

# 目 录

## 1 导论

|       |                              |      |
|-------|------------------------------|------|
| 1.1   | 电感耦合等离子体光谱法内容和分类             | (1)  |
| 1.2   | ICP光谱法发展历史和文献增长情况            | (2)  |
| 1.3   | ICP光谱法与经典光谱法等其他光谱法分析性能<br>比较 | (8)  |
| 1.3.1 | 经典光谱法及其优点和局限性                | (8)  |
| 1.3.2 | ICP光谱法的分析性能                  | (10) |
| 1.3.3 | ICP光谱法与其他光谱法优缺点比较            | (13) |
| 1.4   | ICP光谱法应用范围                   | (16) |
| 1.5   | ICP光谱法发展趋势                   | (19) |

## 2 ICP放电的一般性质

|     |                    |      |
|-----|--------------------|------|
| 2.1 | ICP装置原理和一些专门术语     | (23) |
| 2.2 | ICP环状结构形成原因        | (26) |
| 2.3 | ICP放电的功率平衡         | (31) |
| 2.4 | ICP放电温度、电子密度及其空间分布 | (32) |
| 2.5 | 等离子体温度和电子密度的测量     | (36) |
| 2.6 | ICP放电的热平衡性质        | (44) |

## 3 ICP光谱法仪器装置

|       |                 |      |
|-------|-----------------|------|
| 3.1   | 概述              | (53) |
| 3.2   | 高频发生器           | (53) |
| 3.2.1 | 高频发生器类型及工作原理    | (54) |
| 3.2.2 | 负载线圈，功率转换效率及其测量 | (62) |
| 3.2.3 | 高频防护            | (66) |
| 3.3   | 炬管和工作气体         | (68) |

|       |                                  |       |
|-------|----------------------------------|-------|
| 3.3.1 | 炬管结构和性能                          | (68)  |
| 3.3.2 | 工作气体和ICP放电类型                     | (74)  |
| 3.3.3 | 气路控制系统                           | (79)  |
| 3.4   | 溶液气溶胶进样系统                        | (81)  |
| 3.4.1 | 进样方法一般介绍                         | (81)  |
| 3.4.2 | 气动雾化器和超声雾化器                      | (81)  |
| 3.4.3 | 雾化效率及其测量                         | (93)  |
| 3.5   | 分开气化进样系统                         | (95)  |
| 3.5.1 | 化学发生气化进样系统                       | (95)  |
| 3.5.2 | 石墨管和钽片等电热气化进样系统                  | (97)  |
| 3.5.3 | 激光、火花和电弧气化进样系统                   | (100) |
| 3.6   | 固体及粉末直接进样系统                      | (105) |
| 3.7   | ICP发射光谱仪                         | (108) |
| 3.7.1 | ICP光谱仪一般介绍                       | (108) |
| 3.7.2 | ICP摄谱仪                           | (109) |
| 3.7.3 | ICP光量计和扫描单色仪                     | (112) |
| 3.7.4 | ICP中阶梯光栅光谱仪                      | (116) |
| 4     | ICP放电中发生的过程和分析物蒸发-原子化-激发-电离机理    |       |
| 4.1   | ICP放电中发生的过程一般介绍                  | (123) |
| 4.2   | 蒸发-扩散迁移过程和气态分析物浓度                | (125) |
| 4.3   | LTE条件下激发-电离-离解过程和谱线发射强度、吸光度和荧光强度 | (134) |
| 4.3.1 | 激发、电离和离解过程                       | (134) |
| 4.3.2 | 谱线发射强度、吸光度和荧光强度                  | (141) |
| 4.3.3 | 谱线强度-温度分布曲线和标准温度                 | (147) |
| 4.4   | ICP放电的超热布居效应                     | (151) |
| 4.4.1 | 亚稳态氩原子的作用和Penning电离激发            | (152) |
| 4.4.2 | 辐射俘获和副电离效应                       | (158) |
| 4.4.3 | 离子-电子复合效应                        | (164) |

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 4.4.4 ICP放电中原子和离子激发模型               | (167) |
| <b>4.5 谱线强度的时间分布和空间分布</b>           | (169) |
| 4.5.1 ICP放电的强度-时间曲线和预雾化效应           | (169) |
| 4.5.2 谱线强度的空间分布和双极扩散效应              | (171) |
| <b>4.6 自吸收效应和光谱线轮廓</b>              | (182) |
| 4.6.1 单纯吸收层自吸收和发射-吸收层自吸收            | (182) |
| 4.6.2 ICP放电中的自吸收效应                  | (185) |
| 4.6.3 光谱线轮廓和变宽效应                    | (190) |
| <b>5 干扰效应</b>                       |       |
| <b>5.1 干扰及其分类, ICP光谱法干扰的一般图像</b>    | (193) |
| <b>5.2 雾化去溶干扰</b>                   | (195) |
| <b>5.3 挥发和原子化干扰</b>                 | (198) |
| <b>5.4 激发和电离干扰</b>                  | (201) |
| 5.4.1 附随物对温度的影响                     | (203) |
| 5.4.2 附随物对电子密度的影响和电离干扰              | (205) |
| 5.4.3 亚稳态和辐射态氩原子猝灭效应                | (210) |
| <b>5.5 减少和消除非光谱干扰的途径</b>            | (212) |
| <b>5.6 背景和谱线重叠干扰及其校正原理</b>          | (216) |
| 5.6.1 背景辐射和背景干扰                     | (217) |
| 5.6.2 带光谱及多线光谱发射和谱线重叠干扰             | (221) |
| 5.6.3 减小和消除光谱干扰的途径                  | (224) |
| 5.6.4 光谱干扰校正原理                      | (226) |
| <b>5.7 ICP光谱法干扰水平低的原因</b>           | (235) |
| <b>6 检出限和精密度</b>                    |       |
| <b>6.1 与检出限和精密度有关的几个术语</b>          | (239) |
| <b>6.2 ICP-AES 检出限及其测量</b>          | (243) |
| 6.2.1 IUPAC检出限定义的不同表示式              | (244) |
| 6.2.2 摄谱法检出限的测量                     | (255) |
| 6.2.3 摄谱法目视估计检出限                    | (257) |
| <b>6.3 ICP-AES 检出限与分析过程基本参数和元素性</b> |       |

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 质的关系                                 | .....(258) |
| 6.3.1 检出限与分析过程基本参数的关系                | .....(258) |
| 6.3.2 元素的ICP-AES检出限与周期律关系            | .....(264) |
| 6.3.3 ICP-AES检出限与其他光谱法检出限比较          | .....(269) |
| 6.4 ICP-AES精密度及标准偏差的测量               | .....(270) |
| 6.4.1 精密度和分析结果表示方法                   | .....(270) |
| 6.4.2 分析结果标准偏差的测量                    | .....(274) |
| 6.5 ICP-AES精密度与分析过程基本参数及分析物<br>浓度的关系 | .....(275) |
| 6.5.1 精密度与分析过程基本参数及其波动误差的关系          | .....(276) |
| 6.5.2 分析结果精密度与分析物浓度的关系               | .....(280) |
| 7 ICP-AES应用的一般问题                     |            |
| 7.1 样品的溶解和稀释处理                       | .....(287) |
| 7.1.1 无机固体样品的溶解                      | .....(287) |
| 7.1.2 有机物的分解                         | .....(289) |
| 7.1.3 液体样品的稀释处理                      | .....(290) |
| 7.2 干扰物分离和痕量杂质富集方法                   | .....(293) |
| 7.3 参比样品制备                           | .....(299) |
| 7.4 分析校准技术                           | .....(300) |
| 7.5 ICP放电操作参数的选择                     | .....(305) |
| 8 ICP-AES在无机和有机元素分析中的应用              |            |
| 8.1 水质分析                             | .....(309) |
| 8.2 环境物料和生物物料分析                      | .....(311) |
| 8.3 地质物料和一般非导体材料分析                   | .....(319) |
| 8.4 金属合金分析和薄层分析                      | .....(336) |
| 8.5 高纯物质分析                           | .....(347) |
| 8.6 有机物分析和有机元素分析                     | .....(357) |
| 9 ICP光谱法若干新进展                        |            |
| 9.1 非Ar-ICP-AES                      | .....(370) |

|   |       |
|---|-------|
| 9.1.1 N <sub>2</sub> -Ar-ICP及N <sub>2</sub> -ICP..... | (370) |
| 9.1.2 空气-Ar-ICP.....                                  | (376) |
| 9.1.3 He-ICP.....                                     | (377) |
| 9.2 色谱-ICP-AES 联用技术.....                              | (378) |
| 9.2.1 GC-ICP-AES联用及其应用.....                           | (378) |
| 9.2.2 HPLC-ICP-AES联用及其应用.....                         | (383) |
| 9.3 ICP-AAS、ICP-AFS和ICP分子荧光.....                      | (388) |
| 9.3.1 ICP-AAS及其应用.....                                | (389) |
| 9.3.2 ICP-AFS及其应用.....                                | (394) |
| 9.3.3 ICP分子荧光.....                                    | (405) |
| 9.4 ICP-MS.....                                       | (405) |
| 9.5 各类ICP光谱法性能比较.....                                 | (412) |
| 主要文献.....   | (417) |

## 图 表 目 录

|  |      |
|--|------|
| 图1—1 1961—1980年ICP光谱法论文发表篇数一年度曲线.....            | (8)  |
| 图1—2 ICP-AES与火焰-AAS测定Ca时K、Al和P的干扰<br>曲线比较.....   | (12) |
| 图1—3 土壤中某些元素ICP-AES与火焰-AAS测定浓度相关<br>图.....       | (13) |
| 图1—4 ICP-AES与火焰(F)-AAS测定Mn时分析校准曲线<br>线性范围比较..... | (14) |
| 图1—5 各领域中ICP光谱法论文发表数量比较(1964—1981年)<br>.....     | (17) |
| 图1—6 ICP光谱法测定的元素在周期表中的位置.....                    | (18) |
| 图2—1 ICP装置原理和放电形状示意图.....                        | (24) |
| 图2—2 高频电流(i) 及功率(P) 趋肤曲线.....                    | (27) |
| 图2—3 Ar气的电导率—温度曲线.....                           | (28) |
| 图2—4 不同形状ICP放电中样品粒子的行径.....                      | (30) |
| 图2—5 ICP放电温度—功率曲线(a) 和温度—频率曲线(b)                 |      |

|   |      |
|---|------|
| 图2—6 两种典型Ar-ICP放电温度空间分布图  | (35) |
| 图2—7 不同观测高度及载气流量时Ar-ICP电子密度径向分布轮廓   | (37) |
| 图2—8 谱线径向强度I(r)与横向强度I(x)关系示意图   | (42) |
| 图2—9 不同载气流量时Ar-ICP放电激发温度( $T_{exc}$ )、电离温度( $T_{ion}$ )和气体温度( $T_g$ )径向分布轮廓 | (47) |
| 图2—10 不同工作气体及流量的工业用ICP(单管炬)电子温度( $T_e$ )和气体温度( $T_g$ )竖向分布轮廓                | (49) |
| 图2—11 Ar-ICP放电偏离LTE区域示意图  | (51) |
| 图3—1 ICP-AES仪器组成框图  | (54) |
| 图3—2 自激式高频发生器振荡电路示意图  | (55) |
| 图3—3 高频发生器振荡频率与等离子体半径关系曲线   | (56) |
| 图3—4 低功率(a)及高功率(b)他激式高频发生器阻抗匹配网路  | (59) |
| 图3—5 等效负载法测量等离子体功率装置示意图   | (63) |
| 图3—6 几种常用炬管结构示意图  | (69) |
| 图3—7 压缩空气外冷炬管装置示意图  | (73) |
| 图3—8 侧臂炬管及其与真空ICP光谱仪连接装置示意图   | (74) |
| 图3—9 端视式ICP放电形状   | (77) |
| 图3—10 N <sub>2</sub> (a)和Ar(b)等离子体成分—温度曲线                                   | (78) |
| 图3—11 一种典型ICP装置气路系统(QVAC127系统)  | (80) |
| 图3—12 ICP-AES进样方法框图   | (82) |
| 图3—13 (a) 玻璃同心雾化器及双层雾室示意图   | (83) |
| 图3—13 (b) 直角型气动雾化器及单层雾室示意图  | (84) |
| 图3—13 (c) GMK雾化器结构  | (86) |
| 图3—13 (d) 具有旋流雾室的沟槽型雾化器组合   | (86) |
| 图3—14 气溶胶粒子大小分布图  | (87) |
| 图3—15 具有气溶胶收集漏斗雾室的雾化器组合   | (87) |
| 图3—16 微量样品流动注入雾化装置(FIA-AES技术)   | (89) |
| 图3—17 去溶装置示意图   | (90) |

|   |       |
|---|-------|
| 图3—18 Olson - Fassel型超声雾化器结构  | (91)  |
| 图3—19 GPW型超声雾化器结构示意图  | (92)  |
| 图3—20 一种气溶胶收集装置框图   | (95)  |
| 图3—21 连续氢化法进样装置示意图  | (96)  |
| 图3—22 石墨棒电热气化进样装置   | (99)  |
| 图3—23 金属丝电热气化装置   | (100) |
| 图3—24 激光 - ICP - AES装置示意图   | (104) |
| 图3—25 (a) 火花 - 粉末直接送样装置示意图  | (106) |
| 图3—25 (b) 双高频 - 粉末直接送样装置示意图   | (106) |
| 图3—25 (c) 射流卷吸 - 粉末直接送样装置示意图  | (107) |
| 图3—26 样品直接插入装置示意图 (DSID技术)  | (107) |
| 图3—27 ICP摄谱分析装置及入射光学系统  | (111) |
| 图3—28 WP - 2L高频等离子体摄谱仪外形图   | (113) |
| 图3—29 ICP光量计示意图 (Paschen - Runge装置)                                     | (114) |
| 图3—30 ICP程序扫描单色仪光学系统示意图 (Czerny - Turner装置)                             | (115) |
| 图3—31 ICP中阶梯光栅光谱仪光学系统示意图 (Czerny - Turner装置)                            | (118) |
| 图4—1 分析物在ICP放电中发生过程框图   | (124) |
| 图4—2 样品在ICP放电通道中加热情况与能量加入区的依赖关系示意图                                      | (127) |
| 图4—3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 样品微粒 (5μm) 在ICP放电通道中的加热行为           | (127) |
| 图4—4 ICP放电与N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 焰轴向温度分布轮廓比较 | (129) |
| 图4—5 (a) Ca I和Ca II发射强度 - 温度曲线 (—) 及Ca电离度 - 温度曲线 (……)                   | (149) |
| 图4—5 (b) Mg I和Mg II发射强度 - 温度曲线 (—) 及Mg电离度 - 温度曲线 (……)                   | (149) |
| 图4—6 Ar和Ar <sup>+</sup> 若干辐射态 (r) 和亚稳态 (m) 能量                           | (155) |
| 图4—7 Ar <sup>m</sup> 的吸光度 - 功率及吸光度 - 载气流量曲线                             | (157) |
| 图4—8 不同载气流量时Ar <sup>m</sup> 密度径向分布轮廓                                    | (158) |

|  |       |
|--|-------|
| 图4—9 氖原子部分能级图及辐射跃迁线  | (160) |
| 图4—10 大气压下Ar等离子体放电的n <sub>e</sub> —T <sub>e</sub> 曲线及等离子体分类图                                   | (166) |
| 图4—11 若干元素谱线的发射强度一时间曲线   | (171) |
| 图4—12 不同盐酸浓度时Cd I的“预雾化”曲线  | (172) |
| 图4—13 Ar—ICP放电中若干“软线”(a)和“硬线”(b)发射强度竖向分布轮廓   | (173) |
| 图4—14 若干原子线的峰值观测高度—标准温度曲线  | (174) |
| 图4—15 (a) 不同离轴位置Ar—ICP激发温度竖向分布轮廓   | (175) |
| 图4—15 (b) 不同观测高度Ar—ICP激发温度径向分布轮廓   | (175) |
| 图4—16 气态分析物密度(a)和等离子体温度(b)径向分布曲线<br>(数学模型)   | (178) |
| 图4—17 若干极限情况下不同激发能的原子或离子布居径向分布曲线<br>(数学模型)   | (179) |
| 图4—18 不同观测高度时Mg I <sub>285.3nm</sub> 的激发态原子布居径向分布曲线<br>(数学模型)                                  | (180) |
| 图4—19 Ar—ICP放电中若干谱线及谱带强度的横向分布轮廓  | (181) |
| 图4—20 谱线发射强度—光学厚度曲线  | (185) |
| 图4—21 ICP放电中不同观测高度时Ca I <sub>422.7nm</sub> 自吸收情况比较   | (188) |
| 图4—22 不同观测高度(h)时若干Ca谱线分析校准曲线形状比较   | (186) |
| 图5—1 ICP—AES干扰一般图像(溶液气溶胶进样)  | (195) |
| 图5—2 乙醇浓度对溶液粘度( $\eta$ )、吸出速率( $F_t$ )、有效吸出速率( $F_{t\text{有效}}$ )和雾化效率( $\varepsilon_a$ )的影响曲线 | (198) |
| 图5—3 碱金属对若干元素谱线发射强度竖向分布轮廓的影响   | (202) |
| 图5—4 不同观测高度时激发温度( $T_{\text{exc}}$ )和电离温度 $T_{\text{ion}}—Cs$ 浓度曲线                             | (204) |
| 图5—5 ICP激发温度—乙醇浓度曲线  | (206) |
| 图5—6 两种典型的Ar—ICP放电Na对若干元素谱线的干扰效应<br>—观测高度曲线  | (208) |

- 图5—7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 引起 $\text{Y I}$ 谱线强度相对变化  
与其“ $E_{\text{ion}} + E_{\text{exc}}$ ”的关系曲线 ..... (211)
- 图5—8 K对若干元素谱线的干扰效应—载气流量曲线 ..... (213)
- 图5—9 不同观测高度时Na对 $\text{Ca I}$ 和 $\text{Ca II}$ 的干扰效应—功率曲  
线 ..... (214)
- 图5—10 ICP-AES测定Ca用与不用C<sub>r</sub>参比元素时 $\text{PO}_4^{3-}$ 的干  
扰曲线比较 ..... (214)
- 图5—11 ICP-AES测定Ca用与不用Na缓冲剂时Al的干扰曲线  
比较 ..... (215)
- 图5—12 ICP放电连续背景发射强度—波长曲线与轫致辐射及黑体  
辐射理论曲线比较 ..... (218)
- 图5—13 水和高浓度 $\text{Ca}^{2+}$ 溶液背景水平和受干扰谱线 ..... (220)
- 图5—14 (a) Ar ICP放电中若干常见谱线、谱带和连续背景发  
射强度竖向分布轮廓 ..... (222)
- 图5—14 (b) Ar-ICP放电中不同观测高度时OH带(306.4nm)  
相对强度径向分布轮廓 ..... (223)
- 图5—15 不同载气流量时 $\text{Cr I}$ 和 $\text{Cr II}$ 发射强度—功率(1, 3)和  
信背比—功率曲线(2, 4) ..... (224)
- 图5—16 不同观测高度时 $\text{Mn I}$ 和 $\text{Mn II}$ 信背比—载气流量曲线 ..... (225)
- 图5—17 端视式ICP装置若干元素谱线及背景黑度横向分布轮廓 ..... (226)
- 图5—18 低电子增益Ar ICP-AES空白溶液光谱图 ..... (238)
- 图6—1 Ar-ICP-AES  $\lambda < 300\text{nm}$ 区域  $(\text{RSD})_b - X_b$ 曲线  
..... (260)
- 图6—2 若干元素的ICP-AES检出限—观测高度曲线 ..... (262)
- 图6—3 As的ICP-AES检出限—光谱仪倒线色散率曲线 ..... (263)
- 图6—4 元素ICP-AES检出限—原子序数曲线及其与DCA—  
AES和XRFS相应曲线比较 ..... (266)
- 图6—5  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中若干稀土杂质元素测定时信背比例数( $1/\text{SBR}$ )  
—样品溶质浓度曲线(摄谱分析法) ..... (269)
- 图6—6 光电光谱法相对标准偏差(RSD)—分析物浓度( $C/\text{C}_0$ )曲线 ..... (282)

|   |       |
|---|-------|
| 图6-7 土壤中Cu、Zn、Ni及Co的ICP-AES分析精密度<br>(RSD) - 分析物含量实验曲线                                     | (283) |
| 图6-8 摄谱分析法相对标准偏差与分析物浓度关系示意图   | (285) |
| 图7-1 用于共沉淀富集的浮选池和样品管结构  | (295) |
| 图9-1 气相色谱进样-ICP-AES装置示意图(GC-ICP-<br>AES联用技术)  | (379) |
| 图9-2 微量高效液相色谱进样-ICP-AES装置示意图(HPLC<br>- ICP-AES联用技术)                                       | (384) |
| 图9-3 某些样品中As、Hg及汽油中Pb存在状态的高效液相色谱<br>图   | (386) |
| 图9-4 不同观测高度时Ca I 和Ca II 的发射强度/吸光度比值径<br>向分布轮廓   | (390) |
| 图9-5 碱金属对Ca I 及Ca II 发射强度和吸光度径向分布轮廓的<br>影响  | (392) |
| 图9-6 空心阴极灯(HCL)激发源-ICP原子荧光装置示意图<br>(HCL-ICP- AFS系统)                                       | (395) |
| 图9-7 不同载气流量时若干谱线激光激发ICP荧光强度I <sub>F</sub> (1, 2)<br>和ICP发射强度I <sub>E</sub> (3, 4)径向分布轮廓比较 | (397) |
| 图9-8 ICP激发源-火焰共振单色器原子荧光装置示意图( ICP<br>- 火焰- AFS系统)   | (400) |
| 图9-9 ICP-MS装置示意图(a) 及采样器末端截面图(b)  | (406) |
| 图9-10 四极滤质器原理示意图  | (407) |
| 图9-11 若干元素的ICP-MS相对响应-电离能曲线   | (408) |
| 图9-12 ICP-MS边界层采样(a) 和连续采样(b) 所得到的U<br>质谱图  | (409) |
| 图9-13 连续采样ICP-MS空白溶液质谱图   | (410) |
| 图9-14 ICP-MS测定 <sup>50</sup> Cr和 <sup>59</sup> Co时Na的干扰曲线                                 | (410) |
| 图9-15 ICP-MS与MIP-MS 测定 <sup>40</sup> Ca时PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 的干扰曲线比<br>较         | (411) |

|   |         |
|---|---------|
| 表1-1 四种典型ICP装置结构特征和操作参数比较                               | (5)     |
| 表1-2 ICP-AES与其他光谱法分析能力粗略比较                              | (15)    |
| 表1-3 ICP-AES与其他光谱法优缺点比较                                 | (16)    |
| 表2-1 两种常规Ar-ICP放电功率平衡表                                  | (32)    |
| 表2-2 若干Ar(I)谱线的gA值                                      | (40)    |
| 表2-3 若干Fe(I)谱线的 $\log gf$ 值                             | (41)    |
| 表2-4 若干离子-原子线对的 $gA\lambda^+ / g^+ A^+\lambda$ 值        | (43)    |
| 表2-5 若干Ar-ICP系统激发温度及电子密度测量值                             | (45)    |
| 表2-6 若干Ar-ICP和非Ar-ICP电子密度测量值比较                          | (46-47) |
| 表2-7 不同Ar气流量和径向位置工业用ICP放电的电子温度和<br>气体温度                 | (48)    |
| 表2-8 不同等离子体激发温度和气体温度比较                                  | (52)    |
| 表3-1 自激式振荡器三种工作状态比较                                     | (57)    |
| 表3-2 若干典型高频发生器及其操作参数                                    | (60)    |
| 表3-3 若干Ar-ICP系统功率转换效率测量值                                | (64)    |
| 表3-4 若干代表性炬管结构参数及操作条件                                   | (75)    |
| 表3-5 若干典型ICP放电操作参数比较                                    | (79)    |
| 表3-6 不同雾化器检出限比较   | (94)    |
| 表3-7 各类原子光谱法的氢化法与气动雾化法检出限比较                             | (97)    |
| 表3-8 钨片、石墨棒和钨丝(或铂丝)电热气化的ICP-AES<br>检出限比较                | (101)   |
| 表3-9 国内外生产ICP发射光谱仪主要厂家                                  | (110)   |
| 表3-10 Spectra Span II A型中阶梯光栅光谱仪倒线色散率、闪<br>耀波长与光谱级之间的关系 | (117)   |
| 表3-11 若干商品ICP光谱仪性能比较                                    | (120)   |
| 表4-1 若干ICP系统中样品停留时间计算值                                  | (131)   |
| 表4-2 不同电子密度时若干元素谱线标准温度计算值                               | (151)   |
| 表4-3 若干元素的离子-原子线对强度比的比较                                 | (153)   |
| 表4-4 若干Ar谱线的吸光能级状态及吸光度                                  | (159)   |
| 表4-5 考虑和不考虑副电离时Ar-ICP放电通道中的电子密度                         | (163)   |
| 表4-6 ICP和火焰中若干谱线的吸收系数等的比较                               | (187)   |

|   |       |
|---|-------|
| 表5-1 Na浓度变化对Mg I 285.2nm发射强度及吸光度的影响                     | (208) |
| 表5-2 Cs和H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 对Ca原子电离度的影响      | (209) |
| 表5-3 若干钇谱线的“激发能+电离能”                                    | (210) |
| 表5-4 若干分析线的净空白等效浓度(C <sub>eq</sub> )及干扰注释               | (231) |
| 表5-5 若干谱线的Ca、Mg、Fe、Mn、Al和Zn干扰系数                         | (232) |
| 表6-1 折衷条件下Ar-ICP相对背景强度与波长依赖关系                           | (245) |
| 表6-2 72个元素ICP-AES最灵敏线光电法和摄谱法检出限比<br>较                   | (247) |
| 表6-3 若干非金属元素ICP-AES和MIP-AES绝对检出限<br>比较(包括GC-ICP-AES检出限) | (271) |
| 表6-4 不同置信概率(p)及自由度(n-1)时的t值(t分布表)                       | (273) |
| 表7-1 若干元素谱线的有机ICP(MIBK溶剂)和水溶液ICP<br>的BEC及有机ICP检出限       | (291) |
| 表7-2 ICP摄谱分析法曝光计划                                       | (301) |
| 表7-3 Cd I 226.5nm谱线不同标度校准曲线所得分析结果比较                     | (303) |
| 表8-1 ICP-AES在水质分析方面应用情况及主要操作参数                          | (312) |
| 表8-2 ICP-AES在环境及生物物料分析方面应用的例子及相<br>应操作参数                | (320) |
| 表8-3 不同文献的Pt族元素和Au、Ag的分析线和检出限比较                         | (328) |
| 表8-4 岩矿分析方面不同文献的稀土元素ICP-AES检出限比<br>较                    | (331) |
| 表8-5 若干杂多酸络合物母/杂比(原子比)实验值和理论值比<br>较                     | (335) |
| 表8-6 ICP-AES用于地质物料和一般非导体材料分析的例子及<br>操作参数                | (337) |
| 表8-7 ICP-AES用于金属合金材料分析和薄层分析的例子及<br>操作参数                 | (348) |

|   |       |
|---|-------|
| 表8—8 高纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和Al中痕量稀土元素测定时所用分析线及其检出限..... | (355) |
| 表8—9 ICP-AES在高纯物质分析中应用例子及相应操作参数.....  | (358) |
| 表8—10 无机ICP和有机ICP折衷操作参数比较.....  | (363) |
| 表8—11 不同有机化合物中Cl247.86nm相对响应因子( $1\mu\text{g C}$ ,以甲苯形式的响应为100).....                  | (365) |
| 表8—12 若干有机元素的ICP-AES检出限和线性分析范围.....   | (366) |
| 表8—13 ICP-AES在有机物分析和有机元素分析方面应用例子及相应操作参数.....  | (367) |
| 表9—1 不同操作条件下若干元素谱线 $\text{N}_2-\text{Ar}-\text{ICP}-\text{AES}$ 检出限比较.....            | (374) |

# 1 导 论

## 1.1 电感耦合等离子体光谱法内容和分类

电感耦合等离子体光谱法 (ICPS) , 是以电感耦合等离子炬(inductively coupled plasma torch, 简称ICP或ICP-T)为激发源、原子化装置或离子源的一类新型光谱分析方法, 包括ICP原子发射光谱法 (ICP-AES) 、ICP原子吸收光谱法 (ICP-AAS) 、ICP原子荧光光谱法 (ICP-AFS) 和ICP质谱法 (ICP-MS) 。虽然质谱法 (MS) 所依据的原理与一般光谱法并不相同, 但因其把不同质荷比的离子分别聚焦并分辨开的过程(“质量色散”)与光谱法中把不同波长的辐射分别聚焦并分辨开的过程(波长色散)有些类同, 因此在许多分析化学文献中, 亦把质谱法归并在光谱法中<sup>[18]</sup>。

电感耦合等离子炬(即ICP) , 是指高频电能通过电感(感应线圈)耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放电光源。它是等离子体光源的一种。除了ICP外, 等离子体光源还有直流等离子体喷焰 (direct current plasma jet, 简称DCP) 和微波感生等离子炬 (microwave induced plasma torch, 简称MIP) 等。这些等离子体光源均可用于光谱分析。ICP和DCP为具有较大体积的光源 ( $\approx$  几个  $\text{cm}^3$ ) 功率在0.5~n kW之间; MIP是小体积光源(一般 $<0.1\text{ cm}^3$ ), 功率只有数百瓦, 容许的进样量一般仅微克 ( $\mu\text{g}$ ) 级<sup>[19]</sup>。这些光源都有自身

的特点和局限性，在近代光谱分析中，都有广泛的用途<sup>[19]</sup>。

应该指出，等离子体（plasma）是一个普通的概念。在近代物理学中，把电离度大于0.1%，其正负电荷相等的电离气体均称为等离子体<sup>[17]</sup>。因为，当电离度为0.1%时，其导电能力即达到最大导电能力的二分之一；而电离度达1%时，其导电能力已接近充分电离的气体。根据这个定义，电弧放电和火花放电，甚至在某些场合下的火焰光源，在广义上亦是等离子体光源。但是，在光谱分析中，所谓等离子体光源，习惯上仅指外观上类似火焰的一类放电光源<sup>[18]</sup>。因而电弧和火花，虽是放电光源，是等离子体，但外观上不像火焰，所以不是等离子体光源；而火焰则因其不是放电光源，虽是火焰外观，亦不是等离子体光源。

虽然ICP光谱法包括ICP-AES、ICP-AAS、ICP-AFS和ICP-MS。但是迄今为止，无论仪器研制及商品化，或理论基础研究及应用研究方面，绝大多数是属于ICP-AES。虽然非发射法，特别是ICP-AFS及ICP-MS亦具有许多优越的性能和巨大的发展潜力（参看第9章）<sup>[19,3]</sup>，但目前的研究和应用仍不普遍（至少与ICP-AES相比是这样）。因此以下各章介绍的仪器、理论和应用将以ICP-AES为主，而将非发射法作为ICPS的新进展介绍。

## 1.2 ICP光谱法发展历史和文献增长情况

ICP光谱法是本世纪60年代提出、70年代迅速发展起来的一种新型分析方法，在分析上的应用至今还不满20年。但是ICP光源的历史可以追溯到100年以前，虽然最初阶段它并不是作为原子光谱分析方法的光源和原子化装置而被介绍的。

早在1884年Hittorf<sup>[22]</sup>就注意到，当高频电流通过感应线圈时，装在该线圈所环绕的真空管内的残留气体会产生辉光，这

是高频感应放电的最初观察。但是在此以后的相当长时间里，虽然对这种放电的原因进行了一些有价值的探讨，但是由于当时实验条件的限制，这种放电现象远未达到可以实际应用的程度。

1942年Babat<sup>[23]</sup>采用大功率电子管振荡器，实现了石英管中在不同压强和非流动气流下的高频感应放电，为此类放电走向实用阶段奠定了基础。Babat发现，在外绕感应线圈的石英管中，当气体压强增大时( $10\sim10^5$ Pa)，高频放电形状将发生变化，而气压大到一定程度时，则在略高于感应线圈的端面上，将形成一个明亮的火球；而当吹入空气时，该火球将被拉成长火舌，这实际上就是后来Reed所观察到的炬焰。但是，Babat所用的功率较大，也未解决石英管的热防护问题，他的发现仍未得到应有的重视。

1961年Reed<sup>[24]</sup>设计了一种从石英管的切向通入冷却气的较为合理的高频放电装置。他采用Ar气或含Ar的混合气体为冷却气，并用碳棒或钨棒来引燃（在高频电场中，碳或钨等受热而发射电子以引起气体电离和放电）。Reed把这种在大气压下所得到的外观类似火焰的稳定的高频无极放电称为“感应耦合等离子炬”(induction coupled plasma torch, 缩写为ICP)<sup>①</sup>。嗣后，Reed<sup>[25]</sup>又提出一种三层同心石英管结构的炬管装置，它主要用于难熔晶体生长，并预示着作为发射光谱分析光源的可能性。这种装置与目前流行的常规炬管实际上没有什么区别；而切向进气的Reed涡流效应则是实现ICP稳定放电的重要条件。Reed还进行了温度场和功率平衡情况的研究，并注意到，当增加频率时，由于高频趋肤效应（参看2.2）加剧，等离子体可能出

①1975年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)把由高频电场产生的类火焰等离子体称为“等离子炬”，而电磁场通过感应线圈耦合至等离子体的等离子炬，推荐采用“电感耦合等离子体”(inductively coupled plasma, 缩写ICP)这个术语。<sup>[26]</sup>

现他所不希望的“环状结构”。而这种“环状结构”，后来已被证明是ICP放电具有良好光谱分析性能的关键所在。

Reed的工作引起了Greenfield等<sup>[26]</sup>和Wendt和Fassel<sup>[27]</sup>的巨大兴趣。他们首先把Reed的ICP装置用于AES，并分别于1964年和1965年发表了他们的研究结果，开创了ICP在原子光谱分析上应用的历史。Greenfield等<sup>[28]</sup>第一次明确指出，这种新光源没有基体效应，而它所具有的环状结构造成了分析物样品易于导入的方便条件。这种环状结构的形成，对中心气流起着重要的作用。Wendt和Fassel<sup>[27]</sup>则指出，ICP是一种有效的挥发-原子化-激发-电离器(VAEI)，虽然当时他们所得的ICP放电还是一种实心的泪滴状等离子体。这些研究为ICP-AES的发展奠定了基础。

1966年，Wendt和Fassel<sup>[28]</sup>采用ICP作为AAS的原子化器，首先提出一种ICP-AAS装置。为增长吸光路程，他们采用多次反射技术，并以微波无极放电灯为激发源。

1969年Hussein等<sup>[5,30]</sup>首先采用ICP作为AFS的激发源，而采用火焰原子化器。

1970年以后，Boumans和de Boer<sup>[29]</sup>(荷兰)和Abdullah及Robin等<sup>[31]</sup>(法国)亦分别研制了各自的ICP装置系统。加上经过改进的Greenfield等<sup>[31]</sup>(英国)和Fassel等<sup>[32]</sup>(美国)的装置，构成了70年代流行的四种ICP仪器系统，其结构特征和主要操作参数载于表1-1中。这些研究为ICP-AES仪器的商品化奠定了基础。而Fassel型装置成为目前ICP发射光谱仪的主要设计类型。

1975年美国ARL(Applied Research Laboratories)公司生产了第一台商品ICP-AES多色仪。嗣后各种类型的ICP-AES商品仪器相继出现<sup>[6,33]</sup>。1978~1979年间，Floyd和Fassel等<sup>[34]</sup>报道了一种ICP-AES程序扫描单色仪装置及主要分

表1—1 四种典型ICP装置结构特征和操作参数比较

| 比较项目                           | Greenfield型<br>〔31〕 | Fassel型<br>〔32〕 | Boumans型<br>〔29〕 | Robin型<br>〔30〕 |
|--------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|----------------|
| 高频发生器                          | 自激式                 | 他激式(晶控)         | 自激式              | 调谐式            |
| 频率(mHz)                        | 7                   | 27, 12          | 50               | 40             |
| 功率(kW)                         | 4~7                 | 1~2             | 1~2              | 0.6~5          |
| 石英外管内径<br>(mm)                 | 25                  | 18              | 18               | 27             |
| 石英中管外径<br>(mm)                 |                     | 16              | 内径12             | 22             |
| 石英内管内径<br>(mm)                 |                     | 4~5             | —                | 1.1~1.7        |
| 外气流量(L/<br>min) N <sub>2</sub> | 64                  | Ar 10           | Ar 15            | Ar 0           |
| 中气流量(L/<br>min) Ar             | 15                  | Ar 0            | Ar 0             | Ar 6~10        |
| 内气流量(L/<br>min) Ar             | 2~3.5               | Ar 1.4          | Ar 1.2~2         | Ar 0.75        |
| 提出年份                           | 1971                | 1972            | 1972             | 1976           |

析性能，大大促进了这类仪器的研制和商品化进程。由于这种仪器具有较大的灵活性，既适于顺序多元素分析，又适于灵活单元素分析，日益受到人们的欢迎<sup>[70]</sup>。

1976年Montaser和Fassel<sup>[83]</sup>报道采用ICP作为原子荧光光谱法(AFS)原子化器的工作，提出一种构成定型的包括AES、AAS和AFS的仪器系统。

1979年开始报道气相色谱(GC)-ICP-AES联用技术(Windsor等<sup>[85]</sup>和Sommer等<sup>[86]</sup>)，及高效液相色谱(HPLC)-ICP-AES联用技术(Fraley等<sup>[87]</sup>和Gast等<sup>[88]</sup>)，为ICP

-AES的应用开辟了新的前景。这些技术可以用于元素的价态和状态等的分析。

1979~1980年，Houk和Fassel等<sup>(39)</sup>首先报道ICP放电作为质谱法(CMS)离子源的研究工作。这种技术，现在已被证明是ICP非发射应用最有前途的方法之一。

1980年Montaser等<sup>(40)</sup>和Barnes等<sup>(41)</sup>证明在常规的Ar ICP操作条件下(较低功率、较小炬管和较小气流)可以得到稳定的非氩ICP放电，为这种光源的研究开辟了新途径。

1981年美国Baird公司生产了第一台ICP-AFS商品仪器。这种仪器采用ICP为原子化器，商品空心阴极灯(HCL)为激发源<sup>(42)</sup>。

大约在1982年英国VG同位素公司生产了第一台ICP-MS商品仪器——ICP离子源四极滤质器<sup>(43)</sup>。

1982年Abdallah和Mermet<sup>(44)</sup>报道了采用He-ICP作为发射光谱法激发源的研究。他们设计了一种具有空气冷却外套的适于低功率，低气流工作的常压He-ICP炬管。这种光源对非金属元素(如卤素等)的测定，具有较高的检出能力。

从上述对ICP光谱法发展历史的简单回顾中，可以看出，这种方法现在已经发展成为一类以ICP为激发源、原子化器和离子源的具有自身特点的专门技术，这种技术包括ICP-AES、ICP-AAS、ICP-AFS、ICP-MS、GC-ICP-AES和HPLC-ICP-AES，构成一个较完整的体系，而有别于一般原子光谱法。其中ICP-AES正在作为一种公认的方法被推荐。它和非火焰原子吸收光谱法(EAAS)，是原子光谱法用于痕量元素测定的两种最优越的方法<sup>(44)</sup>。

ICP光谱法在我国的研究和应用始于1974年<sup>(45)</sup>。铁岭电子

---

(1) 参看文献[63]。

设备厂<sup>[40]</sup>、上海纸品二厂<sup>①</sup>、北京市地质服务公司<sup>②</sup><sup>[41-51]</sup>和北京广播器材厂<sup>[117]</sup>先后研制并生产了自激式ICP发生器。李炳林等<sup>[48]</sup>、朱锦方等<sup>[47]</sup>和黄本立等<sup>[48]</sup>较早进行ICP-AES方法应用的研究。这些商品ICP发生器的出现，对于我国ICP光谱法研究和应用的发展起着重要的推动作用<sup>[68]</sup>。1982~1984年间中国光谱学会先后举办了三期ICP-AES讨论班，对ICP光谱分析人员进行了培训，对于该技术在我国的推广应用具有积极的意义。

ICPS文献增长情况，是该法取得进展的一个重要标志。自ICPS出现后，各种分析化学和应用光谱学刊物中相应的论文迅速增多，并出现了一些专著<sup>[1-5]</sup>、资料汇编（或会议录）<sup>[6-11]</sup>、波长表<sup>[12-14]</sup>、<sup>[317-319]</sup>和专门期刊<sup>[21]</sup>。许多光谱分析著作（或手册）<sup>[15-20]</sup>都介绍ICP光源。

图1—1所示者是1961~1980年ICP光谱法文献增长情况（这些文献统计数主要搜集自美国化学文摘及一些重要评论）。可见ICP光谱法在1974年以后，即Greenfield和Fassel等的最初工作发表差不多十年之后，才得到真正的发展，其发展速度可近似用如下经验公式表示：

$$\log n = 0.2(x - 1974) + 1.13 \quad (1-1)$$

$$\text{或 } n = 10^{0.2(x - 1974) + 1.13} \quad (1-2)$$

式中n是每年发表的论文数目，x为年号，可见n随x指数上升，而其对数值 $\log n$ 与x具有线性关系（图1曲线b）。如果这种发展趋势能保持十年，则1984年，关于ICP光谱法的论文预计将超过每年1000篇。这样一种发展速度，是任何其他分析化学方法无可匹敌的。因而，称70年代以后在分析化学领域中出现“ICP热”

①后移交上海新兴机械厂生产。参看GP3.5等离子发生器说明书。

②后移交保定电子设备厂生产。参看文献<sup>[6]</sup>。

并不是没有根据的。

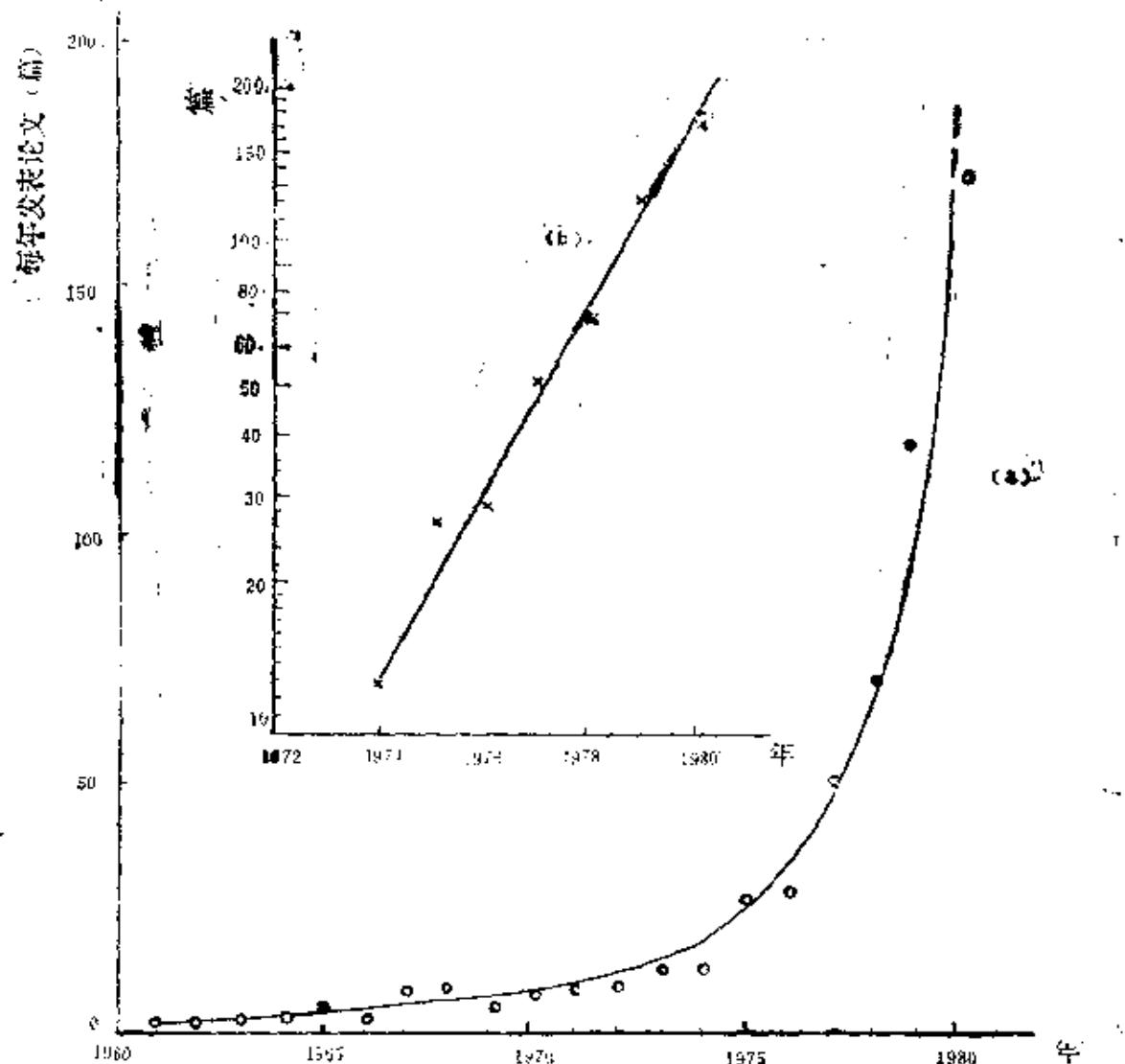


图1—1 1961~1980年ICP光谱法论文发表篇数一年度曲线

### 1.3 ICP光谱法与经典光谱法等其他光谱法分析性能比较

#### 1.3.1 经典光谱法及其优点和局限性

本书所说的经典光谱法,主要是指以经典光源—火焰、电弧和

火花为激发源的原子发射光谱法（简称AES），火焰为原子化器的原子吸收光谱法（AAS）和原子荧光光谱法（AFS），而不包括以火花或热电离源为离子源的质谱法。这些分析方法都是现代分析化学中极为重要的、常规的分析方法。除了AES自1860年起即用于分析化学，因而历史较久远外，AAS和AFS在分析化学上应用的历史并不长（分别开始于1955年和1964年），也是比较新的分析方法<sup>[18]</sup>。

这些方法的主要优点是：（a）检出能力好，无论何种方法，多数元素以溶液表示的检出限为0.1~100ng/ml，以固体表示的检出限可达0.01~10ppm( $\mu\text{g/g}$ )；（b）选择性较好；（c）仪器设备相对比较简单、操作简便和运转费用较低；（d）火焰光源和原子化器具有良好的稳定性，分析结果精度好；（e）AES具有良好的同时多元素分析能力；（f）电弧和火花光源便于固体直接进样。因此这些方法现在不仅仍广泛用于矿物岩石、金属合金及化学制品等的分析中，而且也是环境样品、石油产品及其制品、生物组织及生物制品最有效的分析方法之一。

在原子光谱分析中，分析物蒸发和原子化是一个关键问题。对于AES，还有气态原子（或离子）的激发问题。在经典光源和原子化装置中，分析物的蒸发和原子化有时是不完全的，原子的激发效率也很低，样品组成的影响比较严重<sup>[19]</sup>。对于电弧发射光谱分析，分析结果的精密度一般较差，视仪器参数、样品性质及分析浓度而异。对于摄谱分析，在一般情况下，单次测定的相对标准偏差大致如下：金属合金，5~7%；矿物岩石，10~20%；痕量成分测定，20~30%。火焰光源虽然稳定性好，火焰-AAS的相对标准偏差可达1%以下，但蒸发-原子化能力较差，对于一些形成难熔和难挥发的稳定化合物的元素，无法进行分析；在发射光谱分析中，由于火焰的温度低（通常≤3000K），激发能力小，它的应用更受限制。因此，蒸发-原子化能力较差，电弧

(和普通火花)光源的稳定性较差,是经典光源的局限性之一<sup>①</sup>。为减小、抑制和补偿样品组成的影响,一般所采用的参比样品的物理性质、化学组成与分析样品必须一致;对于AES一般必须采用内参比法(内标法),且参比元素的光谱化学性质——沸点、离解能、电离能、原子量和化学反应能力,以及内参比线的激发能和波长等必须与分析元素及分析线相近;一般必须选用适当的添加剂——光谱载体和缓冲剂(对AES而言),或保护剂、释放剂和电离缓冲剂(对AAS和AFS而言)。因而给分析带来巨大的麻烦,且由于这些苛刻的“匹配”条件往往难以实现,而使分析结果的准确度有时相当差。

此外,自吸收效应比较严重,分析校准曲线线性范围较小,也是经典发射光谱法的一个局限性。

ICP光谱法的迅速发展和广泛应用,是与上述这些来自经典光源和原子化器的经典光谱法的局限性得到有效的克服分不开的。因而ICP光谱法的出现,使经典光谱法获得了新的生命力。  
〔52269271〕。

### 1.3.2 ICP光谱法的分析性能

下面主要介绍ICP-AES的分析性能,并尽量与经典光谱法相比较。对于非发射法的性能及其与ICP-AES的比较,将留待第9章介绍。ICP-AES分析性能,可以从它的检出限、精密度、准确度、分析校准曲线的线性范围和多元素测定能力来评价<sup>〔53~58〕</sup>。

(1) 检出限 定义为净测量值等于背景或空白测量标准偏差2倍或3倍时所对应的分析物浓度C<sub>L</sub>或重量q<sub>L</sub>(参看6.1)。检出限的高低主要取决于仪器操作参数、进样方法和元素性质,对于多数元素,C<sub>L</sub>一般为0.1~100ng/ml,若用固体表示约为0.01~

①控波火花则是一种稳定的光源<sup>〔10〕</sup>,不属经典火花光源之列。

$10\mu\text{g/g}$  (当溶质浓度为 $10\text{mg/ml}$ 时), 可见与经典光谱法相近(但对于难熔元素和非金属元素, ICP-AES比经典光谱法具有较好的检出限, 后者无法检出多数非金属元素)。

(2) 精密度 用百分相对标准偏差RSD (%) 表示。RSD的大小取决于仪器操作参数、分析物浓度及分析过程随机(偶然)误差。当分析物浓度 $\geq 100\text{C}_L$ 时, RSD (%)  $\leq 1\%$ , 在一般场合RSD (%)  $\leq 10\%$ 是可以达到的, 因而优于经典电弧和火花光谱法, 故可用于精密分析和大含量成分的分析。

(3) 准确度 用系统误差来度量, 这种系统误差是由各种干扰效应(参看第5章)所引起。在多数场合, 总的误差(相对)亦不大于 $10\%$ <sup>[54, 65]</sup>, 因而亦优于经典电弧和火花光谱法, 并可以减小参比样品严格匹配的麻烦, 一般亦可不用内标法, 不必采用添加剂。图1—2示出ICP-AES和火焰AAS测定Ca时, P、Al及K的干扰情况比较<sup>[56]</sup>。可以看出, 这些在火焰AAS中典型的干扰, 在ICP-AES中并不显著或可忽略。图1—3是土壤的醋酸铵浸出液中Ca、Mg、K、Na及Mn的ICP-AES与火焰AAS分析结果相关图<sup>[57]</sup>, 表明两种方法的分析结果吻合得很好。低的干扰水平和高的准确度, 是ICP光谱法最主要的优点之一。

(4) 线性分析范围 ICP-AES分析校准曲线一般具有较大的线性范围, 多数场合可达4~6个数量级<sup>[58]</sup>, 因而可以用一条校准曲线分析该元素从痕量到较大浓度品位的样品, 给分析操作带来极大方便。图1—4所示为Mn的ICP-AES校准曲线与火焰-AAS校准曲线的比较<sup>[59]</sup>。可以看出前者线性范围达6个数量级( $10^{-3} \sim 10^3\mu\text{g/ml}$ ), 比后者的线性范围大2个数量级以上。这主要是因为ICP放电自吸收效应比电弧法小得多所致(参看4.6)。但是这种宽的线性分析范围, 只有在检测器线性响应范围许可的情况下, 才能显示出来。对于摄谱分析法, 因乳剂校正曲线的线性范围一般仅2个数量级<sup>[58, 60]</sup>若欲得到较大的线

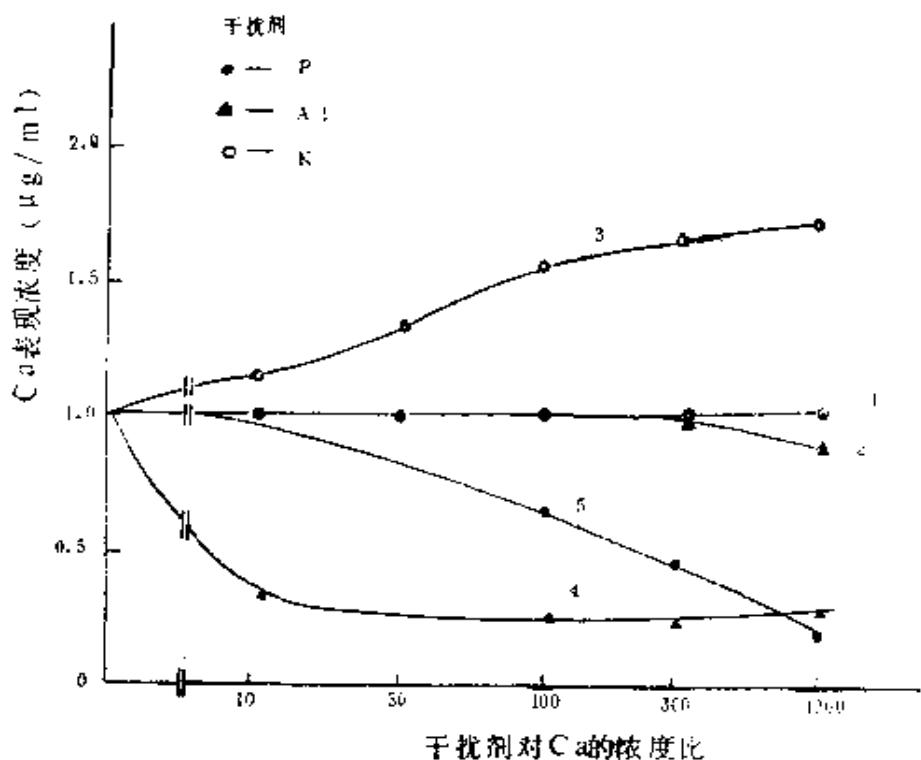


图1-2 ICP-AES与火焰-AAS测定Ga时K、Al和P的干扰曲线比较<sup>[50]</sup>

1,2—ICP-AES, Ca I 393.4nm (K, Al, P干扰)  
 3—N<sub>2</sub>O-乙炔-AAS CaI422.7nm (k干扰) 4—空气—乙炔—A  
 AS, CaI422.7nm (Al干扰) 5—空气—乙炔—AAS, CaI422.7nm  
 (P干扰)

性分析范围，宜采用减光和稀释等手续（参看7.2）。

(5)同时或顺序多元素测定能力 同时多元素分析能力是发射光谱法的共同特点，非ICP发射法所特有。但是由于经典光谱法因样品组成影响较严重，欲对样品中多种成分（有时多达数十种）进行同时定量分析，参比样品匹配、参比元素和光谱添加剂的选择都会遇到困难，同时由于分馏效应和预燃效应造成谱线强度时间分布曲线的变化，无法进行顺序多元素分析（参看3.6）。而ICP光谱法由于具有低干扰和时间分布的高度稳定性（溶液气

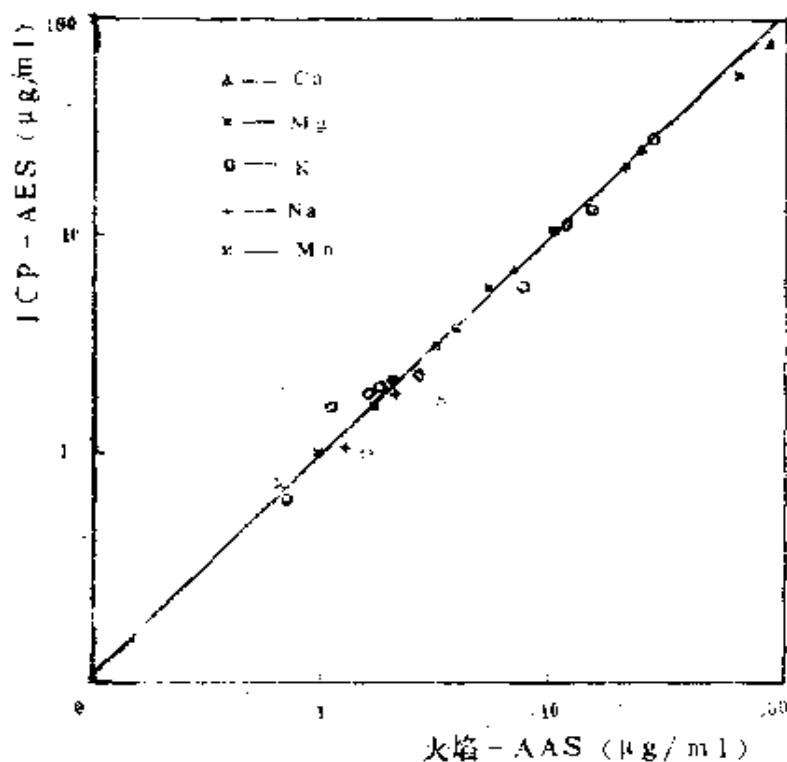


图1-3 土壤中某些元素ICP-AES与火焰-AAS测定浓度相关图

[37]

溶胶进样时），以及宽的线性分析范围，因而可以方便地进行同时或顺序多元素测定。例如，它可用于不同组成的样品中、不同浓度品位的、多达30种的元素同时多元素测定<sup>[60]</sup>，而Floyd和Fassel等<sup>[81]</sup>曾进行了地球化学和环境样品中多达70个元素的顺序多元素测定。

### 1.3.3 ICP光谱法与其他光谱法优缺点比较

根据上面所进行的介绍，可以看出，与经典电弧光谱法等相比，ICP光谱法主要优点是干扰水平低、精密度好、线性分析范围宽和同时或顺序多元素测定能力强，而检出限低并不是该法的主要优势。在以后有关的章节中（2，4，5，6章），将要专门讨论为什么具有这些优越性。

ICP光谱法也有许多局限性，例如与经典光谱法相比，设备费用和操作费用较高，样品一般需预先转化为溶液（固体直接进

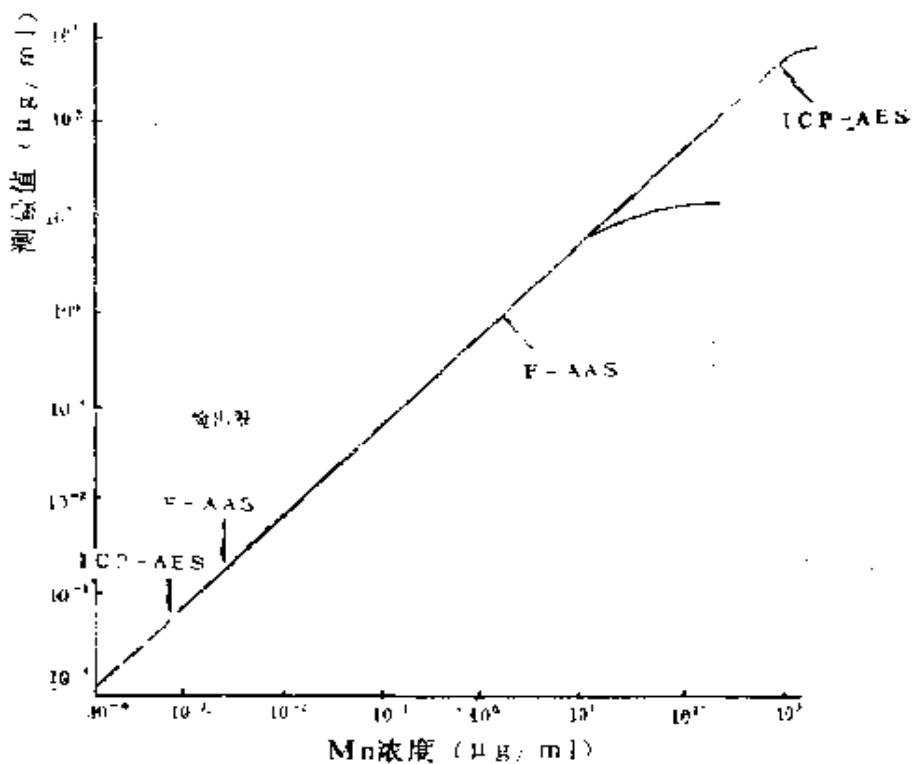


图1-4 ICP-AES与火焰(F)-AAS测定Mn时分析校正曲线线性范围比较<sup>[85]</sup>

样时精密度和准确度将降低），对某些元素的检出限甚至不如电弧光谱法，光谱干扰也不比电弧光谱法小多少<sup>[75]</sup>。因此，从总体来看，ICP-AES只是经典光谱法的有力补充，不应该也不可能用ICP光谱法来取代、排斥或否定经典光谱法。表1—2所示是ICP-AES与一些常规光谱法分析能力的粗略比较。可以看出，ICP-AES是溶液痕量多元素分析有竞争力的方法之一。

与其他等离子体光谱法（主要是DCP-AES和MIP-AES）相比，除了MIP在某些方面（例如对非金属元素有很高的检出能力，常用于气体混合物分析，有机元素分析及作为气相色谱的检测器），与ICP具有一定的竞争能力外，ICP光谱法与其他等离子体光谱法相比，在样品组成影响、多元素分析能力和检出能力等方面，亦具有无可争辩的优越性<sup>[82, 73, 74]</sup>。表1—3所示为ICP

表1—2 ICP-AES与其他光谱法分析能力粗略比较<sup>①</sup> [53]

| 分析能力  | ICP-AES<br>(溶液) | 火焰-AAS<br>及火焰-AES | 石墨炉-AAS | 火焰-AES<br>(金属) | 火花-AES<br>(溶液) | 电弧-AES | X射线荧光<br>谱法 |
|-------|-----------------|-------------------|---------|----------------|----------------|--------|-------------|
|       | -               | -                 | -       | +              | -              | +      | +           |
| 直接固体  | -               | -                 | +       | -              | +              | -      | +           |
| 直接溶液  | +               | +                 | -       | -              | +              | +      | +           |
| 多元素分析 | +               | -                 | -       | +              | +              | +      | +           |
| 痕量分析  | +               | +                 | +       | (+)            | (+)            | +      | -           |
| 精密分析  | +               | +                 | +       | +              | (+)            | -      | +           |
| 准确分析  | +               | +                 | (+)     | (+)            | (-)            | -      | +           |

① “+”表示“好”，“(+)”——“尚可”，“(-)”——“不满意”，“-”——“坏”

-AES与其他以液态样品分析为其主要特征的方法（包括 火焰-AAS、石墨炉-AAS、DCP-AES、MIP-AES）主要优缺点的比较。

表1—3 ICP-AES与其他光谱法优缺点比较<sup>①</sup>

| 比较项目   | ICP-AES | MIP-AES | DCP-AES | 火焰-AAS | 石墨炉-AAS |
|--------|---------|---------|---------|--------|---------|
| 低基体干扰  | +       | (+)     | (+)     | (-)    | (-)     |
| 低光谱干扰  | (-)     | (-)     | (-)     | +      | +       |
| 精密度    | +       | +       | (+)     | ±      | (-)     |
| 线性分析范围 | +       | +       | (+)     | -      | -       |
| 多元素分析  | +       | (+)     | (+)     | -      | -       |
| 无机元素分析 | +       | (-)     | (+)     | +      | +       |
| 有机元素分析 | (+)     | +       | (-)     | -      | -       |
| 低样品耗量  | -       | +       | -       | -      | +       |
| 操作简单性  | -       | (-)     | (+)     | +      | +       |
| 低运转费用  | -       | (-)     | (-)     | +      | +       |
| 低设备费用  | -       | (-)     | (-)     | +      | +       |

① +, (+), (-), - 符号意义同表1—2。

## 1.4 ICP光谱法应用范围

ICP光谱法在各个领域的应用情况，是衡量该法是否优越的一个重要标志。

第一台商品ICP光谱仪出现（1975年）之后，ICP光谱法（主要是ICP-AES）在各个领域的应用得到了迅速的发展。据估计，至1981年全世界已有约800台ICP光谱仪<sup>[63]</sup>。这些仪器已广泛用于水质、环境及生物物料（包括食品及临床分析）、地质物料、金属合金材料、各种化学制剂（包括无机盐、有机化合物、油脂和石油制品等）以及为实验室服务的广泛多样的样品

(如杂多酸组成研究<sup>[281]</sup>和有机物经验式测定<sup>[480]</sup>等)的分析中。图1—5所示是1981年以前ICP光谱法在这些领域应用情况的概略比较(只是根据作者所能搜集到的论文来估计)<sup>[64]</sup>。可以看出，在1976年以前，在金属合金分析上的应用曾居于领先地位，而在1976年以后，ICP光谱法在地质样品分析中的应用已占据主要地位，表明这种方法所具有的同时或顺序多元素测定的能力及适于对所有浓度品位(从痕量到大量)的成分进行测定的优越性能<sup>[71]</sup>，在地质样品分析中可以得到最充分的发挥。

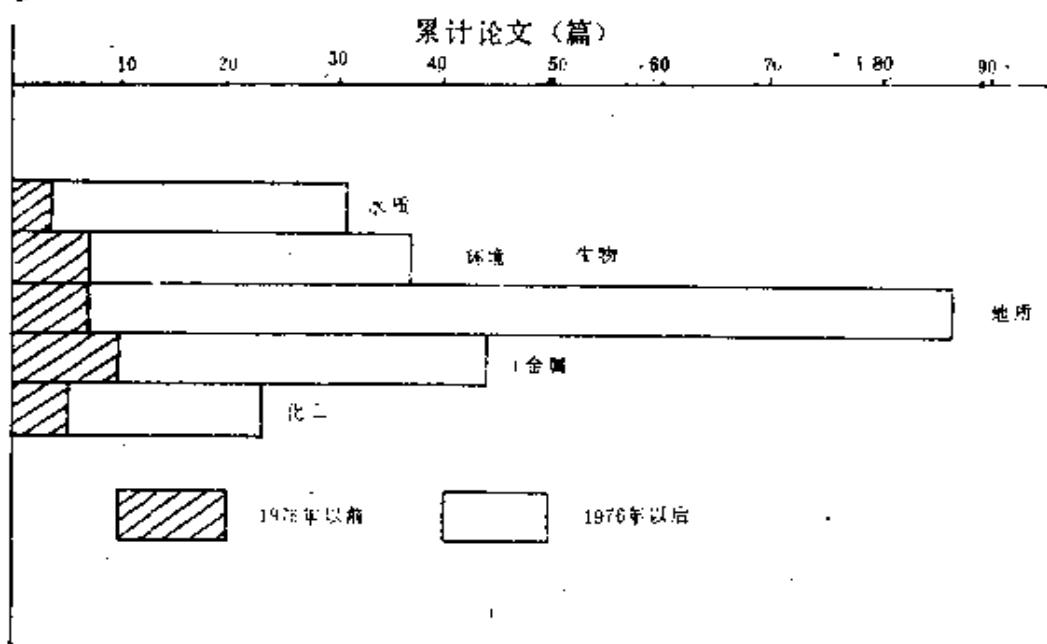


图1—5 各领域中ICP光谱法论文发表数量比较 (1964~1981年)

现在，用ICP光谱法测定过的元素已达78个<sup>[64]</sup>，即除了He、Ne、Ar、Kr和Xe惰性气体外的自然界存在的所有元素，都已经用这种方法测定过。它们在不同场合的测定次数(1981年前)示于图1—6。可以看出，目前ICP光谱法(主要是ICP-AES)仍主要用于测定地质和冶金样品中常见元素，如Cu、Fe、Al、Mn、Cr、Ni、Ti、V及Zn等，1981年前被测次数均超过50次。周期表中右上方那些难激发的非金属元素，如C、H、O、S、N、

P、F、Cl、Br及I等，虽然测定次数还较少（<10次），但却具有巨大的生命力。这些元素是各类有机化合物和化学合成材料

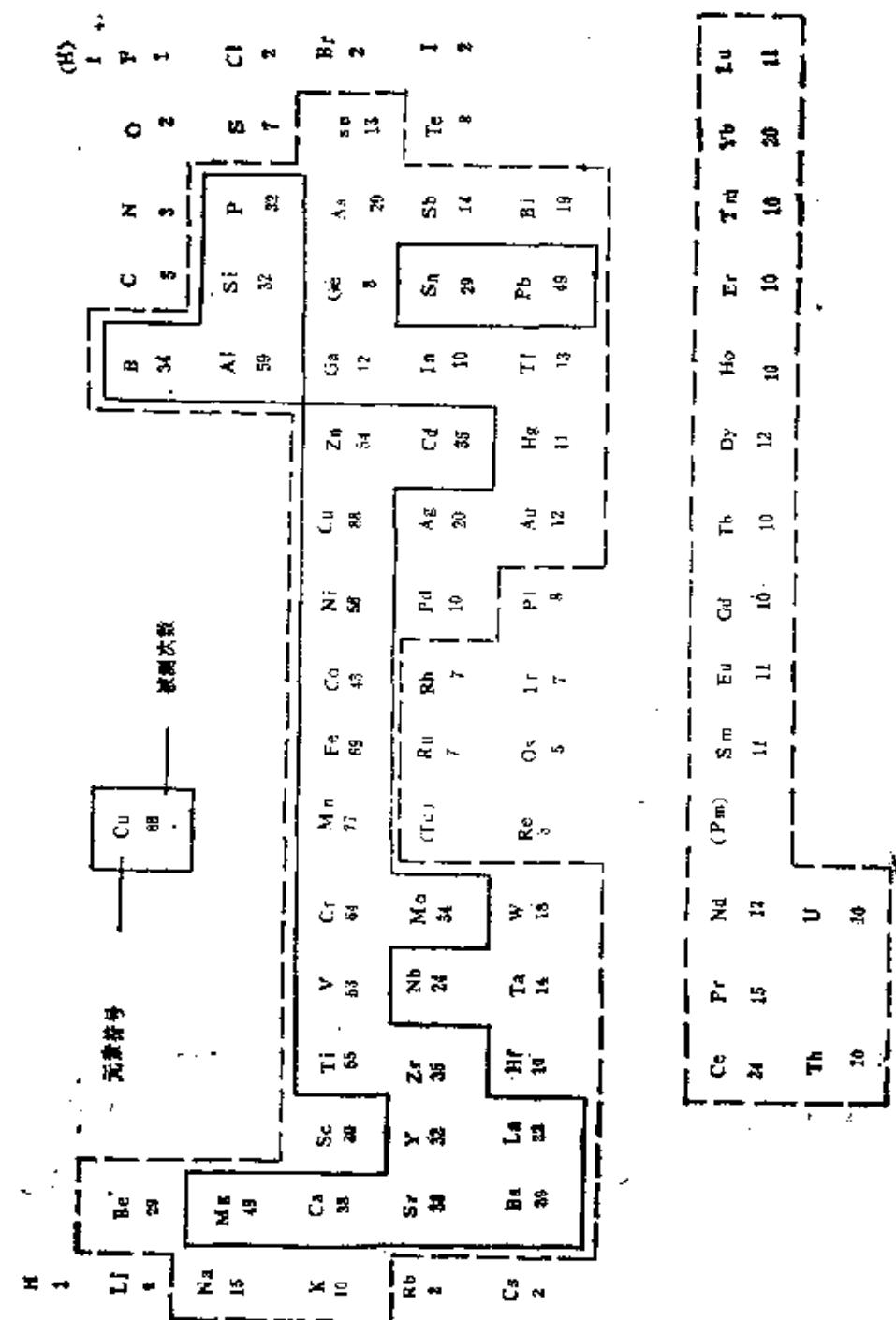


图1-6 ICP光谱法测定的元素在周期表中的位置（虚线框内元素被测次数>10，实线框内元素被测次数>30，其余<10次）

的主要成分，过去一般只能用化学分析方法来测定，因为它们的激发能较高，无法用经典光谱法测定。因此，ICP光谱法（主要是ICP-AES）在有机元素分析上的应用，是发射光谱分析法在应用方面的一个重要发展。

第8章和第9章将比较详细地介绍ICP光谱法在各个领域应用的具体情况。

## 1.5 ICP光谱法发展趋势

ICP光谱法在过去10余年中，无论在仪器研制（包括商品化）、理论研究，或是应用方面都取得了重要的进展<sup>[68-72]</sup>。其发展趋势大致如下：

（1）提高 检出能力、准确度、精密度、选择性和分析速度

现代工业技术的发展，常要求采用检出限低（如低达ppb级）、选择性高、精密、准确和快速的分析方法。据报导<sup>[44]</sup>，痕量元素原子光谱分析的溶液法检出限，自1966至1981年的15年中，平均降低3个数量级，即从1966年的 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 级降低至1981年的 $\text{ng}/\text{ml}$ 级，其中许多元素，特别是ⅥA族及其他非金属元素、第4周期的过渡元素和所有难熔金属元素的最好检出限（与其他原子光谱法比较，但不包括MIP，后者对非金属具有最好的检出限<sup>[73]</sup>），是由ICP光谱法（主要是ICP-AES）提供的。电子计算机控制的多道固定狭缝式和单道扫描式ICP发射光谱仪，都可以得到好的准确度、精密度和分析速度，每个样品（即使多达50个元素的测定）分析仅需1分钟（多道）或数分钟（单道）。已经证明，摄谱分析法的检出限并不比光电法差<sup>[74]</sup>，而采用电子计算机控制的测微光度计进行自动译谱和测光，分析精度和速度亦可得到有效提高。

除了改善计算机的软件系统，以提高自动校正背景和信号重

叠的光谱干扰外，采用大线色散率的仪器和非发射技术（如ICP-AAS、ICP-AFS、ICP-MS）是减少光谱干扰，提高选择性的重要途径。中阶梯光栅（echelle）光谱仪，由于具有很高的线色散率（倒线色散率可低达 $0.6\text{ \AA/mm}$ ），因而正在受到广泛注意<sup>[2][3]</sup>；由于元素的吸收光谱、荧光光谱和质谱图，远比发射光谱简单，分析信号重叠干扰小得多，因而ICP非发射技术，特别是ICP-AFS和ICP-MS，正在引起分析工作者的巨大兴趣。

ICP装置类型及操作参数对分析性能的改善具有重要的意义。目前流行的ICP发生器和炬管装置，与70年代流行的相比（表1—1），并无重大改进<sup>[8][9]</sup>，但主要商品仪器倾向于采用低功率和低气流进行工作。ICP光谱法的许多优越性能来源于Ar-ICP，而非Ar-ICP（如N<sub>2</sub>-Ar-ICP及空气-Ar-ICP等）的采用不仅对于节省Ar气消耗量，而且对于改善ICP光谱法的某些性能具有潜在的发展前景<sup>[8][9]</sup>。

ICP光谱法主要成功之处在于严格定量分析。但目前一些高准确度和高精密度的定量分析结果几乎毫无例外地是由溶液气溶胶进样方法或其他溶液进样方法提供的。固体粉末直接进样或其他固体进样方法，虽具有较高的检出能力，但在实现“严格定量分析”方面并没有取得真正的突破。因此，探讨其准确度和精密度可与溶液进样法相当的固体直接进样技术，具有重要的意义。

## （2）自动化、计算机化和标准化

ICP光谱分析过程的控制、图谱解析、干扰校正和数据处理均借助于计算机自动进行，是目前商品ICP光谱仪器发展的主要特征。一些功能良好的ICP光谱仪器可为用户提供比较完善的软件系统。尽管已推荐的商品ICP光谱仪器和分析条件是多种多样的，但从大量的分析不同样品所用的不同的ICP仪器及主要操作参数的统计比较（第8章我们将进行这种比较）来看，这种操作参数间的差别并不十分显著。这就提供了采用标准化条件分析不

同样品和元素的可能性。进一步开发和完善ICP光谱仪的软件系统，提高自动化、计算机化水平，以及进行仪器和分析条件标准化研究，是一种值得重视的发展趋势。

### (3) 与其他方法相互渗透和联用

从近代物理学、技术科学（激光技术、等离子体技术和计算机技术等）和近代化学成就中吸取营养，使自己获得新生和不断发展，是AES发展过程中一个优良的传统，也是ICP光谱法得以发生和发展的一个重要原因。ICP光谱法与其他方法的联用已取得一些重要进展。例如GC-ICP-AES和HPLC-ICP-AES联用技术可能是解决石油、环境和生物样品分析及进行状态和价态分析最有前途的方法之一，化学预处理手段与ICP光谱法相结合，对于提高检出能力和选择性，以及减小基体效应，具有巨大的潜力。因此，继续加强与其他方法的相互渗透和联用，是ICP光谱法又一重要发展趋势。

近年来，多路传输技术逐渐引起光谱分析工作者的兴趣。傅里叶变换（Fourier transform）光谱，就是“多路传输”技术的一种。这种技术最初应用于红外光谱，继而又出现傅里叶变换核磁共振光谱和傅里叶变换质谱等。ICP与傅里叶变换光谱技术相结合<sup>[228]</sup>，是ICP光谱法发展的一个新动向。可以预期，近期内这一新的结合必将取得更大的进展<sup>[67]</sup>。

### (4) 加强理论基础研究

ICP光谱法与经典光谱法一样是以经验为基础的。随着这种方法的发展和实践材料的积累，ICP放电的热平衡性质、蒸发-原子化-激发机理和干扰机理等基础问题的研究，已经取得了一些进展，实际上遇到的某些问题，可以得到初步的解释。但是，某些结论还停留在假设阶段，还没有得到充分的证明，也不能说明所有的实验现象。因此，加强这些基础问题的研究，进一步探讨辐射信号与ICP放电中发生过程各参数之间的依赖关系，对于

深化对ICP光谱法的理解和促进它的发展无疑是必要的。

#### (5) 有机元素分析, 高含量成分测定, 化合物状态和价态分析

与经典光谱法相类似, 低含量无机元素分析仍是目前ICP光谱法主要应用领域。虽然ICP光谱法在有机元素分析(主要是ⅥA族及其他非金属, 如C、H、O、S、N和P等的测定)、高含量成分测定, 以及化合物状态和价态分析方面的报道还不多, 但可以认为是ICP光谱法在应用方面的三个重要突破<sup>[84]</sup>。在分析化学中, 有机元素分析和高含量成分的测定, 多采用传统的化学方法来进行。X射线荧光法虽然是高含量成分测定可以采用的方法, 但仪器较昂贵, 不易推广应用。ICP光谱法由于具有较高的激发能力(虽不如MIP)和良好的准确度及精密度, 因而是有机元素和高含量成分分析有前途的方法之一。而化合物的状态和价态分析, 是现代分析化学中最复杂的问题之一, GC-ICP-AES和HPLC-ICP-AES联用技术, 或其他化学方法(如采用螯合树脂分离)与ICP光谱法相结合, 是解决这一问题的有效途径, 正在引起光谱分析工作者和色谱工作者的巨大兴趣。这方面的应用必将得到更迅速的发展。

可以预期, 随着科学和生产的发展, 以及ICP光谱法研究的日益深入和应用的日益广泛, 这种方法将成为现代分析化学和测试科学中更有竞争力、更受重视和更有威力的分析技术之一。

## 2 ICP放电的一般性质

### 2.1 ICP装置原理和一些专门术语

尽管已经出现的ICP装置很多，但所依据的原理都是类似的。图2—1是这种装置的示意图<sup>[68]</sup>。在高频感应线圈（亦称负载线圈或工作线圈）里面安装一个由三个同心管（常用石英或其他耐高温材料制成）组合而成的等离子炬管（简称炬管，亦有单管炬或双管炬，但以三管炬为主），当于外管由切线方向通入外气流（亦称冷却气或等离子气），而由中间管以轴向或切向通入中气流（亦称等离子气或辅助气），然后接通高频电源，并用Tesla线圈火花放电“引燃”（亦可用碳棒或钨棒插进炬管，由感应加热引起电子发射来引燃），便可形成如图2—1中所示的环状等离子体（或实心等离子体）。当等离子体形成后，由内管导入内气流（载气或中心注入气，有时可先通入载气，然后再引燃）这样，便可在等离子体轴部“钻出”一条通道，分析样品将由此通道被中心气流（载气）带进等离子体中。

通入炬管的工作气体多为氩气、氮气或氮氩混合气，它肩负着提供电离气体（等离子体），冷却保护炬管和输送样品等使命。外气流是主要气流，用于维持和稳定等离子体，并防止等离子体到达外管，由于它的冷却作用使等离子体的扩大受抑制而被“箍缩”在外管内，而切向进气所产生的涡流便于使等离子体保持稳定，其流量（除特别注明外，均为体积流量）视炬管结构而

定，一般是 $10\sim20\text{L}/\text{min}$ ，约占工作气体总流量的80~90%。中气流主要用于“点燃”等离子体(有时亦称“点燃气”)及保护中心注入管，其流量一般为 $1\text{L}/\text{min}$ 左右，有时在样品导入后即可截止。内气流的作用主要是在等离子体中打通一条通道，并携带和输送样品进入等离子体中，其流量大小对等离子体中观测区谱线强度的影响最大，其流量一般为 $0.5\sim1.5\text{L}/\text{min}$ 左右。

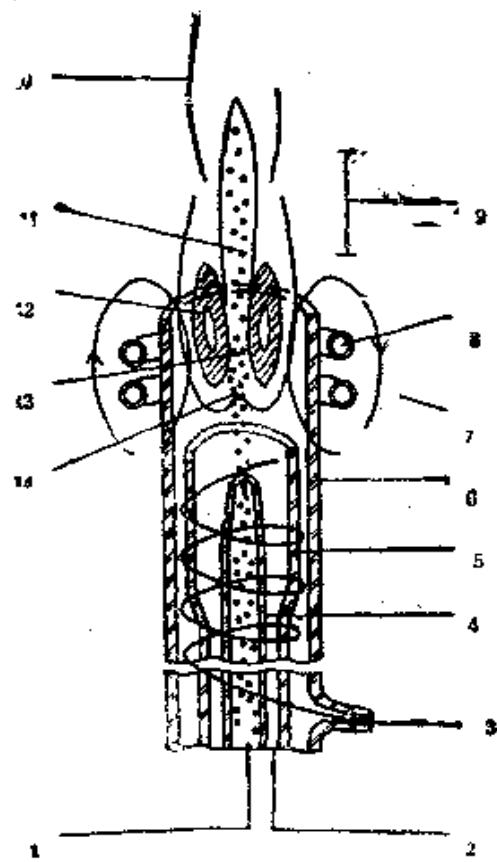


图2-1 ICP装置原理和放电形状示意图<sup>[58, 79, 80]</sup>

- 1—内气流（载气） 2—中气流（辅助气） 3—外气流（等离子气）
- 4—内管 5—中间管 6—外管 7—磁场 8—感应线圈 9—标准分析区（NAZ）
- 10—尾焰 11—初辐射区（IRZ） 12—环形外区（感应区）
- 13—射向通道 14—预热区（PHZ）

与火焰光源相类似，ICP放电亦可分成许多不同的区域。各分区名称已有专门术语推荐<sup>[79,80]</sup>。环形外区称为感应区（induction region），高频功率主要系通过该区域而耦合到等离子体中，是分析物蒸发-原子化-激发-电离所需能量的供给者。感应区所环绕的区域为轴向通道（或称分析通道，中心通道），依其观测高度（感应线圈以上的距离）可分为预热区（preheating zone, PHZ）、初辐射区（initial radiation zone, IRZ）及标准分析区（normal analytical zone, NAZ）。预热区的主要作用是预热气体并使溶剂挥发；初辐射区是分析物蒸发（溶质挥发）和原子化的主要区域，其位置随等离子体操作条件的变化（特别是内气流及功率变化时）十分敏感，一般很少利用该区进行辐射信号的测量；标准分析区是分析物、激发、电离和辐射的主要区域，是最适的观测区，其位置视分析物及谱线性质而定，并与耦合至等离子体的功率及内气流量等有关，一般在感应线圈以上10~15mm左右。在更高的观测高度，等离子体的环状结构将消失，形成尾焰（tail plume）。

上述各区的名称，亦示于图2-1中。

关于各工作气流的名称，亦有一些推荐<sup>[83]</sup>。早期曾把外气流称为“冷却气”，中气流称为“等离子气”和内气流称为“注入气”或“载气”。但由于中气流对于等离子体的生成和稳定原非完全必要，故这种“三气流”系统的术语，不适用于不用中气流的“双气流”系统，因此Montaser和Fassel<sup>[83]</sup>曾建议改用“等离子气”（代替原来的“冷却气”）、“辅助等离子气”（简称“辅助气”，代替原来的“等离子气”）及“载气”（即“注入气”）等术语使之同时适用于双气流及三气流等离子体系统。正如已指出的那样，要产生一个稳定的、形状好的及样品易于注入其中的等离子体，双气流（“等离子气”及“载气”流）是必要的。<sup>[81]</sup>

## 2.2 ICP环状结构形成原因

ICP的环状结构（通道效应）是ICP具有良好光谱分析性能的关键。它的形成，一般认为是由于高频电流的趋肤效应及内管载气的气体动力学双重作用所致。<sup>[31, 50, 51]</sup> 所谓高频趋肤效应（skin effect）是指高频电流在导体（等离子体也是导体）表面聚集现象<sup>[84]</sup>。根据电磁波理论，当高频电流以平行导体表面的方向通过时，垂直于电流方向的电流密度（i）的衰减情况可用下式表示：

$$i = i_0 e^{-x/\delta} \quad (2-1)$$

式中*i<sub>0</sub>*为导体表面层的电流密度，*x*为由表向里的垂直距离（横向距离），*δ*为电流密度衰减至只有表面电流密度*i<sub>0</sub>*/e时的距离

(e为自然对数底数，其值为2.718)，并定义为趋肤深度或透入深度。图2.2示*i/i<sub>0</sub>*与*x/δ*的关系曲线。

电流在导体中所产生的焦耳热是与电流平方成正比，因此功率密度由表向里的减弱较电流密度的衰减更为显著（当导体中电

阻为常数时，功率密度衰减变化情况可用  $i_0^2 e^{-2x/\delta}$  表示），其与*x/δ*的关系曲线亦示于图2-2中。

在趋肤深度时（即*x/δ*=1）的电流密度，根据定义为

$$i_\delta = \frac{i_0}{e} = 0.368 i_0 \quad (2-2)$$

即仅为导体表面电流密度的36.8%。而厚度为*δ*的表面层中的平均电流密度约为*i<sub>0</sub>*/ $\sqrt{2}$ 。同样可以计算在趋肤深度时所对应的功率

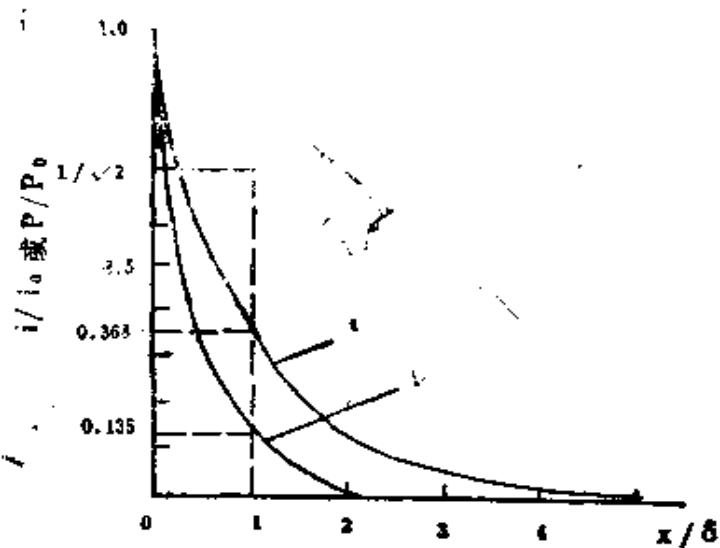


图2-2 高频电流*i*及功率(*P*) 趋肤曲线<sup>(8)</sup>  
(*i*<sub>0</sub>、*p*<sub>0</sub>分别为导体表面的电流及功率)

密度仅为表面功率密度的13.5%，亦即大部分功率系消耗在趋肤深度表层内。实际上，在距表面2.5~3δ处电流密度已差不多降至零，而功率密度则在距表面2δ处就几乎降至零。

根据电磁波传播理论，对于非磁性物质，趋肤深度 $\delta$ 由下式确定

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (2-3)$$

式中f为高频电流的频率( $s^{-1}$ )； $\sigma$ 为电导率，其值为电阻率 $\rho$ 的倒数( $S\text{cm}^{-1}$ ，西门子/厘米)； $\mu$ 为磁导率，其值为 $4\pi \times 10^{-6} \mu_r$  ( $\text{H}\text{cm}^{-1}$ )， $\mu_r$ 为导体的相对磁导率(无量纲)。将常数项代入得

$$\sigma = \frac{5033}{\sqrt{f \mu_r} \delta} \text{ (cm)} \quad (2-4)$$

对于气体（如等离子体），相对磁导率 $\mu_r = 1$ ，而电导率 $\sigma$ 与气体中的电子密度 $n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )、电子的迁移率 $b_e$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]和温度 $T$ (K)、压强等有关，其与 $n_e$ 和 $b_e$ 的关系为<sup>(15)</sup>

$$\sigma = 1.6 \times 10^{-10} b_e n_e \quad (2-5)$$

而在通常大气压下，氩等离子体的 $\sigma$ 与 $T$ 的关系如图2-3所示。

<sup>(82)</sup>

Boumans<sup>(15)</sup>曾用式(2-4)计算了在大气压下 $10^4$ K的氩等离子体的趋肤深度，他采用电子数密度 $n_e = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，电子迁移率 $b_e = 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $\sigma \approx 30 \text{ S cm}^{-1}$ ， $f = 5 \text{ MHz}$ ，所得到的趋肤深度 $\delta = 0.4 \text{ cm}$ 。还计算了在 $7875 \text{ K}$ 时， $\sigma \approx 6.5 \text{ S cm}^{-1}$ 。文献<sup>(58)</sup>曾据此计算得 $f = 27 \text{ MHz}$ 时的趋肤深度为 $0.38 \text{ cm}$ 。

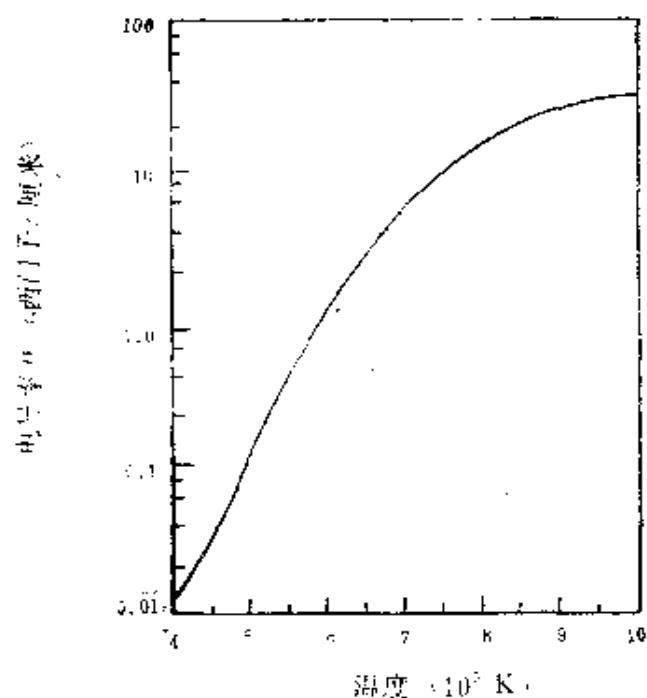


图2-3 Ar气的电导率 $\frac{\sigma}{V}$ 温度曲线<sup>(82)</sup>

由于 $\delta$ 值的大小与电流频率 $f$ 的方根( $\sqrt{f}$ )成反比，因此增大频率将使趋肤效应加剧，电流密度及功率密度将更集中在等离子体的表层，越有利于等离子体环状结构的形成。即使高频电流频率的高低对于等离子体环状结构的形成可能不是一个主要的贡献，但所选用的频率仍然必须足够高(如大于5MHz)，使得趋肤深度比等离子体半径小的多，以保证等离子体的轴向通道在电学上是屏蔽的，这对于保证ICP放电的稳定性是完全必要的。

增大载气(中心气流)流速，对于通道的形成可能起着更重要的作用。Barnes等<sup>[83, 87]</sup>曾用计算机模拟方法详细研究了这种作用。一般载气流速过小将引起轴向通道的收缩，<sup>[84, 285]</sup>并导致样品导入的稳定性变坏。

炬管的形状及尺寸对于等离子体环状结构的形成同样具有重要意义。<sup>[83]</sup>如果直径太小，就很难形成环状结构，因为在此场合，高频趋肤效应不足以造成中心“薄弱环节”(即电流密度及功率密度很小)，而注入的载气流可能“扰乱”靠近等离子体边缘的能量输入区(即感应区或环形外区)，可能使放电不稳或者熄灭。

此外，加快外管气流的涡流速度(如果用结构因子大的具有喇叭型或流线型中管及外气流进气喷嘴的炬管，参看第3章炬管部分)，以造成较大的中心负压，对于等离子体轴向通道的形成，同样是有益的。<sup>[58, 127]</sup>

显然，当形成等离子体环状结构的条件一旦遭到破坏(如频率太低，中心气流太小，炬管直径太小等)，自然将导致环状结构的消失，而形成泪滴状的实心等离子体(图2-4a)；由于等离子体的高度粘滞性，在光谱分析时使得样品(常以气溶胶形式)注入等离子体发生困难(由于等离子体的膨胀和等离子体表面大的温度梯度，对注入的样品形成气体动力学屏障，其结果将

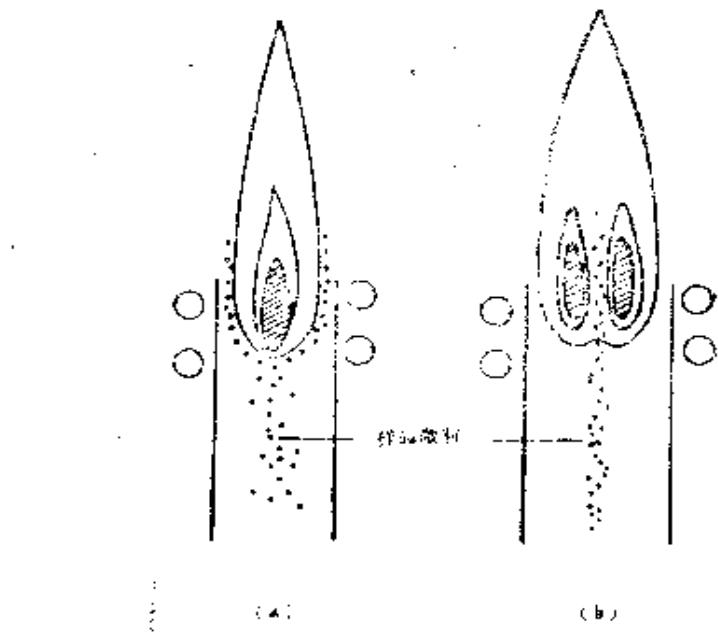


图2-4 不同形状ICP放电中样品粒子的行径

(a) 泪滴状等离子体, (b) 环状等离子体

使样品粒子从等离子体表面反射回来, 或者沿着等离子体外层表面滑过<sup>(8,51)</sup>)。因此应当认为, 泪滴状等离子体是光谱分析工作者所不希望的, 尽管ICP早期应用有过不少采用此类实心等离子体(DCP也是实心等离子体)的报道<sup>(27,86)</sup> (在其他用途中有时可能希望得到泪滴状等离子体<sup>(24,25)</sup>)。

在ICP放电中, 由于趋肤效应使等离子体半径具有扩大的倾向, 当其扩大因炬管的外管及冷却气流的限制和“热箍缩”(thermal pitch) 及“磁箍缩”(magnetic pitch) 作用(后者系由自感磁场的相互作用所引起) 而受到抑制, 使得等离子体的电流及功率在其表面更加集中。因此, 即使较低的功率, 等离子体表层(感应区) 亦可能达到很高的能量密度, 其放电温度可达10000K以上, 这是一般非箍缩的电弧放电所无法实现的。十分清楚, 频率低时, 由于趋肤深度大, 功率将消耗在一个较大的体积内, 如要达到同样的能量密度则需增大功率, 因此低频常需采用大功率的发生器。

## 2.3 ICP放电的功率平衡

高频发生器通过负载线圈耦合到等离子体的那一部分功率，即入射功率(incident power)，可能消耗在三个方面：<sup>(88+89)</sup>增长的气体热函（即焰，包括工作气体加热和电离、溶剂加热和离解、样品蒸发所消耗的能量）、热传导至炬管壁（亦包括热辐射等）和光学辐射（主要是背景辐射，由于线光谱宽度仅 $10^{-2}\text{ \AA}$ 左右，即使严重掺杂的等离子体，信背比超过10的谱线一般不超过1000条，这些谱线的贡献仅等效于10nm宽度的连续背景）。其相对消耗的情况，随ICP装置类型及操作条件而异<sup>①</sup>。一般增大功率，炬壁热传导和等离子体的光学辐射消耗将增大，而气体受热的功率损耗的增大却不显著，因此过分地增大功率并不能有效地提高等离子体的温度（参看图2-5）；固定功率而增加频率时，光学辐射部分的功率可能减少，但炬壁热传导的损耗将增大。工作气体流量对这些功率平衡亦有较显著的影响。例如，Scott等<sup>(32)</sup>曾引用文献计算结果，当外气流量为5、10及15L/min时，炬管热传导耗功率分别为66%、43%及20%，因此，增大外气流量对于减小炬壁热传导功率损耗是有利的。载气流量对功率平衡的影响更为明显，表2-1示出两种不同功率和频率的常规ArICP放电功率平衡与载气流量之间的依赖关系，由表可以看出，增大载气流量对于减小炬壁热传导功耗同样是有利的。在一般情况下，光学辐射造成的功率损耗（功耗）是很小的，常不及总功耗的10%。

<sup>①</sup> Ripson和deGalan<sup>(89)</sup>曾详细地比较了常规ArICP、空气外冷ICP及水冷ICP装置的功率平衡情况，参看3.2.2及3.3.2。

表2—1 两种常规Ar-ICP放电功率平衡表  
(外气流量10L/min, 中气流量0L/min, 能量加入区2.5cm)<sup>(a)</sup>

| 功 率<br>(kw) | 频 率<br>(MHz) | 载气流量<br>(L/min) | 气体加<br>热功耗<br>(%) | 炬壁热<br>传导功<br>耗 (%) | 光学辐射功耗<br>(%) |
|-------------|--------------|-----------------|-------------------|---------------------|---------------|
| 0.86        | 27           | 0.0             | 46                | 47                  | 7             |
|             |              | 0.5             | 50                | 44                  | 6             |
|             |              | 1.0             | 54                | 41                  | 5             |
|             |              | 1.5             | 58                | 38                  | 4             |
|             |              | 2.0             | 62                | 34                  | 4             |
|             |              | 0.0             | 62                | 38                  | 0             |
|             |              | 0.5             | 68                | 32                  | 0             |
|             |              | 1.0             | 74                | 26                  | 0             |
|             |              | 1.5             | 80                | 20                  | 0             |
|             |              | 2.0             | 86                | 14                  | 0             |
| 21.7        | 50           | 0.0             | 47                | 51                  | 2             |
|             |              | 0.5             | 51                | 47                  | 2             |
|             |              | 1.0             | 54                | 45                  | 1             |
|             |              | 1.5             | 58                | 41                  | 1             |
|             |              | 2.0             | 61                | 39                  | 0             |
|             |              | 3.0             | 67                | 33                  | 0             |
|             |              | 4.0             | 73                | 27                  | 0             |
|             |              | 6.0             | 84                | 16                  | 0             |

## 2.4 ICP放电温度、电子密度及其空间分布

放电温度和电子密度是各种光谱分析用光源(或原子化装置)的两个十分重要的参数。它们对分析物的蒸发、原子化和激发具有决定性的作用。

ICP放电温度和电子密度与耦合到等离子体的功率、高频频

率及炬管结构（限制等离子体半径）等有着密切的关系，Ecker 等<sup>[111]</sup>曾从理论上探讨了这种关系。若一般增大功率将使等离子体温度升高，等离子体体积增大；而增大频率则可能使等离子体温度降低，正如已经指出的那样，由于趋肤效应，等离子体的体积则具有扩大的倾向。例如，应用5.4MHz高频发生器所得到的温度(6200K)比40MHz的发生器所得的温度约高1000K，相应电子密度亦高约一个数量级。<sup>[10]</sup>图2-5a,b所示分别是等离子体温度与高频发生器的输出功率、频率和“最佳”等离子体半径（相当于趋肤深度δ的2.25倍）<sup>①</sup>的关系的实例。可见当功率及频率达到某一数值后，等离子体温度随功率及频率的变化似乎并不显著，而等离子体半径减小将使其温度升高。

在ICP放电中，不同空间位置的等离子体温度及电子密度是很不相同的。这种温度和电子密度空间分布的不均匀性，正是ICP放电具有环状结构的主要特征。为了阐明这种结构对于分析物蒸发、原子化和激发过程的积极贡献，必须对等离子体温度和电子密度的空间分布特性进行概略的了解。

图2-6示出两种典型的Ar-ICP放电温度空间分布轮廓<sup>[71,83]</sup>。可以看出，在观测高度不太高时，距轴数毫米处（与感应区或环形外区相当）温度最高，而轴向通道温度较低。例如对于图2-6b，在观测高度10mm时，在离轴3.5mm处温度最高，约7700K，而在此观测高度的轴心温度则低于5000K。轴心温度和离轴温度竖向分布轮廓亦不同，且随ICP装置及操作参数而异。在图2-6a场合，随着观测高度的增大，轴心温度和离轴温度均下降；但在图2-6b场合，情况则不同，当观测高度从5mm增大至17mm时，轴心温度将升高（约由4350K升至5350K），而离轴温度则沿图中箭号所示的曲线由观测高度17mm时的约

<sup>①</sup>Greenfield等<sup>[31]</sup>和Barnes等<sup>[32]</sup>曾对这个单纯由趋肤效应导出的“最佳”值表示怀疑，参看3.3。

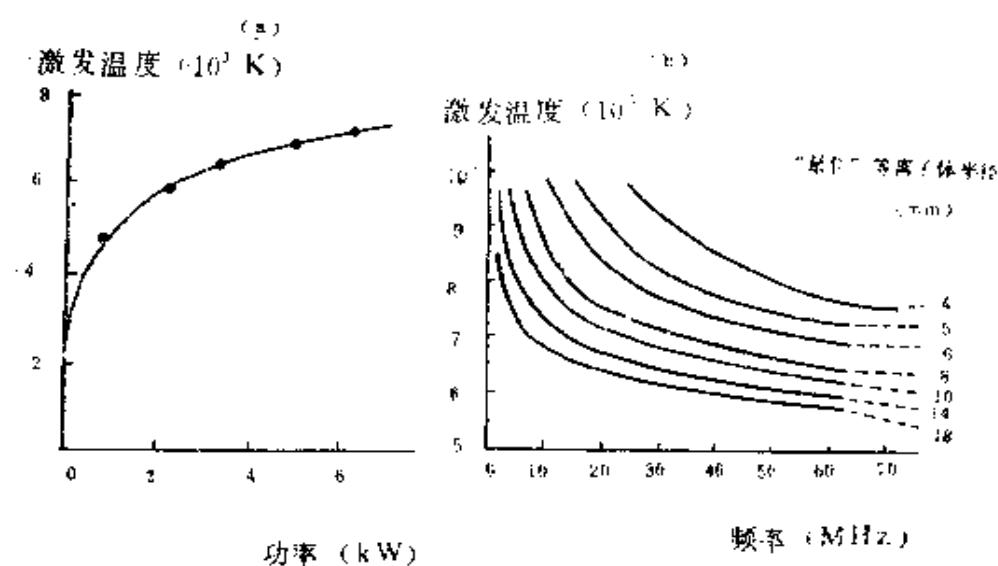


图2—5 ICP放电温度—功率曲线(a) [51]和温度—频率曲线(b)  
[32]

5350K，升高至观测高度5mm时的约10000K。进一步增大观测高度，如大于25mm（图2—6a）或17mm（图2—6b），通道效应将消失，此时轴心位置温度将高于离轴温度。ICP放电电子密度的空间分布轮廓，具有与温度分布类似的性质。图2—7所示是不同观测高度及载气流量时的电子密度径向分布轮廓<sup>[90]</sup>。可以看出，随着观测高度的增大，电子密度亦减小，通道效应变小；当不用载气时，通道效应亦明显变小（或消失），但电子密度（及温度）较高（这可能与载气的冷却作用减小有关）。由于ICP放电温度和电子密度的这种空间分布特性，将对分析物蒸发、原子化和激发过程带来复杂的影响（参看第4章）。

尽管在大气压下的ICP放电可提供的温度范围十分广泛，但目前流行的常规ICP装置（1~2.5kW, 27~50MHz, 烟管外管内径18mm左右，Ar工作气体），标准分析区的温度约为4000~6500K之间，<sup>[74]</sup>即与电弧放电温度相近（后者一般为4000~7000K），<sup>[18]</sup>但比火焰温度高得多。而ICP放电的电子密度约

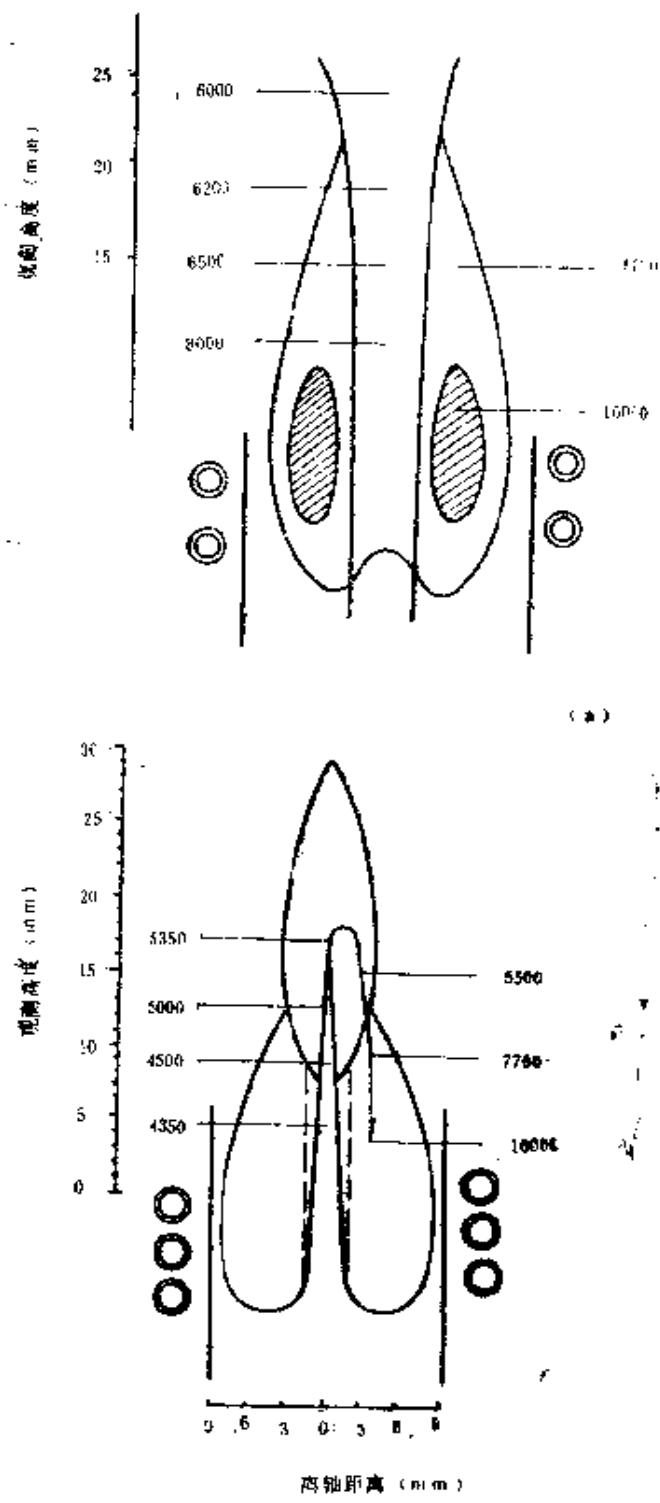


图 2-6 两种典型 Ar-ICP 放电温度空间分布图 [7, 8]  
 a—功率 1~1.2 kW, 载气流量 1 L/min, 亦参看[96, 97];  
 b—功率 1.8 kW, 载气流量 0.9 L/min

为 $10^{10} \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ （一般比电弧放电的电子密度高约两个数量级）。[<sup>29, 84, 80, 93-95</sup>]

由于，等离子体温度和电子密度空间分布的不均匀性，沿半径平均的等离子体温度和电子密度（除非特别指明，一般测量的均是这种平均温度和平均电子密度），与对分析物蒸发、原子化和激发等过程实际起作用的温度和电子密度并不一致。同时由于ICP放电的非热平衡性质（见2.6），不同方法所测得的ICP（主要是以Ar为工作气体的ICP）温度亦各异。因此，不同文献所提供的ICP温度和电子密度数值往往相差悬殊（参看表2—4）。

## 2.5 等离子体温度和电子密度的测量

等离子体温度有不同的含义。有激发温度 $T_{exc}$ ，电离温度 $T_{ion}$ ，电子温度 $T_e$ 及气体动力学温度 $T_g$ 之分，分别与等离子体中原子（或离子）的激发、电离及分子的转动状态相对应。

关于ICP温度和电子密度的测量方法，已有许多介绍。<sup>[43, 84, 90, 98-105]</sup>原则上讲，任何对温度和电子密度变化敏感的物理量（如线光谱、带光谱和连续光谱强度或吸光度及线光谱宽度等），均可成为测量等离子体相应温度和电子密度的尺度（“温标”）。目前用于ICP激发温度测量的方法，已报道的主要有“两线法”、“多线法”（亦称“斜率法”或“半对数曲线法”）及“发射-吸收联合法”等。许多作者曾利用波长430nm附近的连续光谱强度来测量等离子体的电子温度 $T_e$ （对于Ar-ICP，常假定 $T_e \approx T_{ion}$ ）。而气体动力学温度 $T_g$ ，一般系采用OH和O<sub>2</sub>等的转动光谱或Ar谱线、Hβ谱线及CN线的Doppler变宽来测量。而等离子体的电子密度一般可以根据Saha方程，或Stark变宽，或连续光谱的强度等来测量。

所谓“两线法”，即采用同一元素两条激发能（分别为 $E_1$ 、

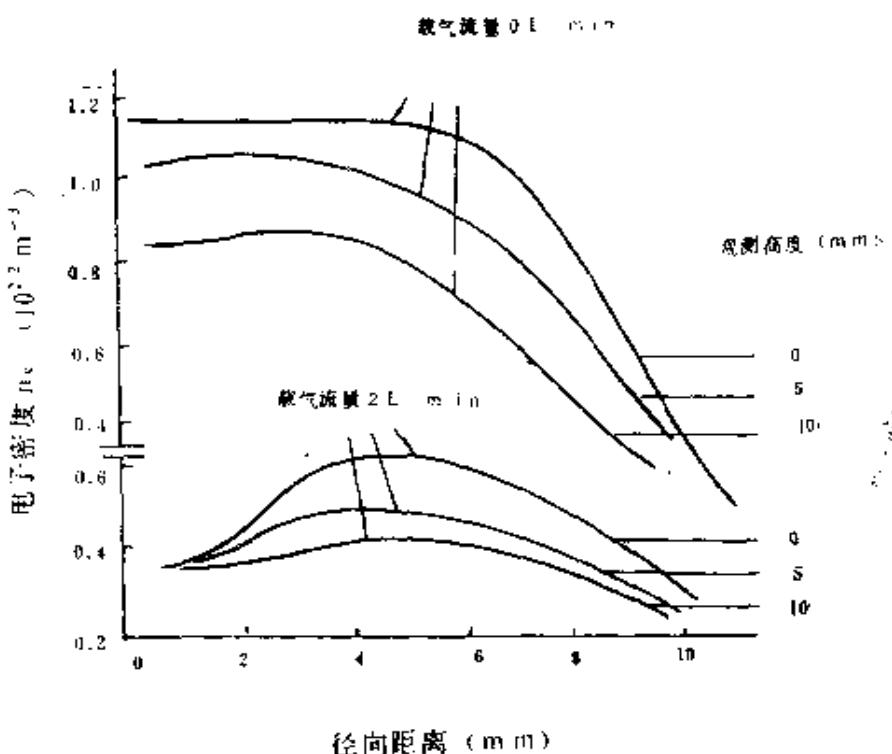


图2-7 不同观测高度及载气流量时Ar-ICP电子密度径向分布轮廓  
和 $E_1$ 、 $E_2$ 不同的谱线的强度比来测定温度，在局部热平衡（LTE）条件下，从光谱线强度基本公式（参看4.3.2）可以得到该二谱线的强度比 $(I_1/I_2)$ 与激发温度(T)的关系为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} e^{-(E_1 - E_2)/kT} \quad (2-6)$$

式中 $A_1$ 和 $A_2$ 分别为该二谱线的自发发射爱因斯坦系数（常简称跃迁几率）， $g_1$ 和 $g_2$ 分别为它们的激发态统计权重， $\lambda_1$ 和 $\lambda_2$ 为相应波长， $k$ 为Boltzmann常数 $(=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$ 。取对数并以 $k$ 的数值代入得

$$T = \frac{5040 (E_1 - E_2)}{\log \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \log \frac{I_1}{I_2}} \quad (2-7)$$

$$\text{或 } T = \frac{0.6247 (E_1 - E_2)}{\log \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \log \frac{I_1}{I_2}} \quad (2-7)'$$

式(2-7)中的 $E_1$ 和 $E_2$ 以eV为单位，而(2-7)'中的 $E_1$ 和 $E_2$ 用 $\text{cm}^{-1}$ (波数)为单位。因为 $E$ 、 $\lambda$ 、 $gA$ 值可由许多文献得到，因而只要测出 $I_1/I_2$ ，即可方便地按式(2-7)或(2-7)'计算激发温度。

所谓“多线法”系采用同一元素多条激发能不同的谱线以测量激发温度。在LTE下，谱线发射强度与激发温度的关系可写成下式<sup>[18]</sup>：

$$\log \frac{I\lambda}{gA} = \frac{2.3E_{\text{exc}}}{kT} + \log \frac{hc\pi}{4\pi g} \quad (2-8)$$

若以振子强度 $f$ 代替跃迁几率 $A$ ，并以eV作为激发能 $E_{\text{exc}}$ 的单位，则式(2-8)变为

$$\log \frac{I\lambda^2}{gf} = -\frac{5040E_{\text{exc}}}{T} + \log \frac{2\pi e^2 h n_0}{mg} \quad (2-9)$$

