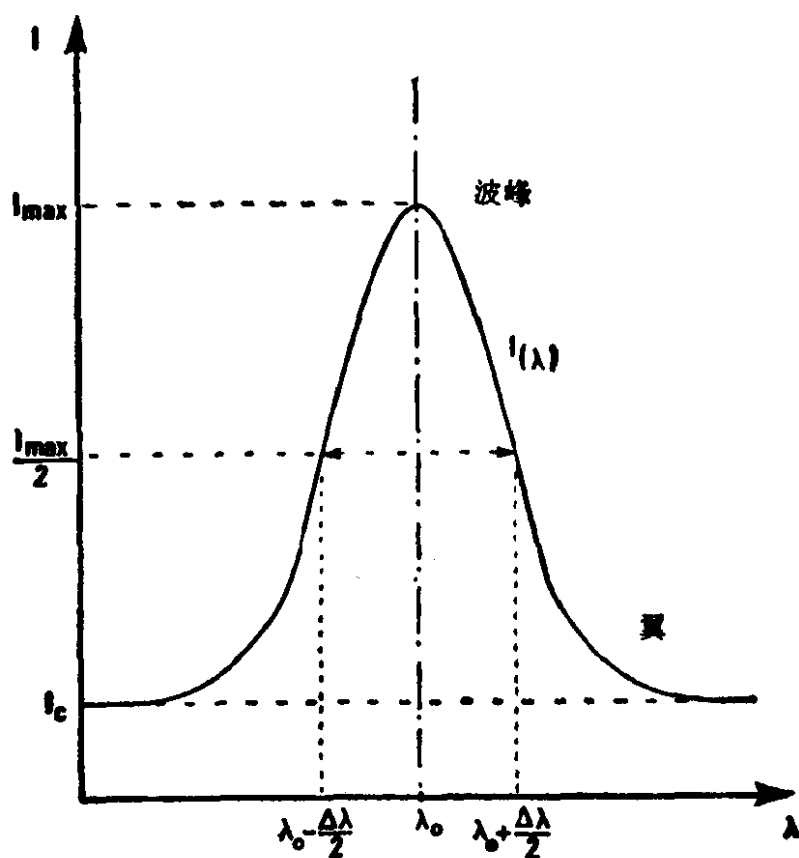


图 2.1 光谱线轮廓

λ_0 谱线中心波长； $\Delta\lambda$ 谱线半宽度； I_c 基线强度；

I_{\max} 谱线峰值强度； I_{tot} 谱线积分强度；

$$I_{\text{tot}} = \int_{-\infty}^{+\infty} (I(\lambda) - I_c) d\lambda$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\sigma} \quad (2.1)$$

波长的主要单位是纳米 (nm), 即 10^{-9} 米 (m)。也常用埃 (\AA) 为单位; 微米 ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) 主要用于红外光谱中。波数常用 cm^{-1} 表示。

500nm 相当于 20000cm^{-1}

200nm 相当于 50000cm^{-1}

在实际中, 谱线不可能是理想的单色, 所以仅仅以其波长来表征是不够的, 应引入另一些参数来描述谱线的轮廓, 见图 2.1。所谓谱线轮廓, 就是谱线强度按波长或频率分布。

谱线强度可用“最大强度”或“峰值强度” I_{\max} 表示; 也可用积分强度 I_{tot} 表示, 即 $I(\lambda)$ 的轮廓线和基线间的面积。谱线的半宽度 (full width at half maximum, FWHM) 是最大强度一半处 ($I_{\max}/2$) 的谱线宽度 $\Delta\lambda$ 。可以用 $\Delta\lambda$ 来表征谱线的变宽程度。在第十章中, 讨论光谱干扰时不仅考虑整个谱线轮廓, 还特别注意研究谱线两翼的形状, 因为, 谱线两翼的变宽也能导致光谱干扰。

2.2 电子的能级

每条原子线的发射应和原子外层电子的能量跃迁相对应。因而应该考虑:

- (1) 此电子相对于核及其它电子的位置, 即电子的能量状态, 以量子数表示;
- (2) 根据光谱选择定则, 电子在不同能级之间可能发生各种跃迁;
- (3) 某一能级对各能级之总和所作的贡献, 以统计权重和配分函数来表示。

2.2.1 电子的主能级和子能级

以铝原子的电子层结构为例, 铝原子有 13 个电子, 电子在核