式中 $e$ 为电子电荷( $=1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ )， $m$ 为电子质量( $=9.109 \times 10^{-31}\text{kg}$ )， $h$ 为Planck常数( $=6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ )， $c$ 为真空中光速( $=2.9979 \times 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )， $n_0$ 为基态原子密度( $\text{m}^{-3}$ )， $g$ 和 $g_0$ 分别为激发态和基态统计权重， $f$ 为发射振子强度，其与跃迁几率 $A$ 的关系(参看4.6)为

$$f = \frac{mc\lambda^2}{8\pi^2 e^2} A \quad (2-10)$$

因为式(2-8)和(2-9)右端等二项为与温度无关的常数， $\log(I\lambda/gA)$ 或 $\log(I\lambda^2/gf)$ 与 $E_{\text{exc}}$ 具有简单的线性关系，因此只要测出 $I$ 并查得相应谱线的 $gA$ 或 $gf$ 值及 $E_{\text{exc}}$ 值等便可由

该半对数曲线的斜率 ( $-5040/T$ ) 求出激发温度  $T$ 。

两线法和多线法测量激发温度最大的困难是由于文献所提供的  $A$  值或  $f$  值往往很不准确。例如曾发现，采用 Ar 谱线测量的激发温度，跃迁几率不准确引起的测量误差可达  $1100\text{K}$  [84]。其次，为了提高温度测量的精密度，用于测温谱线的激发能差值应尽可能大些，而提供该谱线的元素最好具有较高的激发能，以免它的引入导致等离子体性质的改变 [108]。在 ICP 放电激发温度测量时，曾用过的提供测温谱线的元素主要的有 Ar (I) [87]、Fe (I) [89, 108]、Ti (I) [88]、V (I) 和 V (II) [89]、Ta (I) 和 Ta (II) [107]、Zn (I) 和 Mg (I) [87] 等。表 2—2 及 2—3 为不同文献所提供的若干 Ar (I) 和 Fe (I) 谱线的  $gA$  值或  $gf$  值及相应的激发能。

利用 Saha 方程测量电子密度的方法系以同一元素的离子-原子线对强度比 ( $I^+/I$ ) 与电子密度 ( $n_e$ ) 之间所存在的关系为基础。由谱线强度公式 (参看 4.3.2) 很容易得到这种关系为

$$\frac{I^+}{I} = \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 ne} \frac{g^+ A^+ \lambda^+}{g A \lambda^+} e^{-(E_{ion} + E_{exc} - E_{ext})/kT} \quad (2-11)$$

这里 “+” 表示离子谱线，所有符号的物理意义同前述，以相应常数值代入并取对数可得。

$$\log n_e = \log \frac{g^+ A^+}{g A} - \log \frac{\lambda^+}{\lambda} - \log \frac{I^+}{I} + \frac{3}{2} \log T - \frac{0.625}{T} (E_{ion} + E_{exc} - E_{ext}) + 21.684 \quad (2-12)$$

因此，只要测出离子-原子线对强度比及温度，和求得  $gA$  (及  $g^+A^+$ ) 值等，便可由式 (2-12) 计算  $n_e$  值 ( $\text{m}^{-3}$ )。 $E_{ion}$ 、 $E_{exc}$  及  $E_{ext}$  均以  $\text{cm}^{-1}$  为单位。如果考虑到自由原子与等离子体中荷电粒子所产生的微电场的相互作用，电离能  $E_{ion}$  将减少  $\Delta E_{ion}$ 。

表2-2

若干Ar(I)谱线的EA值 [97,99]

| 谱 线<br>(nm) | 激 发 能<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 米、雷 不 同 文 献 的 EA 值 (10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> ) |       |      |       |      |      |       |       |      |
|-------------|------------------------------|---|-------|------|-------|------|------|-------|-------|------|
|             |                              | 1   | 2     | 3    | 4     | 5    | 6    | 7     | 8     | 9    |
| 425.118     | 116660.05                    | 2.55  | 2.67  | 3.98 | 2.25  | 2.37 | 2.28 | 2.85  | 3.39  | 2.61 |
| 425.936     | 118870.98                    | 36.0  | 36.65 | 45.0 | 36.43 | 36.0 | 32.0 | 40.9  | 41.5  | 39   |
| 426.629     | 117183.65                    | 14.0  | 13.25 | 18.0 | 14.7  | 14.0 | 11.5 | 16.4  | 16.65 | 11.5 |
| 427.217     | 117151.39                    | 21.3  | 20.64 | 27.0 | 23.07 | 21.3 | 18.9 | 26.1  | 25.2  | 16.5 |
| 430.010     | 116999.39                    | 17.0  | 15.90 | 21.0 | 18.3  | 17.0 | 15.5 | 19.1  | 19.7  | —    |
| 433.356     | 118469.12                    | 24.5  | 25.30 | 37.0 | 27.55 | 24.5 | 14.0 | 30.0  | 30.0  | —    |
| 433.535     | 118459.66                    | 10.0  | 9.24  | 13.2 | 11.55 | 12.0 | 8.7  | 13.8  | 11.51 | —    |
| 434.545     | 118408                       | 8.4   | 8.19  | 12.3 | 8.34  | 8.4  | 6.6  | —     | —     | —    |
| 434.517     | 118407.49                    | —   | 8.19  | 12.3 | 8.34  | 8.4  | 6.6  | 10.02 | 9.39  | —    |

表2-3

若干 Fe (I) 游离的 logff 值 [99]

| 谱 线<br>(nm) | 激 发 能<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 来 自 不 同 文 献 的 logff 值 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             |                              | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
| 370.925     | 34329                        | -0.57                 | -0.23 | -0.30 | -0.40 | -0.53 | -0.53 | -0.39 | -0.41 | 0.15  | -0.28 | -0.58 |
| 371.994     | 26875                        | -0.43                 | -0.29 | -0.32 | -0.17 | -0.54 | -0.54 | -0.51 | -0.54 | -0.27 | -0.20 | -0.43 |
| 372.256     | 27560                        | 1.28                  | -1.08 | -1.02 | -1.02 | -1.28 | -1.33 | -1.22 | -1.18 | -0.92 | -1.03 | -1.22 |
| 372.762     | 34547                        | -0.52                 | -0.25 | -0.30 | -0.40 | -0.51 | -0.53 | -0.37 | -0.39 | -0.12 | -0.23 | -0.53 |
| 373.240     | 44512                        | -0.50                 | 0.18  | 0.32  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 373.332     | 27666                        | -1.36                 | -1.12 | -1.18 | -1.17 | -1.39 | -1.45 | -1.48 | -1.30 | -1.03 | -1.15 | -     |
| 373.467     | 33695                        | 0.31                  | 0.62  | 0.57  | 0.57  | 0.35  | 0.40  | 0.38  | 0.41  | 0.67  | 0.52  | 0.30  |
| 373.713     | 27167                        | -0.57                 | -0.49 | -0.50 | -0.31 | -0.66 | -0.67 | -0.64 | -0.62 | -0.35 | 0.35  | -0.57 |
| 373.831     | 53094                        | 0.05                  | 0.74  | 0.82  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 374.826     | 27560                        | 1.01                  | 0.83  | -0.87 | -0.76 | -1.04 | -1.08 | -1.04 | -1.00 | -0.72 | -0.79 | -0.98 |
| 374.949     | 34040                        | 0.17                  | 0.43  | 0.44  | 0.41  | 0.02  | 0.24  | 0.29  | 0.30  | 0.57  | 0.39  | 0.18  |
| 375.824     | 34329                        | 0.00                  | 0.34  | 0.31  | 0.22  | 0.03  | 0.07  | 0.31  | 0.18  | 0.45  | 0.26  | 0.00  |
| 376.379     | 34547                        | -0.19                 | 0.12  | 0.11  | 0.00  | -0.16 | -0.14 | -0.20 | -0.01 | 0.26  | 0.11  | 0.18  |
| 376.564     | 52655                        | 0.53                  | 1.02  | 1.08  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 0.53  |
| 381.584     | 38175                        | 0.25                  | 0.56  | 0.60  | 0.42  | 0.26  | 0.30  | 0.54  | 0.45  | 0.72  | -     | 0.37  |

Kalnicky和Fassel等<sup>[97]</sup>认为，测量温度和电子密度时，取 $\Delta E_{ion} = 403 \text{ cm}^{-1}$ (0.05eV)是适宜的。此时式(2—12)中的 $E_E$ 应代以“ $E_{ion} - 403$ ”( $\text{cm}^{-1}$ )。表3—4列出若干用于计算电子密度的离子—原子线对及有关常数值。

如果用以测量温度和电子密度的谱线(或带光谱、连续光谱)强度值代以径向强度 $I(r)$ ，便可得到相应的径向温度和电子密度。采用常规光谱仪器直接测得的只是横向强度 $I(x)$ <sup>①</sup>，其与 $I(r)$ 关系如图2—8所示<sup>[98]</sup>。当辐射自吸收可以忽略时，谱线径向强度可用Abel积分方程计算<sup>[108]</sup>

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{(dI(x)/dx)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2-13)$$

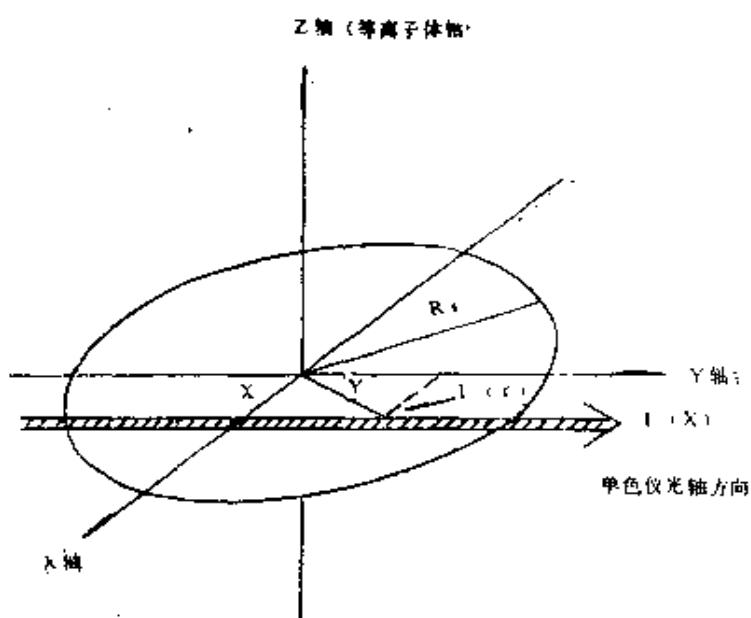


图2—8 谱线径向强度 $I(r)$ 与横向强度 $I(x)$ 关系示意图  
( $R_0$ 为无横向强度时的界面半径)<sup>[98]</sup>

①采用线性扫描光二极管阵列检测装置可以直接获得空间分布信息<sup>[93, 95, 277]</sup>。

**表2—4 若干离子—原子线对的 $g_A \lambda^+ / g^+ A^+$ 值 [97]**

| 谱<br>线<br>(nm) | 电离能<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 激发能<br>(cm <sup>-1</sup> )      | 取自不同文献的 $g_A \lambda^+ / g^+ A^+$ 比值 |   |   |   |               |   |               |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---------------|---|---------------|
|                |                            |                                 | 1                                    | 2 | 3 | 4 | 5             | 6 | 7             |
| Ca I 422.673   | 49294                      | 23652                           | —                                    | — | — | — | —             | — | 2.0911±0.0379 |
| Ca I 396.847   | —                          | 23192 2.17382, 0.4882, 1.029    | —                                    | — | — | — | —             | — | —             |
| Mg I 285.213   | 61670                      | 35087                           | —                                    | — | — | — | —             | — | 1.4066±0.0773 |
| Mg I 279.553   | —                          | 35732 1.43171, 333 1.35781, 504 | —                                    | — | — | — | —             | — | —             |
| Mg I 280.270   | —                          | 35652 2.87082, 66492, 743       | 3.0161                               | — | — | — | —             | — | 2.8273±0.154  |
| Fe I 252.285   | 63736                      | 39626                           | —                                    | — | — | — | —             | — | —             |
| Fe I 258.588   | —                          | 38660                           | —                                    | — | — | — | 3.40502, 8658 | — | 3.1354±0.270  |
| Cd I 228.802   | 72538                      | 43692                           | —                                    | — | — | — | —             | — | —             |
| Cd I 226.502   | —                          | 44136                           | —                                    | — | — | — | 2.6576        | — | 3.3949        |
| Zn I 213.86    | 75765                      | 46745                           | —                                    | — | — | — | —             | — | 3.0262±0.369  |
| Zn I 206.19    | —                          | 48481                           | —                                    | — | — | — | 3.0290        | — | 2.5203        |
|                |                            |                                 |                                      |   |   |   |               |   | 2.7747±0.254  |

但是这种计算十分繁杂，一般宜采用电子计算机来完成。关于这方面的细节，还可参看文献〔109〕、〔110〕及〔113〕。

表2—5及表2—6分别列出不同文献及不同操作条件下所得到的Ar-ICP放电的激发温度及电子密度，以及若干Ar-ICP与非Ar-ICP放电的电子密度值比较。可以看出，ICP放电的激发温度随操作参数，空间位置及所用测温谱线性质而明显改变，而电子密度相对变化较小，非Ar-ICP和Ar-ICP的电子密度的差异亦不明显。

## 2.6 ICP放电的热平衡性质

对于火焰、电弧、火花和石墨炉等在大气压下工作的光源和原子化器，在局部范围内，气体温度( $T_g$ )、激发温度( $T_{exc}$ )、电子温度( $T_e$ )，一般具有相同的数值。这种状态即称为局部热平衡状态(LTE)。它一般满足如下条件<sup>[112]</sup>：

- (1) 处于所有能级的所有各类自由粒子的速度分布服从Maxwell分布；
- (2) 每一类粒子的各能级状态的相对布居(population)服从Boltzmann分布定律；
- (3) 电离平衡可用Saha热电离方程来描述，离解平衡可用一般的化学平衡(质量作用定律)来说明；
- (4) 辐射能量密度与Planck定律一致。

对于ICP放电，虽然也是在大气压下的放电光源(或原子化装置)，但热平衡性质则要复杂得多。过去曾一度认为是LTE体系，嗣后大量的实验事实却表明，此类放电所测得的激发温度 $T_{exc}$ 、电离温度 $T_{ion}$  (近似等于电子温度 $T_e$ ) 及气体温度 $T_g$ 各不相同，且在一般场合 $T_{ion} (\approx T_e) > T_{exc} > T_g$ ，甚至用不同的光谱线(“温标”)所测得的温度亦各异(参看表2—5)，

**表2—5 若干Ar-ICP系统激发温度及电子密度测量值**

| 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载 气 流 量<br>(L/min) | 观 测 高 度<br>(mm) | 激 发 温 度<br>(K)   | 电 子 密 度<br>(m <sup>-3</sup> ) | 文 献   |
|--------------|-------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------|
| 沿等离子体半径平均    |             |                    |                 |                  |                               |       |
| 6.4          | 6           | 0                  | 2               | 6200             | $3.6 \times 10^{24}$          | [90]  |
| 27.12        | 2           | —                  | 6               | 6000 (Fe I)      | —                             | [235] |
| ~1           | —           | 1                  | 15—25           | 5500~6500 (Fe I) | —                             | [96]  |
| 1—2          | —           | 1.4                | —               | 5000             | —                             | [51]  |
| 30—40        | 3.5 (最大)    | 0.8—1.0            | 15              | 4909~5185        | —                             | [469] |
| 36           | 2           | 3                  | 20—30           | 8250 (计算模型)      | —                             | [230] |
| —            | —           | 5 (中气流)            | —               | 8000             | —                             | [26]  |
| 50           | 1.15        | 1.3                | 15              | 5850 (Zn I)      | $\sim 10^{23}$                | [94]  |
| —            | —           | —                  | —               | —                | —                             | —     |
| —            | 1.65        | 1.3                | 15              | 6630 (Zn I)      | $\sim 10^{22}$                | [29]  |
| —            | 1—2         | 1.2—1.5            | 30              | 4000             | $\sim 10^{20}$                | —     |
| 等离子体通道中心     |             |                    |                 |                  |                               |       |

表2—5

| 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载气流量<br>(L/min) | 观测高度<br>(mm)     | 激 发 温 度<br>(K)       | 电 子 密 度<br>(m <sup>-3</sup> ) | 文献    |      |
|--------------|-------------|-----------------|------------------|----------------------|-------------------------------|-------|------|
|              |             |                 |                  |                      |                               | [101] | [84] |
| 30—40        | ~4.5×0.75   | 0               | —                | 6072                 | —                             | —     | —    |
| 36           | 0.53        | 0               | 12               | 8000 (Ar I)          | $10^{22}$                     | —     | —    |
|              |             | 1.36            | 3.75             | 4000 (Ar I)          | $2 \times 10^{21}$            | —     | —    |
|              |             |                 | 7.5              | 3000 (Ca I)          | $\sim 2 \times 10^{21}$       | —     | —    |
|              |             |                 |                  | 4000 (Fe I)          | —                             | —     | —    |
|              |             |                 |                  | 6300 (Ar I)          | —                             | —     | —    |
|              |             |                 |                  | 2300 (Mg I)          | $\sim 3 \times 10^{21}$       | —     | —    |
|              |             |                 |                  | 3300 (Mg II)         | —                             | —     | —    |
|              |             |                 |                  | 4000 (Ar II)         | —                             | —     | —    |
| 40           | 1.3         | 2               | 5000±400 (Ar I)  | $5.5 \times 10^{21}$ | —                             | —     | —    |
|              |             |                 | 4800±300 (Fe I)  | —                    | —                             | —     | —    |
|              |             |                 | 4400±370 (Ti II) | —                    | —                             | [99]  | —    |
|              |             |                 | 4800±370 (V II)  | —                    | —                             | —     | —    |

即  $T_{\text{exc}} = f(E_{\text{exc}})$  和  $T_{\text{ion}} = f(E_{\text{ion}})$  ( $E_{\text{exc}}$  和  $E_{\text{ion}}$  越大，所测得的  $T_{\text{exc}}$  和  $T_{\text{ion}}$  亦越高) [84]，甚至所测得的亚稳态氩原子 ( $\text{Ar}^m$ ) 的温度  $T_{\text{Ar}^m}$  与其他辐射态的激发温度亦不同（一般具有  $T_{\text{ion Ar}} > T_{\text{Ar}^m} > T_{\text{exc Ar}}$  的变化趋势）。[237] 所有这些事实都证明，ArICP放电是一个非局部热平衡体系 (non-LTE)。图2-9示出不同载气流量时ICP放电激发温度、电离温度和气体温度的径向分布曲线<sup>[84]</sup>。这些温度都是根据热平衡条件计算的，

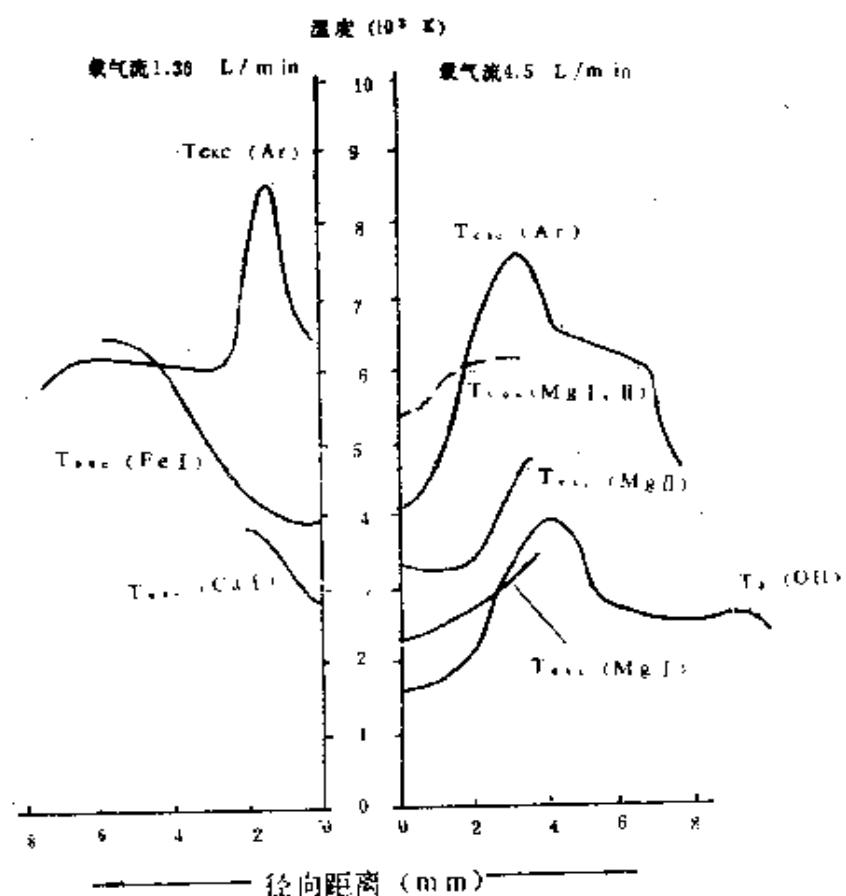


图2-9 不同载气流量时Ar-ICP放电激发温度( $T_{\text{exc}}$ )、电离温度( $T_{\text{ion}}$ )和气体温度( $T_g$ )的径向分布轮廓<sup>[84]</sup>(功率0.53kW, 观测高度7.5mm)

即  $T_{\text{ion}}$  服从 Saha 热电离方程 [参看式 (4-20)]， $T_{\text{exc}}$  服从 Boltzmann 方程 [参看式 (4-12)]，而气体的动力学温度  $T_g$  系据

OH转动光谱测得。可见这些差异是十分明显的，这并不是因测量方法不够精密所致。根据热力学平衡的判据，在LTE条件下， $T_{ion}$ 或 $T_e$ 与 $T_g$ 的差值不应大于850K，<sup>[84]</sup>而图2-9中这个差值都比这个数值大得多，因而这种差异只能证明该体系是一个非LTE体系。

ICP放电对LTE状态偏离的程度视工作气体性质、气体流速、高频能量交换速度及等离子体放电的空间位置而定。

对于工业用ICP装置（单管炬，功率3~6kW）<sup>[113]</sup>，曾观察到随着Ar气流量的增加和径向距离的增大， $T_e$ 与 $T_g$ 差值亦增大，而在小气流时， $T_e \approx T_g$ ，在放电轴心的 $T_e$ 和 $T_g$ 相差较小或相等（表2-7）；另一方面，随着与炬管末端距离的增大， $T_e$

**表2-7 不同Ar气流量和径向位置工业用ICP放电的电子温度和气体温度<sup>①</sup>（参看[113]）**

| 测量位置                 | Ar流量<br>(L/min) | $T_e(10^3 K)$ | $T_g(10^3 K)$ | $T_e - T_g(K)$ |
|----------------------|-----------------|---------------|---------------|----------------|
| 炬管出口                 | 3               | 9.0           | 9.0           | —              |
|                      | 5               | 9.0           | 9.0           | —              |
|                      | 7               | 9.3           | 9.0           | 300            |
|                      | 10              | 9.4           | 8.5           | 900            |
|                      | 15              | 9.8           | 8.4           | 1400           |
|                      | 20              | 9.8           | 8.4           | 1400           |
|                      | 30              | 10.0          | 8.5           | 1500           |
|                      | 40              | 10.2          | 8.6           | 1600           |
| 能量加入区 <sup>②</sup> : |                 |               |               |                |
| $r = 0.9r_p$         | —               | 9.3           | 6.65          | 2630           |
| $r = 0.5r_p$         | —               | 10            | 8.3           | 1700           |
| $r = 0$              | —               | 10            | 8.7           | 1300           |

① 26MHz, 3~6kW, 石英单管炬（管直径40mm）。

②  $r$ —径向距离,  $r_p$ —等离子炬半径。

与 $T_e$ 的差值减小并趋于0（当距离超过6cm时），如图2-10b所示，但在较小气流时，即使观测位置<6cm亦观察不到这种偏离〔参看图2-10a〕。对于O<sub>2</sub>-ICP，无论大气流或小气流或不同空间位置，一般看不到 $T_e$ 与 $T_g$ 之间的差异。表明Ar-ICP放电同时存在LTE和非LTE两个区域，前者存在于离轴距离较小及竖向距离很大（如>60mm）的位置；后者存在于离轴距离较大及竖向距离不太大（如<60mm）的位置。减小工作气体流量，则有助于LTE条件的建立。

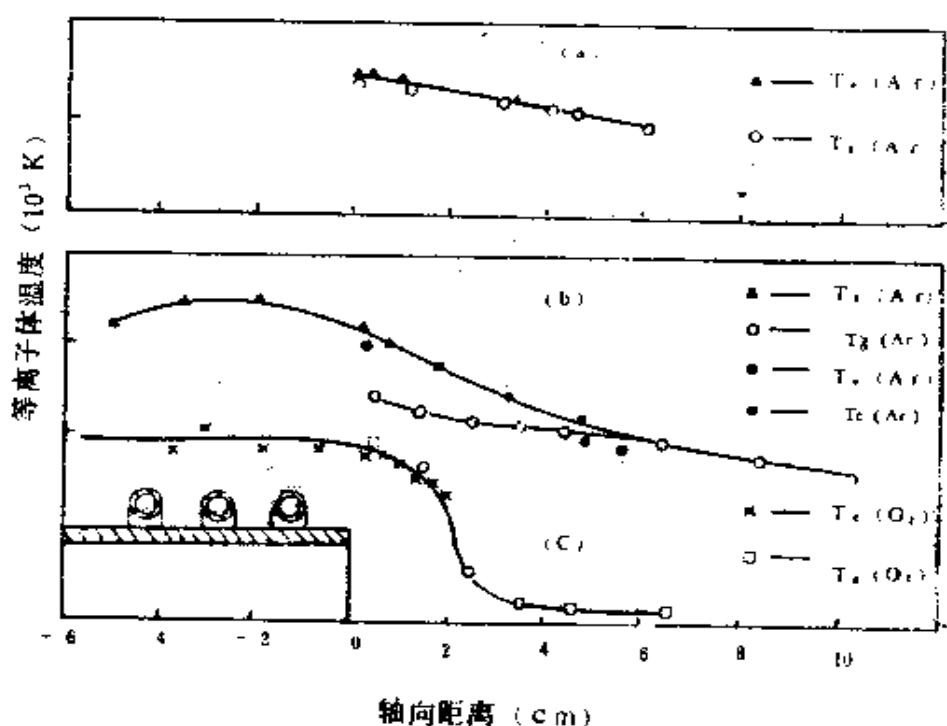


图2-10 不同工作气体及流量的工业用ICP  
(单管炬) 电子温度( $T_e$ ) 和气体温度( $T_g$ )  
竖向分布轮廓(111)

a—炬管直径40mm, Ar-ICP, 流量10L/min

b—炬管直径40mm, Ar-ICP, 流量30L/min

c—炬管直径20mm, O<sub>2</sub>-ICP, 流量30L/min

对于光谱分析用ICP装置（常用三管炬，功率亦较小），也

观察到类似现象。一般认为对LTE偏离的情况，取决于ICP放电中的能量交换特性<sup>[245]</sup>。增大能量交换速率和延长粒子停留时间，将使这种偏离减小。在较低观测高度，在高频感应下电子动能较大，而气体分子的动能将由于不充分的碰撞能量交换而较小，因而在较低观测高度，对LTE的偏离可能较严重；而在较高观测高度，由于电子与气体粒子的充分碰撞，以及冷的Ar载气流与热的Ar气流的充分混合，将建立LTE状态。增大气流速度，可能使能量交换效率降低、偏离加剧，因而当气流线速度（单位截面的流量）增大到一定限度时，体系可能从LTE过渡到非LTE状态。由于ICP放电中不同离轴位置，这种气流的线速度很不相同，因而对LTE偏离的程度亦各异。

Blades和Horlick<sup>[26]</sup>及Furuta和Horlick<sup>[23]</sup>在研究谱线强度竖向和径向分布特性时（参看4.5.2）亦发现，在他们的操作条件下，观测高度（指在感应线圈以上的竖向距离）7~16mm的区域是LTE区，而在15~25mm之间的区域是非-LTE区。他们认为这种偏离的产生是由于后者远离了高频感应线圈，一方面电子能量相对变小，与电子的第一类碰撞激发（这是LTE的主要标志之一，参看4.3）的几率减小，另一方面由于Ar载气与环形外区热Ar气流充分混合而受热，可能具有较丰富的亚稳态氩原子（Ar<sup>m</sup>），第二类碰撞激发的几率相对较大（通过Penning电离激发，参看4.4）因而对LTE状态出现偏离。Furuta和Horlick<sup>[23]</sup>还根据所观察到的谱线强度的径向分布情况，给出了等离子体中非LTE区的分布图像，如果考虑到表2—7及图2—10所提供的信息，以及文献[245]的见解，该分布图像应当具有图2—11所示的轮廓<sup>[255]</sup>。应该指出，这种LTE和非LTE区只是相对的区分，它们之间不可能存在明显的界限。

关于非Ar-ICP的热平衡性质，也有一些报道。除了上面已经提到的O<sub>2</sub>-ICP是LTE体系外，N<sub>2</sub>-Ar-ICP也是LTE

体系<sup>[114]</sup>。但是He-ICP则基本上是非LTE体系<sup>[43]</sup>对LTE

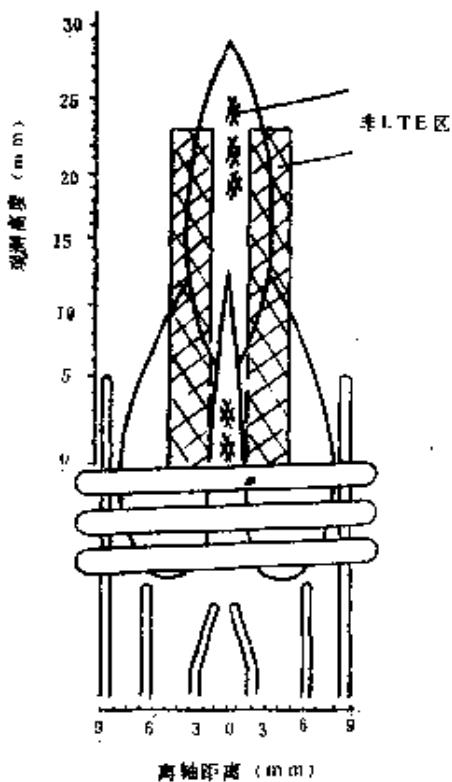


图2-11 Ar-ICP放电偏离LTE区域示意图<sup>[43, 155]</sup>

的偏离比Ar-ICP更为严重，其性质更接近于He-MIP。表2—8列出用Fe(I)和N<sub>2</sub>及OH转动光谱所测得的Ar-ICP, He-ICP及若干MIP的激发温度和气体(转动)温度。可以看出，在表2—6所采用的操作条件下，He-ICP放电的T<sub>exc</sub>与T<sub>g</sub>的差别几乎与He-MIP一样明显，而Ar-ICP几乎是LTE体系，或者说在此场合下，Ar-ICP放电对LTE的偏离并不显著<sup>①</sup>。

ICP放电，特别是Ar-ICP放电的热平衡性质，是目前研究和争论最多的问题之一。在第4章中我们将进一步讨论。

① Raaijmakers和Boumans等<sup>[156]</sup>曾采用“部分局部热平衡”(partial local Thermal equilibrium, pLTE)理论模型来描述这种偏离，参看4.4。

表2—8 不同等离子体激发温度(K)和气体  
温度(K)比较<sup>[43]</sup>

| 测温系列                                  | MIP  |  |      |   | ICP  |      |
|---------------------------------------|------|--|------|---|------|------|
|                                       | He   | He+N <sub>2</sub><br>(7.5%N <sub>2</sub> ) | Ar   | Ar+N <sub>2</sub><br>(10%N <sub>2</sub> ) | He   | Ar   |
| Fe原子线<br>(Texc)                       | 4500 | —  | 4420 | 4590                                      | 4100 | 4800 |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 带<br>(Tg) | 2100 | —  | 3600 | 3240                                      | —    | 4500 |
| OH带<br>(Tg)                           | 2030 | 2050                                       | 2570 | 2900                                      | 2400 | —    |

### 3 ICP光谱法仪器装置

#### 3.1 概述

广义上，ICP光谱分析仪器包括ICP发射光谱分析仪器、ICP原子吸收和原子荧光光谱分析仪器，以及ICP质谱分析仪器。无论何种ICP仪器，一般均由进样系统、等离子体系统和光谱仪（或质谱仪）三部分组成。对于ICP原子吸收和原子荧光仪器，除非采用双ICP系统（即一个ICP作为光源和一个ICP作为原子化器），还应包括光源（当以ICP为原子化器时）或原子化器（当以ICP为光源时）。在已出现的商品ICP光谱仪器中，这几部分构成一个有机的整体。图3—1所示是ICP发射光谱分析仪器组成框图。进样系统的作用是把样品以适当方式——气溶胶、气态或固体粉末导入等离子体中；等离子体装置是ICP光谱仪器的核心部件，其作用是提供分析物蒸发、原子化、激发和电离（离子化）所需能量以产生辐射信号，由高频发生器和炬管组成；分析物自由原子或离子所发射的辐射信号，则用光谱仪来分辨、接收和分析。

#### 3.2 高频发生器

很多方法都可以获得高频电流。一般频率在10千赫(kHz)以上者均称为高频(hf)，而从0.01至30000兆赫(MHz)均为射频(rf)，ICP所用发生器的频率在3~50MHz之间，因之“射频”与“高频”常常混用而未加区别。ICP光谱法中一般要求高频发生器具有稳定的功率输出、长时间工作无功率漂移、对测量系统无电学干扰、功率转换效率高以及频率尽可能稳定等。

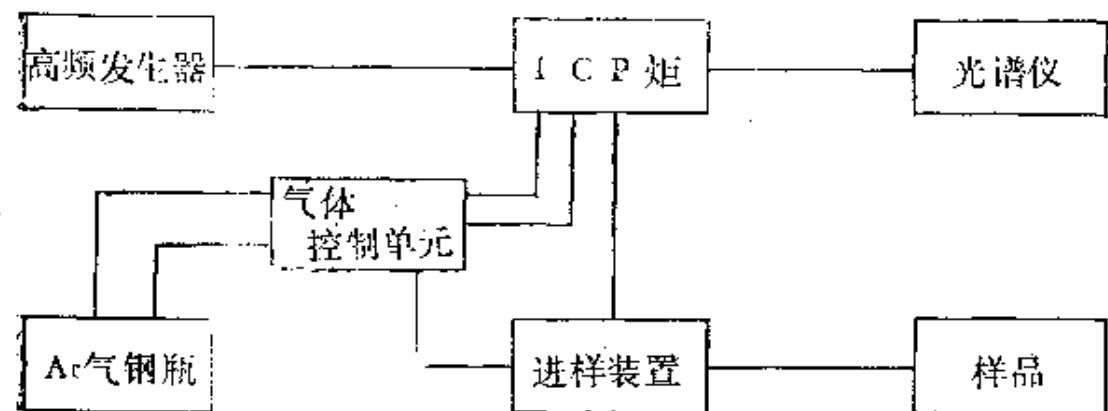


图3-1 ICP—AES仪器组成框图

### 3.2.1 高频发生器类型及工作原理

ICP应用的高频发生器，虽然种类繁多（参看表3—2），但现在常用的还是分别为Greenfield<sup>[81]</sup>和Fassel等<sup>[82]</sup>所推荐的两种基本类型，即自激式（频率漂移）和晶控型（他激式，频率固定）振荡器。前者是由一个发射管同时完成振荡、激励和功放等功能，后者则振荡与激励、功放等分开。所用功率多在0.7~7kW之间。

自激式振荡器系由振荡回路、电子管和整流电源三部分组成<sup>[81]</sup>，其振荡电路如图3—2所示，电感L（为负载线圈电感L<sub>1</sub>和回路漏感L<sub>0</sub>之和）与振荡电容器C组成L—C振荡回路。设回路电阻为R，则产生谐振的条件为

$$R < 2\sqrt{L/C} \quad (3-1)$$

而振荡频率f与L、C之间的关系为

$$\omega^2 = (2\pi f)^2 = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{L^2} \quad (3-2)$$

这里 $\omega$ 是振荡的角频率，对于Greenfield电路<sup>[81]</sup>， $L \approx 1\mu H$ ，

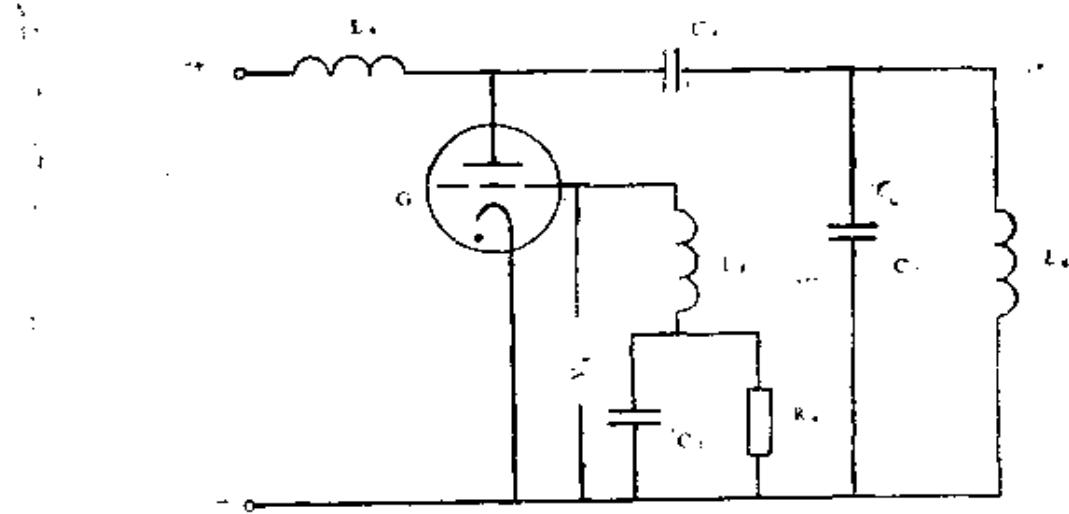


图3—2 自激式高频发生器振荡电路示意图<sup>[48]</sup>

L<sub>1</sub>—负载线圈 C<sub>1</sub>—振荡电容 L<sub>2</sub>—栅极反馈线圈 C<sub>2</sub>—栅极旁路电容 R<sub>g</sub>—栅漏电阻 C<sub>3</sub>—隔直电容 L<sub>4</sub>—扼流圈

相当于  $L_1 = 0.32\mu\text{H}$ ,  $L_2 = 0.68\mu\text{H}$ ,  $C = 500\text{pF}$ ,  $R \approx 0.6 N_1^2$   
 (当负载线圈半径为10mm时),  $N_1$ 是负载线圈的匝数, 典型的  $N_1$ 为2或3, 可算出R约为2.4或5.4Ω(欧姆)。所以在此场合, 式(3—2)中  $R^2/L^2$ 项与  $1/LC$ 相比可以忽略, 此时振荡频率  $f$ 为

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3-3)$$

将L和C值代入得  $f = 7.1\text{MHz}$ 。

由于回路电阻的存在, 每次振荡总要消耗能量。如果没有补充能量, 振荡将发生衰减(阻尼振荡)。为使ICP放电保持稳定, 振荡必须是无阻尼的。因此必须不断地和合拍地给振荡回路补充其内阻所消耗的能量。电子管就是完成这一功能的器件。为此, 由振荡回路本身分出部分阳压反馈给电子管栅极(触发电压), 通过反馈线圈L<sub>2</sub>产生具有谐振频率的高频能量, 以补

管振荡回路的能量损耗。此外，由式(3—3)可以看出，振荡频率主要取决于振荡回路的参数L和C，而L值与等离子体半径有关(Greenfield等<sup>[31]</sup>曾仔细地研究了这种关系)，一般等离子体半径的增大将导致振荡频率增加。换言之，等离子体半径有随着频率增加而扩大的倾向，而且这种倾向与等离子体的其他性质，如电导率等的关系不明显，如图3—3所示。同时可以证明，振荡回路参数的变化对于功率转换效率的影响亦很小，因此不需调谐。由于自激式振荡器具有这种自动补偿小量阻抗变化的能力，以及结构简单等优点，因而为许多ICP商品仪器所采用。

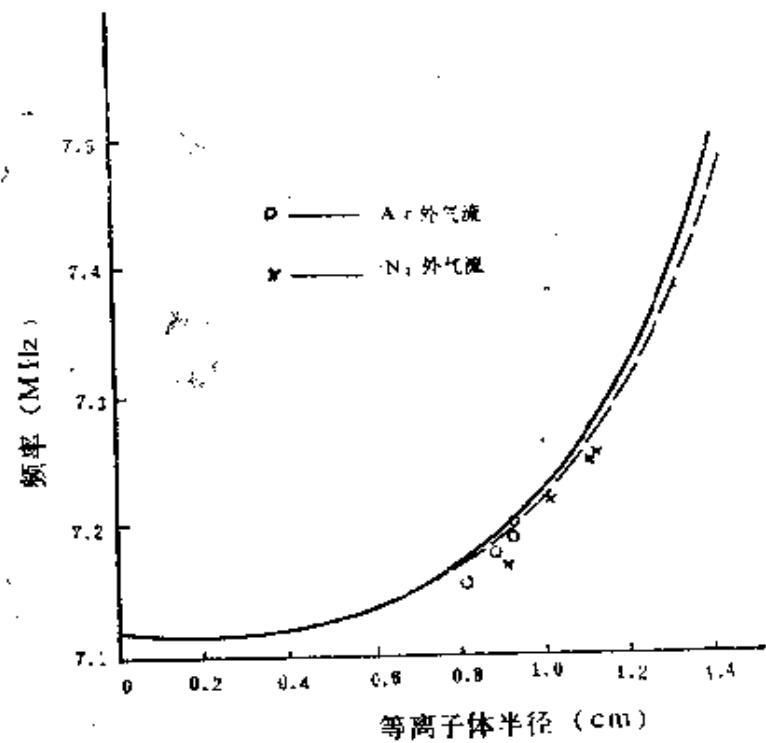


图3—3 高频发生器振荡频率与等离子体半径关系曲线<sup>[31]</sup>  
(实线一为未校正等离子体电导率的曲线，虚线----为校正了电导率  
的影响，O，X分别表示以Ar及N<sub>2</sub>为外气流的试验点)

自激式振荡器的工作状态主要由电子管阳压、反馈系数及等

效负载电阻决定<sup>[5]</sup>。可以证明，要使负载吸收功率最大、效率较高，必须使等效负载电阻R<sub>D</sub>与振荡器的等效内阻R<sub>i</sub>相等。由于

$$R_D = \frac{L}{C(r_0 + r_L)} \quad (3-4)$$

式中r<sub>0</sub>为L的直流电阻，r<sub>L</sub>为等离子体反射电阻，原则上改变任一参数都可使R<sub>D</sub>发生变化，但因L值固定，r<sub>0</sub>很小而可忽略，所以R<sub>D</sub>主要由振荡电容C来调整。另一方面，由于R<sub>i</sub>随反馈系数而改变，一般可通过栅漏电阻R<sub>g</sub>和反馈电感L<sub>f</sub>来调整。无论调整R<sub>D</sub>或R<sub>i</sub>，目的均在于使R<sub>D</sub>与R<sub>i</sub>相等，使振荡处于最佳状态。

根据R<sub>D</sub>与R<sub>i</sub>之间的关系，振荡管的负载特性可分为欠压、临界和过压三种工作状态，并与阳栅比（阳流比栅流）相对应，其特点列于表3—1。由于临界状态振荡功率最大，效率也较高，通常把这种工作状态称为最佳工作状态。

表3—1 自激式振荡器三种工作状态比较<sup>[5]</sup>

| 比较参量             | 欠压状态                            | 临界状态                            | 过压状态                            |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 负载电阻             | R <sub>D</sub> < R <sub>i</sub> | R <sub>D</sub> = R <sub>i</sub> | R <sub>D</sub> > R <sub>i</sub> |
| 阳栅比<br>(直流分量)    | 7:1以上<br>(栅流过小)                 | 7:1~4:1<br>(栅流适中)               | 4:1以下<br>(栅流过大)                 |
| 反馈量              | 过小                              | 适中                              | 过大                              |
| 振荡功率             | 小                               | 最大                              | 稍大                              |
| 效 率 <sup>①</sup> | 低                               | 较高                              | 最高                              |

① 指发生器回路功率转变效率（理论值为π/4，一般在0.45~0.75之间）

等离子体未引燃时的工作状态称空载状态，此时由于等离子

体反射电阻 $r_L \approx 0$ , 因而回路的品质因子  $Q = \frac{\omega_0 L}{r_s + r_L} = \frac{1}{\omega_0 C(r_s + r_L)}$  和等效负载电阻  $R_D = \frac{L}{C(r_s + r_L)}$  均较大,

前者使起振容易, 后者使阳流随阳压增大缓慢。点燃等离子体后的工作状态称有载状态, 此时  $r_L > 0$  (其数值取决于负载线圈与石英炬管的耦合情况), 因而  $R_D$  减小, 阳流上升, 棚流下降。因此, 为使有载状态处于临界工作状态 (一般阳棚比  $4:1 \sim 7:1$ ), 空载时振荡器应处于过压状态 (例如阳棚比为  $3:1$ )。一般说来, 点燃等离子体后, 阳流上升越高, 说明负载吸收功率越大, 但不一定是最佳工作状态。

自激式振荡器直流电源一般可采用高压硅堆整流, 可控硅调压 (如 GP3.5-D1型发生器) 或采用饱和电抗器调压 (ICP-D型发生器), 关于这方面的细节可参看专门论著<sup>[6]</sup>。ICP-D型发生器由于采用功率自动补偿供电控制电路和灯丝采用铁磁谐振稳压限流变压器供电, 使输出功率稳定性得到一些改善<sup>[115]</sup>。据报道, 在空载状态时, 电源电压波动  $\pm 10\%$ , 阳压波动  $< 2\%$ , 灯丝稳压精度亦为  $2\%$ ; 在有载状态相应电压波动为  $\pm 5\%$ , 阳流变化  $< 2\%$ 。

他激式高频发生器包括由晶体振荡、倍频器及其放大器组成的振荡器, 以及功率放大器, 桥式定向耦合器、正向功率调节器等。这种装置, 高频功率系通过同轴电缆传输到负载线圈上。这种发生器工作频率稳定 (常为石英振荡器频率  $6.78\text{MHz}$  的 4 倍或 6 倍, 即  $27.12\text{MHz}$  或  $40.68\text{MHz}$ ), 但当引入样品时等离子体的电学特性将发生变化, 因而也改变了负载线圈的有效阻抗, 其结果将导致阻抗失配, 除非输出电路重新调谐, 等离子体将失去稳定性或者熄灭。因此, 他激式振荡器的同轴电缆与负载线圈之间必须有一个可调的阻抗匹配网路 (图3—4示出两种分别用于低

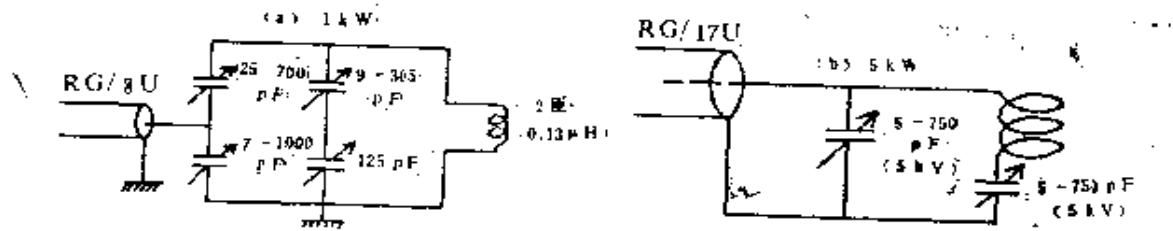


图3—4 低功率(a)及高功率(b)他激式高频发生器阻抗匹配网路  
(频率27.12MHz, 输出阻抗50Ω) [32, 116]

功率及高功率发生器的阻抗匹配网路<sup>[32, 116]</sup>)。这样,就阻抗变化而言,等离子体只是一个“次要元件”。利用定向耦合器可从主高频传输线分出部分高频信号作为反馈信号对整机的输出功率进行调节,从而得到稳定的输出功率,并以反射功率指示高频发生器和负载失配程度,然后根据其大小进一步调节振荡电容器,以获得最佳匹配。这种发生器的主要优点是振荡频率恒定、功率稳定和转换效率高、抗干扰能力较强,因而尽管其结构较复杂,但在ICP商品仪器中的应用仍比自激式振荡器广泛。

表3—2列出若干典型的高频发生器及其操作参数。可以看出,ICP放电可利用的频率和功率范围十分广泛。尽管关于ICP放电性能与频率、功率之间依赖关系的研究多有报道,但高频率低功率好或高功率低频率好,仍难作出肯定评价。现在商品ICP仪器多倾向于采用较高频率(27~50MHz)和较低功率(1~2.5kw)的高频发生器<sup>[12]</sup>,但是Greenfield及其合作者<sup>[26, 31, 65]</sup>仍提倡采用大功率和较低频率的发生器,他们认为采用大功率仪器(例如在等离子体中消耗功率在5kw以上)进行工作可以得到四个好处:较高的检出能力、较高的精密度、消除带光谱干扰和化学干扰<sup>[31]</sup>。Watson等<sup>[42, 5]</sup>和Ohls等<sup>[49, 2]</sup>在他们的工作中亦采用大功率仪器。Capelle等<sup>[136]</sup>亦观察到较高的频率倾向于降低激发温度和电子密度,但连续背景减小,信背比得到改善(当频率从27MHz增至56MHz时改善1~8倍)。

表3—2 若干典型高频发生器及其操作参数

| 型 号            | 振荡器<br>类 型  | 频 率<br>(MHz)   | 功 率①<br>(kW)  | 负载线<br>圈匝<br>内 径<br>(mm)          | 工 作 气 体                  | 使 用 者 或 厂 家      |
|----------------|-------------|----------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------|
| RD150/H        | 自激式         | 7              | 15<br>(4~7)   | N <sub>2</sub> /Ar/Ar             | Greenfield [31]          |                  |
| ICP No.120-127 | 晶控式         | 27.12          | 2.0<br>(1~2)  | 2 22 Ar/Ar                        | Fassel [32]              |                  |
| HFD-2500D      | 晶控式         | 27.12          | 2.5<br>(1.15) | 2 20 Ar/Ar                        | Plasma-Therm②            |                  |
| FS4            | 晶控式         | 27.12          | 4.5<br>(1.15) | N <sub>2</sub> /Ar/N <sub>2</sub> | Sommer [36]              |                  |
| —              | 自激式         | 27.12<br>±0.11 | 4.5<br>(3.0)  | 空气/Ar/Ar/OHs                      | [492]                    |                  |
| GP6-DL2        | 自激式         | 27±10%         | 6             | 5                                 | Ar/Ar/Ar                 | 铁岭电子设备厂③         |
| GP3.5-DI       | 自激式         | 30~40          | 3.5           | 2                                 | 24 Ar/Ar/Ar              | 新兴机械厂③           |
| ICP-D          | 自激式<br>(可调) | 27~35<br>27±3  | 3.5           | 2                                 | 26 Ar/Ar/Ar              | 北京市地质服务公司 [115]  |
| 2kW            | 自激式         | 36             | 5             | 2                                 | Ar/Ar/Ar                 | 北京广播器材厂 [117]    |
| SC15           | 自激式         | 36             | 5             | 2                                 | 32 N <sub>2</sub> /Ar/Ar | Greenfield [200] |

续表3—2

| 型 号                | 振荡器类型 | 频率<br>(MHz) | 功率①<br>(kW)       | 负载线<br>圈匝<br>内径<br>(mm) | 工作气体     | 使 用 者 或 厂 家             |
|--------------------|-------|-------------|-------------------|-------------------------|----------|-------------------------|
| —                  | 调谐式   | 40          | 6<br>(0.6~5)      | 5                       | Ar/Ar    | Robin [30]              |
| HFS-5000D          | 晶控式   | 40, 68      |                   | 3                       |          | Plasma-Therm④           |
| B1202/01           | 自激式   | 50±0.3      | 2<br>(1~2)<br>2.2 | 2                       | Ar/Ar    | Philips⑤                |
| DURR/<br>JOBINYVON | 调谐式   | 56          |                   | 5                       |          | I.S.A. Jobin Yvon [118] |
| —                  | 晶控式   | 40          | 1.0               |                         | Ar/Ar/Ar | Baird co.[119]          |

①指最大功率。括号( )中数据为操作功率。

②参看文献[130]。

③参看文献[68]。

④参看文献[41]。

⑤参看文献[29]。

### 3.2.2 负载线圈、功率转换效率及其测量

高频发生器输出功率系通过负载线圈（或称感应线圈、工作线圈） $L$ ，而耦合到等离子体的。负载线圈一般采用中空紫铜管（或截面积为 $24\text{ mm}^2$ 的方铜管，亦有采用平面铜板线圈的，参看图3—7<sup>[18]</sup>）。表面镀银（或金）可以减小高频电阻功耗，提高Q值<sup>[4]</sup>；钢管太细则绕制成的线圈Q值较低，不利于提高输出功率，一般以外径 $5\sim 6\text{ mm}$ 和壁厚 $0.5\text{ mm}$ 为宜。

负载线圈内径一般比炬管外径约大 $2\text{ mm}$ 左右，以保证与等离子体的良好耦合。如耦合太松，不利于功率转换。其匝数可由等效负载电阻 $R_D$ 〔参看式（3—4）〕来估计，当线圈直径（d）与线圈高度（l）的比值 $d/l > 4$ 时，其电感为<sup>[4]</sup>

$$L = \frac{n^2 d^2}{102l + 45d} \quad (\mu\text{H}) \quad (3-5)$$

式中d和l以mm为单位，n是线圈的匝数，一般为 $1.5\sim 6$ 匝。

等离子体引燃后（即有载状态），负载线圈与等离子体组成一个变压器，负载线圈是这个变压器的初级线圈，而等离子体相当于一匝（“气体匝”）次级线圈。高频功率便通过负载线圈耦合到等离子体中去，而使等离子体放电维持不灭。

高频发生器的输出功率主要消耗于三个方面：负载线圈发热、等离子体（入射功率）和部分地反射回来（反射功率）。入射功率的大小与耦合单元的阻抗匹配情况和炬管直径等有关<sup>[120-122]</sup>，并随着振荡频率<sup>[11]</sup>和等离子体半径<sup>[123]</sup>的增大以及负载线圈匝数的增多（相应线圈高度增高）而增大<sup>[121]</sup>。理论上，考虑到线圈-等离子体系统作为一个变压器，负载线圈功耗与等离子体入射功率之间具有确定的关系，似乎可以根据负载线圈的电流，振荡频率、等离子体半径和电导率等计算等离子体的功率，但是这种计算是靠不住的。一般系通过间接方法来测量。

测量等离子体入射功率（ $P_{in}$ ），最常用的方法是等效负载

量热法<sup>(3-1)</sup>,其装置如图3—5即将一个金属圆筒(常用铁筒)置于负载线圈中,圆筒内通入水,测量进水与出水的温度差 $\Delta T$ ,并收集通电时间t(s)内通入的水量M(kg),然后按下列式计算入射功率<sup>(4-6)</sup>:

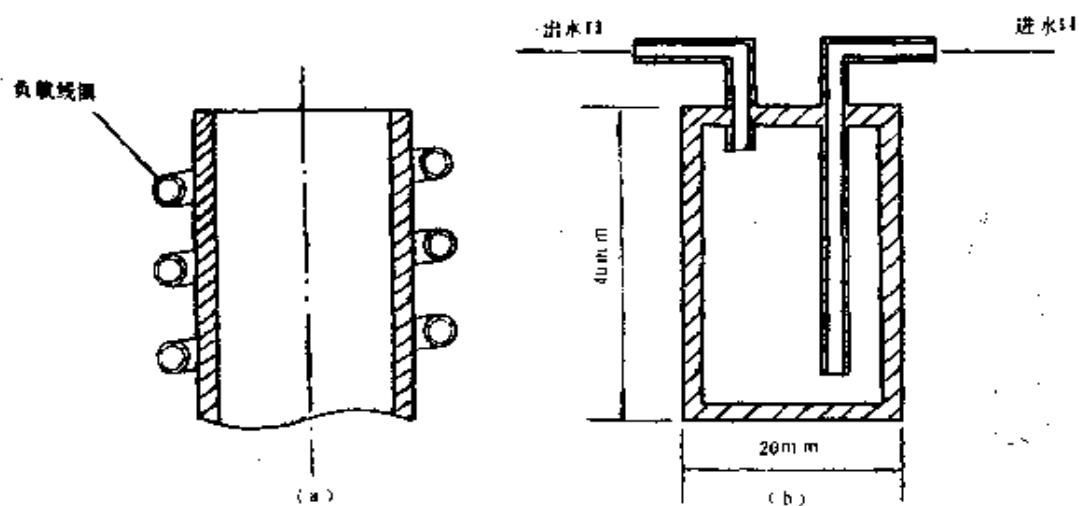


图3—5 等效负载法测量等离子体功率装置示意图<sup>(4-6)</sup>

(a) 等离子体模型 (b) 测量用铁筒

$$P_{\text{in}} = MC\Delta T / t \quad (\text{kW}) \quad (3-6)$$

式中C是水的比热( $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ )。为使测量结果较为可靠,金属圆筒的直径必须适宜,使其电压-电流曲线尽可能与等离子体的相应特性曲线相一致。表3—3列出不同作者用量热法所测得的功率转换效率(除注明者外,多指整机功率转换效率,即入射功率与发生器输入功率的比值)。Barnes等<sup>(12-0)</sup>曾认为石墨是一种较好的等效负载材料,但是无论金属或石墨,其电导率(石墨为 $5.3 \times 10^2 \text{ S/cm}$ ,)与等离子体的电导率(4000K时为 $0.01 \text{ S/cm}$ , 10000K时约为 $30 \text{ S/cm}$ )截然不同,因此由此法所测得的转变效率可能不准确。

对于他激式发生器,由于发生器的输出功率( $P_{\text{gen}}$ )和反

表3-3

若干Ar-ICP系统转换效率测量值

| 发生器型号       | 频率<br>(MHz) | 操作功率<br>(kW)         | 负载线圈<br>(匝) | 等效负载<br>材料 | 功率转换效率<br>(%) | 文献    |
|-------------|-------------|----------------------|-------------|------------|---------------|-------|
| RD150/H     | 7           | 15                   | 2           | 金属         | ~50①          | [31]  |
| GP3.5-E(改装) | 27-30       | 2.5                  | 2           | 金属         | ~32           | [45]  |
| GP3.5-E(改装) | 30          | 1.3-2.9              | 2           | 金属         | 57①           | [48]  |
| GP8-J5(改装)  |             | 3.75                 | 3           | 金属         | ~32           | [58]  |
| Forest(改装)  | 26.5        | 10                   | 2.5         | 石墨         | 35            | [120] |
| LINNFS4     | 27          | 1.0~1.8 <sup>②</sup> | 2.5         | 金属         | 72~79③        | [89]  |

①可能是入射功率与发生器输出功率的比值。

②发生器输出功率。

③入射功率与发生器输出功率的比值。

射功率 ( $P_{ref}$ ) 可由反射表 (reflectometer) 直接测量，因而入射功率 ( $P_{in}$ ) 可由发生器功率平衡方程得到：<sup>(89)</sup>

$$P_{in} = P_{gen} - P_{cool} - P_{ref} \quad (3-7)$$

式中  $P_{cool}$  为负载线圈所消耗的功率，很容易由循环通过它的冷却水的热容量的增大来测量(类似量热法)。对于常规 Ar-ICP，这种方法所得到的功率转变效率与量热法数据相一致(误差在 10% 以内)。

由于发生器的输出功率与供给振荡回路的高压 ( $V_p$ ) 和阳极流 ( $i_a$ ) 相关联，故式 (3-7) 中的  $P_{gen}$  可写成下式：

$$P_{gen} \approx \epsilon V_p i_a \quad (3-8)$$

这里  $\epsilon$  是振荡回路功率转换效率(其理论值为  $\pi/4$ ，一般  $\epsilon$  值在 0.45 和 0.75 之间)<sup>(89)</sup>，如果假定发生器空载和有载时高压  $V_p$  和效率  $\epsilon$  保持不变，式 (3-7) 中的反射功率  $P_{ref}$  可以忽略，则由式 (3-8) 可得空载 (off) 和有载 (on) 时发生器的输出功率分别为

$$P_{gen(off)} = \epsilon V_p i_{a(off)} = P_{cool(off)} \quad (3-9)$$

及

$$P_{gen(on)} = \epsilon V_p i_{a(on)} = P_{in} + P_{cool(on)} \quad (3-10)$$

式 (3-7) 中的所有项均为有载功率，故由式 (3-9) 及式 (3-10) 可得入射功率为

$$P_{in} = \frac{i_{a(on)}}{i_{a(off)}} \cdot P_{cool(off)} - P_{cool(on)} \quad (3-11)$$

式中  $P_{cool(off)}$  和  $P_{cool(on)}$  可由循环水的热容增大来测得， $i_{a(off)}$  和  $i_{a(on)}$  可由电流表直接读出，因而式 (3-11) 同样可用于估计入射功率，其所得结果亦与量热法及直接测量法结果相吻合<sup>(40)</sup>。

对功率转换效率的测量，可以提供有关功率平衡的重要信息。

息。在一般场合，振荡回路的功率转变效率 ( $\epsilon$ ) 不大于75%（一般在45~75%），其余部分则消耗于空间热辐射、电子管极发热及导线发热；而耦合至等离子体的功率亦不到发生器输出的75%（对常规Ar—ICP而言，而对于非常规空气外冷ICP和水冷ICP则更低，见下节），即约有25%的发生器输出功率消耗于负载线圈的发热和反射回来（反射功率一般小于10%）。因此总的功率转换效率，即转换为等离子体的功率不到高频发生器整机功率的60%（一般在30~50%之间）。

### 3.2.3 高频防护

#### (1) 高频屏蔽和高频接地

为了减小高频电磁场对人体的伤害，ICP炬管均置于铝制炬室中。文献[46]采用厚度为2mm的铝板，制成方形炬室，其前方门上有带铜网的观察窗，侧面有光路孔通向光谱仪。整个炬室固定在高频发生器的侧壁上。据报道采用此种炬室屏蔽效果良好，操作处的场强可降至 $5\text{V/m}$ 以下，符合国家暂定安全标准（该标准规定高频电场应 $<20\text{V/m}$ ，高频磁场应 $<398\text{A/m}$ ）。

一般长波无线电波对人体伤害不大，而短波则有明显的生物学作用。波长越短，电磁场越大、接触时间越长，生物学作用越显著。<sup>[124]</sup>

工作人员长期在强的高频电磁场下工作可能会引起神经失调、头晕、失眠等症状。<sup>[125]</sup>但只要适当地屏蔽和接地，操作场所的电磁场完全可以降到安全范围以内。

高频发生器必须良好接地。接地电阻的要求视发生器要求而定。对于GP8—J5高频介质加热设备（铁岭电子设备厂出品），要求接地电阻小于 $4\Omega$ 。接地板（北京化工厂<sup>[45]</sup>用 $800 \times 100 \times 4\text{ mm}$ 的铜板）应立埋（离地面 $2.5\sim 3\text{ m}$ ），这样有利于高频电流的排泄。同时必须注意，高频发生器地线必须单独埋设，不能和其他电气设备共用一条地线，否则高频电流可能串到其他电器设

备上，使其完全不能工作，甚至烧毁电子元件。

### (2) 水冷系统和空气强制冷却

由于工作时高频发生器功率很大一部分消耗于振荡管阳极及负载线圈的发热，因而必须采用冷却装置。高频负载线圈一般是采用循环通水冷却，而振荡管多用空气强制冷却，或水冷（例如GP3.5—D1和ICP—D型高频发生器）。对于水冷装置，必须经常注意冷却水的水压、流量和出水温度，以及定期清理水垢。例如，对于GP3.5—D1型发生器，出水口温度要求不得超过55°C，负载线圈两端进出冷却水管长度不要小于2m，水压应不低于49~98kPa（也不要超过196kPa，否则可能损坏水冷系统），水中含盐量不要超过0.00175g/L（参看GP3.5—D1等离子发生器使用说明书）。

### (3) 高频振荡管的维护

高频设备由于具有高频高压的特点，所以设备易出现打火、爬电、击穿、烧毁和熔断等事故。高频设备是由很多电器元件组成的，如电子管、可控硅，电容器、电阻、继电器和开关等。其中振荡管是高频设备的核心元件，也是易损元件之一，因此延长其使用寿命具有重要意义。其可能遇见的损坏形式及克服办法概述如下：<sup>[81]</sup>

(a) 灯丝过早烧断：实践证明，灯丝电压超过额定电压1%，管子寿命将缩短13%；而降低2.5%时，寿命可延长1.4倍。故使用时最好低于额定值。

(b) 棚极与阴极短路：由于冷态时阴极电阻很小，突然加以较高电压，电流过大，产生电动力使灯丝变形造成棚阴短路。故一般必须严格遵守三级预热灯丝的操作规程。

(c) 阳极过热或局部烧穿：产生原因主要是由于铜质阳极冷却不良造成。故应经常检查振荡管的冷却水压、流量和出水温度，并定期清理水垢，以妨此类事故发生。

(d) 玻璃损坏：造成原因有二，一是机械力破坏，一是冷却水处理不当溅落管上而炸裂，故安装、使用均应十分小心。

(e) 真空度过低造成真空击穿：使用新的振荡管或长期不用的旧管，在接通高压时，如管内有粉红色辉光，说明已漏气。如在靠近阳极处有淡蓝色辉光，说明真空度过低。对于真空度不高的管子，必须及时进行硬化处理。方法如下：将振荡管栅极与阴极短接，在灯丝充分预热后，加半高压15~20min，再将板压提高0.5~1kV，每个阶段保持15~20min，直到超过额定电压5~10%为止。如在过程中发现保险丝熔断和跳闸等异常现象，应将板压降低一级，重复上述操作。

### 3.3 焰管和工作气体

炬管的主要作用是使等离子体放电与负载线圈隔开以防止短路，并借助于通入的外气流带走等离子体的热量（以使其充分冷却）和限制等离子体的大小。炬管形状及结构参数对ICP放电性能及工作气体耗量影响极大。在ICP光谱法中，一般要求炬管易点燃、能够获得稳定的具有环状结构的等离子体、Ar气耗量小、功耗低，以及具有良好的耦合效率（即功率转换效率高）。

#### 3.3.1 焰管结构和性能

在ICP光谱法中，曾用过的炬管有单管炬（即只用一个石英管）、双管炬（即由两个石英管组成）和三管炬（即由三个同心石英管组成），且以后者为最常用。图3—6为若干常用炬管装置示意图（均为三管炬）。其中a是目前应用最广泛的常规Fassel型炬管<sup>[32,51]</sup>，其外管内径为18mm，中管外径为16mm，外气流量约10~14L/min。图3—6c所示的是一种改进的节气炬管<sup>[127]</sup>，它具有喇叭状中间管及Genna式喷嘴<sup>[128]</sup>外气流进气口，并采用较大的“结构因子”。所谓“结构因子”是指中间

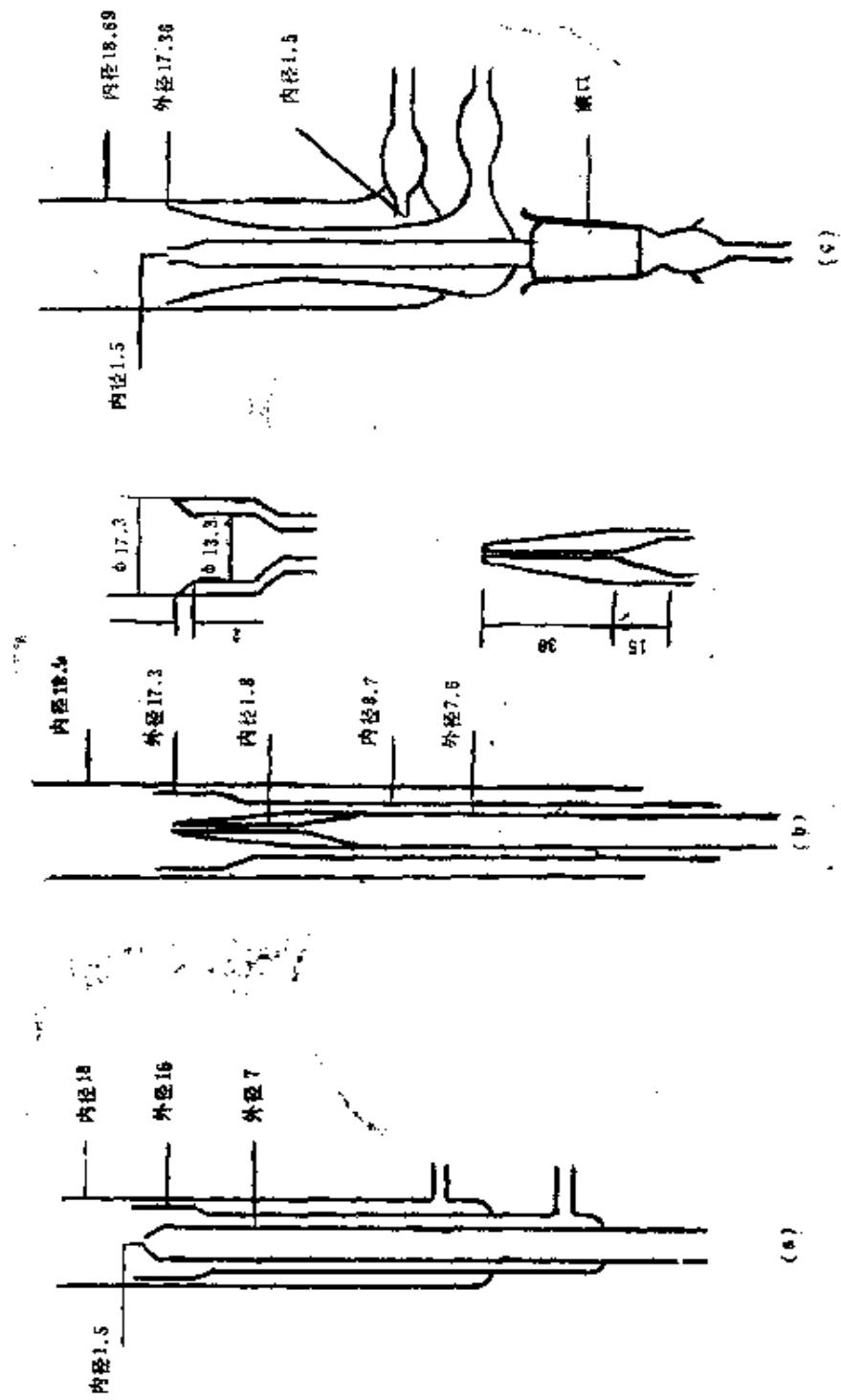


图3—6 几种常用炬管结构示意图

(a) Fassel型炬管<sup>[4, 11]</sup> (b) 改进的Boumans型炬管<sup>[13, 14]</sup>  
 (c) 改进的节气炬管<sup>[1, 7]</sup> (单位: mm)

管外径与外管内径的比值<sup>[122]</sup>。对于a和c炬管，其结构因子分别为 $16/18 = 0.89$ 及 $17.36/18.64 = 0.93$ ，即后者大于前者。这种具有喇叭状或流线形的中间管及大的结构因子的炬管(图3—6 c)，可以大大提高外管气流轴向上升速度，并避免产生湍流。这样将使冷却效果大大提高<sup>[122]</sup>；而喷嘴式外气流入口的采用，可以提高外气流旋转速度，使中管顶部更易形成负压，因而产生一个与径向速度分量相反的速度分量。这样将使离子体的径向扩散速度减慢，冷却效果进一步提高。所以采用这种节气炬管，Ar气耗量可减少至 $6\text{L}/\text{min}$ 。同时，采用这种炬管，可能由于涡流更猛烈，使形成的等离子体更稳定，并易于点燃。而采用可更换的内管便于清洗和更换。

图3-6b所示的是一种改进的Boumans型装配式炬管<sup>[128]</sup>，它具有特殊形状的厚壁中管和渐缩形(圆锥形)的内管，其结构因子为0.92( $= 17.3/18.9$ )。这种炬管同时适用于无机物溶液和有机溶剂溶液的分析。有机溶剂多为具有较大分子量的多原子分子，分析时遇到的麻烦主要是两个：一是在ICP放电中溶剂分子离解为原子时吸收能量，可能导致ICP熄灭，因而必须采用低载气流，以减少进入ICP的有机物的量；另一是分解时产生的碳粒可能沉积在内管(注入管)及中管的末端或管边。采用厚壁的杯状中间管可以使中气流有效地把等离子体从内管和中管端抬起，当相对较低的中气流时减小在管端产生沉积物的危险；而特殊的坡边则有利于促进中气流形成层流，消除碳的沉积。渐缩形内管和具有长的束缚形注入口(直径亦比其他炬管略大)有助于避免碳粒在内管的外表面沉积，以及限制载气注入等离子体的角度而防止样品流展成“扇形”，使得可以在较低的载气流速下操作而不堵塞注入管；较大的注入口，除了可以减小堵塞的危险外，更重要的是可以使样品气溶胶在通道中的停留时间延长，便于有机分子的离解。内管末端比中管低2毫米亦有助于防止碳粒

的沉积。如果内管端在中间管之上伸长得太长，在内管上将有沉积物形成；而与此相反，如果中间管在内管以上伸得太长，将在中间管上产生沉积。此外，这种炬管大的结构因子，同样具有容易“引燃”和省气的效果（无机物水溶液分析时外气流 $14\text{L}/\text{min}$ ，有机溶剂时为 $18\text{L}/\text{min}$ ），而采用较长的外管（在线圈以上延长）将可以改善短时间稳定性，并防止线圈碰到等离子气（亦可防止空气中 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 进入ICP）<sup>[135]</sup>。

炬管结构参数对 ICP 放电性能的影响所进行的研究还表明<sup>[31, 45, 58, 122]</sup>，增大外管直径，与负载线圈耦合好，容易点燃且不易熄灭，但ICP体积较大，外气流耗量较多，能量密度小，温度较低；直径小的外管，等离子体能量较集中，因而温度和亮度亦较高，外气流耗量亦较小。Allemand 和 Barnes<sup>[123]</sup>曾用电子计算机模拟方法研究了氮化硼 (BN) 炬管最适的形状、尺寸和操作条件，认为把内管和中间管均制成流线形，具有省气（Ar耗量约为同等尺寸的Fassel式炬管的一半），和易于点燃的优点，样品导入等离子体的效率也较高，适于高盐分样品溶液的分析，且可避免有机物（如油泥等）的堵塞。采用微型炬管<sup>[130, 132]</sup>和其他改进型炬管<sup>[133, 134]</sup>亦可在较低Ar气耗量和较低功率下工作。Ebdon等<sup>[133]</sup>提出的一种喇叭状中间管和内管均可改变的炬管结构，可适用于广范围流量操作。

尽管已经出现一些大大减小Ar气耗量的改进的常规炬管和微型炬管，但Ar气流量最低限度仍达 $5\text{L}/\text{min}$ <sup>[134]</sup>。只有采用附加的冷却装置，Ar气耗量才可进一步降低。早在Reed提出气体内冷ICP装置之前，就有人试图采用水外冷方式来提高炬管的耐热性能，但没有取得好的效果<sup>[113]</sup>。现在为了节省Ar气，水冷问题又重新引起人们的兴趣<sup>[136-138]</sup>。例如Kornblum 和 de Galan等<sup>[138]</sup>曾介绍了一种于常规炬管附加一个水冷外套的装置，冷却水流量为 $2\text{L}/\text{min}$ ，Ar气耗量可降低至原来的约

1/10。而图3—7所示的则是一种空气外冷炬管装置<sup>[139]</sup>，采用其电感与常规钢管线圈相同的2匝铜板线圈，这种炬管总Ar气耗量可低达1L/min以下（冷却空气流量为62L/min），并可以在较低功率下工作<sup>①</sup>。新近Ripson和de Galan<sup>[80]</sup>对他们所提出的水外冷（亦用2匝铜板线圈）和空气外冷炬管的性能所进行的研究表明（他们采用Philips PV8490高频发生器，并与常规Ar-ICP相比较，后者采用LINNFS4发生器）。这两种外冷炬管耦合效率均较低，并随着发生器的功率而改变，在低功率时发生器的输出功率中约有50%消耗于铜板负载线圈（采用Philips发生器，反射功率可忽略），而在高功率时负载线圈所耗功率约占60%（对于空气外冷ICP）或90%（水外冷ICP）。这种低的耦合效率尚未得到满意的解释，可能与线圈-等离子体系统总的电感的改变有关。其次，这两种炬管装置，入射至等离子体的功率平衡情况亦与常规Ar-ICP不相同（关于后者可参看2.3）。对于水冷等离子体，约有80~90%的入射功率通过冷却外套的循环水带走，仅有不到20%的功率用以加热Ar气流，因此即使采用较低的Ar气流量，要得到与常规Ar-ICP相同的温度，亦需采用大的入射功率；对于空气外冷等离子体，通过炬壁热传导损耗的功率（为冷却空气所带走）约占入射功率的50~75%，有1/以上的入射功率用以加热Ar气流，一般只要入射功率不太低，这一部分功率足以把小量的Ar气流加热到所期望的温度。作为一个总的结果，水外冷ICP装置虽然Ar气流量比常规Ar-ICP小得多，但却需要差不多相同的高功率（如1~1.8kW发生器输出功率），而空气外冷ICP装置，由于小的Ar气流量，仅需较小的发生器输出功率（0.3~0.6kW）。但是值得提到的是，无

①Abdallah和Mermet<sup>[43]</sup>提出的He-ICP，亦用空气外冷炬管装置（直径<12mm、外加直径为17mm的冷却空气外套），亦可在在低He气流量(<2L/min)及低功率下(0.6kW)工作。

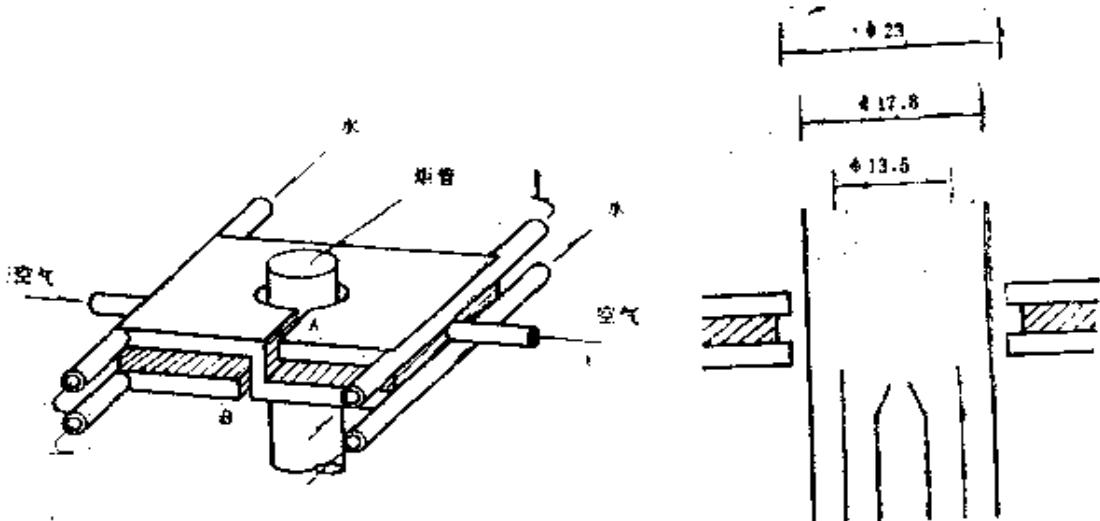


图3—7 压缩空气外冷炬管装置示意图<sup>[144]</sup>

(A, B为与高频发生器连接点, 2匝铜板线圈)

无论水外冷ICP或空气外冷ICP, 除个别元素外, 其检出能力仍不如常规Ar-ICP, 特别对于水外冷ICP是这样。

图3—8所示的是一种适用于与ICP真空光谱仪相连接的带侧臂的炬管装置<sup>[145]</sup>, 在侧臂中充以0.3~0.5 L/min的He, 与真空光谱仪相配合, 其工作波段可低达120nm, 对于灵敏线分布在低于200nm的真空紫外区的非金属元素, 如O、N、C、Br、S、Cl、P、I、As、Se及Hg等的分析是有利的。

表3—4列出若干代表性炬管的结构参数及工作气体流量, 以及操作功率。

一般场合, 炬管系垂直装置, 在侧向进行光谱的观测(即ICP轴与观测方向相垂直)。这种“侧视式”装置的主要局限性在于光程较短(谱线亮度与光程长度成正比, 见式(4—32))、分析信号的观测受感应区强背景发射的影响难于完全避免, 以及轴向温度梯度较大, 因而检出能力受到一定影响, 也给折衷条件的选择带来一些困难(参看6.3及7.5)。采用“端视式”炬管装置

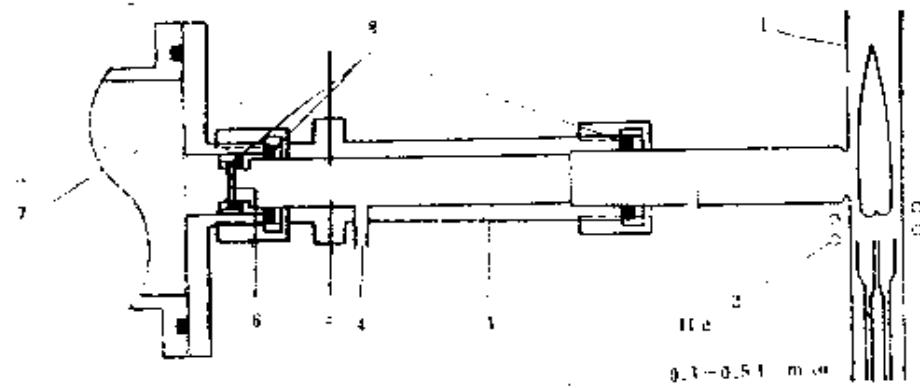


图3—8 侧臂炬管及其与真空ICP光谱仪连接装置示意图<sup>[211]</sup>

- 1—侧臂炬管 2—负载线圈 3—钢管 4—清洗气入口
- 5—快门 6—CaF<sub>2</sub>窗 7—真空光谱仪 8—垫圈

(即ICP轴与观测方向一致, 1976年首先由Lichte等提出, 参看文献[142])<sup>[141-144]</sup>, 可使侧视式的上述局限性得到一定程度的克服。但采用这种装置, 在尾焰下面要有一个附加的喷嘴, 吹进空气以使等离子体尾焰偏离光轴(图3—9), 防止过高的温度对观测装置(如透镜)的损害, 并减小尾焰带发射等的影响。

### 3.3.2 工作气体和ICP放电类型

如前所述, 通入炬管的工作气体, 多为Ar气, 它肩负着提供电离气体(等离子体)、冷却保护炬管(水和空气外冷炬管除外)和输送样品等使命。由于Ar是单原子惰性气体, 具有不与样品形成稳定化合物、在等离子体中不因分子离解而消耗能量、光谱比较简单和具有良好的激发性能(参看第4章和第5章)等优点, 因此Ar是最常用的工作气体。

亦可采用双原子分子气体N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>及空气为工作气体, 由于分子离解吸收能量, “热箍缩”效应较强, 可能形成较小而强度更大的等离子体<sup>[31]</sup>; 但另一方面, 一般必须采用较大功率

表 3—4 若干代表性炬管结构参数及操作条件

| 炬管类型 | 形状特征    | 尺寸(内径, mm) |                 |               | 工作气体流量(L/min)     |        |                | 工作功率(kW)             | 文献与注释   |
|------|---------|------------|-----------------|---------------|-------------------|--------|----------------|----------------------|---------|
|      |         | 外管         | 中管              | 内管            | 外气                | 中气     | 载气             |                      |         |
| 常规型  | 图3—6 a  | 18         | 13<br>(外径16)    | 4.5<br>(嘴1.5) | Ar10              | Ar0    | Ar1.4          | 1.2~1.5              | [32]    |
| 常规型  | 图3—6 b  | 18.9       | 8.7<br>(外径17.3) | 嘴1.8          | Ar18              | Ar0.9  | Ar0.8          | 1.7<br>[129] ①       | [129] ② |
| 常规型  | 类图3—6 a | 20         | 16              | 嘴1.5          | Ar13              | Ar1.0  | Ar0.7          | 3.5<br>(最大)<br>[140] | [129] ③ |
| 常规型  | —       | 25         | —               | —             | N <sub>2</sub> 64 | Ar15   | Ar2~3.5        | 4~7<br>[31]          | [31]    |
| 常规型  | —       | 27         | 19.7            | 1.1~1.7       | 0                 | Ar6~10 | Ar0.75<br>~2.5 | 0.6~5<br>[77]        | [77]    |
| 改进型  | 加进气喷嘴   | —          | —               | —             | Ar12              | Ar<0.5 | Ar0.5          | 1.2<br>[128]         | [128]   |
| 改进型  | BN流线形   | —          | —               | —             | Ar9               | 0      | Ar0.84         | 0.9<br>[122]         | [122]   |

续表3—4

| 炬管类型 | 形状特征   | 尺寸(内径, mm) |         |                   | 工作气体流量(L/min) |    |        | 工作功率(kW) | 文献与注释 |
|------|--------|------------|---------|-------------------|---------------|----|--------|----------|-------|
|      |        | 外管         | 中管      | 内管                | 外气            | 中气 | 载气     |          |       |
| 改进型  | 图3—6 C | 18.69      | 外径17.36 | 嘴1.5<br>(以下用外径表示) | Ar6           |    |        |          | [127] |
| 微型   | —      | 14         | 10      | 嘴0.75             | Ar7.9         | 0  | Ar     | 1.0      | [130] |
| 微型   | BN流线形  | 13         | 10      | 2.3               | Ar4.7         | 0  | Ar0.32 | <0.9     | [127] |
| 微型   | BN流线形  | 13         | 12.5    | 1                 | Ar4.7         | 0  | Ar0.32 | <0.9     | [127] |
| 微型   | BN流线形  | 7          | 6.7     | 1                 | Ar4.7         | 0  | Ar0.32 | <0.9     | [127] |

①用于有机溶剂(如甲基异丁基酮, MIBK)场合。

②用于有机物和无机物水溶液分析。

③用于无机物水溶液分析。

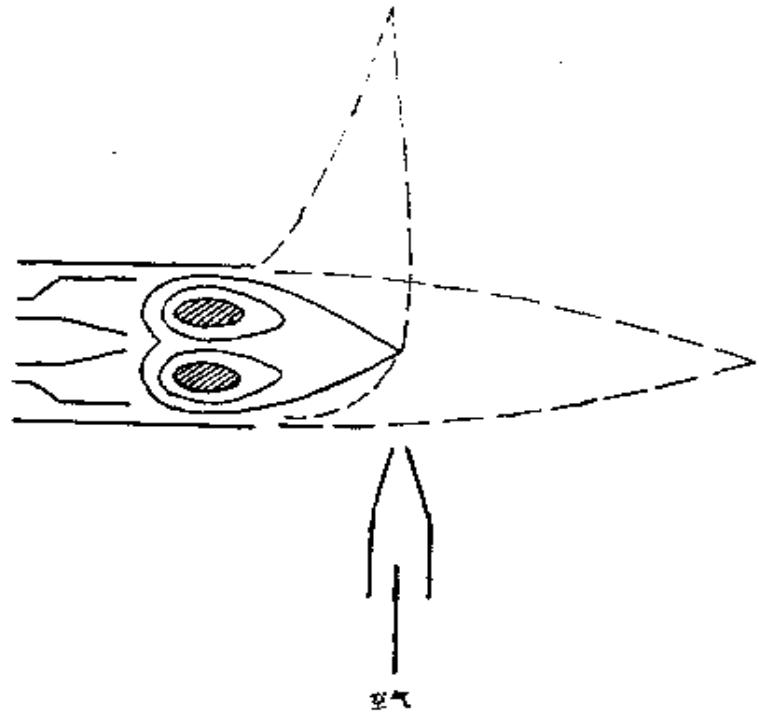


图3—9 端视式ICP放电形状<sup>[143]</sup>

的发生器（如 $>5\text{ kW}$ ），否则等离子体的“点燃”或维持将发生困难。有时亦可得到低功率的 $\text{N}_2\text{-Ar-ICP}$ 放电（即以 $\text{N}_2$ 代 $\text{Ar}$ 为外气流）<sup>[40, 148]</sup>，和全 $\text{N}_2\text{-ICP}$ 放电（即外、中、内之气流均用 $\text{N}_2$ 气）<sup>[41]</sup>，但必须采用逐步过渡的方法，即逐渐由低功率 $\text{Ar-ICP}$ 放电过渡到 $\text{N}_2\text{-Ar-ICP}$ 或全 $\text{N}_2\text{-ICP}$ 。

图3—10所示的是 $\text{Ar}$ 和 $\text{N}_2$ 等离子体成分与温度的关系<sup>[77]</sup>。可见在一般的ICP放电温度下（通道温度约 $4000\sim 6500\text{ K}$ ，环形外区温度约 $10000\text{ K}$ ）， $\text{Ar}$ 和 $\text{N}_2$ 的电离是很少的，但是这种微弱的电离对于等离子体的形成却是必不可少的。

亦可采用 $\text{He}$ 为工作气体<sup>[43]</sup>，由于 $\text{He}$ 比 $\text{Ar}$ 具有较高的电离能，可以期望对于一些难激发的元素（如卤素）将得到更有效的激发（参看第4章及第9章）。但是，由于 $\text{He}$ 的热导率比 $\text{Ar}$ 大，向炬管壁传热速度快，而采用较大的直径的炬管（如 $>20\text{ mm}$ ），

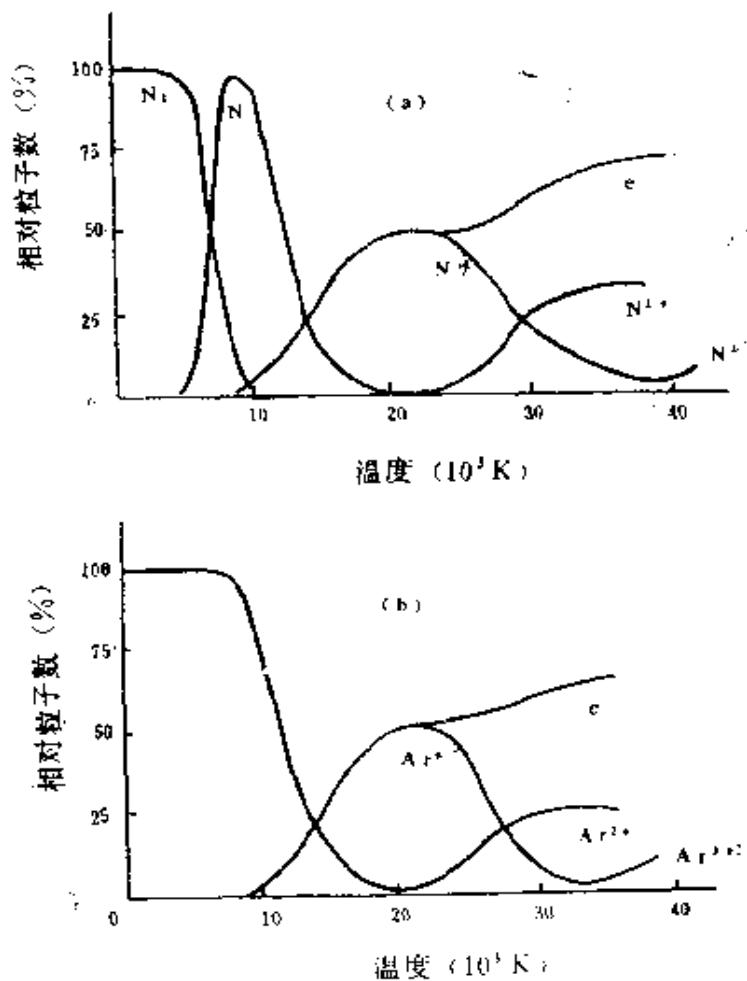


图3—10  $\text{N}_2$ (a)和Ar(b)等离子体成分—温度曲线<sup>[77]</sup>

则可能因放电向炬壁移动而很难使放电保持稳定。一般必须采用具有空气冷却外套的较窄的炬管（如直径<12mm，外套直径17mm）则可得到低He气流（<2L/min）、低功率（0.6kW）的稳定放电。

根据工作气体的种类，ICP放电可分为Ar-ICP、 $\text{N}_2$ -ICP、 $\text{N}_2$ -Ar-ICP（以 $\text{N}_2$ 为外气流）、 $\text{O}_2$ -ICP、空气-Ar-ICP（以空气为外气流）及He-ICP等，但在光谱分析中以Ar-ICP为最常用。虽然采用水外冷及空气外冷的Ar-ICP<sup>[138,189]</sup>，可以大

大节省Ar气，但目前亦少采用。表3—5所列者是几种典型的Ar-ICP、N<sub>2</sub>-Ar-ICP及N<sub>2</sub>-ICP操作参数比较。

表3—5

若干典型ICP放电操作参数比较

| 比较项目        | Ar- ICP<br>〔53〕 | N <sub>2</sub> - Ar - ICP<br>〔53〕 | N <sub>2</sub> - ICP<br>〔41〕 |
|-------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 外气流 (L/min) | Ar 10-20        | N <sub>2</sub> 20-70              | N <sub>2</sub> 25            |
| 中气流 (L/min) | Ar 0-1          | Ar 10-35                          | N <sub>2</sub> 3.5           |
| 内气流 (L/min) | Ar 0.5-1.5      | Ar 2-3                            | N <sub>2</sub> 1.5           |
| 频率 (MHz)    | 27-50           | 7                                 | 40.68                        |
| 功率 (kw)     | 1-2.5           | 4-7                               | 1.3                          |

### 3.3.3 气路控制系统

为了更好地分配和控制各种气流，必须采用适当的气路控制系统，图3—11所示是Winge等<sup>〔46〕</sup>所推荐的一种气路系统。Ar气由三个钢瓶供给，经二级减压（第一级调至表压100磅力／英寸<sup>2</sup>，第二级调至50磅力／英寸<sup>2</sup>）<sup>①</sup>。这种调节方法有助于减小因钢瓶中压力降低而引起的Ar气输送压力的波动。钢瓶中有有效液氩约为200kg（440磅相当于气态Ar122m<sup>3</sup>）。在正常的等离子体装置操作条件下，可工作15个八小时工作日，最后Ar保留10%。由于转子流量计的读数只是压力的函数，所以在双气路中的每一气路在转子流量计之前，需装一个压力计。而气体调节器可以提供恒定速度的流出气流（如果压力恒定）。在雾化器之前的压力计系用以检查通过针阀的Ar气流可能发生的故障或骚动。工作时流量调节器先打开90%（9转位置），压力调节器开至所需流量最大值位置，然后调节流量调节器以获得较低的流速。在正常情况下，转子流量计读数位置选在满标度的70%时，读数

①1磅力／英寸<sup>2</sup>(psi) = 6.89476 kPa.

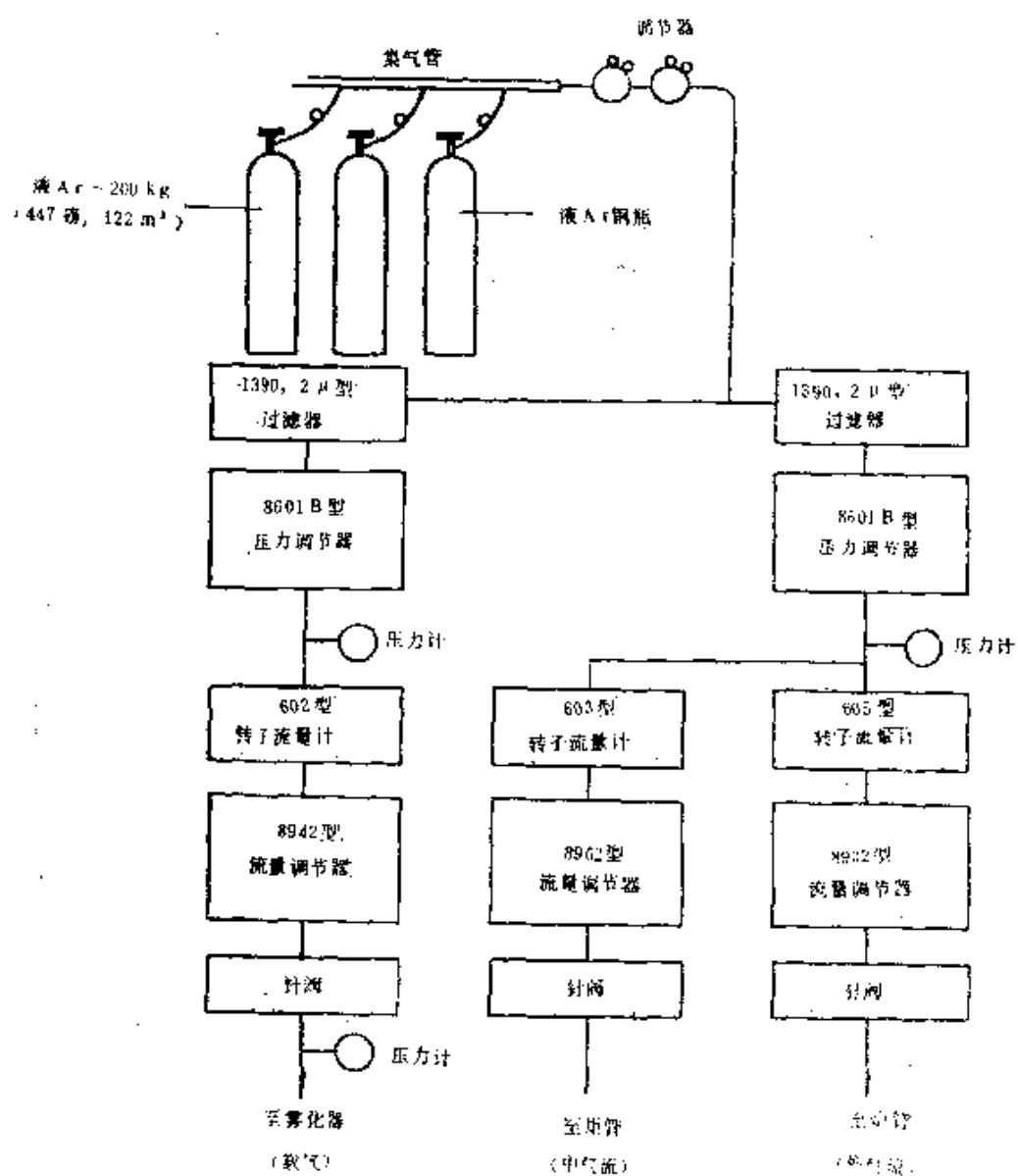


图3—11 一种典型ICP装置气路系统 (QVAC 127系统) [145]

精度最好。关于ICP装置的气路系统,还可参看文献<sup>[148,147]</sup>。

实验室中常用的流量计,一般都是按氧气或空气来标定刻度,且在大气压下进行。如果用于其他工作气体,则需按下式进行校正<sup>[4]</sup>

$$Q_j = Q_n \sqrt{\frac{D_0}{D_j}} \quad (3-12)$$

这里  $Q_n$  为流量计原刻度，  $Q_j$  为  $j$  气体的流量，  $D_0$  为测量温度和压力下氧或空气的比重，  $D_j$  为  $j$  气体的比重。对于 Ar 气，在室温和大气压下，  $Q_{Ar} \approx 0.9 Q_n$ 。

### 3.4 溶液气溶胶进样系统

#### 3.4.1 进样方法一般介绍

进样系统是 ICP 光谱分析仪器的重要组成部分，它对分析性能的影响极大。ICP 光谱分析中，样品导入等离子体的方法可分为溶液气溶胶进样系统、分开气化进样系统和固态粉末直接进样系统。采用溶液气溶胶进样系统，样品先转化为溶液，然后经雾化器形成气溶胶（湿气溶胶或经去溶装置生成干气溶胶）导入等离子体中进行蒸发、原子化、激发和电离；分开气化进样系统，系先把分析物转化为气态，然后再导入等离子体中进行原子化、激发和电离，这种转变可以采用电热气化（如无火焰原子吸收法电热原子化）和化学气化（最常用的是氢化法）等来实现；粉末或固体进样系统，是把样品粉末直接撒入或吹入等离子体中，或把固体样品（或粉末样品）直接插入等离子体中进行蒸发、原子化、激发和电离。广义上，进样系统亦包括气相色谱（GC）和液相色谱（LC）进样技术（前者属分开气化进样，后者属于溶液气溶胶进样法），这种技术现在已经发展成为一种色谱-ICP-AES 联用技术，第 9 章将专门介绍这种技术及其应用。图 3-12 是 ICP 光谱法进样方法框图。<sup>①</sup>

#### 3.4.2 气动雾化器和超声雾化器

到目前为止，尽管非溶液进样技术已有很大进展，但是气动雾化和超声雾化溶液气溶胶进样技术仍是目前最常用、最基本的

<sup>①</sup>Fassel 曾经介绍了一个类似的框图<sup>[3-1]</sup>。

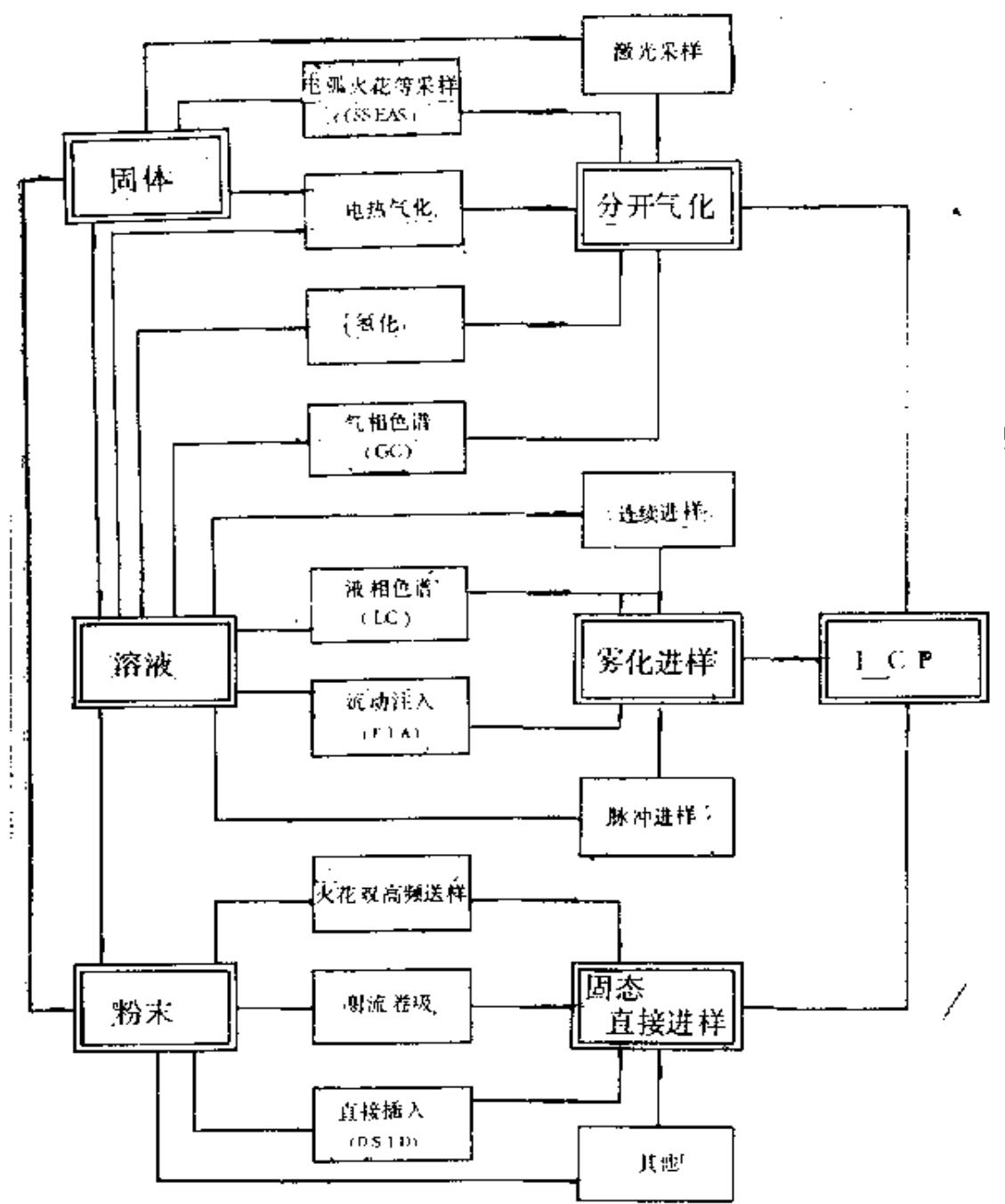


图3-12 ICP-AES进样方法框图

[SSSEAS—采样与激发分开的分析系统(separate sampling and excitation analysis system)<sup>[196]</sup>, FIA—流动注射分析系统(flow injection analysis)<sup>[197]</sup>, DSID—样品直接插进装置(direct sample insertion device)<sup>[204]</sup>]

进样方法。这种进样技术的主要优点是：操作简单，固态样品不均匀性及结晶组织等的影响得到克服，参比样品（“标准”样品）容易配制，许多分析样品本身就是液体（如水样、生物液和土壤浸出液等）可以直接分析。

在ICP光谱法中，一般要求雾化器可以采用较低的载气流量（如 $0.5\sim1.5\text{L}/\text{min}$ 或更低）具有较低的吸出速率（如 $<1\text{ml}/\text{min}$ ）、具有较高的雾化效率、记忆效应小、长时间和短时间稳定性好，以及适于高盐分溶液的雾化并具有较好的抗腐蚀能力。这些要求给各类雾化器的设计和选用带来了苛刻的限制。

在商品雾化器中玻璃同心气动雾化器(Meinhard雾化器<sup>[148]</sup>)和直角气动雾化器(Babington雾化器<sup>[147, 149]</sup>)是最常用的两种设计类型，如图3—13a和b所示<sup>[2]</sup>。这种雾化器，溶液的提升可以是利用该装置的文丘里(Venturi)效应造成的

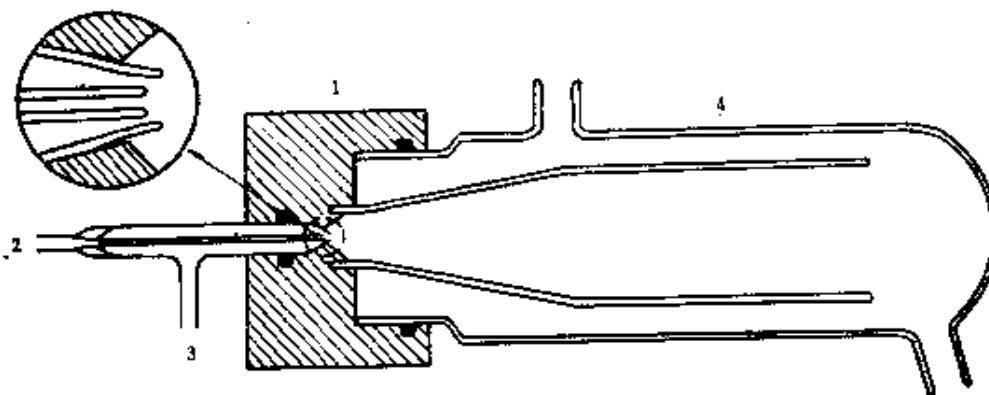


图3—13(a)玻璃同心雾化器及双层雾室示意图<sup>[2]</sup>

- 1—PTFE座 2—样品溶液注入毛细管
- 3—载气入口 4—双层雾室

负压而自动提升，亦可用蠕动泵来提升，并依赖于该装置中的毛细管，用低压气流产生气溶胶。采用蠕动泵控制提升，不仅可以

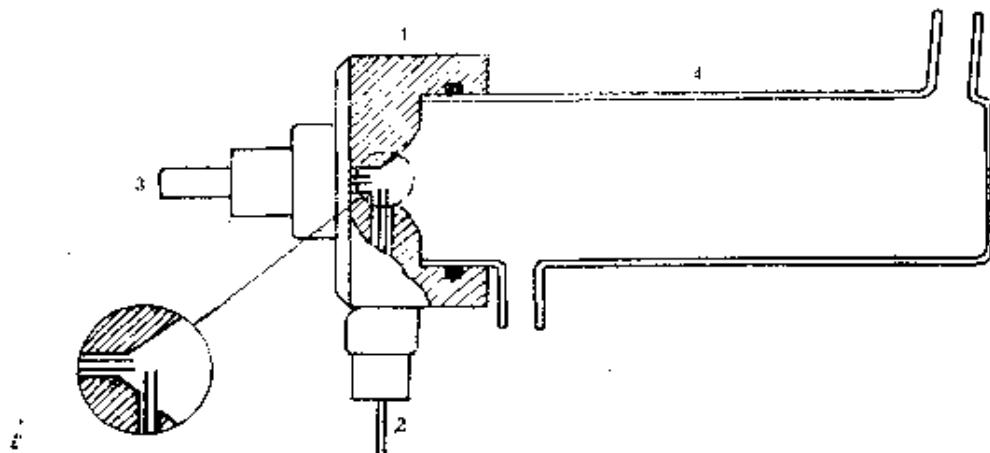


图3—13 (b) 直角形气动雾化器及单层雾室示意图<sup>(2)</sup>

1—PTFE座 2—样品溶液注入毛细管，  
3—载气入口， 4—单层雾室

减小溶液物理性质（特别是密度和粘度）对提升量及颗粒大小分布的影响，而且可以更有效地单独选择提升量以与ICP系统相匹配。而雾室的作用在于进一步细化雾滴，在这里因气体膨胀而使压力降低，雾滴可能发生部分溶剂挥发，聚结（coalesce）或附着于室壁而凝成大的液滴而作为废液排出，只有那些较细的分散较均匀的雾滴——气溶胶（直径为数微米数量级）被载气流带进ICP通道。对于同心型雾化器，毛细管与外管之间的间隙不应大于0.1mm<sup>[45]</sup>，而直角雾化器毛细管和载气注入管位置必须严格一致，两毛细管喷嘴间垂直距离亦不应大于0.1mm<sup>[47]</sup>。样品注入管（毛细管）直径多为0.5mm或更小。载气压力一般不小于300kpa。为增强抗腐蚀能力，有些雾化器采用全塑料型。<sup>[53]</sup>

毛细管容易堵塞，是各类气动雾化器存在的主要问题，特别对于高盐分溶液或悬浮液雾化时是如此。一般认为直角雾化器相对具有较强的抗高盐分和悬浮体溶液的能力<sup>[151]</sup>。采用憎水喷嘴（即在常规同心玻璃雾化器喷嘴上涂上一层憎水试剂）<sup>[152]</sup>和载

气先用水气饱和<sup>[153]</sup> 将有助于解决高盐分溶液雾化时的喷嘴堵塞问题，但对于直角雾化器却是无效的。

解决雾化器喷嘴堵塞的有效方法之一是干脆不用毛细管。Suddendorf<sup>[154]</sup>提出的“V”形沟槽雾化器即属于这种结构。这种雾化器系用镀金不锈钢为底座，中央开一个“V”形沟槽（长15cm，宽8mm），而于沟槽底部开一个直径为0.23mm的小孔为载气出口，工作时样品溶液用蠕动泵导入“V”形沟槽进行雾化，整个雾化器组装在一个派来克斯玻璃雾室中。此种雾化器对于总盐分高达4% (w/v) 的溶液，仍可进行有效的雾化，且无记忆效应。图3—13c所示的GMK雾化器即是根据这原理设计而成的<sup>[155]</sup>，这种雾化器已广泛应用于许多商品ICP光谱仪器中。而图3—13d所示的则是Thelin<sup>[156]</sup>所提出的“V”形凹槽雾化器，采用玻璃雾化器的底座（载气出口为0.15mm），并改用旋流式雾室，溶液中可溶盐分即使高达10% (w/v) 仍可保证长时间的雾化稳定性。

采用撞击球（或棒，参看图3—13c）可以进一步细化雾滴，而使雾化器性能得到改善，这在原子吸收光谱分析中是众所周知的事实（Novak等<sup>[157]</sup>及戈治昌等<sup>[158]</sup>亦介绍过固定式撞击球全玻璃直角雾化器及同心玻璃雾化器结构）。Novak等发现，带撞击球的雾化器与不带撞击球的雾化器相比，小颗粒的气溶胶（雾滴直径≤10μm）确实较丰富（图3—14）。Mohamed等<sup>[159]</sup>用激光光斑和费（Fraunhofer）散射研究了另一带撞击棒的直角雾化器所产生气溶胶雾滴大小的分布规律时，亦观察到类似现象。

气动雾化器所得分析信号的稳定性，亦取决于雾室的结构。Schutyser等<sup>[160]</sup>曾提出一种带收集“漏斗”的雾室（图3—15），与常规双层雾室<sup>[32]</sup>相比具有较好的长时间稳定性和较小的噪声。例如，浓度为20mg/ml的Li<sup>+</sup>和Cd<sup>2+</sup>溶液雾化时，对于

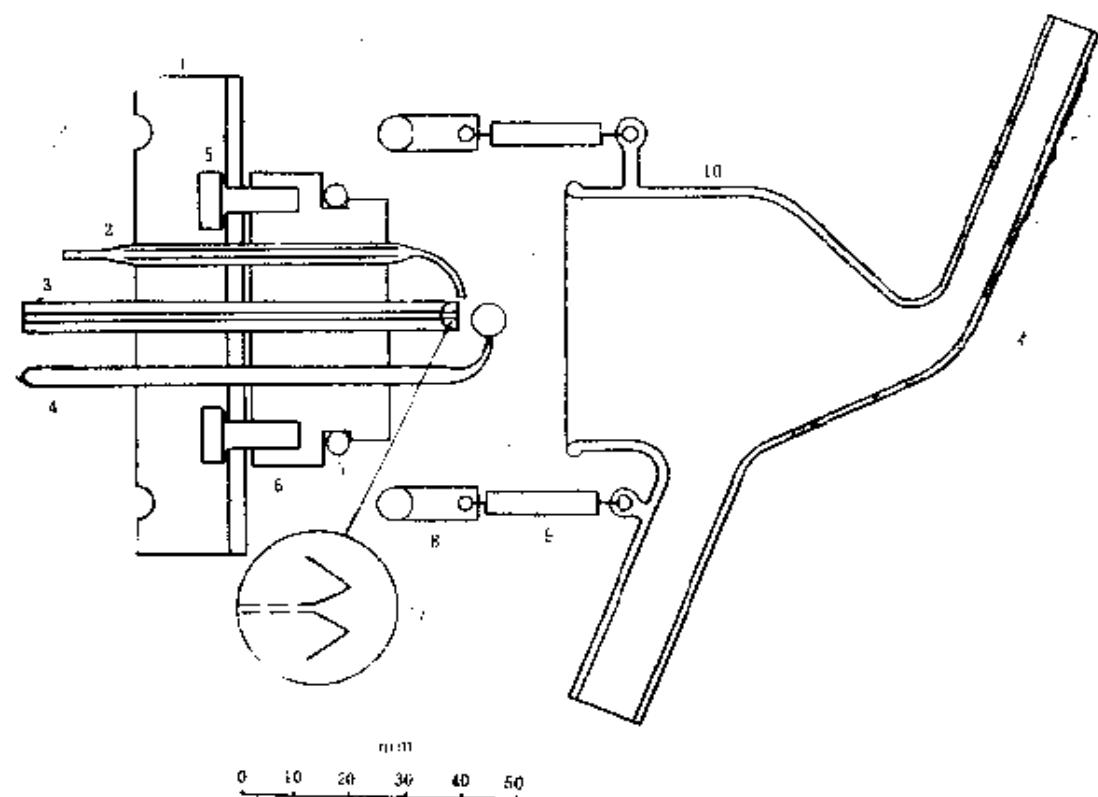


图3-13(c) GMK雾化器结构<sup>[155]</sup>

1—铝底座 2—样品注入管(玻璃管, 末端内径至少1mm) 3—载重注入管  
 4—撞击球 5—尼龙螺钉 6—圆形PTFE座 7—合成橡胶垫  
 图8—固定杆 9—弹簧 10—雾室 11—“V”型沟槽(顶视)

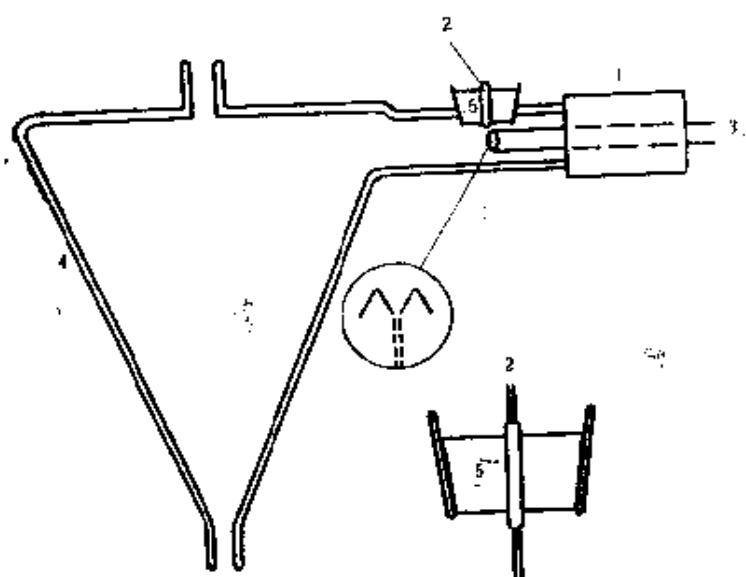


图3-13(d) 具有旋流雾室的沟槽型雾化器组合<sup>[156]</sup>

1—“V”形沟槽雾化器 2—样品溶液注入管(来自蠕动泵) 3—载气  
 入口 4—雾室 5—硅橡胶

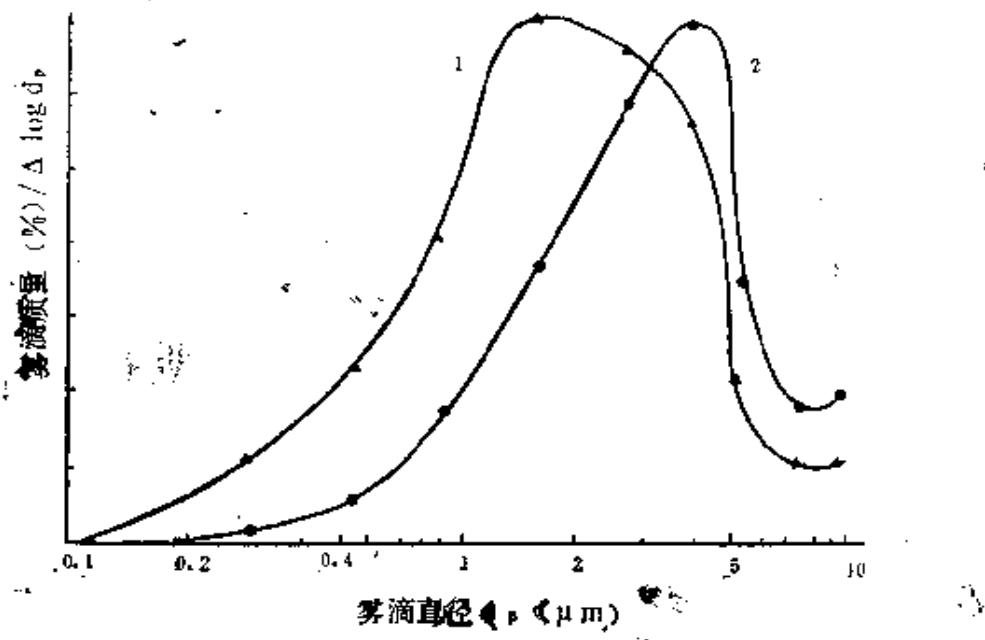


图3-14 气溶胶粒子大小分布图<sup>[167]</sup>

1—撞击球雾化器 2—无撞击球雾化器

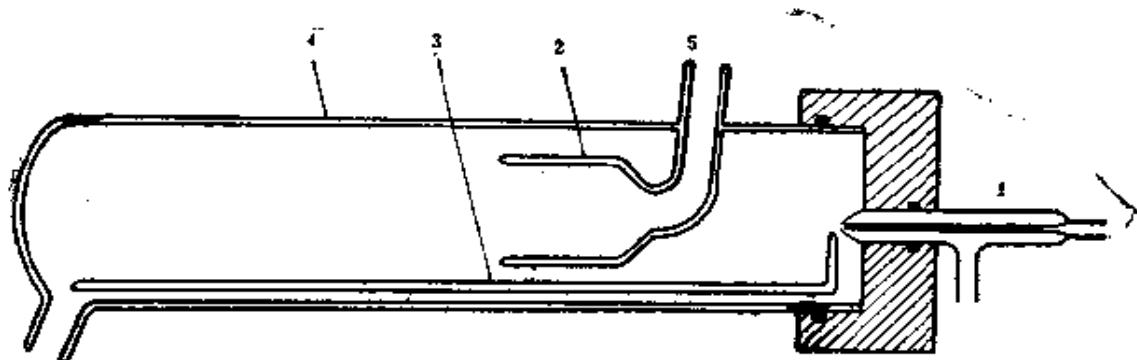


图3-15具有气溶胶收集漏斗雾室的雾化器组合<sup>[168]</sup>

1—玻璃同心雾化器 2—气溶胶收集漏斗（内径20mm） 3—导液  
玻璃棒 4—雾室 5—气溶胶出口（至ICP）

常规雾室，经35分钟之后所形成的液滴凝聚成的溶液足以堵塞雾室的气溶胶出口；而采用这种以“漏斗”式收集雾室中心气溶胶为

特征的雾室，连续操作数小时，仍无堵塞现象。表明后者比前者可以更有效地移去大的雾滴。因为大雾滴与漏斗背面相撞击（相当于“撞击球”）时可能凝聚成更大液滴从气溶胶中移去，或者碎裂成较小雾滴而一并为“漏斗”所收集进入等离子体中。导液玻璃棒可以连续移去喷嘴上残留的液滴，并排除漏斗背液滴滴落时所引起的信号脉动以使噪声减小。Boumans等<sup>[128]</sup>亦设计了与图3—15原理相类似的体积较小的雾室，并采用具有不同宽窄腿部的特殊的“U”形废液排出管。这种较小的雾室可增强分析信号和减少记忆效应，而特殊的废液排出管可以保证废液顺利排出，以使雾化器的短时间稳定性得到改善。

采用普通的气动雾化技术，样品溶液量一般需数毫升才能进行分析。图3—16所示的是一适用于微量样品（40μl）分析的流动注射分析（FIA）雾化装置<sup>[161]</sup>，即采用微型注射器将样液注入进样管（载流管）内的一个体积约为50μl的小空气泡中或流动的载水中，然后被流动的载水带进雾化器进行雾化，样品注入小空气泡所得分析信号较强（采用文献<sup>[162]</sup>所介绍的半自动样品注入技术精密度可得到改善）。这种微量溶液的脉冲雾化技术对于生物样品和临床分析具有重要应用价值，因为这些样品一般为mg级（固体）或μl级（液体）。微量样品的流动注射分析的装置还可参看文献<sup>[163—166]</sup>。Hulmston<sup>[167]</sup>亦介绍了一种适于少量样品分析的反复雾化装置，采用这种装置1ml溶液可雾化10分钟。

进入ICP放电通道的气溶胶，除含有溶质外，还含有水等溶剂分子。如果导入的溶剂分子过多，将引起等离子体“中毒”（“poisoning”）。因为这些溶剂分子（特别是水分子）离解将吸收大量的能量，以致可能超过高频发生器的稳定容量而使等离子体放电不能维持。因此，有时需在湿气溶胶（液—气溶胶）导入ICP放电之前，预先将溶剂除去（即“去溶”），而以干气溶

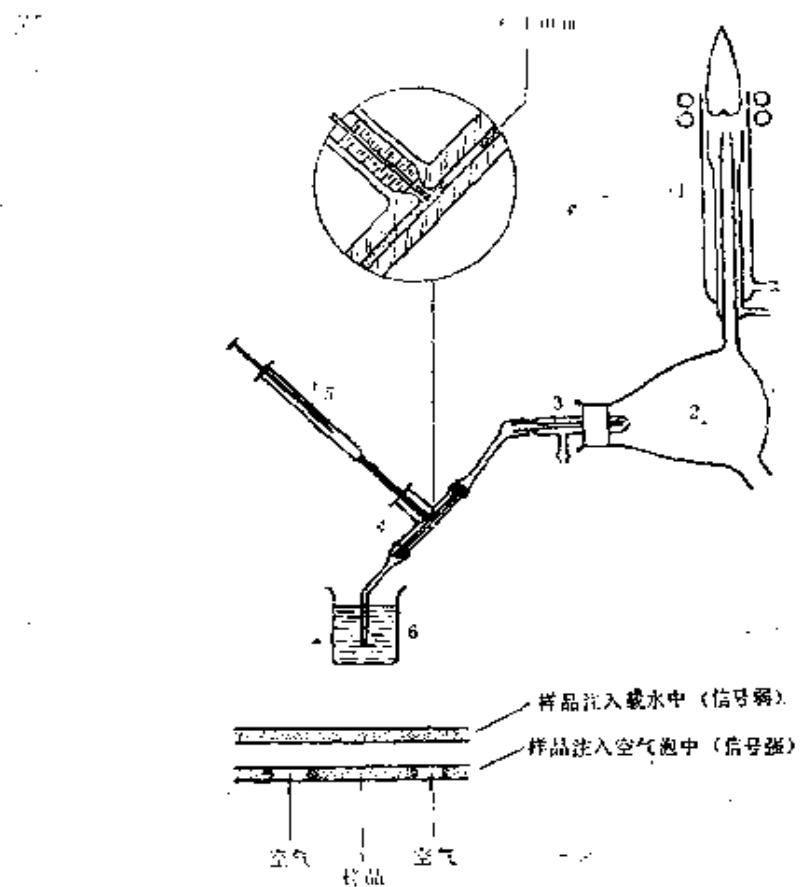


图3—16 微量样品流动注入雾化装置 (FIA-AES技术)<sup>[161]</sup>

1—ICP 2—雾室 3—雾化器 4—载流管 (内径约1mm)  
5—微量注射器 6—水或其他溶剂

胶 (固-气溶胶) 形式导入。图3—17所示是一种去溶装置示意图。去溶温度一般为200~300℃ (以分析物不挥发损失为限度), 溶剂蒸气经冷凝而排出 (在此过程中部分溶质可能重新溶于冷凝液而损失)。采用去溶装置, 在一般场合, 检出限可以得到一些改善, 但可能使记忆效应加大, 精密度变坏。

超声雾化器是由超声频电发生器、进样器 (常用蠕动泵) 和雾室三部分组成, 如图3—18所示<sup>[168]</sup>。频电发生器的电磁振荡通过高频电缆与雾室中的换能器 (例如锆钛酸铅压电晶片) 相连

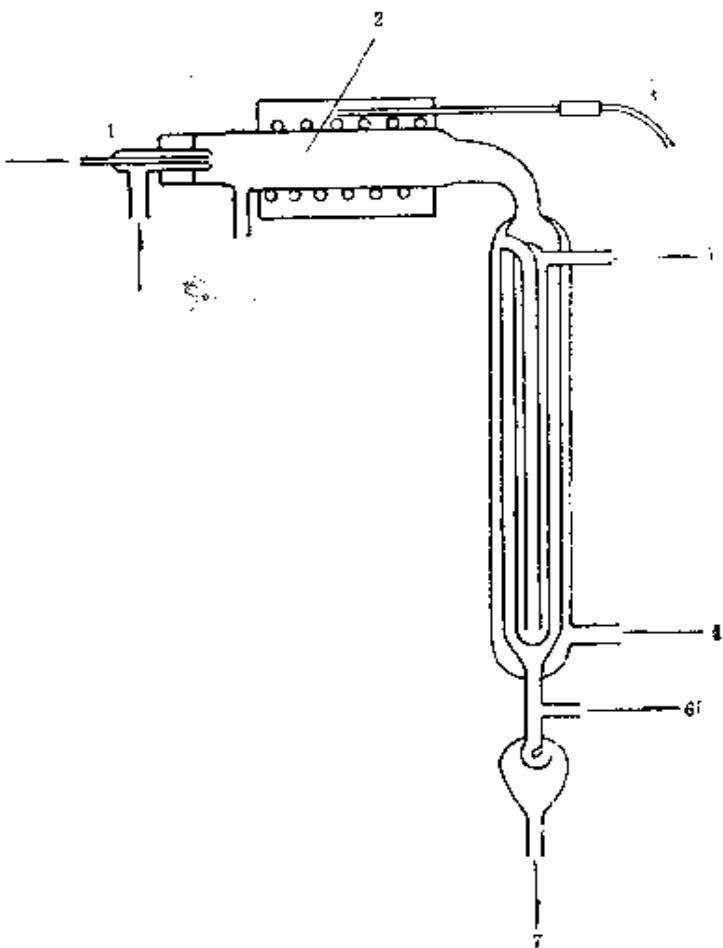


图3-17 去溶装置示意图<sup>[268]</sup>

1—雾化器 2—加热雾室 3—热电偶 4—冷却水入口 5—冷却水出口  
6—干气溶胶出口（至ICP） 7—冷凝溶剂排出口

接。晶片在高频电压作用下便产生同频率的机械振动，将电磁能转变为机械能而产生超声波。当超声波连续辐射到液体中时，将产生周期性的压缩相位和稀疏相位（正声压和负声压）。在稀疏相位时，液体被拉伸而出现细小的空穴，形成气泡；而在压缩相位时，空穴将受到迅速的冲击而闭合，气泡附近因而形成强烈的激波。超声雾化就是根据这种液体（样品溶液）与空气界面间的空化作用，以使液体形成气溶胶。

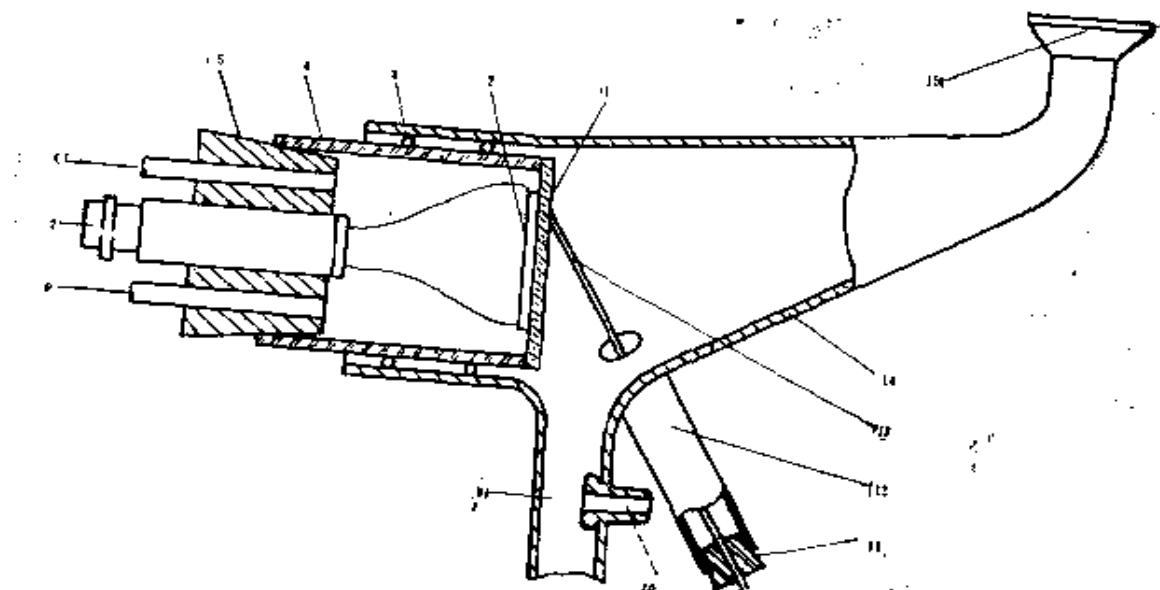


图3-18 Olson-Fassel型超声雾化器结构<sup>[168]</sup>

■ 1—平板玻璃 2—换能器 3—垫圈 4—雾化器组件 5—塞子 6—冷却水出口 7—电接头 (1.45MHz) 8—冷却水出口 9—废液排出口  
 10—载气入口 (1L/min) 11—塞子 12—进样臂 13—样液注入管  
 14—雾室 15—气溶胶出口 (至ICP)

与气动雾化器相比，超声雾化器具有许多诱人的优点。其一是换能器上气溶胶产生速率与载气流量无关，因而气溶胶产生速率及载气可独立选择，以使ICP性能最优化；其二是所得气溶胶数量较气动雾化器多（用收集气溶胶法测得雾化效率可达10%左右，约比气动雾化器大10倍，故其检出限约低一个数量级，见下节），且雾滴大小更整齐划一；其三是气溶胶颗粒的平均大小与超声波频率有关，增大频率可产生较细的雾滴<sup>①</sup>，因而分析物输

<sup>①</sup>但是，Olson和Fassel<sup>[169]</sup>曾用扫描电镜检查所收集到的微粒，发现气动雾化器与超声雾化器所收集到的微粒大小分布相近，而不是像一般所认为的那样：超声雾化器产生较小微粒。然而采用超声雾化器收集到多得多的微粒，这显然是超声雾化器具有较高的样品输送速度的证据。

运效率将更高，去溶和原子化将更易于进行；其四是可用于高盐分溶液或悬浮液的雾化。但是，超声雾化器高的雾化效率亦使导入等离子体的溶剂量比气动雾化器约大一个数量级，一般必须去溶，这种操作将使记忆效应增大，精密度降低。这是超声波雾化器未能得到广泛应用的重要原因之一。采用图3—18所示的立式操作的换能器和声耦合板（平板玻璃），便于清洗和减少记忆效应<sup>①</sup>。

图3—19所示的是一种改进型超声雾化器<sup>[172]</sup>，这种雾化器

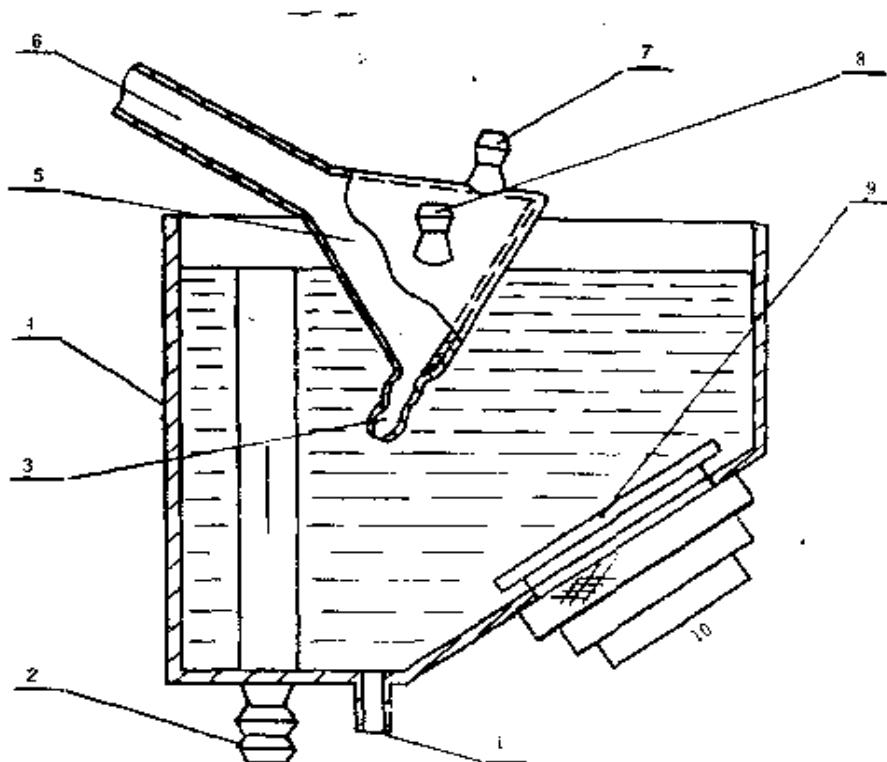


图3—19 GPW型超声雾化器结构示意图<sup>[172]</sup>

1—入水口 2—出水口 3—废液排出口 4—水箱 5—雾室 6—气溶胶出口（至ICP） 7—进样孔 8—载气入口 9—换能器 10—晶片盒

<sup>①</sup>Taylor等<sup>[170]</sup>曾经声称，经他们改装的具有立式操作的换能器（后来又改装为水平放置<sup>[171]</sup>）的商品超声雾化器，可用较小的功率工作，清洗时间与气动雾化器相近，而其检出限仍低10倍左右。

的换能器与声耦合板之间装成一定倾斜角度，样品溶液借助于蠕动泵注入声耦合板上进行雾化，而耦合水同时起着冷却换能器和传递超声波能量的作用。只要换能器和声耦合板之间的夹角调节适宜，透过板体的超声波能量几乎可全部封闭在该板体内表面的样品溶液层内，而使样液雾化。这种根据所谓“板波模式”原理设计的超声雾化器，据初步研究表明具有清洗容易、记忆效率小和便于连续雾化等优点，可能是一种有前途的雾化装置。

表3—6列出若干雾化器所得到的某些元素检出限比较。可以看出，去溶对气动雾化器仅有微小影响（比较6、7行数据），除GPW超声雾化器的“检出限”因采用摄谱目视估计难于进行比较外，一般超声雾化器的检出限（去溶）约比气动雾化器的检出限（去溶或不去溶）低1个数量级左右，而不同气动雾化器之间或超声雾化器之间，单从检出限来看，并无显著差异（顾国英等<sup>[173]</sup>比较不同结构的玻璃同心雾化器时和Wohlers等<sup>[174]</sup>比较不同结构的直角雾化器时亦观察到类似现象）。

### 3.4.3 雾化效率及其测量

雾化效率是指进入去溶装置或等离子体（不用去溶装置时）的分析物的量与吸出的分析物量的比值。其数值不能简单地由单位时间从雾室中排出的溶液的体积和吸出速率的比较得到，一般必须校正排出溶液与吸出溶液的分析物浓度的差别，由于雾化过程中溶剂可能部分挥发，这种浓度变化往往是难免的。

雾化效率除与雾化器结构、雾化方法有关外，这与样品溶液的物理性质（如表面张力，粘度等）有关。

关于雾化效率的测量，一般系间接采用被吸进分析物总量与从排水管回收量的差来测定。Olson和Fassel等<sup>[169]</sup>认为采用直接收集雾化时进入等离子体的分析物量（用聚碳酸酯过滤器收集）与雾化器所吸入的分析物总量之比来测量雾化效率（图3—20），比间接法具有较高的测量准确度。对一个相同设计的雾化

表3-6 不同雾化器检出限比较

| 行<br>号 | 雾化器类型      | 是否去溶 | 检出限(ng/ml) |    |      |                |      |      |      |       |      |     | 文献  |     |      |      |       |       |
|--------|------------|------|------------|----|------|----------------|------|------|------|-------|------|-----|-----|-----|------|------|-------|-------|
|        |            |      | Al         | As | Cd   | C <sub>0</sub> | Cr   | Cu   | Fe   | Mn    | Mo   | Ni  | Pb  | Se  | V    | Zn   |       |       |
| 1      | Brech气动    | 不去溶  | 2          | —  | 15   | 6              | 11   | 6    | 3.6  | 5.2   | 34   | 7   | 38  | —   | 1.8  | 9    | (1)   |       |
|        |            | 不去溶  | 7          | —  | 2    | 4              | 1    | 1    | 2    | 1     | 5    | 15  | 12  | —   | 1    | 1    | (1)   |       |
| 2      | Ronan气动    | 不去溶  | 20         | 40 | 5    | —              | 6    | 3    | 3    | 3     | —    | 40  | 50  | 80  | 5    | 7    | (1)   |       |
|        |            | 不去溶  | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | (1)   |       |
| 3      | Dahquist气动 | 不去溶  | 20         | 40 | 5    | —              | 6    | 3    | 3    | 3     | —    | 40  | 50  | 80  | 5    | 7    | (1)   |       |
|        |            | 不去溶  | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | (1)   |       |
| 4      | Ajhar气动    | 不去溶  | —          | 30 | 2    | —              | 4    | 0.2  | 0.2  | 0.220 | 4    | 30  | —   | —   | —    | —    | (1)   |       |
|        |            | 不去溶  | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | (1)   |       |
| 5      | Winge气动    | 不去溶  | 5          | 40 | 3    | 3              | 3    | 0.5  | 1    | 0.2   | 6    | 7   | 20  | 60  | 2    | 4    | (1)   |       |
|        |            | 不去溶  | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | (1)   |       |
| 6      | Olson气动    | 不去溶  | 7          | 30 | 1    | 2              | 2    | 2    | 7    | 0.2   | 5    | 10  | 20  | 20  | 2    | 2    | [169] |       |
|        |            | 不去溶  | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | [169] |       |
| 7      | Olson气动    | 去溶   | 4          | 20 | 2    | 2              | 0.8  | 0.8  | 4    | 0.1   | 4    | 8   | 10  | 10  | 2    | 3    | [169] |       |
|        |            | 去溶   | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | [169] |       |
| 8      | Olson超声    | 去溶   | 0.4        | 2  | 0.07 | 0.10           | 0.08 | 0.04 | 0.5  | 0.01  | 0.3  | 0.3 | 1   | 1   | 1    | 0.09 | 0.1   | [169] |
|        |            | 去溶   | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | [169] |       |
| 9      | Boumans超声  | 去溶   | 0.2        | 6  | 0.2  | —              | 0.1  | 0.06 | 0.09 | 0.02  | 0.5  | 0.5 | 2   | —   | 0.06 | 0.1  | [55]  |       |
|        |            | 去溶   | —          | 3  | 6    | 0.3            | 0.4  | 0.3  | 0.8  | 0.2   | 0.08 | 2   | 1   | 2   | 3    | 0.3  | [171] |       |
| 10     | Taylor超声   | 去溶   | —          | 30 | —    | 10             | —    | 3    | 10   | 3     | 3    | 10  | 100 | 300 | —    | 3    | [172] |       |
|        |            | 去溶   | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | [172] |       |
| 11     | GPW超声②     | 去溶   | —          | —  | —    | —              | —    | —    | —    | —     | —    | —   | —   | —   | —    | —    | [172] |       |

(1) 参看[169]所附文献

(2) 摄谱法目视估计检出限

器，直接法所测得效率比间接法<sup>[147]</sup>低4~5倍（对于文献<sup>[147]</sup>所用直角雾化器而言）。对于超声雾化器和气动雾化器，当溶液提升量相同时(2.8ml/min)，直接测量的雾化效率分别为11.0%±0.4%及1.08%±0.13%，显然比间接法所测雾化效率低（间接法测得的相应数值分别为~25%及3~5%）。

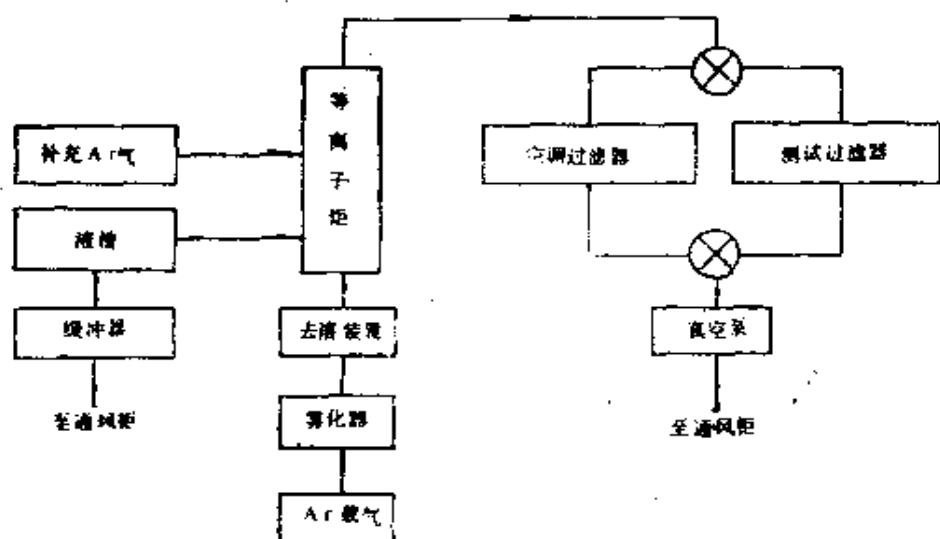
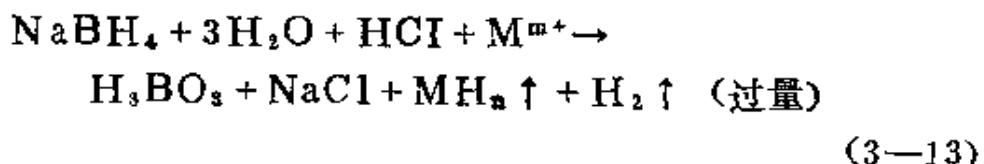


图3—20 一种气溶胶收集装置框图<sup>[148]</sup>

### 3.5 分开气化进样系统

#### 3.5.1 化学发生气化进样系统

氢化物等化学发生气化法已广泛用于原子吸收光谱法和原子荧光光谱法，在ICP光谱法中的应用也日益增多，它可成功地用以测定Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te和Hg等元素，前8个元素在还原剂（常用金属Zn或硼氢化钠NaBH<sub>4</sub>）作用下生成易挥发的氢化物：GeH<sub>4</sub>、SnH<sub>4</sub>、PbH<sub>4</sub>、AsH<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub>、BiH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Se、H<sub>2</sub>Te，其反应为



式中  $m = n$  或  $m < n$ ，而汞盐则被还原为金属汞而挥发。用载气将所生成的氢化物或汞蒸气导入ICP进行分析。图3—21所示为Thompson等<sup>[175, 176]</sup>提出的一种连续氢化装置。他们曾经采用此种装置测定了As、Sb、Bi、Se和Te<sup>[175]</sup>以及Ge和Sn<sup>[176]</sup>。表3—7所示为ICP原子发射光谱法(AES)与原子吸收(AAS)、原子荧光(afs)及微波感生等离子体(MIP)光谱法氢化法的检出限，并与相应的气动雾化法相比较。可见，在ICP-AES中，氢化法的检出限比气动雾化法约低2个数量级，而AAS、AFS、MIP-AES、ICP-AES氢化法检出限不相上下。

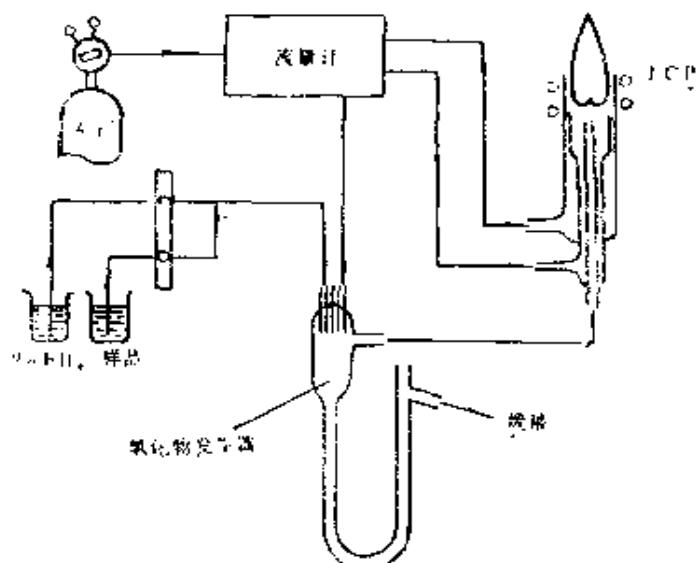
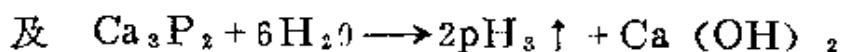
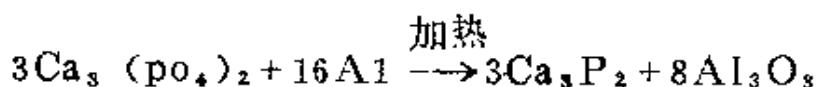


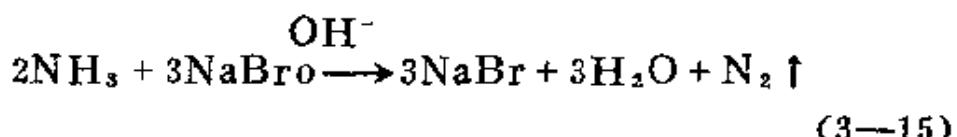
图3—21 连续氢化法进样装置示意图<sup>[176]</sup>

松本和子等<sup>[178]</sup>曾采用一种特殊的氢化物发生技术以产生PH<sub>3</sub>的方法来测定固体或溶液中的磷酸盐。即先把磷酸盐转化为磷酸钙，于加热下用金属铝进行还原，使其转化为Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>，然后与稀HCl(2.7N)作用产生PH<sub>3</sub>，其反应为



(3—14)

化学发生气法在ICP中应用的另一个例子是溶液中铵离子( $\text{NH}_4^+$ )的测定<sup>[179]</sup>。即在矩性溶液中用次溴酸钠将 $\text{NH}_4^+$ 氧化为 $\text{N}_2$ 引进ICP放电中，根据稳定的 $\text{NH}$ 分子谱带(336.0 nm)进行测定，其反应为



该法的检出限可达1 μg/ml (按N计)。

表3—7 各类原子光谱法的氢化法与气动雾化法检出限比较(ng/ml)<sup>[176, 177]</sup>

| 元素 | AAS |     | AFS |      | ICP-AEC |     | MIP-AES |
|----|-----|-----|-----|------|---------|-----|---------|
|    | 雾化法 | 氢化法 | 雾化法 | 氢化法  | 雾化法     | 氢化法 | 氢化法     |
| As | 630 | 0.8 | 100 | 0.1  | 40      | 0.8 | 0.35    |
| Sb | 60  | 0.5 | 50  | 0.1  | 200     | 1   | 0.5     |
| Bi | 44  | 0.2 | 5   | —    | 50      | 0.8 | —       |
| Ge | 20  | 4   | 100 | —    | 150     | 0.8 | 0.15    |
| Sn | 150 | 0.5 | 50  | —    | 300     | 0.2 | 2       |
| Pb | 17  | 100 | 10  | —    | 8       | —   | —       |
| Se | 230 | 1.8 | 40  | 0.06 | 30      | 0.8 | 1.25    |
| Te | 44  | 1.5 | 5   | 0.08 | 80      | 1   | —       |

### 5.5.2 石墨管和钽片等电热气化进样系统

原则上讲，原子吸收光谱法中已广泛采用的非火焰原子化技术均可作为ICP的进样系统。Nixon和Fassel等<sup>[180]</sup>曾介绍钽片电热气化装置(TFV)并报道了16个元素的检出限。与气动雾化系统相比，检出限可改善1~2个数量级。图3—22所示是

Gunn和Kirkbright等<sup>[181]</sup>采用的石墨棒电热气化装置（GFV）。石墨棒长70mm，直径3mm，样品沟长8mm、深1mm（容积20μl）。整个装置置于玻璃圆筒中，圆筒直径约100mm，长210mm，总容积约1L，圆筒顶端至等离子体的距离约0.5m，样品溶液（10μl）用微量移液管通过“B”口加至石墨棒的样品沟中，通入低压大电流以加热石墨棒（经去溶、灰化和蒸发程序）使样品气化。样品蒸气和载气（0.8L/min）从“A”口导入ICP中。在这里石墨棒电热装置仅起样品气化作用，并不要求原子化（原子化在ICP中进行，与原子吸收光谱法中石墨棒原子化器的作用并不完全相同，因后者同时起着气化和原子化的作用）。但必须保证足够高的加热温度（通常采用2400℃），以保证样品从石墨棒表面迅速移进ICP。他们还研究了石墨棒会集管与ICP连接管的长度及载气流速的效应。发现当载气流速为1.3 L/min时，即使连接管长达20.5m，样品“蒸气”仍有效地迁移至等离子体中。但是，当连接管较长的场合，气化开始时，信号出现“迟滞”现象，其周期长短与连接管长度（即向等离子体运输的距离）成正比。连接管增长，信号峰减小，但持续时间增长（即信号变宽）；但在连接管长达10.5m时，信号脉冲仍有明显的边界。在折衷条件（载气0.8L/min，连接管长0.5m等）所测得的16个元素的绝对检出限与钽片气化装置相似或更好（表3—8）。这种进样技术已经得到广泛应用，<sup>[182—187][188—189]</sup>并出现了微处理机控制的石墨棒直接样品导入系统。但是，无论钽片气化装置（TFV）或石墨棒气化装置（GFV）蒸发室的体积多在100ml以上，由于扩散等将使强度—时间峰变宽，检出限受影响。图3—23所示的是一个微型的钨丝（或铂丝）电热气化装置（WFV或PFV），<sup>[191]</sup>系采用小体积的石英蒸发室（约4.5ml）金属丝直径为0.25~0.30mm。样品量少至1滴（如10μl）亦可成功地导入ICP放电中（采用脉冲加热方式）。较小的蒸发室有

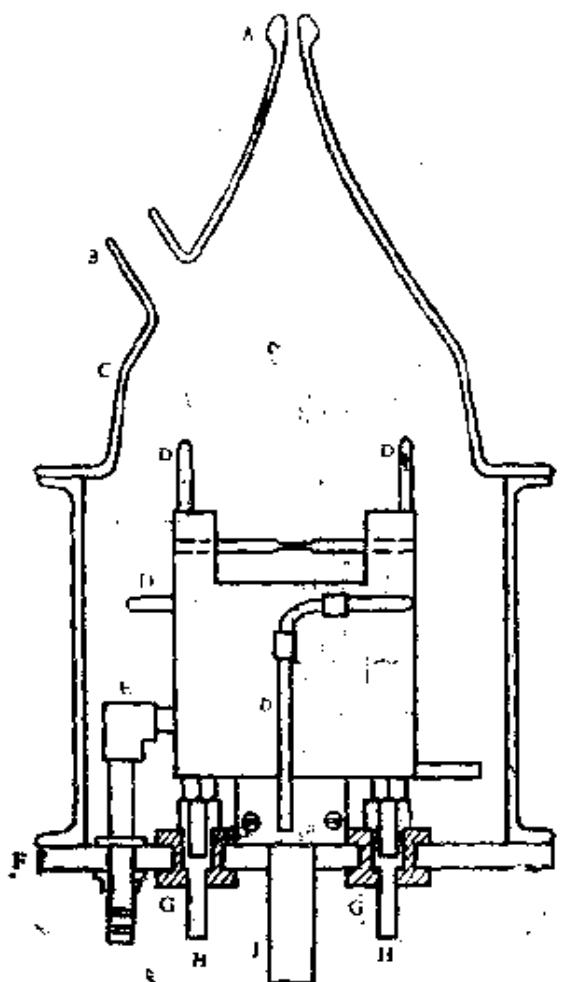


图3—22 石墨棒电热气化进样装置<sup>[181]</sup>

A—球形接口（与ICP连接） B—装样孔 C—圆柱形玻璃集气罩  
 D—水冷装置 E—Ar载气导入管 F—黄铜底座 G—Tufurol绝缘垫  
 H—电接头 J底座合脚

助于阻止样品气体为载气所稀释，而脉冲加热方式具有较高的加热速度可以保证样品快速气化离开热丝表面，因而检出限优于TFV和GFV方法（表3—8列出若干元素的三者检出限比较）。无论TFV、GFV或WFV和PFV进样方法，样品均以溶液形式（1~100μl）导入气化装置，但基体效应仍比雾化法大，精密度亦变坏。

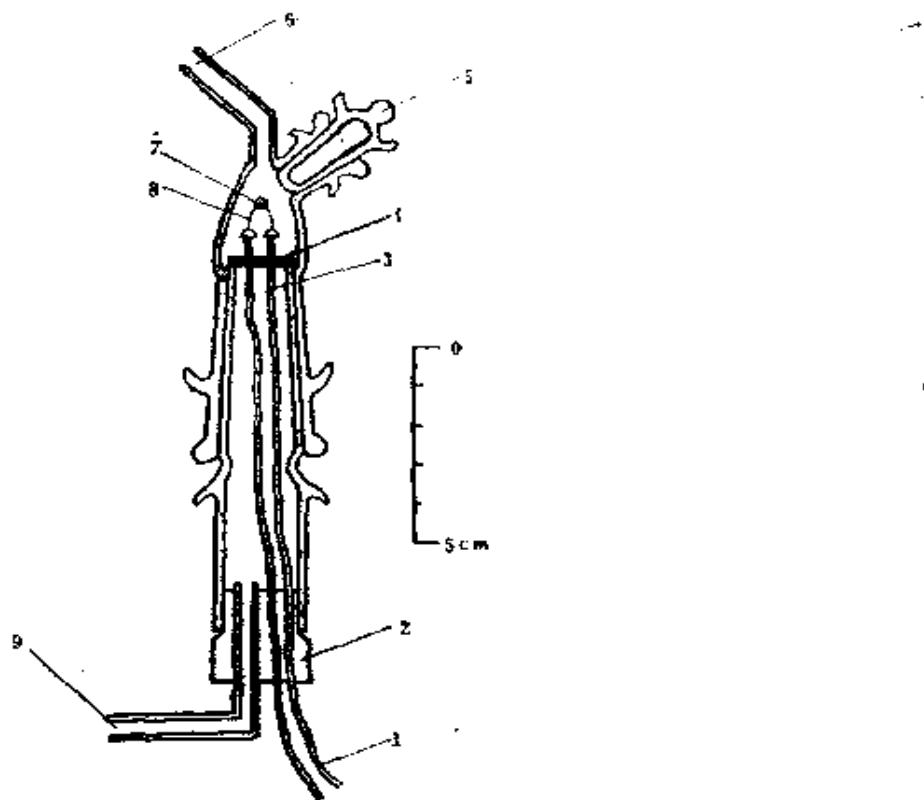


图3-23 金属丝电热气化装置 (1971)

1—电线 2—硅橡胶塞 3—黄铜螺丝 4—丙烯酸树脂 5—装样孔  
6—样品气出口(至ICP) 7—样品 8—Pt丝或W丝 9—载气(Ar)人口

### 3.5.3 激光、火花和电弧气化进样系统

激光、火花和电弧作为分开气化采样装置的研究，近年来开始受到重视。这些装置多可用于固体样品的直接气化，因而在ICP光谱法文献中常把它们看成“固体直接进样”装置，但是它们与下一节所介绍的把固体或粉末样品直接导入ICP进行气化-原子化-激发的固体进样系统并不完全相同，尽管这种装置进入CP放电中的样品粒子流可能亦含有少量颗粒较大的未经气化的样品粒子。

激光是60年代初出现的一种新光源。虽然现在用于发射光谱法的激光器，输出总能量还不大，但经聚焦后其焦点温度仍可达10000K以上，因此它能使任何物质蒸发和原子化。由于激光的方向

表3—8 铜片、石墨棒和铂丝(或铂丝)电热气化的ICP-AES检出限比较<sup>[110]</sup>

| 光 素 谱 线<br>(nm) | TFV-ICP |           |       | GFV-ICP |          |       | WFV(PFV)-ICP |       |          |
|-----------------|---------|-----------|-------|---------|----------|-------|--------------|-------|----------|
|                 | ng/ml   | pg(100μl) | ng/ml | ng/ml   | pg(10μl) | ng/ml | pg(10μl)     | ng/ml | pg(10μl) |
| Ag I 328.1      | 0.1     | 10        | 0.1   | 1       | —        | —     | —            | —     | —        |
| As I 228.1      | 10      | 1000      | 200   | 2000    | —        | —     | —            | —     | —        |
| Au I 265.6      | —       | —         | 1     | 10      | —        | —     | —            | —     | —        |
| B I 249.8       | 0.1     | 10        | —     | —       | —        | —     | —            | —     | —        |
| B I 249.7       | —       | —         | —     | —       | —        | —     | —            | —     | —        |
| Ba I 655.4      | 0.003   | 0.03      | —     | —       | —        | —     | —            | —     | —        |
| Be I 234.9      | 0.02    | 2         | 0.1   | 1       | —        | —     | —            | —     | —        |
| Bi I 203.8      | 2       | 200       | —     | —       | —        | —     | —            | —     | —        |
| Cd I 228.8      | 6       | 600       | 3     | 30      | —        | —     | —            | —     | —        |
| Ga I 417.2      | —       | —         | 1     | 10      | —        | —     | —            | —     | —        |
| Ge I 199.8      | —       | —         | —     | —       | —        | —     | 6            | —     | 60       |
| Hg I 253.7      | 2       | 200       | 6     | 60      | —        | —     | —            | —     | —        |
| In I 325.6      | —       | —         | 2     | 20      | —        | —     | —            | —     | —        |
| Li I 670.8      | —       | —         | 0.4   | 4       | —        | —     | —            | —     | —        |

续表3-8

| 元 素 谱 线<br>(nm) | TFA - ICP |           | GFV - ICP |          | WFV(PFV) - ICP |          |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|----------|
|                 | ng/ml     | pg(100μl) | ng/ml     | pg(10μl) | ng/ml          | pg(10μl) |
| Mn I 257.6      | 0.03      | 3         | 0.1       | 1        | -              | -        |
| P I 213.6       | 20        | 2000      | 20        | 200      | -              | -        |
| P I 214.9       | -         | -         | -         | -        | 10             | 100      |
| Pb I 405.8      | 3         | 300       | 10        | 100      | -              | -        |
| Pb II 220.4     | -         | -         | -         | -        | 2              | 20       |
| Re I 346.9      | -         | -         | 10        | 100      | -              | -        |
| Sb I 259.8      | 1         | 100       | 30        | 300      | -              | -        |
| Se I 196.0      | 6         | 600       | -         | -        | -              | -        |
| Sn I 317.5      | 20        | 2000      | -         | -        | -              | -        |
| Sn II 190.0     | -         | -         | -         | -        | 2              | 20       |
| Te I 214.3      | 7         | 700       | -         | -        | -              | -        |
| Tl I 535.0      | 3         | 300       | 6         | 60       | -              | -        |
| Zn I 213.8      | -         | -         | 2         | 20       | -              | -        |
| Zn II 206.2     | -         | -         | -         | -        | 3              | 30       |

③用Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>定Hg以避免去溶、灰化时Hg的损失。

性好，发散角很小，聚焦后的激光斑可小至 $10\sim20\mu\text{m}$ ，因此可用于微区分析。为此目的而设计的激光探针(laser microprobe)是由一个激光器(常用红宝石或钕玻璃固体激光器)与一个聚焦显微镜组成。这种装置被认为是一种ICP光谱法中固体样品非选择挥发(气化)不可多得的好方法。<sup>[192-195]</sup>图3—24所示是Thompson等<sup>[192]</sup>介绍的一个用LMA-10型激光探针与ICP放电的组合装置。样品置于玻璃样品室中，激光窗是直径35mm、厚2mm的光学石英圆片。样品表面正好置于该装置显微镜物镜的焦面上。样品室用橡皮塞封闭并牢固地装在显微镜的置物台上。样品室必须避免空气进入(以防等离子体熄灭)，为此每次更换样品时，在气化之前应先用Ar气冲洗数秒以赶走空气。激光窗石英片如有玷污(可能由样品溅射等造成)，应进行清洗或更换。同时，样品室与ICP炬间的连接管应尽可能短。对于金属样品，样品气化后将生成半球形喷口，当用最强的激光脉冲时，喷口直径可达 $300\mu\text{m}$ (主要是由熔融态金属向外移动形成的一喷口边缘突起，而不完全由于挥发)<sup>①</sup>。采用调Q激光器生成的喷口较浅<sup>②</sup>，但检出能力降低，即使对表面分析亦未发现有什么大的好处。这种激光-ICP装置与常规的激光-火花系统(即激光采样和火花激发相结合)相比，具有明显的优越性。由于采用Ar气氛，样品表面的氧化效应被抑制，分析信号受表面性质和组成的影响相对减小。但是这种装置精密度仍不如常规溶液气溶胶进样方法，对于金属合金固体样品分析，采用调Q激光器时的相对标准偏差(RSD)约为 $3\sim10\%$ ，而用常规激光器(非调

①例如Thompson等曾观察到，按喷口体积计算的样品耗量达 $30\mu\text{g}$ ，而用微量天平直接称量反减小 $1\mu\text{g}$ 。

②所谓调Q激光器是指通过调节谐振腔的Q值(品质因子，与谐振腔内储能与功耗比值有关)使激光能量集中在很短的时间内输出(能量更集中)。

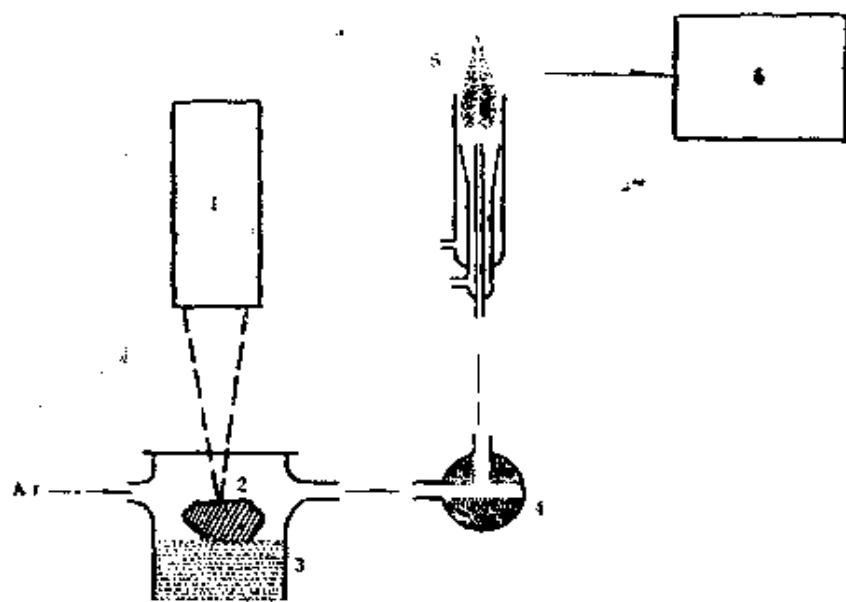


图3—24 激光-ICP-AES装置示意图<sup>[192]</sup>

1—激光显微镜 2—样品 3—样品室 4—三通活塞 5—ICP  
6—光谱仪

Q) 则约为3~11%，采用参比元素（“内标”）或校正激光功率可改进精密度以进行定量分析<sup>[195]</sup>。因为每一个激光脉冲仅涉及有限区域的样品表面气化（可用于微区分析），如希望所得分析结果能代表样品全貌，应采用多点均匀采样方法。这种技术对于均匀固体（如金属合金、单矿物等）的气化较为优越，对于异类固体样品（粉末样品），一般可采用压片法或挤压在胶带上进行激光气化，有时亦可得到好的结果。但在后一场合，因激光脉冲的冲击，相对较大的样品粒子（未经气化）可能进入等离子体中，而使挥发不完全或堵塞炬管的注入管，因此这些大颗粒在导入等离子体之前应设法除去。此外，粉末状样品亦可与偏硼酸锂（LiBO<sub>2</sub>）熔融，先制成均匀固体熔珠，然后用于分析。

控波火花是发射光谱分析中一种性能优越的高速火花光源。由于放电波形可以控制，每秒放电次数可达500次和最大电流可达20安（瞬时电流）等，因而这种光源比经典火花光源具有较好

的稳定性，较高的蒸发能力和较小的基体效应。美国Jarrell Ash公司所提供的ECWS型 (electronic controlled wave form source)控波光源即属于此类光源。新近该公司亦把该光源作为ICP光谱仪的“采样和激发分开分析系统”(SSEAS)固体进样器提供。据报道，对于复杂的镍基合金，SSEAS提供的精密度和准确度可与溶液气溶胶进样法相比 [RSD(%)为0.22~1.23%]。<sup>[194]</sup>

Winge和Fassel等<sup>[195]</sup>曾介绍一种电弧采样装置，固体样品系作为阴极进行气化，而被Ar气流带进ICP中进行激发，但是这种方法基体效应一般比较严重，精密度亦较差。新近、Keilsohn等<sup>[196]</sup>推荐一种适于微量样品溶液(<10μl)分析的微电弧气化装置。微量样品(0.1和10μl之间，通常在0.5~2μl范围)被注入置于玻璃样品管流动的载气流中的钨丝圈阴极上(与不锈钢丝阳极成夹角为90°的倒“V”形)，采用高压(1500V)低电流(20mA)大气压下的脉动直流电弧放电，依次进行去溶、样品溶质挥发(和原子化)，所产生的气态分析物被流动的载气(Ar)带进等离子体中。这种微电弧采样技术，因电弧放电所产生的高温和离子溅射作用，即使难熔难挥发样品亦将快速完全气化，所得的检出限可与较大体积的进样方法(常规气动雾化及钼舟电热气化)相比，基体干扰亦较小，当浓度在检出限以上20倍时，其相对标准偏差为1~5%。

### 3.6 固体及粉末直接进样系统

将固体或粉末直接送进ICP放电的方法早有报导。可以用载气将粉末样品直接“吹进”等离子体中<sup>[197~203]</sup>，或者用振荡器将粉末“撒入”等离子体中<sup>[204]</sup>，或者将样品直接“插进”ICP放电中等。<sup>[204~208]</sup>图3—25及图3—26示出这类进样方法的一

些典型装置。

火花和双高频进样原理主要是根据火花放电和高频放电所产生的振动，来驱动样品周围的气体，以使粉末样品变为尘雾（同

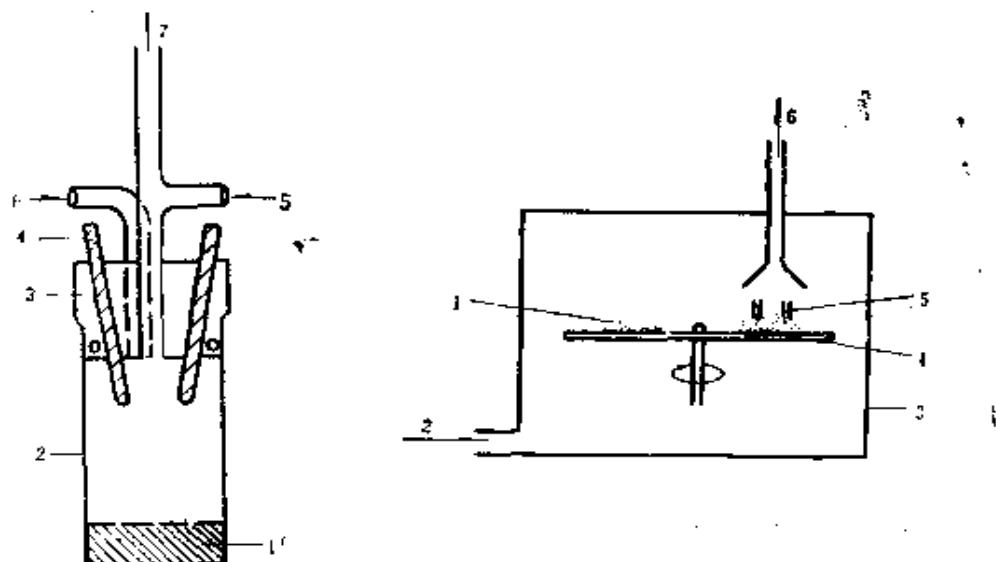


图3-25(a) 火花-粉末直接送样  
装置示意图<sup>[201]</sup>

图3-25(b) 双高频-粉末  
直接送样装置示意图<sup>[202]</sup>

- 1—粉末样品（200目） 2—玻璃瓶或塑料瓶 3—Teflon电极座 4—金属转盘  
4—石墨电极 5—主载气Ar 6—粉末出口（至ICP）人口 7—粉末出口（至ICP）  
1—粉末样品（200目） 2—载气入口 3—密封室 4—金属转盘  
5—石墨电极 6—粉末出口（至ICP）人口 7—粉末出口（至ICP）

时进一步破碎），然后被载气流吹进ICP放电（虽然可能部分亦由于气化，但这不是主要的）。对于双高频进样法<sup>[202]</sup>，系先在可转动的圆盘（铝制）上均匀地撒上一圈样品，两对相距不同的钨电极上接以双高频电源。样品粒度一般为200目，送进ICP的样品量占撒在圆盘上样品总量（70mg）的70%以上（称“送样率”）。此法因导入等离子的样品量比溶液气动雾化法多得多，

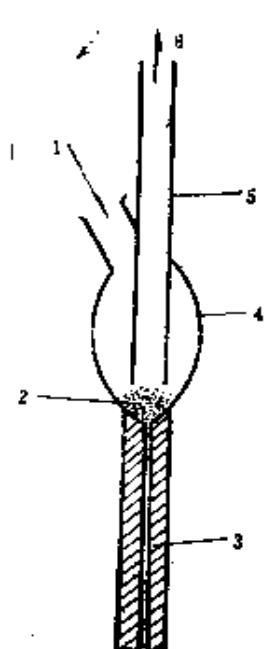


图3—25(c) 射流卷吸—粉末直接送样装置示意图<sup>[203]</sup>

- 1—装样孔及辅助载气入口
- 2—样品
- 3—毛细管(内径0.4mm, 载气人口)
- 4—样品管(外径2.4mm)
- 5—喷出管(内径2.0mm)
- 6—粉末出口(至ICP)

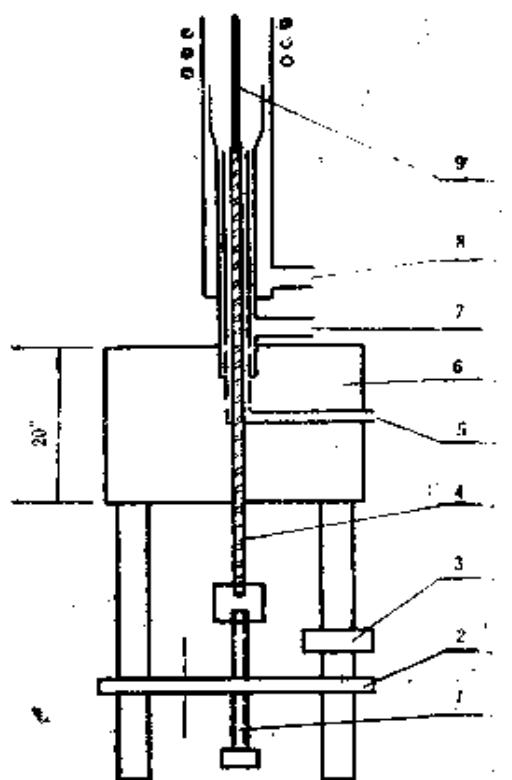


图3—26 样品直接插入装置示意  
图(DSID技术)<sup>[208]</sup>

- 1—螺丝
- 2—活动台
- 3—调节固定板
- 4—石英棒
- 5—内气流入口
- 6—聚四氟乙烯基座
- 7—中气流入口
- 8—外气流入口
- 9—石墨电极

因而曝光时间可缩短至10秒,检出限可降低1~2个数量级。<sup>[340]</sup>  
对于射流卷吸进样法<sup>[203]</sup>,粉末样品( $\sim 14\mu\text{m}$ 粒径)用振荡送样器送进样品管中,借助于来自底部毛细血管的载气流( $0.3\text{L}/\text{min}$ )将粉末通过主射流管而吹进等离子体通道中,其送样率可达100%,送样速度为 $20\text{mg}/25\text{s}$ (样品 $3.4\text{mg} +$ 缓冲剂

**16.6mg**),该法检出能力同样得到了改善。对于样品直接插入进样法(DSID)<sup>[187, 190, 206]</sup>,系将样品粉末(从少于1mg至20mg)或溶液(少至 $5\mu\text{l}$ )注入石墨电极孔中,然后直接插进ICP放电中。初步结果表明,As、Bi、Cu、Ga、In、Na、Pb、Tl及Zn的检出限优于直流电弧发射光谱法(Zn可达0.1ng, 28);而Hg、P及Sr后者无法测定。

固体粉末直接吹入或撒入进样法的主要困难在于很难保证样品稳定、均匀、有代表性送进等离子体;其次是很难保证样品颗粒通过ICP通道时挥发完全。这主要是因为样品粉末的颗粒大小质量不同而产生不同程度的离析效应,使进入等离子体的样品粉末的代表性可能受到破坏;关于第二点,由于固定粉末的粒度比气溶胶大得多,在等离子体通道中难于完全挥发,同时基体效应可能比较严重,精密度亦较差,一般仍需采用参比元素(“内标”)和光谱缓冲剂。因之,固体粉末进样法尽管简便,应用和研究比较早,但在ICP光谱分析中的应用至今仍没有取得大的进展。

## 3.7 ICP发射光谱仪

### 3.7.1 ICP光谱仪一般介绍

ICP良好的光谱分析性能,要求性能良好的光谱仪和相应的检测系统与其相配合。广义上,ICP光谱仪亦包括非发射分析的仪器,即ICP原子吸收光谱仪、ICP原子荧光光谱仪、及ICP质谱仪,这些仪器及其应用将在第9章介绍。到目前为止,尽管非发射分析的ICP仪器已有很大进展,但是ICP发射光谱仪仍是目前最常用、最基本的ICP光谱仪器。

由于ICP放电具有强的蒸发、原子化、激发和电离能力,能够激发许多原子谱线和离子谱线,因此一般要求采用具有中等或

较大分辨率的光谱仪。最低的分辨率要求，视样品组成、分析物光谱化学性质及所要达到的检出能力而定。一般要求实际分辨率不低于 $0.1\sim0.2\text{ \AA}$ 或更好。<sup>[62]</sup>

目前商品ICP发射光谱仪可分为三大类，即摄谱仪、光量计（多色仪）和程序扫描单色仪。且以后两类仪器为最多。Boumans<sup>[53, 62]</sup>曾推荐的可用于ICP发射分析的光谱仪中除了一般摄谱仪、多色仪和单色仪外，还包括带电子计算机控制的测微光度计的摄谱仪、中阶梯光栅多色仪、电子计算机控制的程序扫描单色仪及带析像管（image dissector tube）或光导摄像管（vidicon）或线性扫描光二极管陈列检测器的多色仪和单色仪。关于这些仪器已有许多专门推荐。<sup>[34, 213, 227]</sup>

虽然目前出现的许多性能良好的商品光谱仪器，不一定都是由于ICP光源的出现促成的，但是这一新型光源的出现，不仅使古老的发射光谱分析方法获得了新生，而且在一定程度上也带来了发射光谱仪器制造业的复兴，带有ICP光源的商品发射光谱仪日益增多。根据Fassel<sup>[63]</sup>统计，现在国外已有12家公司制造各种型号的ICP发射光谱仪（见表3—9）。下面分别介绍几类典型仪器的分析性能。

### 3.7.2 ICP摄谱仪

摄谱仪仍是目前最常用的光谱仪器。对于同时多元素分析，摄谱仪仍有许多优越性。由于一般商品摄谱仪是和传统光源——电弧和火花光源相匹配的，与ICP光源往往不匹配。虽然ICP放电是具有较大体积的光源，但进行光谱分析时所采用的观测区的体积（例如高5mm，直径1mm）却比一般电弧和火花光源小得多，因此摄谱仪与ICP光源组合时，照明系统应作相应的调整。图3—27所示是Boumans等<sup>[64]</sup>所推荐的ICP摄谱仪（3.4米Ebert装置光栅摄谱仪）入射光学系统。其中0.25m Ebert单色仪主要用于检查光谱拍摄前的ICP和雾化器的条件。

表3—9 国内外生产ICP发射光谱仪主要厂家

| 国 别  | 公 司 或 厂 家                    | ICP发射光谱仪类型   |               |
|------|------------------------------|--------------|---------------|
|      |                              | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪，单色仪（多道附件） |
| 美    | Bausch & Lomb (前身ARL)        | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪，单色仪（多道附件） |
| 美    | Baird Co.                    | 多色仪          | 多色仪           |
| 法    | R. C. Durr                   | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 法, 美 | Instruments SA (J-Y分公司)      | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 联邦德国 | Jarrell-Ash                  | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 澳大利亚 | Kontron gmbh                 | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 比利时  | Labtest Equipment            | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 比    | M. B. L. E. - Philips        | 多色仪          | 多色仪           |
| 利    | Rank-Hilger                  | 多色仪          | 多色仪           |
| 时    | 岛津 (Shimadzu)                | 多色仪及程序扫描单色仪  | 多色仪           |
| 美    | Perkin Elmer                 | 程序扫描单色仪      | 程序扫描单色仪       |
| 日本   | Instrumentation Laboratories | 程序扫描单色仪      | 程序扫描单色仪       |
| 美    | Linn Electronik              | 程序扫描单色仪      | 程序扫描单色仪       |
| 美    | 北京光学仪器厂                      | 摄谱仪 (焦距1.8m) | 摄谱仪 (焦距1m)    |
| 联邦德国 | 北京第二光学仪器厂                    | 摄谱仪 (焦距1m)   | 摄谱仪 (焦距1m)    |
| 中国   |                              |              |               |
| 中国   |                              |              |               |

而电弧火花架（“ARC”）系用以获得空气稳定的Fe电弧以便于ICP拍摄光谱的定性检查。球面消色差透镜L<sub>1</sub>把ICP成像在矩形光阑D<sub>1</sub>上，放大率为0.8倍。简单的石英球面镜L<sub>2</sub>置于

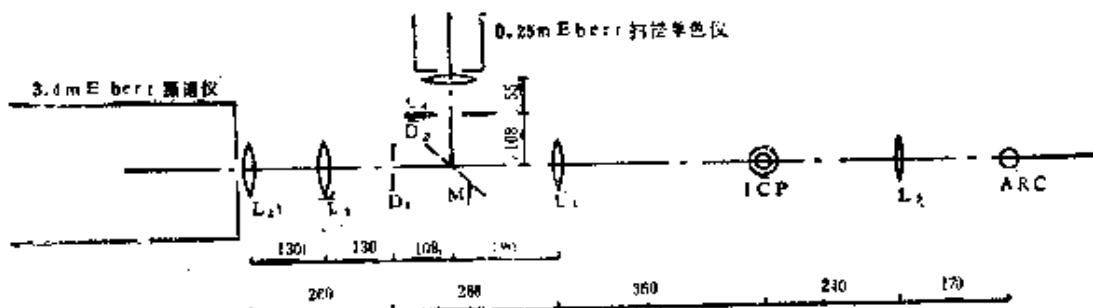


图3-27 ICP摄谱分析装置及入射光学系统<sup>[58]</sup>

M—反射镜 L<sub>1</sub>—消色差球面镜 ( $f = 160\text{mm}$ ,  $d = 40\text{mm}$ )  
 L<sub>2</sub>—简单石英球面镜 ( $f = 250\text{mm}$ ,  $d = 23\text{mm}$ ) L<sub>3</sub>—简单石英柱面镜 ( $f = 85\text{mm}$ ,  $d = 25\text{mm}$ ) L<sub>4</sub>—简单石英球面镜 ( $f = 55\text{mm}$ ,  $b = 25\text{mm}$ ) L<sub>5</sub>—简单石英球面镜 ( $f = 100\text{mm}$ ,  $d = 25\text{mm}$ ) D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>—矩形光阑 (高4mm, 宽20mm)

3.4m Ebert摄谱仪的狭缝处，在光栅上得到D<sub>1</sub>的放大像（13.1倍）。简单的石英柱面镜L<sub>3</sub>把从D<sub>1</sub>的辐射垂直会聚于狭缝平面上。这部分光学系统使得由约5毫米高、1毫米宽面面积的ICP所发射的辐射能可能照明整个光栅面积，不小于4.5mm的狭缝高度被均匀照明（4.5mm相当于三阶梯减光器的高度，得到阶梯光谱这是必要的）。用0.25m单色仪观测ICP光谱时，系用一个40°反射镜M使ICP成像于光阑D<sub>2</sub>，并借助于简单消色差透镜L<sub>4</sub>成像于单色仪的光栅上（放大4.5倍）。而球面消色差透镜L<sub>5</sub>安装在电弧火花架上，在ICP轴平面上得到放大1.4倍的电弧像。

图3-27所示的照明系统的特点是：(1)采用大孔径第一透镜(L<sub>1</sub>)，矩形光阑上得到光源的缩小像(经典照明为放大像)，

可以保证足够大的取光部位和光强；(2)采用石英柱面镜( $L_3$ )为第二透镜，可以避免ICP放电环形外区的强背景发射进入摄谱仪的内光路；(3)采用三透镜照明，狭缝上可得均匀照明（当采用阶梯减光器以扩大线性分析范围时，这是必要的，参看7.4），并使谱线成像均匀；(4)正确选择光阑尺寸和位置，可以保证光源的所需取光部位照明整个光栅面积，避免因光栅照明不当引起分辨率降低和杂散光效应。

当采用双透镜(一个置于狭缝上)照明系统时，必须考虑：(1) ICP以适当放大倍数成像于狭缝上(如1:1, 1.5:1, 2:1成像等)；(2)两个照明透镜间及其与准光镜之间的相对位置必须满足高斯成像条件；(3)透镜的焦距和孔径必须适宜，以保证照明整个光栅面积，使分辨率等不受损害。尽管这种照明方式可以得到较大的光强，而且结构简单，但其不足之处在于光源的取光部位过小(当狭缝高度为1mm时，其净取光高度仅1~2mm)，对折衷条件的选择(参看7.5)可能造成不便，以及狭缝照明不均匀，不能采用阶梯减光器以扩大摄谱法校准曲线线性范围(参看7.4)，杂散光效应可能较大。

图3—28示出WP—2L型ICP摄谱仪的外形图〔209〕。该仪器采用大孔径的照明透镜( $d = 44\text{mm}$ , 焦距100, 93mm), 1.5:1成像于狭缝上(其中电弧光源，用三透镜照明系统)。它具有比一般光量计大的线色散率(采用1200条/mm光栅时，二级光谱倒线色散率为 $2.25\text{\AA/mm}$ )，可用于具有复杂多线光谱样品(如稀土化合物等)的分析。

### 3.7.3 ICP光量计和扫描单色仪

光电直读光谱仪(以光电倍增管为检测器)的大规模应用只是近十多年来的事，但目前商品ICP光谱仪中光电直读仪已占主要地位(参看表3—9)。ICP光电直读仪有两种基本类型。一是多道固定狭缝式，即在光谱仪的焦面上按欲测元素所选用光谱线出

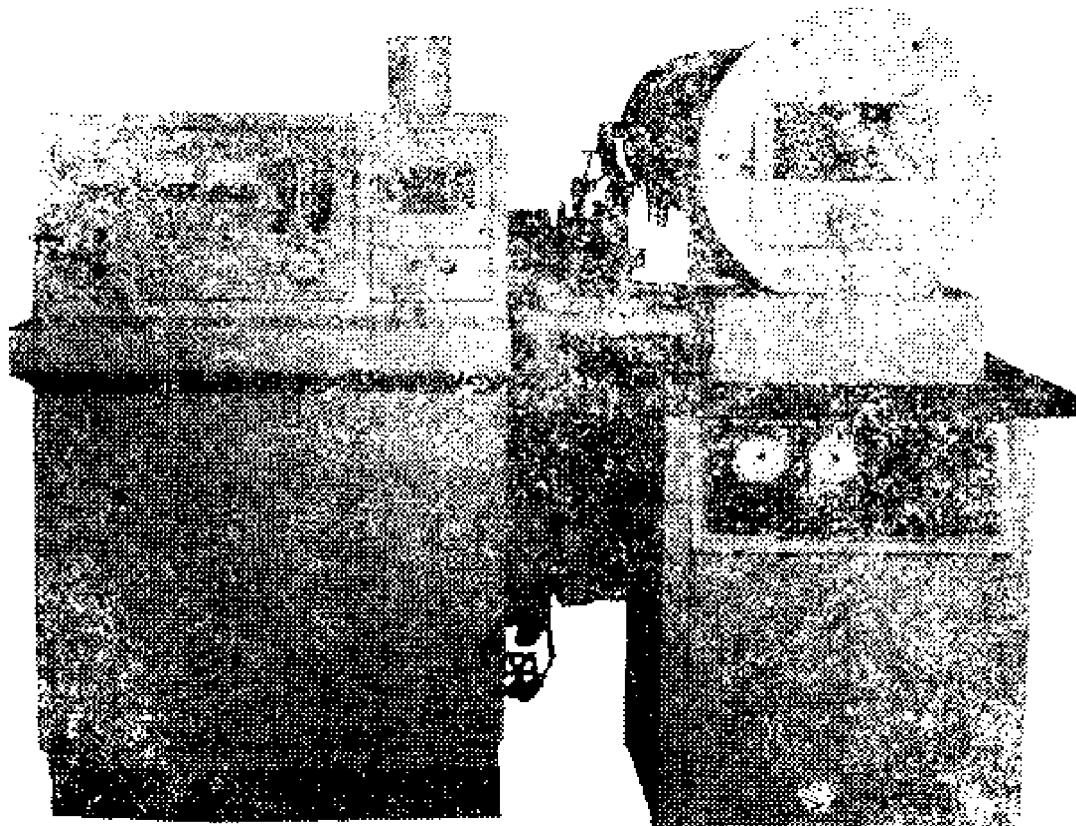


图3—28 WP—2L高频等离子体摄谱仪外形图<sup>[208]</sup>

(图中左端为ICP—D型等离子体发生器，右端为1.8米平面光栅摄像仪，照明透镜 $f = 100.93\text{ mm}$ ， $d = 44\text{ mm}$ )

现的位置安装许多固定出射狭缝和相应的检测系统，在不同空间位置上同时接收许多分析物信号，这种多道仪器即称多色仪或光量计，其光道数目可多达60道以上；另一是单道扫描式，即相当于出射狭缝在光谱仪的焦面上扫描移动（多由转动光栅或其他装置来实现），在不同的时间检测不同波长的谱线。

图3—29 及图3—30分别为ICP光量计和ICP扫描单色仪的光学系统示意图。这类仪器一般都采用电子计算机进行程序控制。

和数据处理，其主要特点之一是具有很高的分析效率。例如采用ICP光量计，每分析一个样品，即使被测元素多达50个，所需时间仍不到一分钟，因而它是同时多元素快速测定最优越的方法之一。然而由于通道数目有限且固定，灵活性差。电子计算机控制的程序扫描单色仪，具有较大的灵活性，操作者只要正确选择合适的程序，仪器可以自动操作，给出所需分析线的峰值信号或分析结

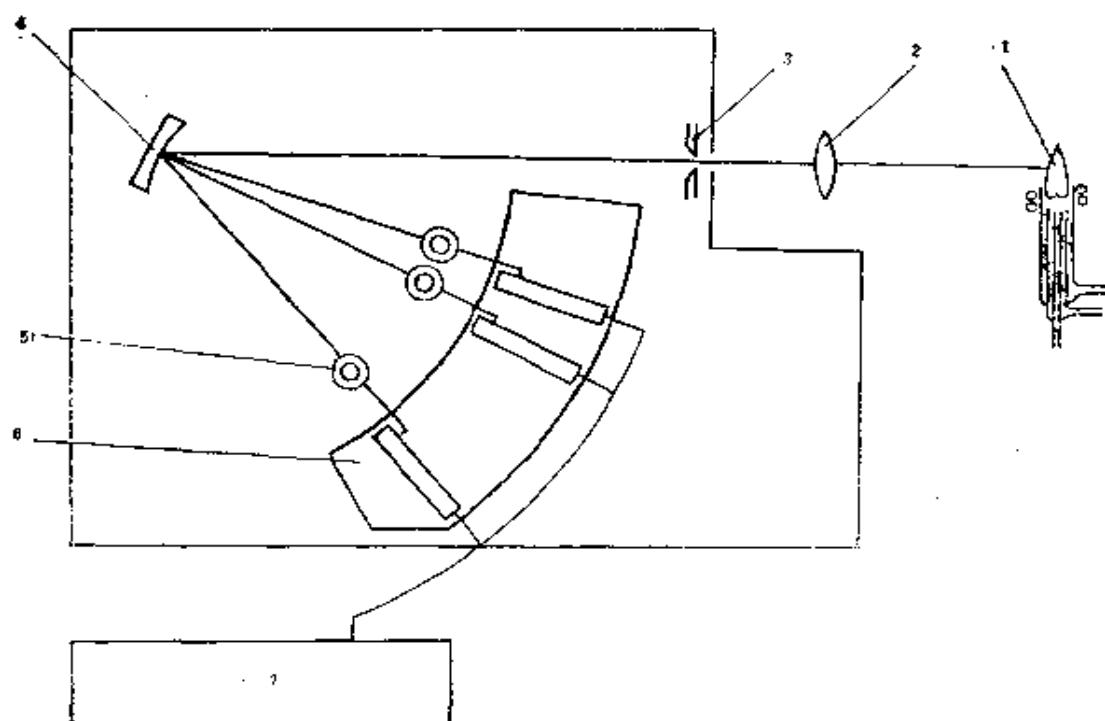


图3-29 ICP光量计示意图 (Paschen-Rnuge装置)

1—ICP 2—透镜 3—入射狭缝 4—凹面光栅 5—光电倍增管  
6—通道组件 7—控制、测量和数据处理系统

果，可用于顺序多元素分析。其分析速度视仪器结构及被测元素数目而定，例如对于ICP3500型仪器（Bausch & Lomb公司），被测元素数为1、5、10、20及30时，所需时间分别（近似）为1、2、3.5、5.5及7.5分钟。商品单道扫描仪多采用步进马达

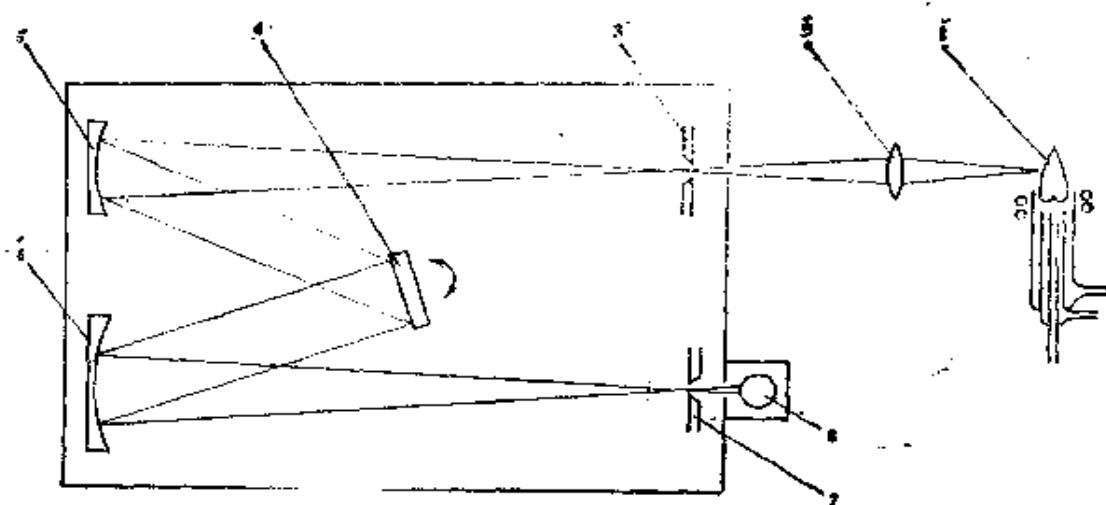


图3-30 ICP程序扫描单色仪光学系统示意图  
(Czerny-Turner装置)

1—ICP 2—透镜 3—入射狭缝 4—平面光栅 5—准光镜  
6—投影物镜 7—出射狭缝 8—光电倍增管

驱动机构，扫描速度受到一定限制，且光栅转动角度不能太大。AtomScan 2000型仪器 (Jarrell-Ash公司)<sup>[210]</sup>由于采用了特殊的转动机构（光栅相当于检流计悬镜，改变电流来进行扫描），其分析速度大大提高，每分钟可以测定20个元素。而3520型程序扫描单色仪 (Bausch & Lomb公司) 则采用多出射狭缝技术来解决快速扫描问题<sup>①</sup>。该仪器采用Paschen-Rungé光学结构，于罗兰圆轨道上装有250个等宽、等距的出射狭缝，在活动架上装两个可移动的光电倍增管（分别用于紫外和可见区测量），用以接受通过任一出射狭缝的辐射，这种装置只需稍微移动入射狭缝位置（大约小于±1mm），便可进行全波段扫描。

光电直读光谱仪的主要优点除了分析速度快外，还有动态范

<sup>①</sup>参看文献 [70]。

围宽和适用波长范围大等。其短波限可达170nm（真空系统或充N<sub>2</sub>），若同时采用充He侧臂式炬管（参看图3-8）、萤石光窗和透镜，其短波限可达120nm，这对于例如卤素等难激发元素的分析是十分有利的。<sup>[211]</sup>

### 3.7.4 ICP中阶梯光栅光谱仪

与普通光栅不同，中阶梯光栅（echelle）系由高精度的宽平刻槽组成，刻槽形如直角阶梯状，刻槽宽度比高度大几倍，且比入射辐射波长大10~200倍，单位长度的刻槽数（n<sub>r</sub>）介于大阶梯光栅和小阶梯光栅（普通闪耀光栅可视作小阶梯光栅）之间，一般为8~80条/mm，闪耀角（β）较大（一般为60°~70°），属红外光栅，故用于紫外-可见区分析，宜采用高衍射级的光谱（如28~120级）。但是，中阶梯光栅的色散原理与普通闪耀光栅相似，而不同于大阶梯光栅。在闪耀波长（λ<sub>s</sub>）位置，其线色散率（D<sub>1</sub>）和理论分辨率（R<sub>L</sub>）可分别用下式表示

$$D_1 = \frac{dl}{d\lambda} = \frac{mn_rf}{\cos\beta} \quad (3-16)$$

$$R_L = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN = mnrw \quad (3-17)$$

式中m是衍射级，f是焦距，N是光栅总刻槽数，w是光栅宽度。根据光栅公式sinβ = mn<sub>r</sub>λ<sub>s</sub>/2与式(3-16)、(3-17) 可得

$$D_1 = \frac{2f}{\lambda_s} \tan\beta \quad (3-18)$$

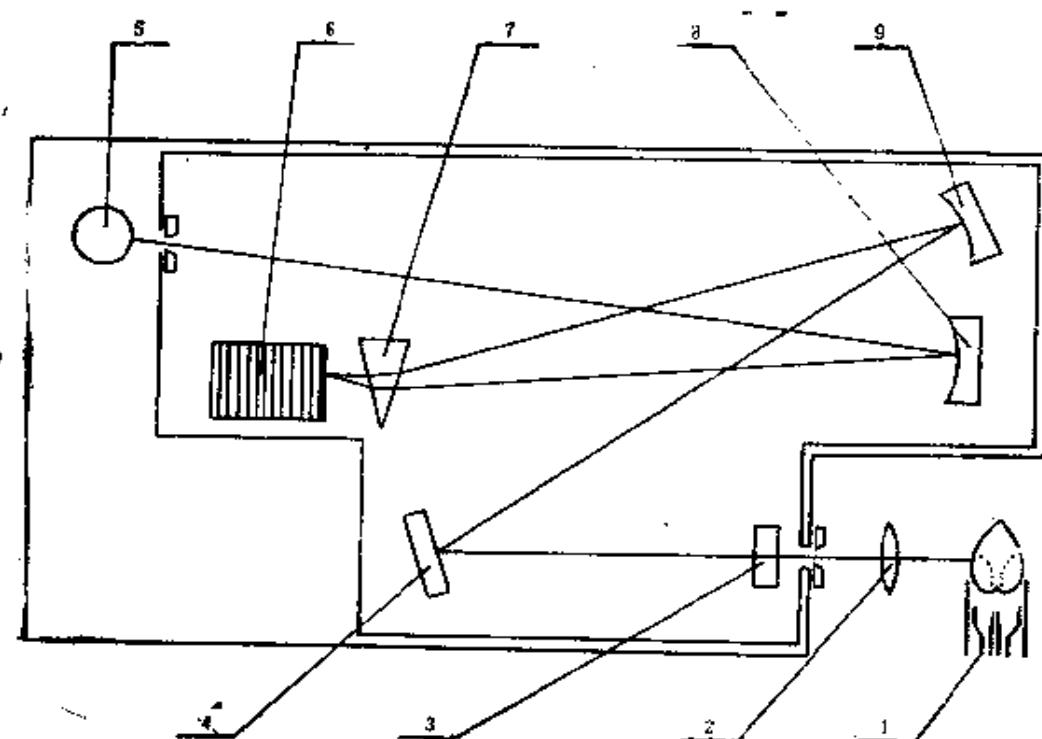
$$R_L = \frac{2w}{\lambda_s} \sin\beta \quad (3-19)$$

由以上各式可以看出，D<sub>1</sub>和R<sub>L</sub>随m及β的增大而增大，理论上β = 90°时D<sub>1</sub>和R<sub>L</sub>具有最大值，但这是不可能的。对于普通光栅，β一般小于30°（例如1200条/mm的光栅，当λ<sub>s</sub> = 300、500、700nm时β分别为10.37°、17.46°、24.83°）所以D<sub>1</sub>和R<sub>L</sub>较小，可利用的光谱级也很有限（一般m = 1, 2, 3）。由于中阶梯光栅

表3—10 SpectraSpan II A型中阶梯光栅光谱仪倒线色散率。闪耀波长与光谱级之间的关系 ( $\beta = 63^{\circ}26'$ ,  $n_r = 79$ 条/mm,  $f = 0.75$ m)

| 光谱级 | 闪耀波长 (nm) |     | 倒线色散率 ( $\text{Å}/\text{mm}$ ) |     | 光谱级    |     | 闪耀波长 (nm) |     | 倒线色散率 ( $\text{Å}/\text{mm}$ ) |     |
|-----|-----------|-----|--------------------------------|-----|--------|-----|-----------|-----|--------------------------------|-----|
|     | 计算值       | 近似值 | 计算值                            | 近似值 | 计算值    | 近似值 | 计算值       | 近似值 | 计算值                            | 近似值 |
| 28  | 808.67    | 800 | 2.67                           | 60  | 377.78 | 380 | —         | —   | —                              | —   |
| 29  | 780.78    | 780 | 2.60                           | 65  | 348.35 | 350 | —         | —   | —                              | —   |
| 30  | 754.76    | 750 | 2.50                           | 70  | 323.47 | 320 | —         | —   | —                              | —   |
| 31  | 730.41    | 730 | 2.43                           | 75  | 301.90 | 300 | —         | —   | —                              | —   |
| 32  | 707.58    | 700 | 2.33                           | 80  | 283.03 | 280 | —         | —   | —                              | —   |
| 35  | 646.94    | 650 | 2.17                           | 90  | 251.59 | 250 | —         | —   | —                              | —   |
| 38  | 595.85    | 600 | 2.00                           | 100 | 226.43 | 225 | —         | —   | —                              | —   |
| 40  | 566.07    | 560 | 1.87                           | 110 | 205.84 | 205 | —         | —   | —                              | —   |
| 45  | 503.17    | 500 | 1.67                           | 112 | 202.17 | 200 | —         | —   | —                              | —   |
| 50  | 452.85    | 450 | 1.50                           | 116 | 195.20 | 195 | —         | —   | —                              | —   |
| 56  | 404.33    | 400 | 1.33                           | 120 | 188.70 | 190 | —         | —   | —                              | —   |

具有较大的 $\beta$ 角，可利用的光谱级较大，因而可以达到很高的线色散率和理论分辨率。表3-10列出美SMI公司Spectra Span II A型中阶梯光栅光谱仪<sup>[212]</sup>倒线色散率( $1/D_1$ )、闪耀波长( $\lambda_s$ )与光谱级(m)之间的相互关系。可以看出，只要选用适当的光谱级，在发射光谱分析常用的整个光谱区内(200~800 nm)，其线色散率均比普通光栅光谱仪大得多(参看表3-11)，且均可在各相应光谱级的闪耀波长附近工作(全波长闪耀)。大色散率、大分辨率、短的焦距和全波长有效闪耀是中阶梯光栅光谱仪十分重要的特性。<sup>[213]</sup>



3-31 ICP中级梯光栅光谱仪光学系统示意图

(Czerny-Turner装置)<sup>[218]</sup>

1—ICP 2—透镜 3—波长调制器 4—反射镜

5—光电倍增管 6—中阶梯光栅 7—棱镜

8—投影物镜 9—准光镜

中阶光栅光谱仪，因其所用光谱级常很高（如28~120级），光谱级的重叠十分严重，无法采用调正普通光栅光谱仪那样的用滤光片的方法分离光谱级，而必须采用交叉色散（cross dispersion）装置，即用棱镜或普通光栅为第二色散元件，与中阶梯光栅交叉配置，其作用在于把经中阶梯光栅衍射分光后所得到的包含不同光谱级的光谱沿垂直方向拉开，而在焦面上得到二维光谱图像：不同光谱级的光谱分布在垂直方向，同一光谱级的光谱依波长顺序分布在水平方向。因此，一次分析可同时得到包括许多相互分开的光谱级和广泛波长范围的光谱线（如200~800nm）的信号，其光学系统如图3-31所示。

中阶梯光栅一般系用作光量计的色散系统。这种光量计是一种十分有效的同时多元素分析装置（SMEA）。Fernando<sup>[213]</sup>曾搜集了55个元素的ICP中阶梯光栅光谱仪分析数据，表明其检出限比常规ICP光谱仪好3~20倍。

中阶梯光栅亦可用作扫描单色仪的色散系统。如采用波长调制器，则可得到二次导数光谱，使得分辨率得到进一步改善。<sup>[214, 215]</sup>图3-31中置于狭缝后的波长调制器是一由电子计算机控制的正弦振荡石英折射板（在很小的光谱间隔内往返快速扫描），调制间隔可以选择（0~1.0 Å）。这种方法曾用于测定高纯氧化锆中小量的铪<sup>[214]</sup>和高纯氧化镧中的ppm（百万分之一级的稀土杂质<sup>[463]</sup>）。由于锆和镧属多线光谱元素，采用一般色散率和分辨率的光谱仪进行分析，光谱干扰较为严重。

表3-11 为若干商品ICP光谱仪性能比较。

表3—11 著名商品ICP光谱仪性能比较(1)

| 型 号                    | 厂 名                                 | 光 棚                        |                                       | 焦距<br>(mm) | 倒线色散<br>( $\text{\AA/mm}$ )   | 通道数 | ICP光源                  |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------------|-----|------------------------|
|                        |                                     | 适用波长<br>(nm)               | 凹面光栅1020条/<br>mm                      |            |                               |     |                        |
| ICPQ - 137             | ARL(美)                              | 185~460                    | 凹面光栅1020条/<br>mm                      | 1000       | 6.2                           | 48  |                        |
| 96 - 975               | Jarrell -<br>Ash(美)                 | 190~500                    | 凹面光栅2400条/<br>mm                      | 750        | 5.3~5.4                       | 50  | 27MHz 2.5<br>kW 显控     |
| ICAP - 9000            | 同上                                  | 170~800<br>(真空)            | 凹面光栅1510条/<br>mm $\lambda\beta$ 500nm | 750        | 9.2(一级)<br>4.6(二级)<br>3.1(三级) | 50  | 27MHz 2.5<br>kW 显控     |
| PV8490                 | Philips                             | 190~700                    | 凹面全息光栅2160条/<br>mm                    | 1500       | 5                             | 50  |                        |
| ICPPlas-<br>ma-Spec100 | Kontron<br>GmbH<br>(联邦德国)           | 185~460                    | 凹面光栅1920条/<br>mm                      | 1000       | 4.6                           | 42  |                        |
| ICPQ - 100             | 岛津(日本)                              | 165~414<br>(真空)            | 凹面光栅2160条/<br>mm                      | 1000       | 5.2                           | 48  | 27MHz 2<br>kW 显控       |
| (ICPV -<br>1012)       | Instrume-<br>nts S. A.<br>(J-Y. 公司) | 130~410<br>(或190~590<br>等) | 凹面全息光栅， 2550<br>条/mm<br>(或1800条/mm等)  | 1000       | 4.6                           | 48  | 27MHz, 1.5<br>2.5kW 显控 |
| JY48P                  |                                     |                            |                                       |            |                               |     |                        |

续表3-11

| 型 号              | 厂 名                                 | 适用波长<br>(nm)   | 光 槽  | 分辨率<br>(mm)<br>( $\text{Å}/\text{mm}$ ) | 通道数                       | ICP光源                                     |
|------------------|-------------------------------------|--|--|---|---------------------------|---|
| 35000ICP         | Bausch & Lomb - ARL (美)             | 189~880<br>170~880<br>(真空)<br>$\lambda\beta250\text{nm}$ | Czerny-Turner<br>装置, 1200条/mm<br>$\lambda\beta250\text{nm}$  | 1000                                    | 单道扫描,<br>10nm/s           | 27MHz, 1.2<br>kW                          |
| AtomScan<br>2000 | Jarrell-Ash (美)                     | 170~780<br>(充N <sub>2</sub> )                            | Czerny-Turner<br>装置, 1200条/mm<br>$\lambda\beta400\text{nm}$  | 7.0                                     | 10(一级)<br>5(二级)           | 27MHz, 2.5<br>kW 晶控<br>2000nm/<br>s       |
| PSS1000          | Kontron<br>GmbH<br>(西德)             |  | 全息光栅, 2400条/mm   | 750                                     | 5                         | 单道扫描                                      |
| ICPS-50          | 岛津 (日本)                             | 180~785  | Czerny Turner<br>装置, 1800条/mm  | 500                                     | 10.5                      | 单道扫描,<br>0.02~100<br>nm/min               |
| JY38P            | Instrument<br>nts S.A.<br>(J-Y. 公司) | 180~750  | Czerny-Turner<br>装置, 全息光栅<br>2400条/mm<br>3600条/mm  | 1000                                    | 4(一级)<br>2.7(二级)          | 27MHz, 1.5<br>kW 晶控<br>0.02~350<br>nm/min |
| ICP-6000         | Perkin-Elmer (美)                    | 175~900<br>(可充Ar或<br>N <sub>2</sub> , 短波可达<br>170nm)     | Czerny-Turner<br>装置, 1440条/mm<br>$\lambda\beta580\text{nm}$<br>2880条/mm $\lambda\beta210$<br>nm<br>(闪耀、全息光栅) | 468                                     | 单道扫描,<br>0.1~20<br>nm/min | 27MHz, 2.5<br>kW 晶控                       |

表3-11

| 型 号                | 名 称                      | 适 用 波 长<br>(nm) | 光 帛                        | 焦 距<br>(mm) | 斜 线 色 散<br>( $\text{Å/mm}$ ) | 通 道 数 | ICP光 源                                  |
|--------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------|-------------|------------------------------|-------|---|
| Plasma Scan710     | Labtest Equipment (澳大利亚) | 170~820         | Czerny-Turner 法管, 1800条/mm | 750         | 7.4(一级)<br>3.7(二级)           | 单道扫描  | 27~12MHz,<br>2.0kW, 11微<br>固体泵管         |
| WP-21              | 北光(中国)                   | 200~800         | 平面光栅, Ebert 装置, 1200条/mm   | 1800        | 4.5(一级)<br>2.35(二级)          | 摄谱仪   | ICP-D型,<br>27~35MHz,<br>3.5kW, 11微<br>式 |
| WP <sub>1</sub> -C | 北光(中国)                   | 200~800         | 平面光栅, Ebert 装置, 1200条/mm   | 1050        | 8(一级)                        | 摄谱仪   | 27±3MHz,<br>2kW, 11微                    |

①所有数据系转引自文献[60]及各仪器样本或说明书。

## 4 ICP放电中发生的过程和 分析物蒸发—原子化—激发 —电离机理

ICP光谱法理论基础研究的主要任务，是从本质上阐明ICP光谱法优越的分析性能与ICP光源中发生的过程之间的内在联系，亦即分析物蒸发—原子化—激发—电离机理问题。在已发表的文献中，对这些问题的认识还不能认为是一致的，本章所要介绍的一些看法只是近似的，或者说是半定量的。即使如此，这些观点对于加深对ICP光谱法优越性能的理解和指导实际工作也是必要的、有益的。在讨论时将尽可能与经典光源中发生的类似过程相比较。

### 4.1 ICP放电中发生过程一般介绍

Fassel等<sup>[71]</sup>把ICP放电作为原子发射光谱分析激发源之初就指出，ICP放电是一种有效的挥发—原子化—激发—电离器。但是，实际上分析物在ICP放电中发生的过程还要复杂得多。与其他光源或原子化器中发生的过程相类似，在这种光源中，分析物转变为辐射信号，与下列过程密切相关<sup>[18]</sup>：（1）蒸发过程，即分析物挥发为气态的过程；（2）离解或原子化过程，即气态分子或自由基离解为自由原子的过程；（3）激发过程，即气态自由原子（或离子、分子）由低能态过渡到高能态的过程；（4）电离过程，即气态自由原子失去电子变成自由离子的过程；（5）扩散迁移过程，即气态原子、离子或分子因扩散、迁移和对流等

而离开等离子体的过程；（6）辐射跃迁过程，即激发态或基态原子、离子、分子发射辐射能或吸收辐射能过渡到其他状态而产生辐射信号—发射信号，吸收信号或荧光信号的过程；（7）自吸收过程，即发射信号或荧光信号在通过辐射区时为自身的原子、离子或分子所吸收，而使信号减弱的过程。若用溶液气溶胶进样，还有雾化过程和溶剂挥发（即去溶）过程。这些过程之间的相互联系如图4—1所示（图中T表示温度，“+T”表示升温，

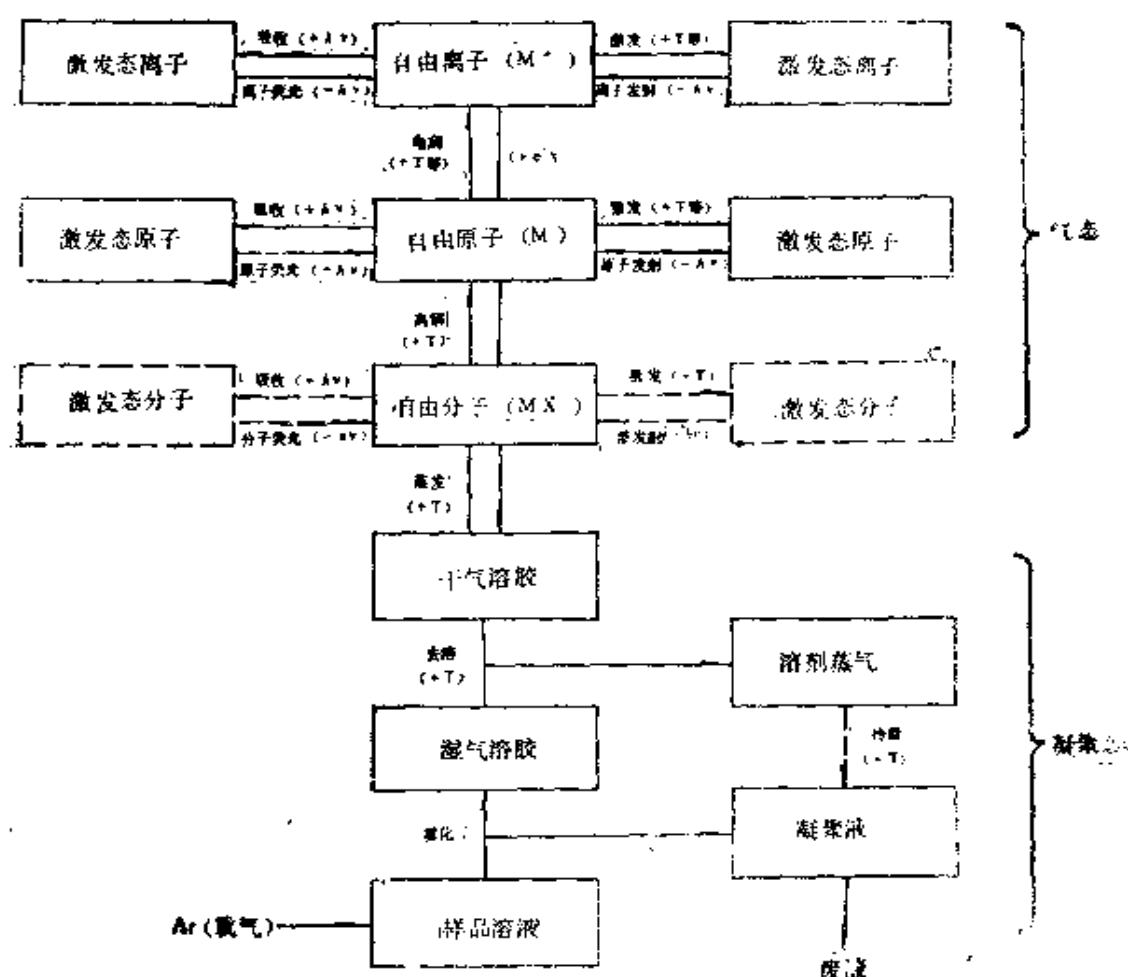


图4—1 分析物在ICP放电中发生过程框图（溶液溶胶气进样，点线  
--->表示非主要过程）

扩散迁移过程图中未标出）。下面将较详细地介绍这些过程及其对辐射信号——发射信号、吸收信号及荧光信号的贡献。

## 4.2 蒸发—扩散迁移过程和气态分析物浓度

在一般情况下，原子光谱分析常用的光源（如电弧和火花等）或原子化器（如火焰和石墨炉等）中，样品的挥发（这里主要讨论固态样品，实际上液态样品溶剂挥发后的挥发行为与固态样品无异，而对于气态样品，自然没有什么挥发可言），除了格里姆（Grimm）辉光放电系由于样品表面受惰性气体阳离子的撞击而引起溅射直接变为气态（空阴极放电光源，样品的挥发亦部分由于溅射）外，多数系先发生熔融而后挥发，较少从固态直接变为气态（升华）。与熔融层蒸发的同时，仍处于固态（如果固态仍存在的話）的样品内层成分将向熔融层扩散（固态中扩散）而参加蒸发，或者通过电极壁（如果采用电极或石墨管的话）向外扩散；与样品熔融扩散及蒸发的同时，样品成分之间，或样品成分与电极成分（如果采用电极的话）及周围气氛之间，还可能发生均相或异相化学反应，而改变样品中各成份的挥发行为。因此在一般光源或原子化器中，样品蒸发时所发生的过程是相当复杂的。这种复杂性充分反映在等离子体中气态分析物总浓度与样品中分析物浓度之间的关系上，以致至今我们尚不能从理论上严格推导出这种关系，而只能得到半经验的式子。如果同时考虑到光源中样品蒸发与等离子体中气态分析物粒子扩散之间所建立的平衡，则这种关系为<sup>[18]</sup>

$$n = \alpha \tau c^q \quad (4-1)$$

这里 $\alpha$ 及 $q$ 是与蒸发温度及元素挥发性质、样品组成等有关的常数，当无化学反应时 $q = 1$ 时； $\tau$ 是等离子体中气态分析物粒子（原子、离子、分子或自由基）的平均停留时间（亦即平均寿命）。

根据气体扩散的研究表明， $\tau$ 的大小与等离子体形状、大小及气态粒子的扩散系数D有关。一般扩散粒子的质量越小，温度越高，扩散系数就越大， $\tau$ 值越小。对于自由扩散的非封闭型光源，如电弧和火花等，多数元素的气态原子平均停留时间 约为 $10^{-3}$ s数量级<sup>[10]</sup>，就是说，如果每秒有1000个原子进入等离子体，仅有1个在其中停留着参加原子化和激发，而999个都白白跑掉！可见在这些光源中，蒸气的利用率是很低的。

ICP放电的环状结构和较高的温度（相对于火焰、电弧、火花及石墨炉等的蒸发温度而言），造成了样品易于导入和有效蒸发的理想条件。Greenfield<sup>[9,11]</sup>曾把这种环状结构比喻作“管式炉”，其“炉壁”就是环抱着通道的环形外区或感应区，如前所述，其温度可超过10000K。当样品通过轴向通道时，便因该区的热辐射和传导而受热挥发（分析物样品若以气溶胶形式导入，且未预先去溶，则在预热区先经去溶）。其受热情况主要取决于能量加入区（感应线圈所环绕的区域）温度及样品通过ICP通道路程或时间的长短。如果假定能量加入区所对应的感应区温度为 $T_m$ （定值），在此区以上的感应区温度按指数规律下降，而趋于通道温度（环状结构消失），并以 $T_p$ 表示用以加热样品的等离子体温度， $T_s$ 为样品温度，则 $T_p$ 和 $T_s$ 随等离子体高度变化的情形如图4—2所示。Greenfield得出结论，能量加入区越长，样品受热温度愈高，且最高温度愈靠近能量加入区顶部的温度（如图4—2下部）；能量加入区的温度 $T_m$ 越高，样品受热温度亦愈高，但最高温度区的位置将不变。换句话说，样品温度最高区的位置只与能量加入区的长度有关，而与能量加入区的温度无关（后者只改变最高区温度数值）。在最高温度区，样品温度与等离子体温度相同，随后样品温度反高于等离子体温度。Allemand等<sup>[12,21]</sup>曾用电子计算机模拟方法研究了炬管结构、形状及载气流速对加热效率的影响。图4—3所示是他们采用流线型BN炬管所得到的

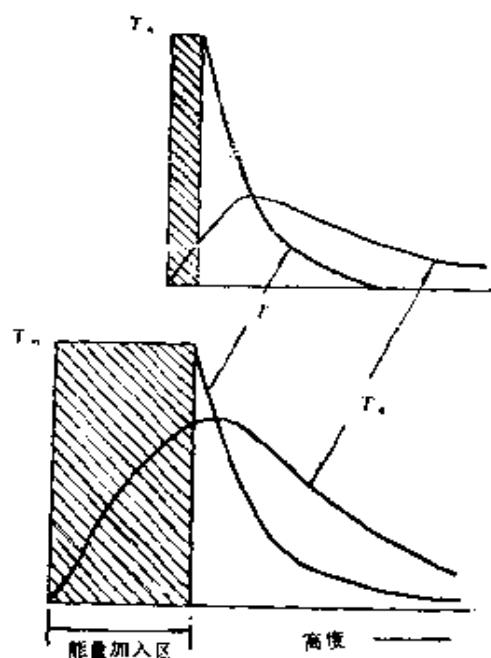


图4—2 样品在ICP放电通道中加热情况与能量加入区的依赖关系示意图<sup>[6,7]</sup>  
 T<sub>p</sub>—等离子体温度 T<sub>s</sub>—样品温度 T<sub>m</sub>—能量加入区温度

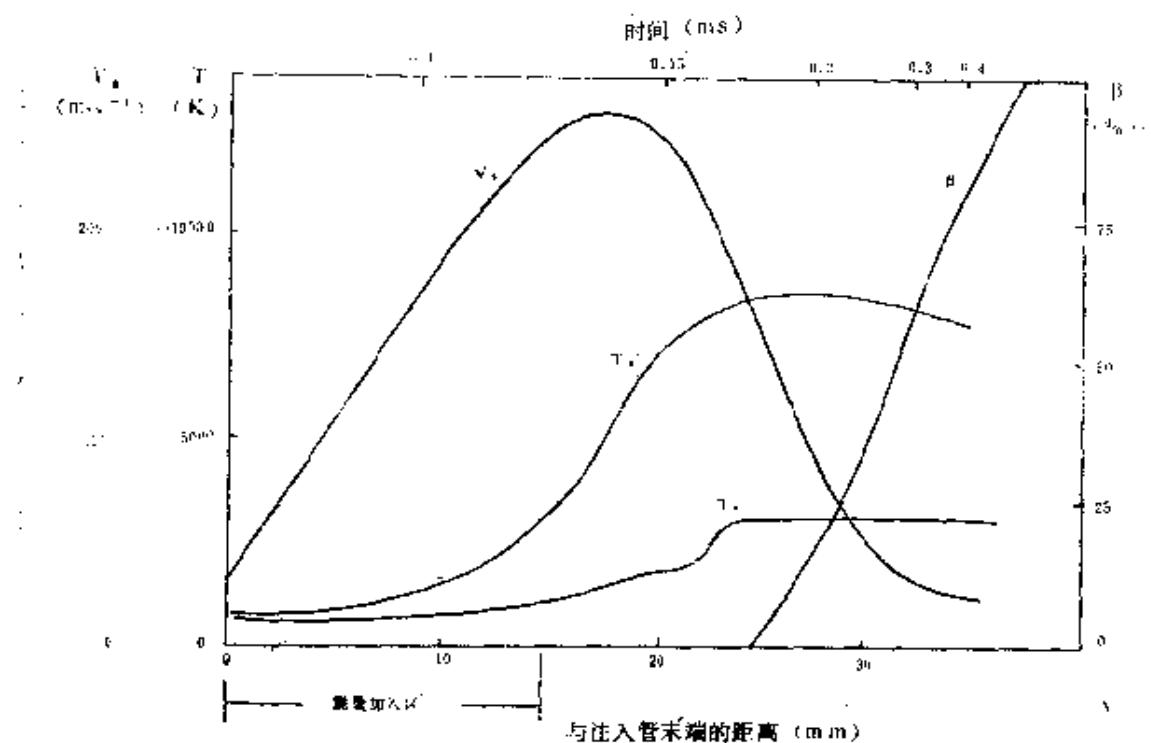


图4—3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品微粒(5 μm)在ICP放电通道中的加热行为<sup>[1,2,3]</sup>  
 V<sub>g</sub>—载气线速度 T<sub>p</sub>—载气温度 T<sub>s</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒温度  
 B—气态Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>离解度

通道中的载气温度( $T_g$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品颗粒的温度( $T_s$ )、载气的线速度( $V_g$ )及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 离解度( $\beta$ )的竖向分布曲线。可见样品温度与载气温度并不相同，而对于像 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 这样难挥发和难原子化的样品，只有通过ICP放电中足够长的路程或停留时间之后才能得到有效的挥发(和原子化)。

对于像ICP这样流动的、非自由扩散型的光源和原子化器来说，气体流动引起的质量迁移将起着主要的作用(如以载气将样品带入光源)，当不考虑横向扩散或径向扩散时，样品粒子在通道中停留的时间将主要取决于中心载气流的线速度，并与中间气流(辅气)流速亦有着一定的关系。Kirkbright等<sup>[23]</sup>曾提出了ICP中粒子迁移简单模型，并与氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )—乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )焰相比比较。为讨论方便起见，他们假定粒子导入等离子体时，中气流(辅气)和内气流(载气)起着相同的作用，并且样品粒子与气体原子的线速度是一样的，所有粒子(原子、离子和分子等)停留时间是相同的，以及加热区、观测区(标准分析区)温度是均匀的(即环状结构和样品通过最高温度区以后温度下降的特性可以忽略)。图4—4所示为假设的ICP(及火焰)的温度竖向分布(虚线)与实际观察的轮廓(实线)的比较。他们认为这些假设对于一级近似来说是有效的，并根据这个模型计算了样品粒子在ICP中停留的时间。如果样品粒子向上移动的线速度为 $v$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，相当于单位面积流过工作气体的体积)，迁移距离(或高度)为 $h(\text{m})$ ，则样品粒子在ICP通道中的停留时间 $\tau_s$ 为

$$\tau_s = h / v \quad (4-2)$$

$v$ 值的大小与载气(或载气+辅气)的流量 $F_g(\text{m}^3\text{s}^{-1})$ ，气流截面积 $\sigma(\text{m}^2)$ 、等离子体温度 $T_p$ 及环境温度 $T_R$ 等有关，它们之间的关系可近似写成

$$v = \gamma \frac{F_g}{\sigma} \cdot \frac{T_p}{T_R} \quad (4-3)$$

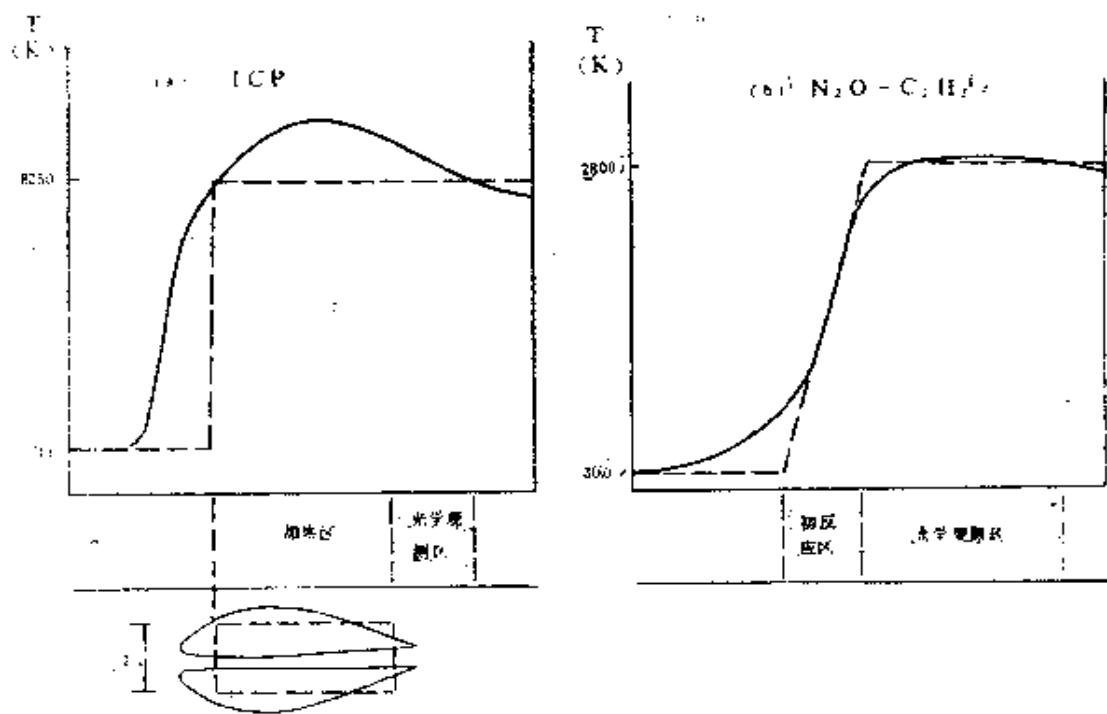


图4-4 ICP放电与N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>火焰轴向温度分布轮廓比较<sup>[239]</sup>  
(—实际形状, .....假设形状, L为加热区直径)

式中 $\gamma$ 是气体的摩尔膨胀系数, 对于Ar气,  $\gamma=1$  (N<sub>2</sub>O - 乙炔气的 $\gamma=1.66$ )。在ICP放电通道中样品粒子的线速度可达100m·s<sup>-1</sup>以上, 由式(4-2)及(4-3)得

$$\tau_s = \frac{\sigma h}{\gamma F_g} \cdot \frac{T_R}{T_p} \quad (4-4)$$

可见, 小的载气(或载气+辅气)流量、低的等离子体温度、高的观测高度和较大的气流截面, 将使 $\tau_s$ 增大。例如,  $\sigma=3\text{cm}^2$ ,  $F_g=3\text{L/min}$ ,  $T_R=300\text{K}$ ,  $T_p=6000\text{K}$ ,  $h=20\text{mm}$ ,  $\gamma=1$  (Ar - ICP), 则

$$\tau_s = \frac{3 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 10^{-2} \times 60 \times 300}{1 \times 3 \times 10^{-3} \times 6000} = 6 \times 10^{-3}\text{s} = 6\text{ms}$$

Kirkbright等<sup>[239]</sup>曾经依此法估计样品在Ar - ICP放电加热

区中停留的时间将比在N<sub>2</sub>O-乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)火焰中停留时间约大4000倍(他们采用的等离子体温度和火焰温度分别为8250K和2800K)<sup>①</sup>。在ICP放电高温下,这样长的停留时间对于分析物样品微粒的蒸发一般是足够的,即使对于那些难熔、难挥发的化合物(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),亦可实现完全的挥发;<sup>②</sup>但是,如果分析的样品颗粒较大(如固体粉末直接导入等离子体时),样品的挥发恐难完全。

气态分析物粒子(主要是原子和离子)在观测区(标准分析区)的平均停留时间,同样可以由式(4—4)来估计。例如,当观测区的净高度为5mm,其余参数与分析物样品蒸发时相同,则

$$\tau = \frac{3 \times 10^{-4} \times 5 \times 10^{-3} \times 60 \times 300}{1 \times 3 \times 10^{-8} \times 6000} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ s} = 1.5 \text{ ms}$$

可见,气态分析物粒子在ICP中停留的时间与在电弧及火花光源中的停留时间同数量级(但仍比在N<sub>2</sub>O-乙炔焰中的停留时间约长30倍<sup>[2,3]</sup>)。

表4—1列出若干ICP系统的分析物样品在加热区及观测区停留时间的比较。可以看出,除了系统7因加热区较长(在负载线圈以上100mm处观测光谱)及系统4因“载气+辅气”流速较小(不到外气流,或等离子气的1/20)而在加热区具有较长的停留时间外,其余各系统中样品停留时间基本上在同一个数量级,在加热区停留时间的平均值为4.3ms,而在观测区停留时间的平均值为1.5ms。

由于等离子体空间分布的不均匀性(环状结构及轴向温度变化),使得根据均匀的假设<sup>[2,3]</sup>所计算的 $\tau_s$ 及 $\tau$ 值仅具有近似的

① 依据这个模型所计算的 $\tau_s$ 值比Allmand等所得到的约大一个数量级(参看图4—3)。

② 为保证足够的停留时间,过高的载气流量是不利的,高载气流量亦可能使ICP偏离LTE(参看2.6)。

表4—1

若干ICP系统中样品停留时间计算值(1)

| 系统序号 | 外气流量<br>(L/min) | 载气(内气) + 辅气(中气) 流量τ。(ms),<br>h = 25mm |                   | 在加热区停留时<br>间r(ms),<br>h = 10mm | 作者及文献            |
|------|-----------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
|      |                 | 3                                     | 5                 |                                |                  |
| 1    | 15              | 3                                     | 5.7               | 2.3                            | Kirkbright [230] |
| 2    | 17              | 5                                     | 4.8               | 1.4                            | Greenfield [26]  |
| 3    | 64              | 18                                    | 1.9               | 0.4                            | Greenfield [31]  |
| 4    | 22              | 0.9                                   | 10                | 4.3                            | Fassel [27]      |
| 5    | 20              | 2.5                                   | 1.7               | 0.7                            | Fassel [231]     |
| 6    | 18              | 3.5                                   | 6.8               | 2.0                            | Hoare [199]      |
| 7    | 30              | 1.7                                   | 31 <sup>(2)</sup> | 3.1                            | Veillon [86]     |
| 8    | 15              | 2                                     | 4.8               | 1.9                            | Boumans [29]     |

(1)参看表3—4。

(2)加热区高度为100mm。

性质；如果考虑到样品气流通过等离子体时，其速度必须超过磁流体动力学推力速度 (thrust velocity) 的观点，<sup>[8,5]</sup> 更可能使得成为上述估计根据的假设成了问题，在加热区和观测区的停留时间将会比预期的短些。

如果样品借助于雾化器和流动的工作气体以溶液气溶胶形式导入ICP放电中进行蒸发（这是最常用的方法），当不考虑气态分析物扩散损失，并假设等离子体的加热区和观测区中分析物总密度的分布是均匀的，则观测区（或标准分析区）中气态分析物总浓度n与样品溶液中分析物浓度C(g·m<sup>-3</sup>或mg/L)的关系具有如下形式<sup>[1,9]</sup>

$$n = \frac{N_A F_1 \epsilon_n \epsilon_s \epsilon_v}{\gamma M F_g e_p} C \quad (4-5)$$

式中 $N_A$ 是Avogadro常数，其值为 $6.022 \times 10^{23}$  (Kgmol)<sup>-1</sup>，M是分析物的摩尔量， $F_1$ 是样品溶液的吸出速率 (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)， $F_g$ 是载气（或载气+辅气）的体积流量 (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)。 $\epsilon_n$ 是雾化效率，即进入去溶装置（如果采用去溶的话）或等离子体（不用去溶装置时）的分析物量与从样品溶液中吸出的分析物量的比值（其测量方法参看3.4.3）； $\epsilon_s$ 是局部去溶分数，即进入等离子体的干气液胶中分析物量与湿气溶胶中分析物量的比值，当不用去溶装置时，由于随着等离子体中气溶胶雾滴的蒸发，这个分数随高度而变化； $\epsilon_v$ 是局部挥发分数，即进入等离子体的气态分析物量与干气溶胶中分析物量的比值，这个分数亦随等离子体高度而改变， $\gamma$ 为摩尔膨胀系数（对于Ar气， $\gamma=1$ ）；而 $e_p$ 是与化学反应和温度变化等引起气体体积变化有关的校正因子，若把工作气体和等离子体近似看成理想气体，则据理想气体状态方程可得

$$e_p = \frac{n_p}{n_g} \cdot \frac{T_p}{T_g} \quad (4-6)$$

式中 $n_p$ 是等离子体中气态物质的总摩尔数， $n_g$ 是载气（或载气+

辅气)的摩尔数,  $T_p$  和  $T_R$  分别为等离子体温度和环境温度。

由式(4—5)和式(4—6)可以看出, 对于溶液气溶胶进样法, ICP放电中气态分析物浓度不仅与样品溶液中分析物浓度有关(这是定量分析的主要依据), 而且与样品溶液雾化、溶剂挥发(去溶)、溶质挥发过程, 以及样品溶液吸出速率、工作气体流量和等离子体温度等都有着密切的关系。如果雾滴的颗粒足够细, 如前所述, 溶质的挥发可以认为是完全的, 即  $\epsilon_v = 1$ ; 当不采用去溶操作时, 则去溶的损失亦可忽略, 即  $\epsilon_s = 1$ ; 由于ICP放电多在惰性气氛下进行, 且分析物样品挥发所产生的气体的摩尔数远小于工作气体(载气或载气+辅气)的摩尔数而可忽略, 即  $n_p \approx n_g$ , 此时式(4—5)具有较简单的形式<sup>[2,30]</sup>

$$n = \frac{N_A F_1 \epsilon_n}{M F_g} \cdot \frac{T_R}{T_p} \cdot C \quad (4-5)'$$

所以, 适当增大样品溶液的吸出速率和提高雾化效率对于增大ICP放电中气态分析物浓度是有利的, 而过大的载气(或载气+辅气)流量除了可能使样品在加热区及观测区的停留时间减小外, 还可能使气态分析物稀释, 因而是不利的; 在保证分析物完全挥发(及原子化和激发)所需的温度下, 适当降低等离子体温度, 对于提高气态分析物浓度也是有益的。如果已经知道样品溶液中某些物质(分析物或附随物)的浓度及相应的参数值, 便可方便地由式(4—5)'估计在ICP放电中其气态粒子的浓度。例如, 有一浓度为  $0.5 \text{ kg/m}^3$  的钾盐溶液导入ICP中,  $F_1 = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$ ,  $F_g = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ , 用气动雾化法, 其雾化效率  $\epsilon_n = 2\%$ ,  $T_p = 6000\text{K}$ ,  $T_R = 300\text{K}$ , 则可计算得ICP中气态粒子的浓度为

$$\begin{aligned} n &= \frac{6.022 \times 10^{23} \times 10^{-6} \times 0.02 \times 0.5 \times 300}{39.1 \times 2.5 \times 10^{-3} \times 6000} \\ &= 3.1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

当然, 这种估计只是近似的。

## 4.3 LTE条件下激发—电离—离解过程和谱线发射强度、吸光度和荧光强度

### 4.3.1 激发、电离和离解过程

原子的激发可以通过多种途径来实现。例如与高速运动的粒子——电子或重粒子的非弹性碰撞（热激发），或与激发态粒子的非弹性碰撞（第二类碰撞），或吸收光子（光激发）等都可以使原子激发。对于碰撞激发，要求用以激发的粒子通过原子附近时具有非弹性的性质（即发生内能交换），其必要条件是碰撞的粒子靠近原子的时间必须小于电子在它的轨道上运行的周期。由于电子质量最小，运动速度最快，因而在一般情况下，非弹性碰撞主要由电子来承担。如果我们假定ICP放电中原子的激发主要是由于与电子的碰撞所引起，则原子的激发可用下式表示

$$M(E_0) + e = M^*(E_u) + e \quad (4-7)$$

这里M和M<sup>\*</sup>分别表示基态原子和激发态原子（E<sub>0</sub>和E<sub>u</sub>为其能量，一般基态能量E<sub>0</sub>=0），e表示电子。除了激发碰撞外，激发态原子（M<sup>\*</sup>）亦可能与电子（e）发生猝灭碰撞和产生辐射跃迁去激发过程。Mandelshtam<sup>[232]</sup>曾推荐用下式表示激发速度：

$$\frac{dn_u}{dt} = n_0 n_e \langle \sigma_{e_u} v \rangle - n_u n_i \langle \sigma'_{u_i} v' \rangle - A_{u_0} n_u \quad (4-8)$$

式中右端第1项为激发碰撞速度（即单位时间由E<sub>0</sub>态过渡到E<sub>u</sub>态的原子数），第2项为猝灭碰撞速度（即单位时间由E<sub>u</sub>态过渡到E<sub>0</sub>态的原子数），第3项为辐射去激发速度（即单位时间通过辐射跃迁由E<sub>u</sub>态过渡到E<sub>0</sub>态的原子数，A<sub>u\_0</sub>为自发发射Einstein系数，见下节）。n<sub>0</sub>和n<sub>u</sub>分别为基态和激发态原子密度（或布居），n<sub>e</sub>为电子密度，σ<sub>e\_u</sub>和σ'<sub>u\_i</sub>分别是激发截面积和去激发猝灭碰撞截面积，V和V'分别为激发电子速度及激发碰撞

后的电子速度， $\langle \cdot \rangle$ 表示“平均”电子速率 ( $\langle \sigma v \rangle = \int \sigma(v) - f(v)v dv$ )。在等离子体中，电子速率一般服从Maxwell分布。当等离子体处于稳定状态时， $dn_u/dt = 0$ ，则得

$$n_u = n_e - \frac{n_e \langle \sigma_{e,u} v \rangle}{n_e \langle \sigma'_{e,u} v' \rangle + A_{u,e}} \quad (4-9)$$

根据详细平衡(detailed balancing)原理， $\langle \sigma_{e,u} v \rangle$  与  $\langle \sigma'_{e,u} v' \rangle$  之间具有如下关系：

$$\frac{\langle \sigma_{e,u} v \rangle}{\langle \sigma'_{e,u} v' \rangle} = \frac{g_u}{g_e} e^{-E_u/kT_e} \quad (4-10)$$

式中  $g_e$  和  $g_u$  分别为  $E_e$  和  $E_u$  能态的统计权重，相当于能量分别为  $E_e$  和  $E_u$  的可能状态数。k 是 Boltzmann 常数 ( $= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{k}^{-1}$ )， $T_e$  是电子温度 (K)。若令  $A_{u,e}/\langle \sigma'_{e,u} v' \rangle = R$  (即辐射跃迁速度与无辐射跃迁速度的比值)，则由式 (4-9) 及 (4-10) 可得

$$n_u = n_e \cdot \frac{1}{1 + R/n_e} \cdot \frac{g_u}{g_e} e^{-E_u/kT_e} \quad (4-11)$$

十分清楚，如果辐射去激发与无辐射去激发速度比值很小，或电子密度很大 (例如  $n_e \geq 10^{11} \text{ m}^{-3}$ )，即  $R/n_e \ll 1$  时，式 (4-11) 将变为 Boltzmann 方程

$$\frac{n_u}{n_e} = \frac{g_u}{g_e} e^{-E_u/kT_e} \quad (4-12)$$

如前所述，原子各能级相对布居 ( $n_u/n_e$ ) 服从 Boltzmann 分布律是等离子体处于 LTE 状态的主要特征之一 (参看 2.6)。此时由式 (4-12) 可以看出，激发态的相对布居随激发能的增大和激发温度的降低而迅速减小，在一般等离子体温度 ( $T_e = T = 5000 \text{ K}$ ) 和  $E_u = 3 \sim 4 \text{ eV}$  的场合， $n_u/n_e < 10^{-3}$ 。而辐射去激发的存在可能造成对 LTE 的偏离 [不服从式 (4-12)]，当  $n_e$  较小时 (如  $n_e \leq 10^{10} \text{ m}^{-3}$ )，辐射去激发可能起着重要的作用，此时增

大 $n_e$ 可能有助于 $n_o$ 的增

如分别以各能态的原子密度 $n_M$  $(=\sum_j n_j)$ 和原子配分函数 $Z$  $(=\sum_j g_j e^{-E_j/kT})$ 代替式(4—12)中的 $n_o$ 和 $g_o$ , 则j能态的原子布居为

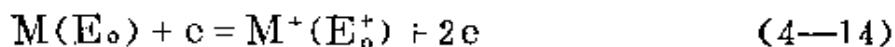
$$n_j = n_M \frac{g_j}{Z} e^{-E_j/kT} \quad (4-13)$$

若以常数值代入,  $E_j$ 用ev为单位, 则得

$$n_j = n_M \frac{g_j}{Z} 10^{-5040 E_j/kT} \quad (4-13)'$$

在一般情况下, 由于激发态原子密度很小, 原子密度 $n_M$ 差不多等于基态原子密度 $n_o$ , 即 $n_M \approx n_o$ ,  $Z \approx g_o$ , 但对于基态包含有几个相距很近的能级的元素, 如Al和Tl等主族元素及Cr、V和Ni等过渡元素,  $Z > g_o$ 并随T升高而明显增大。例如T由1500K升至6000K时, V原子的 $Z/g_o$ 从6.25增至14.3。

原子的电离过程可用类似的方法来考虑。如果我们假定等离子体中原子的电离主要是由于与电子的非弹性碰撞所引起, 则可用下式表示



这里M和 $M^+$ 分别表示基态原子和基态离子(其相应能量为 $E_o$ 和 $E'_o$ 一般取 $E_o=0$ , 而 $E'_o$ 即为原子的电离能 $E_i$ , 这里只考虑一级电离能)。除了电离碰撞外, 离子( $M^+$ )亦可能与电子(e)发生“三体”和“二体”复合碰撞去电离过程。Mandelstam<sup>[232]</sup>曾推荐用下式表示电离速度:

$$\begin{aligned} \frac{dn_o^+}{dt} = & n_o n_e \langle \sigma_1 v \rangle - n_o^+ n_e^2 \langle \sigma'_r v'_1 v'_2 \rangle \\ & - n_o^+ n_e \langle \sigma''_r v' \rangle \end{aligned} \quad (4-15)$$

式中“+”号表示离子状态右端第1项为电离碰撞速度, 第2项为三体碰撞(一个离子与两个电子)复合(recombination)速

度，第3项为三体碰撞（一个离子、一个电子和一个光子）光复合（photo recombination）速度， $\sigma_i$ 、 $\sigma'_r$ 和 $\sigma''_r$ 为相应过程的截面积。当等离子体处于稳定状态时， $d n_e^+ / dt = 0$ ，则得

$$n_e^+ = n_e \frac{\langle \sigma_i v \rangle}{\langle \sigma'_r v'_1 v'_2 \rangle + \langle \sigma''_r v' \rangle} \quad (4-16)$$

根据详细平衡原理，式中 $\langle \sigma_i v \rangle$ 与 $\langle \sigma'_r v'_1 v'_2 \rangle$ 之间的关系为

$$\frac{\langle \sigma_i v \rangle}{\langle \sigma'_r v'_1 v'_2 \rangle} = \frac{2g_e^+}{g_e} \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} e^{-E_i/k T_e} \quad (4-17)$$

式中 $m_e$ 为电子质量 ( $= 9.109 \times 10^{-31}$  kg)， $g_e^+$ 为基态离子统计权重，令光复合和无辐射复合速度的比率为Q，即

$$Q = \frac{\langle \sigma''_r v' \rangle}{\langle \sigma'_r v'_1 v'_2 \rangle} \quad (4-18)$$

则得离子密度 $n_e^+$ 的一般表达式为

$$n_e^+ = n_e \frac{1}{n_e (1 + Q/n_e)} \frac{2g_e^+ (2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{g_e h^3} e^{-E_i/k T_e} \quad (4-19)$$

如果光复合速度较小(即Q值小)，或电子密度很大(例如 $\geq 10^{21}$  m<sup>-3</sup>)，此时 $Q/n_e \ll 1$ ，式(4-19)将变为Saha方程

$$n_e^+ = n_e \cdot \frac{1}{n_e} \cdot \frac{2g_e^+}{g_e} \cdot \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} e^{-E_i/kT_e} \quad (4-20)$$

如前所述，电离平衡服从Saha热电离方程是等离子体处于LTE状态的另一主要特征（参看2.6），此时 $T_e = T$ （ $T$ 为等离子体电离温度，与激发温度相同）。因此光复合（或辐射复合）去电离的存在可能造成对LTE的偏离（不服从式(4-20)），当电子密度较小时（例如 $\leq 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ），辐射复合去电离可能起着重要的作用，此时增大 $n_e$ 可能有助于 $n_e^+$ 的增大。

如果分别以原子的总密度 $n_M$ 和原子配分函数 $z$ 代替式(4-20)中的 $n_e$ 和 $g_e$ ，以及以各能级状态的离子总密度 $n_{M^+}$  $(= \sum_{j=1}^{\infty} n_j^+)$ 和离子配分函数 $z^+ (= \sum g_j^+ e^{-E_j^+/kT})$ 代替式(4-20)中的 $n_e^+$ 和 $g_e^+$ ，则得

$$n_{M^+} = n_M \cdot \frac{1}{n_e} \cdot \frac{2z^+}{z} \cdot \frac{(2\pi m_e k T)^{3/2}}{h^3} e^{-E_i/kT} \quad (4-21)$$

或

$$\frac{n_{M^+} \cdot n_e}{n_M} = K_1 = \frac{(2\pi m_e k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2z^+}{z} e^{-E_i/kT} \quad (4-21)'$$

式中 $K_1$ 为Saha电离常数( $\text{m}^{-3}$ )，若考虑微电场的影响，所有上述各式中的电离能 $E_i$ 将减小 $\Delta E$ ( $\approx 0.05 \text{ eV}$ 或 $403 \text{ cm}^{-1}$ ，参看2.5)。若将常数值代入并以eV为电离能单位，则得

$$K_1 = 4.83 \cdot 10^{21} \cdot \frac{z^+}{z} T^{3/2} 10^{-5040 E_i/T} \quad (4-21)''$$

可见 $K_1(\text{m}^{-3})$ 随着电离能的减小和电离温度的升高而迅速增大。

等离子体中原子的电离情况，常用电离度 $x$ 表示，其值与电离常数 $K_i$ 及电子密度 $n_e$ 有关；

$$x = \frac{n_{M^+}}{n_M + n_{M^+}} = \frac{K_i}{K_i + n_e} \quad (4-22)$$

可见电离度随着电离平衡常数的增大及电子密度的减小而增大。由于电离平衡常数随着原子电离能的减小及电离温度的升高而增大，因而电离度亦随着增大。在一般光源温度（约5000K）下，大多数具有中等电离能（约6~8eV）的元素，其电离度约为0.2~2%，表明电离并不十分显著。但继续升高温度，电离度将急剧增大。

等离子体中气态分析物的离解平衡，可用下式表示



这里 $MX$ 表示气态分析物分子，在LTE下，离解平衡服从质量作用定律，其离解常数与Saha方程具有类似的形式

$$\frac{n_M \cdot n_X}{n_{MX}} = K_d = \frac{(2\pi m_M m_X k T)^{3/2}}{m_{MX}^{3/2} h^3} \cdot \frac{Z_M Z_X}{Z_{MX}} e^{-E_d/kT} \quad (4-24)$$

若将常数值代入得

$$K_d = 1.88 \cdot 10^{28} \left( \frac{m_M m_X}{m_{MX}} \right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot \frac{Z_M Z_X}{Z_{MX}} \cdot 10^{-5040 E_d/T} \quad (4-24)'$$

式中 $K_d (m^{-3})$ 为离解常数， $m_M$ 、 $m_X$ 及 $m_{MX}$ 分别 $M$ 、 $X$ 及 $MX$ 原子及分子质量， $Z_M$ 、 $Z_X$ 及 $Z_{MX}$ 为其相应配分函数， $E_d$ 为离解能（以eV为单位）。可见 $K_d$ 随离解能的增大及离解温度的降低而迅速减小。如用离解度表示，则

$$\beta = \frac{n_M}{n_{MX} + n_M} = \frac{K_d}{K_d + n_X} \quad (4-25)$$

可见，离解度随 $K_a$ 的减小（ $E_a$ 增大， $T$ 降低）及离解产物 $X$ 的浓度的增大而迅速减小。因此为提高离解度常需升高离解温度及减小离解产物的浓度。在一般光源温度（约5000K）下，除了一些特别稳定的化合物（如离解能大于6.5eV的Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、稀土、U、Th、W、B、Si等单氧化物）外，一般离解相当完全（离解度可达70%以上）。但是，如在大气中放电，将由于高温下自由氧原子的存在，而使单氧化物的离解度大为减小（因为氧原子是单氧化物的离解产物）。

由于电离平衡、离解平衡的存在，等离子体中气态分析物总浓度( $n$ )等于平衡时自由原子、离子及分子密度之和，即

$$n = n_M + n_{M^+} + n_{M^*} \quad (4-26)$$

由式(4-22)、(4-25)及(4-26)可得自由原子、自由离子和自由分子的布居分别为

$$n_M = \frac{(1-x)\beta}{1 - (1-\beta)x} n \quad (4-27)$$

$$n_{M^+} = \frac{x\beta}{1 - (1-\beta)x} n \quad (4-28)$$

$$n_{M^*} = \frac{(1-x)}{1 - (1-\beta)x} \frac{(1-\beta)}{x} n \quad (4-29)$$

将式(4-27)代入式(4-13)则得在LTE时 $E_j$ 能级状态（基态或激发态）的原子密度 $n_j$ 与气态分析物总浓度 $n$ 的关系为

$$n_j = \frac{(1-x)\beta}{1 - (1-\beta)x} \cdot \frac{g_j}{Z} e^{-E_j/kT_n} \quad (4-30)$$

如果式(4-30)中的 $n_j$ 、 $n_M$ 等代以离子密度 $n_j^+$ 、 $n_{M^+}$ 等，并以式(4-28)代入，则得任一能级状态的离子密度的相应关系为

$$n_j^+ = \frac{x\beta}{1 - (1 - \beta)x} \frac{g_j^+}{Z^+} e^{-E_j^+/kT} n \quad (4-31)$$

式中的x和β分别由式(4-22)及(4-25)所规定。

在ICP放电中，由于环状结构提供了有效加热和原子化的理想条件，如前所述，即使对于那些难熔、难挥发和难原子化的化合物（如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），只要适当延长加热路程和时间，便可实现完全的离解（即β≈1，参看图4-3），此时式(4-30)和式(4-31)变为

$$n_j^+ = (1 - x) \frac{g_j^+}{Z^+} e^{-E_j^+/kT} n \quad (4-30)'$$

及

$$n_j^+ = x \frac{g_j^+}{Z^+} e^{-E_j^+/kT} n \quad (4-31)'$$

因此在ICP放电中任一能级状态的原子或离子密度主要取决于激发和电离过程。从以上介绍可以看出，在ICP放电中原子的激发和电离对LTE条件可能产生某些偏离（主要取决于辐射去激发与无辐射去激发的竞争，辐射复合去电离与无辐射复合去电离的竞争，以及等离子体中电子密度的高低），实际得到的原子或离子密度可能比按式(4-30)'及(4-31)' Boltzmann-Saha方程计算的数值大或小，即所谓过布居(over-population)现象或欠布居(under-population)现象，关于这方面的问题将留待4.4讨论。

#### 4.3.2 谱线发射强度、吸光度和荧光强度

谱线的发射强度有许多表示方法。有些文献中曾推荐用辐射亮度或辐射率(radiance)，即单位面积单位立体角的辐射功率来表示谱线发射强度，其符号为B(J s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> sr<sup>-1</sup>，sr为球面度)但国内仍习惯于采用单位体积的辐射功率表示发射强度，其符号

为  $I$  ( $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-3}$ )，它相当于  $4\pi$  球面度的总的辐射功率，因此  $I$  与  $B$  之间的关系为

$$I = 4\pi B/l \quad \text{或} \quad B = Il/4\pi \quad (4-32)$$

这里  $l$  是辐射层厚度。有时亦采用某一立体角  $\Omega$  (sr) 内某一辐射体积  $A \cdot l$  ( $A$  为辐射面积) 的辐射功率  $\phi$  ( $\text{J S}^{-1}$ ) 表示，其与  $I$  及  $B$  的关系为

$$\phi = I \cdot A \cdot l \frac{\Omega}{4\pi} \quad \text{或} \quad \phi = B \cdot A \cdot \Omega \quad (4-33)$$

因此无论何种表示方法均可互相换算。

如前所述，在光源或原子化器中，气态原子(或离子)因激发而可能处于不同的能级状态，如以  $E_u$  表示较高的能级， $E_l$  表示较低的能级，它们之间可能存在三种辐射跃迁过程<sup>[18]</sup>。一是处于高能级( $E_u$ )的原子不必受外界的影响而自发地跃迁至低能级( $E_l$ )，其多余的能量以辐射形式发射出来，这种辐射跃迁称为自发发射；第二种是处于低能级( $E_l$ )的原子，当有一个频率恰好与高低能级的能量差相对应的光子趋近它时，则这个原子将吸收这个光子而由低能级( $E_l$ )跃迁至高能级( $E_u$ )，这种辐射跃迁称为受激吸收(或简称吸收)，其特点是每个原子的吸收跃迁不是自发的，必须有外来光子的刺激(频率影响)才会发生；第三种是处于高能级( $E_u$ )的原子，当有一个频率恰好与低能级的能量差相对应的光子趋近它时，与受激吸收一样，这个原子将受到这个外来光子的刺激(频率影响)而发射出一个与外来光子性质完全相同的光子(同频率、同传播方向、同振动位相和同偏振方向)，跃迁至低能级( $E_l$ )，从而得到两个性质完全相同的光子，这种辐射跃迁称为受激发射。因此谱线的发射强度为

$$I = A_{ul} h\nu n_u - B_{lu} u_A h\nu n_l + B_{ul} u_A h\nu n_u \quad (4-34)$$

式中右端第1项为自发发射强度，第2项为受激吸收强度，第3项为受激发射强度； $n_u$  和  $u_l$  分别为高低能级的原子密度 ( $\text{m}^{-3}$ )。

$u_{\Delta\nu}$ 为辐射场的能量密度 ( $J m^{-3}$ )  $\Delta\nu$ 为其频率范围;  $A_{u1}$ 为自发发射爱因斯坦系数 ( $s^{-1}$ ) ;  $B_{1u}$ 和 $B_{u1}$ 分别称为受激吸收和受激发射爱因斯坦系数 ( $J^{-1}s^{-1}m^3$ ) , 其与 $u_{\Delta\nu}$ 的积  $B_{1u}u_{\Delta\nu}$ 及 $B_{u1}u_{\Delta\nu}$ 则分别为受激吸收跃迁几率 ( $s^{-1}$ ) 和受激发射跃迁几率 ( $s^{-1}$ ) 。 $A_{u1}$ 、 $B_{1u}$ 和 $B_{u1}$ 之间关系为

$$A_{u1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{u1} \quad (4-35)$$

$$g_u B_{u1} = g_1 B_{1u} \quad (4-36)$$

可以看出,  $A_{u1}/B_{u1}$ 与频 $\nu$ 的三次方成正比, 即在原子光谱分析常用的紫外-可见光谱区内, 由于辐射频率较大, 故自发发射占优势, 在辐射场能量密度不太大的场合(如常用光源和原子化器中)受激发射往往很小而可忽略<sup>①</sup>。其次, 当 $g_u = g_1$ 时,  $B_{u1} = B_{1u}$ , 就说在一定的辐射场中, 统计权重相同的高低两个能级, 一个外来光子引起的受激发射几率与受激吸收几率是相等的。由于 $n_1 \gg n_u$ , 因而受激吸收事件总比受激发射来得频繁, 这是发射辐射产生自吸收的原因(参看4.6), 但与自发发射相比, 受激吸收的影响仍然较小。如果受激吸收和受激发射的影响可以忽略, 则谱线的发射强度近似等于自发发射强度, 此时式(4-34)具有简单的形式

$$I \approx A_{u1} h\nu n_u \quad (4-37)$$

如以式(4-30)'和(4-31)'的激发态原子密度( $n_j = n_u$ )及离子密度( $n_j^+ = n_u^+$ )代入式(4-37)则得

$$I = A_{u1} h\nu (1 - x) \frac{g_u}{Z} e^{-Eu/kTn} \quad (4-38)$$

①对于红外光谱区或微波区( $\nu$ 相对较小)及辐射场能量密度很大时, 受激发射可能变得重要和有用。激光器(Laser, 在光学光谱区工作)和微波激射器(Maser, 在微波区工作)中, 实验装置可使辐射能量密度很高。

及

$$I^+ = A_{u1} h\nu^+ \times \frac{g_u^+}{Z^+} e^- E_u^+ / kT n \quad (4-39)$$

式中“+”号表示离子谱线。此二式在许多文献中称为Einstein—Boltzmann—Saha方程。它是发射光谱定量分析的主要依据。如以式(4-1)、(4-5)或(4-5)'代入则可得到谱线强度与分析物浓度关系的函数形式。可以看出，谱线发射强度受蒸发—原子化—激发—电离过程严重影响。

谱线的吸收强度 $I_a$ （即单位体积吸收的辐射功率）与分析物浓度的关系，可用类似的方法来讨论。如果自发发射的影响已经设法加以消除（如对辐射场进行调制等），则谱线的净吸收强度为

$$I_a = B_{1u} u_{\Delta\nu} h\nu n_1 - B_{u1} u_{\Delta\nu} h\nu n_u \quad (4-40)$$

基于上述讨论，式中右端第2项（受激发射强度）的影响一般可以忽略，故 $I_a$ 近似等于受激吸收强度，即

$$I_a \approx B_{1u} u_{\Delta\nu} h\nu n_1 \quad (4-41)$$

如果式中 $B_{1u}$ 用振子强度 $f_{1u}$ 表示<sup>①</sup>，由于 $U_{\Delta\nu} = I_0 l/c$  ( $l$ —吸收层厚度， $I_0$ —入射辐射强度)， $c$ —光速，则式(4-41)变为

$$I_a \approx \frac{\pi e^2}{m_e} f_{1u} I_0 l n_1 \quad (4-42)$$

在一般场合，谱线的吸收强度常用吸光度 $A$ 〔实际上是峰值吸光度 $A(\nu_0)$ 〕来度量。<sup>(18)</sup>当等离子体的自发发射和受激发射可以忽略时，通过厚度为 $dL$ 的均匀吸收层时，谱线强度的减弱

①振子强度是经典光谱学中常用的一个术语，它相当于每个原子中参与辐射跃迁的平均电子数。 $B_{1u}$ 、 $A_{u1}$ 及 $f_{1u}$  ( $= g_u f_{u1} / g_1$ )彼此间的关系为

$$B_{1u} = \frac{\pi e^2}{m_e h\nu} f_{1u}, \quad A_{u1} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_e c^3} f_{u1}$$

这里 $f_{1u}$ 称吸收振子强度， $f_{u1}$ 称发射振子强度。

可写成

$$dI(v) = -K(v) I(v) dl$$

或

$$K(v) = -dI(v)/l(v) dl \quad (4-43)$$

式中  $K(v)$  称为吸收系数，它表示在单位吸收层厚度内谱线强度的相对减少量，以边界条件  $l=0$  时  $I(v)=I_0(v)$  代入积分得

$$I(v) = I_0(v) e^{-K(v) l} \quad (4-44)$$

或

$$A(v) = \log \frac{I_0(v)}{I(v)} - 0.434 K(v) l \quad (4-45)$$

此式即为 Lambert 光吸收定律。式中  $A(v)$  称为吸光度， $I_0(v)$  和  $I(v)$  分别为频率为  $v$  的入射辐射强度和透射强度，其差值即为频率  $v$  的净吸收强度  $I_a(v)$ 。由式 (4-44) 可得

$$\begin{aligned} I_a(v) &= I_0(v) - I(v) \\ &= I_0(v) [1 - e^{-K(v) l}] \end{aligned} \quad (4-46)$$

当  $K(v) l \ll 1$ ，即吸收层光学厚度很小，式 (4-46) 中的指数项可展成级数并略去  $K(v) l$  高方次项则得

$$I_a(v) \approx I_0(v) K(v) l = 2.3 I_0(v) A(v) \quad (4-47)$$

可见  $I_a(v)$  与  $K(v)$  及  $A(v)$  具有简单的关系。但是值得指出的是，由于谱线具有一定的宽度（参看 4.6）因此任一频率的  $I_a(v)$ 、 $K(v)$  或  $A(v)$  并不能正确反映与等离子体中吸光原子之间所存在的确定关系，一般只有它们所包含的频率范围的积分值，才能反映这种关系。式 (4-42) 及以前所有与分析物浓度有关的公式都是这样的积分强度。当入射辐射强度  $I_0(v) = I_0$  时，则

$$I_a = \int_{\Delta v} K(v) dv = \int I_0 \Delta v(v) dv \quad (4-48)$$

由于积分吸收系数  $\int K(v) dv$  与峰值吸收系数  $K(v_0)$  间具有

确定的关系（由谱线轮廓积分得到，参看4.6）：

$$\int_{\Delta v} K(v) dv = \frac{\delta v_D}{2b} K(v_0) \quad (4-49)$$

式中b为与谱线轮廓有关的校正项，其值在 $1/\pi$ 至 $\sqrt{1n2}/\pi$ 之间， $\delta v_D (= 7.16 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{T/M}, M-\text{原子量}, T-\text{温度})$ 为Doppler半宽度。由式(4-42)、(4-45)、(4-48)及(4-49)可得

$$\int K(v) dv = \frac{\pi e^2}{m_e c} f_{1u} n_1 \quad (4-50)$$

$$A(v_0) = 0.434 \frac{2bl}{\delta v_D} \frac{\pi e^2}{m_e c} f_{1u} n_1 \quad (4-51)$$

可见积分吸收系数和峰值吸光度与产生吸收跃迁的低能级( $E_1$ )的原子密度 $n_1$ 之间具有确定的关系。 $n_1$ 与等离子体中气态分析物浓度n之间的关系同样可以由式(4-30)及(4-31)'得到。而对于共振吸收线而言，式(4-30)'及(4-31)'的指数项等于1（因为此时 $E_1 = E_0 = 0, E_1 = E_0 = 0$ ）。在一般场合，吸光度与气态分析物浓度的关系为

$$A(v_0) = 0.434 \frac{2bl}{\delta v_D} \cdot \frac{\pi e^2}{m_e c} \cdot \frac{g_1}{Z} \cdot f_{1u} (1-x) e^{-E_0/kT} n \quad (4-52)$$

及

$$A^+(v_0) = 0.434 \frac{2b^+l}{\delta v_{D^+}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_e c} \cdot \frac{g_{1^+}}{Z^+} \cdot f_{1u}^+ x e^{-E_1^+/kT} n \quad (4-53)$$

式中“+”号表示离子吸收线，在ICP放电中离子吸收是可能存在的。这两个公式是原子吸收或离子吸收光谱定量分析的主要依据。如以n与样品中分析物浓度的关系代入式(4-52)及(4-53)，则可得到吸光度与分析物浓度之间比较完整的函数形式。

可以看出，分析物的吸光度与发射强度一样，受着蒸发—原子化—激发—电离过程的影响，虽然其影响程度可能比发射强度小一些。

荧光强度 $I_f$ 取决于单位时间发射的光子数目，并与单位时间内为激发荧光而吸收的光子数目有关，二者的比值称为荧光量子效率，以 $\gamma_q$ 表示，因此荧光强度为<sup>[18]</sup>

$$I_f = \gamma_q I_a v_f / v_a \quad (4-54)$$

式中 $I_a$ 是吸收强度， $v_f$ 和 $v_a$ 分别为荧光频率和吸收光频率，对于共振荧光， $v_f = v_a$ 此时

$$I_f = \gamma_q I_a \quad (4-54)'$$

可见，当荧光量子效率（与能级结构和介质有关）固定时，荧光强度及吸收强度成正比。由式(4-54)'式(4-42)及式(4-30)'、(4-31)'可得原子荧光强度和离子荧光强度与气态分析物浓度的关系分别为

$$I_f = \gamma_q \frac{\pi e^2}{m_e c} \frac{g_1^-}{Z} I_0 l (1 - x) e^{-E_1} / kTn \quad (4-55)$$

及

$$I_f^+ = \gamma_q^+ \frac{\pi e^2}{m_e c} \frac{g_1^+}{Z^+} I_0 l x e^{-E_1} / kTn \quad (4-56)$$

由于荧光与入射光强度( $I_0$ 及 $I_0^+$ )成正比，因此采用高强度光源可使荧光强度明显增强。同样如以 $n$ 与分析物浓度之间的关系代入，则可得到荧光强度与分析物浓度关系的完整的函数形式，该函数与发射强度和吸光度相应的函数一样，将有助于了解在LTE下分析物的荧光强度（或发射强度和吸光度）与分析物在ICP放电中的蒸发-原子化-激发-电离过程之间的规律性联系，以便在实际工作中正确控制这些过程。

### 4.3.3 谱线强度-温度分布曲线和标准温度

根据以上所进行的讨论可以看出，温度变化对谱线强度（包

括发射强度、吸光度和荧光强度)的影响是复杂的。无论是激发-电离-离解过程，或是蒸发-扩散迁移过程，都存在着两种对立的来自温度的影响因素。上述所有与谱线强度及气态分析物浓度有关的公式都包含有温度影响因素项(如 $\alpha$ 或 $\epsilon v$ 、 $\tau$ 或 $1/e_p$ 、 $\beta$ 、 $x$ 或 $(1-x)$ 和 $e^{-E_j/kT}$ 等)。对于原子谱线，随着温度的升高，离解度 $\beta$ 及Boltzmann因子将增大，使谱线增强，而与电离有关的项 $(1-x)$ 将减小，使谱线减弱；同样，随着温度的升高，蒸发速度常数 $a$ 或局部挥发分数 $\epsilon v$ 将增大，使气态分析物浓度 $n$ 增大，而平均停留时间 $\tau$ 或与气体体积变化有关的因素 $1/e_p$ 将减小，使 $n$ 减小。在较低温度下，增强因素的贡献是主要的，谱线强度将随着温度的升高而增强；在温度较高时，减弱因素的贡献是主要的，谱线强度将随着温度的升高而减弱。因此强度(I、A、 $I_f$ )—温度(T)分布曲线一般具有极大值。当等离子体中分析物的挥发和原子化完全(此时 $\alpha$ 、 $\epsilon v$ 及 $\beta$ 与T无关)，并假定温度对等离子体体积的影响可以忽略，则极大值位置将主要取决于电离能 $E_i$ 〔决定 $(1-x)$ 项〕及激发能 $E_{ex}$ 。 $(=E_j$ ，决定 $e^{-E_j/kT}$ 项)，并与等离子体的电子密度 $n_e$ 有关〔影响 $(1-x)$ 项〕。此时极大值所对应的温度，称为标准温度(norm temperature)，用 $T_n$ 表示①。原子的激发能和电离能越大，相应谱线的 $T_n$ 值将越高。对于离子谱线，情况与原子谱线相似，因为温度足够高时，离子将进一步电离，所不同的只是I-T曲线极大值( $T_n$ )更移向高温。图4—5(a)和(b)所示者为钙和镁最灵敏的原子线和离子线的I-T曲线以及电离度随温度的变化曲线<sup>[233]</sup>。对于Ca I 422.7nm及Mg I 285.2nm的标准温度分别为3801K及4837K(电子密度 $n_e = 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 时)。

在LTE下，各谱线的标准温度可由下式计算：<sup>[234]</sup>

①“标准温度”概念只用于发射强度(I)—温度(T)分布。但吸光度(A)和荧光强度( $I_f$ )温度分布亦有极大值。

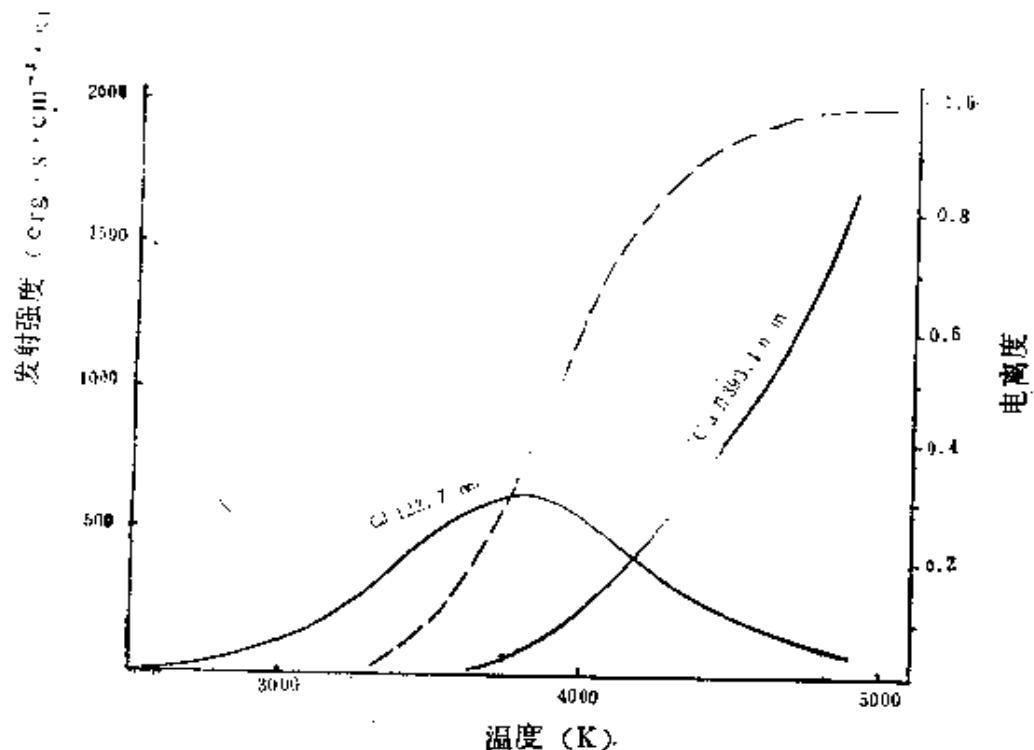


图4-5(a)  $\text{Ca I}$  和  $\text{Ca II}$  发射强度—温度曲线(——)及  $\text{Ca}$  电离度—温度  
曲线(……) [288]

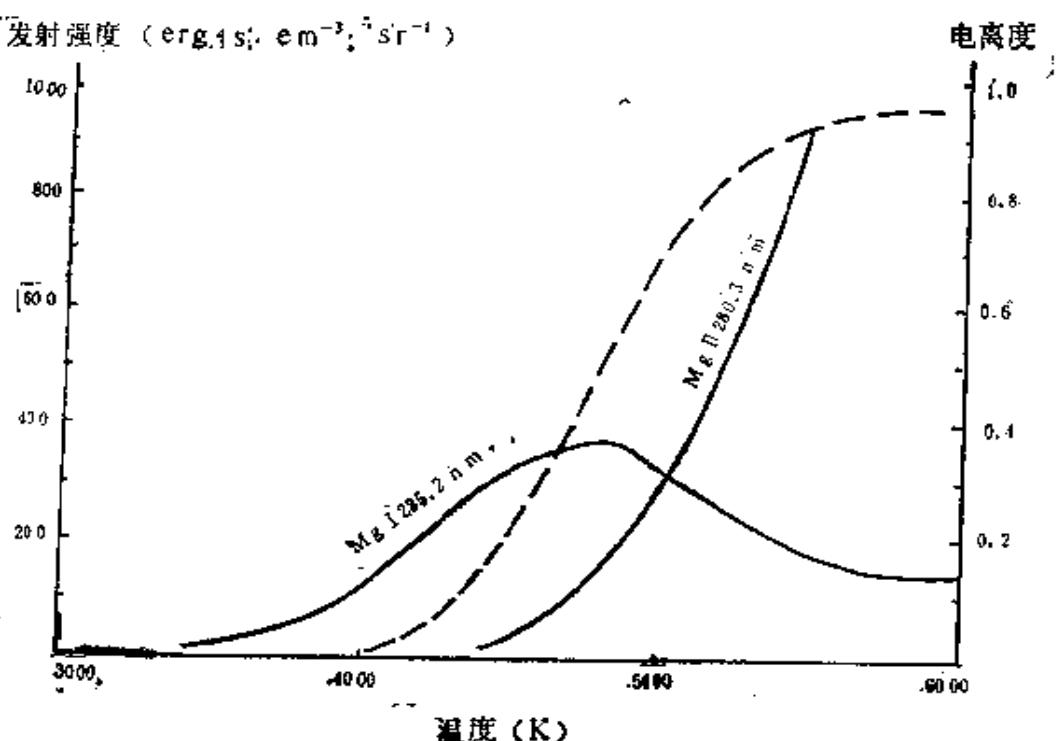


图4-5(b)  $\text{Mg I}$  和  $\text{Mg II}$  发射强度—温度曲线(——)及  $\text{Mg}$  电离  
度—温度曲线(……) [288]

$$T_n = \frac{950 (E_i)_j}{1 - 0.33 \frac{(E_{exc})_j}{(E_i)_j} + 0.37 \log \frac{(E_i)_j}{10} - 0.14 \log \left( \frac{Z_j}{Z_{j+1}} \cdot p_e \right)} \quad (4-57) \textcircled{1}$$

式中脚注“j”表示原子所处的电离状态，如“j”表示中性原子态，则“j+1”为一级电离态；如“j”表示一级电离态，则“j+1”为二级电离态，余类推。P<sub>e</sub>为等离子体中的电子分压，与电子密度的关系服从气体状态方程

$$P_e = n_e k T \quad (4-58)$$

可见T<sub>n</sub>与电离能(E<sub>i</sub>)、激发能(E<sub>exc</sub>)及电子分压(或电子密度n<sub>e</sub>)的关系是复杂的。但在某些场合，T<sub>n</sub>~E<sub>exc</sub>，T<sub>n</sub>~l<sub>0</sub>·n<sub>e</sub>之间可能局部具有线性关系，而不同谱线之间的标准温度相对值与n<sub>e</sub>关系不明显<sup>[285]</sup>。表4—2列出了在不同电子密度下若干元素谱线的标准温度值。可以看出，许多元素的谱线，特别是一些难激发的原子线(如Zn I和Cd I等)和离子线(如Cd II、Mn II、La I和La II等)，其标准温度常高于一般光源(如火焰和电弧等)所能提供的温度，这可能是这些光源对这些谱线检出能力较差的重要原因之一。如前所述，ICP放电具有较高的电子密度(约为10<sup>19</sup>~10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>，且以10<sup>20</sup>~10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup>居多，参看2.4)，照理标准温度更高，而其标准分析区的温度(约为4000~6500K)亦不比电弧温度(4000~7000K)高，检出能力应该更差。但是大量的事实已经证明，离子线具有高灵敏度是ICP放电最重要的特点之一。这一矛盾的出现，是ICP放电中原子的激发—电离偏离LTE的一个重要证据，说明以LTE为基础导出的Einstein—Boltzmann—Saha方程和标准温度计算公式对ICP放电不完全适用。

<sup>①</sup>该式可由式(4-48)微分，并令dT/dI=0求得，它的解相当复杂，文献[536]介绍了一种图解求解的方法。

表4—2 不同电子密度时若干元素谱线标准温度计算值<sup>①</sup>

| 谱线波长<br>(nm) | 标准温度<br>(K) | 电子密度<br>(m <sup>-3</sup> ) | 谱线波长<br>(nm) | 标准温度<br>(K) | 电子密度<br>(m <sup>-3</sup> ) |
|--------------|-------------|----------------------------|--------------|-------------|----------------------------|
| K I 766.5    | 2870        | $3 \times 10^{18}$         | Mn I 403.1   | 4671        | $3 \times 10^{18}$         |
| Na I 588.9   | 3470        | $3 \times 10^{18}$         |              | 6300        | $10^{22}$                  |
| Li I 670.8   | 2850        | $8 \times 10^{16}$         | Mn I 279.4   | 4838        | $3 \times 10^{18}$         |
|              | 3578        | $3 \times 10^{18}$         | Co I 345.8   | 5078        | $3 \times 10^{18}$         |
|              | 4900        | $10^{22}$                  | Cd I 228.8   | 5655        | $3 \times 10^{18}$         |
| Li I 610.3   | 3878        | $3 \times 10^{18}$         |              | 11000       | $2 \times 10^{21}$         |
| Ba I 553.6   | 2650        | $8 \times 10^{16}$         | Zn I 213.9   | 11500       | $6 \times 10^{21}$         |
|              | 3100        | $3 \times 10^{18}$         | Ba I 455.4   | 6600        | $2 \times 10^{20}$         |
|              | 4500        | $10^{22}$                  |              | 8000        | $10^{23}$                  |
| Sr I 460.7   | 3510        | $3 \times 10^{18}$         | La I 403.1   | 8000        | $2 \times 10^{22}$         |
| Ca I 422.7   | 3801        | $3 \times 10^{18}$         |              | 8800        | $10^{22}$                  |
| Mg I 285.3   | 4837        | $3 \times 10^{18}$         | La I 408.6   | 8870        | $10^{22}$                  |
| Mg I 383.8   | 5048        | $3 \times 10^{18}$         | La I 398.8   | 8980        | $10^{22}$                  |
| Al I 396.2   | 4465        | $3 \times 10^{18}$         | La I 412.3   | 9040        | $10^{22}$                  |
| La I 418.7   | 2830        | $10^{22}$                  | Ca I 396.8   | 9600        | $3 \times 10^{18}$         |
| La I 512.2   | 2900        | $8 \times 10^{16}$         | Mg I 280.3   | 13700       | $3 \times 10^{18}$         |
|              | 5100        | $10^{22}$                  | Mn I 257.6   | 14000       | $2 \times 10^{23}$         |
| Cr I 425.4   | 4372        | $3 \times 10^{18}$         | Cd I 226.5   | 15600       | $2 \times 10^{22}$         |
| Cr I 357.8   | 4448        | $3 \times 10^{18}$         | La I 237.9   | 17200       | $2 \times 10^{22}$         |
| Mn I 403.1   | 3700        | $6 \times 10^{16}$         |              |             |                            |

①数据分别取自文献[94, 95, 236]

#### 4.4 ICP放电的超热布居效应

ICP放电(主要指Ar-ICP, 下同)偏离LTE的主要特征, 除了2.6所介绍的表现为激发温度( $T_{exc}$ )、电离温度

( $T_{ion}$ )及气体动力学温度( $T_g$ )不一致外，在实际和理论上具有重要意义的是存在超热布居 (suprathermal population) 或过布居 (over-population) 现象，即处于各能级状态的粒子数(即布居)——离子和原子密度比按 Saha 和 Boltzmann 方程所计算的数值大，而另一些状态的粒子数则可能表现为欠布居 (under-population) 现象，即比 Saha-Boltzmann 方程计算的数值小。<sup>[286]</sup>这种过布居现象常常使光谱线的发射强度比LTE条件的计算值大，特别对于离子谱线，这种现象更为严重。表4—3列出若干元素的离子线-原子线强度比的实验值和LTE下的计算值的比较，表中的数据分别为 Boumans 等<sup>[94]</sup>、 Furuta 等<sup>[93]</sup> 和 Blades<sup>[288]</sup> 所得到。Furuta 等的数据系由不同观测高度时该强度比的径向分布曲线得到的，而 Blades 的结果是考虑“副电离”(参看下节)校正的强度比计算值。可见，强度比的实验值比计算值约大1~3个数量级。根据文献，这种过布居效应的产生，可能与亚稳态氩原子的作用(和 Penning 电离)、辐射俘获和副电离效应，以及离子—电子复合过程等的贡献有关。

#### 4.4.1 亚稳态氩原子的作用和Penning电离激发

如前所述，在一般情况下原子(或离子)的激发和电离主要是由于与等离子体中自由电子发生非弹性碰撞(第一类碰撞)，或与激发态粒子——原子或离子、分子发生非弹性碰撞(第二类碰撞)所引起，但是在普通光源中激发态原子(或离子)密度很小，因第二类碰撞引起的激发和电离是微不足道的，往往可以忽略。因此在LTE下原子(或离子)的激发碰撞和电离碰撞主要由电子来承担，这是LTE的主要特征之一。

在ICP放电中，情况则有些不同。它除具有较高的电子密度(如前所述，约比电弧光源高约两个数量级)外，还存在着较大密度的氩原子和氩离子。由于氩原子具有能量不太高的亚稳能级

表4-3 若干元素的离子—原子线对强度比的比较 ( $R = I^+ / I$ )

| 原子—原子线对<br>(nm)         | Boumans等结果①          |                      |                                  | Furuta等结果②      |                  |                                  | Blades<br>结果③                    |                                  |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                         | $R_{\text{实验}}$      | $R_{\text{LTE}}$     | $R_{\text{实验}} / R_{\text{LTE}}$ | $R_{\text{实验}}$ | $R_{\text{LTE}}$ | $R_{\text{实验}} / R_{\text{LTE}}$ | $R_{\text{实验}} / R_{\text{LTE}}$ | $R_{\text{实验}} / R_{\text{LTE}}$ |
| Ba I 455.4 - Ba I 553.5 | $5.6 \times 10^2$    | $1.5 \times 10^6$    | $3.8 \times 10^2$                | $6.0 \sim 210$  | 4.0              | $1.5 \sim 53$                    | $1.39 \times 10^2$               | —                                |
| Ca I 393.4 - Ca I 422.7 | —                    | —                    | —                                | $1.2 \sim 71$   | 1.7              | $7.1 \sim 42$                    | —                                | —                                |
| La I 408.7 - La I 521.2 | $3.8 \times 10^2$    | $1.6 \times 10^6$    | $2.4 \times 10^2$                | —               | —                | —                                | $5.03 \times 10^2$               | —                                |
| V I 309.3 - V I 437.9   | $1.1 \times 10^1$    | $1.7 \times 10^{-1}$ | $6.5 \times 10^1$                | —               | —                | —                                | $5.20 \times 10^1$               | —                                |
| Mn I 257.6 - Mn I 403.1 | $1.3 \times 10^1$    | $2.4 \times 10^{-1}$ | $5.5 \times 10^1$                | —               | —                | —                                | $7.88 \times 10^1$               | —                                |
| Mn I 294.9 - Mn I 279.5 | —                    | —                    | —                                | $1.5 \sim 3.6$  | 0.16             | $3.4 \sim 22.5$                  | —                                | —                                |
| Mg I 279.5 - Mg I 285.2 | $1.1 \times 10^{-1}$ | $8.5 \times 10^{-2}$ | $3.1 \times 10^2$                | $4.3 \sim 11.5$ | 0.08             | $34 \sim 144$                    | $1.09 \times 10^1$               | —                                |
| Pd I 248.1 - Pd I 361.0 | $2.7 \times 10^{-1}$ | $1.4 \times 10^{-4}$ | $1.9 \times 10^1$                | —               | —                | —                                | $4.50 \times 10^{-2}$            | —                                |
| Cd I 226.5 - Cd I 228.8 | $8.7 \times 10^{-1}$ | $2.9 \times 10^{-2}$ | $3.0 \times 10^1$                | —               | —                | —                                | $9.30 \times 10^0$               | —                                |
| Zn I 206.2 - Zn I 213.9 | —                    | —                    | —                                | $0.1 \sim 0.4$  | 0.007            | $14 \sim 57$                     | —                                | —                                |
| Be I 313.1 - Be I 234.9 | $9.4 \times 10^{-1}$ | $2.9 \times 10^{-8}$ | $3.2 \times 10^3$                | —               | —                | —                                | $3.16 \times 10^{-1}$            | —                                |

①  $T = 5850k$ ,  $n_1 = 10^{12} \text{ m}^{-3}$ , 观测高度mm, 功率1.15Kw。

②  $T = 5300k$ ,  $n_1 = 10^{12} \text{ m}^{-3}$ , R实验为不同观测高度径向分布数据。

③  $R_{\text{AI}}$  考虑“副电离”(“assisted ionization”)校正的计算值,  $T = 5850k$ ,  $n_1 = 4 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$ 。

(其能量为11.55和11.71eV)，在Ar—ICP放电中一般具有较高的亚稳态氩原子(以 $\text{Ar}^m$ 表示)密度，其数值可达 $10^{17}\sim 10^{20}$  $\text{m}^{-3}$ <sup>[74, 84, 237]</sup>因此，在此场合原子的激发和电离除了与电子的碰撞激发电离外，与 $\text{Ar}^m$ 的第二类碰撞引起的电离激发可能起着重要的作用。例如



或



式中 $\text{M}^+$ 和 $\text{M}^{++}$ 为分析物的基态离子和激发态离子。这种与激发态粒子(亚稳态也是一种激发态)的第二类碰撞引起的电离称为Penning电离。但是仅当 $\text{Ar}^m$ 的激发能 $E_m^{\text{Ar}}$ 大于或等于分析物原子的电离能 $E_i^{\text{M}}$ 时这种电离才能发生，而当 $E_m^{\text{Ar}} \geq E_i^{\text{M}}$ 时，Penning电离过程将主要按式(4-59)进行，而当 $E_m^{\text{Ar}} \approx E_i^{\text{M}} + E_{\text{exc}}$ 时，将主要按式(4-60)进行。Mermet<sup>[235]</sup>，嗣后Boumans和de Boer<sup>[84]</sup>曾认为亚稳态氩 $\text{Ar}^m$ 的这种Penning电离激发作用是引起ICP放电中原子的电离和激发过布居，以及离子线较灵敏的主要原因。由于碰撞粒子的能量越接近，因第二类碰撞引起的能量传递越有效，因此那些“激发能+电离能”与 $\text{Ar}^m$ 的激发能( $E_m^{\text{Ar}} = 11.55\text{eV}$ 及 $11.75\text{eV}$ )相近的谱线(例如 $E_i^{\text{M}} + E_{\text{exc}} = 10\sim 11\text{eV}$ )，激发几率可能较大，<sup>[239]</sup>过布居效应较显著。Robin<sup>[74]</sup>在评述 $\text{Ar}^m$ 这一作用时还认为，基于类似的理由，在ICP放电不太高的激发温度下，那些“电离能+激发能”高达 $26\sim 30\text{eV}$ 的谱线(如 $\text{S}^{[240]}$ 、 $\text{Ti II}$ 和卤素<sup>[238]</sup>等 $\text{Ar}^+$ 谱线)所以能够出现，可能是由于亚稳态氩离子( $E_m = 32.6\sim 34.25\text{eV}$ )的贡献。何志壮<sup>[241]</sup>亦把对交流电弧、 $\text{N}_2-\text{Ar}-\text{ICP}$

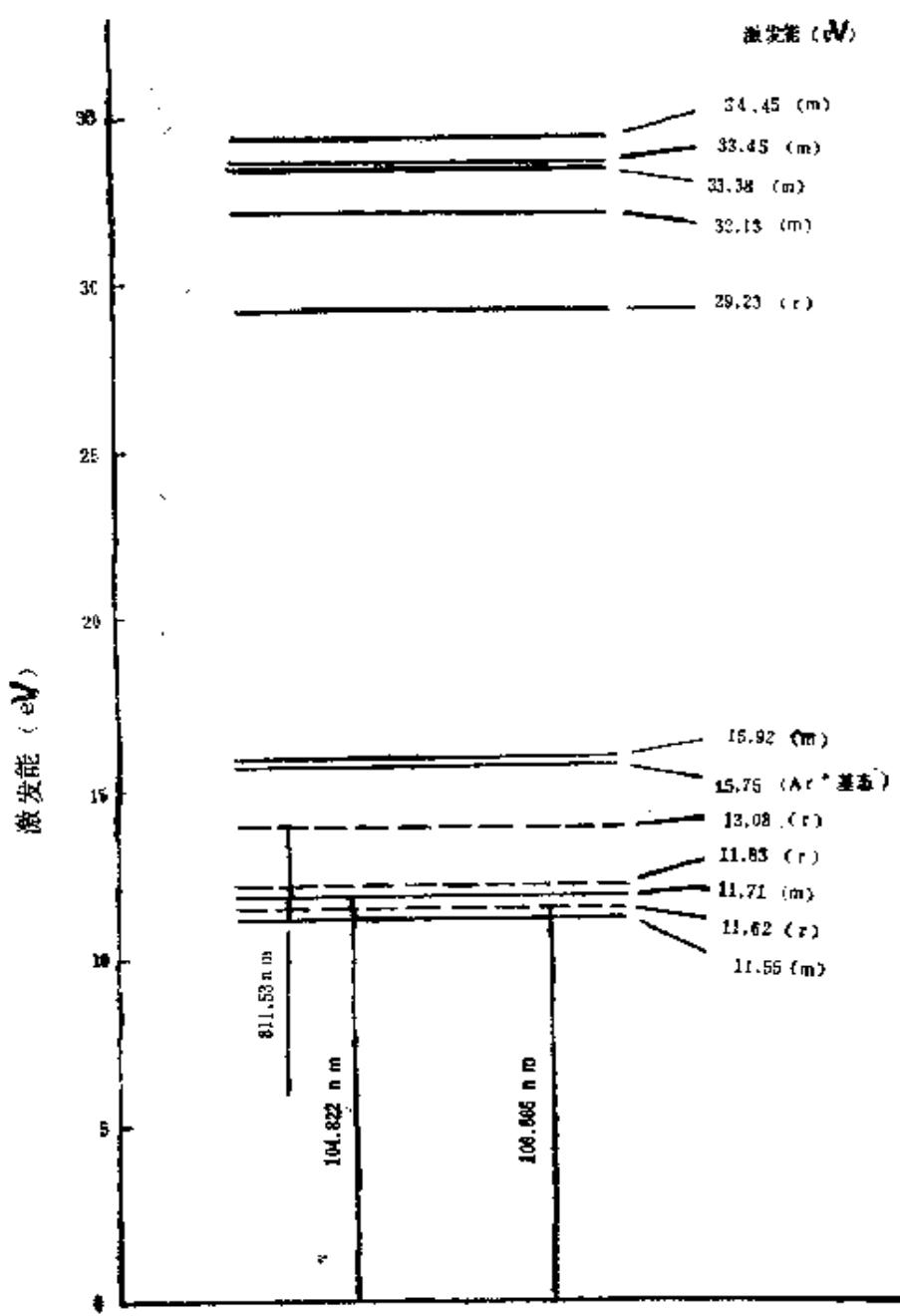


图4-6 Ar和Ar<sup>+</sup>若干辐射态(r)和亚稳态(m)能量<sup>(74)</sup>

及Ar-ICP所作的比较测量中所观察到的Ar-ICP及N<sub>2</sub>-Ar-ICP对若干元素的离子-原子线对强度比的这种选择性增强现象归因于亚稳态氩原子的作用。图4-6给出氩原子(Ar)和氩离子(Ar<sup>+</sup>)若干共振辐射态(r)和亚稳态(m)的能级图及能量值。<sup>[74]</sup>

根据Boumans和de Boer的见解<sup>[94]</sup>，亚稳态氩原子除了是一种有效的“电离剂”(“ionizer”)，通过Penning电离过程使其他原子电离激发)外，也是一种易电离的“被电离者”(“ionizant”)，后者由Saha电离过程来实现，即



其电离平衡常数〔参看式(4-21)''〕为

$$K_{Ar^m} = \frac{n_{Ar^r} + n_e}{n_{Ar^m}} = 4.83 \cdot 10^{21} \frac{Z_{Ar^r}}{Z_{Ar^m}} T^3 / z \cdot \\ 10^{-\frac{5040}{T}} (E_i^{Ar} - E_m^{Ar}) \quad (4-62)$$

亚稳态氩原子的配分函数Z<sub>Ar<sup>m</sup></sub>可由两个亚稳态的统计权重来确定。而亚稳态的“电离能”为

$$E_i^{Ar^m} = E_i^{Ar} - E_m^{Ar} = 15.75 - 11.55 = 4.20 \text{ eV}$$

可见Ar<sup>m</sup>比碱金属钾(K)更易电离( $E_i^K = 4.339 \text{ eV}$ )，因而如同K一样，在ICP放电中可以进行有效的电离。这可能是ICP放电具有较高电子密度(“电子密度过布居”)的原因之一。

因之，对于Ar-ICP放电中原子(和离子)的电离和激发来说，亚稳态氩原子密度(n<sub>Ar<sup>m</sup></sub>)可能是除了温度和电子密度之外又一个十分重要的参数。与温度和电子密度一样，n<sub>Ar<sup>m</sup></sub>的高低同样与耦合到等离子体的功率和载气流量等密切相关，在不同空间位置，n<sub>Ar<sup>m</sup></sub>也极不相同。Uchida等<sup>[242, 243]</sup>及其他一些工作者<sup>[237, 244]</sup>曾用原子吸收光谱法(AAS)测量了Ar<sup>m</sup>的密度。图4-7和图4-8所示即分别为Uchida等<sup>[242]</sup>和Nojiri

等<sup>[237]</sup>所得到的Ar<sup>m</sup>吸光度与功率、载气流量的关系曲线及n<sub>Ar</sub><sup>m</sup>的径向分布轮廓。前者系采用Ar-MIP锐线光源和Ar I 811.5nm(下能级为亚稳态<sup>3</sup>P<sub>2</sub>)谱线，而后的n<sub>Ar</sub><sup>m</sup>值系由所得吸光度数据(用空心阴极光源)计算得到的。可以看出，采用较大的功率将使亚稳态氩原子密度n<sub>Ar</sub><sup>m</sup>增大，而过大的载气流量(如>0.4L/min) n<sub>Ar</sub><sup>m</sup>将减少，这可能与Ar载气的冷却作用有关；n<sub>Ar</sub><sup>m</sup>径向分布情况与n<sub>e</sub>的分布曲线(图2-7)，相似，通入载气时亦出现离轴峰。

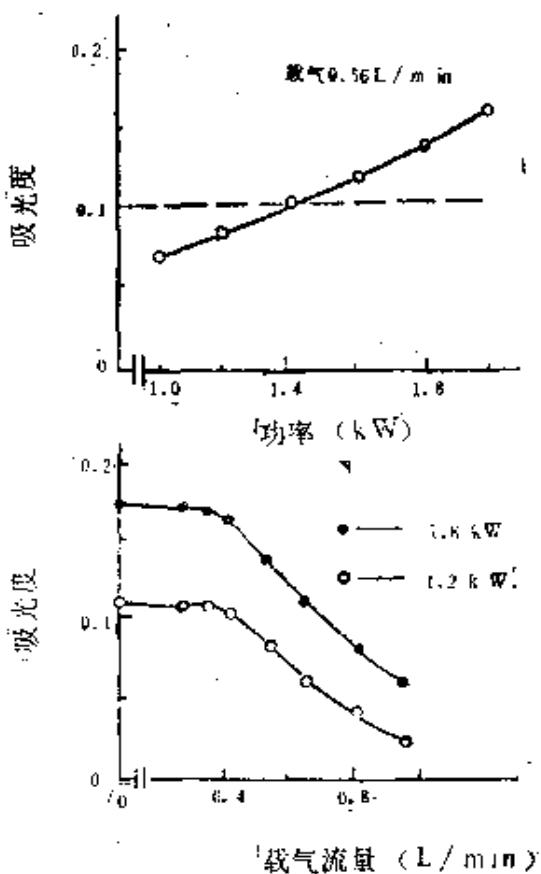


图4-7 Ar<sup>m</sup>的吸光度—功率及吸光度—载气流量曲线<sup>[242]</sup>

显然，如果上述亚稳态氩原子作用的模型是可信的，或可推断非氩ICP亦可能存在类似的作用。例如在N<sub>2</sub>-ICP或N<sub>2</sub>-Ar

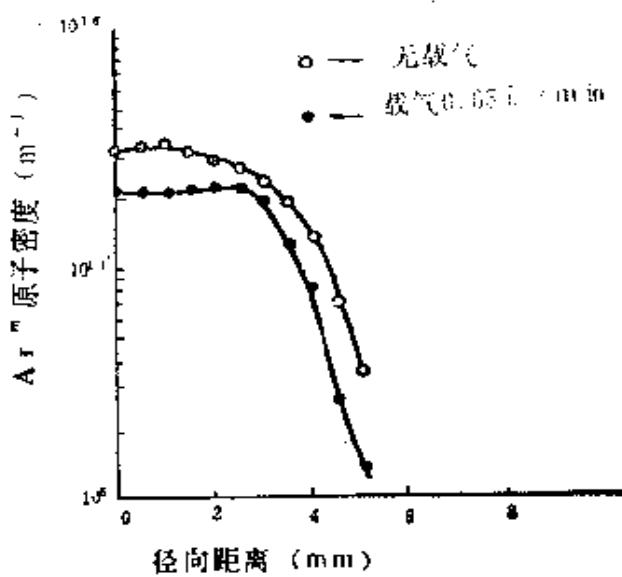


图4-8 不同Ar载气流量时 $\text{Ar}^m$ 密度径向分布轮廓<sup>[237]</sup> (功率1.5kW, 观测高度15mm)

- ICP放电中亦可能存在亚稳态氮分子 ( $E_m^N$  为 6.17、8.16 及 9.66 eV) 或原子的作用; 而 He - ICP 放电中, 亚稳态氦原子 ( $E_m^{\text{He}}$  为 19.72 eV,  $2^3S$ ) 作用如果存在的话, 则将可改善对卤素等难激发元素的激发条件, 这或许是后者对这些元素检出能力较高的原因。

#### 4.4.2 辐射俘获和副电离效应

虽然, 亚稳态氩原子作用的模型可以成功地解释 Ar - ICP 放电所观察到的许多现象 (例如较高的激发效率和电离度、离子线的高灵敏度、高的电子密度等), 并曾受到 ICP 光谱分析工作者的广泛注意, 甚至 Robin<sup>[74]</sup> 在评述该模型时表示赞同 Boumans<sup>[94]</sup> 的见解: “从根本上讲, ICP 良好的分析特性, Ar 肩负着主要的责任, 特别对于离子线的高灵敏度和不存在电离干扰是如此”。但是, 根据一般的激发理论, 高的亚稳态氩原子密度 (在 Ar - ICP 放电中,  $\text{Ar}^m$  密度也是过布居的), 至少必须满足下列条件之一才能存在<sup>[245]</sup>:

- (1) 等离子体中碰撞不占支配地位;
- (2) 粒子能量转移时自由电子不具有Maxwell速度分布;
- (3) 高频场的能量变化速度比所有粒子及能级间达到稳定平衡的速度快。

对于大气压下的ICP放电，至少条件(1)是不具备的。特别是 $\text{Ar}^m$  ( $4^3P_2$ 和 $4^3P_0$ ) 与其他氩原子碰撞很容易变为辐射态  $4^3P_1$  和  $4^1P_1$ 。由图4-6可以看出，这些能级的能量是十分接近的，即  $4^3P_1$  仅比  $4^3P_2$  高  $0.07\text{eV}$ ， $4^1P_1$  仅比  $4^3P_0$  高  $0.12\text{eV}$ 。Blades等<sup>(244)</sup> 曾计算在典型的等离子体温度下， $\text{Ar}^m$  的碰撞频率约为  $10^9\text{s}^{-1}$  (在  $7000\text{K}$  时  $\sim 6 \times 10^9\text{s}^{-1}$ ，碰撞截面  $6.4\text{nm}^2$ <sup>(237)</sup>)，故  $\text{Ar}^m$  可以很快地相互转变为辐射态，由于后者的寿命一般仅  $10^{-8}\text{s}$  左右，似乎在 Ar-ICP 放电中，即使观测高度在  $15 \sim 20\text{mm}$  区域， $n_{\text{Ar}^m}$  过布居的存在也是不可思议的。但是 Blades 等<sup>(244)</sup> 所作的研究表明，在 Ar-ICP 放电中不仅亚稳态 ( $\text{Ar}^m$ )

表4—4 若干Ar谱线的吸光能级状态及吸光度<sup>(244)</sup>

| Ar I 谱线波长<br>(nm) | 吸光能级状态<br>(光谱项) ① | 吸收振子强度             |                    | 吸光度<br>(A) |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------|
|                   |                   | (f <sub>lu</sub> ) | (f <sub>lu</sub> ) |            |
| 727.3             | ${}^3P_1$ (r)     | 0.0159             |                    | 0.171      |
| 738.4             | ${}^3P_1$ (r)     | 0.119              |                    | 0.116      |
| 750.4             | ${}^1P_1$ (r)     | 0.133              |                    | 0.122      |
| 751.5             | ${}^3P_1$ (r)     | 0.121              |                    | 0.126      |
| 763.5             | ${}^3P_2$ (m)     | 0.239              |                    | 0.146      |
| 794.8             | ${}^3P_0$ (m)     | 0.56               |                    | 0.088      |
| 800.6             | ${}^3P_1$ (r)     | 0.075              |                    | 0.108      |
| 801.5             | ${}^3P_2$ (m)     | 0.092              |                    | 0.095      |
| 810.4             | ${}^3P_1$ (r)     | 0.273              |                    | 0.091      |
| 811.5             | ${}^3P_2$ (m)     | 0.51               |                    | 0.115      |

① m—亚稳态，r—辐射态

是过布居的，而且辐射态 ( $\text{Ar}^*$ ) 的粒子密度具有与  $n_{\text{Ar}}^m$  可比的数值。表4—4即为他们所得到的若干谱线的吸光能级状态和吸光度值（图4—9为Ar原子的部分能级图和用于吸收或发射测量的谱线）。可以看出，辐射态和亚稳态氩原子的吸光度数值并无显著性差异。这种现象更难应用一般激发理论来解释。Blades 等<sup>[244]</sup>认为，在Ar-ICP放电中这种激发态氩原子  $\text{Ar}^*$ （包括亚稳态和辐射态）密度的过布居，主要是由于“辐射俘获”（“ $r$ -radiation trapping”）效应所引起。

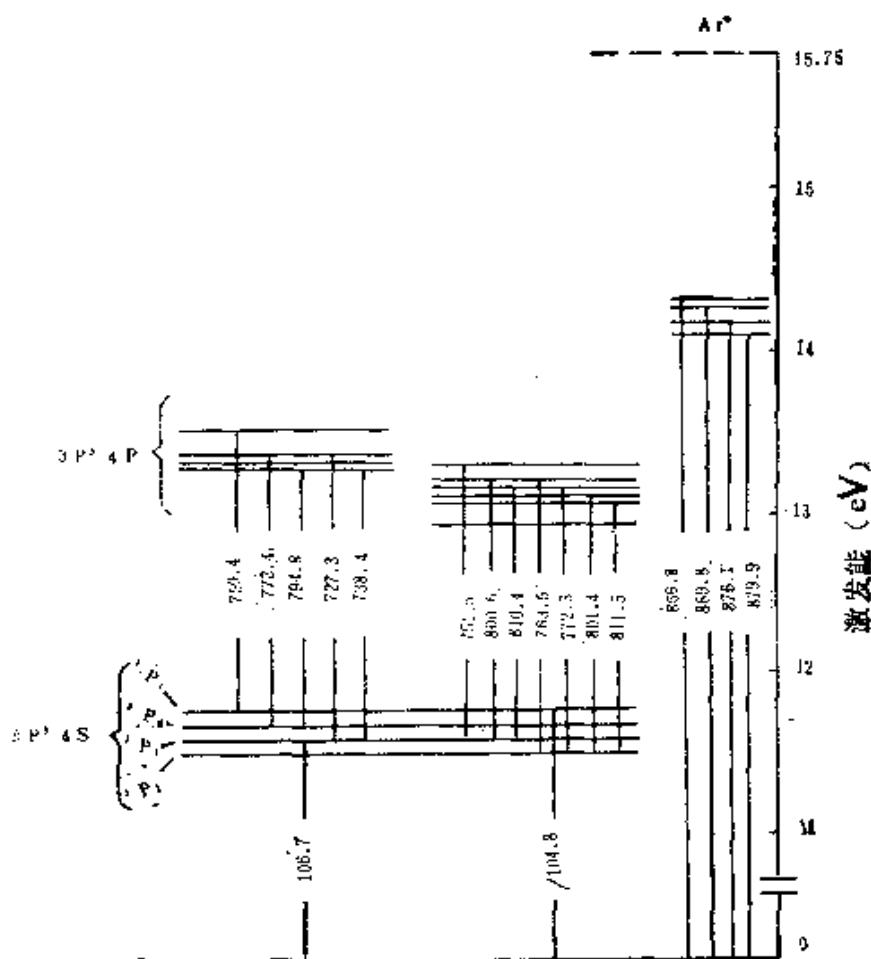


图4—9 氩原子部分能级图及辐射跃迁线(波长, nm)<sup>[244]</sup>

所谓“辐射俘获”效应是指分析通道中激发态粒子的辐射去激发过程因为对周围辐射的再吸收（例如吸收来自环形外区的光子流）而延缓，使其表观寿命增长的效应。理论上激发态氩原子( $\text{Ar}^*$ )的这种表观寿命可达毫秒(ms)数量级（相当于辐射被“束缚”在激发态的周期），足以发生Penning电离激发过程，而且辐射态和亚稳态所起的作用是一样的。因此辐射俘获模型同样可以成功地解释亚稳态氩原子作用模型所能解释的那些过布居现象，而可避免后一模型本身所存在的那种“不可思议”的矛盾。同时，根据这个模型，不仅靠近亚稳态( $^1P_0$ 及 $^3P_2$ )的激发能较低的辐射态( $^1P_1$ 和 $^3P_1$ )与亚稳态一样是有效的“电离剂”和“被电离者”，而且那些具有较高激发能的 $\text{Ar}^*$ 能级也是有效的“电离剂”，它可能是那些“电离能+激发能”比 $E_m^{\text{Ar}} (= 11.55\text{eV} \text{ 及 } 11.71\text{eV})$ 大的激发态粒子密度过布居的原因。

如前所述，在ICP放电中分析通道具有较低的温度（一般为 $3000\sim 6000\text{K}$ 或 $4000\sim 6500\text{K}$ ），按以LTE为基础的Boltzmann方程和Saha方程〔分别参看式(4-13)及(4-21)〕计算所得到的 $\text{Ar}^*$ 的密度( $n_{\text{Ar}^*}$ )及电子密度( $n_e$ )将较小，而环形外区（感应区）温度常可高达 $10000\text{K}$ 以上，与此相对应将具有很强的由 $\text{Ar}^*$ 发射的光子流。根据辐射俘获模型，这种强的光子流将被与其相邻的分析通道中的 $\text{Ar}$ 原子所俘获，而使其激发态布居增大至与环形外区温度所表征的程度，其净结果相当于通道中的“温度”提高到环形外区的温度。此时，通道中激发态氩原子密度( $n_{\text{Ar}^*}$ )可用Boltzmann方程来计算，即

$$n_{\text{Ar}^*} = n_{\text{Ar}_r} \frac{g_{\text{Ar}^*}}{Z_{\text{Ar}}} e^{-E_{\text{Ar}^*}/kT} \quad (4-63)$$

式中 $g_{\text{Ar}^*}$ 为激发态统计权重， $Z_{\text{Ar}}$ 为 $\text{Ar}$ 原子配分函数， $E_{\text{Ar}^*}$ 为 $\text{Ar}^*$ 的激发能， $n_{\text{Ar}_r}$ 为 $\text{Ar}$ 原子总密度， $T$ 为环形外区温度。这种以环形外区温度（如 $10000\text{K}$ ）代替实际通道温度计算得到的

$n_{Ar^+}$  将明显大于由通道温度时的计算值，因此这个模型可以成功地解释  $n_{Ar^+}$  过布居现象。根据这个模型，电子密度的过布居主要是由于四个较低能量的亚稳态和辐射态 ( $^3p_2$ 、 $^3p_1$ 、 $^3p_0$  及  $^1p_1$ ) 的 Saha 电离所引起，其电离过程与亚稳态氩原子的电离一样。只要以  $n_{Ar^+}^*$ 、 $Z_{Ar^+}^*$  及  $E_{Ar^+}^*$  代替  $n_{Ar^m}$ 、 $Z_{Ar^m}$  及  $E_{Ar^m}$ ，便可由式 (4—62) 计算出  $n_e$  值。在此场合， $Z_{Ar^+}^*$  为四个能级统计权重之和 (= 12)， $E_{Ar^+}^*$  为四个能级的平均激发能 (= 11.68 eV)。而该四能级的平均电离能为

$$E_{Ar^+}^{Ar^*} = E_{Ar^+}^{Ar} - E_{Ar^*}^* = 15.75 - 11.68 = 4.07 \text{ eV}$$

因此  $Ar^*$  ( $^3p_2$ 、 $^3p_1$ 、 $^3p_0$ 、 $^1p_1$ ) 同样是一种比碱金属更易电离的“被电离者”。

分析物通道中总的电子密度 ( $n_e$ ) 等于氩原子 ( $Ar$ )、分析物 ( $M$ ) 及  $Ar^*$  ( $^3p_2$ 、 $^3p_1$ 、 $^3p_0$ 、 $^1p_1$ ) 电离所产生的离子之和，即

$$n_e = n_{Ar^+} + n_{M^+} + n_{Ar^*}^+ \quad (4-64)$$

式中最后一项  $n_{Ar^*}^+$  表示由  $Ar^*$  ( $^3p_2$ 、 $^3p_1$ 、 $^3p_0$ 、 $^1p_1$ ) 电离所产生的  $Ar^+$ 。根据相应的 Saha 方程可得

$$n_e = \frac{n_{Ar+Ar^+}}{\frac{n_e}{K_{Ar}} + 1} + \frac{n_{M+M^+}}{\frac{n_e}{K_M} + 1} + \frac{n_{Ar^*+Ar^+}}{\frac{n_e}{K_{Ar^*}} + 1} \quad (4-65)$$

式中  $n_{Ar+Ar^+}$ 、 $n_{M+M^+}$ 、 $n_{Ar^*+Ar^+}$  为相应粒子的总密度。由于 ICP 放电中辐射俘获效应的存在， $n_{Ar^*+Ar^+}$  具有较高的数值，而  $K_{Ar^*}$  值又较小，因而按 (4—65) 计算得到的电子密度将明显大于单纯由  $Ar$  及  $M$  电离所产生的电子密度<sup>①</sup>。这种由于辐射俘获效应导致 ICP 放电通道中电子密度的过布居效应，Blades<sup>[233]</sup>

①  $n_{M+M^+}$  一般很小，在总电子密度计算时，分析物  $M$  电离的贡献一般可以忽略，但是它受总电子密度变化的影响则十分敏感。

称其为“副电离”(“assisted ionization”)效应。表4—5列出了环形外区温度分别为10000K及12000K时考虑和不考虑副电离效应的Ar—ICP放电通道中的电子密度。可以看出，这种副电离效应引起电子密度的增大十分明显，当分析通道温度不太高时尤其是这样；其次，尽管道温度在较大范围变化(如3000~

**表4—5 考虑和不考虑副电离时Ar—ICP放电通道中的电子密度**

| 分析通道温度<br>(K) | 不考虑副电离时的<br>电子密度( $m^{-3}$ ) | 考虑副电离时的电子密度( $m^{-3}$ ) |                        |
|---------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|
|               |                              | 环形外区温度<br>10000K        | 环形外区温度<br>12000K       |
| 2500          | $5.528 \times 10^{13}$       | $8.650 \times 10^{13}$  | $2.923 \times 10^{14}$ |
| 3000          | $9.839 \times 10^{14}$       | $2.766 \times 10^{15}$  | $1.268 \times 10^{16}$ |
| 3500          | $3.835 \times 10^{15}$       | $3.364 \times 10^{15}$  | $2.564 \times 10^{16}$ |
| 4000          | $1.575 \times 10^{16}$       | $3.009 \times 10^{16}$  | $2.906 \times 10^{16}$ |
| 4500          | $1.804 \times 10^{17}$       | $2.745 \times 10^{17}$  | $2.712 \times 10^{18}$ |
| 5000          | $1.400 \times 10^{18}$       | $2.480 \times 10^{18}$  | $2.466 \times 10^{19}$ |
| 5500          | $7.554 \times 10^{18}$       | $2.478 \times 10^{19}$  | $2.249 \times 10^{20}$ |
| 6000          | $3.085 \times 10^{19}$       | $4.283 \times 10^{19}$  | $2.109 \times 10^{20}$ |
| 6500          | $1.016 \times 10^{20}$       | $1.116 \times 10^{20}$  | $2.342 \times 10^{20}$ |
| 7000          | $2.833 \times 10^{20}$       | $2.922 \times 10^{20}$  | $3.852 \times 10^{20}$ |
| 7500          | $6.899 \times 10^{20}$       | $6.981 \times 10^{20}$  | $7.770 \times 10^{20}$ |
| 8000          | $1.507 \times 10^{21}$       | $1.514 \times 10^{21}$  | $1.585 \times 10^{21}$ |
| 8500          | $3.008 \times 10^{21}$       | $3.015 \times 10^{21}$  | $3.081 \times 10^{21}$ |
| 9000          | $5.575 \times 10^{21}$       | $5.581 \times 10^{21}$  | $5.844 \times 10^{21}$ |
| 9500          | $9.701 \times 10^{21}$       | $9.707 \times 10^{21}$  | $9.767 \times 10^{21}$ |
| 10000         | $1.599 \times 10^{22}$       | $1.600 \times 10^{22}$  | $1.805 \times 10^{22}$ |

6000K，相当于文献<sup>(8,5)</sup>中观测高度为7~16mm所对应的温度，参看图2—6b)，但n<sub>e</sub>几乎保持不变，当环形外区为10000K时，

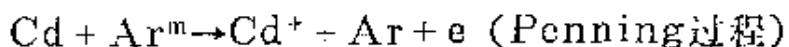
$n_e$  约为  $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ，比不考虑副电离效应时的电子密度（约  $10^{16}$   $\sim 3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ）约高  $10^0 \sim 10^4$  倍。

根据辐射俘获和副电离模型，只要假设ICP放电环形外区的高温氩气体与分析物通道较低温度氩气体之间，能够通过辐射俘获过程而进行激发能的快速交换，以环形外区温度代替通道温度，便可应用LTE条件下的一般规律成功地解释Ar-ICP所观察到的各种过布居现象（有时不必借助于Penning电离激发过程）。例如图4—3中Baumans等所得到的离子-原子线对强度比实验值( $R_{\text{实验}}$ )与LTE下计算值( $R_{\text{LTE}}$ )的差值，只要在计算时以同温度(5850K)的考虑副电离效应的电子密度值 $n_e$ ( $= 4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ )代替 $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ，便可明显减少（由表4—3可以看出， $R_{\text{实验}}$ 与 $R_{\text{AI}}$ 的变化规律相当一致）。同时，由于光子流来自环形外区，因此分析物通道与环形外区界面上，这种辐射俘获和副电离效应可能更为显著，这或许可以解释图2—11所示的通道边缘区对LTE的明显偏离。

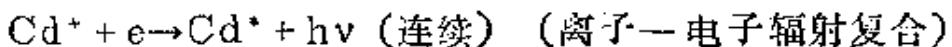
显然，如果上述辐射俘获和副电离效应的模型是可信的，则可预期高的Ar原子密度对于“俘获”或“束缚”辐射将更有利。因此高于大气压的ICP放电， $\text{Ar}^*$ 密度和电子密度的过布居效应可能更显著；而低气压下的放电，相应的效应将减少或变得不重要，在此场合 $n_{\text{Ar}^*}$ 可以保持相对较大的数值（因为猝灭碰撞几率较小）， $\text{Ar}^*$ 引起的激发可能起着重要的作用（例如空心阴极放电和Grimm辉光放电中原子的电离激发）。

#### 4.4.3 离子-电子复合效应

虽然，辐射俘获效应和亚稳态作用模型都可以成功地解释Ar-ICP放电中离子线的高灵敏度（通过Penning电离激发过程），但是对于原子线的激发，有时必须假定是由于Penning过程所产生的离子与等离子体中电子发生离子-电子辐射复合过程来实现。例如CdI的激发过程就是这样：<sup>[95]</sup>



(4-66)



(4-67)

如前所述(参看4.3.1)，这种离子-电子二体辐射复合过程可能造成对LTE条件的偏离，虽然这种辐射复合过程并不是在基态离子和基态原子之间发生，复合结果得到的是激发态原子。当电子密度 $n_e$ 不太大时，这种二体辐射复合对激发的贡献较为显著。在ICP放电中，亦可能发生离子-电子三体复合过程，<sup>[238, 240]</sup>即Saha电离(或Penning过程)产生的离子与两个电子和一个光子复合碰撞产生激发态原子[而不是基态原子，与式(4-14)比较]，即



由于三体复合速度与 $n_e^2$ 成正比，因此当电子密度较大时，这种电子-离子三体复合碰撞引起的激发可能起着重要的作用。

这种离子-电子之间辐射复合和无辐射复合过程的存在同样可能造成ICP放电中原子的激发和电离出现过布居和欠布居现象。这种现象与等离子体电子密度( $n_e$ )和电子温度( $T_e$ )具有明显的依赖关系。根据对LTE条件下所得到的 $n_e - T_e$ (以eV为单位， $1\text{eV} = 11600\text{K}$ )特性曲线偏离的情况①，可把等离子体分为电离型、复合型和局部热平衡型(LTE)几种，如图

① $n_e - T_e$ 关系可由式(4-20)、理想气体状态方程( $P = nkT$ ，在大气压下， $n \approx n_0$ )及 $n_e = n_0^+$ 导出，即

$$n_e^2 \approx \frac{P}{kT_e} \cdot \frac{2g_0^+}{g_0^-} \cdot \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{k^3} e^{-E_1/kT_e}$$

对于大气压下放电的Ar等离子体， $P = 1$ 大气压， $E_1 = 15.7\text{eV}$ ， $g_0^+ = 1$ ， $g_0^- = 6$ 。

4—10。该图是Raaijmakers和Bonmans等<sup>(236)</sup>根据等离子体物理基础提出来的。根据Ar—ICP对应的温度和电子密度，系属于部分的局部热平衡等离子体 (partial local thermal equilibrium, pLTE)<sup>①</sup>。基态原子的布居 $n_0$ 与从Saha方程计算得到的布居 $n_{0,s}$ 的比值 $b (= n_0 / n_{0,s})$ 被用于表示各类等离子体对LTE偏离的大小和方向。电离型等离子体分布在 $n_e - T_e$ 曲线下方 (电子密度较小, 电子温度较高),  $b > 1$ , 表明该等离子体中基态原子密度 ( $n_0$ ) 是过布居的；复合型等离子体分布在

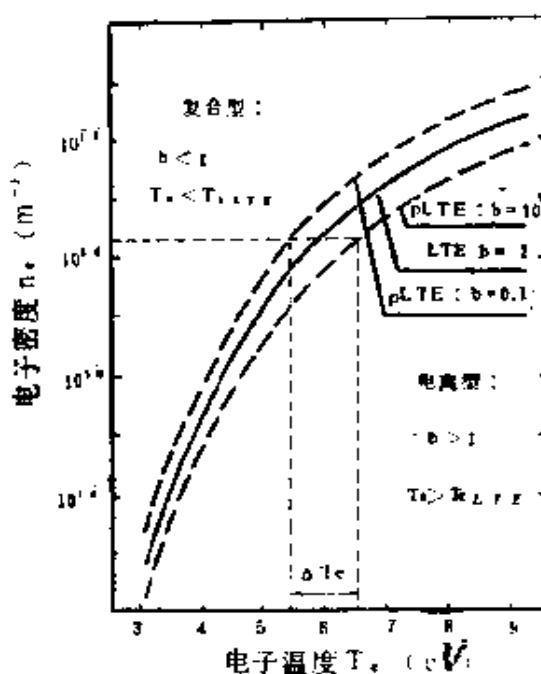


图4—10 大气压下Ar等离子体放电的 $n_e - T_e$ 曲线及等离子体分类图  
〔236〕 ( $T_{e,LTE}$ 系按LTE条件计算温的电子温度,  $b$ 为基态原子布居与从saha公式计算的布居的比值。

$n_e - T_e$ 曲线上方 (电子密度较大, 电子温度较低,  $b < 1$ , 表明该等离子体中基态原子密度 ( $n_0$ ) 是欠布居的 (亦即激发态原

①文献〔236〕指出, 就一级近似来说,  $T_e(pLTE) \approx T_e(LTE)$ , 后者测量误差不会比图4—10中同 $n_e$ 时 $b = 0.1 \sim 10$ 所规定的范围更小。因此, 为表征pLTE放电对LTE的偏离原因, 需要准确测量 $n_e$ 以合理估计 $T_e$ 。

子和离子过布居)。而pLTE型等离子体分布在 $n_e$ —T<sub>e</sub>曲线附近, b在0.1与10之间, 当 $n_e = 2 \times 10^{10} M^{-3}$ 时, 相应的T<sub>e</sub>在0.55~0.04eV或6400~7400K之间, 与Ar—ICP放电的n<sub>e</sub>和T<sub>e</sub>相接近 ( $n_e \approx 10^{10} \sim 10^{11} M^{-3}$ , T<sub>e</sub> $\approx 0.4 \sim 0.8 eV$ 或4600~9300K之间)。

对于图4—10所示的等离子体模型 (Raaijmakers和Boumans等把这种模型称为“碰撞—辐射模型”), j能级的布居为

$$n_{j,s} = \gamma_{j,s} n_{j,s} + \gamma_{j,B} n_{j,B} \quad (4-69)$$

式中n<sub>j,s</sub>和n<sub>j,B</sub>分别为来自基态原子由Boltzmann方程计算的布居和来自基态离子由Saha方程计算的布居, 即

$$n_{j,B} = n_0 \cdot \frac{g_j}{g_0} 10^{-\frac{5040}{T} E_j} \quad (4-12)'$$

$$n_{j,s} = \frac{n_0^+ \cdot n_e}{4.83 \cdot 10^{21} \cdot \frac{g_0^+}{g_j} \cdot T^{3/2} \cdot 10^{-\frac{5040}{T} (E_i - E_j)}} \quad (4-70)$$

各符号物理意义与以前介绍的相同。系数γ<sub>j,s</sub>和γ<sub>j,B</sub>分别用于表示式(4—12)'和式(4—70)对n<sub>j</sub>相对贡献的大小。如果n<sub>j,B</sub>=0则为纯复合型等离子体(n<sub>j</sub>=0), 反之, 如果n<sub>j,s</sub>=0, 则为纯电离型等离子体 (n<sub>j</sub><sup>+</sup>=0)。对于pLTE等离子体, 系数γ<sub>j,s</sub>近似等于1, 而系数γ<sub>j,B</sub>很小 (约10<sup>-4</sup>数量级), 表明离子—电子复合碰撞引起的激发是主要的。在这里, 电子密度是一个关键因素, 它决定了等离子体热平衡性质。

#### 4.4.4 ICP放电中原子和离子激发模型

由上讨论可以看出, ICP放电的过布居效应是复杂的, 是由多方面的原因造成的。关于这个问题, 虽有许多研究, 但仍未有完全令人信服的解释。除了上面已经提到的原因外, Raaijma-

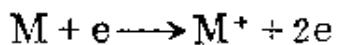
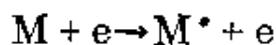
kers和Boumans<sup>[236]</sup>认为分析物的基态原子(M)与氩离子(Ar<sup>+</sup>)之间的电荷转移效应，可能也是分析物激发态离子过布居的可能原因之一，即



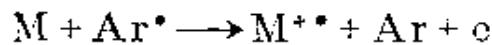
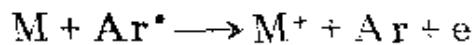
此外，光激发亦可能是产生过布居的一个原因<sup>[248]</sup>。

这样，ICP放电中原子和离子的激发模型，大致可归纳如下：

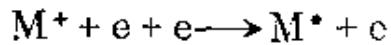
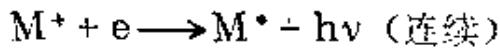
(1) 与电子的直接激发碰撞(热激发)



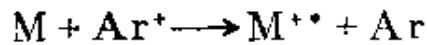
(2) Penning电离激发



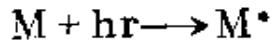
(3) 离子—电子复合



(4) 电荷转移激发



(5) 被光子激发



其中(2)至(5)可能是ICP放电中n<sub>M\*</sub>和n<sub>M<sup>++</sup></sub>过布居和出现非LTE区(参看图2-10)或pLTE区(参看图4-10)的主要原因。高的电子密度(n<sub>e</sub>)和激发态氩原子密度(n<sub>Ar\*</sub>)，对这种过布居效应的出现具有重要的意义。如前所述，这种高的电子密度和激发态氩原子密度主要是由于辐射俘获和副电离效应造成的，即Ar-ICP放电中n<sub>e</sub>和n<sub>Ar\*</sub>也是过布居的<sup>②</sup>。实际上在

ICP放电中原子（和离子）的激发电离过程比所讨论的可能还要复杂，而粒子密度的过布居效应可能由更复杂的原因造成，因为任一电离态（原子态或离子态）的某一能级的布居（如  $n_i$ ）应取决于该能级( $E_i$ )与所有其他可能电离态及能级之间的相对布居分布。对于一个含有n个能级的原子，它们之间的激发和去激发过渡就有 $n(n-1)$ 个，不同的原子能级和离子能级间，某些能级布居增大，而另一些则减少。因而要严格处理这种相对布居分布问题是十分困难的。Lovett<sup>[245]</sup>曾经提出一个分析物激发的速率模型，比较详细地考察了在Ar-ICP放电中引起分析物激发的各种过程（包括上面已经提到的和没有提到的，共14个过程）的速率，并讨论了一些主要过程对于激发和过布居效应的贡献。该模型除了明确指出Ar-ICP辐射吸收和去激发对能级布居影响较小和Penning过程尚需由实验来评价（Ar<sup>m</sup>猝灭碰撞主要是与电子的碰撞转移为电子的动能，而Ar<sup>m</sup>与原子碰撞不是主要的）外，其余结论与上面已经提到的基本相同。例如根据这个速率模型，在 $n_e = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 时，离子—电子三体复合和二体辐射复合对于能级过布居的解释是两个主要的因素，这与离子—电子复合模型的结论是一致的。关于ICP放电的超热布居效应还可参看文献〔250—253〕及有关评论〔254，255〕。

## 4.5 谱线强度的时间分布和空间分布

下面只讨论ICP放电中谱线发射强度的时—空分布，而吸光度和荧光强度的相应分布留待第9章介绍。

### 4.5.1 ICP放电的强度—时间曲线和预零化效应

①Adder等<sup>[247]</sup>认为Ar-ICP中 $n_e$ 的过布居是由于分析物通道中微量H<sub>2</sub>O分解成氢原子和氧原子，其电离能（分别为13.595、13.614eV）比Ar的电离能（15.76eV）约低2eV，具有较大电离度所致。但Yukihiro Nojiri等〔237〕研究表明，这种影响是很少的。

谱线强度同样是放电时间或蒸发时间的函数。谱线强度一时间曲线(I-T曲线)有两种基本类型,一是具有极大值(如同图4—5 I-T曲线),二是平坦曲线。前者属于少量样品的“脉冲”进样,例如脉冲雾化进样和石墨炉进样法等(与电弧光谱法碳电极小孔蒸发法和平渣法相似);后者属于较大量样品连续进样法,例如连续气动或超声雾化进样,连续粉末进样和激光进样法等(与经典光谱法的固体自电极进样、撒样和吹样法进样等相似)。

在经典光谱分析法中,谱线强度的这种时间分布特性常表现为分馏效应和预燃效应。所谓分馏效应,系指当样品中同时含有多种挥发性不同的成分时,则在蒸发过程中各成分将依其沸点变化顺序依次蒸发进入等离子体中的现象;而预燃效应,系指当蒸发过程有固态存在时,则在蒸发初期,谱线强度发生波动,而至某一定时间(称预燃时间)后波动明显减小的现象。预燃时间的长短,主要取决于蒸发时处于固态的样品内层成分在高温下向样品表面扩散的速度(选择性扩散)。分馏效应和预燃效应是造成经典光谱法准确度较差的重要原因之一(自然,分馏效应亦可用以改善光谱分析,如载体蒸馏法及电弧浓缩法就是利用这种效应的典范)。<sup>(1)</sup>对ICP放电而言,在通常情况下,进入ICP的气溶胶(液-气溶胶及固-气溶胶)颗粒一般很小,在环状结构所造成的思想加热条件下,无论分析物挥发性如何,将同时完全挥发,也没有什么固态中的扩散产生,因此分馏效应和预燃效应将消失;但是,如果采用粉末进样法,或将分析样品直接插入ICP通道中等所谓固体进样技术,由于样品的颗粒远比气溶胶大,分析物是否可以完全熔融和挥发,分馏效应和预燃效应是否能得到有效的消除,仍有待于进一步探讨。

ICP放电中也出现“类”预燃曲线(图4—11),<sup>(2)</sup>即在放

电初期I-t曲线中谱线强度波动严重（一般相对强度较大），但是是由与预燃效应完全不同的原因造成的，主要是因为高频发生器和雾化器系统需要一个平衡过程，而达到平衡所需时间与发生器类型、性能及雾化器结构、操作程序等有关。图4—12所示为不同盐酸浓度时Cd I 226.50 nm的预雾化曲线。<sup>(258)</sup>可以看出，这种预雾化效应的产生，主要是由于清洗雾化系统（包括雾化器、雾室和气溶胶导入管）的酸浓度与分析溶液酸浓度不一致有关，因此只要二者酸度保持一致，预雾化效应将可得到消除。在一般情况下，发生器平衡时间常需10~30 min不等，而预雾化时间为3~4 min。因此，为了得到好的分析结果，发生器需经稳定之后才能进行工作，而预雾化效应必须设法加以消除。

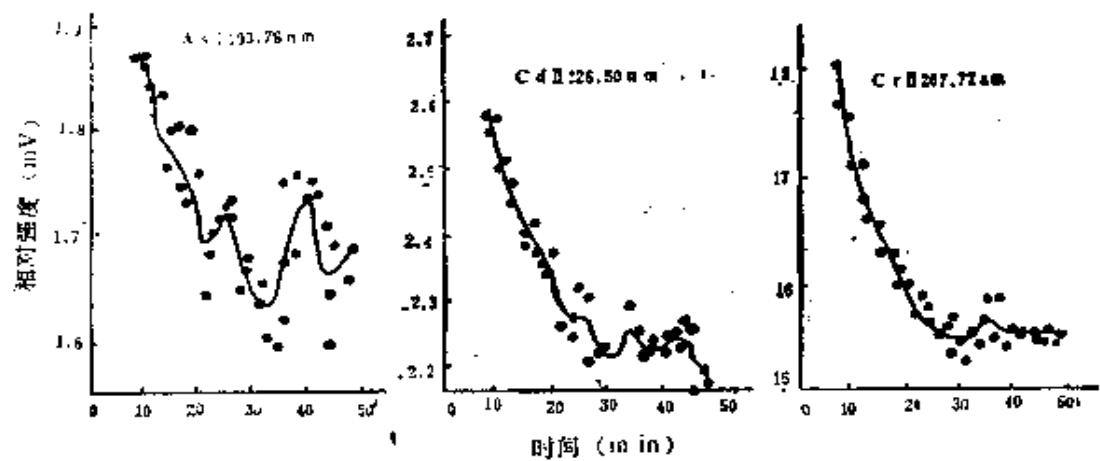


图4—11 若干元素谱线的发射强度—时间曲线<sup>(2)</sup>

#### 4.5.2 谱线强度的空间分布和双极扩散效应

谱线强度空间分布特性的研究，对于弄清ICP放电的激发机理是十分重要的。这种分布特性与气态各成分的扩散、对流、迁移、热传导等引起的粒子密度、温度、电子密度和激发态氩原子密度的空间分布密切相关，并受功率和载气流量等的严重影响。对于不同的元素及谱线，这种空间分布特性极不相同。

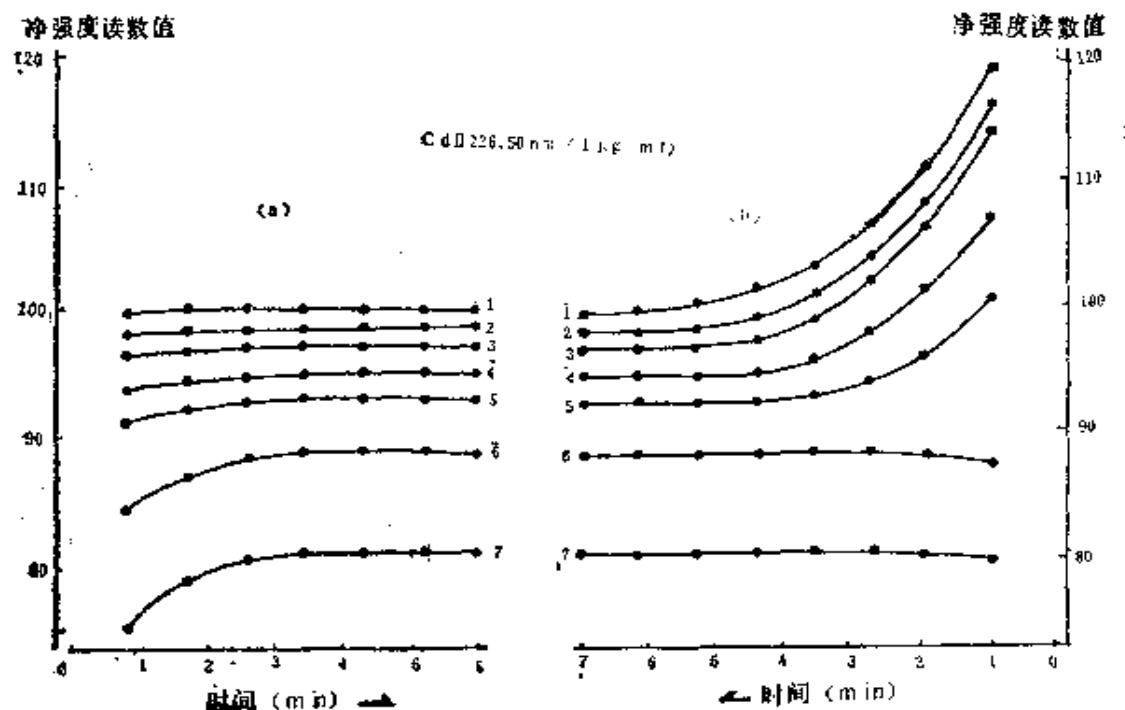


图4—12 不同盐酸浓度时Cd I的“预离化”曲线<sup>[250]</sup>

a—与0.05%HCl相适应系统 b—与20%HCl相适应系统, HCl  
浓度: 1—0.05%, 2—0.5%, 3—1.0%, 4—2.0%, 5—4.0%, 6—  
10.0%, 7—20%

根据谱线强度竖向(轴向)空间分布特性,Boumans<sup>[250]</sup>曾把元素的分析线分为“软线”(“soft” line)和“硬线”(“hard” line)两类。软线主要是一些较易激发的原子线,强度峰值一般在较低观测高度出现,且随着耦合功率的增大而明显移向更低的观测高度;硬线是所有的离子线及一些难激发的谱线,强度值峰值一般在较高观测高度出现,分布情况随耦合功率的变化不如软线明显。<sup>①</sup>图4—13表示ICP放电中若干软线和硬线强度的竖向空间分布情况。可见,对于“软线”而言,峰值

<sup>①</sup>Gunter等<sup>[246]</sup>曾观察到在较低载气流量时,具有与此相反的竖向分布,至少对于Sr I 407.7nm和sr I 460.7nm是这样。

位置与谱线的激发能 ( $E_{exc}$ ) 具有明显的依赖关系,  $E_{exc}$  越大, 峰值位置越高, 若以峰值观测高度对标准温度作图, 所得曲

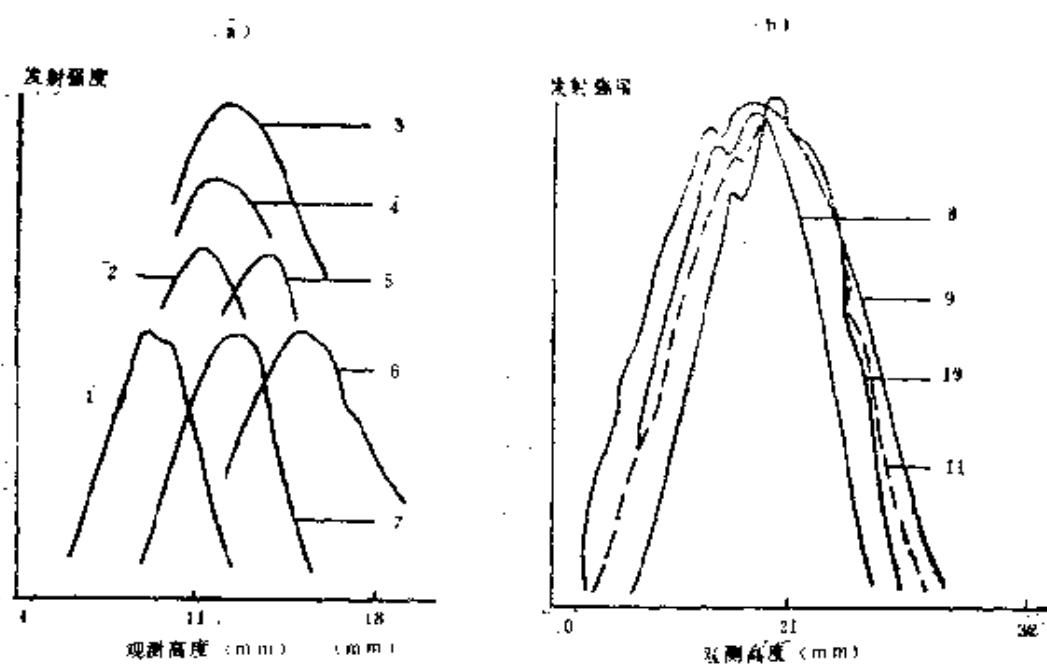


图4—13 Ar-ICP放电中若干“软线”(a)和“硬线”(b)  
发射强度竖向分布轮廓<sup>[95]</sup>

- |                              |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1 - K I 766.5 (1.02)         | 2 - Li I 670.8 (1.85)         |
| 3 - Na I 588.9 (2.11)        | 4 - Li I 610.4 (3.87)         |
| 5 - Cr I 357.8 (3.46)        | 6 - Mg I 285.3 (4.34)         |
| 7 - Ca I 422.7 (2.93)        | 8 - ca I 315.9 (6.11 + 7.09)  |
| 9 - Ca I 393.3 (6.11 + 3.15) | 10 - Cd I 234.6 (8.99 + 5.78) |
| 11 - Cd I 228.8 (5.41)       |                               |

(波长: mm, 括号中数字为  $E_{exc}$  或  $E_{ion} + E_{exc}$ )

线如图4—14所示<sup>[93]</sup>。可见对于“软线”(由Ba I至Mg I), 峰值观测高度(“原子辐射区”)与标准温度( $T_n$ )之间具有简单的近似线性关系; 图4—14中亦示出若干“硬”原子线的相应曲线(由Cd I至Ar I), 该曲线的斜率为负值, 即  $E_{exc}$  越大(相应

$T_a$ 值越高），峰值观测高度反而降低。根据Furuta和Horlick<sup>[93]</sup>对这些谱线（包括“软”和“硬”原子线）强度和温度空

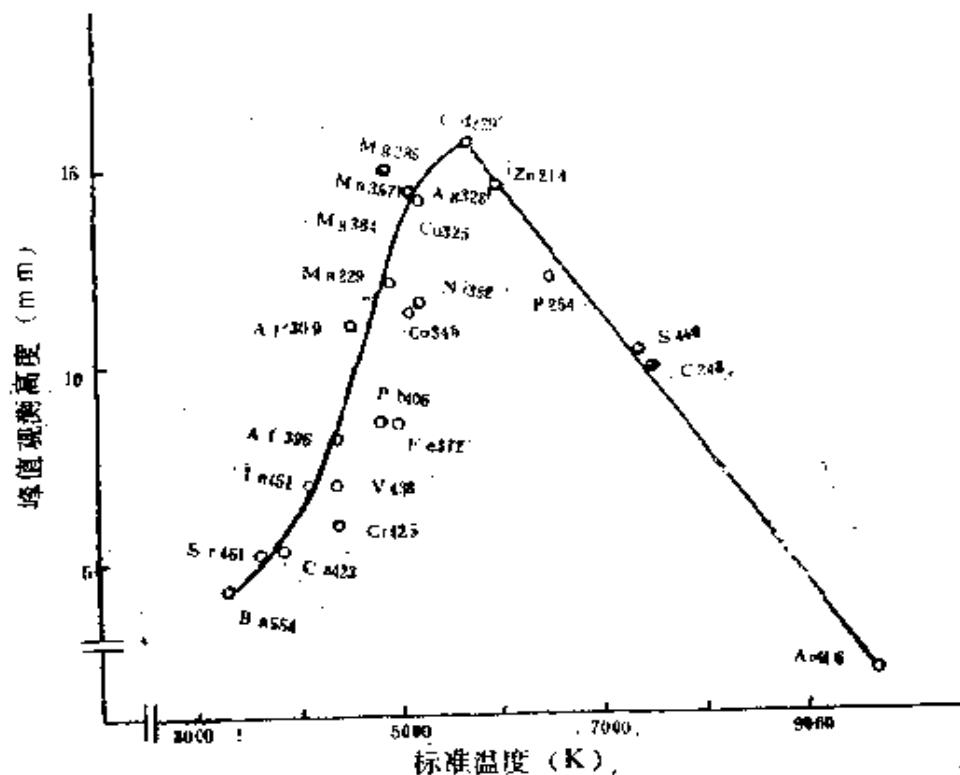


图4-14 若干原子线的峰值观测高度 - 标准温度曲线<sup>[93]</sup>  
( $n_e = 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ )

间分布（包括径向分布）所进行的研究表明，出现这些现象系激发温度的竖向和径向分布所引起。图4-15a即为他们所得到的不同离轴位置的激发温度竖向分布曲线（参看图2-6b）。为便于比较，图4-15b示出Roederer等<sup>[257]</sup>所得到的不同观测高度时激发温度的径向分布情况）。可见，在ICP放电的轴心位置（即离轴距离为零）在观测高度5~17mm区域，激发温度随观测高度升高而升高（约由4350K升至5350K）；而在离轴2.5mm位置，在观测高度约10~17mm区域，激发温度随观测高度的升高而降低（约由6000K降至5350K，仍比轴心温度高）。谱线

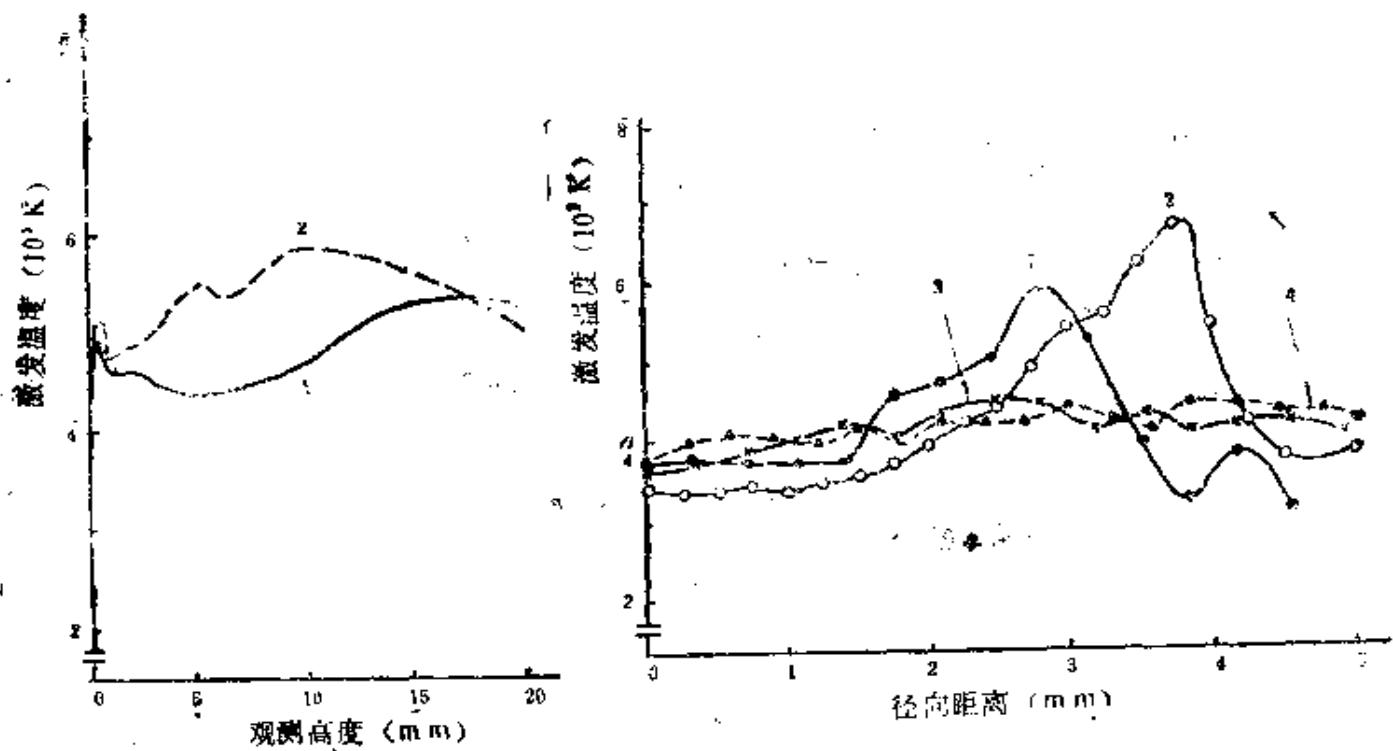


图4-15 (a) 不同离轴位置Ar-ICP  
激发温度竖向分布轮廓<sup>[25]</sup>  
(FeI线对测温, 功率1.8kW,  
载气流量0.9L/min, 离轴距离  
1-0, 2-3.5mm)

图4-15 (b) 不同观测高度Ar-  
ICP激发温度径向分布轮廓<sup>[26]</sup>  
(FeI线对测温, 功率1.25kW,  
载气流量0.5L/min, 观测高度:  
1-10mm, 2-15mm,  
3-20mm, 4-25mm)

强度径向分布轮廓表明, 峰值观测高度与标准温度具有正关系的那些较易激发的原子线(由Ba I至Mg I), 发射峰在等离子体轴部(“单峰”), 峰值观测高度随激发能增大而升高(与激发温度变化一致); 而峰值观测高度与标准温度具有负关系的那些较难激发的原子线(由Cd I至Ar I), 发射峰在离轴位置(“双峰”), 激发能越高, 峰值观测高度越低和发射峰离轴愈远(亦与激发温度变化一致, Ar I的峰值观测高度4mm, 离轴位置4.5

mm, 温度8000K)。因此,无论“软”“硬”原子线,强度峰位置均与提供最适宜的激发温度相对应(接近于谱线的标准温度,参看表4—2,  $n_e = 3 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ) ,证明该区域可能近似为一个LTE区或pLTE区。

对于“硬”离子线而言,峰值观测高度与谱线“激发能十电离能”的依赖关系不明显(图4—13b)。三根Ca I谱线尽管“激发能十电离能”不相同,但其峰值观测高度却基本一致。而Cd I谱线亦与Cd II具有相同的峰值观测高度(图4—13b中Cd II的位置比图4—14—14Cd ICd I位置略高,是由于采用较大载气流量,功率2.0kW)。Blades和Horlick<sup>[85]</sup>最初认为这是ICP放电在较高观测区域(例如线圈以上15~25mm)存在非LTE的证据,并采用亚稳态原子作用模型(因在此区域Ar载气与环形外区热气流充分混合而受热,可能具有较丰富的Ar<sup>m</sup>)和离子电子复合模型相结合的假设(参看4.4.1和4.4.3)来解释Cd I和Cd II的激发;但是,嗣后Furuta和Horlick<sup>[83]</sup>对谱线强度径向分布的研究则表明,这些峰值观测高度与标准温度无关的离子线(如Ba I和Cd I等),在低观测高度,发射峰亦在离轴位置,观测高度愈低,“激发能十电离能”愈高,“双峰”效应越严重(与“硬”原子线相似),而随着观测高度的升高,“双峰”效应逐渐减少并变为“单峰”,即发射峰由离轴位置移向轴心,因而有利于它们的观测(但“硬”原子线在观测高度较高时发射峰消失,因而如上所述,只能在较低观测高度观测其离轴峰)。这些分布特性同样与激发温度的变化顺序相一致,证明该区亦可能是一个近似LTE区或pLTE区。

Eckert等<sup>[258]</sup>曾根据一些经验规律,提出一个ICP放电中分析物粒子密度径向分布的数学模型,将有助于阐明谱线强度径向分布与温度分布之间的依赖关系。该模型假定气态分析物浓度n( $= n_M + n_{M+}$ ,如果离解完全的话)的径向分布轮廓服从Gauss分

布，即

$$n(r) = n(0)e^{-\beta_1 r^2} \quad (4-72)$$

式中 $r$ 为等离子体径向距离， $n(0)$ 为 $r=0$ 时的分析物浓度， $\beta_1$ 为待定常数，而温度的径向分布轮廓用如下多项式表示

$$T(r) = T(0) + \beta_2 r^2 - \beta_3 r^4 \quad (4-73)$$

式中 $T(0)$ 为轴上温度( $r=0$ )， $\beta_2$ 和 $\beta_3$ 为待定常数。假定ICP放电处于LTE条件下，由以上两式和Saha方程及Boltzmann方程，便可方便地得到相应条件下等离子体中各粒子布居的径向分布情况。图4—16为 $T(0)=5000K$ ， $\beta_1=0.5mm^{-2}$ ， $\beta_2=200Kmm^{-2}$ 及 $\beta_3=5Kmm^{-4}$ 时由式(4—72)及(4—73)计算所得到的 $T$ 及 $n$ 的径向分布曲线；而图4—17为若干极限情况下不同激发能的原子或离子布居径向分布轮廓。由图4—17可以看出，易电离元素的激发态原子布居分布轮廓较窄(“单峰”)，随激发能增大略为变宽(图4—17a)；而对于难电离元素的激发态离子布居分布轮廓出现“双峰”，随着激发能的增大，发射峰离轴愈远(图4—17c)；难电离元素的激发态原子和易电离元素的激发态离子具有相同的布居分布轮廓(当 $E_{exc}=E_{exc}^+$ 时，)一般径向分布轮廓较宽，并随着激发能的增大而明显变宽，而当激发能足够大时将出现双峰(图4—17b)。

如果同时考虑式(4—72)和(4—73)中 $n(0)$ ， $T(0)$ 及 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 的竖向分布特性，则将可以得到不同观测高度时不同激发能的原子或离子布居径向分布轮廓。图4—18即为不同观测高度时计算得到的Mg1285.3nm的激发态原子布居径向分布轮廓。可以看出径向分布轮廓的“双峰”效应随观测高度的增加而明显减小。无论易电离元素或难电离元素的原子或离子，在观测高度低时出现峰的“劈裂”——“双峰”，而在观测高度的区域，“双峰”效应消失而出现“单峰”，激发能越低这种过渡越

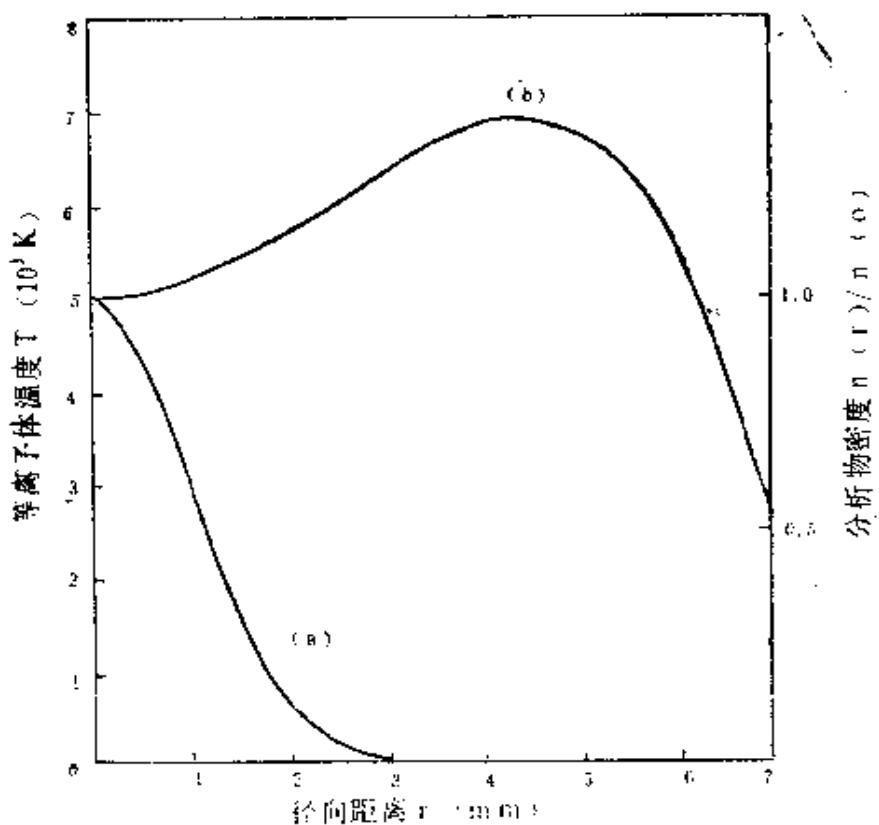


图4-16 气态分析物密度(a)和等离子体温度(b)经向分布曲线  
(数学模型) [258]

容易发生。计算表明,当观测高度达25mm左右,即使激发能高达8.3eV,只有少数谱线的激发态粒子径向布居分布曲线仍出现“双峰”。

Ecker径向分布数学模型所揭示的这些规律,与Furuta和Horlick<sup>[253]</sup>所观察到的实验现象基本吻合,进一步证明ICP放电基本上是一个LTE体系或pLTE体系。根据这个模型,在ICP放电中实际所观察到的不同谱线竖向和径向布居分布轮廓的种种差异,只是等离子体中激发温度竖向和径向分布影响的自然结果。

ICP放电中分析物原子和离子布居径向分布特性,除与它们

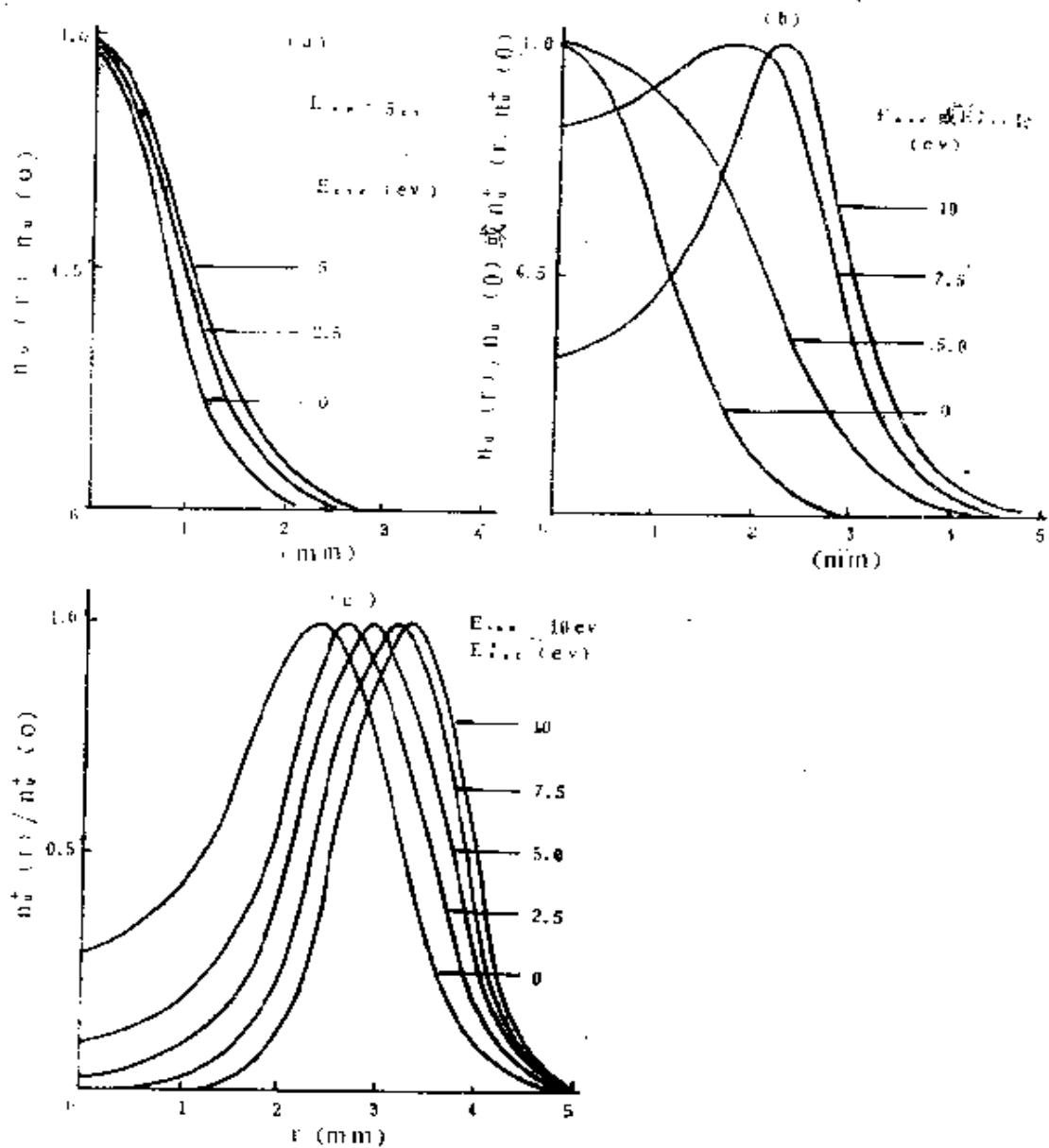


图4-17 若干极限情况下不同激发能的原子或离子布居径向分布曲线

(数学模型) [258]

- (a) 易电离元素原子 (b) 难电离元素原子或易电离元素离子原子
- (c) 难电离元素离子  $n_u^-$ —激发态原子布居  $n_u^+$ —激发态离子布居

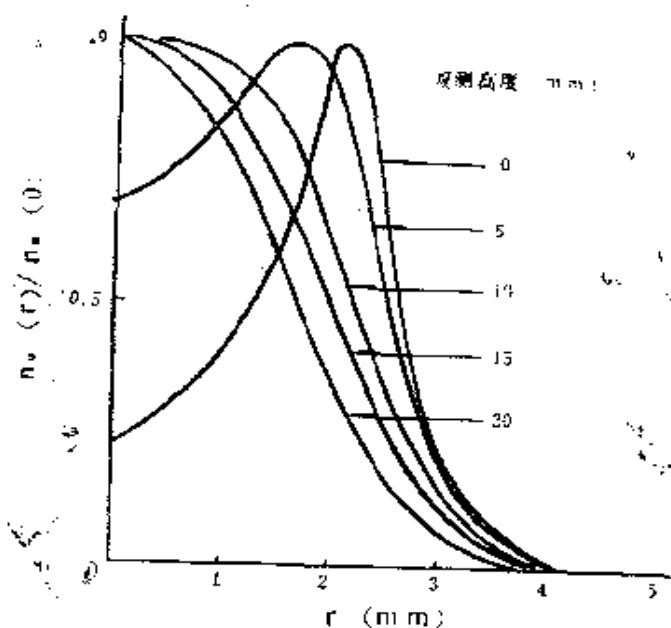
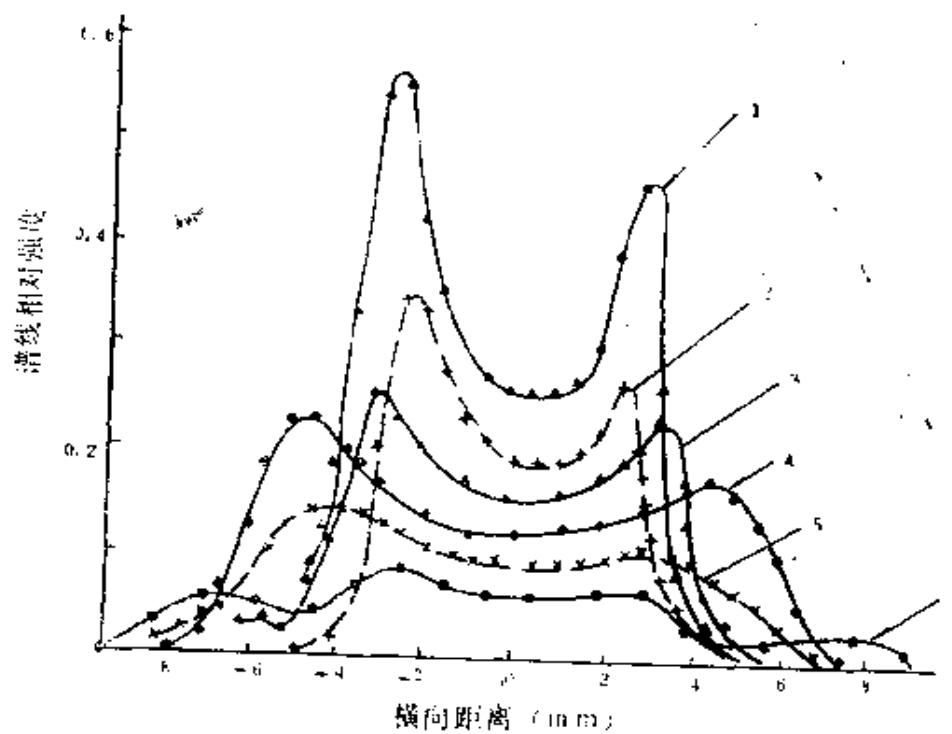


图4-18 不同观测高度时MgI $285.3\text{nm}$ 的激发态原子布居径向分布曲线（数学模型）<sup>[158]</sup>

通过通道向周围直接质量迁移效应和激发温度径向分布有关外，还与双极扩散 (ambipolar diffusion) 效应有关。<sup>[113]</sup>这种效应主要由电子的特殊扩散行为所引起。电子因其质量小，扩散速度远比离子快，当电子由通道向其边缘扩散时将建立空间电荷而形成电场，因而使离子加速、电子减速。这样相当于电子“拖着”分析物离子和它一起向外扩散，直至它们的扩散速度相等为止，其结果使通道中心离子布居减小（可能出现“双峰”）。为了补偿这种减小，通道中心的原子必须进一步电离（电离平衡移动），原子布居亦减小（亦可能出现“双峰”）。电子密度越高，这种效应越严重。在较低观测高度，可能具有较高的电子密度，双极扩散效应越严重，“双峰”效应加剧；而在较高观测高度，电子密度较低，这种效应较小，促成单峰的出现。因此，电子密度的高低和激发温度一样，对于分析物原子和离子布居径向

分布具有重要意义。Aeschbach<sup>[251]</sup>曾用这种电子扩散模型来解释ICP放电的非LTE性质，而Blades和Holick<sup>[259]</sup>曾用双极扩散效应解释了易电离附随物引起的干扰效应（参看5.4.2）。

图4—19所示是ICP放电中采用低观测高度、大注入管时所得到的若干谱线及谱带强度的横向分布轮廓（未经Abel变换）<sup>[108]</sup>，可以作为“双峰”效应的一个实际例子。可见在低观测高度（6mm）时，即使像CsI这样易电离元素的谱线亦出



**图4—19 Ar<sup>+</sup>ICP放电中若干谱线及谱带强度的横向分布轮廓**（观测高度6mm注入管喷嘴6.25mm，载气4.6L/min，功率1.3~1.4kW）：  
 1—FeI 372.0 nm ( $150\mu\text{g}/\text{ml}$ )  
 2—CsI 455.6 nm ( $2 \times 10^3\mu\text{g}/\text{ml}$ )    3—ZnI 328.3 nm ( $2\mu\text{g}/\text{ml}$ )  
 4—ArI 383.5 nm  
 5—Cl 247.9 nm ( $800\mu\text{g}/\text{ml}$ )    6—OII带 389.97 nm

现“双峰”“双峰”电离能和激发能越大，相应谱线“双峰”效应越严重(如ArI, Cl)。而图中OH带外围小峰的出现，可能是因为从周围大气中扩散进入的水蒸气所致。

由于谱线强度这种空间分布的不均匀性，因此当引用依据等离子体半径平均的实验数据(强度、温度及电子密度等)对激发机理作出判断时，要特别小心。

## 4.6 自吸收效应和光谱线轮廓

所谓自吸收效应，是指辐射能为其自身的原子(或离子、分子)所吸收而使相应谱线发射强度减弱的现象。4.3.2中曾指出，这种效应主要由等离子体中受激吸收过程所引起。对于有限厚度的发光体，这一效应是普遍存在的，它将使谱线发射强度与分析物浓度的依赖关系〔参看式(4-38)及(4-39)〕，变得更为复杂。本节将首先介绍自吸收效应的一般原理，然后再讨论ICP放电中的自吸收效应及光谱线变宽效应<sup>[18]</sup>。

### 4.6.1 光源吸收层自吸收和发射—吸收层自吸收

光源的一切谱线的发射，如果把它看成是由等离子体轴心发射出来的，设其强度为 $I_0$ ，通过厚度为 $l$ 的均匀吸收层，并设该层的发射可以忽略(即所谓“单纯吸收层”)，则据光吸收定律得

$$I(v) = I_0(v) e^{-K(v)} \quad (4-44)$$

此时式中 $I_0(v)$ 为无自吸收时谱线强度， $I(v)$ 为自吸收之后的谱线强度， $K(v)$ 为吸收系数，与吸收层分析物浓度有关，对于中心频率( $v_0$ )位置，这种关系为

$$K(v_0) = \frac{2b}{\delta v_0} \int_{v_0} K(v) dv = \frac{2b}{\delta v_0} \frac{\pi e^2}{m_e c} r_{10} n l \quad (4-74)$$

该式系由式(4-49)及(4-50)得到，各符号物理意义与以

前介绍的相同。当光学厚度 $K(v)l$ 较小时，自吸收效应很小或可忽略；而吸光粒子布居 $n_1$ 越大、吸收层厚度 $l$ 越大，则自吸收效应越显著，在严重情况下，光谱线中心将下陷（甚至 $I(v_0) = 0$ ，形同两条谱线），这种现象称为“自蚀”（参看图4—2/a）。

实际上，这种单纯吸收层仅存在于一些等离子体（如电弧放电）的外层，在多数场合，等离子体的大部分区域既是发射体，又是吸收层（即所谓“发射吸收层”）。随着这种发射-吸收层厚度的增大，一方面使发射强度增大，另一方面则因自吸收而使发射强度减小，所以在等离子体中任意区域谱线发射强度变化为

$$dI(v) = \epsilon(v)dt - K(v)I(v)dt \quad (4-75)$$

式中右端第1项是发射-吸收层发射强度，第2项为吸收强度。 $\epsilon(v)$ 为单位厚度的发射强度，根据Kirchhoff定律，其与该温度下黑体的辐射强度 $I_B(v)$ 具有如下关系<sup>①</sup>：

$$\epsilon(v) = \kappa(v)I_B(v) \quad (4-76)$$

代入式(4-75)，积分并以边界条件 $t=0, I(v)=0$ 代入得

$$I(v) = I_B(v) [1 - e^{-K(v)t}] \quad (4-77)$$

$$\text{或 } I(v) = \frac{I_o(v)}{k(v)t} [1 - e^{-K(v)t}] \quad (4-78)$$

式中 $I_o(v)$ 为无自吸收时频率为 $v$ 的谱线发射强度 [ $I_o(v) = \epsilon(v)t$ ]。式(4-77)和(4-78)发射-吸收层谱线强度的基本关系式。可以看出，当有自吸收存在时，谱线强度与分析物浓度之间将具有非线性关系（因 $I_o(v)$ 和 $k(v)$ 均与分析物浓度有关）。而当光学厚度 $K(v)t \ll 1$ 时，式中指数项可展开成级数，并略去 $K(v)t$ 的高方次项，则得

<sup>①</sup>据维恩(Wien)公式，黑体辐射强度近似为

$$I_B(v) = \frac{8\pi}{1} h^3 C^{-3} e^{-hv/kT}$$

式中 $C$ 为光速，其余符号同前。 $hv/kT$ 越大，该式越准确。

$$I(v) \approx I_B(v) K(v) l \quad (4-79)$$

$$\text{及} \quad I(v) \approx I_o(v) \quad (4-80)$$

即  $I(v)$  与发射吸收层的光学厚度  $K(v)l$  成正比，此时  $I(v)$  可认为是无自吸收时的谱线发射强度  $I_o(v)$ 。可以看出，谱线的发射强度同样可以用吸收系数来表示。若对式 (4-79) 进行积分并以积分吸收系数值 [ 式 (4-50) ] 代入，则得

$$\begin{aligned} I &= l I_B(v) \int_{\Delta v}^{\infty} K(v) dv \\ &= l I_B(v) \int \frac{\pi e^2}{m_e c} f_{lu} n \end{aligned} \quad (4-81)$$

式 (4-81) 与曾经介绍过的无自吸收时的谱线发射强度公式 (4-37) 是等效的，在近代光谱分析文献中亦作为谱线发射强度基本公式推荐<sup>①</sup>。但是该式与式 (4-37) 一样仅适用于等离子体中气态分析物浓度 ( $n$ ) 较低、发射-吸收层厚度较小的场合。

由式 (4-77) 还可以看出，当  $K(v)l \gg 1$  时，式中的指数项趋于零，即

$$I(v) \approx I_B(v) \quad (4-82)$$

表明，等离子体的最大发射强度为相应温度下的黑体辐射强度所制约，而与等离子体中气态分析物浓度 ( $n$ ) 和发射-吸收层厚度 ( $l$ ) 无关（即  $I \sim K(v)l$  曲线将出现饱和值）。等离子体中气态分析物浓度较高和吸收层厚度较大时，可能出现这种情况。

---

<sup>①</sup> 文献中多用  $I_B(\lambda)$  及  $K(\lambda)$  表示相应参数，对于共振线据维恩公式可得

$$I = l I_B(\lambda) \frac{\pi e^2 \lambda^3}{mc^2} f_{lu} n_0 = \frac{8\pi^2 e^2}{mc \lambda^5} h f_{lu} c^{-E_u} / k T n_0$$

与式 (4-37) 比较可得  $A_{lu} = \frac{8\pi e^2}{mc \lambda^5} \cdot \frac{g_u}{g_l} f_{lu} (E_u - hv)$ ，并以  $f_{lu} = \frac{g_u}{g_l} f_{lu}$  代入，即得式 (2-10)。

图4-20为谱线发射强度 $I(v)$ 与发射-吸收层光学厚度 $K(v)l$ （或分析物浓度）的关系示意图。

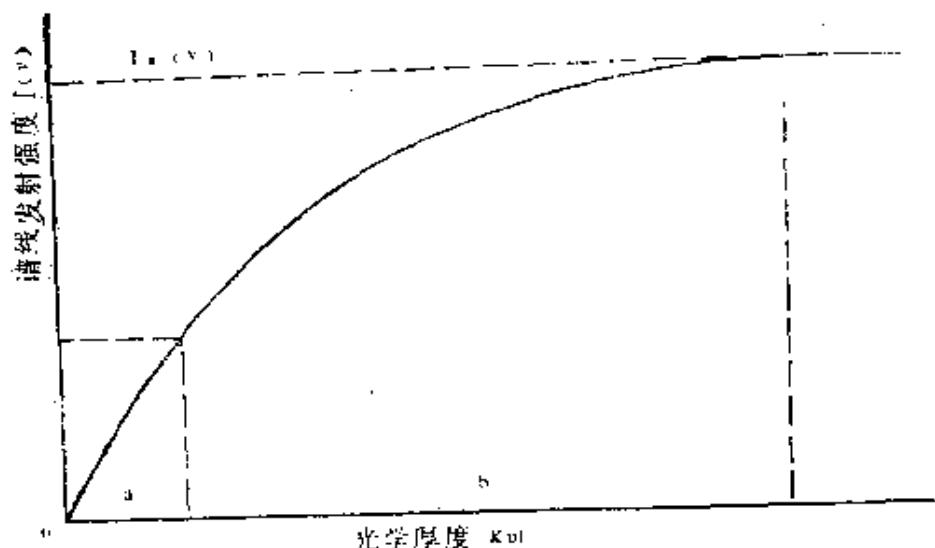


图4-20 谱线发射强度-光学厚度曲线

$$a\text{区: } I(v) = I_B(v)vKl \quad b\text{区: } I(v) = I_B(v)(1 - e^{-Kv^8}) \\ c\text{区: } I(v) \approx I_B(v)$$

#### 4.6.2 ICP放电中的自吸收效应

在ICP放电中，由于发射吸收层较薄（与电弧及火焰相比），一般自吸收效应较小。但是在不同观测高度自吸收效应很不相同。

关于ICP放电中发射线自吸收效应已有一些研究。Kirbright等<sup>[230]</sup>曾根据他们所提出的简单模型，讨论了自吸收效应对分析校准曲线线性范围的影响，并与火焰发射法相比较。该模型系以LCP放电近似看成LTE体系和假定粒子密度和温度等空间分布的不均匀性可以忽略作为基础，这样，4.3及4.6.1那些基于LTE所建立的谱线强度公式可以直接被引用。他们采用类似式(4-78)和式(4-74)的公式计算若干元素在ICP放电和火焰中的理论强度。表4-6为他们所得到的 $n_M$ 、 $n_{M+}$ 、 $K(v_0)$ 和

$K(v_0)$   $l$  等数值。由表可以看出，在ICP放电中原子或离子的吸收系数显著小于火焰，加上发射吸收层厚度较小 ( $l_{ICP} = 20\text{mm}$ ,  $l_{N_2O-C_2H_2} = 50\text{mm}$ )， $K(v_0)$   $l$  值比火焰约小10至50倍，可见ICP放电自吸收效应比火焰小得多。而从他们所得的理论校准曲线（浓度范围  $0.1 \sim 1000\mu\text{g}/\text{ml}$ ），可以看出，与火焰光源相比，在高浓度时ICP放电的校准曲线的线性范围得到明显的扩展，同时谱线强度亦比  $N_2O-C_2H_2$  火焰高得多，因此ICP放电一般可以减小样品的吸出速率（计算时ICP放电采用  $1.5\text{ml}/\text{min}$ ,  $N_2O-C_2H_2$  火焰为  $4.2\text{ml}/\text{min}$ ）而仍可以获得足够的信号强度，而更有利 于校准曲线的线性范围向更高浓度范围扩展。

Human 和 Scott(261) 曾经仔细地研究了 ICP 中谱线的轮廓的自吸收情况（他们采用高分辨率的 Fabry—Perot 干涉仪以得到谱线的“真实”轮廓），根据实际所观察到的谱线轮廓与他们所推荐的理论模型完全符合，他们断定，所研究的谱线（他们研究了 CaI  $422.7\text{nm}$ , Sr I  $460.7\text{nm}$ , Sr I  $421.5\text{nm}$  和 Ar I  $427.2\text{nm}$ ）轮廓和自吸收情况与观测高度有着密切的关系。在等离子体较高的区域（如在负载线圈以上  $20\text{mm}$  或更高的尾焰区），环状结构消失，ICP 放电形状如同火焰，等离子体一般由发射吸收层和单纯吸收原子层两层所组成（双层模型），因前者为后者所包围，自吸收比较严重；分析物浓度高时（如  $>10\text{mg}/\text{ml}$ ）亦观察到自蚀现象（即谱线中心下陷）（图4—21a），但仍不如火焰显著。在较低的观测高度（如在负载线圈以上  $10\text{mm}$  处或更靠近线圈的区域，由于等离子体具有环状结构，轴向通道中心温度较低，吸收原子占优势，而发射层主要分布在吸收原子层的外围（或者说吸收原子层被发射—吸收原子层所包围），即等离子体观测区由靠近光谱仪的发射—吸收层，吸收原子层（轴向通道中心）和另一端的发射吸收层“三层”所组成（“三层模型”）。

表4—6 ICP和火焰中若干谱线的吸收系数等的比较 (分析物浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) (220)

| 谱线波长<br>(nm) | $f_{H_0}$<br>① | $\delta\lambda_0(\text{nm})$ |        | $n_w \text{或} n^+ M (\text{m}^{-3})$ |                      | $K(v_0) (\text{m}^{-1})^2$ |      | $K(v_0) l$ |       |
|--------------|----------------|------------------------------|--------|--------------------------------------|----------------------|----------------------------|------|------------|-------|
|              |                | $N_2O^-$<br>$C_2H_2$         |        | $H_2O^-$<br>$C_2H_2$                 |                      | $N_2O^-$<br>$C_2H_2$       |      | $ICP$      |       |
|              |                | $ICP$                        |        | $ICP$                                |                      | $ICP$                      |      | $ICP$      |       |
| Ca I 422.67  | 1.75           | 0.0043                       | 0.0025 | $6.8 \times 10^{16}$                 | $8.2 \times 10^{16}$ | 0.408                      | 8.41 | 0.00408    | 0.210 |
| Ca II 393.37 | 0.69           | 0.0040                       | 0.0024 | $2.1 \times 10^{16}$                 | $5.4 \times 10^{16}$ | 0.450                      | 2.0  | 0.00405    | 0.051 |
| Cu I 327.40  | 0.16           | 0.0027                       | 0.0016 | $8.6 \times 10^{14}$                 | $8.6 \times 10^{16}$ | 0.046                      | 0.79 | 0.00046    | 0.020 |
| Zn I 213.86  | 1.2            | 0.0017                       | 0.0010 | $1.6 \times 10^{16}$                 | $1.3 \times 10^{16}$ | 0.406                      | 5.80 | 0.00406    | 0.145 |

①假定  $f_{1u} = f_{u1}$ 。

②谱线轮廓校正项  $b = \sqrt{t_n^2/\pi}$ 。

因在等离子体的外层并不存在纯粹的吸收原子层，且  $K(v)l$  很小，因此自吸收效应较小，即使分析物浓度高达  $5\text{mg/ml}$  以上亦观察不到自蚀现象（图4—21b），虽然谱线可能显著变宽。在

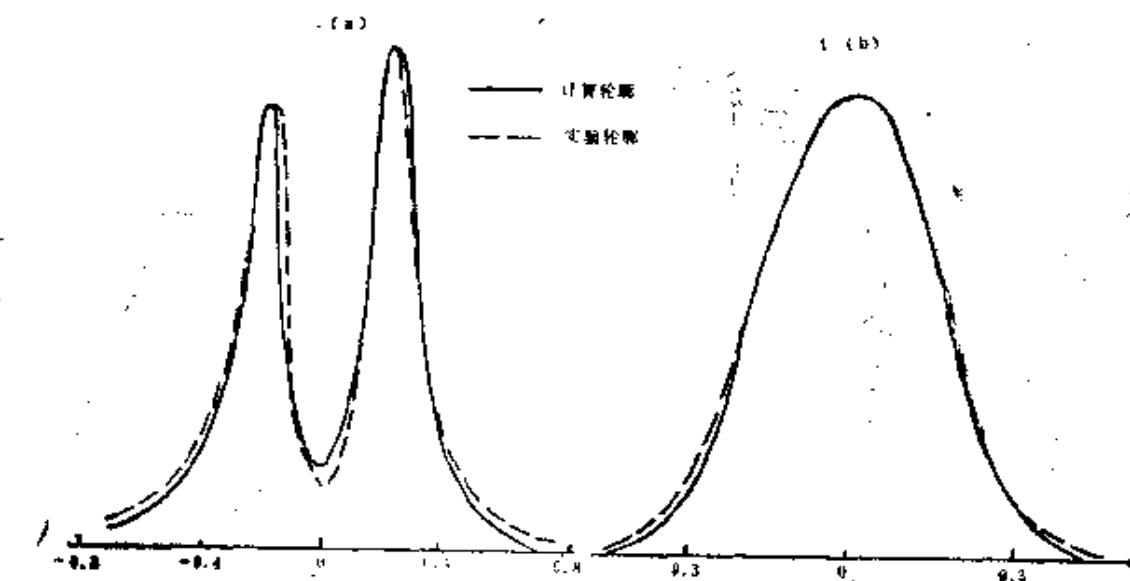


图4—21 ICP放电中不同观测高度时  
Ca I 422.7 nm自吸收情况比较：〔<sup>261</sup>〕

(a) 观测高度25mm, Ca浓度 $10\text{mg/ml}$

(b) 观测高度10mm, Ca浓度 $5\text{mg/ml}$

低浓度范围（至少在三个数量级范围，如 $<1\text{mg/ml}$ ），在任何观测高度，自吸收效应均很小。图4—22为四个不同观测高度所得到的若干Ca I和Ca II谱线的校准曲线。对于Ca I 422.7 nm（共振线），因为在25mm观测高度时，其浓度达 $5\text{mg/ml}$ 时发生自蚀（参看图4—21，a），校准曲线弯曲是预料中事。对于Ca I 442.54nm因其在该浓度范围没有自吸收变宽，所有高度的校准曲线明显更弯离浓度轴（上翘），可能是Ca自身的电离被抑制所致；而在20毫米观测高度时，即使浓度高达 $5\text{mg/ml}$ 以上校准曲线仍保持线性，表明自吸收效应（负效应）正好为其电离效应

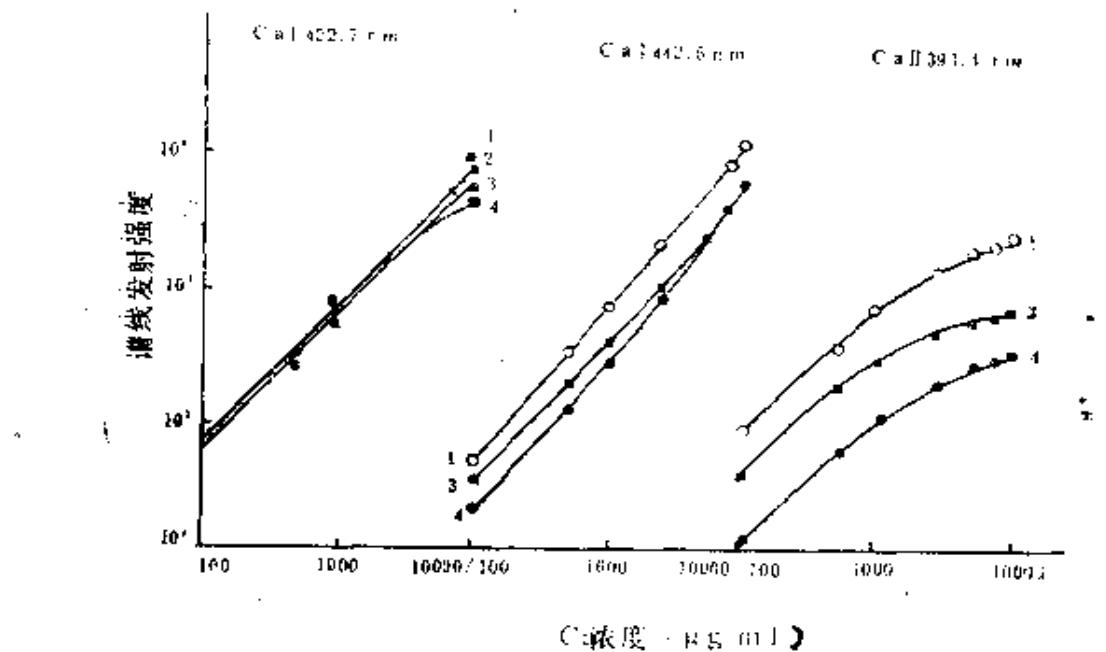


图4-22 不同观测高度(h)时若干Ca谱线分析校准曲线形状比较<sup>[261]</sup>

1— $h = 10\text{ mm}$  2— $h = 15\text{ mm}$  3— $h = 20\text{ mm}$   
4— $h = 25\text{ mm}$

(正效应) 所抵偿。如果这种见解是正确的, 那末Ca I 393.3nm共振线所得校准曲线更加弯向浓度轴是可预料到的, 这是自吸收效应和电离效应双重作用的结果(因为对于离子线强度, 电离效应亦为负效应, 参看第5章)。

ICP自吸收效应随观测高度而增大的现象同样为Omenetto等<sup>[262]</sup>观察到。他们发现所采用的ICP系统中, 在13mm观测高度, Ca, Mg及Zn的浓度达20mg/ml, 自吸收仍不显著, 增大观测高度至37mm, 发射曲线(他们用ICP为原子荧光的激发源)仍上升, 但斜率减小。

自吸收效应较小, 这是ICP放电的重要特性之一。由于吸收效应存在着随观测高度而增大的倾向, 所以对于发射分析不宜采用过高的观测高度。

### 4.6.3 光谱线轮廓和变宽效应

光谱线实际上并不是严格的单色辐射，本章所介绍的谱线强度(无论发射强度I、吸收强度 $I_a$ 及荧光强度 $I_f$ )公式中的辐射频率 $\nu$ 或波长 $\lambda$ 都包含着一定的范围，而谱线强度应该是谱线轮廓内所包含的频率范围或波长范围内所对应的强度的积分<sup>[10]</sup>，例如

$$\int I(\nu) d\nu, \int K(\nu) d\nu \text{ 及 } \int I_f(\nu) d\nu$$

分别称为积分强度(用I表示)、积分吸收系数和荧光积分强度(用 $I_f$ 表示)，只有这种积分强度才能正确反映与气态分析物浓度的关系。式中 $I(\nu)$ 和 $K(\nu)$ ，如前所述分别为某一频率所对应的强度和吸收系数，而谱线轮廓中心频率 $\nu_0$ (或 $\lambda_0$ )所对应的强度 $I(\nu_0)$ 或吸收系数 $K(\nu_0)$ 分别称为峰值强度和峰值吸收系数，而其一半时所对应的频率范围 $\delta\nu$ 或波长范围 $\delta\lambda$ 称为半强度宽度，或简称半宽度。

对于光学薄层介质(即 $K(\nu) l$ 较小)，在一般场合，发射线与吸收线轮廓完全相同，或者说 $I(\nu) \sim \nu$ 及 $K(\nu) \sim \nu$ 具有完全相同的相对分布。但是如果通过厚层介质，则吸收轮廓可能与发射线不一致。

谱线变宽是由各种各样的原因造成的，参加跃迁的高低能级本身具有一定的宽度、温度、压力、电场和磁场等都可能使谱线变宽。但在发射光谱分析常用光源中，温度变宽和压力变宽总是主要的，分别称为多普勒(Doppler)变宽和洛伦兹(Lorentz)变宽，后者相当于不同类原子间碰撞引起的变宽。它们对谱线轮廓的贡献不尽相同：谱线中心，多普勒变宽效应的贡献是主要的；谱线两翼，洛伦兹变宽效应的贡献是主要的。对于ICP放电而言，谱线轮廓主要取决于多普勒变宽，因而服从高斯正态分布，可用如下方程表示

$$I(v) = I(v_0) e^{-\frac{mc^2}{2RT} \left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)^2} \quad (4-83)$$

或

$$K(v) = K(v_0) e^{-\frac{mc^2}{2RT} \left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)^2} \quad (4-84)$$

这里M是原子量，T是绝对温度，R是气体常数（其值为 $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ， $R = N_A k$ ，即Avogadro常数与Boltzmann常数之积）。其余符号物理意义同前。其半宽度为

$$\delta v_D = 2v_0 \sqrt{\frac{2RT}{MC^2}} \cdot \ln 2 = 7.16 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4-85)$$

如果把谱线轮廓近似看成多普勒变宽引起，则谱线积分强度为①

$$\begin{aligned} I &= 2 \int_0^\infty I(v_0) e^{-\frac{mc^2}{2RT} \left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)^2} dv \\ &= I(v_0) \cdot v_0 \sqrt{\frac{2\pi RT}{MC^2}} \end{aligned} \quad (4-86)$$

用半宽度表示，即以 $v_0(2RT/mc^2)^{1/2} = \delta v_D / (2\sqrt{\ln 2})$ 代入上式得

$$I = \frac{\delta v_D}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \cdot I(v_0) \quad (4-87)$$

若考虑其他变宽效应的影响，式(4-87)中的常数 $\sqrt{\ln 2/\pi}$ 可代以谱线轮廓校正常数b，此时该式变为

$$I = \frac{\delta v_D}{2b} \cdot I(v_0) \quad \text{或} \quad I(v_0) = \frac{2b}{\delta v_D} \cdot I \quad (4-88)$$

同理可得积分吸收系数为

---

①用 $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$ 积分公式。

$$\int K(v) dv = \frac{\delta v_D}{2b} K(v_0) \quad \text{或} \quad K(v_0) = \frac{2b}{\delta v_D} \int K(v) dv$$

此式即为式(4—49)。校正常数b一般介于 $1/\pi (= 0.318)$ 与 $\sqrt{\ln 2}/\pi (= 0.470)$ 之间。可以看出，谱线积分强度和积分吸收系数可以分别通过峰值强度和峰值吸收来度量。因此无论发射光谱定量分析或吸收光谱定量分析(以及荧光定量分析)，常常可以通过峰值强度及峰值吸收系数(或与其相关的峰值吸光度)的测量来进行，而避免测量积分强度的麻烦。

一般认为在ICP放电中因其具有比火焰高的温度(Doppler效应)和较大的电场强度(Stark效应)而具有较宽的宽度<sup>[74]</sup>(可达 $0.01\sim 0.02\text{nm}$ )，但是相反的情况亦为其他作者所观察到。Greenfield等<sup>[263]</sup>曾指出，在ICP放电中，谱线并没有显著变宽，而可与空阴极放电相比，虽然ICP温度较高，多普勒宽度比火焰约大 $\sqrt{2}$ 倍，但在火焰中碰撞变宽比ICP更为严重。Human和Scott<sup>[261]</sup>根据他们的计算结果表明，对于Sr I 460.7nm及Sr I 421.5nm，其在ICP中宽度仅为火焰中的 $1/5\sim 1/4$ ，Omenetto等<sup>[262]</sup>亦观察到类似现象(Mg, Zn普线)。因之，采用ICP作为AAS及AFS的锐线激发源是可能的。

## 5 干扰效应

所有新的分析技术出现时，干扰问题都引起注意，ICP光谱法亦无例外。ICP光谱法干扰效应比其他光谱法小是事实，也出现一些“无干扰”的议论，但是随着这方面研究的深入，各式各样的干扰问题逐渐暴露出来。

干扰效应是分析化学中最复杂的问题之一。或者可以说，分析化学中90%以上的理论问题，是与解决干扰问题密切相关的。ICP光谱法的干扰问题，涉及ICP放电中发生的全部过程。第4章曾较详细地介绍了这些过程及其对谱线强度的贡献，本章将在此基础上着重讨论干扰物（剂）如何影响这些过程和谱线强度，讨论时将尽可能与经典光谱法相类比。

### 5.1 干扰及其分类，ICP光谱法干扰的一般图像

分析化学中所谓“干扰”(interference)，一般是指由于附随物(concomitant)的存在，引起分析结果系统误差或差错的效应。所谓附随物质，是除了分析物及溶剂(如果采用溶剂的话)以外的存在于样品中的所有其他成分。这些成分是原有的，也可以是外加的。引起干扰的附随物质称为干扰剂(interferent)，但不包括为改善分析而加入的添加剂(如光谱载体和光谱缓冲剂)。而样品基体(matrix)是指具有各自性质的所有成分的集合，这个“所有成分”似亦应包括分析物，但不包

括添加剂；基体各成分对分析元素信号测量的联合效应，称为基体效应（matrix effect），亦即除了添加剂外的所有附随物质的联合干扰。<sup>[78]</sup>

原子光谱法的干扰效应，依其机理可分为两类。一是分析物信号与干扰物引起的辐射信号分辨不开的光谱干扰，主要包括连续背景干扰和光谱线重叠干扰；另一是样品基体各成分和一个或几个附随物使已分辨开的分析物信号增强或减弱的非光谱干扰，主要包括与分析物挥发、原子化（离解）、激发和电离等有关的特征干扰和溶液雾化（当采用溶液气溶胶进样时）等有关的非特征干扰。如果这种干扰是由于化学反应所引起，习惯上称为化学干扰，而由于电离效应造成的，则称为电离干扰；如果是由于溶液粘度、比重、表面张力及气态原子扩散迁移过程的变化所引起，则称为物理干扰。但是对非光谱干扰的这一分类方法，因其容易导致混乱（因各类干扰很难截然分开，例如化学反应等亦可能引起光谱干扰）而不为IUPAC所推荐。<sup>[78]</sup>对于经典光谱法而言，这种非光谱干扰往往是造成准确度较低的一个重要因素<sup>[19]</sup>；但是对于ICP光谱法而言，光谱干扰似乎更引人注目。原子光谱法的干扰效应亦可按干扰剂性质分类，例如阳离子和阴离子干扰，酸和盐效应，有机物干扰等。

图5—1所示为Robin<sup>[74]</sup>提供的ICP光谱分析过程（带去溶装置的溶液气溶胶进样系统）可能存在的干扰图像，其中“激发干扰”是我们加进去的。图中A表示分析成分，B表示干扰成分。自然，这些干扰形式很难严格区分开，而一般所观察到的干扰效应是这些效应的总结果。

下面将着重从干扰机理方面来讨论，并以气相中特征的非光谱干扰作为讨论重点。

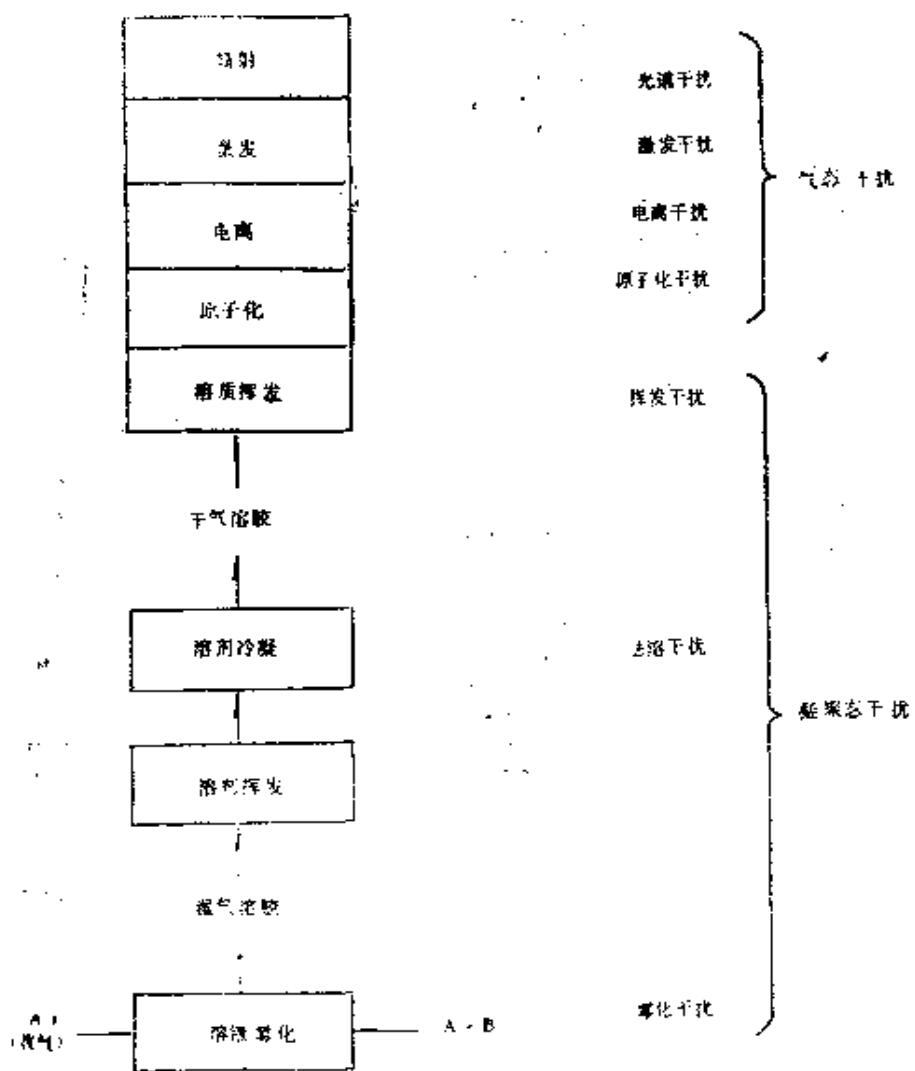


图5-1 ICP-AES干扰一般图像 (溶液气溶胶进样)

A - 分析物 B - 干扰物

## 5.2 雾化去溶干扰

在ICP光谱法中，雾化去溶干扰是一种重要的干扰。这种干扰一般是非特征的，也不是ICP光谱法所特有的。干扰成分B可能改变溶液的物理性质（如粘度、表面张力等），从而引起吸入

速率( $F_1$ )、雾化效率( $\epsilon_a$ )、(去溶分数( $\epsilon_s$ )参看式(4—5)),以及雾滴大小分布特性和空间分布特性等的变化,最终导致谱线强度发生变化。在一般情况下,附随物B的存在将使谱线强度减小。

Boumans等<sup>[24]</sup>曾试图采用“双雾化系统”,即基体和分析物分开雾化的方法(与同时雾化法相比较)把与等离子体过程有关的干扰(“等离子体效应”),和雾化去溶过程所引起的干扰(“雾化去溶效应”)区别开来。他们曾经详细地研究了KCl、NH<sub>4</sub>Cl、CsCl、MgCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、BaCl、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>及(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>等基体对Al、As、Ba、Ca、Cd、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Pd、Sr、V、Y及Zn等分析元素的若干原子线和离子线强度的影响。

Grenfield等<sup>[25]</sup>曾观测到HNO<sub>3</sub>、HCl、HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等无机酸的引入均使分析物溶液的吸入速率及谱线强度减小,并依HNO<sub>3</sub>至H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>顺序而加剧。对所研究的5条不同元素的光谱线(Ni I 361.9nm, Fe I 259.9nm, Co I 425.4 nm (?)、Cr I 425.4nm及Cu I 324.7nm),尽管性质相差悬殊,但变化规律却是一致的,如采用蠕动泵进样,这种干扰大大减小或可忽略。<sup>①</sup>表明这种干扰确实只是雾化干扰,而与火焰光谱法中H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>对于挥发原子化的特征干扰机理不相同。

沈锡恩等<sup>[26]</sup>发现,当采用去溶装置时,微量H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的存在就足以使局部去溶分数(和局部挥发分数)减小(由于气溶胶颗粒变大),引起严重去溶干扰。

除无机酸外,可溶盐浓度的增大同样将使谱线强度减弱。例如在杂多酸中P、As、Mo、W测定时,NH<sub>4</sub>Cl(50μg/ml)的存在,将使这些元素的原子线或离子线的强度相对减小1~

<sup>①</sup>当无“预雾化效应”存在时(参看4.5.1)。

10%。<sup>[281]</sup>许可的可溶盐的浓度视雾化器而定，一般为10mg/ml左右，若采用GMK“V”型四槽雾化器（参看图3-13c），可溶盐浓度达100mg/ml亦可进行雾化。<sup>[156]</sup>盐的溶解度越大，许可的浓度亦愈大。<sup>[120]</sup>

有机溶剂的存在，可能使样品溶液粘度和表面张力减小，雾化效率提高，导致输运效率变化；<sup>[267, 268]</sup>而当过多的导入可能引起等离子体“中毒”，因其分解需消耗能量，严重时导致ICP放电“熄灭”（阻抗失配）。容许的导入量（以不使ICP“熄灭”为限）视有机溶剂的性质而异。可能有这样的规律：<sup>[267]</sup>一般有机溶剂的挥发性越大，表面张力将越小，雾化效率则越高；含氧或含氯的有机溶剂，容许的导入量比烃类溶剂大，例如硝基苯、氯苯及所有醇类，在一定操作条件下，即使吸出速率大于6.5ml/min，有时亦不会使ICP熄灭，而正己、烷环己烷及丙酮，容许导入量≤0.1ml/min。图5-2所示为乙醇浓度对溶液粘度( $\eta$ )、吸出速率( $F_1$ )、“有效吸出速率”( $F_{1\text{有效}}$ )<sup>①</sup>和雾化效率( $\epsilon_n$ )的影响。可见这种影响是复杂的，当乙醇浓度约50%时，粘度最大，吸出速率最低，雾化效率却最高，但“有效吸出速率”始终随乙醇浓度增大而增大。

最后，去溶干扰（当采用去溶装置时）也可能是由于含有分析物(A)的干气溶胶部分再溶解于冷凝溶剂(常为水)中<sup>[303]</sup>，或被干扰成分(B)所“包封”而减小这种溶解，<sup>[264]</sup>或与所谓“气溶胶离子再分布”（“aerosol ionic redistribution”）现象有关。<sup>[270]</sup>后者系指溶液中含有高浓度的附随物及小量分析物的“阳离子对”系统时，所生成的雾滴中，小量成分（分析物）将得到富集的现象。例如对于含有Mg与Na比值为

“有效吸出速率”系指吸出速率（即提取率）与雾室排出液率之比。<sup>[265]</sup>

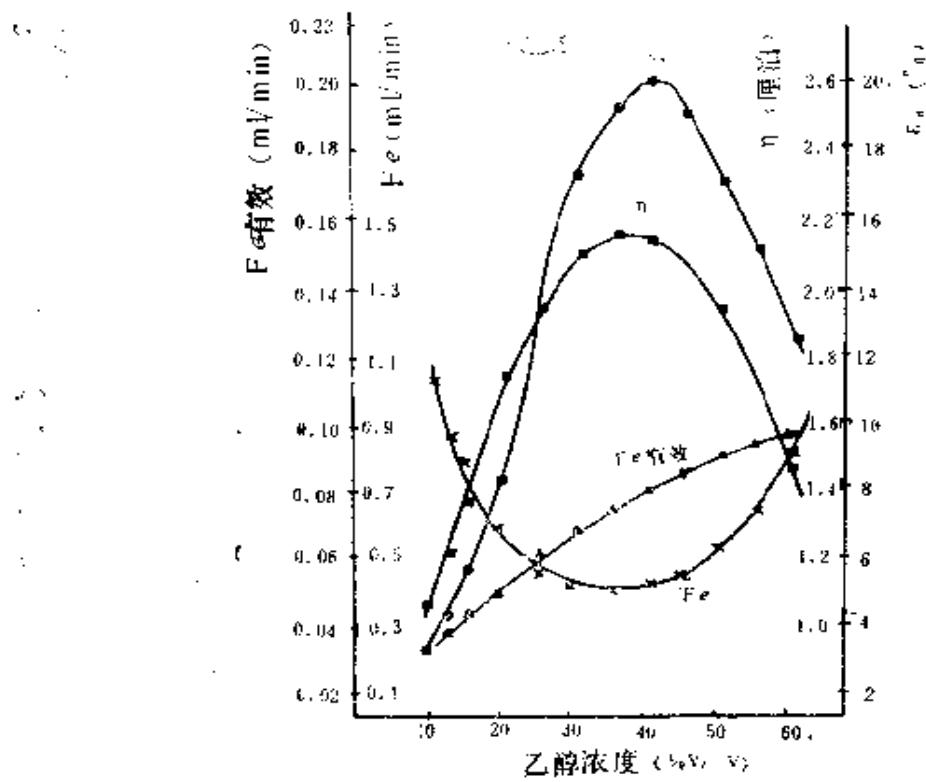


图5-2 乙醇浓度对溶液粘度( $\eta$ )、吸出速率( $F_1$ )、有效吸出速率( $F_1$ <sub>有效</sub>)和雾化效率( $\varepsilon_n$ )的影响曲线<sup>[260]</sup>

为200:1的Mg浓度为1%的系统，气溶胶微粒中Na的浓度将增大2.2倍。

### 5.3 挥发和原子化干扰

第4章中我们曾经指出，由于ICP放电中，气溶胶微粒在通道中停留的时间比较长，温度比电弧的蒸发温度高得多，只要操作条件适宜，即使对于难挥发难原子化的分析物（如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）亦可完全挥发和“原子化”（指完全离解），即局部挥发分数 $e_v \approx 1$ ，

离解度 $\beta \approx 1$ 。因而在ICP光谱中挥发原子化干扰一般很小或可忽略。但是绝不能认为，这种干扰完全不存在，或者在任何情况下都可以忽略。

在讨论雾化去溶干扰时，曾经提到当有微量 $H_3PO_4$ 存在时，可能形成较大的气溶胶颗粒，因而使其挥发不完全；<sup>[266]</sup>抑制挥发的现象在其他场合也观察到，例如在研究低功率(0.53kW)及高载气流量(4.5L/min)操作条件下 $H_3PO_4$ 及 $CsCl$ 对Ca和Mg的测定的干扰时，Kornblum等<sup>[271]</sup>曾发现，不仅 $H_3PO_4$ 而且 $CsCl$ 对于Ca、Mg的挥发都有明显的抑制作用。不同观测高度时 $H_3PO_4$ 和 $CsCl$ 对Ca原子密度的径向分布表明，在所有观测高度(7.5~30mm) $CsCl$ 和 $H_3PO_4$ 二者均使该观测区中Ca原子密度的极大值减小，这可能是与附随物 $CsCl$ 及 $H_3PO_4$ 的存在使分析物原子溢出变慢有关<sup>①</sup>。这种抑制效应可能也与形成粒度较大的气溶胶或生成更稳定的分子，或与“横向扩散”延迟挥发等有关。

所谓“横向扩散干扰”(“lateral-diffusion interference”)效应，是指干扰剂的存在使某些元素辐射信号的横向分布轮廓峰值增高、宽度变窄的效应(为正干扰)。这种效应首先在火焰原子吸收光谱分析中观察到(AI对Mo的干扰现象)<sup>[272]</sup>。这种现象最初被解释为干扰剂对火焰中雾滴或固体微粒横向扩散的影响。嗣后的研究表明，这种效应主要是由于干扰剂的存在延迟了分析物在到达观测区之前的完全挥发，并使已挥发的分析物自由原子或分子来不及由火焰中心向外横向扩散，因而使观测区中心分析物浓度升高，而火焰边缘分析物浓度陡降。在ICP放电中亦可能存在这种“横向扩散干扰”现象。但是Pybarczyk等<sup>[273]</sup>则认为，在ICP放电场合，样品颗粒最初被温度梯度和流量梯度限制在中心通道中，而当有附随物(如

①在较低载气流量时这种效应将消失。<sup>[267]</sup>

锂盐)存在时,因其与分析物形成较重的颗粒,在ICP放电中可以得到比单含分析物的颗粒更有效的加速,使其横向扩散速度加速,径向分布轮廓变宽——即与火焰中所观察到的横向扩散干扰效应具有相反的方向。

挥发—原子化干扰与观测高度或样品颗粒在ICP放电中的停留时间有着密切的关系。Kawagnchi等<sup>[274]</sup>和Roederer等<sup>[257]</sup>曾分别研究了这种关系。前者认为在较低观测高度的等离子体区域(例如负载线圈以上0~8mm),干扰情况为分子的离解速率所制约,即挥发—原子化干扰是主要的,而在等离子体较高的区域(例如负载线圈以上10~20mm),挥发干扰较小。Roederer等<sup>[257]</sup>(还有Gunter等<sup>[245]</sup>)所观察到的现象与此相似。因此,为减小或消除这类干扰,适当延长样品颗粒在ICP放电通道中的停留时间及路程(即观测高度)是必要的。但是,对于粉末进样ICP光谱法,由于样品颗粒较大(常在10μm以上),即使延长在通道中的加热时间及路程,似乎亦难使其完全挥发。在此场合,挥发—原子化干扰似较严重,特别对于难熔难挥发样品是这样(例如颗粒直径5μm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒,观测高度达20mm左右方可使其完全挥发和原子化,参看图4-3)。

分析物的挥发状态的影响也被注意到。例如Abdallah等<sup>[275]</sup>曾观察到钛以气态TiCl<sub>4</sub>形式导入等离子体比以固态TiO<sub>2</sub>(由雾化Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液得到)导入更容易达到Ti I的极大强度,且强度值有所增强(在他们所采用的条件下,前者强度极大值出现在线圈的2~3匝之间,后者出现在4~5匝之间)。表明以气态导入样品,可能使挥发和原子化提前,在通道中的停留时间可以缩短(或可采用较短的能量加入区),尽管在负载线圈以上,这种挥发和原子化行为的微小差别可能被掩盖,而在实际工作中有时可以忽略。分析物挥发状态影响的另一个例子是Summerhys等<sup>[276]</sup>所观察到的锇和汞分析时的情况。他们发现,若

在雾化之前将锇盐(如OsCl<sub>3</sub>和HO<sub>5</sub>O<sub>5</sub>等)转化为易挥发的OsO<sub>4</sub>(用9MHNO<sub>3</sub>为氧化剂)和将汞盐还原为较易挥发的金属汞(Hg,用SnCl<sub>2</sub>为还原剂),谱线强度可增强10~100倍。表明在ICP放电中,分析物的挥发—原子化并不都是完全的。因之,利用化学反应预先把分析物转化为较易挥发的形式(如果可能存在这种形式的话),有时可以期望使挥发—原子化干扰得到进一步的减小或消除。

为了研究附随物对分析物挥发—原子化过程或气态原子生成过程的影响,分析物在等离子体低观测区(即预热区,参看图2—1)中的行为引起特别的兴趣。Abdallah等<sup>[275]</sup>曾观察到Na的存在使Ca I 和 Ca II 谱线峰值观测高度降低,似乎表明 Na 的存在“促进”了Ca的挥发。Gunter等<sup>[245]</sup>和 Pybarczyk<sup>[273]</sup>亦观察到低观测高度时碱金属对Ca I、Ca II、Sr I 及 Sr II 谱线的增强作用,但他们认为这并不是由于易电离元素的存在对分析物挥发和原子化起什么促进作用,而可能是由于在低观测高度时,易电离元素的存在加剧了对LTE状态的偏离,系属于激发干扰,而对吸光度的影响较小(参看图9—5)亦可作为易电离元素对蒸发—原子化过程影响小的一个证明。

#### 5.4 激发和电离干扰

ICP光谱法干扰机理研究中,激发和电离干扰,特别是碱金属等易电离干扰剂引起的干扰的报导最多。许多研究都证明,在较低观测高度,无论对于原子线或离子线,低电离能干扰剂的存在,将使其发射强度增强;而在较高观测高度时,这种效应将减小或出现负效应;干扰剂的电离能越低,这种效应亦越明显。图5—3示出Kawaguchi等<sup>[277]</sup>用自扫描线性光敏二极管陈列装置所观测到的Li、Na 和K对若干谱线发射强度竖向分布轮廓的

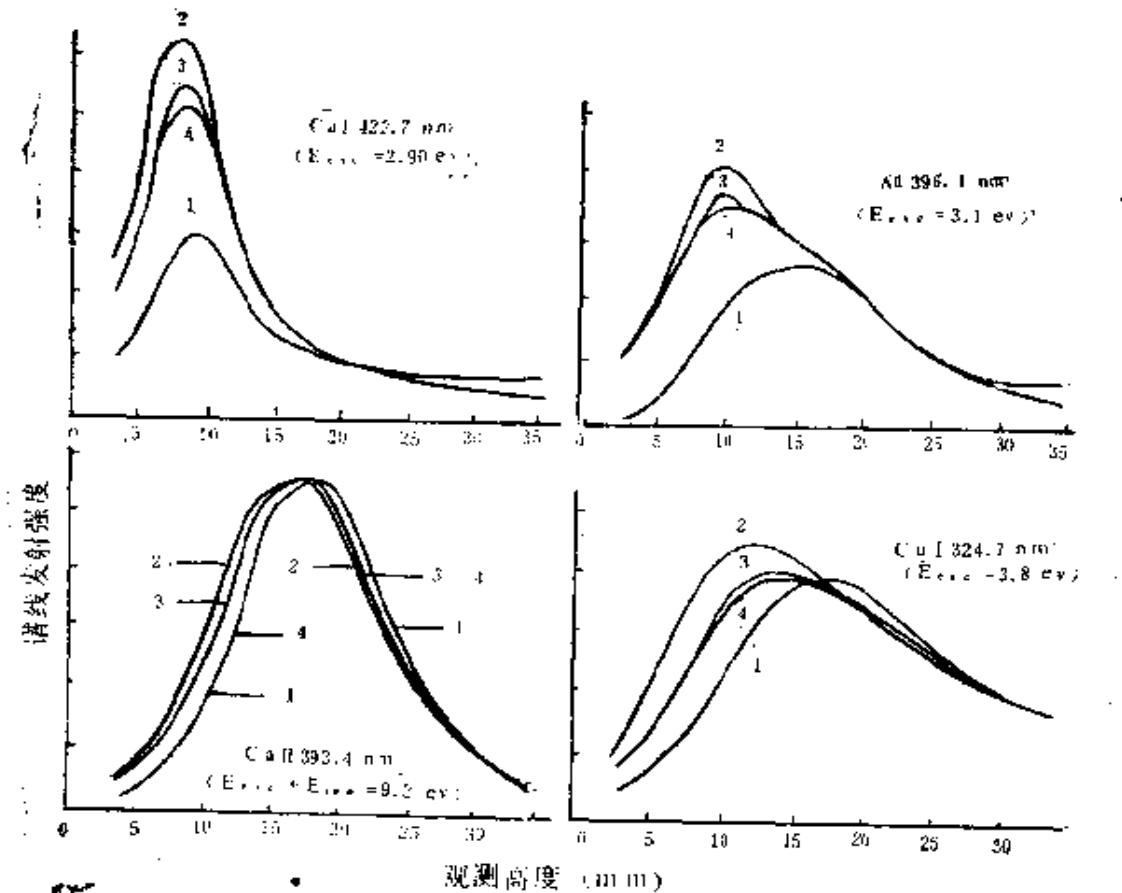


图5-3 碱金属对若干元素谱线强度竖向分布轮廓的影响  
(功率1.5kW, 载气0.95L/min, 碱金属浓度0或1mg/ml)<sup>[277]</sup> 1-杂质元素 2-杂质元素+Li  
3-杂质元素+Na 4-杂质元素+K

影响。可以看出,对于同浓度(1mg/ml)干扰剂情况下,这种增强效应依K—Na—Li顺序加剧,与原子量减小顺序相一致;若按等摩尔浓度计(即在等离子体中具有相同的原子密度),则增强顺序将倒过来,即干扰剂的电离能越低,增强将越显著。而在适当观测高度时(例如15mm左右),这种干扰效应将消失。

显然,要定量解释这些干扰现象是十分困难的。但是,一般

认为这种干扰效应的产生，可能与干扰剂的存在引起等离子体温度、电子密度、亚稳态氩原子密度(或激发态氩原子密度)及其空间分布的改变，以及对LTE状态偏离程度的改变等有关。<sup>[28]</sup>

#### 5.4.1 附随物对温度的影响

ICP放电温度与附随物性质和浓度之间的依赖关系，比电弧和火焰光源更为复杂。

如前所述，ICP放电温度主要取决于耦合到等离子体的功率和功率平衡情况，并与ICP放电频率、炬管结构和工作气体流量有关，只要正确控制这些条件，附随物的引入一般不会引起等离子体温度的明显改变。例如Gunter等<sup>[24]</sup>曾观察到，当于等离子体中引入Cs(1mg/ml)时，显示干扰的三个操作条件(载气流量及观测高度分别为5.5L/min, 10mm; 6.5L/min, 10mm, 6.5L/min, 20mm)，激发温度的相对变化仅分别为+0.17%，+0.96%和-0.11%(与无Cs时比较)，与温度测量误差同数量级。Pybarczyk等<sup>[27]</sup>亦观察到有Li和无Li存在时，激发温度空间分布轮廓，实际上是一样的，虽然他们采用较小的载气流量。Mermet和Robin<sup>[27]</sup>亦报道了Na基体干扰的类似结果。

亦曾观察到附随物(特别是易电离元素)使等离子体温度升高或降低的现象，且升高的报道比降低的多。图5—4所示的是Kornblum等<sup>[27]</sup>所得到的不同观测高度时，Cs浓度变化对激发温度和电离温度的影响。可以看出，随着Cs浓度的增大，原子和离子的激发温度都有升高的倾向。当Cs的浓度为10mg/ml时，7.5mm和15mm观测高度区域，离子激发温度分别升高约1150K和900K；而当Cs的浓度低于 $10^2\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，温度基本保持不变。但是，与激发温度不同，等离子体的电离温度则随着Cs浓度的增大而略为下降。他们还发现，这种温度升高和降低的效应，还与等离子体的径向位置有关，甚至 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (65mM)和CsCl(300mM)引起的效应是相似的。在分析通道中心，附随物使等

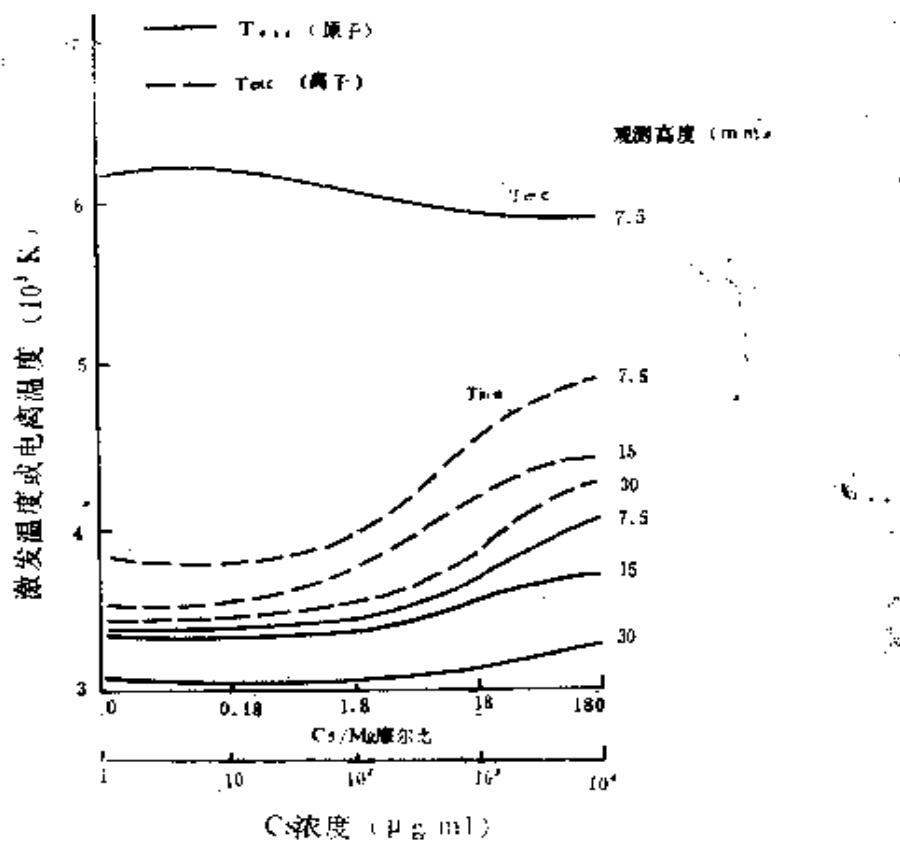


图5-4 不同观测高度时激发温度( $T_{exc}$ )和电离温度( $T_{ion}$ )—Cs浓度曲线<sup>[271]</sup>  
(功率0.53kW, 载气4.5L/min)

离子体温度升高;而在边缘区,当观测高度较高时(如30mm),附随物的存在使等离子体温度略降低,虽然这种升高或降低效应并不十分明显(约450~500K)。Gerasimov等<sup>[204]</sup>和Broekaert等<sup>[235]</sup>也观察到温度降低的现象。前者发现当向ICP放电中撒进含75%  $\text{SiO}_2$ 和25% NaCl粉末时(他们采用固体粉末进样),激发温度约降低8%;后者发现当4mg/ml  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液雾化导入ICP时,激发温度约降低1500K。表明在这些场合,温度降低效应相当明显。

Walters等<sup>[98]</sup>曾经用易电离元素(他们用Tl)的引入可能

使等离子体耦合效率提高来解释这种激发温度的升高效应。但是Gunter等<sup>[245]</sup>认为，考虑到附随物系沿着等离子体的中心通道输运，而耦合效率主要取决于负载线圈与感应区(环形外区)之间的耦合情况，不应受到中心通道成分变化的明显影响。因此，这些碱金属等引起等离子体温度升高的效应，至今尚没有合理的解释（在DCP放电中亦存在类似情况<sup>[278, 280]</sup>）。

易电离元素引起等离子体温度降低的现象，或者可以由与电弧放电类似的理由来解释，即易电离元素的引入可能使等离子体的电场强度减小和有效电离能降低<sup>[19]</sup>，虽然这种降低远不如电弧放电明显。

有机溶剂对ICP放电激发温度的影响也被注意到<sup>[288, 289]</sup>。虽然并不存在如同有机溶剂导入火焰光源时的那种使火焰温度升高的理由（即有机溶剂在火焰中的分解反应是放热反应，所以它的引入可使火焰温度升高），但是也观察到有机溶剂使ICP放电激发温度升高和降低的现象，图5—5所示的是王小如和黄本立等<sup>[269]</sup>所得到的乙醇浓度对ICP放电激发温度的影响曲线。可以看出，当乙醇浓度约30~50%（体积比）时，激发温度最高，而当乙醇浓度>75%（体积比）时，激发温度明显下降。这可能也是由于ICP放电参数和高频功率耦合效率等的变化所造成。

#### 5.4.2 附随物对电子密度的影响和电离干扰

电子密度是等离子体的另一重要参数，如前所述（参看第4章），它对于原子的激发和电离具有重要的意义。等离子体的电子密度由等离子体的所有成分共同提供，即

$$\begin{aligned} n_e &= x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots \\ &= \sum_j x_j n_j \end{aligned} \quad (5-1)$$

式中 $x_j$ 和 $n_j$ 分别为j成分元素的电离度及原始原子密度（等于自由原子密度与自由离子密度之和）。由式（5-1）可以看出，等

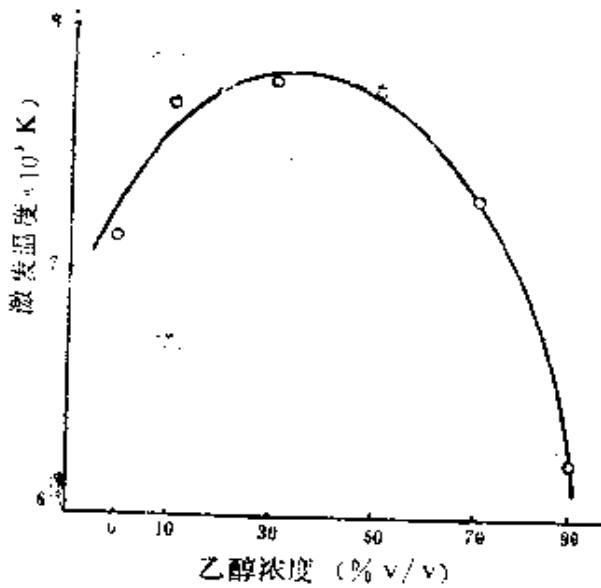


图5-5 ICP激发温度—乙醇浓度曲线<sup>[258]</sup>

(阴压4.6kV, 载气0.48L/min, 观测温度15mm)

离子体电子密度的大小主要为低电离能(即x大者)及高浓度的成分(即n大者)所制约,对于Ar-ICP,若以 $x = K_1 / (K_1 + n_e)$  [参看式(4-22)]代入则可得

$$n_e = \frac{n_{Ar} + Ar^+}{\frac{n_e}{K_{Ar}} + 1} + \frac{nM + M^+}{KM} + \frac{n_{Ar^*} + Ar^+}{\frac{n_e}{K_{Ar^*}} + 1} + \frac{n_{e+e^+}}{\frac{n_e}{K_e} + 1} \quad (5-2)$$

式中 $n_{e+e^+}$ 为附随物原子和离子总密度,  $K_e$ 为附随物原子的Saha电离常数。式中其余各符号的物理意义与式(4-65)相同。在一般情况下,附随物的引入可能导致电子密度( $n_e$ )的增大[式(5-2)右端第4项的贡献]<sup>[27•158]</sup>,尽管这种增大可能不明显(由于第1项和第3项的贡献是主要的)。Blades等<sup>[258]</sup>认为这种电子密度的增大(亦可能由于电子速度分布情况发生变化),可能造成产生三种后果:

- (1) 强化与电子的激发碰撞，提高激发效率<sup>①</sup>；
- (2) 电离平衡移动，使分析物原子的电离度减小；
- (3) 通道中心的电子密度大于边缘区由于氩电离所产生的电子密度<sup>②</sup>，因而使“双极扩散”效应强化，中心通道自由离子和原子密度降低。

在分析物通道中心，无论对于原子线或离子线，效应(1)恒为正效应，效应(3)恒为负效应，而效应(2)对于原子线为正效应，对离子线为负效应。Blades等<sup>[259]</sup>根据所观察到的钠对若干原子线和离子线干扰效应轴向分布轮廓十分相近的现象（参看图5-6a）认为，效应(2)的影响相对较小，表5-1所列的Na浓度变化对MgI285.3nm发射强度和吸光度影响的数据，可作为这个效应影响较小的又一例证，吸光度微弱变化表明基态原子密度并没有因Na的引入而明显增大）。因而干扰效应将主要取决于效应(1)和(3)的竞争。如果(1)的贡献是主要的，则附随物的导入将使谱线发射强度增强，即干扰效应为正；如果(3)的贡献是主要的，则附随物的导入将使谱线发射强度减弱，即干扰效应为负。由于电子的碰撞激发效率与电子速度分布的关系甚至比与电子密度的关系更为密切，而电子速度是观测高度的函数，在较低观测高度因离感应线圈较近，电子可能具有较高的密度和较适宜的速度分布，因此在此区域，附随物引起的电子密度的增大和电子速度分布情况的变化可能产生正的干扰效应；在观测高度较高的区域，因离感应线圈较远，电子能量较小，且附随物在输运过程可能已充分受热而几乎早已完全电离，对电子密度的贡献将相对减

---

①根据离子-电子复合模型（参看4.4.3）， $n_e$ 增大亦使离子-电子复合碰撞加强。

②根据辐射俘获和副电离效应（参看4.4.2）， $n_e$ 亦包括Ar<sup>+</sup>副电离产生的电子。

表5—1 Na浓度变化对MgI285.3nm发射强度及吸光度的影响①

| Na与Mg的摩尔比 | 发射强度(I) | 吸光度(A) |
|-----------|---------|--------|
| 0:1       | 27.14   | 0.2805 |
| 10:1      | 38.63   | 0.3129 |
| 30:1      | 49.95   | 0.3132 |
| 100:1     | 69.52   | 0.3170 |
| 300:1     | 93.31   | 0.2929 |

①功率1.5kW, 载气流量0.85L/min.

小, 因此该区干扰过程可能为“双极扩散”所控制, 而产生负的干扰效应, 其程度有时亦比观测高度低时小。

图5—6a及b分别为Blades等<sup>[259]</sup>和Laron和Fassel等

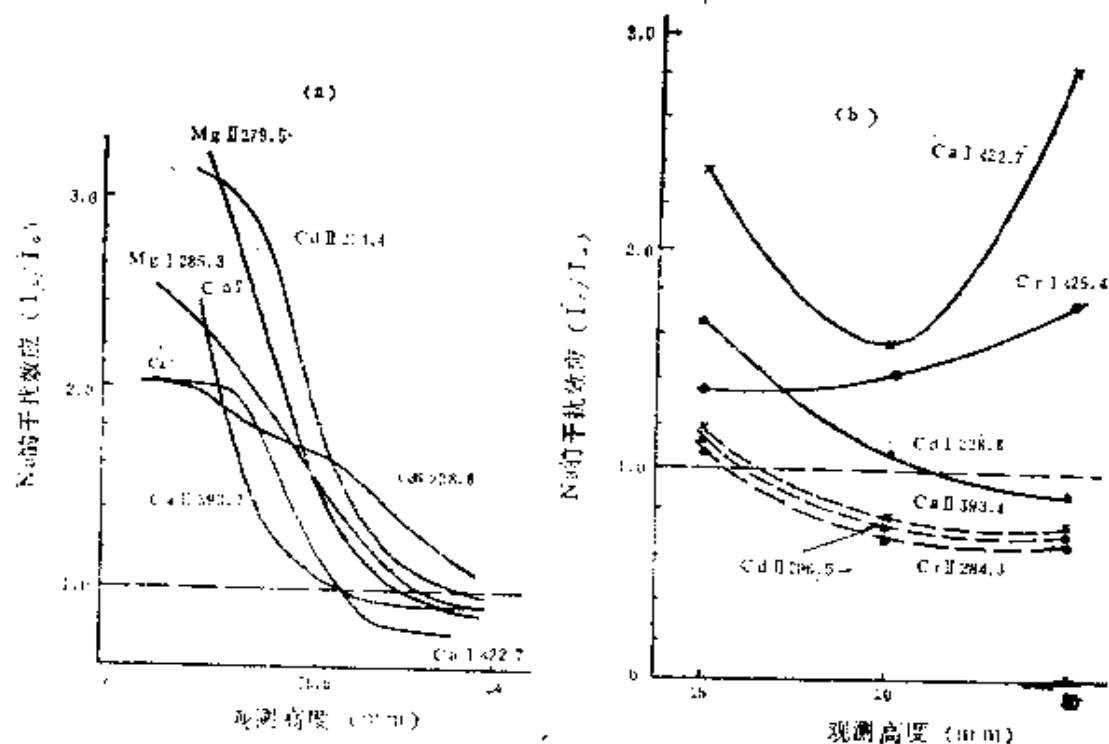


图5—6 两种典型Ar-ICP放电Na对若干元素谱线的干扰效应—观测高度曲线<sup>[259,54]</sup>

(a) Na对分析元素的摩尔比为100:1, 功率1.5kW, 载气0.85L/min (b) Na的浓度为6.9mg/ml, 功率1.025kW载气1.31L/min Ic和Io分别为有无Na时的发射强度。

<sup>[54]</sup>所得到的两种典型的Ar-ICP放电中钠引起的干扰效应与观测高度的关系曲线。可以看出，Blades等的上述模型，并不能完全地解释Larsou和Fassel等所观察到的实验现象。

此外，Kornblum等<sup>[271]</sup>亦曾观察到，不仅Cs而且H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的存在，对于等离子体中的Ca的电离有明显的抑制作用（表5-2），亦与Blades等<sup>[258]</sup>所观察的现象不相同，这或许与Kornblum等采用低功率（0.53kW）和高载气流量（4.5L/min）有关，这些条件与常规分析条件有很大的差异。Pybarczyk等<sup>[273]</sup>在研究初辐射区(IPZ)中Li对Ca和Mg谱线发射强度和吸光度的影响时亦观察到离子线的明显减弱（参看图9-4），虽然他们采用常规功率（1.25kW）和载气流量（1.1L/min）。表明在某些场合电离干扰是存在的。

表5—2 Cs和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>对Ca原子电离度的影响<sup>(1)</sup>

| 附随物及浓度<br>(10 <sup>-3</sup> mol/L) | Ca原子电离度(%) |          |
|------------------------------------|------------|----------|
|                                    | 观测高度15mm   | 观测高度30mm |
| 无                                  | 36         | 43       |
| Cs 300                             | <1         | <1       |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 65  | 23         | 34       |

(1) 功率0.53kW，载气流量4.5L/min。

Gunter等<sup>[245]</sup>在解释低电离能元素（他们采用Cs，其浓度为11mg/ml）对SrI和Sr I谱线强度的增强效应仅在高载气流量和低观测高度的区域（即所谓预热区，PHZ）出现的原因时，曾经观察到，在Cs显示明显干扰的三个条件下（参看5.4.1），按Boltzmann-Saha方程计算的电子密度相对变化分别为-16%、-13.6%和-16%（与无Cs时相比较）。似乎表明易电离元素Cs的引入反而使等离子体的电子密度减小（与此相对应，离子线

增强更显著），显然这是不可思议的。正如第2章和第4章所介绍的，这可能是由于对LTE的偏离造成的，因为大载气流量和低观测高度，是偏离LTE的重要条件，而Cs的引入可能使这种偏离加剧，使谱线强度增强。如前所述（4.4），这种增强效应不一定都是由于使电子密度增大而强化激发碰撞所引起，但与电子的激发碰撞得到强化无疑是低观测高度时，易电离附随物增强效应的一个重要原因。

### 5.4.3 亚稳态和辐射态氩原子猝灭效应

激发态氩原子( $\text{Ar}^*$ )（包括辐射态和亚稳态）密度，对于原子的激发和电离同样是一个重要的参数（参看4.3.1及4.3.2）。附随物的存在，也可能使它发生变化而导致干扰。Broekaert等<sup>[235]</sup>

表5—3 若干钇谱线的“激发能十电离能”<sup>[235]</sup>

| 谱线(nm)    | $E_{\text{exc}} + E_i$ (eV) | 谱线(nm)    | $E_{\text{exc}} + E_i$ (eV) |
|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| Y I 439.8 | 9.46                        | Y I 366.8 | 13.41                       |
| Y I 430.9 | 9.56                        | Y I 361.1 | 10.07                       |
| Y I 407.7 | 3.04                        | Y I 360.0 | 10.13                       |
| Y I 398.2 | 9.75                        | Y I 336.2 | 11.03                       |
| Y I 388.2 | 9.92                        | Y I 332.7 | 10.05                       |
| Y I 371.0 | 10.03                       | Y I 305.5 | 14.19                       |

曾经研究了 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 及 $\text{NaCl}$ 对若干具有不同的“激发能+电离能”的Y I谱线（表5-3）发射强度的影响，其结果如图5-7所示。可见在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 存在下，相应曲线在10~12 eV处严重下陷，极小值位置正好与亚稳态氩原子的激发能（11.55和11.71eV）相当，而与钠盐的存在无关。他们把这种效应归咎于硼酸根阴离子对亚稳态氩原子的“猝灭”（“quenching”）效

应。因为硼酸根中的B-O键离解能为9eV，略小于Ar<sup>m</sup>的能量，且在等离子体中浓度相对较大，因而它可能与Ar<sup>m</sup>（更正确地应

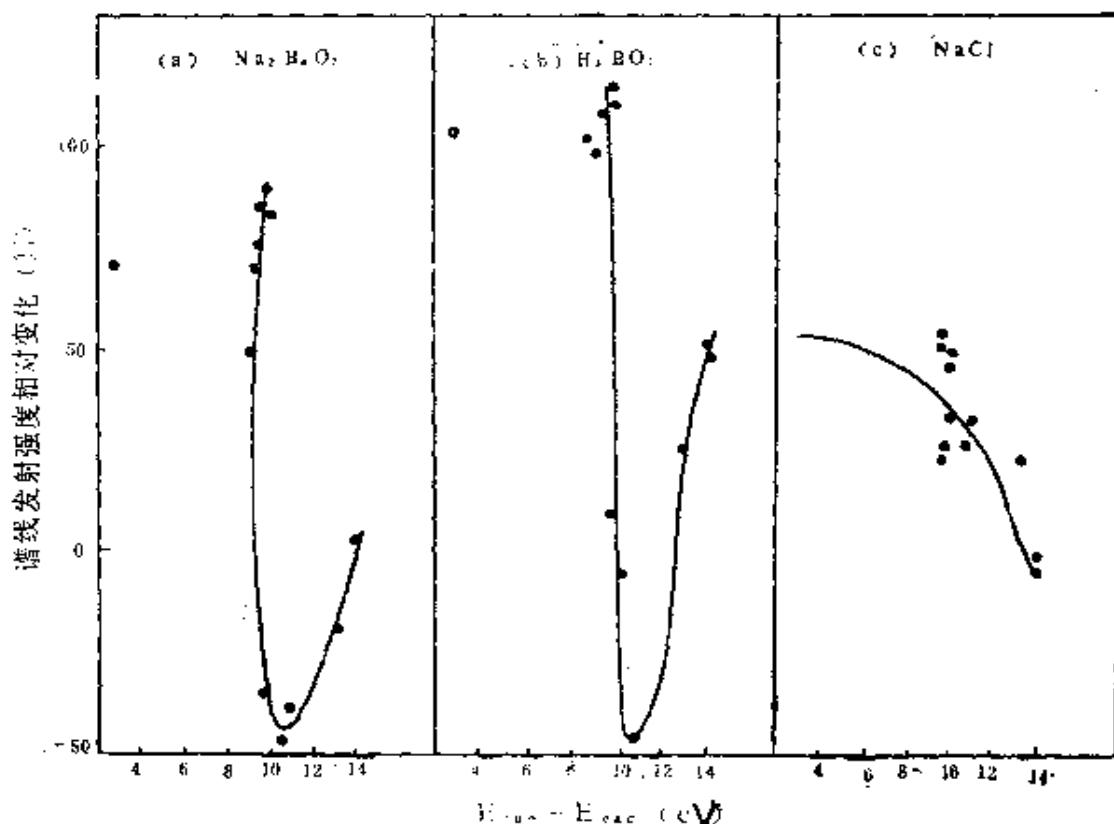


图5-7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 和 $\text{NaCl}$ 引起Y I谱线强度相对变化与其“ $\text{E}_{\text{ion}} + \text{E}_{\text{exc}}^+$ ”的关系曲线<sup>[235]</sup>

（干扰剂浓度11mg/ml，Y浓度5g/ml）

为 $\text{Ar}^+$ ①发生猝灭碰撞而使 $\text{Ar}^m$  ( $\text{Ar}^*$ ) 浓度大大减小，而使钇原子(Y)的Penning电离激发的几率大大减小。如果他们所观察的实验现象准确无误，则应当认为这是亚稳态氩原子（或更正确地说是激发态氩原子作用的又一有力例证。

综上所述，可见ICP光谱法中附随物引起的激发-电离干扰，

①参看4.4.2. Ar<sup>\*</sup>包括亚稳态<sup>3</sup>P<sub>2</sub>、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>及辐射态<sup>3</sup>P<sub>1</sub>、<sup>1</sup>P<sub>1</sub> ( $E_{\text{exc}} = 11.62$ 及11.83eV)。

是由比LTE条件下电弧光谱法和火焰光谱法中相应的干扰更为复杂的原因造成的，它与附随物的电离能和分析谱线的激发能或“激发能+电离能”之间，似乎不可能有简单的关系，尽管这类干扰效应具有明显的选择性。

## 5.5 减小和消除非光谱干扰的途径

在实际工作中为了减小和消除来自附随物的非光谱干扰，可以采用多种途径来实现。其中挥发-原子化干扰和激发-电离干扰，一般可以通过正确选择适当的操作参数——高频功率、载气流量和观测高度来补偿。如前所述，增大功率、减小载气流量和增大观测高度一般对于减小这些干扰是有利的。图5-8和图5-9分别为钾和钠的干扰效应与载气流量及功率的关系曲线（与观测高度的类似关系曲线已示于图5-6）。由这些曲线可以看出，除非操作条件不适宜，比如功率过低、载气流量过大或过小和观测高度过低或过高，这些非光谱干扰效应一般都可以得到有效的补偿或消除（参看7.5）。

原则上，ICP光谱法的非光谱干扰，也可以采用与经典光谱法相类似的方法来补偿。Boumans<sup>[53]</sup>认为，为了得到好的分析结果，除了选择ICP操作条件以使附随物引起的干扰效应最小外，参比样品与分析样品溶液酸浓度和大含量可溶盐成分（主要是碱金属和碱土金属）浓度匹配是必要的。如所要求的检出限许可，可对原始样品溶液进行稀释（以使附随物浓度减小）。

参比元素的采用（在ICP-AES中有时不用参比元素）对于补偿附随物引起的非光谱干扰同样是有有效的<sup>[57,282-285]</sup>。由图5-10可以看出，在PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>存在下测定钙时，若用铕为参比元素，即使H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>浓度高达43%，对钙的回收仍无影响<sup>[57]</sup>。Schmidt等<sup>[283]</sup>曾观察到，当测定锰时，若以钪为参比元素，

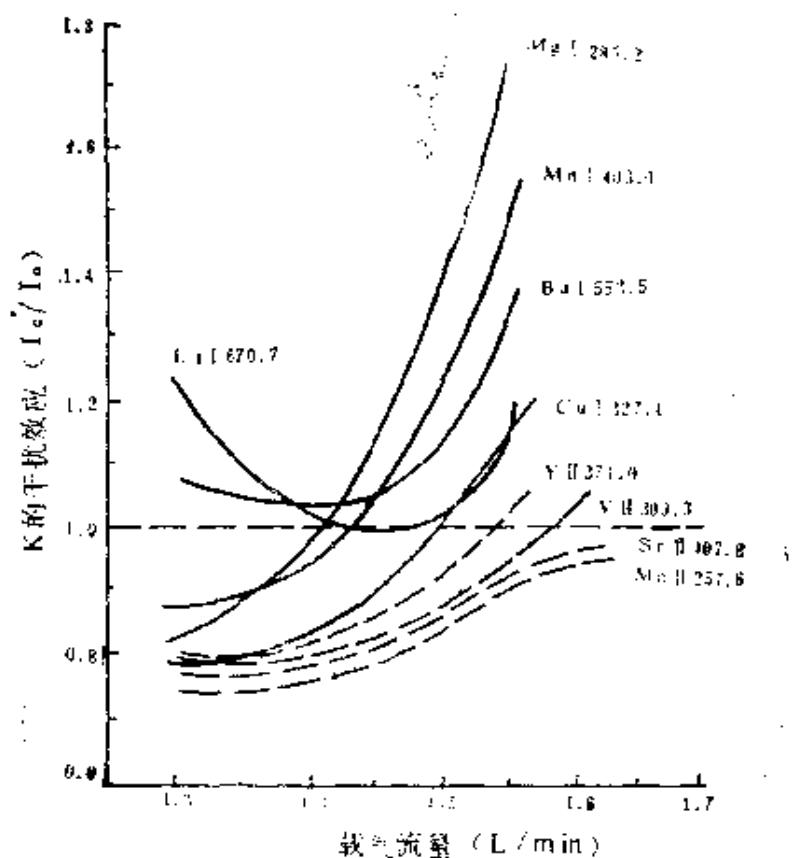


图5—8 K对若干元素谱线的干扰效应—载气流量曲线<sup>[283]</sup>

(KCl 10 mg/ml, 功率 1.15 kW, 测量高度 15 mm; I<sub>c</sub> 和 I<sub>0</sub> 分别为有无 K 干扰射强度)

即使样品溶液中 NaCl 浓度高达 50 mg/ml, 对 Mn I 谱线的抑制效应 (使 M<sub>n</sub> I 强度减小约 30%) 仍可得到有效的补偿 (酸效应亦得到补偿), 且其精密度可提高 25 倍。远藤芳秀等<sup>[284]</sup>则在钢分析时选用钢中不常见的元素 Y、Co、Sb、Ce 和 Al 为参比元素 (按适宜顺序排列) 以进行不同类型的钢的同时多元素测定。认为无论原子线或离子线, 内参比线与分析线, 它们对操作条件的依赖行为应相似。我们曾观察到, 采用参比元素和内参比线可使

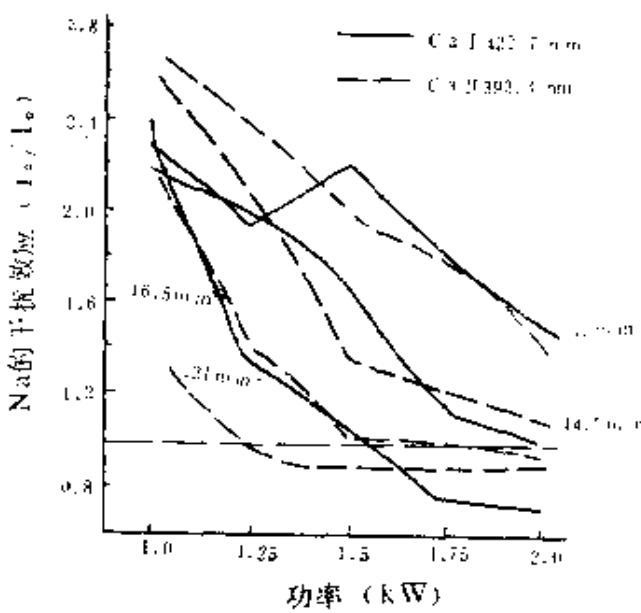


图5-9 不同观测高度时 Na对 Ca I 和 Ca II 的干扰效应—功率曲线<sup>[158]</sup>

(Na对分析元素摩尔比为 100:1, 功率 1.5 kW, 载气流量 0.85 L/min;  $I_c$ 和 $I_o$ 分别为有无Na时发射强度)

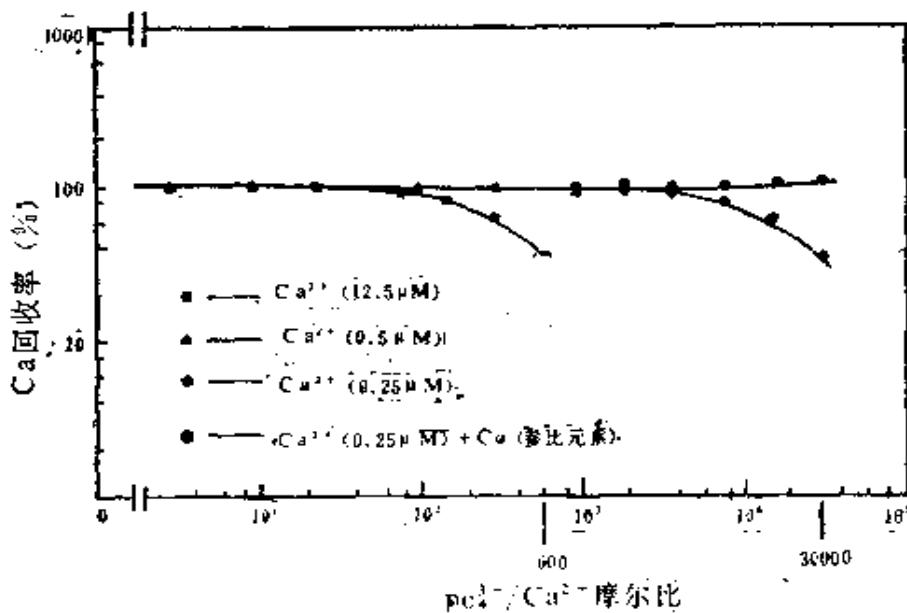


图5-10 ICP-AES测定Ca用与不用Co参比元素时 $\text{PO}_4^{3-}$ 的干扰曲线比较<sup>[57]</sup>

分析线相对强度与这些操作条件的依赖关系变得不敏感，这对于提高分析结果的准确度和精密度是有益的。

光谱载体和缓冲剂的采用在电弧和火焰光谱法中是一个普遍现象<sup>[18]</sup>，它们在抑制和补偿挥发干扰，原子化干扰，激发和电离干扰，调节和控制激发温度，以及控制分析物在激发区中的输运过程，均起着重要的作用。Bonmans等<sup>[204]</sup>在讨论ICP放电中附随物干扰效应时，亦曾提到缓冲剂可以在测定主要的或痕量的成分时使用，它同样是一种补偿干扰效应的有效方法。其作用不只限于抑制电离干扰，还能控制去溶损失（例如KCl的存在可以抑制ZnCl<sub>2</sub>的再溶解），并且更普遍地控制分析物在ICP放电通道中的输运过程。Larson和Fassel等<sup>[54]</sup>为了减少高浓度的Al对Ca的干扰，曾加入钠（以NaNO<sub>3</sub>形式，4.6mg/ml Na）为缓冲剂，消除了高达1.35mg/ml的Al对Ca I发射强度的干扰效应（Na/Al摩尔比为4），其结果如图5—11所示。Newman等<sup>[288]</sup>

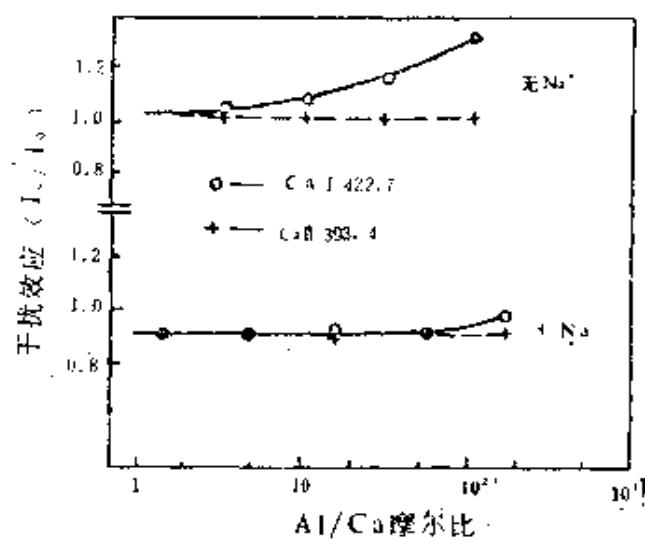


图5—11 ICP-AES测定Ca用与不用Na缓冲剂时Al的干扰曲线比较<sup>[54]</sup>  
(Na4.6mg/ml, NaNO<sub>3</sub>形式, Ca0.5mM; L<sub>0</sub>—无Al时强度, I<sub>c</sub>—有Al时强度)

曾观察到在低功率的Ar-ICP放电中,CsCl对MnI(及Pb1283.3nm)的有效增强效应,5% (m/v) 的LiCl溶液亦使Pb谱线的线背比及净强度增强,表明CsCl和LiCl是这些元素测定的有效载体。但是,如前所述在ICP放电中谱线发射强度和温度随附随物(包括载体和缓冲剂)浓度变化的效应不如电弧放电那样特征,以致有些光谱分析工作者发现,即使Cs浓度高达3000~6000 μg/ml,对Na、K和Li等亦不起缓冲作用。<sup>[57]</sup>甚至在多数场合,载体和缓冲剂的引入,不仅不能有效补偿附随物引起的非光谱干扰效应,反而可能使雾化及运输的干扰加剧。因之,虽然过去许多光谱分析工作者(包括Fassel和Bonmans等人)亦把载体和缓冲剂作为一种补偿ICP光谱法非光谱干扰的方法,但现在多已不推荐<sup>①</sup>。

应该指出,虽然ICP光谱法的非光谱干扰可以通过这些非化学的方法来减小或消除,但有时仍必须采用化学预分离技术,以除去干扰剂,关于这方面的问题将留待7.2介绍。

## 5.6 背景和谱线重叠干扰及其校正原理

光谱干扰是ICP光谱法中最重要的干扰之一。对这种干扰的来源虽有许多研究,但要作出定量的解释仍有许多困难。这种干扰包括连续背景辐射和谱线重叠干扰,以及“空白”干扰。后者是ICP光谱分析过程中所用试剂(例如分解样品所用试剂、溶剂及粉末进样法的添加剂等)不纯及容器玷污等造成的,在近代文献中可作为“背景”干扰一并校正,或者采用加入法<sup>[19]</sup>进行校正。虽然这些干扰并不是ICP光谱法所特有的,但是因为在ICP

①对于粉末进样法(参看3.6),仍需采用缓冲剂以使分析样品物理性质和化学成分尽可能与参比样品一致。

光谱法中，非光谱干扰水平都较低，因而这些干扰相对更引人注目。

### 5.6.1 背景辐射和背景干扰

ICP放电中的连续背景辐射，主要是由几方面的原因造成的，即轫致辐射(bremsstrahlung radiation)、杂散光效应(stray light effect)及离子-电子复合过程。某些特殊情况下的气态原子、离子和分子所辐射的连续光谱亦是光谱背景的一个来源，但是在ICP放电中较不重要。而成为火焰和电弧放电背景主要来源的黑体辐射(系由炽热的固体或液体产生的连续辐射，其辐射强度随波长的分布服从Wien定律，参看4.6.1页注)，在ICP放电中很微弱，因此ICP放电可能比火焰和电弧具有较低的连续背景<sup>①</sup>。

轫致辐射是由电子通过荷电粒子(主要是重粒子)库仑场时受到加速或减速引起的连续辐射，主要来自电子-离子的碰撞，其辐射强度随电子密度( $n_e$ )的增大而显著增强，并随波长而异。图5·12所示是实验观测到的ICP放电背景发射强度-波长分布曲线与温度为8250K时的黑体辐射和轫致辐射理论曲线的比较(峰背景作100)。可以看出，ICP放电的连续背景波长分布特性介于黑体辐射和轫致辐射之间，而更接近于轫致辐射。因而可以认为，轫致辐射是ICP放电连续背景的主要来源。与黑体辐射相比，轫致辐射背景在长波区(特别是近红外区)较强。

离子-电子复合连续辐射是指电子在离子场被离子所捕获而形成原子的过程中所产生的连续辐射。它相当于电子由具有不同动能的离子状态跃迁到原子中的某一能级状态所释放的辐射能(参看4.4.3离子-电子辐射复合)。这种辐射可视作原子光谱

① 参看表6·1和表7·1分别列出的水溶液背景和有机溶剂溶液的背景等效浓度(BEC)随波长分布情况。

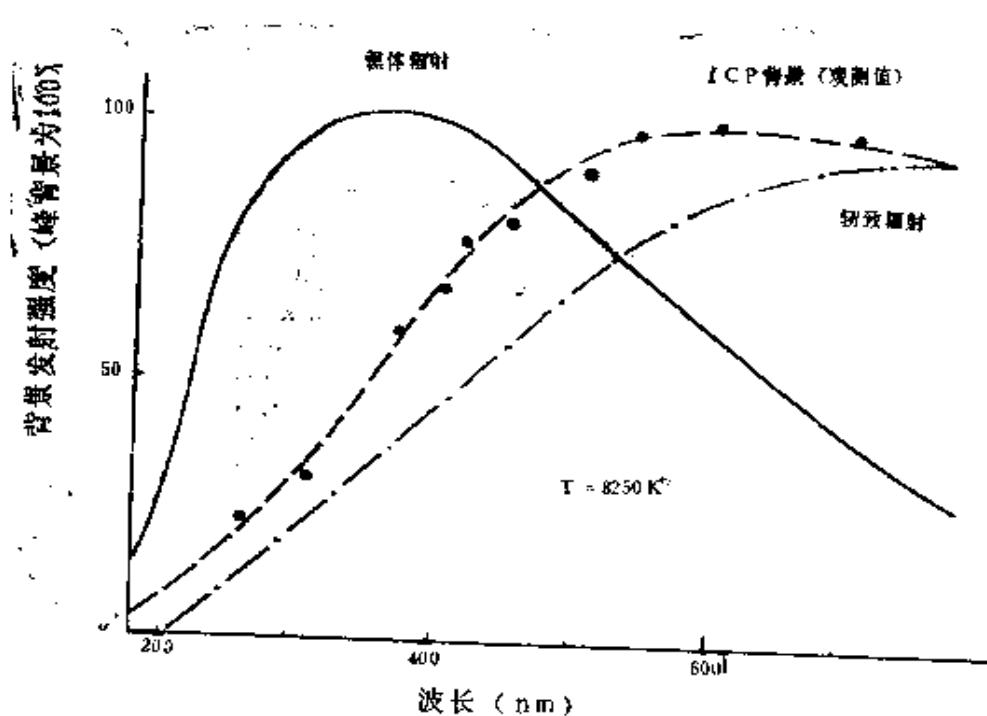


图5-12 ICP放电连续背景发射强度一波长曲线与轫致辐射及黑体辐射理论曲线比较<sup>[280]</sup>

线系在离子范围内的延续<sup>[113]</sup>。它与轫致辐射一样都是由离子-电子间相互作用所引起，二者合称电子-离子连续光谱，虽然它们产生的机理并不相同。轫致辐射对连续谱总强度的贡献在红外区较大，而离子电子复合所产生的辐射可能波及整个光谱区。增大电子密度，同样将使这种辐射加强。

由于电子密度( $n_e$ )随等离子体温度( $T$ )变化十分敏感(参看4.4.3页注)，因而随着温度的升高，电子-离子连续背景发射强度将显著增强。Greenfield等<sup>[85]</sup>曾指出，如果温度从10000K降至8000K，背景强度将降至原来的1%，若进一步降至7000K，则将降至原来的0.1%。由于ICP环形外区(感应区)具有较高的温度，因而发射强烈的连续背景；随着观测高度的增加，当温度降低和电子密度减小时，背景发射亦显著减弱；增大载气流量，

由于它的“冷却”作用同样可使背景发射受到抑制<sup>①</sup>。所以一般不用等离子体的最热部分作为观测区，或者避免采用过大的高频功率（因温度随功率升高，见图2-5a）和过低的载气流量。为了获得较小的背景发射，选择适当的观测高度、高频功率和载气流量同样具有十分重要的意义（见5.6.3）。

杂散光效应是指由于光谱仪光学系统对辐射的散射，使其通过非预定途径，而直接照射到接受器（相板或光电倍增管）的任何所不希望的辐射（即所谓杂散光）而构成的连续背景辐射。对光栅光谱仪而言，当光栅存在缺陷（如光栅“鬼线”等）及其他光学系统存在缺陷时，这种效应尤为严重。杂散光效应一般包括宽带背景散射（EBS）及线反射或散射（LBS）<sup>[247]</sup>，当样品光谱中有强发射带或发射线时，这种效应将更明显。例如，钙和镁等元素强发射线（原子线和离子线）的存在，因光谱仪对这些谱线的强散射作用，使Ca I 393.37nm及ca I 396.85nm强双线对Al I 394.4nm产生干扰（近杂散光干扰），甚至对远离该双线的Pb I 220.35nm亦产生干扰（远杂散光干扰）。图5-13所示是高浓度钙溶液（4 Mg/mlCa）的背景水平，可见其干扰波及200~800nm整个光域<sup>[248]</sup>。钙浓度越高，这种干扰越严重<sup>[249]</sup>。其他元素强发射线所引起的杂散光干扰亦有类似情况（如镁强发射线对Bi I 249.68nm的干扰）。杂散光干扰效应随观测高度变化的情况可能与附随物所提供的强发射线或发射带相类似。例如，在进行钨和钼杂多酸中砷和磷的测定时曾观察到钨和钼的线发射强度随观测高度增强的同时，其对As I 228.8nm及P I 213.6nm谱线的杂散光干扰亦增强。因此，为减小杂散光干扰，除了必须尽可能选用杂散光小的光谱仪（例如全息光栅光谱仪）外，选择观测高度同样具有重要意义。必要时可采用“拒带滤光器”（“band rejection filter”），<sup>[249]</sup>或对背景进行校正。

①有机溶剂雾化时，其背景可能随载气流量增大而增强。

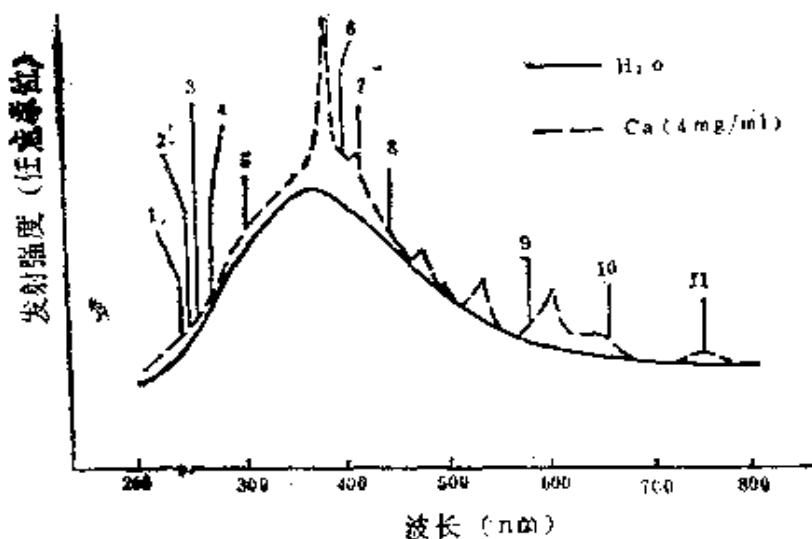


图5-13 水和高浓度 $\text{Ca}^{2+}$ 溶液背景水平及受干扰谱线<sup>[188]</sup>

- 1 - BI 247.77nm 2 - Mn I 257.61nm 3 - Fe I 259.94nm
- 4 - Mg I 279.55nm 5 - Al I 309.27nm 6 - Sr I 407.77nm
- 7 - p I 429.82nm 8 - Ba I 455.40nm 9 - Na I 589.00nm
- 10 - Li I 670.78nm 11 - K I 766.49nm 波长: nm

(见5.6.4)，或者用化学方法分离除去产生强发射带和发射线的附随物(如钙、镁及铝等)。

实际上观察到的光谱背景是这些辐射效应的总结果。但是这些效应并不都由附随物引起。根据 IUPAC 的推荐，所谓背景干扰，只是指因附随物直接或间接引起的背景辐射或使这种辐射加剧的效应，而没有雾化或单纯溶剂雾化时所引起的背景辐射，一般不算“干扰”。因此，在ICP光谱法中的背景干扰，主要来自附随物强的发射引起的杂散光效应，以及附随物的电离等附加的电子密度的增大而引起的电子-离子连续辐射的增强。<sup>[220]</sup> ICP放电的背景分布特性和碱土金属等造成的光谱干扰，还可参看文

献[301-307]。

### 5.6.2 带光谱及多线光谱发射和谱线重叠干扰

ICP光谱法中光谱重叠干扰与经典光谱法一样是由于稳定分的带光谱发射及某些过渡元素多线光谱辐射，当光谱仪线色散率和分辨率不足时所造成的。但由于ICP放电具有较高的原子化能力和惰性气氛（常用Ar气氛），因而分子带辐射，特别是稳定氧化物（如SiO）及氮化物（如CN等）的带辐射将大大减弱。

ICP放电中最重要的带辐射是OH带，它由水蒸气分解而形成（亦可观察到强的H<sub>a</sub>656.28nm和H<sub>b</sub>486.13nm谱线，亦由水蒸气分解而形成），其波长分布在260~325nm区域，这种带辐射给ICP光谱法带来的麻烦甚至不比碳电弧光谱法中CN带造成的麻烦小<sup>[75]</sup>，即使采用去溶装置，亦难完全消除<sup>①</sup>。当采用N<sub>2</sub>或空气为外气流，或导入碳氢化合物（如有机物或有机溶剂）时，将观察到相应的带光谱，例如NO、NH、CN（主要带头为421.6、412.7、388.3及358.6nm等）、C<sub>2</sub>（Swan带系563.5、558.5、554.0、516.5、512.9、473.7、471.5及469.7nm）和CO带光谱<sup>[260, 265-292, 300]</sup>。如果引入含硫化合物，同样将观察到CS带光谱<sup>[292]</sup>。这些带光谱有时亦可用于相应元素的分析<sup>②</sup>。带发射随观测高度变化的情况与线发射相似，但一般出现在较低观测高度或靠近等离子体炬管的末端。图5—14给出ICP放电中若干常见的线发射、带发射及连续发射强度随观测高度分布的情况<sup>[260]</sup>。可见除了OH带外，所有相对强度均有着随观测高度降低的倾向。图5—14b所示则为不同观测高度时OH带相对发射强度

①Rybacyk等<sup>[278]</sup>曾观察到，在他们所采用的雾化系统中，当样品溶液吸出速率为2.9ml/min时，去溶后到达等离子体的水量（0.0036 ± 0.0003ml/min）约为不去溶时的12%。另外水蒸气亦可能来自周围大气<sup>[291]</sup>。

②文献<sup>[292]</sup>的表4列出了若干带系的波长及相对强度。

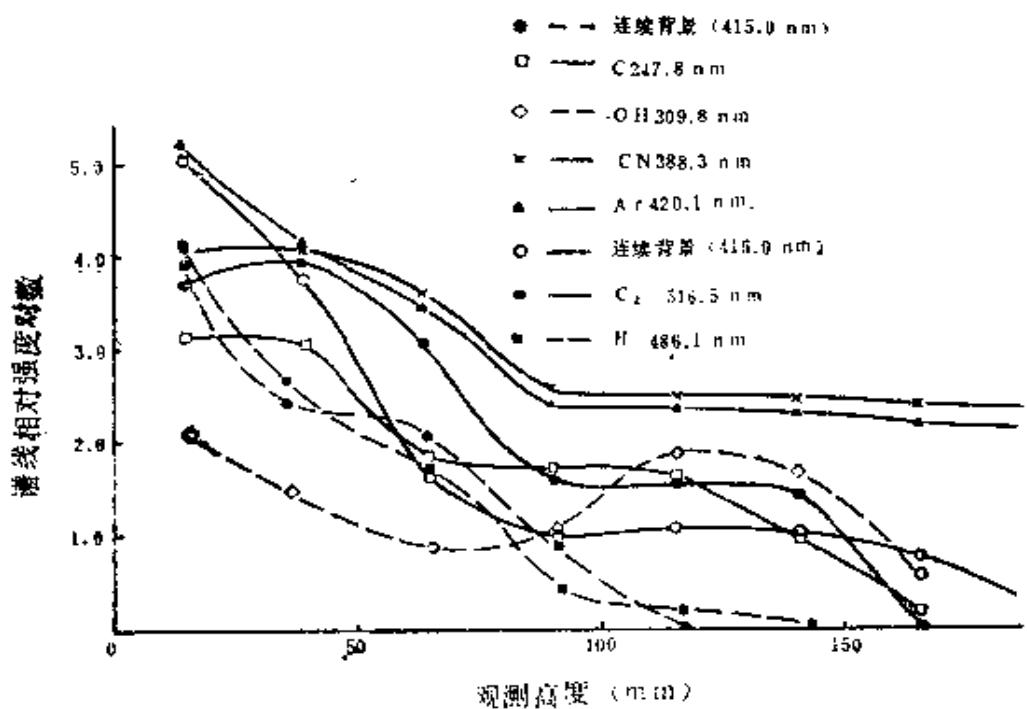


图5-14(a) Ar-ICP放电中若干常见谱线、谱带和连续背景发射强度竖向分布轮廓<sup>[260]</sup>  
 (——正辛烷样品, ······水溶液)

的径向分布轮廓<sup>[257]</sup>可以看出, 在观测高度较高时( $>20\text{ mm}$ ), OH带的发射峰在离轴 $3.0\text{ mm}$ 以外, 而在分析通道中心附近, 其发射大大减弱;而在较低观测高度( $<20\text{ mm}$ ), OH带除了在离轴 $1.5\text{ mm}$ 左右有强的发射峰外, 在等离子体边缘亦出现第二个发射峰, 如前所述, 后者可能是由于从周围大气中扩散进入的水蒸气所引起(参看图4-18)。因此, 为减小和避免带光谱重叠干扰, 选择适宜的观测区域同样是非常重要的。基于背景干扰相似的理由, 显然只有那些因附随物引起的带发射或者使这种带发射加强导致的谱线重叠才算干扰。

由于ICP放电具有较强的激发和电离能力, 因而具有较丰富的原子谱线和离子谱线, 特别当样品中含有较大的浓度的具有多

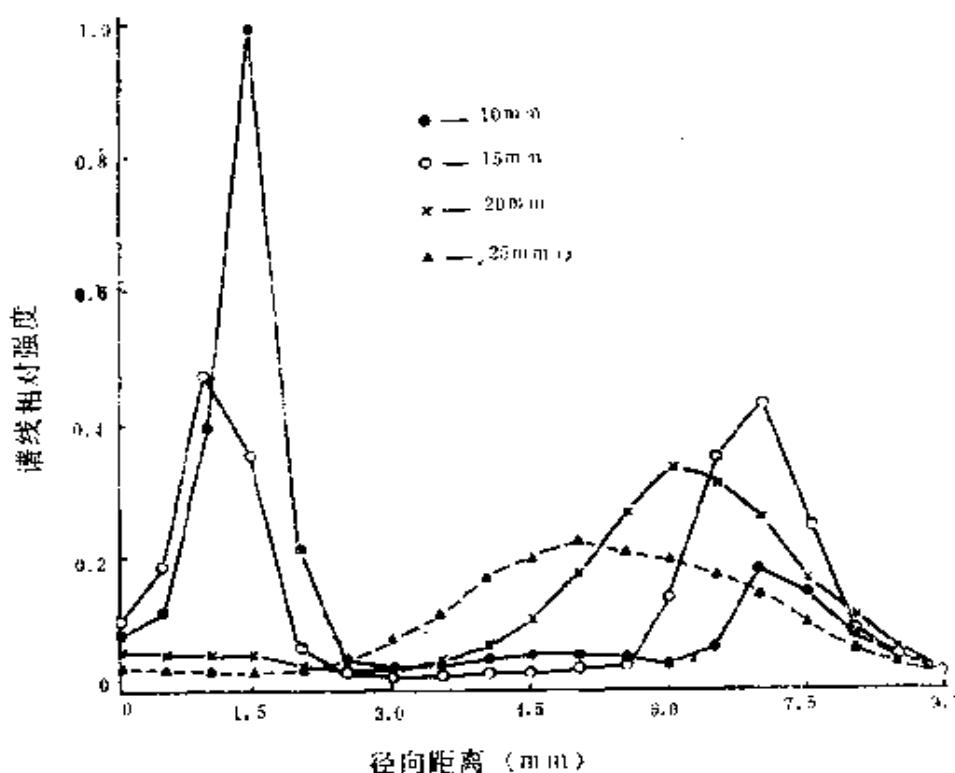


图5-14(b) Ar-ICP放电中不同观测高度时OH谱带(306.4 nm)  
相对强度径向分布轮廓<sup>[257]</sup>  
(功率1.45 kW, 载气流量0.5 L/min)

线光谱的元素(主要是d区和f区元素, 参看文献<sup>[18][19]</sup>)时是这样, 多线光谱元素造成的谱线重叠(中心重叠或两翼重叠), 是ICP光谱法最主要的光谱干扰之一。铁是一个很普遍的基体, Michand等<sup>[292]</sup>曾提供了200~300 nm光谱区的较完整的Fe光谱线及其可能对某些元素造成的干扰。Degner<sup>[308]</sup>亦介绍了Fe和Cr等造成的光谱干扰。当采用N<sub>2</sub>或空气为工作气体时(参看第9章), Northway等<sup>[309, 310]</sup>所提供的Ar-ICP放电中氮和氧原子光谱线表, 对于了解这些谱线可能造成的谱线重叠干扰是十分有用的。上述这些谱线表对于已经出版的ICP光谱法干扰线表<sup>[13, 14]</sup>是个重要的补充。

### 5.6.3 减小和消除光谱干扰的途径

ICP光谱法的电子-离子连续谱等造成的背景或背景干扰，一般可通过正确选择适宜的操作参数来抑制或减小。图5-15及图5-16分别示出若干元素原子线和离子线的线背比与高频功率和载气流量的关系曲线（谱线信背比与观测高度的关系曲线与这些曲线具有类似的轮廓<sup>[402]</sup>）。可以看出，一般原子线比离子

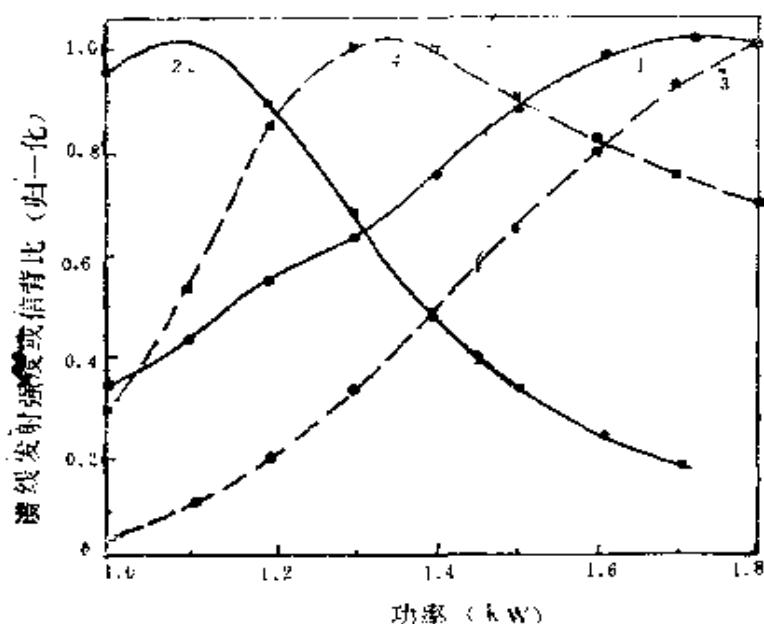


图5-15 不同载气流量时Cr I 和 Cr II 发射强度-功率(1, 3) 和信背比-功率曲线(2, 4)<sup>[204]</sup>

观测高度15mm 1, 2-Cr I 357.869nm, 0.95L/min,  
3, 4-Cr II 267.716nm, 0.80L/min

线具有较低的最适功率和较大的载气流量（最适观测高度一般也较低<sup>[426]</sup>）。但是对于侧视式常规ICP装置（参看图2-1），环形热区的背景辐射的影响难以完全避免，而采用端视式ICP装置（参看图3-9）可以更有效地减1.或避免这种影响。图5-17所示即为端式ICP装置的谱线及背景强度的横向分布轮廓。<sup>[143]</sup>可见在通道中心测量谱线强度可使其线背比得到较大的改善。

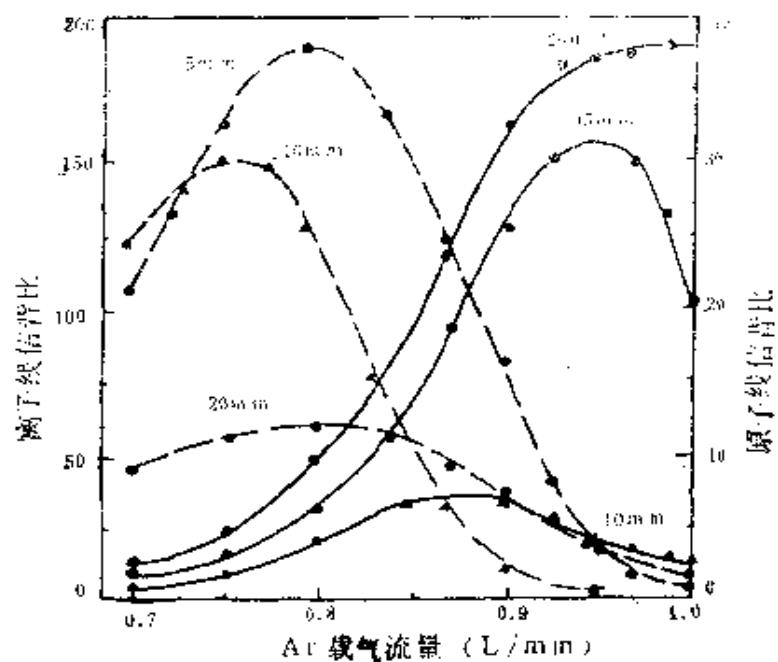


图5-16 不同观测高度时Mn I和Mn II信背比 - 载气流量曲线<sup>[294]</sup>  
 (Mn 1 $\mu$ g/ml, 功率1.3kW)  
 ——Mn I 403.076nm, .....Mn II 257.610nm

增大仪器的线色散率（或采用较小的有效带宽）和分辨率，并选用杂散光小的仪器（如全息光栅光谱仪），对于减小或消除谱线重叠干扰和连续背景影响是有效的，虽然增大仪器线色散率和分辨率对于减小背景影响（参看6.3.1）不如消除谱线重叠干扰有效。例如当样品中存在较大浓度的具有多线光谱的元素（如稀土等）时，一般宜选用倒线色散率不大于 $2.5\text{ \AA/mm}$ 的光谱仪。Ishii等<sup>[214, 463]</sup>曾经采用中阶梯光栅光谱仪（参看图3-31）和二次导数光谱装置成功地测定了高纯 $\text{ZrO}_2$ 中的 $\text{Hf}$ 及高纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 中的稀土杂质，光谱重叠干扰大大减小，而无需任何分离和预处理手续。

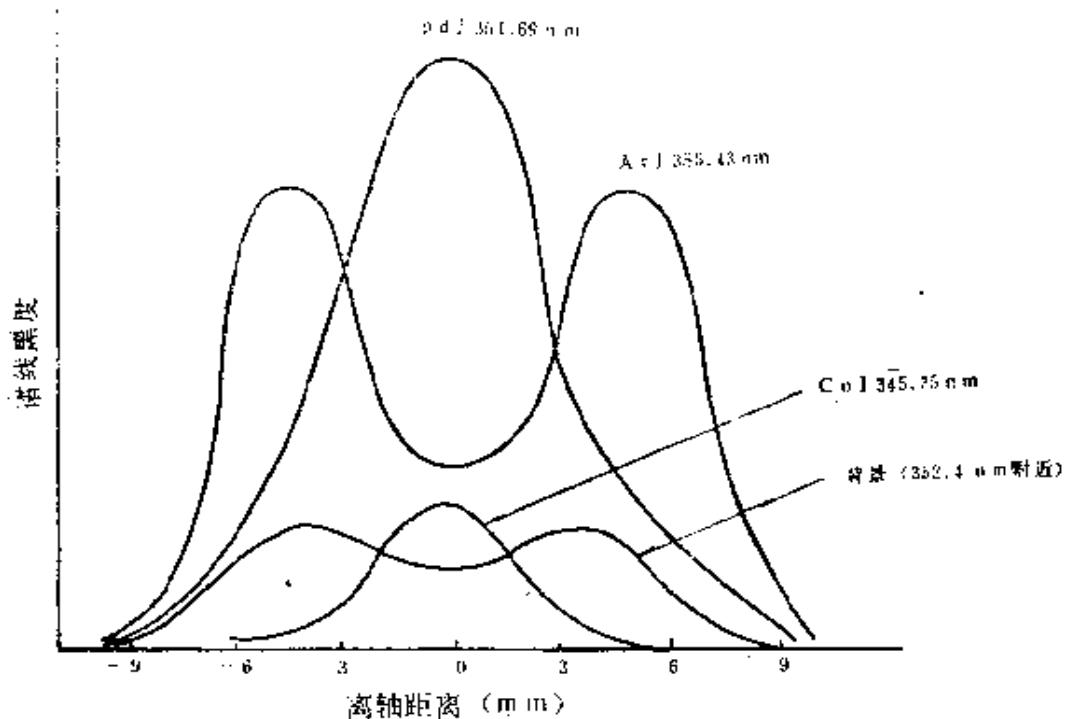


图5—17 端视式ICP装置若干谱线及背景强度横向分布轮廓  
〔148〕

为了减小或消除光谱干扰，特别是强杂散光干扰和谱线重叠干扰，有时亦必须进行干扰剂的预分离（其方法同消除非光谱干扰所采用者）。

无论采用上述何种方法，在一般场合，仍必须对背景干扰和谱线重叠干扰进行校正。关于这方面的问题，将留待下一节介绍。

#### 5.6.4 光谱干扰校正原理

在一般光谱分析中，校正光谱干扰工作，既麻烦又容易引起新的误差，所以应该尽可能选用不受干扰的分析线，但是由于ICP光谱法重现性好，非光谱干扰小和线性范围大，光谱干扰一般可以精密测量，并进行可靠的校正。<sup>〔295-298〕</sup>当样品中分析物浓度靠近检出限的痕量成分测定时，在总的测量信号中光谱背

景常常占有很大的分量，在此场合，精密的背景校正尤为必要。根据光谱干扰的不同情况，常用的校正方法有离峰校正法、对照线法和在峰或空白校正法三种。<sup>[19]</sup>

(1) 离峰校正法：由于背景的存在，使分析线信号测量值产生正的偏离，对于发射法而言，设 $I_x$ 为分析线发射强度， $I_b$ 为背景发射强度，则谱线的表观强度( $I_{x+b}$ )为

$$I_{x+b} = I_x + I_b$$

或

$$I_x = I_{x+b} - I_b \quad (5-3)$$

一般用谱线与背景的强度比的对数表示，即

$$\log \frac{I_x}{I_b} = \log \left( \frac{I_{x+b}}{I_b} - 1 \right) \quad (5-4)$$

可见，只要测出 $I_{x+b}/I_b$ ，并减去1，然后取对数即可得到 $\log I_x/I_b$ 。由于 $I_b$ 是不随分析物浓度变化的常数，故 $\log I_x/I_b$ 一般可以代替 $\log I_x$ 使用。无论光电法或摄语法，背景强度 $I_b$ 均在离峰位置( $I_{x+b}$ 为峰值位置表现强度)进行测量。对于光电法，离峰位置可由置于光路中的往复振荡的石英折射板来控制(现代商品仪器多采用计算机控制)。而对于摄语法，背景强度 $I_b$ 系通过照相参量 $P_b$ 来度量，离峰位置视背景轮廓而定，对于均匀背景，背景值可用谱线任一边的数值来提供，而对于不均匀的背景轮廓，则应预先了解背景分布情况，而后确定测量位置并以谱线两边背景平均值作为背景值加以扣除，式(5—4)中 $I_{x+b}/I_b$ 值可以方便地由乳剂校正曲线读出 $\log I_{x+b}/I_b$ 得到。这种离峰背景校正技术，在经典光谱法中已普遍应用。其缺点是当背景分布不均匀时，由于存在波长漂移，测量得到的背景值有时与谱线位置的数值不一致，甚至使背景校正失效。

(2) 对照线法：此法系用于校正谱线重叠的干扰。这种重叠干扰可能表现为干扰线与分析线全部重叠或部分重叠。设 $I_x$ 和

$I_x$  分别为分析线和干扰线的强度，当二者完全重叠时，谱线的表观强度 ( $I_{x+i}$ ) 为

$$I_{x+i} = I_x + I_i$$

或

$$I_x = I_{x+i} - I_i \quad (5-5)$$

与离峰背景校正法比较，困难在于有时不能直接测量干扰线强度  $I_i$ ，而必须另选一根同属该干扰元素的谱线作为对照线 (control line)，其与原干扰线的强度比是固定的。设对照线强度为  $I_c$ ，干扰线与对照线的强度比为

$$m = \frac{I_i}{I_c} \quad (5-6)$$

与式 (5-5) 合并得

$$I_x = I_{x+i} - mI_c \quad (5-7)$$

若用谱线强度与对照线强度比对数表示，则得

$$\log \frac{I_x}{I_c} = \log \left( \frac{I_{x+i}}{I_c} - m \right) \quad (5-8)$$

式中  $m$  值可由不含分析元素的样品求得，即

$$\begin{aligned} \log m &= \log I_i - \log I_c \\ &= \log \frac{I_i}{I_c} \end{aligned} \quad (5-9)$$

对于摄谱分析法，式 (5-8) 及 (5-9) 中的  $I_{x+i}/I_c$  及  $m$  值可以方便地由乳剂校正曲线分别读出  $\log I_{x+i}/I_c$  及  $\log I_i/I_c$  得到。为了进行有效的校正，对照线必须不和分析线发生重叠，且其强度应略大于干扰线，对照线与干扰线波长应相近，最好应该属于同一多重线系 (使激发能差别较小，以尽量使  $I_i/I_c$  随激发条件变化不敏感)。在这些条件下，如果样品中无该对照线出现，则表明干扰线更不会出现，而不必校正干扰。

当分析线与干扰线仅部分重叠时，一般校正将更困难，如果增大光谱的狭缝宽度是许可的，则可把部分重叠转变为近似完全重

叠（狭缝增大相当于使光谱仪的实际分辨率减小，谱线重叠程度将增大），然后依上述方法校正。

(3)在峰校正法和干扰系数校正法：在峰法即把所有光谱干扰都作为“空白”值来进行校正。与上述两种方法不同，系直接在分析线峰值波长位置分别测量不含分析物的样品（即空白样品）及含有分析物的样品（一般样品）的谱线强度值，并以前者所得强度值作为干扰强度 $I_1$ （包括空白强度和背景强度等），后一强度值为表观强度 $I_{x+1}$ 。为校正方便，可以把干扰强度直接换算为与分析物浓度相当的所谓“净空白等效浓度”(“net blank equivalent concentration”)或“背景等效浓度”(“BEC”),<sup>①</sup>然后从 $I_{x+1}$ 所对应的分析物表观浓度中扣除。<sup>[205]</sup>当不考虑自吸收的影响时，分析线强度与分析物浓度的关系为

$$I_x = S_x C_x \quad (5-10)$$

而干扰强度与干扰物浓度的关系为

$$I_1 = S_1 C_1 \quad (5-11)$$

式中 $S_x$ 和 $S_1$ 分别是在分析线波长位置相应校准曲线的斜率，即灵敏度（见第6章）。 $C_x$ 和 $C_1$ 分别是分析物浓度和干扰物浓度。

由式(5-10)及(5-11)得分析线表观强度( $I_{x+1}$ )为

$$\begin{aligned} I_{x+1} &= S_x C_x + S_1 C_1 \\ &= S_x \left( C_x + \frac{S_1}{S_x} C_1 \right) \\ &\approx S_x C'_x \end{aligned} \quad (5-12)$$

式中 $C'_x = C_x + S_1 C_1 / S_x$ 即为分析物的表观浓度(未校正干扰的分析物浓度)，其中 $S_1 C_1 / S_x$ 或 $I_1 / S_x$ 即定义为“净空白等效浓度”或“背景等效浓度”，并以 $C_{eq}$ 或BEC表示，即

<sup>①</sup>BEC亦可由离峰校正法得到。<sup>[214]</sup>

$$C_{eq} = BEC = -\frac{S_i}{S_x} C_i = AC_i \quad (5-13)$$

$A = S_i / S_x$  即为干扰系数。当分析线受多种成分干扰时，总的  $C_{eq}$  或 BEC 将等于各干扰成分的“等效浓度”之和，即

$$\begin{aligned} C_{eq} &= C_{eq1} + C_{eq2} + \dots \\ &= A_1 C_{i1} + A_2 C_{i2} + \dots \\ &= \sum_j (A_j C_{ij}) = BEC \end{aligned} \quad (5-14)$$

而分析物浓度  $C_x$  为

$$C_x = C'_x - C_{eq} \text{ (或BEC)}$$

由于表观浓度  $C'_x$  和各干扰成分的  $(C_{eq})_j$  或  $(BEC)_j$  值很容易由该波长位置的相应校准曲线得到（校准曲线的斜率一般  $S_i \ll S_x$ ），因而光谱干扰可由式 (5-14) 和 (5-15) 方便地校正。现在已经出现了许多用于光谱干扰校正的ICP光谱波长表，<sup>[13, 14, 31, 32]</sup> 并提供了相应的  $C_{eq}$  或 BEC 值。表5-4 即为 Boumans 等<sup>[31]</sup> 所提供的 Ar-ICP 中 22 条容易受干扰的谱线的  $C_{eq}$  值。

如果干扰强度  $I_i$  与干扰物浓度  $C_i$  的关系为非线性关系，则  $C_{eq}$  (或BEC) 与  $C_i$  之间的关系，为二次曲线，可用下式表示<sup>[29]</sup>

$$C_{eq} = AC_i + BC_i^2 \quad (5-16)$$

式中 A 和 B 分别为一级和二级干扰系数。B 一般为负值（有时亦出现正值，原因未明），其绝对值比 A 值平均约小 4 个数量级。表 5-5 即为采用 ARL34000 型 ICP 光量计（倒线色散率为  $5.2 \text{ \AA/mm}$ ）分析地面水中若干痕量元素时，来自 Ca、Mg、Fe、Mn、Al 和 Zn 的光谱干扰的 A 和 B 的数值。只要知道  $C_i$  值，便可方便求出  $C_{eq}$ 。

表5—4 若干分析线的净空白等效浓度( $C_{eq}$ )  
及干扰注释[311]

| 分析线(nm)      | $C_{eq}$<br>(ng/ml) | 干 扰 注 解                 |
|--------------|---------------------|-------------------------|
| Al I 309.217 | 300                 | OH带                     |
| Be I 313.042 | 15                  | OH带                     |
| Bi I 306.772 | 3000                | OII带                    |
| Ca I 318.128 | 900                 | Ar I 318.105nm          |
| Ca I 393.366 | 2                   | 试剂空白                    |
| Ca I 396.847 | 2                   | 试剂空白                    |
| Cr I 284.325 | 80                  | Ar 284.337nm            |
| Cr I 357.869 | 60                  | 未验明                     |
| Cu I 282.437 | 6000                | OH带                     |
| Cu I 327.754 | 10                  | Ar 324.755nm (?)        |
| Dy I 396.839 | 40                  | Ca的试剂空白(Ca I 396.847nm) |
| Fe I 259.940 | 10                  | 试剂空白                    |
| Gd I 336.223 | 90                  | NH带                     |
| In I 410.176 | 3000                | H。 410.173nm            |
| La I 433.374 | —                   | 来自Ar I 433.556nm强干扰     |
| Si I 251.611 | 800                 | 试剂空白                    |
| Si I 288.156 | 800                 | 试剂空白                    |
| Te I 317.514 | —                   | OH带, 不灵敏                |
| Ti I 323.452 | 25                  | Ar 324.755nm (?)        |
| Ti I 334.941 | 8                   | 未验明                     |
| V I 290.882  | 25                  | 未验明                     |
| V I 310.230  | 300                 | OH带                     |

表5—5 若干谱线的Ca、Mg、Fe、Mn、Al和Zn干扰系数  
( $C_{\text{Ca}}$ 和 $C_i$ 单位取 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时) [28]

| 分析线 (nm)    | 出射狭缝<br>( $\mu\text{m}$ ) | A (无因次)               | B ( $\text{ml}/\mu\text{g}$ ) | 干扰元素和<br>干扰形式① |
|-------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|
| Ba I 455.40 | 50                        | $1.41 \times 10^{-6}$ | $-4.3 \times 10^{-9}$         | Ca (b)         |
| Sr I 421.50 | 75                        | $5.64 \times 10^{-6}$ | $-2.9 \times 10^{-9}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $1.38 \times 10^{-6}$ | $-2.0 \times 10^{-10}$        | Fe (s)         |
| Al I 396.15 | 75                        | $6.42 \times 10^{-5}$ | $-2.0 \times 10^{-8}$         | Ca (s)         |
|             |                           | $1.29 \times 10^{-4}$ | $-9.3 \times 10^{-9}$         | Fe (s)         |
| Mg I 383.83 | 75                        | $7.12 \times 10^{-4}$ | $-2.6 \times 10^{-7}$         | Ca (s)         |
| Pb I 368.35 | 75                        | $4.85 \times 10^{-3}$ | $-1.8 \times 10^{-6}$         | Ca (b?)        |
|             |                           | $1.71 \times 10^{-3}$ | $-9.6 \times 10^{-7}$         | Mg (b)         |
|             |                           | $9.56 \times 10^{-4}$ | $-1.4 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $9.95 \times 10^{-4}$ | $-1.8 \times 10^{-7}$         | Mn (s)         |
| Y I 360.07  | 50                        | $1.20 \times 10^{-5}$ | $-5.2 \times 10^{-9}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $5.46 \times 10^{-5}$ | $-1.6 \times 10^{-10}$        | Mg (b)         |
|             |                           | $2.90 \times 10^{-6}$ | $-3.9 \times 10^{-10}$        | Fe (b)         |
|             |                           | $3.68 \times 10^{-6}$ | $-3.1 \times 10^{-10}$        | Mn (s)         |
| Ni I 352.45 | 75                        | $2.04 \times 10^{-4}$ | $-7.6 \times 10^{-8}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $1.22 \times 10^{-4}$ | $-2.5 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
| Zr I 349.62 | 50                        | $2.58 \times 10^{-4}$ | $-1.3 \times 10^{-7}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $5.19 \times 10^{-5}$ | $-9.8 \times 10^{-8}$         | Mg (b)         |
|             |                           | $7.73 \times 10^{-5}$ | $+3.8 \times 10^{-9}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $3.13 \times 10^{-4}$ | $+3.6 \times 10^{-8}$         | Mn (s)         |
| Co I 340.51 | 75                        | $3.47 \times 10^{-4}$ | $-1.7 \times 10^{-7}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $8.55 \times 10^{-6}$ | $+2.6 \times 10^{-8}$         | Mg (b)         |
|             |                           | $1.36 \times 10^{-4}$ | $-3.6 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
| Ti I 334.94 | 75                        | $1.32 \times 10^{-6}$ | $-6.6 \times 10^{-9}$         | Ca (s)         |
| Cu I 327.39 | 75                        | $4.07 \times 10^{-5}$ | $-1.8 \times 10^{-8}$         | Ca (s)         |

续表5—5

| 分析线 (nm)    | 出射狭缝<br>( $\mu\text{m}$ ) | A (无层次)               | B ( $\text{ml}/\mu\text{g}$ ) | 干扰元素和<br>干扰形式① |
|-------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|
| Cu I 327.39 | 75                        | $2.72 \times 10^{-5}$ | $-1.5 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $3.46 \times 10^{-5}$ | $-1.0 \times 10^{-8}$         | Mn (b)         |
| V I 311.07  | 75                        | $3.91 \times 10^{-5}$ | $-1.7 \times 10^{-8}$         | Cn (b)         |
|             |                           | $1.14 \times 10^{-5}$ | $+6.6 \times 10^{-9}$         | Mg (b)         |
|             |                           | $5.21 \times 10^{-6}$ | $+2.6 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
| Si I 288.16 | 7                         | $2.30 \times 10^{-4}$ | $-7.6 \times 10^{-9}$         | Mn (s)         |
|             |                           | $5.23 \times 10^{-4}$ | $-2.7 \times 10^{-7}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $1.34 \times 10^{-3}$ | $-6.0 \times 10^{-7}$         | Mg (b)         |
| Mo I 281.60 | 0                         | $6.29 \times 10^{-4}$ | $-2.1 \times 10^{-7}$         | Mn (s)         |
|             |                           | $1.64 \times 10^{-4}$ | $-9.7 \times 10^{-8}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $6.82 \times 10^{-4}$ | $-5.5 \times 10^{-8}$         | Mg(b+s?)       |
| Cr I 267.72 | 75                        | $4.88 \times 10^{-5}$ | $-1.1 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $3.09 \times 10^{-5}$ | $-5.7 \times 10^{-7}$         | Mn (s)         |
|             |                           | $1.46 \times 10^{-5}$ | $-3.3 \times 10^{-7}$         | Al (s)         |
| Fe I 259.94 | 75                        | $1.07 \times 10^{-4}$ | $-6.1 \times 10^{-8}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $2.04 \times 10^{-4}$ | $-4.1 \times 10^{-8}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $2.71 \times 10^{-4}$ | $-5.5 \times 10^{-8}$         | Mn (s)         |
| Mn I 257.61 | 75                        | $6.42 \times 10^{-5}$ | $-1.9 \times 10^{-8}$         | Ca (b)         |
|             |                           | $7.58 \times 10^{-4}$ | $-1.0 \times 10^{-7}$         | Mn (s)         |
| Hg I 253.65 | 7                         | $1.15 \times 10^{-5}$ | $2.0 \times 10^{-9}$          | Ca (b)         |
|             |                           | $4.34 \times 10^{-5}$ | $-8.0 \times 10^{-9}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $1.18 \times 10^{-5}$ | $-9.7 \times 10^{-7}$         | Ca (b)         |
| B I 249.68  | 0                         | $1.48 \times 10^{-4}$ | $+6.8 \times 10^{-9}$         | Mg(b?)         |
|             |                           | $1.14 \times 10^{-2}$ | $-1.1 \times 10^{-6}$         | Fe (s)         |
|             |                           | $1.09 \times 10^{-3}$ | $-6.1 \times 10^{-7}$         | Mn (s)         |
|             |                           | $9.14 \times 10^{-6}$ | $-5.1 \times 10^{-8}$         | Ca (b)         |

续表5—5

| 分析线 (nm)    | 出射狭缝<br>( $\mu\text{m}$ ) | A (无因次)               | B (ml/ $\mu\text{g}$ ) | 干扰元素和<br>干扰形式① |
|-------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Be I 234.86 | 75                        | $5.67 \times 10^{-5}$ | $-7.3 \times 10^{-10}$ | Mg (b)         |
|             |                           | $3.43 \times 10^{-4}$ | $-1.1 \times 10^{-8}$  | Fe (s)         |
|             |                           | $5.76 \times 10^{-5}$ | $-2.0 \times 10^{-9}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $2.97 \times 10^{-6}$ | $+3.0 \times 10^{-10}$ | Mg (b)         |
|             |                           | $7.12 \times 10^{-5}$ | $+2.9 \times 10^{-9}$  | Fe (s)         |
|             |                           | $2.77 \times 10^{-6}$ | $+5.9 \times 10^{-9}$  | Mn (s)         |
| Cd I 226.50 | 75                        | $1.80 \times 10^{-4}$ | $-1.1 \times 10^{-7}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $6.04 \times 10^{-5}$ | $-1.6 \times 10^{-8}$  | Mg (b)         |
|             |                           | $3.36 \times 10^{-4}$ | $-1.4 \times 10^{-8}$  | Fe (s)         |
| Zn I 213.85 | 37                        | $5.08 \times 10^{-5}$ | $-2.7 \times 10^{-8}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $1.64 \times 10^{-4}$ | $-4.4 \times 10^{-10}$ | Fe (s)         |
| Sb I 206.83 | 37                        | $1.17 \times 10^{-3}$ | $-6.2 \times 10^{-7}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $3.66 \times 10^{-4}$ | $+2.6 \times 10^{-8}$  | Mg (b)         |
|             |                           | $2.30 \times 10^{-4}$ | $+5.5 \times 10^{-8}$  | Fe (s)         |
|             |                           | $3.88 \times 10^{-4}$ | $-1.7 \times 10^{-7}$  | Mn (s?)        |
|             |                           | $2.39 \times 10^{-3}$ | $-5.0 \times 10^{-7}$  | Al (b)         |
|             |                           | $9.60 \times 10^{-4}$ | $+2.4 \times 10^{-8}$  | Zn (b)         |
| Sc I 203.98 | 50                        | $6.71 \times 10^{-3}$ | $-4.2 \times 10^{-6}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $\times 10^{-8}$      | $-1.7 \times 10^{-7}$  | Mg (b)         |
|             |                           | $8.80 \times 10^{-4}$ | $+5.2 \times 10^{-7}$  | Fe (s)         |
|             |                           | $5.53 \times 10^{-3}$ | $-1.3 \times 10^{-6}$  | Al (s)         |
|             |                           | $1.70 \times 10^{-2}$ | $-5.0 \times 10^{-8}$  | Mn (s)         |
|             |                           | $6.98 \times 10^{-4}$ | $+9.4 \times 10^{-8}$  | Zn (s)         |
| As I 193.72 | 50                        | $3.81 \times 10^{-3}$ | $-2.0 \times 10^{-6}$  | Ca (b)         |
|             |                           | $1.34 \times 10^{-3}$ | $-3.4 \times 10^{-7}$  | Mg (b)         |
|             |                           | $8.26 \times 10^{-4}$ | $-1.8 \times 10^{-7}$  | Fe (s)         |

续表5—5

| 分析线 (nm) | 出射狭缝<br>(μm) | A (无因次)               | B (ml/μg)             | 干扰元素和<br>干扰形式① |
|----------|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
|          |              | $8.54 \times 10^{-4}$ | $-2.4 \times 10^{-7}$ | Mn (s?)        |
|          |              | $9.74 \times 10^{-3}$ | $-3.1 \times 10^{-6}$ | Al (s)         |
|          |              | $4.92 \times 10^{-4}$ | $-2.7 \times 10^{-7}$ | Zn (b)         |

① b—背景增大，s—光谱线重叠（直接或两翼重叠），？—推测。

应该指出，这种“在峰”空白及相应干扰系统校正法，系以ICP放电具有良好的时间稳定性作为前提条件的，因为“空白”值和表观浓度系在不同的时间内，分别由不同的样品——空白样品和分析样品来提供的。如果没有不含分析物的空白样品可资利用，这种校正方法将变得更为复杂。

近代商品ICP发射光谱仪，无论多道仪器或单道仪器，一般都带有计算机控制的自动校正光谱干扰的装置（离峰或在峰校正）。

## 5.7 ICP光谱法干扰水平低的原因

尽管关于ICP光谱法干扰效应的讨论越来越多，但干扰水平低是该法固有的特点之一。从理论上来阐明这一优越分析性能的本质，与关于过布居效应的讨论（参看4.4）一样，是ICP光谱法最基础的问题之一。在介绍了ICP放电的基本特性和干扰机理之后，有理由认为，这种优越的抗干扰能力可能是由下列几方面的原因造成的：

（1）由于ICP具有环状结构，放电功率的大部分消耗在通道外围的环形外区（感应区，该区提供和控制样品加热进展）。

所以不同基体的样品进入分析通道时，不会引起整个ICP放电性质的显著改变。十分明显，如果基体浓度过大、或引进大量的溶剂（可能使等离子体“中毒”），或者所用功率过低，则ICP放电仍将发生明显的变化，而表现出较大的干扰效应。但是只要进行适当的稀释，去溶和采用较大的功率进行工作，这种干扰效应便可得到减小或消除。

(2) 分析物在通道中的有效加热，只要正确选择操作条件（功率、观测高度和载气流量），分析物无论以何种化合物形态存在，原则上都可以进行充分的挥发和原子化，因而挥发-原子化干扰小。

(3) 在ICP放电中，具有较高的电子密度（在6000K时约为 $10^{22} \text{ m}^{-3}$ ），造成了一个很好的缓冲环境。如引入碱金属浓度为10mg/ml（按K计），可以计算在感应线圈以上15mm处，K原子和离子总密度约为 $4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ <sup>[84]</sup>，即使100%电离，增加的电子密度也不过是等离子体中电子总密度的1%左右。因此易电离元素引起的激发-电离干扰将比经典光谱法小得多。

(4) 在Ar-ICP放电中，具有较高的亚稳态氩原子密度( $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ )<sup>①</sup>，它不仅是促进分析物激发和电离的“电离剂”，而且是一种有效的“电离缓冲剂”（参看4.4.1），<sup>[84]</sup>其“电离能”比易电离元素钾的电离能(4.339eV)还要低，因而当附随物存在时，可能起到很好的缓冲作用，使等离子体电子密度保持恒定。这种缓冲作用与经典光谱法缓冲剂的作用机理并无两样。但是，Ar<sup>m</sup>还有另一种特殊的缓冲作用，即当附随物M存在时，由于Penning电离



①考虑辐射俘获和副电离效应，此段所有关于Ar<sup>m</sup>作用的描述同样适用于与Ar<sup>m</sup>能量相近的辐射态。

所产生的电子将抑制 $\text{Ar}^m$ 的Saha电离：



当Penning电离引起 $\text{Ar}^m$ 原子密度的减小和电子密度的增大，与 $\text{Ar}^+$ 和电子生成 $\text{Ar}^m$ 之间达到平衡时，ICP中虽然因Penning电离过程生成的M<sup>+</sup>代替了 $\text{Ar}^+$ ，而 $\text{Ar}^m$ 和电子的密度仍基本保持不变，因而激发和电离条件将不因M的引入而发生改变（如前所述，激发和电离条件主要取决于与电子及亚稳态亚原子的第一类和第二类碰撞）<sup>①</sup>。这种特殊的缓冲作用显然是其他缓冲剂所不具备的。

(5) 在Ar-ICP放电中，由于Ar惰性气氛和具有较高的挥发原子化温度，除了OH带外，其他分子光谱干扰不显著；且因系无极放电，亦无电极干扰，固体热辐射（黑体辐射）引起的连续背景干扰亦较小。因之，只要正确选择操作条件，光谱干扰亦可减小到较低的水平。图5-18即为低电子增益时的纯Ar-ICP空白光谱图，可见只有少数几根ArI和H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub>线重叠在近为常数的、平坦的和非常微弱的连续背景上。

由于ICP放电具有上述良好的补偿干扰能力，因而ICP-AES一般不必像经典光谱法那样采用光谱载体或缓冲剂，有时亦可不用参比元素和内参比线，甚至参比样品只需与分析样品粗略匹配（如酸及大含量成分匹配），仍可得到好的分析结果。

现在，虽然关于ICP-AES“无干扰”的说法需要进行一些修正，但是如上所述，在正常的操作条件下，ICP光谱法的非光谱干扰可以减小到很低的水平，或者可以忽略。许多研究表明，在最坏情况下，总的干扰不会超过±10%。<sup>(54, 55)</sup>目前关于ICP光谱法“干扰校正”的报道中，差不多都是属于单纯光谱干扰校正，而非光谱干扰往往加以忽略。

①当电荷转移激发（参看4、4、4）可忽略时。

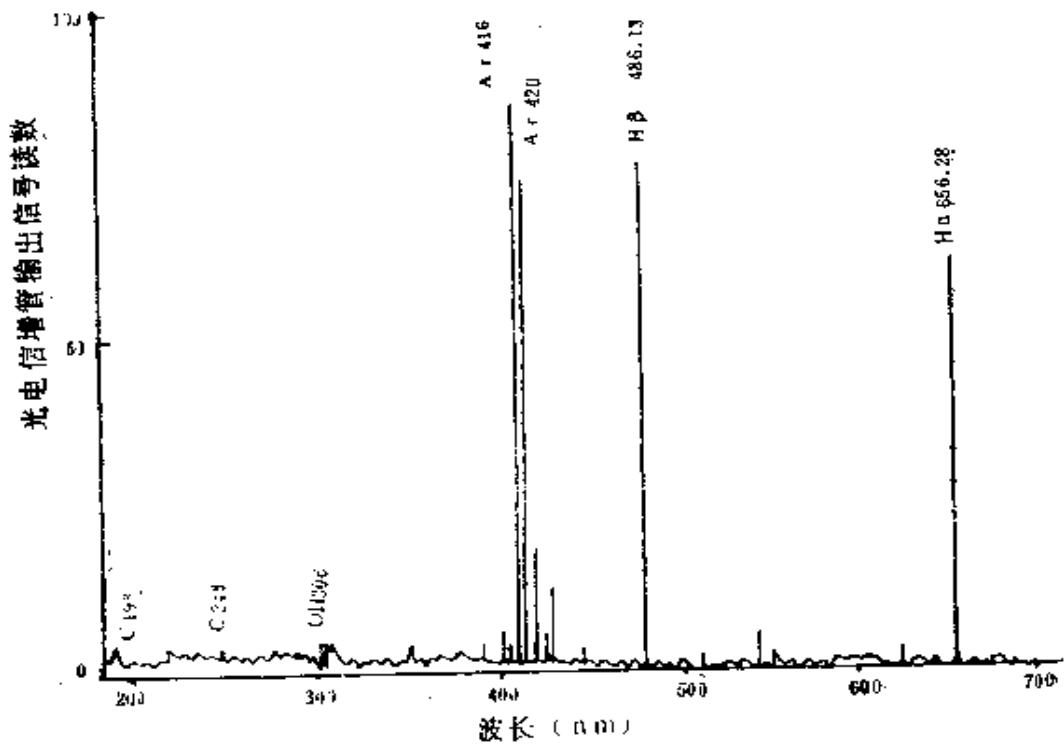


图 5-18 低电子增益 Ar - ICP - AES 空白溶液光谱图<sup>[238]</sup>

## 6 检出限和精密度

分析化学中，分析方法的检出限和精密度，一直是分析化学工作者注意的中心课题之一。它对于分析方法的评价、改进和设计新方法都具有重要的意义。而在无干扰的理想情况下，分析方法的准确度可由精密度来评价，尽管在一般场合，精密度高的方法，准确度未必是好的。检出限与精密度（及准确度）同样是既有区别又有联系的概念。一般检出能力好（即检出限低）的方法不一定是精密的、准确的；而没有满足一定精密度和准确度要求的“检出限”是没有意义的。

ICP光谱法检出能力和精密度的高低，直接取决于光谱分析所有过程的特性，特别是与ICP中发生的全部过程及干扰情况有关，这由以上各章的讨论中已明显可见。本章的主要任务，是在上述讨论的基础上，进一步阐明这些过程（包括一些未讨论过的过程）在决定ICP发射光谱法（ICP-AES）的检出限和精密度中所占的地位，在讨论中同样将尽可能与经典光谱法相比较，而对于非发射法检出限和精密度将留待第9章介绍。

### 6.1 与检出限和精密度有关的几个术语

目前国内外有关检出限和精密度的概念，还相当混乱，因此对与此有关术语有必要加以规定，并尽可能采用国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）所推荐的命名法。<sup>[78]</sup>

(1) 灵敏度：在IUPAC命名法中，灵敏度定义为分析校

准曲线（即分析物信号测量值X对其浓度C或绝对量q的关系曲线）的斜率，并用大写英文字母S表示之，即

$$S = -\frac{dx}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dx}{dq} \quad (6-1)$$

灵敏度S可能随分析物浓度C或绝对量q而改变，但在C、q很小时，S通常是个常数；同样，灵敏度也可能与样品中其他成分（附随物）的浓度或绝对量有关。显然，如浓度C或绝对量q改变很小，而相应测量值X改变很大，即S较大，表明该方法很灵敏。根据这个推荐，灵敏度术语既不代表最小的检出浓度（或量），也不表示产生某个信号值所需的分析物浓度（或量）。例如，在原子吸收光谱法中，过去曾用1%的净吸收（即相当于吸光度0.0044）所对应的分析物浓度（或量）定义为“灵敏度”。这个特殊的浓度，在国际统一命名法中推荐用“特征浓度”这个术语。

(2) 准确度和精密度：分析方法的准确度指的是平均值或单一测量值与真值相符合的程度，用误差 $\epsilon$ 表示

$$\epsilon = \bar{x} - x_0 \quad \text{或} \quad \epsilon_j = x_j - x_0 \quad (6-2)$$

这里 $x_0$ 为真值， $\bar{x}$ 为测量值的平均值， $x_j$ 为第j次测量值，亦可用相对误差表示

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{x_0} \quad (6-3)$$

通常真值是无法得到的，但是“无数相对真理之总和，就是绝对真理”，在科学实验中，常把真值定义为无数次正确测量值的平均值。在分析化学中，对于浓度测定而言，这种“真值”一般是由不同实验室、熟练的工作人员，用不同的分析方法，进行多次测定所得分析结果的平均值来提供。

分析方法的精密度指的是同一样品多次重复测量（由一个人在同一实验室用同一分析方法）结果相符合的程度，精密度亦

称重复性 (repeatability)。值得注意的是，它和所谓再现性 (reproducibility) 概念并不相同。测量的再现性一般是指不同实验室和不同分析人员用同一分析方法对同一样品进行一系列测量所得结果相符合的程度。分析方法的精密度用偏差  $d_j$  表示

$$d_j = x_j - \bar{x} \quad (6-4)$$

或用相对偏差表示

$$d_r = -\frac{d_j}{x} \quad (6-5)$$

一个好的、准确的分析方法，只要操作无误，其精密度必定是好的；而精密度好的方法，未必是准确的，这主要是因为干扰效应等所引起的系统误差造成的。如果这种系统误差已经认真加以校正或消除（这是可以做到的，一个好的、准确的分析方法，必须无系统误差，或系统误差必须小于偶然误差的  $1/2$ ），在此场合，精密度好的方法，其准确度必定也是好的，则偏差大小不仅是分析方法精密度的判据，而且是准确度的判据（它反映偶然误差的大小）。

(3) 标准偏差：在光谱分析中常用标准偏差表示测量的精密度，并以小写的拉丁字母  $s$  或希腊字母  $\sigma$  表示之，分别用于有限测量（测量次数  $n$  有限）及无限测量 ( $n \rightarrow \infty$ ) 场合，其与偏差的关系分别为

$$s = \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{d_j^2}{n-1}} \quad (\text{当 } n \text{ 为有限值时}) \quad (6-6)$$

$$\text{及 } \sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{d_j^2}{n}} \quad (\text{当 } n \rightarrow \infty \text{ 时}) \quad (6-7)$$

式 (6-6) 称为贝塞尔 (Bessel) 公式，其中  $(n-1)$  称自由

度，就是说进行n次测量，实际上只有(n-1)个独立的量，而有一个约束条件①，十分清楚，当测量次数n→∞时，(n-1)→n， $s \rightarrow \sigma$ 。对于有限测量次数，只能采用s表示标准偏差。习惯上多采用相对标准偏差(RSD)表示，其符号为Sr，即

$$S_r = s / \bar{x} \quad (6-8)$$

一般为避免与百分浓度混同，Sr宁可采用“小数”表示，当无百分浓度出现时，则可用百分数表示（即乘以100%）。有些文献中亦把RSD或百分相对标准偏差称为“变异系数”。如果误差服从高斯正态分布，标准偏差相当于分布曲线的“扭转点”，它较能正确反映误差分布的特性。根据误差理论，对于正态分布而言，当n→∞时，偏差在±1σ、±2σ及±3σ范围内的测量次数在测量总次数中分别占68.3%，95.5%及99.7%。可见偏差超过±3σ范围的几率很小，不超过0.3%，即意味着进行1000次测量，只有3次测量的偏差可能超过±3σ，因此对有限测量来说“3σ”常常被认为是许可的最大测量偏差的界限，超过此偏差界限的测量值是无效的，而可舍去。

(4) 检出限：检出限(detection limit)是指能以适当的置信水平(confidence level)被检出的最小测量值( $x_L$ )所对应的分析物浓度( $C_L$ )或绝对量( $q_L$ )。前者称为相对检出限，后者称为绝对检出限。IUPAC建议最小测量值 $x_L$ 由下式规定

$$x_L = \bar{x}_{b1} + K s_{b1} \quad (6-9)$$

或

$$\bar{x}_L - \bar{x}_{b1} = K s_{b1} \quad (6-10)$$

①该式的推导可参看文献[19]或张世箕著《测量误差及数据处理》，科学出版社，1979年。

这里  $\bar{x}_{b1}$  是空白测量的平均值,  $s_{b1}$  为其标准偏差, 而  $K$  是对应于所希望达到的置信水平而选用的因子。与此相对应的可检出的最小浓度或量, 即检出限可直接由分析校准曲线得到。因低浓度(或量)时, 灵敏度  $S$  是个常数, 故检出限可表示为

$$C_L = (x_L - \bar{x}_{b1})/S = Ks_{b1}/S \quad (6-11)$$

及

$$q_L = (x_L - \bar{x}_{b1})/S = Ks_{b1}/S \quad (6-12)$$

从理论上讲,  $\bar{x}_{b1}$  和  $s_{b1}$  值通常是不确定的, 必须通过足够多次(比如20次)的实验测量来实现; 而  $K$  值越大, 置信水平越高, 但所求得检出限相应增大, 一般推荐  $K=3$ , 对于一个严格的单侧高斯正态分布来说, 此时的置信水平为99.6%, 在低浓度时非高斯分布将较多出现(误差分布曲线变得较宽而且不对称); 将使置信水平降低, 实际上, 在检出限附近,  $3s_{b1}$  值一般相当于90%的置信水平。因此, 虽然  $K=2$  的情况在许多文献中仍被应用, 但IUPAC不推荐这个数值。为避免模棱两可,  $K$  值可以标出, 如  $x_L$  ( $K=3$ ) 等。这样, 在  $K=3$  的场合, 检出限即指净测量值(即扣除空白的测量值)等于空白测量标准偏差 $3$ 倍时所对应的分析物浓度或绝对量。显然, 分析方法灵敏度越高、空白测量的标准偏差越小, 检出限越低, 或者说检出能力越强。

## 6.2 ICP-AES检出限及其测量

IUPAC对检出限虽然有了上述明确的规定,但在实际使用上仍很不统一, 而关于ICP-AES检出限的测量, 是一个既麻烦又容易引起争议的问题。国际“ICP检出限委员会”曾经提出一个“检出限大纲”, [312] 主要介绍了光电法检出限及其测量有关的一些问题, 而对摄谱法检出限, 该大纲没有涉及, 该大纲

也没有涉及国内流行的摄谱法目视检出限问题。下面将分别介绍 IUPAC 检出限定义的各种表示式，摄谱法检出限的测量方法及 ICP-AES 目视检出限。<sup>[313, 314]</sup>

### 6.2.1 IUPAC 检出限定义的不同表示式

在发射光谱分析中，常以背景测量值  $x_b$  为空白测量值  $\bar{x}_{b1}$ ，其相应标准偏差用  $s_{x_b}$  表示。此时式 (6-11) 变为

$$C_L = K s_{x_b} / S \quad (6-11)'$$

为估计检出限的大小，在不同场合，式 (6-11)' 具有如下几种形式：

$$C_L = K \frac{s_{x_b}}{\bar{x}_b} \cdot \frac{\bar{x}_b}{S} = K (RSD)_b \frac{\bar{x}_b}{S} \quad (6-13)$$

$$C_L = K s_{x_b} \cdot \frac{C_0}{X_0} = K (RSD)_b \frac{C_0}{SBR} \quad (6-14)$$

$$C_L = K (RSD)_b \cdot \frac{\bar{X}_b}{X_0} C_0 = K (RSD)_b (BEC) \quad (6-15)$$

式中  $(RSD)_b (= s_{x_b}/\bar{x}_b)$  是背景测量的相对标准偏差，对 ICP-AES 而言，此值约为 0.005~0.03（即 0.5~3%，见 6.3.1），随仪器系统而异。“SBR” ( $= X_0/\bar{X}_{b1}$ ) 是浓度  $C_0$  时的“信背比”，即分析物浓度为  $C_0$ （“检出限大纲”建议该值取检出限以上约 100 倍为宜）时分析线净信号（即扣除背景后的信号）与背景信号的比值。“BEC” ( $= \bar{X}_b C_0 / X_0$  或  $\bar{X}_b / S$ ) 是背景等效浓度（参看 5.6.4）。灵敏度  $S = (\bar{X}_L - \bar{X}_{b1}) / C_L = X_0 / C_0$  可由 Boumans 等<sup>[311]</sup> 所提供的 ICP-AES 灵敏线波长表查到，或由  $X_0 / C_0$  求得；“BEC” 同样可以由许多 ICP-AES 波长表查到，或由  $C_0 / SBR$  求得。因此，只要测出  $(RSD)_b$  和  $\bar{X}_b / S$ （表 6-1 为 Boumans 等<sup>[313]</sup> 所提供的 Ar-ICP 放电不同波长的相对背景强度值）或  $C_0 / SBR$  或 BEC，均可由相应

表6-1 折衷条件下ArICP相对背景强度与波长依赖关系(雾化水时) [318]

| 波长<br>(nm) | $X_{\text{a}, \text{U}}^{(1)}$ | $X_{\text{b}, \text{E}}^{(2)}$ | $X_{\text{b}, \text{E}}^{(3)}$ | $X'_{\text{b}, \text{E}} / X_{\text{b}, \text{U}}$ | 波长<br>(nm) | $X_{\text{b}, \text{U}}$ | $X'_{\text{b}, \text{E}}$ | $X'_{\text{b}, \text{E}} / X_{\text{b}, \text{U}}$ |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|------------|--------------------------|---------------------------|--|
|            |                                |                                |                                |  |            | $X_{\text{b}, \text{U}}$ | $X'_{\text{b}, \text{E}}$ |  |
| 250        | 153                            | 3.28                           | 63                             | 0.41   | 350        | 250                      | 10.8                      | 208  |
| 255        | 162                            | 4.00                           | 77                             | 0.48   | 355        | 266                      | 11.3                      | 217  |
| 260        | 148                            | 3.28                           | 63                             | 0.43   | 360        | 277                      | 9.10                      | 175  |
| 265        | 161                            | 4.52                           | 87                             | 0.54   | 365        | 282                      | 10.0                      | 193  |
| 270        | 164                            | 4.89                           | 94                             | 0.57   | 370        | 290                      | 9.57                      | 184  |
| 275        | 166                            | 5.20                           | 100                            | 0.60   | 375        | 303                      | 9.36                      | 180  |
| 280        | 172                            | 6.50                           | 125                            | 0.73   | 380        | 301                      | 10.3                      | 199  |
| 285        | 176                            | 7.02                           | 135                            | 0.77   | 385        | 284                      | 9.62                      | 185  |
| 290        | 177                            | 7.38                           | 142                            | 0.80   | 390        | 294                      | 9.88                      | 190  |
| 295        | 193                            | 7.90                           | 152                            | 0.79   | 395        | 298                      | 9.93                      | 191  |
| 300        | 196                            | 8.68                           | 167                            | 0.85   | 400        | 320                      | 8.89                      | 171  |
| 305        | 203                            | 10.6                           | 203                            | 1.00   | 405        | 306                      | 8.79                      | 169  |
| 310        | 230                            | 10.9                           | 210                            | 0.91   | 410        | 411                      | 8.11                      | 156  |
|            |                                |                                |                                |  |            |                          |                           | 0.38   |

续表6-1

| 波长<br>(nm) | $X_{b/u}^{(1)}$ | $X_{b/E}^{(2)}$ | $X'_{b/E}^{(3)}$ | $X'_{b/E} / X_{b/u}$ | 波长<br>(nm) | $X_{b/u}$ | $X_{b/E}$ | $X'_{b/E} / X_{b/u}$ |
|------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------|------------|-----------|-----------|----------------------|
|            |                 |                 |                  |                      |            | $X_{b/u}$ | $X_{b/E}$ | $X'_{b/E} / X_{b/u}$ |
| 315        | 240             | 11.0            | 211              | 0.86                 | 415        | 406       | 8.21      | 158                  |
| 320        | 244             | 11.3            | 218              | 0.89                 | 420        | 420       | 8.06      | 155                  |
| 325        | 232             | 10.2            | 197              | 0.85                 | 425        | 411       | 6.76      | 130                  |
| 330        | 235             | 11.2            | 215              | 0.91                 | 430        | 433       | 5.62      | 108                  |
| 335        | 226             | 10.9            | 209              | 0.92                 | 435        | 438       | 4.06      | 78                   |
| 340        | 233             | 10.1            | 195              | 0.84                 | 440        | 428       | 4.06      | 78                   |
| 345        | 235             | 9.62            | 185              | 0.79                 | 445        | 450       | 4.06      | 78                   |

①  $X_{b,u}$  为校正了检测器光谱响应和光学系统透射特性与波长依赖关系所得单位波长的相对背景强度。

②  $X_{b,E}$  为 3.4mEbert 暗谱仪和 Kodak SA-1 相板得到的表观背景强度，黑度为 0.3 时规定强度为 1.0。

③  $X'_{b,E} = 19.23X_{b,E}$ , “19.23” 为归一化因子，在入 2305nm 时  $X'_{b/E} / X_{b/u} = 1$ 。

表6-2 72个元素ICP-AES量灵敏线光电法和摄谱法检出限比较 (ng/ml)

| 元素 | 分<br>析<br>线<br>(nm) | 光 电 法 检 出 限 (K = 2) |               | 文献 [316]①   | 光度 (K = 2) | 摄谱法检出限 (416)② |
|----|---------------------|---------------------|---------------|-------------|------------|---------------|
|    |                     | Winget [316]        | Boumans [316] |             |            |               |
| Al | 1328.068            | 4.7                 | 1             | 2           | 1.8        | 3             |
|    | 1308.215            | 30                  | 2             | 7(0.4)      | —          | 300*          |
|    | 1396.152            | 19                  | 1             | 1(0.2)      | 5.3        | 10            |
|    | 1193.76             | 36                  | —             | 25(2)       | —          | —             |
| As | 1234.984            | 95                  | 75            | —           | —          | 1000*         |
|    | 1267.595            | 21                  | 2             | 0.9         | 5.8        | 30            |
|    | 1249.773            | 3.2                 | 0.4           | 0.2(0.1)    | —          | 3             |
|    | 1413.066            | 21                  | 2             | —           | 8.5        | 30            |
| Ba | 1455.403            | 0.87                | 0.05          | 0.06(0.01)  | —          | —             |
|    | 1234.6              | 0.21                | 0.06          | 0.03(0.003) | —          | 3             |
|    | 1313.042            | 0.18                | 0.07          | —           | 0.07       | 10*           |
|    | 1289.798            | 220                 | 100           | 50(10)      | 110        | 3000*         |
| Be | 1306.772            | 60                  | 14            | —           | —          | —             |
|    | 1193.09             | 30                  | —             | 100         | —          | —             |
|    | 1247.856            | 117                 | 40            | —           | —          | —             |
|    | 1317.933            | 6.7                 | 3             | —           | 4.8        | 10            |

续表6--2

| 光谱线<br>(nm) | 光电池法检出限 ( $K=2$ )       |                          |                       | 摄谱法检出限 ( $K \geq 3$ ) <sup>②</sup> |                   |                                |
|-------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------------------|
|             | Winget <sup>[316]</sup> | Boumans <sup>[311]</sup> | 文献 <sup>[316]</sup> ① | 光度 ( $K=2$ )                       | 光度 ( $K \geq 3$ ) | 目视 ( $K \geq 3$ ) <sup>②</sup> |
| Cd          | 393.366                 | 0.13                     | 0.04                  | —                                  | —                 | 3                              |
|             | 226.50                  | 2.3                      | ~0.8                  | —                                  | —                 | —                              |
|             | 228.802                 | 1.8                      | ~0.4                  | —                                  | —                 | —                              |
|             | 361.051                 | 150                      | 4                     | —                                  | 43                | 300                            |
| Ce          | 395.254                 | 39                       | 1.5                   | —                                  | 16                | 30                             |
|             | 418.66                  | 35                       | 2                     | 2(0.4)                             | 10                | 30                             |
| Co          | 238.892                 | 4.0                      | 1.5                   | 0.4(0.1)                           | —                 | 30                             |
|             | 267.716                 | 4.7                      | 1.5                   | 0.5(0.08)                          | —                 | 10                             |
|             | 283.563                 | 4.7                      | 1.2                   | —                                  | 1.6               | 30*                            |
| Cs          | 455.531                 | 66667                    | 300                   | —                                  | —                 | —                              |
| Cu          | 324.754                 | 3.6                      | 0.3                   | —                                  | 4.4               | 10                             |
| Dy          | 327.40                  | 6.5                      | 0.6                   | 0.3(0.06)                          | 3.2               | 10                             |
|             | 353.170                 | 6.7                      | 0.3                   | 4                                  | —                 | —                              |
| Er          | 337.271                 | 6.7                      | 0.7                   | —                                  | 1                 | —                              |
|             | 400.8                   | —                        | —                     | —                                  | —                 | —                              |
| Eu          | 381.967                 | 1.8                      | 0.08                  | —                                  | 0.06              | —                              |
|             | 259.940                 | 4.1                      | 0.5                   | 0.2(0.09)                          | —                 | —                              |

续表6-2

| 元素 | 分光线<br>(nm)            | 光电法检出限 ( $K=2$ ) |               | 光度法检出限 ( $K=2$ ) |             | 摄谱法检出限 ( $K \geq 3$ ) ② |          |
|----|------------------------|------------------|---------------|------------------|-------------|-------------------------|----------|
|    |                        | Winge [316]      | Boumans [311] | 灵敏 [318] ①       | 光度 [319]    | 目视 ( $K \geq 3$ ) ②     | —        |
| Ga | I 294.364<br>I 417.21  | 31<br>44         | 3<br>3        | —<br>3(0.6)      | —<br>2(0.4) | 11<br>14                | 30<br>30 |
| Gd | I 342.247              | 9.3              | 4             | —<br>2(0.4)      | 1.9         | —<br>3                  | —        |
| Ge | I 265.118              | 32               | 4             | —<br>2(0.5)      | —           | —<br>30                 | —        |
| Hf | I 339.980              | 8.0              | 2.5           | 10               | 2.8         | 30                      | —        |
| Hg | I 184.96               | —                | —             | —<br>50(1)       | —<br>0.8    | —<br>10                 | —        |
| Ho | I 253.652<br>I 345.600 | 41<br>3.8        | 0.3           | —<br>3           | —<br>0.8    | —<br>10                 | —        |
| Ir | I 206.16               | —                | —             | —<br>10          | —<br>27     | —<br>100                | —        |
| In | I 303.936              | 100              | 6             | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
|    | I 325.609              | 80               | 5             | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
|    | I 451.13               | 120              | 6             | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
| Ir | I 224.27               | 18               | —             | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
|    | I 254.397              | 100              | 9             | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
|    | I 322.078              | 150              | 20            | —<br>—           | —<br>—      | —<br>—                  | —        |
| K  | I 404.721              | 28571            | 100           | 70               | 90          | 1000*                   | —        |
|    | I 766.5                | —                | —             | —<br>30          | —<br>—      | —<br>—                  | —        |

续表6-2

| 元素 | 分析线<br>(nm) | 光电法检出限 ( $K = 2$ )   |                        |                          | 摄谱法检出限 [ $\text{a}, \text{b}$ ] ② |                   |
|----|-------------|----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------|
|    |             | Winge <sup>[a]</sup> | Boumans <sup>[a]</sup> | 文献 <sup>[a], [b]</sup> ① | 光度 ( $K = 2$ )                    | 目视 ( $K \geq 3$ ) |
| La | I 333.749   | 6.7                  | —                      | —                        | 1.2                               | 10                |
|    | I 394.910   | —                    | 0.4                    | —                        | —                                 | —                 |
|    | I 408.67    | 6.7                  | 0.8                    | 0.4(0.1)                 | 0.9                               | 3                 |
|    | I 323.263   | 714                  | 70                     | —                        | —                                 | —                 |
| Li | I 670.78    | —                    | 0.3                    | 0.3(0.02)                | —                                 | —                 |
|    | I 261.542   | 0.67                 | 0.2                    | —                        | —                                 | —                 |
|    | I 289.484   | 6.7                  | 0.7                    | —                        | —                                 | —                 |
|    | I 451.9     | —                    | —                      | —                        | 2.8                               | 10                |
| Lu | I 279.553   | 0.1                  | 0.02                   | 0.01(0.003)              | —                                 | —                 |
|    | I 257.610   | 0.93                 | 0.14                   | 0.06(0.01)               | —                                 | 3                 |
|    | I 294.920   | 5.1                  | 1.2                    | —                        | 1.7                               | 30*               |
|    | I 379.825   | 5.3                  | 2.5                    | —                        | —                                 | 30*               |
| Mo | I 386.40    | 6.5                  | 2                      | 0.5(0.3)                 | —                                 | 30*               |
|    | I 1330      | —                    | 5                      | —                        | 1000                              | 3000              |
|    | I 588.995   | 19                   | 0.1                    | 0.1(0.2)                 | —                                 | —                 |
|    | (NH) 336.0  | —                    | —                      | 100(气态)                  | —                                 | —                 |
| Nb | I 269.706   | 46                   | —                      | —                        | 4.2                               | 30                |

续表6—2

| 元素 | 分析线<br>(nm) | 光电法检出限 (K=2)            |                           | 摄谱法检出限 <sup>[3,16]</sup> |            |
|----|-------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|------------|
|    |             | Winge <sup>[3,15]</sup> | Boumans <sup>[3,14]</sup> | 文献 <sup>[3,14]</sup> ①   | 光度 (K=2)   |
| Nd | 309.418     | 24                      | 2.5                       | 1(0.2)                   | —          |
|    | 401.225     | 33                      | 1.4                       | 1.5(0.3)                 | 39<br><30  |
| Ni | 341.476     | 32                      | 4                         | 1                        | 3.7<br>30  |
|    | 352.45      | 30                      | 4                         | 2(0.2)                   | 6.1<br>30  |
| Os | 225.59      | 0.24                    | —                         | —                        | —          |
|    | 228.226     | 0.42                    | ~2                        | —                        | —          |
|    | 290.91      | 2.1                     | 6                         | —                        | 100*       |
| P  | 253.565     | 180                     | 60                        | 30(15)                   | 1000*      |
| Pb | 220.35      | 28                      | —                         | 15(1)                    | —          |
|    | 283.306     | 95                      | 30                        | 10(2)                    | 47<br>300  |
| Pd | 248.89      | 69                      | —                         | 6(2)                     | 300*       |
|    | 340.458     | 29                      | 4                         | —                        | 6.9<br>30  |
| Pr | 390.844     | 25                      | 2                         | —                        | 6.1<br>100 |
|    | 422.54      | 28                      | 2                         | 10                       | 8.0<br>100 |
| Pt | 265.945     | 54                      | 4                         | 2(0.9)                   | 14<br>100  |
| Rb | 420.185     | 25000                   | 250                       | —                        | —          |
| Re | 197.31      | 4                       | —                         | —                        | —          |

续表6—2

| 元素 | 分析线<br>(nm) | 光电池检出限 (K=2)           |                          |                       | 摄谱法检出限 [ $\text{ng}/\text{ml}$ ] |                    |
|----|-------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
|    |             | Winge <sup>[315]</sup> | Boumans <sup>[311]</sup> | 文献 <sup>[316]</sup> ① | 光度 (K=2)                         | 目视 (K $\geq 3$ ) ② |
| Rh | I 209.24    | 62                     | —                        | 25                    | —                                | —                  |
|    | I 346.046   | 77                     | 2                        | —                     | 31                               | 100                |
|    | I 343.489   | 40                     | 6                        | 3③                    | 6.3                              | 30                 |
|    | I 240.27    | 20                     | 2.5                      | —                     | —                                | 300*               |
| Ru | I 372.803   | 80                     | 6                        | —                     | 19                               | 100                |
|    | I 379.89    | —                      | —                        | 60                    | —                                | —                  |
|    | I 182.03    | —                      | —                        | 30                    | —                                | —                  |
|    | I 217.58    | 30                     | —                        | 15                    | —                                | —                  |
| Sb | I 259.807   | 71                     | 7                        | —                     | —                                | 100                |
|    | I 361.384   | 1.0                    | 0.06                     | 0.4                   | 0.20                             | 1                  |
|    | I 196.026   | 50                     | —                        | 15(1)                 | —                                | —                  |
|    | I 251.611   | 8.0                    | 3                        | 2                     | —                                | 30                 |
| Si | I 359.260   | 29                     | 1.1                      | 0.5                   | 3.4                              | 10                 |
|    | I 283.999   | 74                     | 25                       | 10                    | 32                               | 300                |
|    | I 189.980   | 17                     | —                        | 6                     | —                                | —                  |
|    | I 303.41    | 89                     | 40                       | 20(3)                 | 64                               | 300                |
| Sr | I 346.446   | 15                     | 0.03                     | —                     | 6.1                              | 30                 |
|    |             |                        |                          |                       |                                  |                    |

续表6—2

| 元素 | 分析线<br>(nm) | 光电法检出限 (K = 2)         |                          |                       | 摄谱法检出限 [318]② |            |             |
|----|-------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|------------|-------------|
|    |             | Winge <sup>[315]</sup> | Boumans <sup>[311]</sup> | 文献 <sup>[316]</sup> ① | 光度 (K = 2)    | 光度 (K = 2) | 目视 (K ≥ 3)② |
| Ta | I 407.771   | 0.28                   | 0.02                     | 0.02(0.003)           | —             | —          | —           |
|    | I 40.063    | 19                     | 1.5                      | 50                    | —             | —          | 300*        |
|    | I 296.51    | 40                     | —                        | 70(5)                 | 10            | 10         | 100         |
| Tb | I 350.917   | 15                     | 1.0                      | 0.5(0.1)              | 2.6           | 100*       | 100*        |
| Te | I 238.578   | 120                    | 40                       | 15                    | —             | —          | 270         |
| Th | I 401.913   | 55                     | 2.5                      | 3                     | 6.7           | 30         | 30          |
| Ti | I 334.941   | 2.5                    | 0.3                      | 0.2(0.03)             | 0.33          | 10         | 10          |
| Tl | I 276.787   | 80                     | 15                       | —                     | 34            | 100        | 100         |
|    | I 190.864   | 27                     | —                        | —                     | —             | —          | —           |
|    | I 377.6     | 150                    | 11                       | 75                    | 48            | 100        | 100         |
| Tm | I 346.22    | 5.4                    | 0.3                      | 0.15                  | 1.0           | 3          | 3           |
| U  | I 385.958   | 170                    | 8                        | 8(1.5)                | 18            | 300        | 300         |
| V  | I 309.311   | 3.3                    | 0.6                      | 0.2(0.06)             | 1.1           | 10         | 10          |
| W  | I 245.148   | 24                     | 5                        | —                     | —             | 1000*      | 1000*       |
|    | I 276.43    | 71                     | 11                       | 5(0.8)                | 21            | 100        | 100         |
| Y  | I 371.030   | 2.3                    | 0.08                     | 0.08(0.04)            | 0.90          | 1          | 1           |
| Yb | I 369.42    | 2.0                    | 0.10                     | 0.1(0.02)             | 0.26          | 1          | 1           |

续表6—2

| 元素 | 分析线<br>(nm) | 光电法检出限 ( $K = 2$ )   |                         |                     | 摄谱法检出限 ( $K = 3$ ) |                   |
|----|-------------|----------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
|    |             | Winge <sup>(*)</sup> | Boumans <sup>(**)</sup> | 文献 <sup>(***)</sup> | 光度 ( $K = 2$ )     | 目视 ( $K \geq 3$ ) |
| Zn | 1328, 937   | 1.2                  | 0.14                    | —                   | 0.16               | 1                 |
|    | 1213, 856   | 1.2                  | ~0.3                    | 0.3(0.1)            | —                  | —                 |
| Zr | 1343, 823   | 4.7                  | 0.8                     | 0.3(0.06)           | 1.0                | 10                |

①括号中数据为超声雾化进样所得检出限。

②带\*者检出限显著偏高。

③文献中未标出波长。

的公式计算出各种元素不同谱线的检出限。Boumans等<sup>[311]</sup>和Winge等<sup>[315]</sup>曾分别依式(6—13)和(6—14)测定和计算了约70个元素的光电法检出限(在折衷条件下由各元素的纯溶液气动雾化进样法得到的)，计算时他们均假定  $(RSD)_b = 0.01$ 。表6—2列出了这些元素的最灵敏线的检出限数据，并与文献<sup>[316]</sup>检出限(其中许多数值被认为是1981年ICP-AES的“最好”检出限<sup>[44]</sup>)和摄谱法检出限(见下节)相比较。Winge等计算检出限时取  $K = 3$ ，为便于比较，表6—2中亦改取  $K = 2$ 。可以看出，对于多数元素，Boumans检出限比Winge检出限约低1个数量级(对碱金属可达2~3个数量级)，这可能是由于Boumans计算检出限时采用了较不适宜的灵敏度S的数据(由NBS铜电弧波长表相对亮度换算得到的)造成的。后来Boumans曾利用Winge的检出限数据修正了他所提出的波长表中的灵敏度S的数据。<sup>[317]</sup>

### 6.2.2 摄谱法检出限的测量

对于摄谱分析法，由于作为信号测量值的照相参量P(或黑度S)与谱线强度及背景强度一般具有非线性关系(这种关系以乳剂校正曲线来表示)，因此所有与检出限有关的公式中， $(RSD)_b$ 不能简单地用所谓“照相参量相对标准偏差”来代替①，而需进行必要的变换处理。当背景照相参量( $P_b$ )落在乳剂校正曲线直线部分时(只要适当延长曝光时间，这是不难办到的)， $P_b$ 与背景强度 $I_b$ 间的关系可写成下式

$$P_b = \gamma_p \log I_b + j'_p \quad (6-16)$$

式中  $\gamma_p$  是乳剂校正曲线的斜率(“P”表示与所用照相参量标度有关)， $j'_p$  是与乳剂性质等有关的常数。对式(6—16)微分，并以标准偏差表示，则得

①这种所谓“照相参量的相对标准偏差”在光谱分析中是没有意义的。

$$S_{Pb} = 0.43 \gamma_p - \frac{S_{Ib}}{I_b} \quad (6-17)$$

这里  $S_{Pb}$  是背景照相参量测量的标准偏差，  $S_{Ib}$  ( $= S_{Xb}$ ) 是背景强度测量的标准偏差。若以背景强度的相对标准偏差  $S_{Ib}/I_b$  代替  $(RSD)_b$ ，则得

$$(RSD)_b = \frac{S_{Ib}}{I_b} = 2.3 \frac{S_{Pb}}{\gamma_p} \quad (6-18)$$

这样，只要测出  $S_{Pb}$  及  $\gamma_p$ ，便可由式 (6-18) 计算出  $(RSD)_b$ 。例如  $\gamma_p = 1.0$ ，  $S_{Pb} = 0.01$ ，则  $(RSD)_b = 0.023$  (2.3%)。Boumans<sup>[318]</sup> 认为欲进行可靠的光度测量，背景照相参量应不低于 0.15 黑度单位。

同样，信背比 (“SBR”) 可用分析物浓度  $C_0$  时的净谱线强度  $I_0$  与其背景  $I_b$  的比值  $I_0/I_b$  来度量，后者可方便地由乳剂校正曲线及背景校正技术 [参看式 (5-4)] 得到。Boumans<sup>[318]</sup> 认为欲进行可靠的光度测量，信背比 (SBR) 0.20 是需要的，这可通过选用适当的  $C_0$  值来实现。表 6-2 右起第二栏即是 Boumans<sup>[318]</sup> 所得到的摄谱法光度检出限，他采用 3.4 米平面光栅摄谱仪和计算机控制的测微光度计进行测光，在计算检出限时亦取  $(RSD)_b = 0.01$ 。可以看出，多数谱线摄谱光度检出限比光电法更低些。

在检出限附近，SBR 有时亦可近似由照相参量  $\delta P$  直接求得<sup>[18]</sup>，即当在乳剂校正曲线直线部分时

$$\delta P = P_{0+b} - P_b = \gamma_p \log \frac{I_0 + I_b}{I_b} = \gamma_p \log \left( \frac{I_0}{I_b} + 1 \right) \quad (6-19)$$

当  $I_0/I_b \ll 1$  时 (即  $C_0$  很小时)，展成级数并取其首项得

$$\delta P = 0.43 \gamma_p I_0 / I_b = 0.43 \gamma_p (SBR)$$

或

$$SBR = 2.3 \delta P / \gamma_p \quad (6-20)$$

在此场合，由式(6—20)、(6—18)及(6—14)可得检出限表示式为

$$C_L = K \frac{s_{p_b}}{\delta P} C_0 \quad (6-21)$$

因此，只要测出 $\delta P (=P_{o+b} - P_b)$  及 $s_{p_b}$ ，便可计算得 $C_L$ 。例如， $C_0 = 10 \text{ ng/ml}$ ,  $P = 0.80$ ,  $P_b = 0.70$ ,  $s_{p_b} = 0.01$ ,  $K = 3$ , 则 $C_L = 3 \times 0.01 \times 10 / 0.10 = 3 \text{ ng/ml}$ 。值得指出，有些文献中<sup>[322]</sup>，式(6—21)中系采用 $\sqrt{2}K$ 因子（如 $3\sqrt{2}$ ）。这是因为用净分析信号测量值的标准偏差( $s_{\delta p}$ )代替空白或背景测量的标准偏差( $s_{p_b}$ )之故，即

$$s_{\delta p} = \sqrt{s_{p_{o+b}}^2 + s_{p_b}^2}$$

由于 $s_{p_{o+b}} \approx s_{p_b}$ ，故

$$s_{\delta p} = \sqrt{2}s_{p_b}$$

因而置信因子由 $K$ 变为 $\sqrt{2}K$ 。但是这种规定与IUPAC关于检出限的定义不一致，因而本书仍用 $K$ 因子，而不用 $\sqrt{2}K$ 因子①。

### 6.2.3 摄谱法目视估计检出限

上面所有关于检出限的计算和测量，均是以空白或背景值涨落的严格统计为基础的，并与一定的置信水平相联系。摄谱法目视检出限一般并不是以这种严格的统计为基础的，而是在常规的光谱投影仪（映谱仪）上，直接观察分析物浓度变化时谱线出现的情况，估计还能可靠地与空白相辨别的最低浓度。为了保证这种辨别的可靠性，Boumans<sup>[318]</sup>曾考虑采用6条同浓度的样品光谱来进行，而用以估计的样品溶液的浓度变化范围，应参照ICP-AES光电法检出限和进行预备试验的数据来确定。浓度

①文献[321]曾介绍一种直接由测量信号对数值(P、S、log I等)求检出限方法，其定义亦与IUPAC推荐的不同。

阶一般按“3”或“3.3”因子递变。Boumans认为这种目视估计所得检出限值，可与置信因子 $K \geq 3$ 相对应。图6—2最右栏即是Boumans目视估计的检出限数值。可以看出，除了带有\*号者目视检出限明显高于Winge光电法检出限或摄谱光度检出限外，多数元素的最灵敏分析线，各种方法所得检出限之间，并无显著性差异（如前所述，表6—2中Boumans光电法检出限明显低于Winge所得的数值，这可能与所采用的灵敏度S的数值系统偏高有关）。而显著性差异的产生，根据Boumans的见解，主要因带光谱干扰等所致。因为当有带光谱重叠时，一方面可能使浓度阶之间的目视判断更加困难，因而使目视检出限偏高；另一方面进行背景光度或光电法测量（均测离峰背景）时，带光谱可能漏测，即背景值偏低，从而导致光度法和光电法检出限偏低。Boumans认为，目视估计检出限对于ICP-AES摄谱半定量分析具有重要的意义。而不同方法所得检出限的相互比较，对于核验和估价已发表的主要谱线的检出限数据的可靠性是十分有益的。

## 6.3 ICP-AES 检出限与分析过程基本参数和元素性质的关系

### 6.3.1 检出限与分析过程基本参数的关系

由以上各种检出限表示式可以看出，发射光谱法的检出限与背景测量的相对标准偏差( $RSD_b$ )，分析线的信背比(SBR)或背景等效浓度(BEC)等密切相关，而这些影响因素都是光谱分析过程基本参数的函数。

背景相对标准偏差( $RSD_b$ )的大小主要取决于光源的起伏或闪变效应(flicker effect)所引起的正比噪声和检测器的散粒效应(Shot effect)所引起的平方根噪声以及与测量信号无关的噪声(如检测器的暗电流等)<sup>[32-33]</sup>。所谓正比噪声是

指噪声的大小与测量信号成正比，因而其与测量信号的比值为一常数；而平方根噪声是指噪声的大小与测量信号的平方根成正比，因而其与测量信号的比值与测量信号的平方根成反比，即测量信号越小，信背比亦越小。如果因光源起伏（包括雾化器）的噪声影响是主要的，则  $(RSD)_b$  将为与  $X_b$  无关的常数，如果检测器散粒效应噪声的影响是主要的，则  $(RSD)_b$  将随着  $X_b$  的减小而增大。在ICP放电中，一般  $\lambda > 300\text{ nm}$  的长波区，背景较深，正比噪声的影响是主要的， $(RSD)_b$  基本是一个常数，对于光电法，如前所述该值一般为  $0.005 \sim 0.03$ ；而在  $\lambda < 250\text{ nm}$  的短波区，背景较小，平方根噪声的作用可能更重要，正比噪声影响较小， $(RSD)_b$  将随着  $X_b$  的减少而增大。而在多数场合，与信号无关的噪声对  $(RSD)_b$  的作用较小而可忽略。<sup>①</sup>图6—1(a)和(b)所示分别是光电法和摄谱法所得到的若干元素灵敏线 ( $\lambda < 309.9\text{ nm}$  及  $\lambda < 286.9\text{ nm}$ ) 的  $(RSD)_b$  与  $X_b$  的关系曲线。图6—1 (a) 中实线为理论曲线（参看文献 [323]），虚线与实线相差  $\sqrt{2}$  因子，可见除了 Ni + Co(硝酸盐, Ni : Co = 1 : 1) 外，不同基体 (HCl, CaCl<sub>2</sub> 和 NaCl) 溶液中各谱线的实验数据均在虚线区域内，表明与理论计算结果基本相符，Ni + Co 基体溶液的实验值明显大于理论值，可能与 Ni 和 Co 多线光谱 (d 电子层结构) 造成的谱线重叠干扰有关<sup>[323]</sup>。图6—1 (b) 系采用 GP 3.5—D/等离子体发生器和天津 I 型光谱相板所得到的 HCl 溶液中若干元素灵敏线的实验曲线， $(RSD)_b$  值系由式(6—18)计算得到的，横坐标为背景的照相参量<sup>[472]</sup>。可见摄谱法  $(RSD)_b - X_b$  曲线与光电法相应曲线十分相似，对于短波区的元素谱线，背景较小， $(RSD)_b$  具有较大的数值，其检出能力将较差；而随着  $X_b$  值的增大， $(RSD)_b$  减小，并趋于某一定值，在图 6—1b 的实验条件下，此值约为 4% (0.04)，而达到该定值时的

<sup>①</sup> 还观察到噪声特性与雾化器的静电效应等有关 [324~326]。

$X_b$  约为 -0.1P 单位(相当于 0.16 黑度单位), 与 Boumans<sup>[318]</sup> 所推荐的进行摄谱法光度检出限测量时, 背景值应不小于 0.15 黑度单位的数据相吻合。

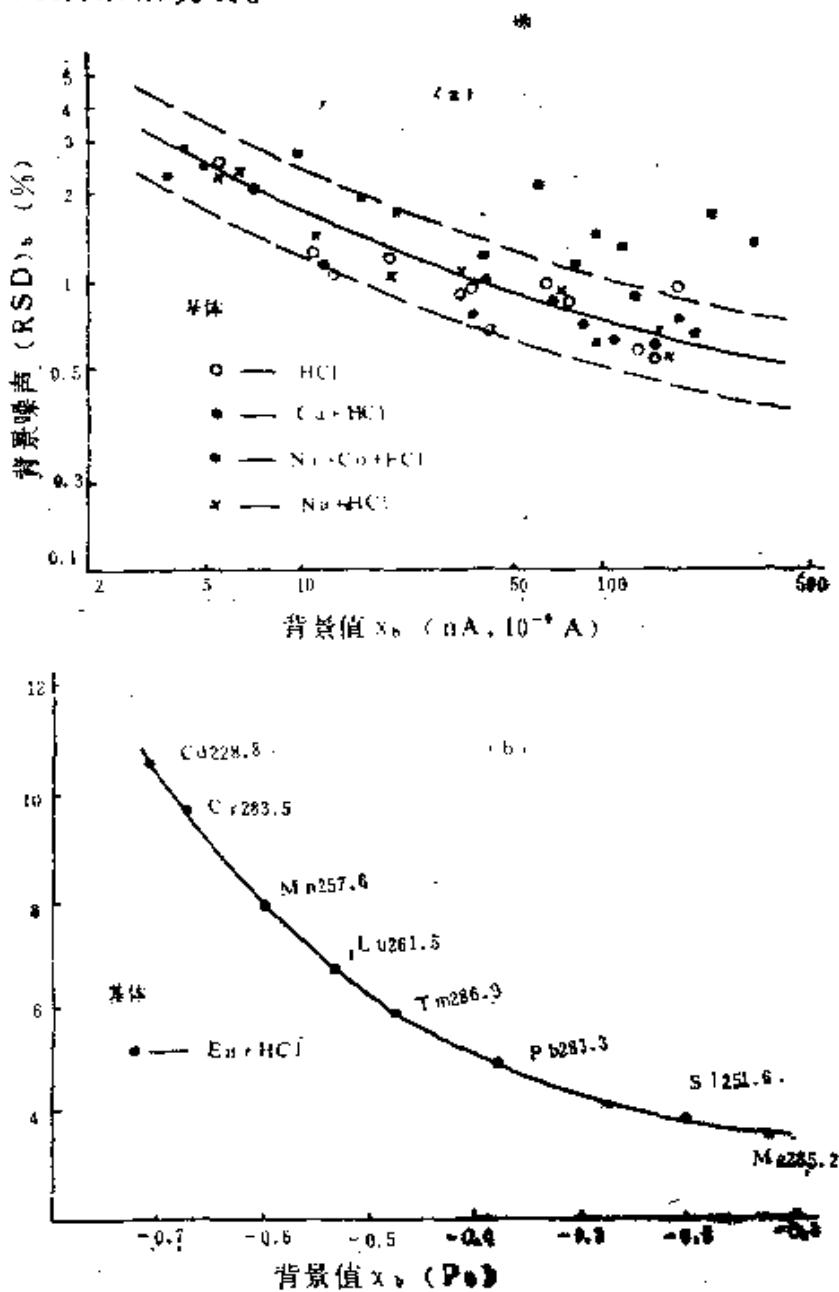


图 6-1 Ar-ICP-AES  $\lambda < 300\text{nm}$  区域  $(RSD)_b - X_b$  曲线 [323, 472]

(a) 光电法 (b) 摄谱法  $P_b$  为背景照相参量

另外，对于摄谱法检出限而言，由式(6—18)可以看出，采用 $\gamma_p$ (乳剂校正曲线直线部分的斜率，与波长等有关)大的光谱相板，对于减小背景测量的相对标准偏差(RSD)，也是有利的。

分析线的信背比(SBR)和背景等效浓度(BEC)与ICP光源的相对亮度、光谱仪的线色散率(或有效带宽)及分辨率等有关。为了解这种关系，“SBR”可写成下式：

$$\text{“SBR”} = \frac{X_0}{X_b} \approx \frac{I_0}{I_b} = \frac{B_0}{B_b(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (6-23)$$

这里 $B_0$ 及 $B_b(\lambda)$ 分别为在测定检出限所选用分析物浓度 $C_0$ 时的分析线亮度和背景亮度， $\Delta\lambda$ 为单色仪的有效带宽，其最小值相当于可分辨开的二谱线的波长差，其与线色散率 $D_1$ ( $= \frac{dx}{d\lambda}$ ， $dx$ 为波长改变 $d\lambda$ 时所对应的光谱仪焦面上距离的变化， $dx$ 单位为mm， $d\lambda$ 单位为 $\text{\AA}$ )和实际分辨率 $R$ ( $= \lambda / \Delta\lambda$ ， $\lambda$ 为其波长差 $\Delta\lambda$ 的两条谱线的波长平均值)的关系为<sup>[18]</sup>

$$\Delta\lambda = W \cdot \frac{1}{D_1} \quad (6-24)$$

及

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{R} \quad (6-25)$$

这里 $W$ 为单色仪的狭缝宽度(设出射狭缝与入射狭缝宽度相同)。因此，分析线的信背比可表示为

$$\text{“SBR”} = \frac{B_0}{B_b(\lambda)} \cdot \frac{D_1}{W} \quad (6-26)$$

或

$$\text{“SBR”} = \frac{B_0}{B_b(\lambda)} \cdot \frac{R}{\lambda} \quad (6-27)$$

由式(6—26)或(6—27)可以看出，增大ICP光源的相对亮度和光谱仪的线色散率或实际分辨率，减小光谱仪的有效带宽或狭

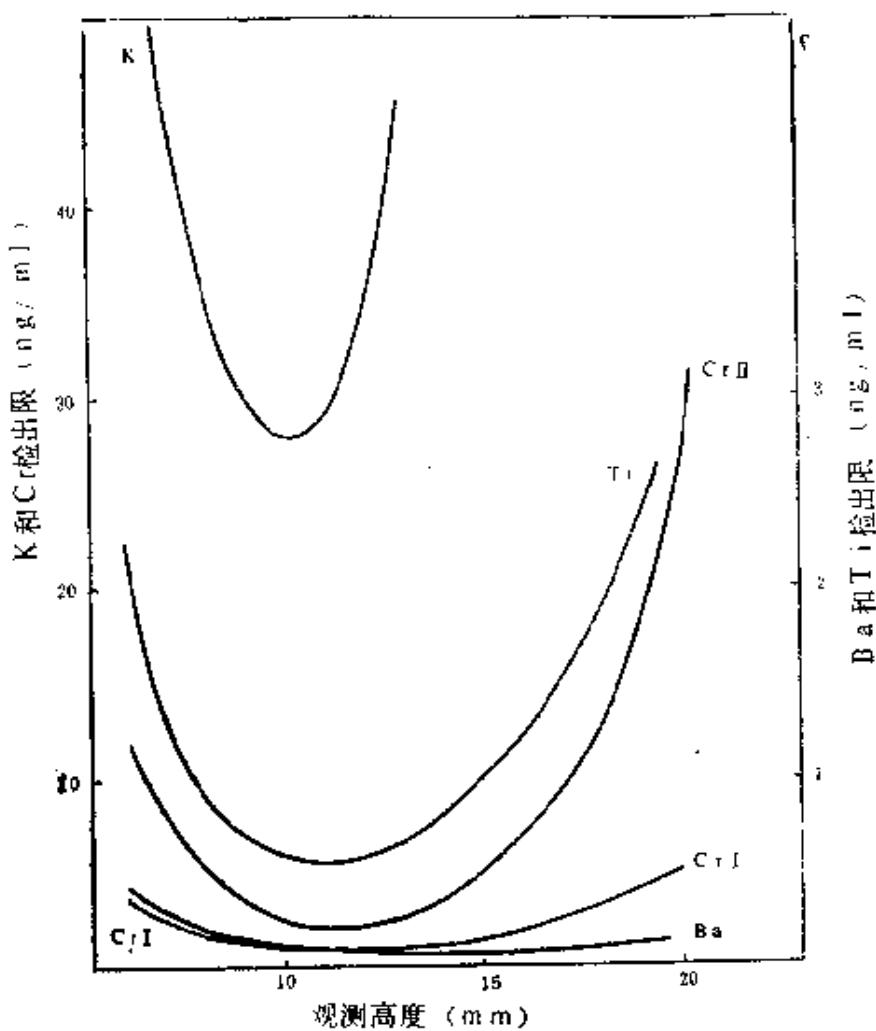


图6—2 若干元素ICP-AES检出限—观测高度曲线<sup>[122]</sup>  
(功率0.9kW, BN炬管)

缝宽度，均有助于分析线信背比的改善，而使检出限降低。由于ICP光源的相对亮度（常通过强度表示）是高频功率、载气流量和观测高度的函数（参看5.6），并与ICP装置类型和进样方法密切相关（参看3.4至3.6），因而检出限亦是这些参数的函数，且不同ICP装置及进样方法检出限各异。图6—2示出若干元素谱线的检出限与观测高度的关系曲线<sup>[122]</sup>，检出限较低的区域与信背比较大相对应。端视式ICP装置，由于具有较好的信背比，

故检出限可能比侧视式ICP约低1~20倍<sup>[14,15]</sup>。由于谱线自身具有一定宽度（参看4.6.3），过分地减小光谱仪的有效带宽 $\Delta\lambda$ （比如小于谱线宽度 $\delta\lambda$ ），反而可能使谱线强度或亮度减弱，使检出限变坏。图6—3示出As I 193.7 nm的检出限与倒线色散率的关系曲线<sup>[2]</sup>。可见曲线具有极小值，极小值的 $1/D_1$ 值与谱线的宽度相对应。如果Doppler变宽是主要的，谱线宽度与原子量平方根成反比（参看式（4—85）），当T=6500K及W=20μm时，对于Be（M=9）、As（M=75）及W（M=180），其Doppler宽度分别为0.06、0.01及0.008 Å，达到对应的有效带宽所要求的最适 $1/D_1$ 理论值分别为3、0.5及0.3 Å/mm。由于光谱带宽约等于有效带宽的二倍，因而 $1/D_1$ 值亦应相应增大。例如由图6—3可以看出，对于As I 193.7 nm，其最适倒线色散率是1.0 Å/mm，而不是0.5 Å/mm。Fernando<sup>[2,13]</sup>曾观察到当采用中阶梯光栅光谱仪（参看3.7.4， $1/D_1$ 可达0.6 Å/mm）时，ICP—AES检出限一般要比 Winge等<sup>[3,15]</sup>所提供的检出限数据（表6—2）好3~20倍。

综上所述，可以看出，如果分析时样品耗量不受限制，ICP

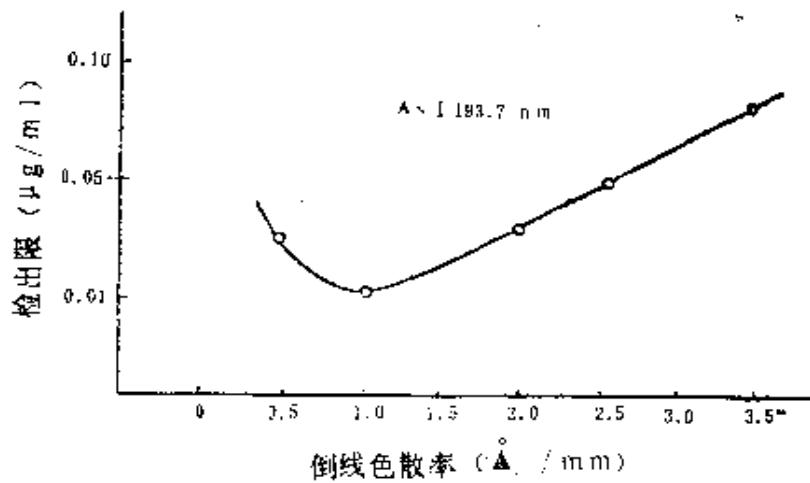


图6—3 As的ICP—AES检出限—光谱仪倒线色散率曲线（狭缝宽度20μm）<sup>[2]</sup>

— AES的检出限除了与ICP放电和检测器噪声的统计涨落密切相关外，还与光源的相对亮度、光谱仪的线色散率（或有效带宽或分辨率）、光电倍增管或光谱相板的相对灵敏度（对于光谱相板用 $\gamma$ 表示）的相对变化相联系着，而与ICP放电的绝对亮度、光谱仪集光本领（或光学效率）、光电倍增管或光谱相板的绝对灵敏度无关。但是，应该指出，如果ICP绝对亮度、光谱仪集光本领和检测器绝对灵敏度过小，要得到可靠的测量值，将需要花费很长的时间（例如Boumans<sup>[3,18]</sup> 摄谱法测量检出限时，为达到背景黑度不低于0.15黑度单位时，所采用的短波区的曝光时间长达6min）。因此在实际工作中，必须注意折衷选择仪器设备参数及蒸发—原子化—激发条件。

### 6.3.2 元素的ICP-AES检出限与周期律关系

在发射光谱分析中，不同元素的检出限往往相差十分悬殊，这主要是因为元素光谱化学性质的多样性所造成的，ICP光谱法亦无例外。元素的光谱化学性质一般是指元素的电离能、激发能、沸点（及气化热）和化合物的离解能等与分析物蒸发—原子化—激发—电离有关的性质，以及光谱复杂程度、灵敏线种类和波长分布等与谱线的分辨和测量有关的性质。无论前者或后者，与元素的其他化学性质一样，是元素原子序数的周期性函数（参看文献〔19〕第2、9章）。因此，元素的检出限与元素周期律密切相关。但要作定量的解释，仍有许多困难。如果不同波长的谱线对仪器设备参数（如检测器光谱响应特性、光谱仪传递和分辨辐射的特性及光源噪声特性等）的选择性依赖关系和附随物的选择性干扰效应的差异可以忽略①，则元素的检出限将主要取决于元素自身的性质——辐射频率或波长、原子量、激发能、电离

---

① 在正常工作波段（近紫外—可见光谱区）及样品中任一干扰物量不超过分析物5~10倍时，即使对于电弧光谱法，这种差异一般并不显著。

能、离解能和气化热等。

为估计检出限与原子量及元素原子能级结构之间的依赖关系，Zaidel'等<sup>[322]</sup>曾在其著作中引用如下公式

$$I = \frac{A}{M\sqrt{N}} \quad (6-28)$$

这里 I 是谱线的“平均”强度，它相当于单位时间单位体积内原子由光源所获得的能量在所有能级（实际出现的）中进行平均分配时，每个能级（或光谱项）所获得的平均能量。式中 A 为与实验条件有关的常数，M 为原子量，N 是该实验条件下出现的谱线数目。他们根据此式近似估计了直流电弧光谱法不同元素检出限的相对变化规律，并与铜火花法结果相比较。可以看出，元素的原子量越小，谱线数目越少，谱线“平均”强度越强，检出限将越低；反之，对于具有复杂多线光谱的 d 区和 f 区元素，检出能力将较差，而且 d 电子和 f 电子数目不同，检出限亦各异。例如镧系元素中，La ( $f^1$ )、Eu ( $f^7$ ) 及 Yb ( $f^{14}$ ) 因其没有 f 电子、或具有半充满或全充满的 f 电子，其光谱较简单，因而检出能力比其他镧系元素强，对于 La、Eu 及 Yb，其直流碳电弧光谱法的检出限分别 0.5、5.0 及 1.0 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )，其 ICP-AES 检出限 6.7、1.8 和 1.2 ng/ml<sup>[316]</sup>（采用最灵敏分析线时，亦参看图 6-4）。而在同族元素中，原子结构相似，检出限将随原子量的减小而减小。

显然，上述估计忽略了元素蒸发—原子化—激发行为的差异，因而与实际检出限往往差距较大。Mermet<sup>[327]</sup>曾推荐采用下式表示 ICP-AES 检出限与元素性质的关系：

$$C_L = 2.2 \times 10^{-14} (\lambda M Z / g A) e^{1.9 (E_i + E_{ex})} \quad (6-29)$$

$C_L$  的单位为 ng/ml。式中 M 为原子量， $\lambda$  为波长，Z 为配分函数，g 为统计权重，A 为自发发射爱因斯坦系数， $E_i$  为电离能， $E_{ex}$  为激发能。可以看出，式 (6-29) 比 (6-28) 更能反映

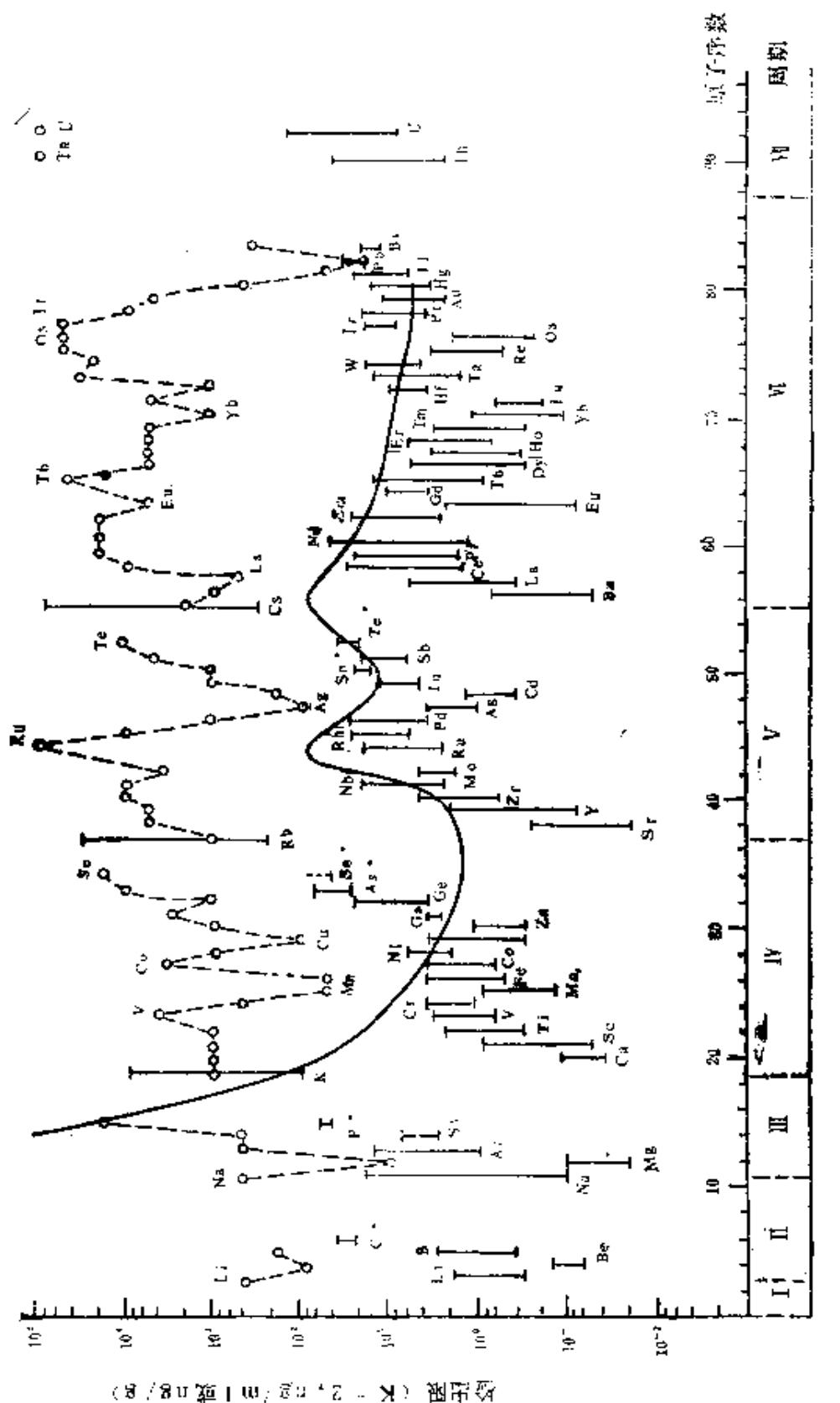


图6-4 元素ICP-AES检出限—原子序数曲线及其与DCA-AES和XRFSS相应曲线比较  
 (“|”为ICP-AES, “---”为DCA-AES, “...”为XRFSS, 检出限单位除DCA-AES  
 —AES为ng/g外, 其他均为ng/ml)

检出限与元素及谱线性质之间的依赖关系，但是该式似乎仍然忽略了元素的挥发和原子化(离解)行为的影响，虽然如 5.3 所介绍的那样，对于 ICP 放电而言，只要操作条件适宜，这种忽略一般是许可的。

由于元素检出限与元素性质之间依赖关系的复杂性，这种相关性一般只能由实验得到。图6—4示出 70 个元素的 ICP-AES 检出限与其在周期表中位置的关系曲线，并与直流碳电弧光谱法 (DCA-AES) 及能量色散X射线荧光光谱法 (XRFS) 的相应曲线相比较。ICP-AES 检出限数据系取自表 6—2 中的 winge 检出限和Boumans 检出限，检出限对数 (纵轴) 的截距范围 (|—|) 表示Winge 检出限与 Bonmans 检出限的差值，除了C、P、Se、Te、As 等非金属元素及Sn、Os 等金属元素 (图6—4中带•号者)，后者与前者相近或略高 (由于前者采用更灵敏的分析线) 外，Boumans 检出限均低于Winge 检出限 (原因已如前述)。而图6—4中 DCA-AES 及 XRFS 检出限数据 ( $K = 2$ ) 系分别取自光谱手册<sup>[20]</sup> (以ng/g即ppb 为单位) 及Dahlquist等<sup>[57]</sup>的报道。

由图6—4 可以看出，ICP-AES 检出限与元素周期表的依赖关系比电弧光谱法 (DCA-AES) 及 X 射线荧光法 (XRF-S) 更明显。这种周期性变化规律可能表明，在ICP-AES中，元素的检出限主要取决于元素的气态自由原子的激发、电离和光谱辐射过程，而与挥发、原子化过程的依赖关系较小，因为前者与原子电子层结构的联系更加密切 [或许可以用式 (6—32) 来说明]。而那些具有灵敏离子线的碱土金属和过渡元素 (如稀土等) 其检出能力具有明显的优势，这与离子线具有更明显的过布居效应 (参看4.4) 是一致的。每一周期元素，碱金属检出限最高，碱土金属检出限最低；同一族元素，检出限随原子序数的增大而升高。除了碱金属外，ICP-AES 检出限多在 0.1~100

ng/ml之间。

ICP-AES检出限一般均以体积浓度(W/V)表示，若用固体表示则为

$$C_{L(s)} = C_L / m \quad (6-30)$$

式中m为样品浓度(溶质浓度)，表面看来增大溶质浓度，谱线强度将增强，固体检出限 $C_{L(s)}$ 将减小，但是背景亦加深，所以谱线的信背比(SBR)或与其有关的检出限 $[C_{L(s)}]$ 与溶质浓度(m)间具有复杂的关系。图6—5所示的是 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中稀土杂质ICP-AES测定时信背比倒数( $1/\text{SBR}$ )与溶质浓度的关系曲线(摄谱法)。可见当溶液中溶质浓度增至一定限度(如30 mg/ml)时，对固体表示的检出限的改善(通过 $1/\text{SBR}$ 减小来实现)已十分有限。在 $\text{La}_2\text{O}_3$ 中稀土和非稀土同时测定时，甚至还观察到当溶质浓度较大时某些谱线(如CuI 327.40nm) $1/\text{SBR}$ 有上升趋势<sup>[4,62]</sup>，即出现了U形曲线。因此，过分地增大溶质浓度不仅将使溶液的吸出和雾化发生困难，而且对于改善固体表示的检出限亦是无益的，在实际工作中，最后的溶质浓度一般宜妥加选择。当溶质浓度比较小时(如<10mg/ml，或1%W/V)，固体表示的检出限 $C_{L(s)}$ 近似与溶质浓度成反比( $C_L$ 保持不变)，则可由式(6—33)估计 $C_{L(s)}$ 。据此与 $C_L = 0.1 \sim 100 \text{ ng/ml}$ 相对应，当溶质浓度为10mg/ml时，其相应固体检出限为 $0.01 \sim 10 \mu\text{g/g}$ (即 $0.01 \sim 10 \text{ ppm}$ )。当有干扰剂存在时(主要产生光谱干扰和空白影响)，实际上还要差些，Boumans<sup>[5,3]</sup>认为采用10为保险因子是适宜的。这样，在多数场合，ICP-AES固体检出限达到 $0.1 \sim 100 \mu\text{g/g}$ 之间，对于多数元素不会发生什么困难(固体粉末直接进样法会更好些<sup>[3,2,1]</sup>)。但是，这里必须特别提到的是空白值的存在，往往是痕量分析检出限降低的一个难以逾越的界限。对于那些在自然界及大气中广为分布的元素—Fe、Al、Si、Mg、Ca及Na等

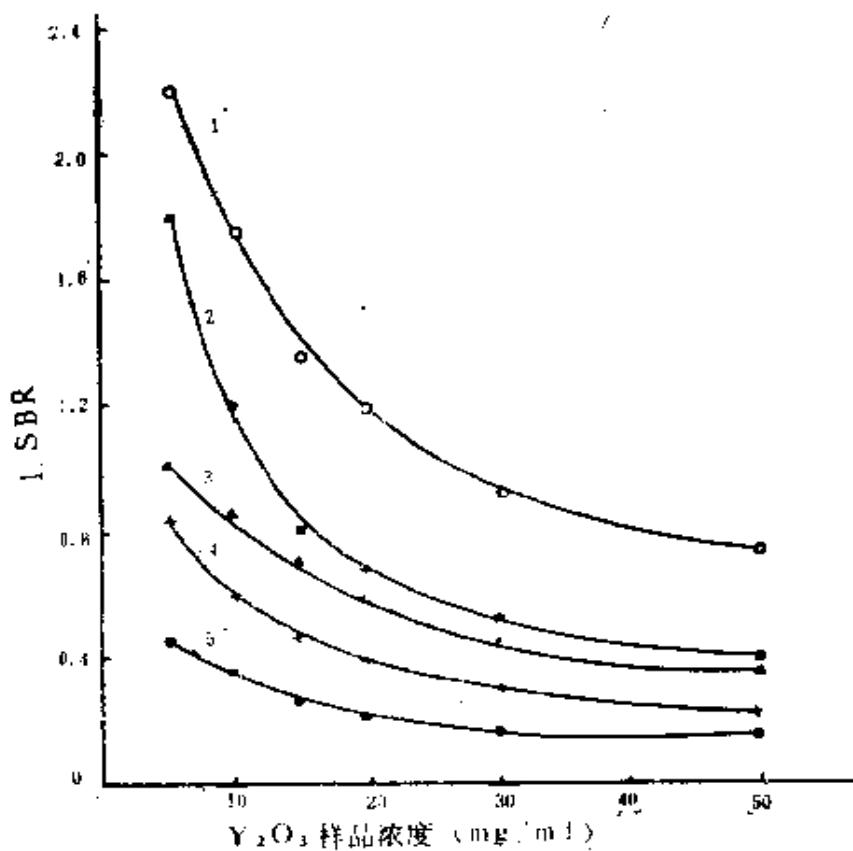


图6-5  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中若干稀土杂质元素测定时信背比  
倒数 ( $1/\text{SBR}$ ) 一样品溶质浓度曲线 (摄谱分析法) [404]  
 1— $\text{Tb}$  I 350.917nm 2— $\text{Gd}$  I 342.247nm  
 3— $\text{Eu}$  I 390.631nm 4— $\text{La}$  I 261.542nm  
 5— $\text{Yb}$  I 369.419nm

虽然它们多数具有很高的检出能力 (Na 除外)，但由于空白干扰，当它们的浓度低于  $10\mu\text{g/g}$  时测定已感十分困难。

### 6.3.3 ICP-AES 检出限与其他光谱法检出限比较

ICP-AES 具有较低的检出限，是它的重要特性之一。但是如果以固体表示的检出限 ( $0.1\sim100\mu\text{g/g}$  之间)，与 DCA-AES 检出限 (一般均以固体检出限表示) 相比，并无根本性改善 (图6-4)。如前所述，由于碱土、稀土和其他一些具有灵敏离子线的元素，ICP-AES 检出限很低 (与过布居效应有关) 因而固体检出限仍比 DCA-AES 好；对于那些只有灵敏原子

线、且电离能又不太高的元素，如碱金属、Sn 和 Pb 等，ICP-AES 固体检出限甚至不如 DCA-AES。对于图 6—4 中未列出的那些难电离难激发元素，如 C、H、O、S、N 及卤素等，亦可用 ICP-AES 检出（尽管检出限亦较差，见表 6—3），而除 C 外，DCA-AES 则无法检出。

由图 6—4 还可以看出，ICP-AES 检出限一般优于 X 射线荧光法，特别对于轻元素是如此。

多数元素的 ICP-AES 检出限亦优于以液态样品分析为特征的原子光谱分析方法，如火焰原子吸收法 (FAAS)、直流等离子体喷焰 (DCP) 及微波感生等离子体 (MIP) 光谱法 [73, 74]。但是对于那些只具有灵敏原子线的金属元素，如 IA 族、IB 族、IB 族、IIA 族、铂族及 Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se 和 Te 等元素，ICP-AES 检出限不如电热原子化原子吸收光谱法 (EAAS)，有些甚至不如火焰法 (FAAS 和 FAES) [44]；而对于非金属元素，如 C、H、O、S、N 及 VIIA 族元素，其检出限远不如 MIP-AES (表 6—3) [76]。在一般情况下，非金属元素的 MIP-AES 检出限比 ICP-AES 低约 3~6 个数量级。

## 6.4 ICP-AES 精密度及标准偏差的测量

### 6.4.1 精密度和分析结果表示方法

发射光谱分析中常以一定浓度下的某样品多次重复测定所得分析结果的相对标准偏差或其百分数表示方法的精密度，即

$$s_r = \frac{s_e}{\bar{C}} \quad \text{或} \quad s_r (\%) = \frac{s_e}{\bar{C}} \cdot 100\% \quad (6-31)$$

这里  $s_e$  为浓度测量的标准偏差， $\bar{C}$  为浓度平均值。为保证足够的置信度，在进行误差统计时，测定次数一般不应少于 20 次（置

表6—3 若干非金属元素ICP-AES和MIP-AES绝对检出限比较  
包括(GO-IOP-AES检出限)

| 元素<br>(nm) | 分析线                  | 检出限 (ng) |             | 元素<br>(nm)           | 分析线 | 检出限 (ng) |          |
|------------|----------------------|----------|-------------|----------------------|-----|----------|----------|
|            |                      | ICP-AES① | MIP-AES②    |                      |     | ICP-AES① | MIP-AES② |
| Cl 193.09  | —                    | 0.09     | Fl 685.60   | 1000(GC), 350        | —   | 0.02     | —        |
| I 247.86   | 12 (GC)              | —        | Cl I 479.45 | —                    | —   | 0.06     | —        |
| H I 486.13 | —                    | 0.02     | I 725.67    | $7 \times 10^3$ (GC) | —   | —        | —        |
| I 656.28   | 5.5(GC), 27          | —        | I 837.60    | 60                   | —   | —        | —        |
| O I 777.19 | 650(GC), 25          | —        | Br I 470.49 | —                    | —   | 0.07     | —        |
| Si 190.03  | 250                  | —        | I 700.57    | $2 \times 10^5$ (GC) | —   | —        | —        |
| I 545.39   | —                    | 0.04     | I 827.24    | 50                   | —   | —        | —        |
| N I 821.67 | 1000(GC), 250        | —        | II 206.16   | 24(GC), 4            | —   | 0.07     | —        |
| Fl 634.85  | $1 \times 10^4$ (GC) | —        | Fl 516.1    | —                    | —   | 0.03     | —        |

①转引自文献[292]，标明(GC)者为GC-ICP-AES检出限。

②转引自文献[76]。

信概率不少于95%，参看表6—4）。

有时亦采用两次平行测量（这是最常用的方法）来确定分析结果（设其值分别为 $C'_j$ 及 $C''_j$ ），而由m个分析物浓度相同、组成相近的样品所确定的标准偏差来评价分析结果的精密度。在此场合，标准偏差的计算公式应为<sup>[32,1]</sup>①

$$s_{2(\sigma)} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (C'_j - C''_j)^2}{2m}} \quad (6-32)$$

式中 $s_{2(\sigma)}$ 是平行测量所得分析结果的标准偏差，显然是与式(6—34)中的 $s_e$ （相当于单次测量所得分析结果的标准偏差）不相同。

在ICP—AES实际分析工作中，通常平行测量的次数是较少的（一般为2次），所得到的算术平均值 $\bar{C}$ 并不能可靠地表示分析结果，一般应同时提供以t分布为基础的置信区间，严格讲分析结果应该用下式表示：<sup>[10]</sup>

$$C = \bar{C} \pm t \frac{s_e}{\sqrt{n}} \quad (6-33)$$

这里 $s_e$ 是单次测定的标准偏差，n是平行测量次数，t定义为平均偏差（或误差）与平均值标准偏差（或标准误差）的比值，而 $ts_e/\sqrt{n}$ 为置信限， $[-ts_e/\sqrt{n}, ts_e/\sqrt{n}]$ 即为置信区间。分析结果的置信概率（即C在置信区间出现的几率）与t值密切相关，并与自由度（n-1）有关。对于有限测量次数（自由度较小），欲达到一定的置信概率所要求的t值可由t分布表（表6—4）得到。例如对某一样品三次平行测定所得结果为1.25%、1.30%及1.35%，其平均值为

①此式可由平均值标准偏差计算规则导出，即 $s_e' = s_e / \sqrt{n}$ ，这里n是等精度平行测量次数。

表6—4 不同置信概率 (p) 及自由度 (n-1)  
时的t值 (t分布表)

| 自由度<br>(n-1) | 置信概率 (P) |      |      |      |      |       |       |
|--------------|----------|------|------|------|------|-------|-------|
|              | 0.50     | 0.70 | 0.90 | 0.95 | 0.99 | 0.995 | 0.999 |
| 1            | 1.00     | 1.96 | 6.31 | 12.7 | 63.7 | 127   | 637   |
| 2            | 0.82     | 1.34 | 2.92 | 4.30 | 9.92 | 14.1  | 31.6  |
| 3            | 0.77     | 1.25 | 2.35 | 3.18 | 5.84 | 7.45  | 12.9  |
| 4            | 0.74     | 1.19 | 2.13 | 2.78 | 4.60 | 5.60  | 8.61  |
| 5            | 0.73     | 1.16 | 2.02 | 2.57 | 4.03 | 4.77  | 6.87  |
| 6            | 0.72     | 1.13 | 1.94 | 2.45 | 3.71 | 4.32  | 5.96  |
| 7            | 0.71     | 1.12 | 1.89 | 2.36 | 3.50 | 4.03  | 5.41  |
| 8            | 0.71     | 1.11 | 1.86 | 2.31 | 3.36 | 3.83  | 5.04  |
| 9            | 0.70     | 1.10 | 1.83 | 2.26 | 3.25 | 3.69  | 4.78  |
| 10           | 0.70     | 1.09 | 1.81 | 2.23 | 3.17 | 3.58  | 4.59  |
| 12           | 0.70     | 1.08 | 1.78 | 2.18 | 3.05 | 3.43  | 4.32  |
| 14           | 0.69     | 1.08 | 1.76 | 2.14 | 2.98 | 3.33  | 4.14  |
| 16           | 0.69     | 1.07 | 1.75 | 2.12 | 2.92 | 3.25  | 4.02  |
| 18           | 0.69     | 1.07 | 1.73 | 2.10 | 2.88 | 3.20  | 3.92  |
| 20           | 0.69     | 1.06 | 1.72 | 2.09 | 2.85 | 3.15  | 3.85  |
| 25           | 0.68     | 1.06 | 1.71 | 2.06 | 2.79 | 3.08  | 3.73  |
| 30           | 0.68     | 1.06 | 1.70 | 2.04 | 2.75 |       | 3.65  |
| 40           | 0.68     | 1.05 | 1.68 | 2.02 | 2.70 | 2.97  | 3.55  |
| 60           | 0.68     | 1.05 | 1.67 | 2.00 | 2.66 | 2.92  | 3.46  |
| 120          | 0.68     | 1.04 | 1.66 | 1.98 | 2.62 | 2.86  | 3.37  |
| ∞            | 0.67     | 1.04 | 1.65 | 1.96 | 2.58 | 2.81  | 3.29  |

$$\bar{C} = \frac{1.25 + 1.30 + 1.35}{3} = 1.30\%$$

单次测定标准偏差为

$$s_c = \sqrt{\frac{0.05^2 + 0.05^2}{3-1}} = 0.05\%$$

如要求置信概率  $p = 0.95$ ，由表6—4得自由度  $(n - 1) = 3 - 1 = 2$  所对应的  $t = 4.30$ ，故置信限为

$$t \cdot \frac{s_c}{\sqrt{n}} = 4.30 \cdot \frac{0.05\%}{\sqrt{3}} = 0.12\%$$

故该样品的分析结果应表示为

$$C = 1.30\% \pm 0.12\%$$

就是说，有95%的把握说该样品中分析物浓度在1.18~1.42%之间。显然，在此场合单纯采用所谓单次测定标准偏差  $s_c = 0.05\%$  来表示方法的精密度是不严格的，是不能令人置信的。

#### 6.4.2 分析结果标准偏差的测量

对于光电法而言，由于净分析信号  $X$  与浓度  $C$  成正比 ( $X = SC$ )，浓度测量的相对标准偏差与净分析信号的相对标准偏差是一致的，即

$$s_z = \frac{s_x}{C} = \frac{s_x}{X} \quad (6-34)$$

所以可以直接用净分析信号的相对标准偏差代替分析结果的相对标准偏差表示方法的精密度。但是对于摄谱法则不然，因为作为分析信号的照相参量  $P$  与分析物浓度  $C$  之间不是线性关系，不能用所谓“照相参量的相对标准偏差”来表示精密度。一般可由分析校准曲线分别读出相应浓度值，然后对这些浓度值进行误差统计。例如，对某一样品中的硅 (Si) 进行50次重复测定，分别由校准曲线上读出浓度如下 (Si %)：0.32 (1次)，0.33 (3次)，0.34 (6次)，0.35 (9次)，0.36 (11次)，0.37 (10次)

0.38(6次), 0.39(2次) 0.40(1次), 0.41(1次)。可计算得百分相对标准偏差为±5%。当分析线的照相参量落在乳剂校正曲线的直线部分时, P与C的关系可写成下式: [18]

$$P = \gamma_p b \log C + \gamma_p \log a + j_p \quad (6-35)$$

a及b为赛伯—罗马金公式的实验常数,  $\gamma_p$ 为乳剂校正曲线斜率,  $j_p$ 为与乳剂性质等有关的常数。对式(6-35)微分并以标准偏差表示, 则得

$$s_p = 0.43 \gamma_p b \frac{s_o}{C} \quad (6-36)$$

式中  $s_o/C$  即为分析结果的相对标准偏差, 以  $\bar{C}$  代替C得

$$s_r \% = \frac{s_o}{\bar{C}} \cdot 100\% = 2.3 \frac{s_p}{\gamma_p b} \cdot 100\% \quad (6-37)$$

因此, 只要测出照相参量P的标准偏差  $s_p$  及  $P - \log C$  分析校准曲线的斜率  $\gamma_p b$ , 便可由式(6-37)方便地计算分析结果的相对标准偏差。自然, 这种测量方法亦适用于其他类型的分析校正曲线的场合, 如果分析校准曲线的一般方程为

$$Y = B \log C + A \quad (6-38)$$

则式(6-37)具有如下通式

$$s_r \% = 2.3 \frac{s_r}{B} \cdot 100\% \quad (6-39)$$

这里  $Y = P$ ,  $\log I$  或  $\Delta P (= P - P_R)$ 、 $\log I/I_R$  ( $P_R$  和  $I_R$  分别为内参比线的照相参量及强度), A和B为实验常数(B为斜率)。例如  $s_Y = 0.01$  (1%),  $B = 1.0$ , 则  $s_r \% = \pm 2.3\%$ 。

## 6.5 ICP-AES精密度与分析过程基本参数及分析物浓度的关系

发射光谱法的精密度在很大程度上取决于分析过程波动性因素, 与干扰效应不同(干扰效应一般是由较恒定的因素造成的),

它不一定是由附随物引起的。在发射光谱分析过程中，这些随机性因素主要的有光源不稳定、样品不均匀、检测器噪声、参比样品浓度及分析校准曲线的波动等<sup>[19]</sup>，它们的大小和方向系遵从一定的统计规律分布的，一般只能了解其影响的统计规律，而无法掌握其个别具体的规律<sup>①</sup>。同时，这些波动因素对分析结果影响的大小亦与空白及背景水平、分析物浓度有关。

### 6.5.1 精密度与分析过程基本参数及其波动误差的关系

在所有影响分析结果精密度的波动因素中，光源的波动或闪变效应通常是一个重要的因素，特别对于电弧和火花光谱法是如此。对于ICP光源，这种波动与工作气体流速变化、溶液雾化条件变化、高频发生器电源波动、阻抗匹配条件的漂移和积分时间长短（参看文献〔328〕和〔329〕）等有关。如前所述，光源闪变效应具有正比噪声特性（参看6.3.1），即其相对波动只取决于这些过程的特性，而与信号大小无关。对于ICP放电，这种相对波动一般在1%以下。

检测器的噪声，即所谓散粒效应，主要是由于光电倍增管阳极电流统计涨落或光谱相板乳剂涂布不均匀等波动因素造成的。如前所述，这种散粒效应具有平方根噪声特性（亦见6.3.1），即其相对波动与信号的平方根成反比，信号越大，相对波动越小。例如，相板单位面积上卤化银颗粒数目的相对涨落可以用下式表示<sup>〔332〕</sup>

$$\frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6-40)$$

式中N为单位面积卤化银颗粒数， $\sigma_N$ 为其标准偏差，系用以表示涨落的大小。采用卤化银颗粒细的相板（硬板），增多感光卤化银颗粒数，均可使这种相对涨落减小。多数光谱相板，其边缘区

①这些波动也可能是一些如同干扰效应那样的恒定因素造成的，只不过因为这些因素太复杂或影响较小，因而无法了解其个别规律。

和中心区乳剂层厚度往往不一致，而质量不太好的相板，有时乳剂面上相距10~20mm，精密的光度测量已无法进行；而质量优良的相板，即使在较大的距离内，这种不均匀的误差一般不大于1~2%。光电倍增管的散粒效应是指光阴极受恒光强照射后所引起的阳极电流的统计涨落。这种散粒电流的大小与光电倍增管的阳极电流( $i_a$ )成正比，或者说散粒效应引起的阳流相对涨落与阳流的平方根成反比，<sup>[321]</sup>即

$$\frac{\sigma_{i_a}}{i_a} = \frac{k'}{\sqrt{i_a}} \quad (6-41)$$

这里 $k'$ 是与光电倍增管的增益等有关的常数， $\sigma_{i_a}$ 为阳流标准偏差，系用以表示散粒电流的大小。可以看出信号越弱，这种效应的影响越大，所以对于弱光这种效应影响较严重。所以检出限浓度附近的信号或背景强度测量时，散粒效应的影响将较严重，而在正常的分析信号强度下，这种效应的影响将较小。通常散粒电流在 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ A之间，约为阳流的0.1%。提高光电倍增管的增益，将使这种效应加剧。

所谓样品的均匀性或不均匀性，是指同一样品中的不同部分分析物浓度的差异性，即涨落情况。这种涨落效应与检测器的散粒效应相似，亦具平方根噪声特性，即其相对涨落与单位重量样品中分析物的平均颗粒数( $N'$ )的平方根成反比，可用与式(6-40)相似的公式表示<sup>[322]</sup>

$$\frac{\sigma_{N'}}{N'} = \frac{1}{\sqrt{N'}} \quad (6-42)$$

式中 $\sigma_{N'}$ 为标准偏差，用以表示涨落的大小。可见这种相对涨落与分析物的分散度密切相关。单位重量样品中分析物平均颗粒数 $N'$ 越大，样品不均匀引起的误差将越小。例如 $N' = 10000$ 时 $\sigma_{N'}/N' = 1\%$ ； $N' = 10$ 时， $\frac{\sigma_{N'}}{N'} \approx 30\%$ ，对于固体样品(粉末和合金等)，因分析物在样品中分散度较差，这种不均匀性影响将

较大，特别对于痕量成分，因其颗粒数相对较少，这种影响尤为严重。对于溶液样品，由于基本上是分子或离子分散体系，单位重量的颗粒数目远比粉末样品多，因而样品不均匀的影响可以忽略，这可能是ICP光谱法精密度好的一个重要原因之一。

参比样品浓度波动往往是造成分析校准曲线波动的一个重要原因<sup>[32,2]</sup>。如果采用两个参比样品(其浓度分别为 $C_1$ 和 $C_2$ )制作校准曲线，其浓度标准偏差为 $\delta_{c_1}$ 和 $\delta_{c_2}$ ，则该校准曲线将在 $C_1 \pm \delta_{c_1}$ 与 $C_2 \pm \delta_{c_2}$ 所规定的范围内波动，若分析物浓度在该二浓度范围之间，则其标准偏差 $\delta_c$ 将为 $\delta_{c_1}$ 和 $\delta_{c_2}$ 所制约，当 $\delta_{c_1} = \delta_{c_2}$ 时，则 $\delta_c \leq \delta_{c_1} = \delta_{c_2}$ ，即分析物的浓度标准偏差将不会超过参比样品的标准偏差，但是当分析物浓度超过参比样品浓度，则其标准偏差亦将大于参比样品的浓度标准偏差，即 $\delta_c \geq \delta_{c_1} = \delta_{c_2}$ 。因此，为了得到好的精密度，参比样品要有充分可靠的分析数据，分析物浓度范围不应超过参比样品所包含的浓度范围。同时为了减小参比样品浓度波动对分析校准曲线位置的影响，一般采用多于三个的参比样品，而校正曲线上的每一个点，多由n个同一浓度的参比样品的信号平均值来提供。由于参比样品浓度(C)波动误差(及测量信号误差)的存在，不同浓度参比样品所得到的各点不一定在一条直线上，因而在绘制分析校准曲线时，必须考虑所作直线离各点距离的平方和最小(最小二乘法)，但一般用目视法只要设法使所绘制的直线离各实验点都最小，所得校准曲线与最小二乘法所得到的常常很好吻合。这样校准曲线上的每一个点将比原始实验点的标准偏差更小。绘制校准曲线所用的参比样品越多，参比样品浓度(及测量信号)波动造成的影响将越小。

分析结果的精密度取决于上述过程的总的误差，并为产生大误差的过程所制约。例如对于摄谱分析法，设光源不稳定的误差、相板不均匀及测光误差、样品不均匀误差和参比样品浓度及

分析校准曲线绘制误差分别为  $s_{\text{光源}}$ 、 $s_{\text{检测}}$ 、 $s_{\text{样}}$  及  $s_{\text{参比}}$ ，分析信号测量值为  $Y (= P, \Delta P, \log I \text{ 或 } \log I_x/I_R)$ ，则总的误差  $s_Y$  等于这些随机误差平方和的开方，即

$$s_Y = \sqrt{s_{\text{光源}}^2 + s_{\text{检测}}^2 + s_{\text{样}}^2 + s_{\text{参比}}^2} \quad (6-43)$$

对于电弧光谱法，光源不稳定的误差常常是主要的，一般  $s_{\text{检测}} \approx s_{\text{样}} \approx s_{\text{参比}} \approx \frac{1}{4} s_{\text{光源}}$ ，代入上式得

$$s_Y = \sqrt{s_{\text{光源}}^2 + 3(\frac{s_{\text{光源}}}{4})^2} \approx 1.1 s_{\text{光源}}$$

就是说， $s_{\text{检测}}$ 、 $s_{\text{样}}$  和  $s_{\text{参比}}$  的存在仅使总的标准偏差增大约 10%，因此在实际工作中若把注意力放在设法减小它们的数值，而忽视  $s_{\text{光源}}$  的影响，则将无助于分析结果精密度的改善。对于 ICP-AES，由于光源不稳定的误差已大大减小（例如  $s_{\text{光源}} \approx 0.005$ ），在总的误差合成中可能已不是最重要的误差，而那些在电弧光谱法中不受重视的误差，如  $s_{\text{检测}}$  在此场合可能成为主要误差来源，因而如何改善光谱相板乳剂均匀性及提高测微光度计的稳定性应当成为进一步改善 ICP-AES 摄谱分析结果精密度不可忽视的因素。ICP 光谱法当采用溶液进样方法时，样品不均匀性及参比样品浓度波动的误差一般也很小。设 ICP-AES 分析信号测量值误差分布情况为  $s_{\text{光源}} \approx s_{\text{样}} \approx s_{\text{参比}} \approx 0.005$ （相当于浓度标准偏差  $\approx 0.01$ ）， $s_{\text{检测}} = 0.017$ （相当于浓度标准偏差  $\approx 0.04$ ，对天津光谱工型相板而言）<sup>[3:4]</sup>，则分析信号总测量值的误差为

$$s_Y = \sqrt{(0.017)^2 + 3(0.005)^2} = 0.019 \approx 2\%。$$

可见光源不稳定等随机波动仅使总标准偏差比相板不均匀及测光误差相对增大约 10%。若用浓度相对标准偏差表示，当校准曲线斜率  $B = 1.0$  时，则据式 (6-39) 得

$$s_r\% = 2.3 \times \frac{s_r}{B} \times 100\%$$

$$= 2.3 \times \frac{0.019}{1.0} \times 100\% = 4.4\%$$

显然，对于摄谱分析法，增大Y- $\log C$ 校准曲线的斜率B，对于提高精密度是有利的。如B=2， $s_r\% = 2.2\%$ 。但是采用常规的测光技术，欲使摄谱法浓度相对标准偏差降低到1%左右将是相当困难的。

在分析过程中如果进行化学处理，亦可能产生误差，如试剂空白、外来玷污、记忆效应、分析物不规则损失、样品称量和溶解误差等。对于经典的电弧光谱法而言，由于光源具有较大的误差，化学处理误差在总的误差合成中的贡献甚小，但是对于痕量分析，试剂空白及外来玷污不仅破坏检出能力(见6.3.2)，而且使精密的测定无法进行。对于ICP-AES，如上所述，由于光谱测定的精密度大大提高，其波动误差已降低到可与化学处理过程的误差相比较的水平，因此在分析结果精密度评价时有时必须考虑化学处理误差的影响。

### 6.5.2 分析结果精密度与分析物浓度的关系

许多研究表明，分析结果的精密度（一般用浓度相对标准偏差 $s_r$ 表示）同样是分析物浓度的函数。<sup>[53]</sup>对于光电法而言，净分析信号为

$$X = X_{1+b} - \bar{X}_b \quad (6-44)$$

式中 $X_{1+b}$ 为总信号， $\bar{X}_b$ 为n次( $n > 20$ )测量所得背景平均值。净分析信号的方差为

$$S_x^2 = S_{x_{1+b}}^2 + S_{x_b}^2/n$$

$$= s_{x_1}^2 + \left(1 + \frac{1}{n}\right) s_{x_b}^2 \approx s_{x_b}^2 + s_{x_b}^2 \quad (6-45)$$

这里  $s_{x_1}$  及  $s_{x_b}$  分别为分析线信号和背景的噪声（标准偏差），令  $\xi_1$  和  $\xi_b$  分别表示相应的相对标准偏差，即

$$s_{x_1}/x_1 = \xi_1 \text{ 及 } s_{x_b}/x_b = \xi_b \quad (6-46)$$

在一般场合二者近似相等，即  $\xi_1 = \xi_b = \xi$ 。由式 (6-45) 及 (6-46) 并整理得

$$\frac{s_x^2}{x_1^2} = \xi_1^2 + \frac{s_{x_b}^2}{x_1^2} = \xi^2 + \frac{s_{x_b}^2}{x_1^2} \quad (6-47)$$

由  $x_1 = SC$  及  $C_L = K s_{x_b} / S$  [S 为灵敏度，参看式 (6-1) 及 (6-11)] 可得

$$x_1^2 = K^2 s_{x_b}^2 C^2 / C_L^2 \quad (6-48)$$

代入上式 (6-47) 右端第二项得

$$\frac{s_x^2}{x_1^2} = \xi^2 + \frac{1}{K^2} \left(\frac{C_L}{C}\right)^2 \quad (6-49)$$

因此测量得到的分析信号的百分相对标准偏差为

$$s_r(\%) = \frac{s_x}{x_1} \cdot 100\% = \sqrt{\xi^2 + \frac{1}{K^2} \left(\frac{C_L}{C}\right)^2} \cdot 100\% \quad (6-50)$$

可见  $s_r$  的大小与  $\xi$  [或称“内禀精度” (intrinsic precision)] 及分析物浓度有关。图 6-6 所示即为  $K = 2$  时不同  $\xi$  值下按式 (6-50) 计算得到的  $s_r$  与  $C/C_L$  的关系曲线。可见仅在  $\xi$  值较小时，才可得到较好的精密度， $\xi$  可作为能达到最好精度的界限。对于 ICP-AES， $\xi$  一般为 0.005~0.03。有时取“信噪比”（指净分析信号与背景标准偏差的比值）等于 10 时所对应的浓度作为定量测定限，如以信噪比等于 2 ( $K = 2$ ) 作为检出限

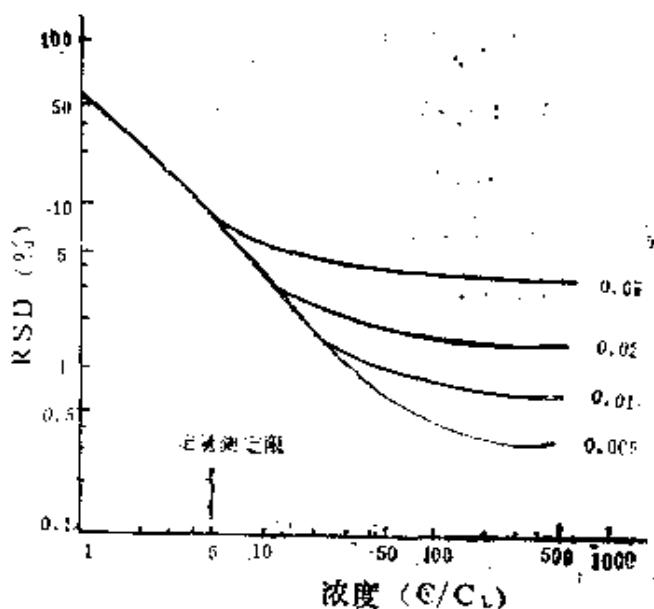


图 6-6 光电光谱法相对标准偏差 (RSD) - 分析物浓度 ( $C/C_L$ ) 曲线 [63]

( $C_L$  是置信因子  $K = 2$  时的检出限,  $\xi$  是噪声引起的信号测量值的相对标准偏差。)

的定义, 则测定限为检出现的 5 倍。由图 6-6 可以看出, 此时  $s_r \approx 0.1$  (10%)。如  $\xi > 0.05$ , 则分析结果的相对标准偏差可能大于 10%。图 6-7 所示为 Scott 等<sup>[333]</sup> 实际得到的地球化学样品中微量铜、锌、镍和钴测定时分析结果百分相对标准偏差与分析物浓度的关系曲线, 其中亦包括样品溶解等过程的化学误差。可以看出图 6-7 与所计算的曲线 (6-6) 具有相似的轮廓。

对于摄谱法而言, 精密度与光谱分析过程基本参数的关系同样可由定量分析关系式来导出。<sup>[18]</sup> 当分析线具有一定背景时, 这种关系式为

$$P_{L+b} = \gamma_b \log (I_L + I_b) + j_p \quad (6-51)$$

或

$$P_{L+b} = \gamma_b \log (aC^b + I_b) + j_p \quad (6-52)$$

对式 6-52 微分, 并以标准偏差表示得

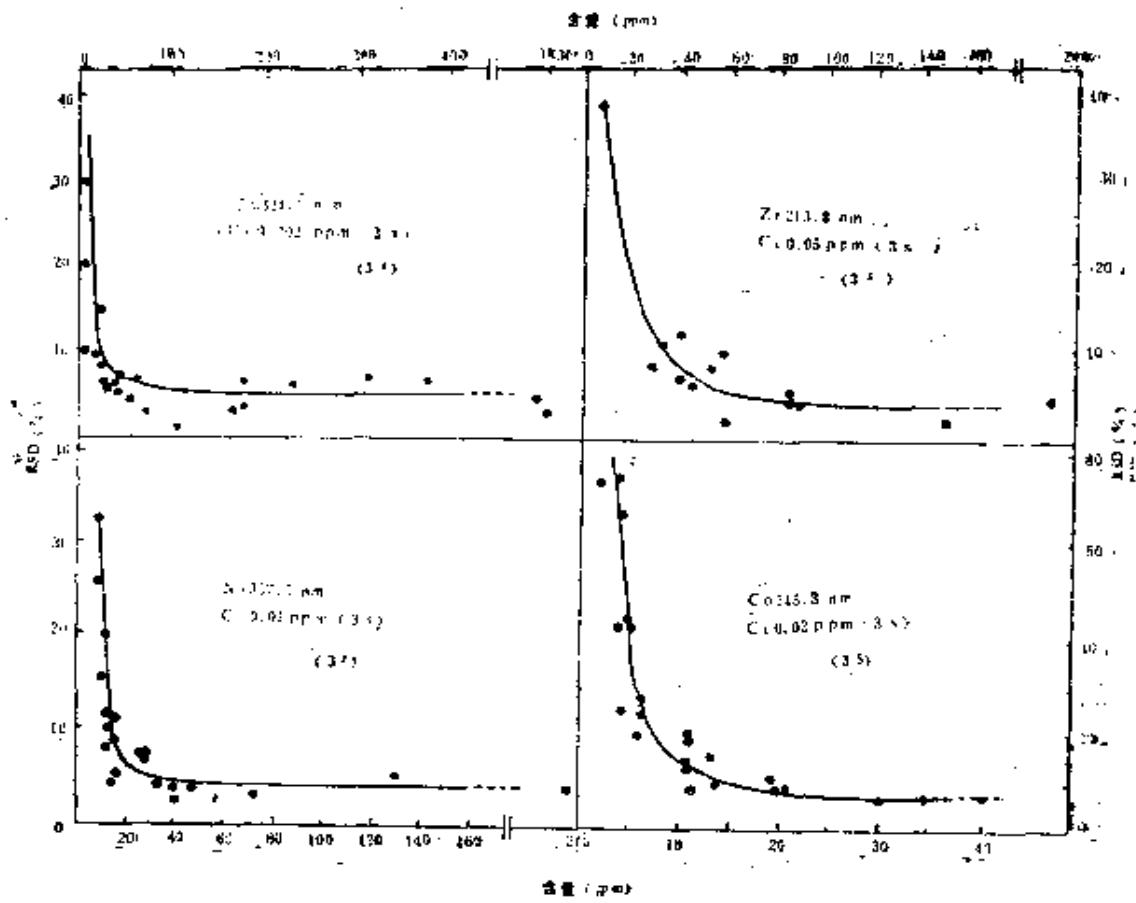


图6-7 土壤中Cu、Zn、Zr及Co的ICP-AES分析精密度RSD分析物含量实验曲线[388]

$$S_{p_{1+b}} = 0.43 \gamma_p b \frac{AC^b}{AC^b + I_b} \cdot \frac{S_e}{c} \quad (6-53)$$

设  $P_{1+b}$  及  $P_1$  测量误差相等，即  $S_{p1+b} = S_{p1} = S_p$ ，则分析结果的相对标准偏差可写成下式

$$s_r = \frac{S_e}{c} = 2.3 \frac{S_p}{\gamma_p b} \cdot \frac{aC^b + I_b}{aC^b} \quad (6-54)$$

可见，摄谱法的  $s_r$  的大小与相板乳剂校正曲线的斜率、背景强度、分析物浓度、实验参数  $a$ 、 $b$  及照相参量测量的标准偏差有关。分别讨论如下：

(1) 当分析物浓度在检出限附近时,  $b \approx 1$ ,  $aC^b \ll I_b$ , 此时式(6—54)具有如下形式

$$s_r = 2.3 \frac{s_p}{\gamma_p} \cdot \frac{I_b}{ac} \quad (6-55)$$

即 $s_r$ 与背景强度, 及照相参数的标准偏差成正比, 而与乳剂校正曲线的斜率, 实验参数 $a$ 及分析物浓度 $C$ 成反比。因此为提高低浓度成分的分析精密度, 应设法减小光谱背景及采用 $\gamma_p$ 大的相板, 以使 $s_p$ 的影响最小。

(2) 当分析物浓度 $C \gg C_L$ 时,  $b < 1$  (常数), 背景影响可忽略 ( $I_b \ll aC^b$ ), 此时式(6—54)可写成

$$s_r = 2.3 \frac{s_p}{\gamma_p b} \quad (6-56)$$

即 $s_r$ 只与相板的 $\gamma_p$ 及自吸收系数 $b$ 成反比, 与照相参数测量误差成正比, 而与分析物浓度无关。该区域 $s_r$ 最小, 为最适分析浓度范围。

(3) 当分析物浓度很大时, 此时除了 $I_b \ll aC^b$ 外, 自吸收系数 $b$ 将开始随浓度的增大而减小, 并趋于零,<sup>[330]</sup>即

$$b = k_1 \log C + k_2 \quad (6-57)$$

这里 $k_1$ ,  $k_2$ 为实验常数,  $k_1$ 为负值 (文献中为 $-\frac{1}{2}$ )。此时式(6—54)具有如下形式

$$s_r = 2.3 \frac{s_p}{\gamma_p} \left( \frac{1}{k_1 \log C + k_2} \right) \quad (6-58)$$

即 $s_r$ 将随着分析浓度 $C$ 的增大而增大。

分析结果精密度与分析物浓度的上述依赖关系如图6—8所示。这种由摄谱法导出的分析结果精密度随分析物浓度分布的完整轮廓, 无论对于经典光谱法或ICP光谱法, 均已为大量实验所证实、Butler<sup>[331]</sup>在讨论ICP-AES(光电法)及原子吸收法(AAS)所谓“最精密测量浓度范围”时, 亦观察到与图6—8类

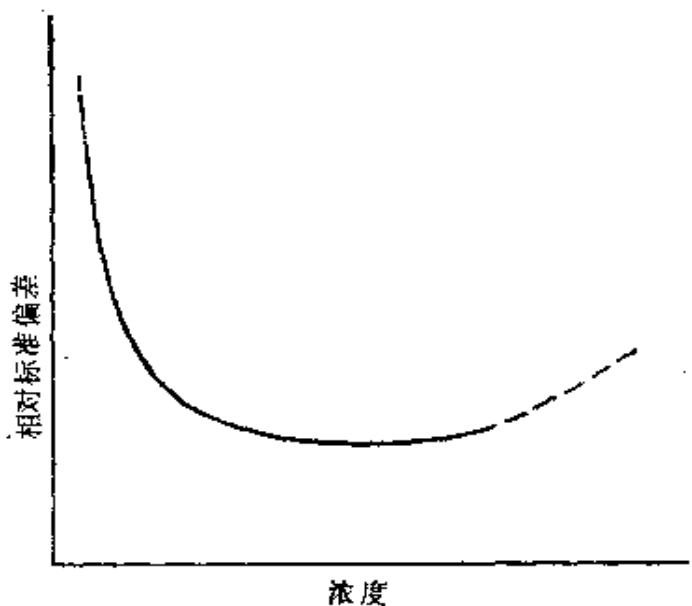


图6-8 摄谱分析法相对标准偏差与分析物浓度关系示意图<sup>[18]</sup>

似的轮廓。设其极小值为 $s_{min}$ （即“最精密”值），则 $s_r \leq 3s_{min}$ 或 $5s_{min}$ 所对应的浓度范围被定义为“分析范围”（analytical range）。

综上所述，可以看出，ICP-AES（及其他发射法和吸收法）精密度对分析物浓度的依赖关系是复杂的。这种复杂性主要是由于背景和自吸收效应影响的存在，使分析校准曲线在低浓度区和高浓度区发生弯曲所致。因此，在光谱分析实际工作中，应该正确选择比较适宜的浓度范围以获较好的精密度。除非内禀精度很坏（如 $\epsilon > 0.05$ ），相对标准偏差小于10%的精度是可以达到的，而当分析物浓度在检出限以上50~100倍时， $s_r \% < 1\%$ 是可能的。而在较低或较高浓度范围，精密度将较差，在检出限附近， $s_r \% = 50\%$ （K=2时）或33%（K=3时）。因此，为提高分析结果的精密度，必须采用预富集及稀释手续。由于ICP-AES自吸收效应较小，“最”精密测量的最适浓度范围较宽（可

达 $10^6$ )。其次，无论何种浓度范围，采用γ<sub>0</sub>大的相板(对摄谱法而言)和自吸收效应小的操作条件(b增大)，即增大分析校准曲线的斜率，对于减小随机或非随机误差对于分析结果精密度的影响是有益的。

ICP-AES 精密度大大优于电弧光谱法，而与火焰光谱法及一些化学分析法相当，这是它最重要的优点之一。但迄今为止，关于 ICP-AES 高精密度的定量分析结果几乎都是由溶液气溶胶进样方法、氢化法和色谱进样方法等以液态及气态为特征的进样方法得到的，而固态样品进样法则稍差，从本节和上一节关于 ICP-AES 精密度的讨论中，对此不会感到意外。液态和气态进样法 ICP-AES 的高精度直接与分析物的高分散、均匀化、参比样品易于配制和浓度波动小等因素相关。

## 7 ICP-AES应用的一般问题

目前ICP光谱法应用中，发射法占有很大的比重。在导论中曾统计比较了ICP-AES在各个领域应用的一般情况和用该法测定过的元素在周期表中的分布情况(参看图1—5和图1—6)。本章及下一章将分别介绍ICP-AES应用的一般性问题和在这些领域应用的具体情况。这些一般性问题主要包括分析样品的处理和参比样品的制备，干扰物分离和痕量杂质的预富集，分析校准技术和ICP放电操作条件的选择。而与发射光谱法有关的更一般性问题，如光谱仪器条件的选择、乳剂校正曲线的制作技术(对摄谱分析而言)和译谱测光技术，可以参看发射光谱分析的一般著作<sup>[10]</sup>。这些问题，对于ICP-AES的应用来说，无疑也是十分重要的。

### 7.1 样品的溶解和稀释处理

这里主要介绍溶液法。对于粉末直接进样法，粉末的粒度(如要求 $<14\mu\text{m}$ )及均匀性是个关键问题。无论粉末法和溶液法，样品处理情况对于分析结果影响极大。下面将主要介绍样品溶解(或分解)、稀释、干扰物分离和痕量杂质富集，以及参比样品制备的一般问题。

#### 7.1.1 无机固体样品的溶解

样品的溶解常常是ICP光谱法最困难的问题之一。一般可以采用酸溶或碱熔，在选用溶(熔)剂时应充分考虑其溶解效率及过量溶(熔)剂对分析结果可能产生的影响。

**酸溶：**常用溶剂有盐酸(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、高氯酸(HClO<sub>4</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氢氟酸(HF)及高氯酸氢氟酸混合液(HClO<sub>4</sub>—HF)。许多样品HClO<sub>4</sub>—HF均可溶解，但Cr(如FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和Zr(如ZrSiO<sub>4</sub>)分解不完全，Si和B损失而无法测定。<sup>(5, 332)</sup>可加入H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>以络合过量的HF，减小对雾化器及炬管的腐蚀<sup>(333)</sup>，或者采用抗腐蚀的聚四氟乙烯雾化器和石墨注入管的炬管<sup>(334)</sup>(这种装置曾用于HF试剂的直接分析)。HNO<sub>3</sub>和HCl因具有较小的干扰效应(参看5.2)，也是较常用的溶剂。为提高溶解效率，可采用高压封溶法<sup>(5, 337)</sup>即将样品和溶剂(如HCl或HF—HNO<sub>3</sub>)置于一种外层用不锈钢、内层用聚四氟乙烯的封闭容器(或称“封溶坩埚”或“高压弹罐”)中，然后放进烘箱中，在≤200℃下保持0.5~1小时。例如对于土壤样品可分解90%以上(HF—HNO<sub>3</sub>溶剂)，其不溶物除含有Zr外，其他元素含量甚微。<sup>(5)</sup>说法的另一优点是避免了分析物的挥发损失。

**碱熔：**常用的熔剂有LiBO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOH及Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等，这种方法分解能力强，熔触物浸取较方便，速度亦较快。但为使分解完全，一般要有大量过量的熔剂，其与样品的比例由4:1到10:1不等，用小倍数稀释将堵塞雾化器(雾化去溶干扰)及影响激发电离过程，而稀释倍数过大，将使检出能力降低。Burman等<sup>(235)</sup>曾发现采用LiBO<sub>2</sub>熔剂时，熔剂用量较小仍可使硅酸盐岩石分解完全。例如50mg 硅酸盐岩石和50mg LiBO<sub>2</sub>，置于石墨坩埚中于1000℃熔融30min，生成的硼酸盐小球溶于8%(体积比) HNO<sub>3</sub>中。总的溶解时间3~4min，没有不溶性残渣，稀释至100ml(即制每ml含有0.5mg 样品及0.5mg LiBO<sub>2</sub>的样液)。少量LiBO<sub>2</sub>的存在将不会对分析结果发生有意义的影响。采用此法Fe Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和ZrSiO<sub>4</sub>均可完全分解。

### 7.1.2 有机物的分解

有机物包括固体生物样品（如植物和动物组织），人工合成的有机物（如塑料、药物等），血液和尿等生物液，油类及液体燃料等。其分解方法一般有湿式消化(wet-digestion)和干式灰化(dry-ashing)两种。关键是防止分析物在分解过程的损失。下面所介绍的是Dahlquist等<sup>[6,7]</sup>所推荐的用于植物和动物组织分解的步骤。

湿法分解（消化），植物或动物组织等先进行真空干燥（ $\sim 2.67 \times 10^{-4}$  pa, 25°C）不少于20h，然后用  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  (1:1) 消化，配成每25ml含有1g组织的样液。

干法分解（灰化）：植物样品(2g)或动物组织(1g)置于石英皿中，于500°C下缓慢灰化14h。冷却后加5ml浓  $\text{HNO}_3$  缓慢加热蒸干，移入高温炉中加热30min，冷却后再加入5ml浓  $\text{HCl}$  溶解处理，稀释至50ml，制成每25ml含植物样品1g或动物组织0.5g的样液。

湿法分解在整个过程中保持氧化条件，常用的酸是  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。消化温度一般在100~290°C，温度较低挥发损失较小。但对于Hg、Se和Te等易挥发元素及某些易形成挥发性氧化物（如Os和Ru）或其他易挥发化合物的元素亦可能发生损失，为防止这些损失，可以采用密闭回流系统。干法分解的主要优点是取样量大，不需要加入大量可能带来污染的试剂，但是分析物在灰化过程可能因挥发或被气流带走而损失。分析物损失的另一原因亦可能来源于灰化时容器（坩埚）的吸附作用。加入氧化剂（如  $\text{HNO}_3$  或硝酸盐）将有助于加速破坏有机物。并使灰化可在较低的温度下进行，以减小某些分析物的挥发损失。加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  则有助于减小某些较易挥发氯化物（如  $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$  和  $\text{NaCl}$ ）的挥发损失（可能与转变为具有较高沸点的硫酸盐有关）。而加入碱土金属氧化物氯氧化物、碱金属碳酸盐、醋酸镁及碱土

金属硝酸盐，则可防止氯、砷、磷和硼等的挥发损失。但过多地引入这些灰化促进剂，将可能带来玷污，并使ICP-AES干扰效应加剧。

### 7.1.3 液体样品的稀释处理

如前所述，对样品进行适当的稀释，对于减小干扰、提高分析精密度和改善分析校准曲线的线性范围（对摄谱法而言），往往是不可缺少的步骤。对于无机物溶液及某些水溶性有机液体，常用纯净的水或稀酸（以HNO<sub>3</sub>及HCl居多）等为稀释剂。因为稀释剂用量较大，常是“空白”的重要来源之一。因此，稀释剂除了必须具有较小的干扰作用外，还应易于提纯净化。

对于有机物溶液，宜用有机溶剂稀释。如前所述（参看5.2），不同有机溶剂的效应很不相同，应该选用那些“中毒”效应较小即容许导入量较大及光谱干扰较小的有机溶剂为稀释剂。甲基异丁基酮（MIBK，C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O）是油类分析最常用的稀释剂<sup>[128]</sup>。Fassel等<sup>[380]</sup>曾指出，如果油样用MIBK按1:10（W/V）稀释，可适用于润滑油等多种油类的分析。表7—1为Boumans等<sup>[129]</sup>所提供的以MIBK为溶剂时若干代表性元素谱线的背景等效浓度（BEC）及检出限（K=3），并与Wigne等<sup>[315]</sup>所提供的水溶液的BEC相比较。如以(BEC)<sub>MIBK</sub>/(BEC)<sub>水</sub>比值作为波长的函数，将发现除了Be I 249.473nm外，该比值从200nm时的5减小至235nm时的1，然后进一步减小至330nm时的0.3，表明在短波区MIBK具有较高的背景（主要是来自C<sub>2</sub>的Mulliken带系，其最大值在232.5nm处），在长波区MIBK造成的背景低于水溶液，而Be I 249.473nm的异常（即BEC相应比值较大）则被归因于CI247.856nm谱线变宽影响。计算(C<sub>L</sub>)<sub>MIBK</sub>时，亦取(RSD)<sub>b</sub>=0.01，即使λ<230nm，由于MIBK具有较大的背景值，检测器的散粒噪声较小，(RSD)<sub>b</sub>降至0.01是可能的。除MIBK外，常用有机稀释剂还有二甲苯<sup>[473-476]</sup>、

表7—1 若干元素谱线的有机ICP(MIBK溶剂)和水溶液ICP的BEC及有机ICP检出限

| 元素谱线<br>(nm) | (BEC) <sub>MIBK</sub>            |                                 | (BEC) <sub>水</sub>           |              | (BEC) <sub>MIBK</sub><br>(ng/ml) | (BEC) <sub>水</sub><br>(ng/ml) | (BEC) <sub>MIBK</sub><br>(ng/ml) | (BEC) <sub>水</sub><br>(ng/ml) |
|--------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
|              | (BEC) <sub>MIBK</sub><br>(ng/ml) | (CL) <sub>MIBK</sub><br>(ng/ml) | (CL) <sub>水</sub><br>(ng/ml) | 元素谱线<br>(nm) |                                  |                               |                                  |                               |
| Ag I 328.068 | 80                               | 260                             | 2                            | Fe I 259.940 | 100                              | 210                           | 3                                | 3                             |
| Al I 237.324 | 1100                             | 1000                            | 30                           | Mg I 279.553 | 2                                | 5                             | 0.06                             | 0.06                          |
| Al I 226.916 | 2000                             | 1100                            | 60                           | Mg I 280.270 | 5                                | 10                            | 0.15                             | 0.15                          |
| Al I 308.215 | 600                              | 1500                            | 20                           | Mn I 257.610 | 10                               | 45                            | 0.3                              | 0.3                           |
| B I 249.779  | 180                              | 160                             | 5                            | Mn I 259.373 | 18                               | 60                            | 0.5                              | 0.5                           |
| B I 208.959  | 850                              | 330                             | 30                           | Mo I 202.030 | 1000                             | 260                           | 30                               | 30                            |
| Ba I 233.527 | 90                               | 130                             | 3                            | Mo I 281.615 | 280                              | 480                           | 8                                | 8                             |
| Be I 313.042 | 5                                | 9                               | 0.15                         | Ni I 221.647 | 460                              | 340                           | 15                               | 15                            |
| Be I 234.861 | 8                                | 10                              | 0.25                         | Ni I 232.003 | 1100                             | 500                           | 30                               | 30                            |
| Be I 249.473 | 550                              | 120                             | 20                           | Ni I 231.604 | 630                              | 530                           | 20                               | 20                            |

续表7-1

| 元素谱线<br>(nm)  | (BEC) <sub>MIBK</sub> |         | (CEC) <sub>水</sub> |         | (Cl <sub>i</sub> ) <sub>MIBK</sub> |         | 元素谱线<br>(nm) |            | (BEC) <sub>MIBK</sub> |      | (CEC) <sub>水</sub> |            | (Cl <sub>i</sub> ) <sub>MIBK</sub> |      |    |
|---------------|-----------------------|---------|--------------------|---------|------------------------------------|---------|--------------|------------|-----------------------|------|--------------------|------------|------------------------------------|------|----|
|               | (ng/ml)               | (ng/ml) | (ng/ml)            | (ng/ml) | (ng/ml)                            | (ng/ml) | P            | I 214, 914 | 2600                  | 2600 | Pb                 | I 220, 353 | 2300                               | 1400 | 70 |
| Ca I 315, 887 | 1100                  | —       | —                  | —       | 30                                 | —       | P            | I 214, 914 | 2600                  | 2600 | Pb                 | I 220, 353 | 2300                               | 1400 | 70 |
| Cd I 214, 438 | 210                   | 80      | 6                  | 6       | —                                  | —       | Pb           | I 220, 353 | 2300                  | 2300 | Pb                 | I 220, 353 | 2300                               | 1400 | 70 |
| Cd I 228, 802 | 140                   | 90      | 4                  | 4       | —                                  | —       | Pb           | I 216, 999 | 2900                  | 2900 | Pb                 | I 216, 999 | 2900                               | 3000 | 90 |
| Cl I 226, 502 | 170                   | 110     | 5                  | 5       | —                                  | —       | Sb           | I 206, 833 | 2600                  | 2600 | Sb                 | I 206, 833 | 2600                               | 1100 | 80 |
| Co I 238, 892 | 230                   | 200     | —                  | —       | —                                  | —       | Sb           | I 217, 581 | 1500                  | 1500 | Sb                 | I 217, 581 | 1500                               | 1500 | 50 |
| Co I 228, 616 | 300                   | 230     | 9                  | 9       | —                                  | —       | Si           | I 251, 611 | 350                   | 350  | Si                 | I 251, 611 | 350                                | 400  | 50 |
| Cu I 324, 754 | 40                    | 180     | 1                  | 1       | —                                  | —       | Sn           | I 235, 484 | 2000                  | 2000 | Sn                 | I 235, 484 | 2000                               | 3200 | 60 |
| Cu I 224, 700 | 600                   | 260     | 20                 | 20      | —                                  | —       | V            | I 268, 796 | 200                   | 200  | V                  | I 268, 796 | 200                                | 350  | 6  |
| Cu I 223, 008 | 680                   | 430     | 20                 | 20      | —                                  | —       | Zn           | I 213, 856 | 120                   | 120  | Zn                 | I 213, 856 | 120                                | 60   | 4  |
| Fe I 238, 204 | 640                   | 150     | 4                  | 4       | —                                  | —       | Zn           | I 202, 548 | 640                   | 640  | Zn                 | I 202, 548 | 640                                | 130  | 20 |

二异丁基酮（DIBK）<sup>[340, 241]</sup>及乙醇等，<sup>[551]</sup>，MIBK和DIBK也是常用萃取剂。

## 7.2 干扰物分离和痕量杂质富集方法

在分析化学中，化学分离富集技术的采用，可使元素的检出能力和分析结果的准确度及精密度得到巨大的改善，在ICP-AES中亦无例外。如前所述，无论为了减小附随物光谱干扰和非光谱干扰，或者提高检出能力和精密度，化学分离富集方法有时是不可少的，特别对于含有多线光谱的基体及痕量杂质的分析时是如此。但是ICP-AES对分离富集方法的要求与一般化学分析法不尽相同。首先，分离富集处理的主要目的仅在于痕量杂质成分的完全富集和干扰成分的大部分分离，而完全分离有时是不必要的；其次除了某些特殊场合要求方法对某种元素或状态具有良好的选择性外，一般希望分离富集方法具有万能性，即对所有待测杂质均具有较好的富集效果，而过高的选择性有时反而使ICP-AES同时或顺序多元素测定的优点受到损害；第三，富集物便于进一步处理和用于ICP-AES测定，而不应带来新的干扰。

在ICP-AES中常用的化学分离富集方法有溶液直接浓缩法、化学气化法、沉淀及其沉淀法、萃取法、反相萃取色谱法，及离子交换法等。关于这些方法的基本原理可以参看许多分析化学专门论著。下面仅举一些在ICP-AES中典型的应用例子。

(1) 溶液直接浓缩法：即将稀溶液样品（如水样、无机酸、有机液体等）直接置于蒸发皿中，控制适当的温度，直接加热蒸发浓缩至小体积<sup>[339]</sup>。有时为了避免浓缩过程中来自环境的污染，应在密闭的蒸发器或在超净工作台中蒸发。

(2) 化学气化法和蒸馏法：即利用化学反应使分析物或干

扰物（或基体成分）生成挥发性气体，用于分析或挥发除去。例如As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se及Te八个元素的测定可利用氢化法（用NaBH<sub>4</sub>为还原剂）使其生成气态氢化物导入ICP而与干扰成分相分离（参看3.5.1）。又如半导体材料Ge、Si、As及Sb中痕量杂质测定时，可分别在HCl溶液中以GCl<sub>4</sub>形式蒸发除去Ge基体，在HF-HNO<sub>3</sub>溶液中以SiF<sub>4</sub>形式蒸发除去Si基体，在HBr或Br<sub>2</sub>溶液中以AsBr<sub>3</sub>及SbBr<sub>3</sub>形式蒸发除去As和Sb基体，而使痕量杂质得到有效的富集<sup>[19]</sup>。又如B、N分析时，B基体可与甲醇反应，以B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，挥发除去<sup>[40]</sup>（或用于钢中痕量B的测定<sup>[44]</sup>）。

(3) 沉淀和共沉淀预富集法：沉淀法系在样品溶液中加入适当沉淀剂，使痕量杂质成分直接沉淀出来，或者将干扰成分（或基体）沉淀分离除去，以达到预分离富集目的；共沉淀法系于样品溶液中加入适当的、能与上述沉淀剂发生沉淀作用的试剂为共沉淀剂，而使溶液中痕量杂质与其一起沉淀（共沉淀）下来，但无共沉淀剂时这些痕量成分并不与沉淀剂直接发生沉淀反应。沉淀预富集法虽具有操作简单等优点，但痕量成分可能沉淀不完全，微量沉淀物的过滤和收集亦甚困难；而采用沉淀除去基体或干扰剂的方法，则痕量成分可能因共沉淀效应而损失。因此直接沉淀法一般较少采用。共沉淀预富集法是痕量成分较有效的富集方法，但共沉淀物（富集物）的过滤和收集有时也是十分麻烦和费时的，对于大体积样品的处理尤其是如此。Hiraide等<sup>[33]</sup>推荐采用In(OH)<sub>3</sub>共沉淀预富集和浮选法相结合的方法，在一定程度上可以减少这些麻烦。他们曾采用这种方法进行海水中痕量成分的富集，其装置如图7—1所示，由浮选池和样品管组成。图中A池可用于处理200ml水样，B池可处理1200ml水样。浮选池B实为一个1000ml的量筒，鼓泡器为烧结玻璃板，量筒加盖硅橡胶塞，通过玻璃管与样品管相连接，样品管用来转移沉淀。

其操作步骤如下：在浮选池B中注入1200ml水样，加入1mIHn<sup>3+</sup>溶液（100mg/ml，HNO<sub>3</sub>介质），用0.3MNaOH溶液调酸度至PH9.5，一直搅拌，加入2ml油酸钠（4mg/ml，70%乙醇溶液）为浮选剂，通N<sub>2</sub>3~5分钟，沉淀被小气泡（直径<0.5mm）托向上浮，并被吸进样品管。加入1mL十二烷基磺酸钠为浮选剂，重复浮选一次。用99.5%（体积比）乙醇破坏泡沫，并吸滤、水洗，加2mL14MHN<sub>3</sub>溶解沉淀，滤液收集在5ml

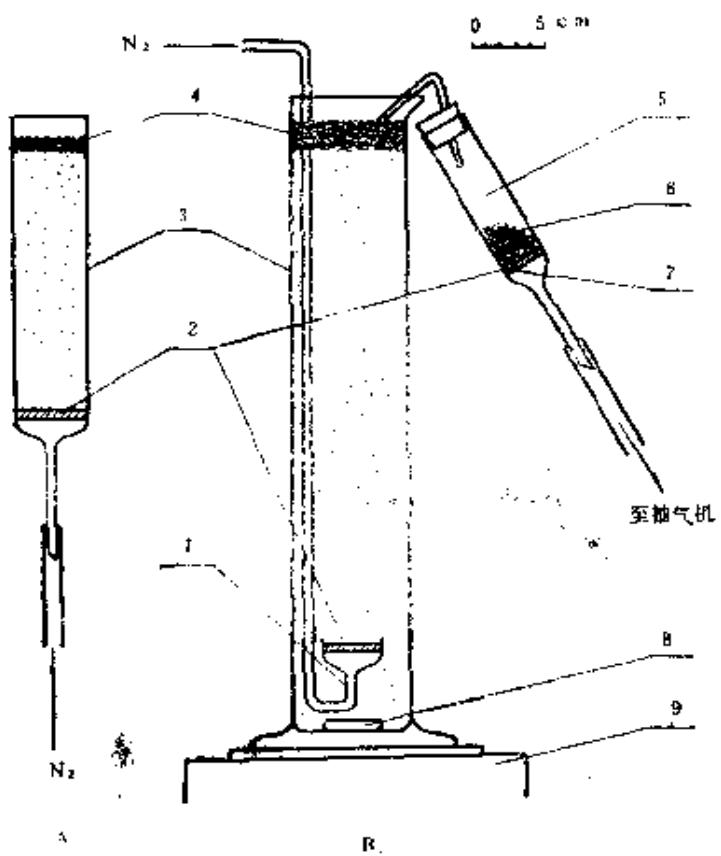


图7-1 用于共沉淀富集的浮选池和样品管结构〔88〕

- 1 - 起泡器 2 - 烧结玻璃板（孔率-4） 3 - 浮选池
- 4 - 含有沉淀的泡沫层 5 - 样品管 6 - 沉淀和泡沫
- 7 - 石英玻璃毛 8 - 搅拌头 9 - 磁搅拌器 A - 用于处理200ml样品
- B - 用于处理1200ml样品

容量瓶中，水洗并稀释至刻度。富集倍数可达240倍。采用此种方法对人工海水的富集情况表明，碱金属( $K^+$ 和 $Na^+$ )在富集物中浓度为原来的1/50~1/20,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 和 $Sr^{2+}$ 为原来的1/2, 而 $\mu g$ 级的 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ca^{2+} + Pb^{2+}$ 得到定量富集。

(4) 溶剂萃取和反相萃取色谱法：溶剂萃取法是利用与水不相溶的有机溶剂同样品溶液一起振摇，而使一些组分进入有机相中(此过程称为萃取)，而另一些组分仍留在水相中，从而达到分离富集的目的。常用的萃取剂有甲基异丁基酮(MIBK)、二异丁基酮(DIBK)、磷酸三丁酯(TBP)、二-2-乙基己基磷酸酯(P-204)、2-乙基磷酸单2-乙基己酯(P-507)、三-正辛基膦化氧等。Miyazaki等<sup>(340)</sup>曾用DIBK萃取富集(pH2.4)河水和海水中 $\mu g/L$ 级的Cd、Pb、Zn、Fe、Cu、Ni、Mo及V，其萃取富集物可直接用于ICP-AES测定。Korte等<sup>(343)</sup>用三-正辛基膦化氧萃取Th以与Zr、Hf和Y相分离，然后用稀 $H_2SO_4$ 反萃取并用于ICP-AES测定。Ando等<sup>(342)</sup>用二苯甲基二硫代氨基甲酸盐除去低合金钢的中Cu谱线(Cu I 214.877 nm)对PI214.911nm测定的光谱干扰。而中性磷酸酯类萃取剂(TBP、P204、P507及三-正辛基膦化氧等)，常用于U、Th和稀土元素的萃取分离，但百分萃取率(指物质被萃取到有机相中的百分率)一般较小，常常用作反相萃取色谱法的固定相。

所谓反相萃取色谱法系把有机溶剂吸附在某些化学惰性的多孔物质载体[常用的有憎水硅胶、聚三氟氯乙烯(Kel-F)等]上作为“固定相”，然后装进色谱柱中，而用水或稀酸等与有机溶剂不相溶的液体作为萃取的另一相——“流动相”，因为与一般柱萃取色谱[系以载体结构中所保留的一定量的水分(如硅胶含水量可达50%但仍不潮湿)作为“固定相”，而以有机溶剂作为“流动相”]的固定相和流动相是相反的，故曰“反相”。样品溶液加入柱中后，用流动相进行淋洗，此时不同组分便不断在两

相中进行分配，由于各组分在两相中各自具有不同的分配系数（即该组分在固定相和流动相中的平衡浓度的比值），它们移行速度各不相同而造成差速迁移，具有最小分配系数的组分移行速度最快，首先被流动相淋洗出来。由于反相萃取色谱过程是一个反复进行有机溶剂萃取的过程。因此分离效果比一般非色谱萃取好，一些化学性质十分相近的组分（如稀土等）亦可进行有效的分离和富集，那些百分萃取率较小的中性磷酸酯类萃取剂，仍然可以成为良好的固定相。虽然“正相”萃取色谱亦具有好的分离效果，但样品溶液上柱较复杂，且在分离过程中要消耗大量有机溶剂；正相色谱流出物为有机溶液，反相色谱流出物为无机溶液，后者对于ICP-AES测定更有利。例如TBP-Kel-F反相萃取色谱法曾成功地用于硝酸铀酰中痕量Cr、Mo、V、W的分离和富集，然后对富集物进行ICP-AES测定；<sup>[5]</sup>P507（硅烷化硅球载体）反相萃取色谱-ICP-AES已成功用于岩石中痕量稀土元素的测定。<sup>[344]</sup>

采用聚三氟氯乙稀(Kel-F)或硅烷化硅球(憎水硅胶)为载体的反相萃取色谱，固定相仅吸附在载体表面，在萃淋过程中容易流失；当采用硅烷化硅球时，硅烷亦易流失，流出物中含有较大量的Ca和Mg等（可能主要来自硅烷或硅球）杂质，使这些杂质的ICP-AES测定无法进行。采用萃淋树脂在一定程度上可以减少这一弊病。这种萃淋树脂系以离子交换树脂的“骨架”（高分子聚合物母体）为载体，萃取剂（如P204或P507等），吸附在该骨架上作为固定相（并不是活性基团）。因为离子交换树脂骨架为一具有网状结构的体型高分子聚合物，因而萃淋树脂具有较大的萃取表面积和固定相不易流失等优点。例如，P507萃淋树脂已成功地用以测定高纯La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中14个稀土杂质<sup>[345]</sup>。其操作步骤如下：称取25g60~140目的P507萃淋树脂（P507含量为50%），用干法装入Φ14×450mm的玻璃管柱中，先用6N

盐酸淋洗，再用蒸馏水洗至pH5~6备用。称取0.5000g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品，溶于约10ml浓HCl中，蒸干，溶于约400ml蒸馏水中使其pH为5~6。以每分钟1.2~1.6ml流速上柱，然后用0.02N HCl-1MNH<sub>4</sub>Cl混合液约1000ml，以每分钟1.2~1.6ml流速进行La<sup>3+</sup>的淋洗(除去La的干扰)，用少量蒸馏水洗涤后，再用70mlNH<sub>4</sub>Cl洗脱其他稀土杂质，并收集于100ml烧杯中，用浓氨水和至pH5~6，加入1g六次甲基四胺控制酸度，然后将此溶液注入含2g40~100目的401螯合树脂柱(Φ6×100mm)中，流速为2~3ml/min，对稀土杂质进一步富集并分离除去非稀土杂质。用少量蒸馏水洗涤，再用2NHCl洗脱稀土杂质，收集于25ml烧杯中，在电热板上小心加热蒸干，用1.2NHCl溶解并转移至5ml容量瓶中，用1.2NHCl稀释至刻度，用于ICP-AES测定。

(5) 离子交换法：离子交换分离法系利用离子交换树脂与溶液中不同组分的离子之间交换反应行为的差异来进行不同组分分离和富集的方法。这种方法具有选择性好和操作简单的优点，但采用普通的交换树脂交换速度较慢，因而分离周期比萃取色谱法长得多。而大孔型离子交换树脂因其具有较大的网孔，因而具有较大的交换容量(一般指操作交换容量，常用每克干树脂参加交换反应的基团的毫克当量数表示)和交换速度；而大孔螯合树脂因其具有螯合交换基团，因而兼具良好的选择性。Barnes及其合作者<sup>[346-349]</sup>曾用ICP-AES研究了聚二硫代氨基甲酸盐螯合树脂[poly (dithiocarbamate) chelating resin PDTC]等与Fe(II)、Fe(III)、Cr(VI)、Cr(II)、V(V)、V(IV)、Ti(IV)、Mo(VI)、W(VI)、hT(IV)、Os及14个稀土元素等的络合性质。表明Fe(II)和Cr(VI)与树脂络合，而Fe(III)和Cr(II)不络合。这种差别亦存在于V(V)与(IV)、Ce(III)与Ce(IV)之间。

交换后树脂用HNO<sub>3</sub>“消化”（或用稀酸浸取或洗脱），然后稀释至一定体积和酸度，用于ICP—AES测定。他们采用这种螯合树脂分离—ICP—AES法测定了人尿和商品葡萄糖溶液中的Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ)<sup>[348]</sup>、高纯石墨中的0.1~0.05μg/g级的Cu、Fe、Si、Ti和V杂质（石墨先经灰化，残渣溶于王水中，然后用螯合树脂分离）。<sup>[349]</sup>程信良和寿曼丽等<sup>[350]</sup>亦报道了聚二硫代羧酸盐类型的大孔螯合树脂的络后行为，指出此类螯合树脂能和在水溶液中生成稳定硫化物的金属离子形成稳定的络合物。这些离子包括：Ag(I)、Hg(I)、Co(I)、Au(II)、Cu(I)、Ni(I)、Pb(I)、Cd(I)、In(II)、Zn(I)、Cr(Ⅵ)、As(Ⅳ)和Se(Ⅳ)等，而可排除K(I)、Na(I)、Ca(I)、Mg(I)、Fe(II)及Al(III)等的干扰。

用于ICP—AES的螯合树脂还有聚丙稀酰胺肟树脂(PAAO)它对Al(III)及Cr(Ⅲ)等具有较好的络合能力(pH6)<sup>[349]</sup>。

### 7.3 参比样品制备

发射光谱法是一种相对的分析方法。分析信号X与样品中分析物浓度C之间的关系，必须采用含有已知浓度分析物的参比样品来确定。为了补偿那些难以控制的变化因素的影响（如前所述，这种影响主要来自附随物的非光谱干扰），参比样品中除了分析物浓度必须准确知道外，其物理化学性质必须与分析样品尽量一致，这是发射光谱定量分析最苛刻的条件之一。由于ICP—AES非光谱干扰水平比较低，蒸发—原子化—激发—电离条件比较稳定，因此对参比样品的匹配要求亦较低。一般可以根据分析样品的化学组成，用纯化学试剂进行人工配制，并使其酸浓度

(若分析溶液是有机溶剂，则为有机溶剂浓度) 和主要成分的浓度尽可能与分析样品一致。例如，对于环境样品——固体、水、生物组织和废气等，用 $\text{HClO}_4$ 湿式“消化”，只要保持 $\text{HClO}_4$ 浓度在 $3.5 \pm 0.4\%$ ，总盐量 $\leq 0.5\% (\text{W}/\text{V})$ ，有一套参比样品，与此相匹配的酸浓度，便可同时测定其中的32个元素<sup>[287]</sup>。参比样品比较容易得到，这也是湿法ICP—AES重要的优点之一。

参比样品的浓度范围和变化梯度，必须根据分析样品中分析物浓度变化范围及所采用的分析校准方法而定，应采用正确的稀释程序，以保证每个参比样品中分析物浓度和参比元素（如果采用参比元素的话）浓度准确无误。注意防止在配制过程中因容器及环境带来的污染，对于测定地球上广为分布的元素——Fe、Al、Si、Mg及Ca时尤其如此。

参比样品中各组分元素间效应必须核验，只要各组分浓度不太大，在参比样品中无较大浓度的多线光谱的元素（如U、Th、和稀土等），一般元素间效应较小，用单元素参比样品和多元素参比样品进行校正，得到的分析结果将是相同的。

## 7.4 分析校准技术

为了得到满意的分析结果，选用适当的分析校准技术十分重要。常用的分析校准技术有校准曲线技术，标准加入技术和浓度比技术，并以前者为最常用。校准曲线技术和标准加入技术可以采用绝对强度比较法，亦可采用参比元素（内标）和内参比线（内标线）而根据相对强度来进行比较（内标法）。参比元素的作用主要用于补偿雾化去溶干扰等非光谱干扰，如前所述，为使这种补偿更加有效，参比元素的挥发—原子化—激发—电离行为应尽可能与分析元素一致，<sup>[282-285]</sup>内参比线的波长和强度亦应与分析线相近。浓度校正技术也采用“内标”，所不同的是内标浓度一

般是可变的<sup>[851]</sup>。现分述如下：

(1) 校准曲线技术：即采用参比样品制作校准曲线，然后由该曲线读出待测元素的浓度值（即分析结果）。对于摄谱分析法，如前所述，校准曲线函数一般具有如下形式：

$$Y = A + B \log C \quad (6-38)$$

A和B为与实验条件和元素性质等有关的常数，C为分析物浓度， $Y = P$ 、 $P - P_R$ 、 $\log I$ 、 $\log I/I_R$ ，为“净”信号测量值 $C$ ，这里P为照相参量， $P_R$ 和 $I_R$ 分别为内参比线的照相参量和强度。但是常用的校准曲线为 $\log I/I_R \sim \log C$ 双对数曲线。如前所述，校准曲线的线性范围为相板的性质所制约，一般只能扩展两个数量级。如果采用阶梯减光器、分步曝光和分步稀释相结合的方法，校准曲线的线性范围，仍可扩展5个数量级。表7-2即为一种为此目的的曝光计划<sup>[59]</sup>。可以看出，一个样品（原浓度为0.01%W/V）经四次曝光可以得到8条强度不同的光谱，其覆盖的浓度

表7-2 ICP摄谱分析法曝光计划<sup>[59]</sup>

| 曝光顺序 | 光谱编号 | 样品浓度<br>(%, W/V) | 阶梯减光器透射率 | 曝光时间<br>(t) |
|------|------|------------------|----------|-------------|
| 1    | a    | 0.01             | 1.00     | 1           |
|      | c    | 0.01             | 0.10     | 1           |
| 2    | a    | 0.01             | 1.00     | 1/10        |
|      | c    | 0.01             | 0.10     | 1/10        |
| 3    | a    | 0.001            | 1.00     | 1           |
|      | c    | 0.001            | 0.10     | 1           |
| 4    | a    | 0.001            | 1.00     | 1/10        |
|      | c    | 0.001            | 0.10     | 1/10        |

①当 $Y = P$ 或 $P - P_R$ 时，实际上得不到真正的净信号，因为 $P = P_{1+b} - P_b = \gamma_p \log \frac{I_{1+b}}{I_b}$ （乳剂校正曲线直线部分）。

范围为 $10^{-5}$ 至 $10^{-2}\%$ ，即3个数量级，加上相板覆盖2个数量级，故可达到5个数量级。

对于光电法分析，如前所述，校准曲线函数一般具有如下形式：

$$X = SC \quad (7-1)$$

S为X—C校准曲线的斜率，即灵敏度。X = V或 $V/V_R$ ，V为净信号测量值，这里V和 $V_R$ 分别为分析线和内参比线的电子积分信号，由光电倍增管发出信号触发一个适当的电子积分线路来实现，与谱线发射强度间具有简单的线性关系( $V = k' I + k''$ ，这里 $k'$ 和 $k''$ 是与光电倍增管、积分电容器及光谱仪器参数和操作条件有关的常数)。<sup>(18)</sup>如前所述，由于光电倍增管线性响应范围比摄谱法的相板大得多，因而光电法分析校准曲线线性范围一般可达4~6个数量级。这是光电法的重要优点之一。但是，Meesen等<sup>(352)</sup>所进行的研究表明，用一条相同标度的分析校准曲线，能校准的浓度范围仅限于3个数量级，线性动态范围可分为两个浓度区间。在低浓度区间，宜用线性标度表示[与式(7-1)相似]，而在高浓度区间，宜用对数标度表示。其相应校准曲线函数分别为

$$X = a + bc \quad (7-2)$$

及

$$\log X = a' + b' \log C \quad (7-3)$$

式中a、b、 $a'$ 及 $b'$ 均为与仪器参数、实验条件和元素性质等有关的常数。表7-3列出不同标度校准曲线所得分析结果的比较(Cd I 226.5nm)，可以看出，在Cd 2.8~287ng/ml的低浓度范围，用低浓度区间的线性标度校准曲线所得结果较佳，其置信区间(相对值)随浓度增大而减小(表7-3第4栏及第6栏)；而在287~28480ng/ml的高浓度范围则用高浓度区间的对数标度校准曲线所得结果较佳，其置信区间(相对值)基本为一常数。

表7—3 Cd 1226.5nm谱线不同标度校准曲线  
所得分析结果比较<sup>[352]</sup>

| 参比样品浓度<br>(ng/ml) | 测出浓度 (ng/ml)        |                     |                     |                     | 置信区间① (%)           |                     |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                   | 线性标度<br>(全浓度<br>范围) | 对数标度<br>(全浓度<br>范围) | 线性标度<br>(低浓度<br>范围) | 对数标度<br>(高浓度<br>范围) | 线性标度<br>(低浓度<br>范围) | 对数标度<br>(高浓度<br>范围) |
| 2.8               | -36.7               | 3.6                 | 3.9                 |                     | 55.7                |                     |
| 4.9               |                     |                     | 5.5                 |                     | 39.3                |                     |
| 6.6               | -33.8               | 6.1                 | 6.8                 |                     | 31.9                |                     |
| 9.9               |                     |                     | 9.9                 |                     | 21.7                |                     |
| 28.1              | -12.0               | 25.3                | 28.1                |                     | 7.6                 |                     |
| 47.3              |                     |                     | 46.9                |                     | 4.5                 |                     |
| 64.1              | 23.1                | 57.2                | 62.4                |                     | 3.4                 |                     |
| 94.9              |                     |                     | 94.5                |                     | 2.3                 |                     |
| 287               | 253                 | 275                 | 288                 | 289                 | 1.0                 | 1.59                |
| 480               |                     |                     |                     | 480                 |                     | 1.53                |
| 661               | 628                 | 642                 |                     | 660                 |                     | 1.50                |
| 998               |                     |                     |                     | 991                 |                     | 1.47                |
| 2871              | 2861                | 2912                |                     | 2875                |                     | 1.45                |
| 4786              |                     |                     |                     | 4765                |                     | 1.47                |
| 6457              | 6427                | 6650                |                     | 6426                |                     | 1.48                |
| 9620              |                     |                     |                     | 9709                |                     | 1.52                |
| 28480             | 28489               | 30705               |                     | 28497               |                     | 1.65                |

①置信概率95%，参看式(6—36)。

(表7—3中第5栏和第7栏)，而采用全浓度区间的校准曲线，无论线性标度或是对数标度，所得结果均较差。因此，在实际工作中，如何选用适宜的校准曲线的标度及参比样品的浓度区间，对于改善分析结果的准确度和精密度，往往具有重要的意义。

(2)标准加入技术：加入技术亦称增量法，系于分析样品中加入已知量的分析物浓度标准以校准样品中分析物的未知浓度。

<sup>[18]</sup>常用的有直线外推法，即以分析信号测量值( $X$ )对加入浓度( $C_k$ )作图，得一直线并外推至与负浓度轴( $-C_k$ )相交，其交点的浓度值(绝对值)即为未知浓度( $C$ )， $X \sim C_k$ 曲线的解析式为

$$\begin{aligned} X &= S(C + C_k) \\ &= SC + SC_k \end{aligned} \quad (7-4)$$

此式各参数物理意义与式(7-1)相同。但对摄谱分析法， $X = I/I_b$ 或 $I/I_R$ ，这里 $I_b$ 和 $I_R$ 分别为背景强度及内参比线强度。显然，当 $X = 0$ 时， $C = -C_k$ 。标准加入技术一般只适用于低浓度的分析(或用于校正空白值)，因为高浓度时将因自吸收等因素而使外推直线弯曲，分析准确度降低。其次，为使结果可靠，加入浓度范围应与待测的未知浓度在同一数量级，且加入物形式应尽可能与分析样品中的存在形式相同(对于溶液法这是容易做到的，ICP-AES对此要求亦较低)。这种校准技术的主要优点是不用参比样品，常用于校正空白和得不到参比样品时的分析。

(3) 浓度比技术：也是一种校准曲线技术。其校准函数为<sup>[35,1]</sup>

$$R_j = p_j + q_j C_{j/R} \quad (7-5)$$

式中 $p_j$ 和 $q_j$ 是实验常数， $R_j$ 为分析线与内参比线净信号比值， $C_{j/R} = C_j/C_R$ 是 $j$ 组分分析物浓度 $C_j$ 与参比元素浓度 $C_R$ 的比值。与一般校准曲线法的主要差别在于，参比元素(常是样品中的主体元素，如钢中Fe)的浓度( $C_R$ )是可变的。由 $R_j - C_{j/R}$ 校准曲线只能读得分析样品中待测组分的浓度比( $C_{j/R}$ )而得不到其浓度值( $C_j$ )。为求得 $C_j$ ，必须由样品中所有组分浓度总和中求得 $C_R$ 值，然后由下式计算 $C_j$ ：

$$C_j = C_{j/R} \cdot C_R \quad (7-6)$$

分析样品中各组分浓度总和为

$$\sum_j C_j + \sum_k C_k + C_R = 100 (\%) \quad (7-7)$$

式中  $\sum_j C_j$  和  $\sum_k C_k$  分别为各待测组分的总浓度和各非分析组分的总浓度。式(7-7)除以  $C_R$ , 并以  $C_{j/R}$  表示  $C_j/C_R$  及以  $C_{k/R}$  表示  $C_k/C_R$ , 则得

$$\sum_j C_{j/R} + \sum_k C_{k/R} + 1 = 100/C_R \quad (7-8)$$

当  $C_k \ll C_R$  或  $C_{k/R} \ll 1$  时, 可得  $C_R$  为

$$C_R = \frac{100}{1 + \sum_j C_{j/R}} \quad (7-9)$$

代入式(7-6)得

$$C_j = \frac{100 C_{j/R}}{1 + \sum_j C_{j/R}} \quad (7-10)$$

因此, 只要从  $R_j - C_{j/R}$  校准曲线读得所有待测组分的浓度比  $C_{j/R}$ , 便可方便地由式(7-10)计算各组分的浓度值。这种校准技术的优点是浓度比  $C_{j/R}$  与样品量及溶液体积的大小, 即与绝对浓度无关(当溶质浓度不太大时)<sup>①</sup>, 因而可减少制备溶液时称样和准确稀释的麻烦。常用于金属合金样品的分析。

## 7.5 ICP放电操作参数的选择

如前所述, ICP放电特性、分析物在ICP放电中的挥发-原子化-激发-电离行为及干扰情况、谱线的自吸收情况等均与ICP放电操作参数有着密切的关系, 这些参数主要是高频功率, 载气流量和观测高度。由于这种关系所具有的复杂性质(存在着许多相互矛盾的情况), 一般只能通过实验的方法进行妥善的选择。在选择时首先应尽可能兼顾到具有较小的干扰效应(主要是非光谱干扰效应)和较大的检出能力(与较大的谱线强度及较小

<sup>①</sup>Ward等<sup>[352]</sup>的实验表明, 即使稀释误差达  $\pm 40\%$  对分析结果的准确度亦无影响。

的背景相对应），并使分析校准曲线具有较大的线性分析范围（与低的背景和小的自吸收效应相对应）；其次，应尽可能兼顾到对多数元素均具有较好的分析条件，即提供同时或顺序多元素分析的折衷条件。<sup>[62,55,294,264,353]</sup>

高频功率对检出能力和干扰效应具有不同的影响。增大功率由于温度升高（电子密度亦增大），谱线强度可能增强（当温度低于该谱线的标准温度时），但背景增强更甚，因此信背比将随着功率的增大出现极大值（参看图5-15），甚至一直减小，<sup>[94]</sup>谱线激发能越低，减小越甚。采用较低的功率，对于降低检出限有时是有利的。但是，如前所述，在低功率时干扰效应较严重，为减小这种干扰，宜采用较大的功率（参看图5-9），显然这种减小可能以检出能力的损失为代价。因此在实际工作中对高频功率要妥加选择，考虑检出能力和干扰效应之间的折衷。

增大载气流量，一方面可使样品溶液吸出速率增大（对溶液气溶胶进样而言），使进入等离子体的分析物量增大，而使谱线强度增强，并有助于ICP环状结构的形成；但另一方面，过大的载气流量，将使样品过分稀释，分析物在ICP通道中的平均停留时间缩短、温度降低和电子—离子连续光谱背景降低（对于有机ICP可能导致等离子体熄灭）。因此与高频功率的影响相似，谱线发射强度及其信背比随着载气流速的增大可能出现极大值（参看图5-16），谱线激发能越低（如多数原子线），其最佳信背比一般在较高载气流量时出现；而具有较高激发能（或加电离能）的谱线（如多数离子线），则最佳信背比在较低气流时出现。载气流量对于信背比的影响十分敏感，在实际工作中应认真加以选择和控制。对于有机物分析，一般应选用较小的载气流量，以适当减少输入进入ICP通道的有机物量（但要保证具有足够的线速度以避免碳粒沉积，参看3.3.1）。

载气流量对干扰效应的影响同样是复杂的（参看图5-8）。

似乎原子线最适载气流量较低，离子线最适载气流量较高，恰好与载气流速对检出限的影响具有相反的行为。故在载气流量选择时应权衡其利弊。只要适当选择其他操作条件，干扰效应可以成功地为一定的载气流量所补偿，而又不影响检出能力。

由于ICP放电温度、电子密度、激发态氩原子密度、自吸收和背景发射，以及过布居效应等均随着观测高度而明显改变，因而谱线强度随观测高度变化的轮廓的研究受到许多光谱分析工作者特别的关注。这种关系曲线亦具有极大值（参看图4—12），其极大值位置（峰值观测高度）随元素及谱线性质而异。<sup>[95]</sup>一般原子谱线和易挥发元素（如As和P等<sup>[281]</sup>）峰值观测高度较低，而离子线和难挥发元素（如W和Mo等<sup>[281]</sup>）峰值观测高度较高。有时亦观察到与此不一致的现象，例如难激发的离子线具有较低的峰值观测高度<sup>[294]</sup>，而对于Na、K和Li等易电离的碱金属元素的原子线，最适发射高度则较高（例如曾观察到在40mm观测高度时，其强度比在17mm时增强10%）。<sup>[57]</sup> Bonmans等<sup>[29]</sup>和Savage等<sup>[139]</sup>曾分别提出若干代表性元素及谱线的最适发射高度（及载气流量）的分布规律，亦与Blade和Horlick<sup>[95]</sup>所观察到的（图4—12）不尽相同。如果考虑到ICP放电温度、电子密度和激发态氩原子密度等空间分布特性，以及ICP装置和放电条件的差异（比较图2—6、2—7及4—14等不难发现这些差异），对上述某些不一致现象（如易电离元素可能在较低观测高度出现，亦可能在很高的观测高度出现，都与较低的温度相对应）将不会感到意外。另外，随着观测高度的增大，背景发射将减弱，但自吸收效应将加强。因此检出限与观测高度的依赖关系将变得更加复杂（参看图6—2），在实际工作中应安加选择。

干扰效应与观测高度的依赖关系同样是复杂的，且不同观察者所观测到的现象亦很不一致（参看图5—3及5—5）。在一般场合，适当增大观测高度对于补偿干扰是有利的（图5—3a，b及

<sup>5</sup>—5a)。但对原子线而言，这种补偿可能以损害检出能力为代价（或者说最好检出限的操作条件，有增大干扰效应的危险）<sup>[2,9,4]</sup>；对离子线而言，无干扰区与最佳检出限区域的观测高度常常比较接近，干扰效应的补偿并不损害检出限。因此，操作条件易于选择，可能也是ICP—AES中选用离子线为分析线更为有利的原因之一。

由上面所进行的讨论可以看出，较低或很高的观测高度与较大的载气流量及较小的功率，在某些方面是等效的，因为它们均与较低的温度相对应。在选择最适操作参数时，应适当考虑这些对应关系。

外气流和中气流的流量对检出限（或信背比）及干扰效应的影响，也有一些研究<sup>[4,6,2]</sup>，因其不如载气流量等的影响大，因而较少引起光谱分析工作者的注意。但是，它们对维持等离子体放电、保护炬管和控制ICP炬焰形状等，都具有重要的作用，在实际工作中亦应进行选择和控制。

## 8 ICP - AES在无机和有机元素分析中的应用

本章将主要介绍ICP - AES在各个领域应用的具体情况。这些领域包括水质、环境及生物样品、地质物料、金属合金及各种化学制品等的分析。对于高纯物质分析及有机元素分析将单列专节进行介绍，而ICP - AES与色谱法联用技术将留待下一章介绍。

### 8.1 水质分析

ICP - AES是进行水质分析最有效的方法之一。包括饮用水、天然水、海水及污水等的分析。至1981年发表的论文已超过30篇。

水中多数杂质元素品位，可用ICP-AES直接测定。Garbarino等<sup>[355][356]</sup>曾用此法进行常规水质品位试验，同时测定天然水中17种较大量和痕量元素(Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Pb、Si、Sr、V及Zn)。一个标准工作日可进行1000次测定，具有比原子吸收光谱法(AAS)较低的检出限和相同的准确度。内田弘等<sup>[357]</sup>则用此法直接测定了工业污水中15种痕量杂质，发现Na存在量>300 ppm时，对谱线有抑制作用，并认为是因Na的存在使样导入量减少所致，采用Sc I 361.4nm为内参比线，可以校正这种样品导入速率的变化所引起的干扰，即使Na存在量高达10000ppm

( $\sim 10\text{mg/ml}$ )，对分析结果仍无影响，对于 5ppm 的 Cd、Cr、Mn、Cu 及 Fe 测定的百分相对标准偏差分别为 1.7、0.65、1.4、1.1 及 0.99%。刘虎生等<sup>[358]</sup>亦报道了 ICP 摄谱法同时测定地面水及工业排放废水中 18 种痕量元素的方法，其回收率在 79 ~ 116% 之间，百分相对标准偏差 < 10%，当 K、Na 及 Ca 或 K、Na、Ca、Mg、In (外加基体) 总量  $\geq 40\text{mg/ml}$  对被测元素谱线强度无明显影响。

ICP-AES 亦可用于水中非金属成分 S (以  $\text{SO}_4^{2-}$  等形式存在)<sup>[359]</sup> 和 N (以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等形式存在)<sup>[360]</sup> 和 P<sup>[340]</sup>、<sup>[341]</sup>、<sup>[385]</sup> 等的测定。例如 Miles 等<sup>[359]</sup> 曾以 Si 180.73 nm 为分析线直接测定了天然水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，其检出限为  $0.08\mu\text{g/ml}$  ( $K = 3$ )，其百分相对标准偏差为 0.8% (当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $200\mu\text{g/ml}$  时)，为进行水中 N 的测定宜采用具有长外管的炬管，以防止任何来自空气的  $\text{N}_2$  的扩散进入<sup>[360]</sup>。

地面水中 (或其他水样) 一般含有较大浓度的 Na、K、Ca、Mg 和 Si，而 Fe、Mn、Al 和 Zn 的浓度有时亦超过  $1\mu\text{g/ml}$ 。  
Kempster 等<sup>[289]</sup> 观察到除了 Na 和 K 浓度高达  $1000\mu\text{g/ml}$  和 Si 浓度达  $100\mu\text{g/ml}$  时仍无光谱干扰外，其余元素 (Ca、Mg、Fe、Mn、Al 和 Zn) 对水中许多痕量杂质谱线都存在一定程度的光谱干扰，一般需要校正 (他们提出了校正方法，参看 5.6.4)。

为提高 ICP-AES 对水中痕量元素 (特别是一些重金属元素) 的检出能力和减小较大浓度的组分 (如 Ca、Mg 等) 可能造成的干扰 (光谱的和非光谱的)，有时需要采用预分离富集技术。除了曾经介绍的其沉淀 - 浮选技术<sup>[338]</sup> (参看 7.1.4) 外，Miyazaki 等<sup>[340]</sup> 曾采用二异丁基酮 (DIBK) 萃取技术与 ICP-AES 相结合，测定了河水和海水中 ng/ml 级的 Cd、Pb、Zn、Fe、Cu、Ni、Mo 和 V (在 pH 2 时，这些元素离子先与试

剂生成螯合物），其DIBK富集物直接导入ICP放电进行测定（相应观测高度比水溶液分析场合高，见表8—1）。Thompson<sup>[339]</sup>曾采用蒸发预富集技术，这种技术对于水质分析具有快速简便的优点，但高品位的Ca和Mg对某些元素的测定有些影响。

表8—1列出ICP—AES在水质分析方面应用的某些情况及其操作参数。

## 8.2 环境物料和生物物料分析

ICP—AES在环境物料及生物物料分析上的应用日益受到重视，并有一些评述。<sup>[57, 287, 578]</sup>环境物料包括植物、土壤、底泥和空气飘尘等，而生物物料包括动物组织、血和尿等生物液，自然植物也是生物物料，二者很难分开。水也是一种重要的环境物料，已在上节专门讨论。

环境生物样品种类繁多，样品处理是十分重要的问题。Dahlquist等<sup>[57]</sup>曾对应用ICP—AES分析生物物料和土壤中大量、痕量和超痕量元素的可能性和方法进行了详细的讨论，并比较了生物样品的不同消化方法（HNO<sub>3</sub>或HClO<sub>4</sub>湿消化法和用HCl溶解干灰的灰化法）和土壤样品的浸取方法（用1M醋酸铵浸取）。Kuennen等<sup>[387]</sup>曾比较了粗农产品的加压溶解和常规湿法消化技术的优缺点。de Boer等<sup>[374]</sup>曾以牛肝的消化为例实际比较了生物组织样品的各种处理手续。这些手续包括：

(1) 样品直接用稀HNO<sub>3</sub>浸取(室温)；(2) 溶于四甲基羟胺(tetra methyl ammonium hydroxide, TMAH)；(3) 用HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub>消化，(4) 用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消化，(5) 加压HNO<sub>3</sub>溶解，(6) 低温灰化及(7) 高温灰化。比较结果表明，各种处理手段均有优缺点，很难说那一种处理手段唯一最

表8-1 ICP-AES在水质分析方面应用情况及主要操作参数

| 样 品         | 被 测 元 素  | ICP主要操作参数   |                       |                |             |     | 参 考 文 献        |
|-------------|--|-------------|-----------------------|----------------|-------------|-----|----------------|
|             |  | 频率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW)           | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) | 流 量 |                |
| 水           | 17个元素<br>Ag、Bi、Cd、Cu、Nb、Ni、Pb、<br>Sn、W                     |             |                       |                |             |     | [361]<br>[362] |
| 地而水，排放水     | Fe、Zn、Pb   |             |                       |                |             |     | [52]           |
| 水<br>软、硬、盐水 | Al、Be、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、<br>Pb、Zn                             | 27          | 1.1                   | 1              | 15          |     | [145]          |
| 天然水         | Ba、Be、Cd、Co、Cu、Fe、Pb、Li、<br>Mn、Mo、Sr、V、Zn、Ca、Mg、<br>Na、Si  | 27          | 1.2                   | 0.5            | 16          |     | [355]          |
| 河水，排放水      | Be、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、<br>Pb、V、Zn                           | 27、12       | 1.6                   | 1.0            | 16          |     | [363]          |
| 地而水，排放水     | Al、As、B、Ba、Be、Cd、CO、Cr<br>Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Sr、<br>Ti、V、Zn | 33          | 阳流<br>0.95-1<br>0.75A | 14             |             | 去溶  | [358]          |

续表8—1

| 样<br>品<br>名<br>称 | 被<br>测<br>元<br>素  | ICP主要操作参数                               |                 |                      |                           |                | 文<br>献<br>参<br>考<br>数<br>据 |
|------------------|---|---|-----------------|----------------------|---------------------------|----------------|----------------------------|
|                  |   | 频<br>率<br>(MHz)                         | 功<br>率<br>(kW)  | 载<br>气<br>(L/<br>mm) | 高<br>度<br>(mm)            | 备<br>注         |                            |
| 河水等              | Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S | 27, 12                                  | 1.25            | 1.0                  | 14                        | 蒸发浓缩           | [339]                      |
| 地而水              | Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V                       | 27                                      | 阳<br>极<br>0.8 Å | 0.75                 | 18                        | 去溶             | [364]                      |
| 河水、海水            | Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn                               | 1.0 (H <sub>2</sub> O)<br>1.5<br>(DIBK) | 0.75<br>0.0     | 17<br>14             | DIBK萃取<br>预富集<br>(pH 2.4) | [340]          |                            |
| 地而水              | Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn              | 27, 12                                  | 1.0             | 0.93-1.4<br>11-27    |                           |                | [537,<br>538]              |
| 水溶液              | N (NO <sub>3</sub> )<br>S (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )  | 27, 12<br>27, 12                        | 1.20<br>1.08    | 1.0<br>1             | 15<br>17                  | 真空光谱仪<br>真空光谱仪 | [360]<br>[359]             |
| 天然水、海水           | P   | 27, 12                                  | 1.4             | 1.0                  | 12                        |                | [365]                      |
| 水                | P   | 1.0 (H <sub>2</sub> O)<br>1.5<br>(DIBK) | 0.75<br>0.70    | 17<br>14             | DIBK萃取                    | [341]          |                            |
| 河水、海水            | P   |   |                 |                      |                           |                |                            |

续表8-1

| 样品   | 被测元素                                  | ICP主要操作参数   |            |                            |            | 备注   | 文献    |
|------|---------------------------------------|-------------|------------|----------------------------|------------|--|-------|
|      |                                       | 频率<br>(MHz) | 功率<br>(kW) | 载气<br>Cl <sub>2</sub> /min | 高度<br>(mm) |  |       |
| 海水   | Cd、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、V、Zn                | 27.12       | 1.2        | 1                          | 14         | 二乙基二硫代氨基甲酸钠-CHCl <sub>3</sub> 萃取活性炭吸附沉淀一浮选 | [366] |
| 海水等  | Cd、Co、Cr(II)、Cu、Mn(II)、Ni、Pb          | 27.12       | 1.2        | 1                          | 14         | 二乙基二硫代氨基甲酸钠-CHCl <sub>3</sub> 萃取活性炭吸附沉淀一浮选 | [367] |
| 咸水   | K、Mg、Na、S                             | 27.12       | 1.1        |                            |            |  | [368] |
| 海水   | Cd、Cu、Fe、Mo、Ni、V、Zn                   | 27.12       | 1.1        |                            |            | 二乙基二硫代氨基甲基盐萃取HNO <sub>3</sub> 反萃           | [369] |
| 废水   | Al、B、Cr、Cu、Mn                         | 27.12       | 1.5        |                            |            |  | [370] |
| 废水   | B、Ba、Cd、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni                | 27.12       | 0.9        | 0.4-0.6                    | 4-8        |  | [371] |
| Zn   |                                       |             |            |                            |            |  |       |
| 工业污水 | Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Sn、Ti、W、Zn、Zr | 27.12       | 1.6        | 0.85                       | 17.5       |  | [357] |
| 污水   | Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、V、Zn                | 30~40       | 阳流0.85A    | 0.55                       | 17         |  | [540] |

续表8-1

| 样品种  | 被测元素   | ICP主要操作参数 |         |                       |        | 备注 | 文献    |
|------|--|-----------|---------|-----------------------|--------|----|-------|
|      |  | 频率(MHz)   | 功率(kW)  | 载气(L/min)             | 高度(mm) |    |       |
| 污水   | Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni, Pb, Sn, Zn | 27.12     | 1.6     | 1.0                   | 16     |    | [372] |
| 排放水等 | Be   | 27±10%    | 阳流0.75A | 1.0                   |        | 去溶 | [541] |
| 地面水  | Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn                      | 27±10%    | 阴流0.7A  | 1.1kg/cm <sup>2</sup> | 15     | 去溶 | [542] |

好。对于Mn、Zn、Cu、Fe、Cd和Pb6个元素实验数据说明，

(1) 法Cu和Fe仅部分被浸取，回收偏低，表明牛肝中Cu和Fe可能存在不同的化学形式；而Pb和Cd在(2)中，以及Pb在(3)及(5)中无法检出；高温灰化步骤(7)亦观察到Cu和Fe的微小偏低，还可能与挥发损失有关。因此，在实际工作中应根据样品和元素性质，妥善选择样品处理手段，以保证分析结果的准确度和精密度。

如前所述，无论何种处理手段，在进行测定时，样品溶液的酸浓度和可溶盐总浓度应尽可能与参比样品匹配，并选用适当的元素为参比元素（内标）。例如，对于所有环境生物样品，当采用HClO<sub>4</sub>消化时，只要消化后的样液中残留HClO<sub>4</sub>浓度保持在3.5%±0.4%，总盐量≤0.5%，便可同时测定不同样品中的32个元素<sup>[287]</sup>，所得结果与AAS法的分析结果相吻合；而当有PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>存在时，若选用Co为参比元素，则PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>与Ca<sup>2+</sup>的摩尔比高达30000，对Ca的分析结果仍无影响（参看图5—10）。平野真孝等<sup>[288]</sup>曾采用类贝壳组成的含Ca参比溶液补偿大浓度组分Ca所引起的干扰（使背景加深），测定了贝壳中的痕量元素。

Krikbright等<sup>[375]</sup>、河口広司等<sup>[376]</sup>及Alder等<sup>[179]</sup>曾分别报道了土壤浸出液中S、P和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的ICP—AES测定方法（河口広司等<sup>[376]</sup>和Gunn等<sup>[377]</sup>亦用此法测定牛奶或奶粉中的P）。相应分析线为（括号中数据为检出限）：SI182.04 nm (1.7 ppm)，P I 213.62 nm (0.08 ppm 及 0.12 μg/ml)，P I 253.56 nm (1.9 μg/ml)，NH336.0 nm (0.1 μg/ml，按N计)。为进行NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的测定，系在碱性介质中将氮态氮用NaOBr氧化为分子氮(N<sub>2</sub>)而导入ArICP中（参看3.5.1）。

为了改善对环境生物样品中某些有害元素（如As、Hg等）

或营养元素(如Se等)的检出能力，有时在ICP-AES测定之前需进行预分离富集手续。例如As的ICP-AES检出限仅约0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (参看表6-2)，比饮用水标准约高半个数量级(例如，联邦德国饮用水标准为 $\sim 0.04\mu\text{g}/\text{ml}$ <sup>[378]</sup>)，若采用氢化法或与液氩冷冻相结合技术<sup>[379]</sup>，其检出限可降低至0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (单纯氢化法的检出限，参看表3-7)或0.00003 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (即0.03ng/ml)<sup>[379]</sup>，完全可以满足欲用水分析的要求。如前所述(3.5.1)，氢化法可以成功地用于痕量As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te及Hg的预富集。前8个元素在还原剂(常用NaBH<sub>4</sub>)作用下生成易挥发的氢化物，而汞盐则被还原为较易挥发的金属汞。Thompson等<sup>[176, 178, 580]</sup>曾经比较详细地研究了As、Sb、Bi、Ge、Sn、Se及Te等氢化物发生和ICP-AES测定的条件(仪器装置参看图3-21)，以及干扰和在天然水分析中的应用情况。他们观察到不同种类的酸(HCl、HBr、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>及H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)及浓度变化，以及NaBH<sub>4</sub>浓度变化对谱线发射强度都有明显的影响；确定了最适的还原条件为5MHCl和1%NaBH<sub>4</sub>(w/V)(Ge、Sn除外)。在所选定的条件下，Na、K、Mg、Ca和Al离子无显著干扰；Fe<sup>3+</sup>或Fe<sup>2+</sup>对As、Sb和Bi测定的干扰效应也很弱，但对Se和Te的测定则有较大影响；V(V)、Cr(VI)、Mo(VI)及Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg(I)、Pb等离子，仅当其存在量高达1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时才有明显的干扰效应(对Se和Te的干扰尤为严重)；而在正常浓度范围( $<100\mu\text{g}/\text{ml}$ )，仅Cu<sup>2+</sup>对Bi、Se和Te有较显著干扰。如采用KI作为Cu<sup>2+</sup>的沉淀剂(生成CuI沉淀)和As(V)、Sb(V)的预还原剂(还原为As(II)及Sb(II))将使As和Sb的发射强度增强，但Bi、Se和Te(特别是Se和Te)的发射则受到严重抑制。采用在NH<sub>3</sub>溶液中La(OH)<sub>3</sub>其沉淀分离法[待测元素与La(OH)<sub>3</sub>其沉淀，Cu<sup>2+</sup>

以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式留在溶液中] 可以成功地实现待测元素与 $\text{Cu}^{2+}$ 的相互分离并得到富集。带有待测元素的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀溶于5M $\text{HCl}$ ，并用于发生氯化物，而溶液中 $\text{La}^{3+}$  [以2.5% (w/V)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液形成引入] 的存在并不影响氯化物的溢出效率。值得指出，采用 $\text{NaBH}_4$ 为还原剂的氢化技术，在氢化过程中产生大量的 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 及水蒸气 ( $\text{CO}_2$ 来自 $\text{NaBH}_4$ 的球化剂 $\text{MgCO}_3$ 的酸化) 可能使待测元素的氢化物稀释及加深光谱背景，因而导致检出能力降低。液氩冷冻技术(见 Fry 等的报道<sup>[379]</sup>) 系将氢化物发生器出来的气体在导入ICP之前先经无水硫酸钙除去水气、经干燥的 $\text{NaOH}$ 小球除去 $\text{CO}_2$ 、经液氩冷冻使 $\text{AsH}_3$ 冷冻而与 $\text{H}_2$ 分离，然后稍升温， $\text{AsH}_3$ 即溢出进入ICP中，而实现了 $\text{AsH}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的有效分离，使检出能力大大提高(检出限降低约1~2个数量级)。Fry等<sup>[379]</sup>曾用此法测定了环境样品中超痕量的As。

环境生物样品中痕量Cr(VI)及Cr(II)的测定，具有重要的意义。<sup>[348]</sup>这不仅是因为Cr(VI)对人体和动植物的有害作用，而且可能亦由于该元素对于维持人体的正常生理过程是不可缺少的(例如它与糖尿病等某些疾病之间可能存在联系)。但在生物样品，如尿等体液中，Cr(VI)及Cr(II)的存在量是超痕量级的(<ng/ml)，一般需采用选择性预富集手续才能进行测定。庄燧之和Barnes<sup>[349]</sup>曾采用聚二硫代氨基甲酸盐螯合树脂(PDTC)对Cr(VI)(pH4~6)及聚丙烯酰胺肟树脂(PAAO)对Cr(II)(pH≥4.0)预富集和ICP-AES相结合的方法测定了尿和葡萄糖中超痕量的Cr(II)[在尿和葡萄糖中Cr均以Cr(II)形式存在]，其检出限可低达0.014ng/ml。这种螯合树脂预分离富集与ICP-AES相结合的技术亦被 Barnes等<sup>[381]</sup>用于尿中其他痕量重金属离子的测定(例如采用

PDTC螯合树脂，对于As、Bi、Cd、Cu、Hg、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Te和U，富集指数可达125）。采用此技术，尿中大量电解质和有机物均可分离除去，使干扰效应大大减小。

如前所述（参看3.4.2），水溶液或有机溶液的ICP-AES测定，常规雾化技术一般要求几ml的样品溶液和样品吸出速率约为1ml/min数量级。然而在环境和生物物料分析场合，有时可利用的样品只有微克至毫克级（固体样品）或微升级（溶液样品），因此一般宜选用微量进样技术。如溶液脉冲雾化（与流动注入技术类似）和石墨管电热气化等技术（参看3.4.2及3.4.3）。Aziz等<sup>[382, 383]</sup>曾采用此类技术分别测定了血清等生物样品中痕量Cu、Fe、Mn及Zn等（采用N<sub>2</sub>-Ar-ICP）。

表8—2列出了ICP-AES在环境生物物料分析上应用的一些例子及其操作条件。

### 8.3 地质物料和一般非导体材料分析

ICP-AES应用在地质物料分析方面的报道最多，在整个ICP-AES应用领域中占有极大的比重。正如导论中所指出的，这表明ICP-AES所具有的对所有浓度品位（从痕量到大量）的同时或顺序多元素准确定量测定的优越性在地质样品的分析中得到充分的发挥。

地质样品化学组成复杂，样品处理是个很大的问题。但一般可使用的样品数量较多，各种样品处理手段及进样技术（包括固体粉末直接进样技术）均可采用。Burman等<sup>[382]</sup>曾采用HF-HClO<sub>4</sub>分解样品，用ICP-AES同时测定了地质标准矿物中9种大含量组分（SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O及BaO）和8种痕量成分（Co、Cr、Cu、Ni、Sr、V、Zn及Zr），除了发现Zr测定的标准偏差较大

表8-2 ICP-AES在环境及生物物料分析方面应用的例子及相应操作参数

| 样 品   | 被测元素  | ICP主要操作参数   |            |               |            | 备 注               | 文献                |
|-------|---|-------------|------------|---------------|------------|-------------------|-------------------|
|       |   | 频率<br>(MHz) | 功率<br>(kW) | 载气<br>(L/min) | 高度<br>(mm) |                   |                   |
| 环境物料等 | Al,As,B,Ba,Be,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,In,Mg,Mn,Mo,Nb,Ni,P,Pb,Sb,Se,Si,Sn,Sr,Ta,Te,Ti,Tl,V,W,Zn | 27,12       | 1.6±0.05   | 1.1           | 17         |                   | [287,384]         |
| 环境物料等 | As,Sb,Bi,Ge,Sn,Pb,Se,Tc   | 27          | —          | 0.8           | 10         | 氯化法               | [175,176,380,387] |
| 土壤物料等 | As  | 27          | 1.2        |               |            | 氯化法<br>(干燥-吸收-冷冻) | [379]             |
| 饮用水等  | As  |             | 3.5        |               | 4          | 氯化法               | [378]             |
| 水、鱼等  | As,Se   | 27,12       | 1.4        | 0.34          | —          | 氯化法               | [385]             |
| 污水    | As  | 27,12       | 1.6        | 1.6           | 18         | 氯化法               | [386]             |
| 生物,土壤 | Na,K,Ca,Mg,P,Fe,Cu,Zn,Mn,Pb,Sr,Ba   | 27,12       | 1.6        | 1.0           | 17         |                   | [57]              |

续表8-2

| 样 品            | 被测元素   | ICP主要操作参数   |            |               |            | 备 注  | 文献    |
|----------------|--|-------------|------------|---------------|------------|--|-------|
|                |  | 频率<br>(MHz) | 功率<br>(kW) | 载气<br>(L/min) | 高度<br>(mm) |  |       |
| 土壤             | S、P  | 36          | 5          | 3             | 16         |  | [375] |
| 土壤             | Al、Ca、Co、Fe、Mg、Ni、Pb                         | 27          | 1.0        | 1.0           | 20         |  | [388] |
| 土壤浸取物          | Ca、K、Mg、P                                    |             |            |               |            | [389]  |       |
| 污泥土壤<br>(农业样品) | Ca、K、Mg、Mn、P、Zn                              |             |            |               |            | [390]  |       |
| 污泥土壤           | Al、B、Be、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、P、Pb、Ti、V、Zn | 27、12       | 0.9        |               |            | Ar-H <sub>2</sub> 混合气体<br>(Ar93.5%H <sub>2</sub> 6.5%)<br>为载气            | [391] |
| 肥料             | Al、B、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、Zn    | 1.0         | 2.0        | 13            |            |  | [392] |
| 水溶液            | N(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>             | 27、12       | 1.0        | 2.3           | 30         | 在碱性介质中用<br>NaBrO将NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>气化为N <sub>2</sub> 导入ICP | [379] |
| 生物材料           | Al、B、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、            | 1.2         | 1.0        | 14            |            |  | [393] |

续表8—2

| 样 品    | 被测元素   | ICP主要操作参数   |                 |               |            | 备 注              | 文 质   |
|--------|--|-------------|-----------------|---------------|------------|------------------|-------|
|        |  | 频率<br>(MHz) | 功率<br>(kW)      | 载气<br>(L/min) | 高度<br>(mm) |                  |       |
| 贝壳     | Pb,S,Sr,Zn,<br>Al,B,Ba,Fe,K,Li,<br>Mg,Mn,Na,P,Sr                                 | 27.12       | 1.2             | 0.5           | 11         |                  | [288] |
| 植物     | Al,B,Cu,Fe,Mn,Zn<br>Al,As,Ba,Ca,Cd,<br>Co,Cr,Cu,Fe,K,Mg,<br>Mn,Na,Ni,P,Pb        | 27          | 1               | 1.0           |            |                  | [394] |
| 人发、人血清 | Al,As,Ba,Ca,Cd,<br>Co,Cr,Cu,Fe,K,Mg,<br>Mn,Na,Ni,P,Pb<br>Ca,Cu,Fe,Mg,Mn,<br>P,Zn | 27.12       | 1.5             | 1.0           | 16         | 湿消化法             | [543] |
| 人尿液    | As,Bi,Sb,Se,Sn,Tc  | 30~40       | 直流<br>0.5~1.0   | 0.5           | 13.5       | 血清用0.1NHCl稀<br>释 | [544] |
| 人尿     | As,Bi,Cd,Cu,Hg,<br>Ni,Pb,Sb,Se,Sn,Te,<br>U                                       | 40.68       | 0.9A<br>0.4~1.0 | 0.4~1.0       | 1.6        | PDTC螯合—氯化<br>法   | [396] |
| 人尿     | As,Bi,Cd,Cu,Hg,<br>Ni,Pb,Sb,Se,Sn,Te,<br>U                                       | 40(26.7)    | 1.0(0.85)       | 1.0(0.65)     | 10(15)     | PDTC螯合树脂预<br>富集  | [381] |
| 人尿     | Be,Co,Cu,Fe,Hg,<br>Mn,Mo,Ti,Tl,V,Zn  | 40.68       | 0.5~2.0         | 0.5~1.2       | 16         | 同 t              | [395] |

续表8—2

| 样 品             | 被测元素   | ICP 主要操作参数  |            |               |            | 备 注  | 文 章   |
|-----------------|--|-------------|------------|---------------|------------|--|-------|
|                 |  | 频率<br>(MHz) | 功率<br>(kW) | 气流<br>(L/min) | 高度<br>(mm) |  |       |
| 大米、葡萄<br>粉      | Cr (II)、Cr (III)                                       | 40, 68      | 0.8        | 0, 43         | 15         | PDTC 和 PAAO 溶液<br>合树脂喷雾集                         | [348] |
| 大米、小麦、Al        |  | 27, 12      | 1.0        | 1             | 25         |  | [398] |
| 米               | Mg, Cu, Fe, Mg, P, Pb                                  | —           | 6.5        | 2~3.5         |            |  |       |
| 人血清             | Ca, Cu, Fe, Mg, Na、<br>Zn                              | 27, 12      | 1.0        | 0.4           |            |  |       |
| 人血清             | Ca, Cu, Fe, Mg, Zn                                     |             |            |               |            | 微升进样 N <sub>2</sub> - Ar<br>ICP                  | [397] |
| 人血清、<br>肝、树胶    | Cd, Cu, Mn, Pb, Zn                                     |             |            |               |            | N <sub>2</sub> - Ar - ICP<br>石墨管进样               | [399] |
| 奶粉              | P  | 37, 12      | 1.20       | 1.3           | 25         |  | [382] |
| 牛、奶、淀粉、P<br>脂膏等 | P  | 27, 12      | 1.20       | 0.8           |            |  | [383] |
| 奶粉              | Al, B, Ba, Be, Cd, Cr,<br>Cu, Fe, Mo, Ni, Sr, V,<br>Zn | 27, 12      | ~1.5       |               |            | 蠕动泵进样，用<br>93.5% Ar - 6.5% H <sub>2</sub><br>为载气 | [400] |

续表8-2

| 样 品      | 被测元素             | ICP主要操作参数   |             |                |             | 备 注                | 文 献   |
|----------|------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|--------------------|-------|
|          |                  | 频率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |                    |       |
| 血液及脏器 Ti |                  | 30~40       |             |                |             | Ti材体内埋设残留<br>Ti的测定 | [552] |
| 制药胶囊     | Ca、Cu、Fe、Mg、P、Zn | 27          | 1           | 1.0            | 20          |                    | [401] |

(~50%，主要是由于用HF-HClO<sub>4</sub>，矿样分解不完全，若采用LiBO<sub>2</sub>熔融法<sup>[336]</sup>分解矿物即可克服此弊病)外，干扰效应很小，甚至不同基体所得校准曲线几乎完全重合。但他们注意到当分析痕量的一般元素时，试剂的污染是最值得忧虑的，因为在所有样品处理过程中，所用试剂量有时是不相同的，这种空白干扰比附随物引起的干扰更为严重。内田弘等<sup>[333]</sup>报道了用HCl-HF分解样品(50mg)的快速方法，加入H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>络合过量的HF以减小对雾化器和炬管的腐蚀作用。Walsh<sup>[402]</sup>亦推荐了用LiBO<sub>2</sub>和HF-HClO<sub>4</sub>分解硅酸盐岩石样品的操作手续。

适用于样品中大量、小量和痕量成分的同时或顺序多元素准确定量分析，这是ICP-AES用于地质样品分析的主要成功之处。从原则上讲，不仅低含量组分，而且高含量组分的测定都可得到与经典化学分析方法准确度和精密度相当的分析结果。例如，蒋铁珊等<sup>[408]</sup>采用这种方法同时测定硅酸盐岩石中17种主要、次要和痕量组分，其中SiO<sub>2</sub>含量高达30~80%，百分相对标准偏差小于0.5% (Walsh<sup>[402]</sup>亦得到了类似的结果，当SiO<sub>2</sub>含量在40~75%时，百分相对标准偏差为0.8%)。

值得指出，在地质样品分析中，由于样品组成复杂，以及常含有较大浓度的具有强发射线的元素Ca和Mg等，一般光谱干扰比较严重，痕量组分的检出能力将受影响。因此，除了必须对光谱干扰进行有效的校正或采用线色散率和分辨率较大的光谱仪外，有时必须采用预分离富集手续，以减少这种光谱的(或非光谱的)干扰和提高痕量组分的检出能力。例如，Motooka等<sup>[404]</sup>曾采用选择性萃取方法对地质样品中痕量的Ag、Au、Bi、Cd、Cu、Pb和Zn进行了预分离富集。他们用KClO<sub>3</sub>分解矿物，然后用HCl溶解，以抗坏血酸为络合剂，以10%的Aliquat 336(三辛基甲铵盐酸盐，tricaprylmethylammonium

chloride) - 甲基异丁酮 (MIBK) 为萃取剂，大量的元素 Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn 和 Na 不被萃取而留在水相中分离除去，上述痕量元素则进入有机相而得到富集，该富集物直接雾化导入 ICP 进行测定。Clark 等<sup>[405]</sup> 亦介绍了 MIBK - Alamine 336 (三辛基叔胺, tricaprylyl tertiary amine) - Aliquat 336 - 碘化物协同萃取体系，在一般的 HCl 浓度下，地质样品中 18 种痕量元素 (Ag、As、Au、Bi、Cd、Cu、Ga、Hg、In、Pb、Pd、Pt、Sb、Se、Sn、Te、Tl 及 Zn) 可被定量萃取，萃取物可直接用于 ICP - AES 测定 (Clark 等系用原子吸收法研究)。

在 ICP - AES 应用领域中，地质样品及各种工艺材料中贵金属的测定正在引起重视<sup>[406-408]</sup>。Wemyss 等<sup>[408]</sup> 曾推荐采用不同的预处理方法分析了不同品位的样品。高品位样品 (Pt 族元素含量 46~48%) 可直接用王水溶解进行分析；中品位样品 (~0.2%) 则预先用 HCl - NH<sub>4</sub>Cl 溶样以除去其他金属 (在此场合 Pt 族元素和 Au 不溶)，然后再用王水溶解残渣 (Pt 族元素和 Au) 进行分析；而对于低品位样品 (<0.01%) 则需先经火试金 (锍试金) 富集，即以硫化镍 (NiS) 为捕集剂把 Pt 族元素及 Au 从较大量的样品中提取出来成为可溶于酸的“锍釦” (溶解时 Os 可能以 OsO<sub>4</sub> 形式挥发损失，故此法不适用于 Os 的测定，欲测定 Os 宜用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 熔融)。锍试金大致步骤如下：适当量的样品 (50~100g) 与熔剂 (其组成为 NiCO<sub>3</sub> 32g、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 45g、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 90g，硫 12.5g，对于低硅样品，还应加入 SiO<sub>2</sub> 20g) 相混合，在耐火皿中于 1100℃ 下熔融 2 小时，倒入模子内至冷，分出锍釦。熔渣以类似熔剂 (组成为 NiCO<sub>3</sub> 7g、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10g、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 30g、S 3g) 再熔融处理一次。将两次所得锍釦用王水溶解，并配成所需浓度，用于 ICP - AES 测定。Wemyss 等<sup>[408]</sup>、Kirkbright 等<sup>[407]</sup> 及 Baluda 等<sup>[408]</sup>

还详细地研究了外来元素（如Cu、Ni、Fe、Zn及Na等）及Pt族元素间的干扰情况。这些外来元素，有的是样品的基体（如Cu和Fe等），有的则是样品处理过程中加入的试剂（如Ni和Na是锍试金时引入）。除了Ni和Cu含量较高时（ $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ ）对Os442.05nm谱线有光谱干扰而使信号增强外，无论来自外来元素或Pt族元素间的干扰效应均不明显（例如Baluda等<sup>[408]</sup>发现Ir和Ru测定时，100倍量的其他Pt族元素的存在不干扰该测定）。但Wemyss等<sup>[406]</sup>发现Na的存在量（以NaCl形式存在）达 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，所采用的玻璃同心雾化器有堵塞现象出现；若用水蒸气饱和的Ar气为载气，即使溶液中含有5%Na盐仍可成功导入。Kirkbright等<sup>[407]</sup>亦观察到分析信号随无机酸浓度增大而减小的倾向（影响顺序  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$ ），如前所述，这可能与雾化去溶干扰有关。Seeverens等<sup>[409]</sup>研究了地质样品中痕量贵金属Ag、Au、Ir、Pd、Pt和Rh的萃取预富集系统，他们采用二苯基硫脲（N,N'-diphenylthiourea, DPTU）和三苯膦(triphenylphosphine, TPP)为络合剂，用二氯乙烷为萃取剂，富集物可直接导入ICP进行分析（观测高度和功率分别由水溶液分析时的16mm及1.05kW提高到19mm和1.85kW）。表8—3列出了不同文献曾采用过的分析线及相应检出限，并与Winge等<sup>[315]</sup>的检出限（参看表6—2）相比较。

在地质样品中稀土元素（包括Y和镧系元素）的分析，具有特别重要的意义。因为在地质体中稀土元素比较稳定，甚至在地质演变过程中仍在一定程度上保存原来的“踪迹”，它可看成是地质作用过程的“标记”。通过地质样品中稀土元素含量及其分配的研究，对解释岩石年龄、矿物岩石成因、成岩成矿的物理化学条件、物质来源、地壳和地幔以至月球的形成与演化等都有重要的作用<sup>[344]</sup>。由于稀土元素有许多灵敏的离子线，ICP-AES

表 8-3 不同文献的Pt族元素和Au、Ag的分析线和检出限比较

|             |       | ICP-AES检出限C <sub>b</sub> (K=2) (ng/ml) |                     |                     |
|-------------|-------|--|---------------------|---------------------|
| 分析线<br>(nm) |       | Wemyss等<br>[406]                       | Kirkbright<br>[407] | Seeverens等<br>[409] |
| Os          | 225.6 | —                                      | —                   | —                   |
|             | 442.1 | —                                      | 14                  | —                   |
| Ir          | 224.3 | —                                      | —                   | —                   |
|             | 322.1 | 133                                    | 34                  | —                   |
| Pt          | 214.4 | —                                      | —                   | 30 (360) ①          |
|             | 265.9 | 34                                     | 30                  | —                   |
| I           | 306.5 | —                                      | —                   | 120 (80) ①          |
|             | 240.3 | —                                      | —                   | —                   |
| Ru          | 349.9 | 34                                     | —                   | —                   |
|             | 372.8 | —                                      | 2                   | —                   |
|             |       |  |                     | 80                  |

续表8-3

| ICP - AES检测HCl (K = 2) (ng/ml) |    |                          |                   |                    |                    |                |
|--------------------------------|----|--------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|
|                                |    | 分<br>析<br>波<br>长<br>(nm) | Weinrys<br>[2406] | Seeverens<br>[409] | Seeverens<br>[315] | Winge<br>[315] |
| Rh                             | I  | 233.5                    | —                 | —                  | —                  | 30             |
|                                | I  | 343.5                    | 34                | —                  | 30 (50) ①          | 40             |
| I                              | I  | 369.2                    | —                 | 1.5                | —                  | 53             |
|                                | Pd | 340.5                    | 26                | 2                  | 25 (20) ①          | 30             |
| Ag                             | I  | 328.1                    | —                 | —                  | 5                  | 4.7            |
|                                | Au | I                        | 242.8             | —                  | 10 (15) ①          | 11.4           |
|                                | I  | 267.6                    | 6.7               | 10                 | —                  | 21             |

① ①为氯乙烷溶剂时的Cl值

用于稀土元素测定，具有较高的检出能力，因而应用比较广泛。<sup>[235, 344, 410-415]</sup> Broekaert等<sup>[235, 410]</sup>曾详细地研究了矿物中稀土元素的测定条件，用HCl—HClO<sub>4</sub>（1:1）分解矿样，SiO<sub>2</sub>用HF处理除去，不溶残渣用Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>熔融制成0.1g矿物／100ml的2NHC1溶液用于ICP—AES测定。为减小多线光谱重叠干扰，他们采用3.4mEbert光栅摄谱仪。在所选定的操作条件下（参看表8—5），样品溶液中Ca、Mg和Na浓度高达500μg/ml，对校准曲线仍无影响。只要样品溶液中溶质浓度保持在0.1g矿物／100ml，即使矿物中含有高达50%的Ca和Mg，仍可利用没有加入这些附随物的稀土参比溶液进行分析。但是他们观察到，当样品溶液中Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>浓度高时（如>5mg/ml，当用硼砂熔融法分解矿物时，溶液中Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>浓度可达20mg/ml），将对某些Y I谱线产生选择性抑制作用（参看5.4.3.及图5—7）<sup>[235]</sup>，如前所述，这种现象被认为是亚稳态氩原子的猝灭效应所引起，只要对样品溶液进行适当稀释或于参比样品中加入等量的Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>与之匹配，这种效应可以减轻或完全消除。Nikdel和Wincfordner等<sup>[411]</sup>曾经专门研究了稀土元素的ICP—AES检出限，发现稀土元素的多元素参比溶液与单元素参比溶液所得到的检出限数据是一样的，表明ICP—AES测定时，稀土元素间的相互干扰效应并不显著。由于岩石中稀土含量很低，对于地质研究来说，常要求品位低达0.1ppm（对于Sm、Eu和Gd甚至低达0.0×ppm）以下亦能进行准确定量测定<sup>[413]</sup>，因而一般必须采用预分离富集技术。袁玄晖等<sup>[413]</sup>和伊丽莹等<sup>[344]</sup>曾分别采用离子交换和p507（硅烷化硅球为载体）反相萃取色谱预分离富集技术与ICP—AES相结合，成功地测定了岩石中痕量的稀土元素。前者系采用Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分解矿样，端视式ICP装置和4米平面光栅摄谱仪，可用于ppb级稀土元素分量的测定（取样量1g）。表8—4列出若干文献所提供的地质样

表8-4 岩矿分析方面不同文献的碳土元素ICP-AES检出限比较 (ng/ml ①)

| 分析线 (nm) | Brockbank<br>[410]<br>(K=2) |      |     | Crock<br>[414]<br>(K=2) |    |    | Nikdel(K=2)<br>袁玄晖<br>[411]<br>单元素 |    |    | Winge<br>[315]<br>(K≥3) |     |    |
|----------|-----------------------------|------|-----|-------------------------|----|----|------------------------------------|----|----|-------------------------|-----|----|
|          |                             |      |     | 混合                      |    |    | Boumans(目视)<br>[318]<br>(K≥3)      |    |    | Winge<br>(K=2)          |     |    |
|          |                             |      |     |                         |    |    |                                    |    |    |                         |     |    |
| La       | I 379.5                     | —    | —   | —                       | —  | —  | 25                                 | 9  | 10 | —                       | —   | —  |
|          | I 394.9                     | —    | —   | 3.4                     | —  | —  | —                                  | —  | —  | —                       | —   | —  |
|          | I 398.8                     | —    | —   | 4.3                     | —  | —  | —                                  | —  | —  | —                       | —   | —  |
|          | I 408.6                     | 1.5  | —   | —                       | —  | —  | —                                  | —  | —  | 3                       | 7.3 | 7  |
| Ce       | I 380.2                     | —    | —   | —                       | —  | —  | 250                                | 25 | —  | —                       | —   | —  |
|          | I 394.3                     | —    | —   | —                       | 14 | 7  | —                                  | —  | —  | 30                      | —   | 46 |
|          | I 401.2                     | 5.2  | —   | —                       | —  | —  | —                                  | —  | —  | 30                      | —   | 50 |
|          | I 418.7                     | —    | —   | 31                      | —  | —  | —                                  | —  | —  | 30                      | —   | 35 |
| Pr       | I 383.1                     | —    | —   | —                       | —  | —  | 250                                | 30 | —  | —                       | —   | —  |
|          | I 391.9                     | —    | —   | —                       | 14 | 14 | —                                  | —  | —  | —                       | —   | —  |
|          | I 422.3                     | 7.2  | 6.4 | —                       | —  | —  | —                                  | —  | —  | 100                     | —   | 32 |
| Nd       | I 386.3                     | —    | —   | —                       | —  | —  | 250                                | 25 | —  | —                       | —   | 87 |
|          | I 401.2                     | —    | —   | —                       | 7  | 7  | —                                  | —  | —  | <30                     | —   | 34 |
|          | I 417.7                     | 18.6 | —   | —                       | —  | —  | —                                  | —  | —  | 100                     | —   | 91 |
|          | I 430.3                     | —    | 22  | —                       | —  | —  | —                                  | —  | —  | 30                      | —   | 50 |
| Sm       | I 356.8                     | —    | —   | —                       | —  | —  | 100                                | 10 | 30 | —                       | —   | 50 |
|          | I 361.0                     | —    | —   | —                       | 14 | 14 | —                                  | —  | —  | 10                      | —   | 38 |

续表 8—4

| 分析线 (nm)   | Broekaert<br>[410]<br>(K=2) | Crock<br>[414]<br>(K=2) | Nikdel (K=2) 薄玄阵(觉察限②) |     |     | Bomans (目视)<br>[318]<br>(K≥3) |     | Winge<br>[315]<br>(K=2) |     |
|------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|-----|-----|-------------------------------|-----|-------------------------|-----|
|            |                             |                         | 单元素                    | 混合  | 侧视  | 端视                            | —   | —                       | —   |
| I 392.8    | 12                          | —                       | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | —   |
| I 442.4    | —                           | 3.0                     | —                      | —   | —   | —                             | 100 | —                       | 1.8 |
| Eu I 382.0 | —                           | 0.9                     | —                      | —   | 17  | 5                             | —   | —                       | 2.8 |
| I 413.0    | 0.44                        | —                       | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | 2.8 |
| I 420.5    | 1                           | —                       | —                      | 2   | —   | —                             | —   | —                       | 0.3 |
| Gd I 342.3 | —                           | —                       | —                      | 2.7 | —   | 25                            | 5   | 3                       | 20  |
| I 364.6    | 3.1                         | —                       | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | —   |
| I 376.8    | —                           | —                       | 6.7                    | 4.7 | —   | —                             | —   | 10                      | —   |
| I 303.2    | —                           | 18                      | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | 17  |
| Tb I 350.9 | 3.5                         | —                       | 6                      | 6.7 | —   | —                             | —   | —                       | 18  |
| I 367.6    | —                           | 5.8                     | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | 15  |
| Dy I 340.7 | —                           | 2.5                     | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | 40  |
| I 353.2    | —                           | —                       | 5.4                    | 4.7 | —   | —                             | —   | —                       | 18  |
| I 400.0    | 4.2                         | —                       | —                      | —   | —   | —                             | —   | —                       | 6.7 |
| Ho I 345.6 | 1.6                         | —                       | 3.6                    | 5.4 | 4.7 | 25                            | 2.5 | —                       | 2.3 |
| Er I 349.9 | —                           | —                       | —                      | 6.7 | 6.7 | —                             | —   | —                       | 3.8 |
| I 369.3    | 1.4                         | —                       | 8.0                    | —   | —   | —                             | 2.5 | 2.5                     | 11  |
|            |                             |                         |                        |     |     |                               | —   | —                       | 12  |

续表 8-4

| 分析线 (nm)   | Brockaert<br>[410]<br>(K = 2) | Crock<br>[414]<br>(K = 2) | Nikdel(K = 2)<br>[411]<br>单元素 | 莫亥姆(觉察限②)<br>[413] |     | Boumans(目视)<br>[318]<br>(K ≥ 3) | Winge<br>[316]<br>(K = 2) |
|------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------|-----|---------------------------------|---------------------------|
|            |                               |                           | 混合                            | 侧视                 | 端视  |                                 |                           |
| Tm I 313.1 | —                             | 5.1                       | —                             | —                  | —   | —                               | 3.5                       |
| I 346.2    | —                             | —                         | —                             | 25                 | 2.5 | 3                               | 5.4                       |
| I 376.1    | 1.1                           | —                         | —                             | —                  | —   | 10                              | 7.4                       |
| I 384.8    | —                             | —                         | 4                             | 4.7                | —   | 10                              | 6.5                       |
| Yb I 328.9 | —                             | 2.2                       | —                             | —                  | —   | 1                               | 1.2                       |
| I 369.4    | 0.17                          | —                         | 1.4                           | 2.7                | 10  | 1                               | 2.0                       |
| Lu I 261.5 | —                             | 1.0                       | —                             | —                  | —   | 1                               | 0.67                      |
| I 339.7    | —                             | —                         | —                             | 25                 | 3   | 30                              | 6.7                       |
| I 347.2    | 11                            | —                         | —                             | —                  | —   | —                               | 10                        |
| I 350.7    | —                             | —                         | 6.7                           | 6.7                | 500 | 50                              | 7.3                       |
| Y I 371.0  | 0.17                          | —                         | —                             | —                  | 10  | 1                               | 2.4                       |
| I 321.6    | —                             | —                         | 1.8                           | —                  | —   | 10                              | 5.3                       |
| Sc I 361.4 | 0.2                           | —                         | —                             | —                  | 10  | 1                               | 1.0                       |

(1)除注明“端视”者外，其余均为常规侧视ICP装置，采用飞动雾化。

(2)“觉察限”亦为一种目视估计出限。

品中痕量稀土元素测定时所采用的分析线及检出限，并与折衷条件下的检出限表值（winge光电法检出限<sup>[315]</sup> 和 Boumans 摄谱目视检出限<sup>[316]</sup>）相比较。可以看出，多数稀土元素的Broekaert等<sup>[410]</sup>的检出限较低，亦优于检出限表值<sup>[315]</sup>。而“觉察限”的明显偏高（约1个数数量级）或者与浓度阶不适当的判断（例如采用过大的K值）有关，而端视式“觉察限”可与 Bonmans 目视检出限相当或更好，而不同元素检出限相差悬殊。La、Eu、Yb、Lu和Y（及Sc）具有较低的检出限，特别是Yb和Y（及Sc）其检出限或“觉察限”可低达ng/ml量级；而轻稀土元素中的Ce、Pr、Nd和Sm，检出能力明显不如其他稀土元素。如前所述，这可能与Yb和Y等具有比其他稀土元素远为简单的光谱和Ce、Pr等具有较复杂的光谱有关。

ICP-AES亦被用于确定某些矿物的经验式和研究杂多酸络合物的化学组成。<sup>[401, 281]</sup>这些应用是和该法具有良好的精密度联系在一起的。长岛弘三等<sup>[410]</sup>曾根据ICP-AES对铌铁矿和钽铁矿中Nb、Ta、Fe、Mn、Al及Zr的全分析数据，确定了该矿物的经验式为  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{0.9} (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Zr})_{2.0} \text{O}_6$ ，与理论公式十分接近。而杂多酸络合物化学组成的确定，其困难在于不同组成的络合物，母原子（常为W和M<sub>o</sub>等）与杂原子（常为As和P等）的比值（“母杂比”）一般相差很小，如果所采用的分析方法不够精密准确，其组成将很难确定。例如，对于钨磷杂多酸和钼磷杂多酸，单个酸或盐分子中可以含有6~18个母原子，1个、2个或多个杂原子。如果杂原子为2个，母原子为17个或18个，其母杂比（分别为17:2及18:2）仅相差5.6%，因此欲确定该比值，所采用的方法必须足够精密准确。由于分析物的分子形式和元素间干扰效应，甚至采用经典化学分析法（重量法、容量法和比色法），分析结果的精密度和准确度有时亦难满足要求。Fernandez等<sup>[281]</sup>考虑到ICP-AES对于

表8—5 若干杂多酸络合物母/杂比(原子比) 实验值和理论值比较

| 杂多酸络合物分子式   | 母/杂比   |        | 误差%    |         | 置信限① (%) |         |
|---|--------|--------|--------|---------|----------|---------|
|   | 理 论    | 实 验    | 绝 对    | 相 对 (%) | 绝 对      | 相 对 (%) |
| $\text{Na}_2[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Mo}_9\text{O}_{24}(\text{CH}_3\text{A})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | 3.000  | 3.006  | +0.006 | +0.20   | ±0.060   | ±2.0    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{CH}_3)_2\text{A}_2\text{Mo}_9\text{O}_{14}\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$         | 4.000  | 4.016  | +0.016 | +0.40   | ±0.068   | ±1.7    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{A})_2\text{Mo}_9\text{O}_{24}\text{H}_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3.000  | 2.993  | -0.007 | -0.23   | ±0.077   | ±2.6    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6[(\text{C}_6\text{H}_5\text{A})_2\text{W}_6\text{O}_{24}\text{H}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    | 3.000  | 2.965  | -0.035 | -1.15   | ±0.030   | ±1.0    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7[(\text{CH}_3\text{A})_2\text{W}_7\text{O}_{24}\text{H}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$             | 7.000  | 6.963  | -0.037 | -0.53   | ±0.068   | ±1.0    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7[(\text{C}_6\text{H}_5\text{A})_2\text{W}_7\text{O}_{24}\text{H}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    | 7.000  | 7.039  | +0.039 | +0.54   | ±0.058   | ±0.8    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5[(\text{C}_6\text{H}_5\text{A})_2\text{W}_5\text{O}_{24}\text{H}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$    | 3.000  | 2.990  | -0.010 | -0.33   | ±0.044   | ±1.5    |
| $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6[(\text{C}_6\text{H}_5\text{A})_2\text{W}_6\text{O}_{24}\text{H}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$    | 3.000  | 2.920  | -0.080 | -2.66   | ±0.048   | ±1.6    |
| $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$   | 12.000 | 12.047 | +0.047 | +0.39   | ±0.135   | ±1.1    |

①置信概率95%

W、Mo、As和P分析所具有的元素间相互干扰效应小和精密度好的特性，可能成为确定杂多酸化学组成的有效方法。为了更有效地补偿干扰效应，他们采用了参比溶液总溶质浓度与分析样品相匹配技术，由于这些测量中，分析物浓度大大高于检出限，使得所提供的结果具有良好的精密度。母杂比从3到12的9种杂多酸络合物的分析结果表明，母杂比测量的相对误差为0.2~2.66%，而置信概率为95%时的置信限相对值为0.8~2.6%，如表8—5所示。

ICP-AES在其他非导体材料分析方面的应用还包括陶瓷和玻璃分析<sup>[417, 418]</sup>、无机盐分析<sup>[419]</sup>及其他多变的非常规样品的分析。<sup>[425, 428]</sup>例如秦国珍<sup>[418]</sup>曾采用ICP-AES测定了高铝瓷中的Ca、Mg、Si和Fe，杨增田等<sup>[419]</sup>采用该方法分别测定了卤水、氢氧化镁和氧化镁化工生产过程中滤液以及镁盐中的B，Boumans等<sup>[428]</sup>亦用ICP-AES测定了铬酸蚀刻液( $\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ )中的Ni、18%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的Sn， $\text{LiBF}_4$ 中的B和Li等。

表8—6列出了ICP-AES在地质物料和一般非导体材料分析方面应用的一些例子及其操作条件。

#### 8.4 金属合金分析和薄层分析

ICP-AES初期的应用中，金属合金材料的分析居多。导论中曾指出，在1976年以前，ICP-AES在该领域的应用曾一度处于领先地位。金属合金经典发射光谱分析方法（多用固体样品）的主要困难在于样品化学组成，结晶组织和组分均匀性的影响比较严重，参比样品难得到。ICP-AES多采用溶液法，并具有较好的抗干扰能力，所以经典光谱法的上述困难得到有效的克服。这是该法用于金属合金分析的优点之一；但是，分析物必

表8-6 ICP-AES用于地质物料和一般非导体材料分析的例子及操作参数

| 样 品   | 被测元素                                | ICP主要操作参数  |           |              |           | 备 注  | 文献    |
|-------|-------------------------------------|------------|-----------|--------------|-----------|--|-------|
|       |                                     | 频 率<br>MHz | 功 率<br>kW | 载 气<br>L/min | 高 度<br>mm |  |       |
| 地化样品  | Cu,Pb,Zn,Co,Ni                      | 27         | 1.0       | 1.0          | 20        |  | [388] |
| 硅酸盐岩石 | Al,Ba,Ca,Cr,Cu、Fe,Mg,Mn,Na,Si,Ti,Zr | 27,12      | 1.2       | 1.0          | 18,26     |  | [335] |
| 地质样品  | Al,Ba,Ca,Fe,Mn,Na,Si,Ti             |            | 1.2       | 1.0          | 14,18     |  | [332] |
| 硅酸盐岩石 | Al,Ca,Fe,K,Mg,Mn,Na,Si,Ti           | 27,12      | 1.6       | 0.7          | 17.5      |  | [333] |
| 地质样品  | Ag,Au,Bi,Cd,Cu,Pb,Zn                | 27         | 1.0       | 22psi        | 18.5      | Aliquat 336-MIBK萃取富集   | [404] |
| 岩石    | U                                   | 27,12      | 1.0       | 1.0          | 20        |  | [420] |
| 硅酸盐岩石 | Zr                                  | 27,12      | 1.4       | 0.85         | 15        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 熔融 | [431] |
| 硅酸盐岩石 | B                                   | 27,12      | 1.25      | 1.6          | 15        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 熔融                                 | [432] |
| 硅酸盐岩石 | Al,Ca,Fe,Mg,Si等                     | 50         | 1.2       | 1.2          | 15~19     |  | [402] |
| 硅酸盐岩石 | Ba,Co,Cr,Cu,Li,Ni,Sc,Sr,V,Zr        | 27,12      | 1.6       | 0.85         | 17.5      |  | [421] |

续表8-6

| 序号 | 被测元素   | ICP主要操作参数 |          |                        |          | 备注      | 文献    |
|----|--|-----------|----------|------------------------|----------|---------|-------|
|    |  | 频率<br>MHz | 功率<br>kW | 载气<br>L/min            | 高度<br>mm |         |       |
| 1  | Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Ti   | 30~40     | 0.7      | 1A                     |          |         | [545] |
| 2  | Mn, Ti   | 30~40     | 0.7      | 1A                     |          |         |       |
| 3  | Ag, B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr | 30~40     | 0.5      | 1A                     | 11~12    | 双高频粉末进样 | [546] |
| 4  | Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni等                 | 27, 12    | 1.6      | 0.6~0.7                | 15       | 草酸浸取    | [422] |
| 5  | Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn, Zr, Si,                   | 27, 12    | 1.6      | 1.0                    | 16       |         | [403] |
| 6  | Be, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Ti, V, Zr, Y   | 33        | 0.70A    | 2.25kg/cm <sup>2</sup> | 16       |         | [5]   |

续表8-6

| 样 品            | 被测元素  | ICP 主要操作参数 |          |             |            | 备 注   | 文献    |
|----------------|---|------------|----------|-------------|------------|---|-------|
|                |   | 频率<br>MHz  | 功率<br>kW | 载气<br>L/min | 高度<br>mm   |   |       |
| Ti             | Ti  | 27, 12     | 4.5 最大   |             | ~10        | 二-乙基二硫代氨基<br>甲酸镁萃取<br>N <sub>2</sub> -Ar ICP<br>[424] | [423] |
| 铁矿等            | Al, Ba, Ca, Ce, Co,<br>Cr, Fe, Hf, Mg, Mn,<br>P, Sc, Si, Ti, V, Zn,<br>Zr | 40, 68     | 0.5~1.0  | 0.8~1.05    | 16         |   |       |
| 锆石             | Al, Ca, Cr, Fe, Mg,<br>Mn, Si, Ti, V                                      | 7          | 10 (放电)  | 2.5         | 16         | N <sub>2</sub> -Ar ICP<br>[425]                       | [425] |
| 铬铁矿、菱镁矿        | Al, Ca, Cr, Fe, Mg,<br>Mn, Na, Si, Ti                                     | 7          | 15 (放电)  | 2~3         |            |   | [31]  |
| 锆              | Hf, Th, Zr, Y   | 27, 12     |          |             |            | Th用三-正辛基氯<br>萃取富集<br>[343]                            |       |
| 锆石             | Hf, Zr  | 27         |          | 0.55        | 15         | LiBo <sub>2</sub> 分解样品<br>[427]                       | [427] |
| 铌铁矿，钽铁矿<br>矿物等 | Nb, Ta, Zr, Fe, Mn<br>Au, Ir, Os, Pd, Pt,<br>Rh, Ru                       | 27         | 1.2      | 0.4         | 12         |   | [416] |
|                |   | 27         | 1.0~1.25 | 1           | 20, 22, 26 | 锍试金富集等  | [406] |

续表8—6

| 样 品   | 被测元素   | ICP主要操作参数    |                     |                   |               | 备 注                                     | 文献    |
|-------|--|--------------|---------------------|-------------------|---------------|---|-------|
|       |  | 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW)         | 载 气<br>(L/min)    | 高 度<br>(mm)   |   |       |
| 矿物等   | Au、Ir、Os、Pd、Pt、Rh、Ru                           | 27           | 0.8                 | 1.3               | 25, 30, 35    |   | [407] |
|       | Ag、Au、Pd、Pt                                    |              |                     |                   |               | DPTU和<br>二氯乙<br>烷溶液   TPP萃取             | [409] |
| 工艺材料等 | Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y | 27, 12       | 1.05<br>1.85<br>2.0 | 0.5<br>0.5<br>0.5 | 16<br>19<br>6 |   | [410] |
|       | La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Yb、Lu、Y          |              |                     |                   | 12            |   |       |
| 矿物等   | Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y | 27           | 1.25~1.5            |                   |               |   | [411] |
|       | Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y |              | 4.5                 | 2.0               | 12            | 低品位时用离子交换<br>富集, N <sub>2</sub> -Ar ICP | [412] |
| 地质样品等 | Sc、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Yb、Y                   |              | 1.1                 |                   |               |   |       |
|       | Sc、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Yb、Y                   |              |                     |                   | 15~16         | 直接分析或离子交换<br>富集                         | [415] |

续表 8-6

| 样 品                            | 被测元素              | ICP 主要操作参数 |           |              |           | 备 注           | 文献    |
|--------------------------------|-------------------|------------|-----------|--------------|-----------|---------------|-------|
|                                |                   | 频 率<br>MHz | 功 率<br>kW | 载 气<br>L/min | 高 度<br>mm |               |       |
| 地质样品                           | Sc 及稀土 (ppb 级)    | 30~40      | 阳流        | 0.8          | —         | 端视法, 阴子交换富集   | [413] |
| 岩石                             | 15 个稀土            | 27, 12     | 1.15      | 0.45         | 14.5      | 离子交换富集        | [414] |
| 冶金炉渣等                          | Sc, La, Ce, Yb, Y | 30~40      | 阳流        | 0.8          | 12~14     | P507 反相萃取色谱富集 | [344] |
| 杂多酸                            | As, P, Mo, W      | 27.12      | 1.4       | 0.62         | 12        | ARL31000 光谱仪  | [428] |
| LiBF <sub>4</sub>              | B, Li             | 50         | 1.15      | 1.45         | 15        |               | [281] |
| 铬酸蚀刻液                          | Ni                | 50         | 1.15      | 1.45         | 15        |               | [429] |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Sn                | 50         | 1.15      | 1.45         | 15        |               | [429] |
| HF (氢氟酸)                       | Si                |            |           | 1.2          |           | 用带石墨注入管的炬管    | [334] |
| 磷酸盐                            | P                 | 27, 12     | 1.4       | 0.5          | 8         | 氢化法           | [178] |

续表8—6

| 样 品                    | 被测元素   | ICP主要操作参数 |                  |             |          | 备 注   | 文献    |
|------------------------|--|-----------|------------------|-------------|----------|---|-------|
|                        |  | 频率<br>MHz | 功率<br>kW         | 载气<br>L/min | 高度<br>mm |   |       |
| 卤水、MgCl <sub>2</sub> 等 | B  | 27.5      | 阳流               | 1.33        | 12       |   | [419] |
| 氯化物溶液                  | Fe、Cu、Pb、Zn  | 7         | 0.85 A<br>10(最大) | 2.5         | 15       | N <sub>2</sub> -Ar-ICP  | [425] |
| 助极液                    | Ag、Al、As、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni等                          | 7         | 10(最大)           | 2.5         | 15       | N <sub>2</sub> -Ar-ICP  | [425] |
| 活性炭吸附物                 | Ag、Au、Cu、Fe、Ni、Si、Ca                                       | 7         | 10(最大)           | 2.5         | 15       | N <sub>2</sub> -Ar-ICP  | [425] |
| 磷酸盐                    | Mg、P   | 7         | 10(最大)           | 2.5         | 15       | N <sub>2</sub> -Ar-ICP  | [425] |
| 陶瓷材料                   | ME、Mn、Nb、Ni、Ti、Zr  | 7         | 1.5              | 2.5         | PGS-2摄谱仪 | [417]   |       |
| 高岭矿等                   | Ca、Fe、Mg、Si  | 30~40     | 阳流               | 1.0         | 16       | HCl腐蚀溶液   | [418] |
| 铝化物<br>(石油催化制)         | As、B、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Pd、Pt、Re、Si、Sn、Ti、 | 27.12     | 1.8              | 1.6         | 16       | 重碳酸钠川上水。<br>加氯化钾用<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、加氯<br>用NaOH溶(熔)样 | [547] |

续表8--6

| 样<br>品<br>名<br>称     | 被测元素  | ICP主要操作参数               |                |                |          | 文献   |
|----------------------|---|-------------------------|----------------|----------------|----------|--|
|                      |   | 频率<br>MHz               | 功率<br>kW       | 载气<br>L/min    | 高度<br>mm |  |
| V、Zn                 |   | 5(最大)                   |                |                |          | [433]  |
| 电解脱络物<br>Ni、Pb、Sn、Zn | As、Cd、Cu、Fe、Mg                              |                         |                |                |          |  |
| 铝矿<br>煤等             | AS、Sn<br>Ce、Co Cu、Fe、La、<br>Mu、Mo、Ni、Pb、Ti  | 30<br>40, 68<br>0.5~0.8 | 2.5<br>0.8~0.9 | 2.0<br>0.8~0.9 | 14~16    | [231]<br>[434] HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> , 消解<br>或干法灰化 |
| 煤灰                   | Th、U、V、Zn<br>Al、Ca、Fe、K、Mg、<br>Na、P、S、Si、Ti |                         |                |                |          | [430]  |

须预先转化为溶液（有时这是十分困难和费时间的），在一定程度上又妨碍了ICP-AES在金属合金分析领域中的应用更迅速地发展。

尽管金属合金样品的化学组成与地质样品相比较为简单，但是样品处理仍是个很大的问题。虽然已有激光进样和控波光源“采样和激发分开分析系统”（SSEAS）等固体样品进样装置推荐（参看3.5.3），但溶液进样法仍是一种金属合金样品分析的最基本的分析方法。样品分解和处理方法视样品而异。对于一般样品，多采用HCl-HNO<sub>3</sub>溶解。例如Fassel等<sup>[435]</sup>曾用HCl（1:1）和HNO<sub>3</sub>混酸分解样品的方法，用火焰AES测定了低高合金钢中的Al、Co、Cr、Cu、Mn、Ni及V等合金组分（制成5mg样品/ml样液）。对于几种高碳钢及高硅钢样品，虽有不溶残渣余留（可能是元素C及Si），但用光谱法检查表明，并不影响上述合金组分的测定。Butler和Fassel等<sup>[436]</sup>亦用此种溶样方法用于ICP-AES，测定了低和高合金钢中合金元素Al、Cr、Cu、Mn和Ni（含量10~20%），以及杂质元素La、Ce、Pr、Nd、Zr、W及Pb。Ward等<sup>[437]</sup>亦推荐了用HNO<sub>3</sub>-HCl溶解Fe基合金和Cu基合金（溶解Cu基合金时，先加入1ml浓HNO<sub>3</sub>，待反应平静后再加入HCl），而用HCl（1:1，体积比）溶解Al基合金的方法（在Fe基和Al基合金溶解时亦分别观察到不溶的C粒和黑色的Si粒，将其沉淀除去而不影响测定），并采用浓度比较准技术（参看7.2）分别测定了铁基合金中17种元素，Cu基合金中14种元素和Al基合金中12种元素。Iwasaki等<sup>[438]</sup>和White等<sup>[439]</sup>曾分别采用HF-HNO<sub>3</sub>及HF-HCl溶解Ti合金和Zr合金（过量HF用H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>络合），他们曾分别用这种溶样方法测定了Ti合金中的小量成分Al、Sn、Zr、Mo、V、Mn及Si，以及Zr合金中的Hf、Cr、Fe和Sn。田中勇等<sup>[439]</sup>亦详细探讨了测定低合金钢中合金元素及杂质元素（包括

Al、As、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Si、Sn、Ti及V)的最佳条件，分析了35种低合金钢样品。Watson等<sup>[426]</sup>推荐用Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>熔融的方法分解合金样品(如Cr—Fe、Mn—Fe和Al—Fe合金等)，熔融物溶于HNO<sub>3</sub>。若于参比溶液中加入等量的Na盐，以Ca和Al为基体元素，加入Sc为参比元素，则所得参比溶液可作为“万能”(“universal”)校准液(含有所有分析元素)而用于各种冶金样品分析，其准确度可与AAS及XRF法相匹敌或更好，百分相对标准偏差为1%数量级或更好。

为提高钢中痕量元素的检出能力和减小光谱干扰，各种预分离富集技术具有重要的作用。例如秋吉孝则等<sup>[440]</sup>用微波等离子体光谱法测定钢中痕量B时所采用的B与甲醇反应生成易挥发的B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>蒸馏富集法，蒸馏液亦可用于ICP-AES测定。氯化物生成预富集法对于钢中痕量有害元素As、Sb、Bi、Pb和Sn的测定同样具有重要意义。例如该法曾用以测定钢中0.01~0.05%品位的As<sup>[378]</sup>和痕量Sn<sup>[441]</sup>。如前所述，低合金钢中P的测定时采用二苯甲基二硫代氨基甲酸盐萃取分离法，可以有效地消除Cu等引起的光谱重叠干扰，其检出限为0.0028%。

[842]

ICP-AES在金属和合金的分析应用中，难熔难挥发元素——例如稀土、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Mo及Pt族元素的测定占有较大的比重。如前所述，这主要是因为该法对于这些元素具有较好的检出能力<sup>[442]</sup>(由于ICP放电良好的蒸发—原子化能力，以及这些元素多具有较灵敏的离子谱线，在ICP放电中表现出明显的过布居效应)。早在1969年Dickinson<sup>[442]</sup>即用此法测定了铁中的Ce、Nb、Ti和V，发现其检出限比报道的火焰发射及原子吸收光谱法优2~4个数量级。Seuilliat和Robin等<sup>[443]</sup>采用超声雾化-ICP-AES测定铁基合金中的Y、La、Nd、Dy和Lu等稀土元素及锆基合金中的Hf，所得结果亦优于氧化二氮(N<sub>2</sub>O)

-乙炔 ( $C_2H_2$ ) 焰原子吸收光谱法。Newland<sup>[444]</sup>亦用该法(超声雾化-ICP-AES)测定了普碳钢和低合金钢中La、Ce和Pr(以Fe为参比元素)，对于Ce而言，其分析结果与X射线荧光光谱法和中子活化的结果相吻合。Endo等<sup>[445]</sup>则报道了钢中La、Ce、Nb、Zr及Al(制成0.5%样品溶液)的测定方法，用含有和分析样品溶液相同量的酸和Fe基体的溶液作为参比溶液以补偿酸及Fe基体的可能干扰，分析结果的百分相对标准偏差为1~8.5%。上面曾介绍的由Butler和Fassel等<sup>[436]</sup>所推荐的低高合金钢中7个杂质元素的测定中亦有6个是属难熔难挥发元素。为了更有效地测定这些元素，有时亦宜采用预分离富集技术，如萃取和离子交换技术，其应用原理与曾经介绍的没有两样。

值得指出，对于上述这些难熔难挥发元素以及Al为基体或合金元素的各类金属合金样品的分析，ICP-AES更具有独特的优点。这主要是由于该法非光谱干扰小，样品中各组分的测定受这些元素——稀土、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Mo及Al的影响往往可以忽略。众所周知，对于这些合金的分析，原子吸收光谱法(AAS)不是无法进行就是需要采用复杂的处理手续，因为在火焰中这些元素所引起的化学干扰十分严重，而采用石墨炉原子化技术，很多元素可能生成稳定的碳化物，而使挥发-原子化难以进行。<sup>[18]</sup>

如何消除和校正光谱干扰，是金属合金ICP-AES测定最麻烦的问题之一(自然，溶样也是一个麻烦问题)，而Fe基合金及其他以具有复杂多线光谱的元素(如U、Th、Zr、Hf、稀土等)为基体组分的合金尤其如此。除了分离富集技术可资利用外，选用大线色散率和分辨率的光谱仪是减小这种干扰常用的方法。徐锦瑞(音译)等<sup>[446]</sup>曾采用中阶梯光栅单色仪( $\lambda = 213 nm \text{ 时}^{-1}/D_o = 0.33 \text{ \AA/mm}$ )消除了钢中P测定时的光谱干扰，

在该场合最强的分析线P1213.618nm不受Fe I 213.556及Fe I 213.652nm的干扰，而当Cu浓度较低时，尽管Cu I 213.598nm与P1213.618nm仅相差0.2Å，仍可分辨开。

ICP-AES亦可用于薄层和逐层分析。例如此法曾用于测定Fe-Al-Si薄层组分、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄层的Y/Eu比及进行半导体Si表面Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄层(0.4~1.5μm)中Si的逐层分析，<sup>(428)</sup>以及用于半导体外延层Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As薄层(1~3μm)中Ga/AI比的逐层分析。<sup>(447)</sup>

表8—7列出了ICP-AES在金属合金材料及薄层分析方面应用的一些例子及相应操作条件。

## 8.5 高纯物质分析

发射光谱法是高纯物质中痕量和超痕量杂质元素传统的分析方法之一。第二次世界大战以后，随着科学技术（如半导体技术、原子能技术、激光技术和航天技术等）的发展，对各种材料和试剂纯度的要求日益提高，出现了高纯物质和超（高）纯物质。在分析化学中，常把样品中含量超过1%的组分称为大量组分，含量在0.01~1%范围者称小量组分，而<0.01%（即100ppm）组分称为痕量组分，其中<0.0001%（即1ppm）者称为超痕量组分。“高纯物质”或“超（高）纯物质”概念，至今仍无统一规定，一般是指纯度不低于99.99%（所谓4个“9”）或更高（如5个“9”和6个“9”等）的一类物质，即其中仅含有痕量或超痕量级的杂质组分。

ICP-AES在高纯物质和超（高）纯物质分析中的应用报道相对较少。这可能是由于样品溶液中（当采用溶液气溶胶进样方法时）高浓度基体组分将使雾化发生困难，或造成大的光谱干扰（即使由基体引起的非光谱干扰可以忽略）所致。而采用稀释法

表8-7

ICP-AES用于金属合金材料分析和薄层分析的例子及操作参数

| 样 品            | 被测元素  | ICP主要操作参数   |             |                | 备 注         | 文献      |       |
|----------------|---|-------------|-------------|----------------|-------------|---------|-------|
|                |   | 频率<br>[MHz] | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |         |       |
| 高合金钢           | Al,Cr,Cu,Mn,Ni,<br>As,Pb,La,Ce,Pr,<br>Zr,Nb,W                       | 29~30       | 2,1.75      | 1,1            | 18          |         | [436] |
| 普碳钢, 低合金钢<br>钢 | La,Ce,Pr,Nd<br>Al,La,Ce,Nb,Zr<br>Al,As,Co,Cr,Cu,<br>Mn,Mo,Ni,Si,Sn, |             |             | 0.64           | 15          |         | [444] |
| 低合金钢           | Ti,V  | 27,12       | 1.6         | 0.5            | 16          |         | [445] |
| 高合金钢等          | Cr,Mn,Mo,Nb<br>Cr,Cu,Mn,Mo,Ni,<br>Si,V                              | 27,12       | 1.6         | 0.5            | 16          | 结合萃取预富集 | [448] |
| 低合金钢<br>钢      | Al,B,Cr,Cu,Mn<br>Al,Cr,Mn,Ti,W,<br>Ce                               | 15(最大)      | 2~3         |                |             |         | [31]  |
|                |   |             |             |                |             |         |       |

续表 8-7

| 样 品    | 被测元素                         | ICP主要操作参数   |                              |                                     |             | 备 注  | 文献    |
|--------|------------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------|--|-------|
|        |                              | 频率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW)                  | 载 气<br>(L/min)                      | 高 度<br>(mm) |  |       |
| 中低合金钢  | Al、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Ti、V、Zr | 30~40       | 阳流<br>0.75~0.8A<br>0.85~0.9A | 0.6~0.7<br>18                       | 15          |  | [449] |
|        | Al                           | 30~40       | 阳流<br>0.80~0.85A             | 0.66kg/cm <sup>2</sup><br>压力<br>2.5 | 12.5        | 采用双雾化器                                       | [548] |
| 锡基合金   | B                            | 27.12       | 1.1<br>1.6                   | 1.5                                 | 15          | 以BF <sub>3</sub> 蒸留和<br>BF <sub>4</sub> 离子萃取 | [450] |
|        | 金属、硅等                        | 27.12       | 1.1<br>1.6                   | 1.5                                 | 14          | 低观测高度可减小<br>光谱干扰                             | [451] |
| 硅轴承合金等 | S (SI180, 737nm)             | 27.12       | 1.4                          | 0.5                                 | 10          | 用中阶梯光栅光谱<br>仪                                | [446] |
|        | P (PI213, 618nm)             | 27.12       | 1.4                          | 0.5                                 | 10          | 用中阶梯光栅光谱<br>仪                                | [446] |
| 钢      | P (PI214, 911nm)             | 27.12       | 1.6                          | 0.85                                | 12.5        | 用二苯甲基二硫代<br>氨基甲酸盐萃取除<br>去Cu等光谱干扰             | [342] |
|        |                              |             |                              |                                     |             |  |       |
| 低合金钢   |                              |             |                              |                                     |             |  |       |
|        |                              |             |                              |                                     |             |  |       |

数据表 8—7

| 样 品   | 被测元素  | ICP主要操作参数 |             |                |             | 备注                          | 文献    |
|-------|---|-----------|-------------|----------------|-------------|-----------------------------|-------|
|       |   | 频率<br>MHz | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(nm) |                             |       |
| 低合金钢  | Sn  | 27, 12    | 3.3         | 1              |             | 氯化法, N <sub>2</sub> - [441] | [425] |
| 铁铬合金  | Cr (~53%)、Fe (~36%)、Al、Ca、Mg、Si   | 7         | 10          | 2.5            | 15          | ArICP                       | [425] |
| 铁锰合金  | Mn、Fe、Si、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~61%)、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~1.5%) | 7         | 10          | 2.5            | 15          |                             | [425] |
| 钼轴承合金 | Cu、Fe、Mg、Mn、Ti、Zn、Zr  | 36        | ~4          | 3              | 20~30       |                             | [426] |
| 铝合金   | Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si、Ti  | 30~40     | 阳流0.85A     | 0.5            | 16          | HNO <sub>3</sub> -HCl-HF溶解  | [454] |
| 铝基合金  | Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、P、Pb、Sb、Sn、Zn  |           | 1.2         | 0.7            | 18          |                             | [351] |

续表8—7

| 样 品     | 被测元素   | ICP主要操作参数                                  |                                  |                               |                |                | 参 考 文 献        |
|---------|--|--|----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|         |  | 频率<br>(MHz)                                | 功 率<br>(kW)                      | 载气<br>(L/min)                 | 高 度<br>(mm)    | 备 注            |                |
| 铜基合金    | Cu、Ag、Al、As、Bi、Cd、Fe、Mn、Ni、P、Pb、Sb、Sn、Zn   | 1.2  | 0.7                              | 18                            | 用浓鹽比校准技术       | [351]          |                |
| 铁基合金    | Fe、Al、As、B、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Si、Ta、Ti、V、W、Zr                                    | 1.2  | 0.7                              | 18                            |                |                | [351]          |
| 铝合金等    | Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Ti、Zn  | 30~40                                      | 阳流<br>0.8A                       | 20                            |                | [48]           |                |
| 镍基、铁基金属 | La、Ce、Pr、Nd<br>Al、B、Co、Cr、Cu、He、Hf、Mn、Mo、Nb、Si、Ta、Ti、V、W<br>P<br>Sm (~36%)、Co (~62%) | 27, 12<br>27, 12<br>27, 12<br>27, 22<br>50 | 1.0<br>1.4<br>0.5<br>1.2<br>1.15 | 16<br>18<br>16<br>0.8<br>1.45 | 控波火花进样及浓度比校准技术 | [456]<br>[196] | [376]<br>[429] |

表8—7

| 样 品   | 被测元素   | ICP主要操作参数 |             |                |             | 备 注  | 文献            |
|---|--|-----------|-------------|----------------|-------------|--|---------------|
|   |  | 频率<br>MHz | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |  |               |
| 钛合金等  | Ti   | 27.12     | 1.7         | 0.38           | 12          | 用中阶激光剥光端<br>仪二阶导数光谱  | [456]         |
| Fe-Al-Si合金  | Fe、Al、Si、Y、Eu、Si <sup>50</sup>               |           | 1.15        | 1.45           | 15          |  | [429]         |
| Gd-Ga石榴石<br>等薄膜                                   | Ca、Ge、Fe、Lu、Sm、 <sup>27,12</sup>             |           | 1.2         | 0.5            | 15          | 用H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 为腐蚀<br>液   | [457]         |
| Y<br>Al、Ga  |  | 30-40     | 阴流          | 0.8            | 15          | 用H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>等为腐蚀液          | [447]         |
| 半导体外延薄膜<br>(Ga <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> As) |  |           | 0.8~0.9A    |                |             |  |               |
| 高温合金氧化膜   | Al、Co、Cr、Fe、Mn、 <sup>27,12</sup><br>Mo、Ni、Ti |           | 1.25        | 1.0            | 14.5        | 用H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 为腐蚀液<br>(电解) | [458,<br>459] |

可能使痕量或超痕量级杂质无法检出。因此，各类预分离富集技术对于高纯和超（高）纯物质分析往往是不可缺少的。

上海硅酸盐研究所<sup>[460]</sup>曾采用ICP-AES法测定了高纯SiCl<sub>4</sub>中的痕量杂质Mn、Fe、Cr、V、Ti、Cu、Ni和Co。SiCl<sub>4</sub>在接近室温下借助于缓慢流动的N<sub>2</sub>气流而缓慢蒸发，残渣用HF溶解，在70~80°C加热以驱除残留硅酸，然后再用0.5 ml 3NHCl溶解并用水稀释，用摄谱法进行测定，其检出限(K=2)分别为Mn 0.3, Cr、Cu和V 0.7, Fe和Ti 1.0, Co和Ni为7 ng/ml。朱锦方等<sup>[461]</sup>报道了BN中痕量Cu、Ti、V、Cr、Co和Ni的测定方法，用HCl—HF高压封溶（在140~150°C溶解8 h），蒸至近干，用HNO<sub>3</sub>—HCl处理和溶解残渣（以分解BN溶解后所生成的大量硼酸铵），加入甲醇以蒸发除去B（生成B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>挥发除去）。采用去溶装置和摄谱法分析，其检出限分别为C. 30, Cr 1, Cu 0.3, Ni 10, Ti 1及V 1 ng/ml。

Himansu和Barnes<sup>[462]</sup>则采用聚二硫代氨基甲酸盐螯合树脂(PDTC)和聚丙烯酰胺肟螯合树脂(PAAO)富集法测定了高纯石墨中的痕量Al、Cu、Fe、Si、Ti和V，其检出限(K=3)分别为0.17, 0.1, 0.16, 0.4, 0.08和0.16 μg/g(即ppm)。石墨先经灰化后溶于HCl—HNO<sub>3</sub>(3:1)，并用水稀释。除了Al(I)系用PAAO树脂富集外，其余元素均采用PDTC树脂进行富集。

ICP-AES在高纯稀土氧化物分析中的应用日益增多，朱锦方等<sup>[463]</sup>曾采用此法测定了高纯La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中9个非稀土杂质(Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Ti和V)，其检出限为0.3~30 μg/g(溶质浓度为10 mg/ml)。陈新坤等<sup>[464]</sup>则采用此法同时测定了高纯La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中14个稀土杂质和10个常见非稀土杂质(Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及Y)，其检出限(K=3，按式(6-14)及(6-33)计算)

算,  $(RSD)_b \approx 0.04$ ] 为  $0.008 \sim 13.5 \mu\text{g/g}$  (溶质浓度  $30 \text{ mg/ml}$ )。为减小光谱干扰, Ishii 等<sup>[443]</sup> 曾采用中阶梯光栅光谱仪和二阶导数光谱法测定高纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  中 ppm 级的 14 个稀土杂质(由 Ce 至 Lu 及 Y), 其检出限为  $1 \sim 10 \mu\text{g/g}$  (溶质浓度  $10 \text{ mg/ml}$ )。曾云鹗等<sup>[444]</sup> 亦采用 ICP-AES 测定了高纯  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中 14 个稀土杂质, 除了 Ce 和 Pr 外, 多数稀土元素检出限 ( $K = 2$ ) 为  $0.3 \sim 1 \mu\text{g/g}$ 。田中俊德等<sup>[445]</sup> 亦报道了高纯  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中痕量稀土杂质的分析结果。最近 Mahanti 等<sup>[471]</sup> 在高纯铝中痕量稀土杂质测定时亦采用 ICP-AES 方法。表 8-8 列出不同文献在痕量稀土元素分析时所用分析线及检出限。可见, 对于多数稀土元素, 不同基体不同文献所得检出限数据是相当吻合的, 虽然所采用的仪器条件和分析方法很不相同。但从所有检出限数据来看, ICP-AES 只能用于纯度为  $99.9\% \sim 99.99\%$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (及 Al 等) 的分析。而对于更高纯度的样品的分析必须采用预分离富集技术, 这不仅对于提高痕量稀土元素的检出能力是必要的, 而且对于减少稀土元素多线光谱的干扰也是不可缺少的 (但 La 和 Y, 特别是 Y 的光谱与其他稀土元素相比还比较简单)。陈新坤和翁永和等<sup>[346]</sup> 曾经采用 P507 萃淋树脂萃取色谱与 ICP-AES 相结合的技术测定了高纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  中 14 个痕量稀土杂质 (分离操作参看 7.1.4), 可用于纯度为 5 个 “9” 或 6 个 “9”的高纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  中痕量稀土杂质的测定。ICP-AES 直接法测定其他高纯稀土化合物中的痕量稀土 (和非稀土) 杂质, 困难还会多些。<sup>[354]</sup> 因此进一步探讨有效的预分离富集技术, 对于改善 ICP-AES 的分析功能具有重要意义。

ICP-AES 在高纯铀化合物分析中的应用, 也有一些报道<sup>[5, 446-468]</sup>。包括同位素比值测定<sup>[468]</sup> 和铀化合物中痕量杂质的测定, 对于后者一般必须经过预分离富集手续, 以减小 U 的多线光谱重叠干扰并使痕量组分得到富集。例如潘复兴等<sup>[5]</sup> 曾采

表8—8 高纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和Al中痕量稀土元素测定时  
所用分析线及其检出限( $K=2$ ) ( $\mu\text{g/g}$ ) ①

| 分析线<br>(nm) | $\text{La}_2\text{O}_3$ 基体 |         | $\text{Y}_2\text{O}_3$ 基体 |         | Al基体<br>文献[471] |
|-------------|----------------------------|---------|---------------------------|---------|-----------------|
|             | 文献[462]                    | 文献[463] | 文献[464]                   | 文献[465] |                 |
| La I 408.67 | —                          | —       | 0.27                      | 0.33    | 5               |
| Ce I 404.08 | 7.5                        | 6.7     | —                         | —       | —               |
| I 413.77    | —                          | —       | 2.1                       | —       | 3.1             |
| I 446.02    | —                          | —       | —                         | 3.3     | —               |
| Pr I 414.31 | —                          | 6.7     | —                         | —       | 1.8             |
| I 417.94    | 7.3                        | —       | —                         | —       | —               |
| I 418.95    | —                          | —       | 4.3                       | —       | —               |
| I 422.54    | —                          | —       | —                         | 1.3     | —               |
| Nd I 401.23 | —                          | —       | 0.70                      | 1.3     | —               |
| I 415.61    | 9.0                        | —       | —                         | —       | —               |
| I 430.35    | —                          | 6.7     | —                         | —       | 0.55            |
| Sm I 356.83 | —                          | 6.7     | 1.1                       | 2       | —               |
| I 367.08    | 5.3                        | —       | —                         | —       | —               |
| I 359.26    | —                          | —       | —                         | —       | 2.0             |
| Eu I 372.50 | 3.2                        | —       | —                         | —       | —               |
| I 381.97    | —                          | 1.3     | —                         | —       | 0.14            |
| I 390.71    | —                          | —       | 0.23                      | 0.33    | —               |
| Gd I 342.25 | —                          | —       | 0.23                      | —       | 0.73            |
| I 335.05    | —                          | —       | —                         | 1.3     | —               |
| I 354.94    | —                          | 3.3     | —                         | —       | —               |
| I 358.50    | 2.9                        | —       | —                         | —       | —               |
| Tb I 350.92 | 1.5                        | 2.7     | 0.53                      | 1.3     | 0.67            |
| Dy I 353.17 | 0.45                       | 3.3     | 0.13                      | 3.3     | 0.43            |
| Ho I 339.90 | —                          | —       | —                         | 0.67    | —               |
| I 341.65    | —                          | —       | 0.97                      | —       | —               |

续表8-8

| 分析线<br>(nm) | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基体 |         | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基体 |         | Al基体<br>文献[471] |
|-------------|-----------------------------------|---------|----------------------------------|---------|-----------------|
|             | 文献[462]                           | 文献[463] | 文献[464]                          | 文献[465] |                 |
| I 345.60    | —                                 | 1.3     | —                                | —       | 0.34            |
| I 348.48    | 1.6                               | —       | —                                | —       | —               |
| Er I 337.27 | 0.35                              | 1.3     | —                                | 0.38    | —               |
| I 349.94    | —                                 | —       | —                                | —       | 0.73            |
| I 390.63    | —                                 | —       | 0.43                             | —       | —               |
| Tm I 342.51 | —                                 | —       | 0.17                             | 0.67    | —               |
| I 346.22    | —                                 | —       | —                                | —       | 0.32            |
| I 376.13    | —                                 | 3.3     | —                                | —       | —               |
| I 376.19    | 1.7                               | —       | —                                | —       | —               |
| Yb I 328.94 | 0.087                             | 0.67    | —                                | —       | —               |
| I 369.42    | —                                 | —       | 0.10                             | 0.13    | 0.087           |
| Lu I 261.54 | 0.18                              | 0.67    | —                                | 0.13    | 0.087           |
| I 350.74    | —                                 | —       | 0.63                             | —       | —               |
| Y I 371.03  | 0.27                              | 0.67    | —                                | —       | —               |

①不同文献的检出限数据均换算为K = 2

用磷酸三丁酯-聚三氟氯乙烯(TBP-Kel-F)反相萃取色谱法分离U，然后用ICP-AES测定富集物中的杂质，成功地测定了硝酸铀酰中的Cr、Mo、W和V。Floyd等<sup>[487]</sup>曾推荐了高纯UF<sub>6</sub>中30个痕量杂质测定的步骤。他们采用三-2-乙基己基磷酸酯(TEHP)-己烷萃取体系除U，然后用ICP-AES测定痕量杂质。在已报道的高纯U中痕量组分测定的方法中，值得提到的是Kirkbright等<sup>[488]</sup>所推荐的微量样品的石墨棒进样技术。溶质浓度为1mg/ml，取样量仅10μl，无需化学预分离富集手续。他们采用这种技术，测定了U中痕量元素，其分析线波长(nm)及检出限(μg/g)如下：AgI328.07, 1.0; Al I 237.3, 20; BeI234.81, 1.0; CdI228.8, 5.0; CrI357.9,

100; Cu I 324.7, 5.0; Fe I 260.0, 5; Zn I 213.86, 10.0。

高纯氧化锆中痕量成分的测定和Zr、Hf比值测定，主要麻烦仍来自多线光谱干扰，因而除了采用化学预分离富集手续外（Zr与Hf相互分离相当困难，对于ICP-AES来说，这种分离亦非必要），一般必须设法采用大线色散率和分辨率的光谱仪。例如Iskii等<sup>[2:4]</sup>进行高纯ZrO<sub>2</sub>中痕量Hf的测定时，亦选用中阶梯光栅光谱仪和导数光谱法，选择性大大改善，可以直接测定Hf，而无需校正来自Zr的多线光谱干扰。其直接测定检出限为0.06μg/ml（溶质浓度为5mg/ml，按固体样品表示的检出限为12μg/g），采用Hf I 264.14nm为分析线。

表8—9列出了ICP-AES在高纯物质分析方面应用的例子及相应操作参数。表中亦列入一些高纯化学试剂中痕量杂质的测定条件。

## 8.6 有机物分析和有机元素分析

有机样品分析是现代分析化学的重要课题。ICP-AES在有机物分析中的应用包括两个方面。一是有机样品中无机元素的测定，如生物组织、油脂、石油及其制品、人工合成有机物和有机溶剂萃取物中金属元素的测定；另一是有机物组成“元素”——C、H、O、S、N、P和卤素等以及金属有机化合物组成金属的测定，或称有机元素分析。对于前者一般可以通过“消化”或“灰化”手续预先转化为无机溶液（水溶液），然后导入ICP放电进行分析，许多生物样品多采用此法（已如前述）；或者用有机溶剂溶解（或稀释）后直接导入ICP放电进行分析。如前把以水溶液形式导入的ICP-AES方法称为“无机ICP-AES”，则这种以有机溶剂或有机物形式直接导入的ICP-AES可称为“有机ICP-AES”。这种方法在油脂、石油制品和有机溶剂

表8—6

ICP-AES在高纯物质分析中应用例子及相应操作参数

| 样 品   | 被 测 元 素   | ICP主要操作参数    |             |                |  | 文 献   |
|---|---|--------------|-------------|----------------|--|-------|
|   |   | 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm)  |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 等 | 杂质元素  | 36           | 2.5 (最大)    | 0.5            |  | [199] |
| Al  | 14个稀土元素   | 40, 68       | 0.45~0.60   | 0.96~1.0       | 16   | [471] |
| MgO   | B、Be  | 36           | 2.5 (最大)    | 0.5            |  | [200] |
| TiO <sub>2</sub>  | B   | 50           | 1, 15       | 1.45           | 15   | [429] |
| ZnSO <sub>4</sub>   | Cd、Cu、Fe、Mn、Ni、<br>Pb   | 30~40        | 阳极1.15A     | 0.4            | 17.5   | [472] |
| SiCl <sub>4</sub>   | Co、Cr、Cu、Fe、Mn、<br>Ni、Ti、V                                    | 阳流0.75A      | 1.0         | 15             | 蒸发除SiCl <sub>4</sub>                                       | [460] |
| GeO <sub>2</sub> , GeCl <sub>4</sub>                                  | Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、<br>Mn、Ni、Pb、Ti、Zn、<br>Co、Cr、Fe、Mn、Ni、<br>Ti、V | 阳流0.66A      | 0.8~1.0     | 15             | 蒸发除GeCl <sub>4</sub>                                       | [460] |
| 半 导 体 材 料   | Co、Cr、Cu、Ni、Ti、V  | 阳流0.75A      | 0.5         | 15             | 超净试验室中操作   | [549] |
| 氯化硼   | Co、Cr、Cu、Ni、Ti、V  | 阳流0.75A      | 0.5         | 15             | BCl <sub>3</sub> (OBH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 掩<br>发除去 | [461] |

续表8-9

| 样 品                            | 被 测 元 素  | ICP 主 要 操 作 参 数 |               |                |             | 备 注              | 文 献   |
|--------------------------------|--|-----------------|---------------|----------------|-------------|------------------|-------|
|                                |  | 频 率<br>MHz      | 功 率<br>(kW)   | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |                  |       |
| 石墨                             | Al,Cu,Fe,Si,Ti,V<br>Al,Be,Ca,Cr,Cu,<br>Fe,Mg,Mn,Ni,Si,<br>Ti                           | 30~60<br>40,68  | 0.55<br>0.67A | 1.6<br>0.6     | 16<br>11    | 灰化，鳌合树脂预富集，石墨管进样 | [349] |
| CsCl                           | Al,Cr,Cu,Fe,Mg,<br>Mn,Ni,Ti,V  | 30~40           | 射流0.8A        | 0.5            | 14          |                  | [401] |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al,Ca,Co,Cr,Cu,<br>Fe,Mg,Mn,Ni,Si,<br>Co,Pr,Nd,Rm,Eu,<br>Gd,Tb,Dg,Ho,Er,<br>Tm,Yb,Lu,Y | 30~40           | 射流1.05A       | 0.42           | 15          |                  | [462] |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Co,Pr,Nd,Sm,Eu,<br>Gd,Tb,Dy,Ho,Er,<br>Tm,Yb,Lu,Y                                       | 30~40           | 射流            | 0.42           | 15          | P506萃取树脂预富集      | [345] |

表8-9

| 样 品                            | 被测元素   | ICP 主要操作参数   |             |                |                       | 注 意 事 项                   |
|--------------------------------|--|--------------|-------------|----------------|-----------------------|---------------------------|
|                                |  | 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 放<br>(mm)           |                           |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce、Pr、Nd、Rm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Cd、Tb、Dy、Ho、Cr、Tm、Yb、Lu | 27.12        | 1.15        | 0.45~0.48      | 10                    | 用[1阶梯光栅光谱及二阶带数光谱<br>〔463〕 |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |  | 30~40        | 阳流          | 0.77           | 15~16                 | 〔464〕                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | 27.12        | 1.0         | (14psi)        | 14                    | 〔465〕                     |
| U                              | Ag、Al、Be、Cd、Cr、Cu、Fe、Zn  | 27.12        | 0.8~0.9     | 0.8~1.0        | 27                    | 石墨棒电热丝<br>〔466〕           |
| Ti <sub>6</sub>                | Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、Sr、Ta、Ti、V、W、Zn、Zr                          | 27.12        | 2.0 (A射)    | 1.0            | 15 TEHP 取除 U<br>〔467〕 |                           |
| 硝酸铀酰                           | Cr、Mo、V、W  | 30~40        | 阳流1.1A      | 0.25~0.35      | 25                    | FBP 反相萃取U<br>〔5〕          |

续表8-9

| 样 品              | 被 测 元 素                                    | ICP 主 要 操 作 参 数 |             |                |             | 备 注:            | 文 献   |
|------------------|--|-----------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|-------|
|                  |  | 频 率<br>(MHz)    | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |                 |       |
| U, Pb            | $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、Pb同位素 | 27,12           | 1.0         | 1              |             | 高分辨率仪           | [468] |
| ZrO <sub>2</sub> | Hf   | 27,12           | 1.4         | 0.43           | 20          | 用中阶梯光栅光谱仪二阶导数光谱 | [214] |
| Au               | Ni,Ta                                      | 27,12           | 2           |                |             |                 | [470] |

萃取物的分析中具有广泛的用途。

Fassel等<sup>[336]</sup>曾以MIBK等为稀释剂,用有机ICP—AES同时测定了润滑油中15个痕量磨损金属,即Ag(0.02)、Al(0.09)、Ca(0.0004)、Cr(0.03)、Cu(0.006)、Fe(0.04)、Mg(0.007)、Mn(0.01)、Ni(0.1)、Pb(0.3)、Si(0.07)、Sn(0.03)、Ti(0.03)、V(0.03)和Zn(0.04),括号中的数值为其检出限( $\mu\text{g/g}$ ,溶质浓度为100 $\text{mg/ml}$ ,即1克油样用MIBK稀释至10ml)。Merryfield等<sup>[473]</sup>曾用二甲苯为稀释剂,用类似的方法测定油样中21个ppm( $\pm 1\mu\text{g/g}$ )级的痕量金属(Ag、Al、B、Ba、Ga、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V和Zn)其检出限与Fassel等的结果相近(溶质浓度为200 $\text{mg/g}$ ,即5g油样与45g二甲苯相混合)。朱锦方等<sup>[474]</sup>亦采用类似的方法(用二甲苯或MIKB为稀释剂)测定了润滑油中痕量的磨损金属Fe和Cu。Broekaert等<sup>[475]</sup>和Brown<sup>[476]</sup>亦进行了类似的研究。

如前所述(3.3及7.1.3),有机物直接导入ICP放电的分析方法可能遇到几个问题。其一是有机物分解时吸收较大能量,可能使ICP放电熄灭;其二是分解时产生的碳粒可能沉积在炬管的内管(注入管)及中管的末端,使注入管局部或全部堵塞;其三是分子带发射(如C<sub>2</sub>、CN及NH带)增强。因此应当适当减小进样量(例如降低载气流量或压力)和采用改进的炬管和操作参数(以防碳粒沉积),必要时加入少量氧气(O<sub>2</sub>)以抑制带发射。Boumans等<sup>[429]</sup>曾推荐了一种既适用于水溶液又适用于有机溶剂分析的改进型炬管(其结构如图3—6b),以及检出限和干扰水平最优的折衷操作条件(表8—10),并详细地研究了MIBK溶剂的背景分布情况和21个元素(与Merryfield等<sup>[473]</sup>所测定的元素相同)的MIBK—ICP—AES检出限(参看表7—1),

多数元素的检出限与Fassel等<sup>[36]</sup>及Merryfield等<sup>[473]</sup>所得得到的检出限在同一数量级。Nobile等<sup>[477]</sup>亦提出一种适用于甲醇溶剂ICP-AES测定的改进型炬管，并比较了水溶液ICP和甲醇溶液ICP的平衡时Ar气中溶剂分子百分数二者分别为3.1%和16.6%，表明进入ICP放电的溶剂分子数目后者约为前者的3倍强。王小如和黄本立等<sup>[269]</sup>亦观察到乙醇溶液浓度增大时进入ICP放电的样品量（他们以“有效提升率”表示）随之增大的事实，并发现对多数元素而言，当乙醇浓度15~30%时检出

表8-10 无机ICP和有机ICP折衷操作参数比较<sup>[129]</sup>

| 比较项目            | 无机物水溶液 | 无机物和有机物水溶液 | 有机溶液(MIBK) |
|-----------------|--------|------------|------------|
| 功 率 (kW)        | 1.1    | 1.1        | 1.7        |
| 外气流 (L/min)     | 14     | 14         | 18         |
| 中气流 (L/min)     | 0.2    | 0.7        | 0.9        |
| 载气流 (L/min)     | 1.0    | 0.9        | 0.8        |
| 观测高度 (mm)       | 15     | 15         | 15         |
| 样品饲喂速率(ml/min)① | 1.4    | 1.4        | 0.8—1.4    |

①用蠕动泵饲喂。

限最佳，表明在有机ICP-AES中正确选择和控制溶剂浓度可能具有重要的意义。孙雅茹和黄本立等<sup>[478]</sup>曾在各种酒样分析时，在参比样品中加入相应量的乙醇，以补偿乙醇对ICP放电的影响（除了有效提升率外，激发温度等亦发生变化，参看第5章图5-7），测定了啤酒、葡萄酒和烈性酒中痕量元素Al、Ba、Cu、Fe、Mg、Mn、P及Sr。

与ICP-AES在无机元素分析中的应用相比，在有机元素分析上的应用报道相对较少（参看文献[1260, 292, 479—4812

485~488)。Windser等<sup>[29,31]</sup>对ICP-AES作为有机元素分析方法所作的评述中，认真地回顾了采用此种分析方法测定一些有机化合物中常见非金属元素C、H、S、P、I、B及Si等所积累的资料，并详细地探讨了同时测定有机化合物中这些元素的折衷条件(27MHz, 0.5kW, 外气流12L/min, 中气流0.3L/min, 载气流0.9L/min, 观测高度9mm)。发现在所选定的条件下，单位重量的碳(C)的发射强度几乎与其存在的化合物组成和结构无关。对于所分析的23种含有不同基团和结构的有机化合物，1ug C的响应因子为86~123(以甲苯形式存在的C的响应为100)，这些结果列于表8—11中。这些实验结果可能表明，在ICP放电中不同类型的有机化合物几乎完全离解为自由原子。表8—12所列者为Windser等所得到的上述元素的检出限和线性分析范围。可见，在所选用的190~660nm光谱区内除S外，各元素的绝对检出限约为1~30ng，其线性分析范围跨越2~5个数量级。如果工作光域的波长扩展到近红外(有些非金属元素的较灵敏的非共振线分布在该区域)和远紫外区(多数非金属元素最灵敏的共振线在该区域<sup>[482~485]</sup>)，则可期望此法扩展到包括Br、Cl、F、N和O等有机元素的分析，并使检出限得到改善。Northway和Fry以及他们的合作者对近红外或可见—近红外区O光谱(250~1000nm)<sup>(310)</sup>、N光谱(222.5~1095nm)<sup>(308)</sup>、F光谱(380~895nm)<sup>(486)</sup>、Br光谱(370~990nm)和Cl光谱(420~990nm)<sup>(487)</sup>，以及C、H、N、O和S近红外区非共振辐射光谱<sup>[488][489]</sup>所进行的系统研究，为在近红外区进行这些元素的测定创造了条件。例如他们曾利用这些元素的近红外区非共振线分别测定了F(以SF<sub>6</sub>等形式引入，350ng)、Cl(以Cl<sub>2</sub>形式引入，50ng)、Br(以HBr形式引入，50ng)、S(以H<sub>2</sub>S形式引入，6ng)及C(以CH<sub>4</sub>形式引入，130ng)。括号中相应数值为绝对检出限；对于S而言：其检出

表8—11

不同有机化合物中Cl247, 86nm相对响应因子 (1 $\mu$ g Cl,  
以甲苯形式的响应为100)

| 化 合 物             | 经 验 式   | 响 应 因 子 | 化 合 物                  | 经 验 式  | 响 应 因 子 |
|-------------------|---|---------|------------------------|--|---------|
| 二硫化碳              | CS <sub>2</sub>                               | 99      | 2- 碘 - 丁 烷             | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I                | 103     |
| 三氯乙烷              | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | 123     | 毗 呓                    | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N                | 85      |
| 乙 醇               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N               | 104     | 2,4- 二 氯 丙 酮<br>(乙酰丙酮) | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 96      |
| 溴 乙 烷             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br              | 118     |                        |  |         |
| 碘 乙 烷             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I               | 101     | 1, 5- 二 溴 戊 烷          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> | 95      |
| 乙 醇               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O               | 99      | 1- 溴 - 3- 甲 基 丁 烷      | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br              | 101     |
| 正 丙 脂             | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N               | 103     | 苯                      | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                  | 100     |
| 噻吩 (硫 芪)          | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S               | 99      | 1- 己 烯                 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                 | 102     |
| 乙 酸 乙 酯           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 105     | 甲 苯                    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                  | 100     |
| 2- 溴 - 2- 甲 基 内 烷 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br              | 104     | 环 丙 烷                  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                 | 97      |
| 1- 氯 - 2- 甲 基 丙 烷 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl              | 105     | 庚 烷                    | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                 | 100     |
| 1- 氯 乙 烷          | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl              | 104     | 异 丙 苯                  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                 | 98      |

表8-12

## 若干有机元素的ICP-AES检出限和线性分析范围

| 元素分析线<br>(nm) | 样品存在形式                 | 绝对检出限<br>(ng) | 线性分析范围<br>(无量纲) |
|---------------|------------------------|---------------|-----------------|
| Br 249.77     | 正硼酸三丁酯DMSO<br>溶液       | 1             | $1 \times 10^4$ |
| Cl 247.86     | 丙酮水溶液                  | 12            | $2 \times 10^3$ |
| H 1 656.28    | 正庚烷CCl <sub>4</sub> 溶液 | 27            | $1 \times 10^7$ |
| I I 206.16    | 碘乙烷DMSO溶液              | 4             | $1 \times 10^5$ |
| P I 213.62    | 二乙基亚磷酸酯DMS-<br>O溶液     | 0.6           | $2 \times 10^4$ |
| S I 190.03    | 噻吩的苯溶液                 | 250           | $1 \times 10^4$ |
| S i I 251.61  | 四乙基硅烷树酯苯溶液             | 0.8           | $5 \times 10^2$ |

能力提高约40倍（采用SI1921.29nm为分析线）。其线性分析范围对于F、Cl和Br亦大于 $5 \times 10^3$ 。Heine等<sup>[211]</sup>曾采用真空紫外光谱仪（参看第3章图3—8）观测了波长在120~185nm之间的O、N、S、Cl、Br和C的一些主要谱线的相对强度，为在实际工作中应用这些谱线提供依据。

金属有机化合物中的金属元素亦可用ICP-AES进行测定。例如，Eiji等<sup>[485]</sup>曾用此法方便地测定不同类型有机硒化物中的Se，其相对误差在-6.6%至+9.6%之间（与理论值比较），他们采用SeI196.03nm为分析线，样品以稀HNO<sub>3</sub>(0.6~1.2N)水溶液导入ICP。

值得指出，ICP-AES对于有机元素分析，其检出能力虽不及MIP-AES（参看表6-3），但因受有机物组成结构的影响比后者小得多，因而ICP-AES仍是有机元素分析中一种有竞争力的方法，特别是当它与气相色谱法(GC)和高效液相色

表 8-13 ICP-AES 在有机物分析和有机元素分析方面应用例子及相应操作参数

| 样 品  | 被 测 元 素  | ICP主要操作参数    |              |                |             | 备 注               | 文 献   |
|------|--|--------------|--------------|----------------|-------------|-------------------|-------|
|      |  | 频 率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW)  | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |                   |       |
| 有机磷油 | Al、Mg<br>Al、Cr、Cu  | 7<br>7       | 5.5<br>5.5   | 2~3.5<br>2~3.5 |             |                   | [397] |
| 潤滑油  | Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Si、Sn、Ti、V、Zn                | 24           | 2.1          | 0.9~1.0        |             |                   | [397] |
| 潤滑油  | Cu、Fe  | 30~40        | 阳 流<br>0.85A | 0.34           | 12          | 用二甲苯等稀释           | [474] |
| 油 类  | Ag、Al、B、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V、Zn |              | 1.7          | 0.7            | 18.5        | 用二甲苯稀释            | [473] |
| 油 类  | Al、Cu、Fe、Mg、Mn、Si、Zn                                       |              |              |                |             | 用二甲苯稀释            | [475] |
| 潤滑油等 | Ag、Al、B、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V、Zn |              | 1.6          | 0.7            |             | 用二甲苯稀释 1:10 (W/W) | [476] |

续表8-13

| 样 品       | 被 测 元 素                       | ICP主要操作参数   |             |                |             | 备 注     | 文 献   |
|-----------|-------------------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|---------|-------|
|           |                               | 频率<br>(MHz) | 功 率<br>(kW) | 载 气<br>(L/min) | 高 度<br>(mm) |         |       |
| 渣 油       | Cd, Cu, Ni, Zn                | 40.68       | 0.8~1.0     | 0.5~0.7        | 20          | 用有机溶剂溶解 | [490] |
| 渣 油       | As, Se, Hg                    | 40.68       | 0.7~0.8     | 0.5            | 16          | 氯化法等    | [490] |
| 甲 醇 溶 剂   | Mn                            | 27          | 1.0         | (10psi)        | 13          |         | [477] |
| 酒 类       | Al, Ba, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Sr | 30~40       | 阳 流         | 0.48           | 15          |         | [478] |
| 有 机 物     | B, C, H, I, P, S, Si          | 27          | 0.67A       |                |             |         |       |
| 有 机 氟     | F                             | 27          | ~0.5        | 0.9            | 9           | GC进样    | [292] |
| 有 机 氯、溴   | Cl Br                         | 27          | 1.6         |                |             |         | [486] |
| H, S, CH, | S, C                          | 27          | 1.75        | 0.1            | 6           |         | [487] |
| 有 机 硫 化 物 | Se (196.03mm)                 |             | 1.75        |                | 6           |         | [488] |
| 有 机 试 液   | U                             | 38          | 1.2         | 0.5            |             | TBP萃取   | [485] |
|           |                               |             | 阳流          | 0.5            | 18          | 液用乙醇稀释  | [551] |
|           |                               |             | 0.6~0.65    | A              |             |         |       |

谱法(HPLC)联用时是这样。关于这种联用技术将留待下一章专门介绍。

表8—13列出ICP-AES在若干有机物料分析和有机元素分析方面应用的例子及相应操作参数。

## 9 ICP光谱法若干新进展

本章将主要介绍一些非常规ICP光谱法及其进展，包括非Ar-ICP-AES、气相色谱(GC)和液相色谱(LC)-ICP-AES联用技术、ICP-AAS和ICP-AFS，以及ICP-MS等。这些方法在ICP光谱法中的地位和作用越来越受重视。

### 9.1 非Ar-ICP-AES

目前关于ICP光谱法的仪器、理论基础和应用研究中，常规Ar-ICP-AES居支配地位，而用其他气体为工作气体的ICP光谱法，即非Ar ICP则较少涉及。后者包括部分或全部以分子气体N<sub>2</sub>及空气等为工作气体的N<sub>2</sub>-Ar-ICP、N<sub>2</sub>-ICP及空气-Ar-ICP，以及以He为工作气体的Ne-ICP等。如前所述，常规Ar-ICP的主要优点是可以采用较低的功率工作、惰性气氛和对具有灵敏离子线的元素检出限低，因而得到广泛的推广应用；但运转费用较高（Ar气耗量大）、对于一些只具有灵敏原子线的元素及难激发的非金属元素检出能力较差，不能不说这是该法局限性之一。采用非Ar-ICP，可以部分克服这些局限性，但现在要对这类ICP的潜力作出正确的评价尚有许多困难。下面仅就这类等离子体的一般性能进行一些介绍，并与常规Ar ICP的性能相比较。

#### 9.1.1 N<sub>2</sub>-Ar-ICP及N<sub>2</sub>-ICP

非Ar ICP研究中，以纯N<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>-Ar混合气体为外气流

的N<sub>2</sub>-Ar-ICP最受重视。Montaser和Fassel等<sup>[66]</sup>在评价这类等离子体光源时曾指出，从分析观点看，N<sub>2</sub>-Ar-ICP可以提供几个潜在的优越性：(a) 较低的操作费用，(b) 较多的热量转移至分析物气溶胶粒子，(c) 较大的机会去开发来自激发态N<sub>2</sub>的选择性能量转移，及(d) 可能识破亚稳态氩原子在激发过程中的作用。

N<sub>2</sub>-Ar-ICP早期研究(以Greenfield及其合作者为代表)<sup>[31, 114]</sup>多采用大的炬管(外管内径25mm)、较大的发生器功率(例如大于2.5kW)和较大的工作气流——外气流7~70L/min，中气流(Ar)4~35L/min，载气流1.5~3L/min。嗣后，Montaser等<sup>[40]</sup>及其他光谱分析工作者<sup>[41]</sup>，都证明在常规的工作条件下，即采用较小的炬管(外管内径18mm左右)、较低的功率(例如1~1.2kW)，较小的工作气流(例如外、中和载气流分别为15、1.5及1.0L/min)亦可得到稳定的N<sub>2</sub>-Ar-ICP放电，甚至可以得到低功率的全N<sub>2</sub>-ICP放电(即三种气流均用N<sub>2</sub>气)<sup>[41]</sup>。但是，如前所述(3.3.2)，一般需采用N<sub>2</sub>-Ar气流转换装置<sup>[41, 146]</sup>，逐步把低功率的Ar-ICP放电过渡到N<sub>2</sub>-Ar ICP放电或全N<sub>2</sub>ICP放电。

N<sub>2</sub>-Ar-ICP放电形状和常规Ar-ICP放电不相同。Montaser和Fassel等<sup>[66]</sup>曾观察到，对于以N<sub>2</sub>为外气流的ICP放电具有“倒锥”(“inverted cone”)形状，仅在线圈环绕的区域存在轴向通道，而线圈以上通道不明显或消失，分析物的发射不局限于窄的轴向通道，而分布在整个倒锥体中。这种N<sub>2</sub>外气流的ICP放电最重要特征之一是轴向通道直径减小(如前所述，这种减小可能与N<sub>2</sub>的较强的“热箍缩”作用有关)，它将有助于强化样品与等离子体之间的相互作用，使样品得到更有效的加热，因而使挥发-原子化干扰进一步减小，并使标准分析区降低(与常规Ar-ICP比较而言)。反之，若用N<sub>2</sub>为载气流，Ar

为外气流，轴向通道将变宽，样品与等离子体之间的相互作用减小，标准分析区的观测高度将增高。例如在此场合，Montaser 和 Fassel 等<sup>[88]</sup> 曾观察到，雾化钇溶液 (1mg/ml) 时，气溶胶未充满宽的轴向通道，在观测高度低于 15mm 时存在红色的 YO 带发射，表明 YO 离解不完全。

何志壮<sup>[241]</sup> 曾采用多线法测量了 N<sub>2</sub> 外气流 ICP 放电轴向通道的激发温度，当观测高度为 9、11、13、15 及 17 mm 时分别为 5929、5574、5714、5889 及 6726 K，并与常规 Ar-ICP 相比较（相应温度分别为 6708、6753、6835、7568 及 7391 K），表明在她所采用操作条件下 (Gp3.5-D1 发生器)，N<sub>2</sub>-Ar-ICP 比 Ar-ICP 的激发温约低 1000 K。但是 Montaser 和 Fassel<sup>[88]</sup> 所测得的 N<sub>2</sub>-Ar-ICP 的电子密度 (约  $8.5 \times 10^{10} \sim 2.3 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ ) 与常规 Ar-ICP 并无显著性差异 (参看表 2-5)。

关于 N<sub>2</sub>-Ar-ICP 及 N<sub>2</sub>-ICP 的热平衡性质也有一些研究<sup>[114, 241]</sup>，比常规 Ar-ICP 更接近于 LTE 体系，离子线的过布居效应较小。但在 N<sub>2</sub>-Ar-ICP 放电中，一些具有中等激发能的原子线，比常规 Ar-ICP 具有更高的信背比<sup>[88]</sup>，表明 N<sub>2</sub> 的存在对于这些谱线可能提供较适宜的激发条件。如前所述，这种对原子线的选择性增强效应，或许与来自激发态 (包括亚稳态和辐射态) N<sub>2</sub> 分子的选择性能量转移有关 (亦见 4.4.1，如同常规 Ar-ICP 放电中激发态 Ar 原子对离子线的增强作用一样)，但是能够证明这种作用的实验数据尚不足，虽然一种以亚稳态 N<sub>2</sub> 分子为载能体的“活性氮” (“active nitrogen”) 已作为一种最新型的光源提出来<sup>[491]</sup>。

N<sub>2</sub>-Ar-ICP 放电的另一特点是分子带发射显著增多。在 220~430 nm 光谱区内，出现 9 个 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 及 NO 等分子带，其带头分别为 242.9、297.7、315.9、337.0、358.3、388.3、391.4、423.9 及 427.9 nm。但是，Ar-ICP 放电中较强的 OH 带 (306.3 nm)，

在N<sub>2</sub>为外气流的N<sub>2</sub>-Ar-ICP放电中却不出现<sup>(146)</sup>。因此，这种带光谱发射可能使常规Ar-ICP-AES常用的某些谱线，如Co 340.5nm, NiI341.4nm, Zn I 334.5nm及Pd340.4nm等不能应用；但另一方面，Ar-ICP光谱中受OH带影响的BiI 306.7nm、AlI308.2nm及AlI309.2nm等谱线，在N<sub>2</sub>-Ar-ICP光谱中则可采用。此外，在N<sub>2</sub>-Ar-ICP中离子-电子连续背景发射可能较小。因此，Greenfield等<sup>(114)</sup>曾认为，除非来自分子发射干扰，纯N<sub>2</sub>外气流ICP可以提供比Ar-ICP更优越的信背比。但Montaser和Fassel等<sup>(68)</sup>及何志壮<sup>(146)</sup>的研究却表明（虽然二者采用不同的仪器设备条件及操作参数），对于常规炬管这个结论仅适用于多数具有中等激发能的原子线。Montaser和Fassel等<sup>(68)</sup>对N<sub>2</sub>-Ar混合气体为外气流的ICP所作的研究表明，对于离子线和高激发能的原子线，仅当N<sub>2</sub>量在5~15%时具有较大的信背比。

表9—1列出不同操作条件下所得到的N<sub>2</sub>-Ar ICP-AES检出限，并与常规Ar-ICP-AES的检出限相比较<sup>(80)</sup>。除了第X栏为气动雾化法检出限外，其余均为超声雾化法检出限，除了第Ⅶ栏以N<sub>2</sub>为载气流外，其余各栏均以Ar为载气流。可以看出，在纯N<sub>2</sub>外气流场合，当功率为1.0kW时，具有中等激发能的Cr、Co、Ni、Mo和Tl等元素的原子线，即使不是在最适观测高度(30~40mm)工作，其检出限亦优于Ar-ICP；但是在相同条件下，具有较高激发能的离子线和原子线，其检出限则比Ar-ICP差1~2数量级，增大发生器功率至2.0~3.0kW时，检出限虽得到一些改善，但仍不如Ar-ICP。而采用N<sub>2</sub>为载气流，不仅离子线和高激发能的原子线的检出限更加恶化，而且对于中等激发能的原子线的检出限亦无好处。比较表9—1中的第Ⅶ栏和第X栏的数据可以看出，在2.5kW下操作的N<sub>2</sub>-Ar-ICP超声雾化检出限，可与1.1kW下操作的Ar-ICP气动雾化检出

表9-1

不同操作条件下若干元素谱线 $N_2$ -Ar-ICP-AES检出限  
比较 (ng/ml, K = 3) [66]

| 元素谱线<br>(nm) | Ar-ICP |      |     |     | 5% $N_2$ -Ar-ICP |     |     |      | 100% $N_2$ -Ar-ICP |     |     |      | ArN <sub>2</sub> (载)<br>ICP |    | Ar-ICP |
|--------------|--------|------|-----|-----|------------------|-----|-----|------|--------------------|-----|-----|------|-----------------------------|----|--------|
|              | I      | II   | III | IV  | V                | VI  | VII | VIII | X                  | XI  | XII | XIII | X                           | XI |        |
| Cr I 205.5   | 1.4    | 1.6  | 2.8 | 4   | 100              | 5.6 | 18  | 6    | 110                | —   | —   | —    | 6                           | —  | —      |
| Cr I 267.7   | 0.7    | 1.7  | 0.4 | 3.2 | 19               | 7   | 3   | 4    | 50                 | —   | —   | —    | 7                           | —  | —      |
| Cr I 283.5   | 0.3    | 0.6  | 0.2 | 2.2 | 10               | 0.6 | 0.3 | 0.9  | 8.2                | —   | —   | —    | 7                           | —  | —      |
| Cr I 357.8   | 1.9    | 10.0 | 5   | 39  | 0.4              | 31  | 26  | 81   | 4.1                | —   | —   | —    | 23                          | —  | —      |
| Cu I 228.6   | 0.7    | 1.0  | 1.3 | 3.2 | 39               | 5.3 | 3.0 | 3.0  | 29                 | —   | —   | —    | 7                           | —  | —      |
| Co I 237.8   | 0.9    | 2    | 1.2 | 5.4 | 58               | 4.3 | 4.9 | 3.6  | 45                 | —   | —   | —    | 10                          | —  | —      |
| Co I 345.3   | 3.7    | 15   | 4   | 62  | 2.6              | 10  | 21  | 22   | 6.6                | —   | —   | —    | —                           | —  | —      |
| Mo I 277.4   | 1.4    | 4.8  | 2.2 | 17  | 31               | 4.7 | 4.0 | 4.9  | 61                 | —   | —   | —    | 25                          | —  | —      |
| Mo I 386.4   | 3.7    | 37   | 6   | 160 | 0.5              | 9.7 | 50  | 24   | 7.8                | —   | —   | —    | —                           | —  | —      |
| Ni I 231.6   | 1.1    | 4    | 1.6 | 4.3 | 162              | 28  | 6   | 14   | 150                | —   | —   | —    | 15                          | —  | —      |
| Ni I 341.4   | 3.2    | 15   | 3   | 53  | 2.2              | 8   | 7.5 | 15   | 3.6                | —   | —   | —    | 48                          | —  | —      |
| Ni I 351.5   | 3.4    | 17   | 6   | 75  | 1.8              | 27  | 57  | 59   | 5.8                | —   | —   | —    | 45                          | —  | —      |
| Tl I 190.8   | 4.0    | 14   | 21  | 20  | 1320             | 102 | 62  | 73   | 1000               | —   | —   | —    | 40                          | —  | —      |
| Tl I 377.5   | 17     | 8.0  | 40  | 345 | 4.0              | 138 | 293 | 327  | 18                 | 230 | —   | —    | —                           | —  | —      |

续表9—1

| 元素谱线<br>(nm) | Ar - ICP |     |     |     | 5%N <sub>2</sub> - Ar - ICP |     |     |      | 100%N <sub>2</sub> - Ar - ICP |    |     |      | ArN <sub>2</sub> ( $\lambda$ ) |   |   |   | Ar - ICP |
|--------------|----------|-----|-----|-----|-----------------------------|-----|-----|------|-------------------------------|----|-----|------|--------------------------------|---|---|---|----------|
|              | I        | II  | III | IV  | V                           | VI  | VII | VIII | V                             | VI | VII | VIII | X                              | X | X | X |          |
| Pb I 220.3   | 12       | 12  | 13  | 22  | 182.5                       | 134 | 114 | 68   | 3320                          | —  | —   | —    | 70                             | — | — | — | —        |
| Cd I 226.5   | 0.8      | 1.0 | 0.9 | 1.7 | 50                          | 3   | 3   | 2.2  | 93                            | —  | —   | —    | 3                              | — | — | — | —        |
| Zn I 213.8   | 0.4      | 0.9 | 1.3 | 1.4 | 18                          | 9.1 | 7.0 | 1.7  | 21                            | —  | —   | —    | 2                              | — | — | — | —        |
| V II 292.4   | 0.5      | 2.3 | 0.4 | 6.2 | 1.5                         | 4.0 | 7.0 | 6    | 5                             | —  | —   | —    | 7                              | — | — | — | —        |
| As I 193.7   | 7.0      | 15  | 17  | 34  | 356                         | 76  | 72  | 54   | 339                           | —  | —   | —    | 63                             | — | — | — | —        |
| Se I 193.0   | 4.0      | 13  | 22  | 21  | 370                         | 106 | 49  | 80   | 462                           | —  | —   | —    | 75                             | — | — | — | —        |
| 高频功率(kW)     | 1.0      | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0                         | 2.0 | 2.0 | 2.5  | 3.0                           | —  | —   | —    | 1.7                            | — | — | — | —        |
| 观测高度(mm)     | 15       | 15  | 10  | 10  | 10                          | 10  | 10  | 10   | 10                            | —  | —   | —    | 20                             | — | — | — | —        |
| 外气流量(L/min)  | 15       | 20  | 15  | 15  | 15                          | 20  | 40  | 43   | 43                            | —  | —   | —    | 17.5                           | — | — | — | —        |
| 载气流量(L/min)  | 1        | 1   | 1   | 1   | 2                           | 2   | 2   | 2    | 1 (N <sub>2</sub> )           | —  | —   | —    | 1                              | — | — | — | —        |

限相比，除了观测高度外(Montaser和Fassel等<sup>[10]</sup>曾观察到在N<sub>2</sub>外气流ICP放电中，具有高激发能的谱线的最适观测高度实际上约为5mm，中等激发能原子线的最适观测高度为30~40mm)，这些N<sub>2</sub>-Ar-ICP最佳操作条件基本上与常规Ar-ICP相同。

全N<sub>2</sub>-ICP的放电特性和分析性能与N<sub>2</sub>-Ar-ICP并无本质差别，其检出能力亦不如常规Ar-ICP。

### 9.1.2 空气-Ar-ICP

如果以空气代替N<sub>2</sub>气为外气流，便可得到空气-Ar-ICP放电。压缩空气和瓶装空气均可采用。这种等离子体的主要优点是空气比氮气更为便宜（操作费用更低），与N<sub>2</sub>-Ar-ICP相比，分析性能亦有某些改善。

与N<sub>2</sub>-Ar-ICP的研究相似，空气-Ar-ICP早期研究亦采用较大的炬管，较大的功率及较大的工作气体流量。Ohls等<sup>[482]</sup>曾比较研究了27MHz，3kW的空气-Ar-ICP及N<sub>2</sub>-Ar-ICP放电，发现前者比后者具有较长的轴向通道，但与Ar-ICP相比，亦具有较低的最适观测高度。

空气-Ar-ICP适用的波长范围及带光谱发射与N<sub>2</sub>-Ar-ICP放电近似，但一般有较强的CI193.1nm及CI247.9nm谱线，这主要是由于压缩空气中含有CO<sub>2</sub>所致。对于多数元素，谱线强度比N<sub>2</sub>-Ar-ICP大，但这种大的谱线发射强度并不一定能导致检出限的改善，因为背景发射亦可能增强。表9-2列出Ohls等<sup>[482]</sup>所得到的空气-Ar-ICP-AES及N<sub>2</sub>-Ar-ICP-AES检出限，并与常规的低功率Ar-ICP-AES检出限相比较（参看表6-2）。

Ripson和de Galan等<sup>[189]</sup>曾提出一种空气外冷Ar-ICP装置（参看图3-7），冷却空气流量为62L/min，总氩气耗量可低达1L/min，可以在较低功率（如0.3~0.6kW）下工作。

表9—2 若干元素谱线的空气-Ar-ICP、N<sub>2</sub>-Ar-ICP及Ar-ICP检出限比较(ng/mlK=3,气动雾化)①

| 元素谱线(nm)   | 空气-ArICP <sup>(49)</sup> | N <sub>2</sub> -ArICP <sup>(49)</sup> | ArICP <sup>(315)</sup> |
|------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| B I 208.9  | 139                      | 43                                    | 10                     |
| B I 249.7  | 0.75                     | 0.04                                  | 4.8                    |
| Be I 313.0 | 0.043                    | 2.1                                   | 0.27                   |
| Ca I 393.4 | 0.034                    | 0.021                                 | 0.19                   |
| Cu I 324.7 | 6.4                      | 320                                   | 5.4                    |
| Mg I 279.6 | 0.011                    | 0.064                                 | 0.15                   |
| Mn I 257.6 | 8.6                      | 1.1                                   | 1.4                    |
| Ni I 231.6 | 86                       | 2.1                                   | 15                     |
| Pb I 220.3 | 640                      | 430                                   | 42                     |
| Si I 288.2 | 210                      | 320                                   | 27                     |
| V I 309.3  | 32                       | 43                                    | 5                      |
| Zn I 213.8 | 8.6                      | 43                                    | 1.8                    |

①文献〔492〕置信因子K=2 $\sqrt{2}$ ，为便于比较改用K=3。

但是，如前所述，这种装置耦合效率较低，且通过炬管壁热传导损耗的功率（为冷却空气所带走）约占入射功率的50~75%，即仅有约1/4的入射功率用以加热Ar气流（但由于Ar气流很小，所需功率仍较低）；除个别元素外，其检出能力亦不如常规Ar-ICP。而关于低气耗和低功率的空气中冷ICP的报道尚少①。

### 9.1.3 He-ICP

由于He比Ar具有更高的电离能(24.48eV)和亚稳态能量(19.72eV)，He-ICP对于难激发元素(特别是卤族元素)的分析可能是有利的。但是，正如曾经指出的那样(3.3.2)，因He的导热率比Ar大，向炬管壁传热速度快，为保护炬管和保持放电

①参看杨文斌和魏继中〔内蒙古大学学报(自然科学版)14(4),435(1983)〕，以及Meyer等〔spectro chim. Acta 40B, 196(1985)〕的工作。

稳定，必须采用空气外冷和较小的炬管装置。采用这种装置亦可在低He气流( $<2\text{L}/\text{min}$ )和低功率(0.6kW)下工作。He-ICP放电亮度随功率增大，但等离子体形状则保持不变，而不像Ar-ICP放电那样随功率的增大而膨胀。Abdallah和Mermet<sup>[43]</sup>对等离子体的激发温度和气体温度的实际测量表明，He-ICP对LTE的偏离比Ar-ICP更为显著，其性质更接近于He MIP(参看表2—8)。关于He-ICP的分析性能仍未见更详细的报道。

## 9.2 色谱-ICP-AES联用技术

ICP-AES与气相色谱(GC)和液相色谱(LC)或高效液相色谱(HPLC)联用技术的研究，始于1979年，现在已有许多评述<sup>[35-38, 407-500]</sup>。ICP-AES虽是一种优越的分析方法，但无法判断元素存在状态和价态，而色谱法是分离各种化学状态和价态的理想手段，因此二者的结合可以成功地解决物质的状态和价态等的分析问题，亦可有效地减小ICP-AES分析时的光谱干扰。ICP-AES作为色谱法的元素特征检测器，其优点是：(a)响应速度快和便于连续操作，(b)组成、状态和结构影响小(组成、状态和结构多变是色谱流出物的主要特点之一)，(c)线性分析范围大(浓度变化范围宽是色谱流出物的又一特点)，(d)检出能力优于某些其他检测器(如LC的紫外检测器和红外检测器等)，(e)便于与计算机联机操作，以及(f)可以在大气压下操作，因而便于与GC连接(与色质联用技术比较而言)。这种“色光联用”技术的进展，为解决状态和价态等分析提供了新的更加广泛的可能性。

### 9.2.1 GC-ICP-AES联用及其应用

气相色谱流动相常是Ar、He及N<sub>2</sub>等，可直接导入ICP系

统。图9—1示出Sommer等<sup>[38]</sup>提出的应用GC与高功率的N<sub>2</sub>-Ar-ICP-AES联用以测定有机化合物中铅和硅的装置。以N<sub>2</sub>为载气，GC柱直接与ICP装置注入管相连接。采用这种联用技术亦可测定汽油中四乙基铅( et<sub>4</sub>pb)与四甲基铅( me<sub>4</sub>pb)的比值。其工作功率为3.0kW，外气流量为24L/min N<sub>2</sub>，中气流为16L/min Ar，载气流量30ml/min N<sub>2</sub>，并与Ar-ICP相比较(功率1.8kW，外气流24L/min Ar)。

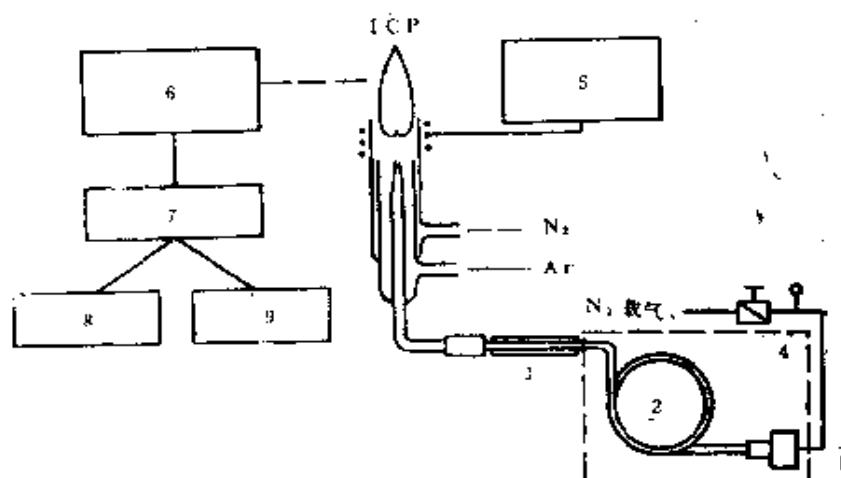


图9—1 气相色谱进样-ICP-AES装置示意图 (GC-ICP-AES联用技术)<sup>[38]</sup>

1—注射器 2—色谱柱 3—加热绕组 4—炉室 5—高频发生器  
6—光谱仪 7—积分器 8—按钮 9—记录仪

如前所述，ICP-AES可成功地用以测定有机分子中所含的C、H、O、S、N、P、F、Cl、Br、I、Si及B等非金属元素(参看8.6及文献<sup>[2923]</sup>)，而且无论何种有机分子，在ICP放电中均可完全离解为自由原子系列，而相应的响应几乎不受分子结构的影响(参看表8—11)。这是实现GC-ICP-AES联用和这种联用技术能够得到实际应用的基础。

这种技术可以成功地用以确定GC流出物的经验式<sup>[480]</sup>。如与色谱保留时间相配合，还可用于确定分子式。其基本原理如下：

假定GC流出物的分子式为 $C_p H_q X_r$ , 进入ICP放电后完全离解为原子系列, 即



如果离解所生成的每一元素的响应与重量的关系曲线是线性的, 则该曲线的解析式为

$$R_j = m_j W_j + b_j \quad (9-2)$$

这里 $R_j$ 为第j成分的净响应(或发射强度),  $m_j$ 是该关系曲线的斜率,  $W_j$ 为j成分的净重量,  $b_j$ 为 $W_j = 0$ 时,  $R_j$ 轴的截距, 当 $b_j \ll m_j W_j$ 或 $b_j = 0$ 时, 式(9-2)简化为

$$R_j = m_j W_j \quad (9-3)$$

设该化合物的总重量为W, 则第j种成分在该化合物中的重量分数 $\rho_j$ 为

$$\rho_j = W_j / W$$

代入式(9-3)得

$$R_j = m_j \rho_j W$$

或  $m_j = R_j / \rho_j W \quad (9-4)$

对于 $C_p H_q X_r$ 分子而言, C、H及X相应的 $m_j$ 值分别为

$$m_C = R_C / \rho_C W$$

$$m_H = R_H / \rho_H W$$

及  $m_X = R_X / \rho_X W$

由于 $\rho_C + \rho_H + \rho_X = 1$ , 故可得各成分的 $\rho_j$ 值分别为

$$\rho_C = \frac{R_C}{R_C + \frac{m_C}{m_H} R_H + \frac{m_C}{m_X} R_X} \quad (9-5)$$

$$\rho_H = \frac{\frac{m_C}{m_H} R_H}{R_C + \frac{m_C}{m_H} R_H + \frac{m_C}{m_X} R_X} \quad (9-6)$$

表9—3 等干有机化合物中C、H及卤素的ICP-AES分析结果与理论值的比较<sup>[180]</sup>

| 化合物   | 分子式                              | PC    |       |       | PII   |       |       | PIII  |      |       | PX    |       |      |
|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
|       |                                  | 理论值   | 实验值   | 相对误差  | 理论值   | 实验值   | 相对误差  | 理论值   | 实验值  | 相对误差  | 理论值   | 实验值   | 相对误差 |
| 异丙苯   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 90.00 | 89.72 | -0.31 | 10.00 | 10.28 | +2.80 | -     | -    | -     | -     | -     | -    |
| 环己烯   | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>   | 87.80 | 87.94 | +0.16 | 1.5   | 12.20 | +2.06 | -1.15 | 11.2 | -     | -     | -     | -    |
| 乙苯    | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>   | 90.57 | 90.57 | 0.00  | -     | 9.43  | 9.43  | 0.00  | -    | -     | -     | -     | -    |
| 正庚烷   | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>   | 84.00 | 83.92 | -0.10 | -     | 16.00 | 16.08 | +0.50 | -    | -     | -     | -     | -    |
| 异辛烷   | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>   | 84.21 | 84.15 | -0.07 | -     | 15.79 | 15.85 | +0.38 | -    | -     | -     | -     | -    |
| 甲基环己烷 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>   | 85.71 | 85.72 | +0.01 | -     | 14.29 | 14.28 | -0.07 | -    | -     | -     | -     | -    |
| 1-戊烯  | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   | 85.71 | 85.98 | +0.32 | -     | 14.29 | 14.02 | -1.89 | -    | -     | -     | -     | -    |
| 邻二甲苯  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>   | 90.57 | 90.57 | 0.00  | -     | 9.43  | 9.43  | 0.00  | -    | -     | -     | -     | -    |
| 间二甲苯  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>   | 90.57 | 90.48 | -0.10 | 1.2   | 9.43  | 9.52  | +0.95 | 11.8 | -     | -     | -     | -    |
| 1-溴丁烷 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br | 26.10 | 25.86 | -0.92 | 1.23  | 4.89  | 4.84  | -1.02 | 7.3  | 69.00 | 69.31 | +0.45 | 1.4  |
| 2-溴丁烷 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br | 26.10 | 26.40 | +1.15 | 1.09  | 4.89  | 4.88  | -0.20 | 9.9  | 69.00 | 68.72 | -0.41 | 1.4  |
| 碘苯    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I  | 35.32 | 35.07 | -0.74 | --    | 2.47  | 2.31  | -6.5  | --   | 62.21 | 62.61 | +0.64 | -    |
| 1-氯丁烷 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl | 51.90 | 51.81 | -0.17 | 0.98  | 9.80  | 9.73  | -0.71 | 8.6  | 38.30 | 38.46 | +0.42 | 4.9  |

① Ar ICP, 0.8kW, 外气流12L/min, 中气流0.5L/min, 燃气流0.9L/min, 观测高度9mm,

其余条件见文献[480]。

表9-4 GC-ICP-AES联用所确定的某些烃类  
经验式和分子式<sup>(480)</sup>

| 化合物   | H/C原子比 |       |         | 经验式                            | 保留时间(min) | C原子数 | 分子式   |
|-------|--------|-------|---------|--------------------------------|-----------|------|---|
|       | 理论值    | 实验值   | 相对误差(%) |                                |           |      |   |
| 异丙苯   | 1.333  | 1.376 | 3.23    | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>  | 6.40      | 9.4  | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>              |
| 环己烯   | 1.067  | 1.046 | -1.26   | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> | 2.10      | 7.3  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>              |
| 乙苯    | 1.250  | 1.249 | 0.08    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 5.45      | 8.6  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>              |
| 正庚烷   | 2.286  | 2.299 | 0.57    | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | 1.95      | 6.6  | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>              |
| 异辛烷   | 2.250  | 2.266 | 0.44    | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 1.98      | 6.7  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>              |
| 甲基环己烯 | 2.000  | 1.999 | 0.05    | CH <sub>2</sub>                | 2.00      | 6.8  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>              |
| 1-戊烯  | 2.000  | 1.957 | -2.15   | CH <sub>2</sub>                | 1.75      | 5.5  | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>①</sup> |
| 邻二甲苯  | 1.250  | 1.240 | -0.80   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 6.85      | 9.8  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>              |
| 间二甲苯  | 1.210  | 1.268 | 1.04    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 5.55      | 8.7  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>              |

①实际分子式应为C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>。

Ar-ICP)，将可使这些元素的检出限得到改善。

### 9.2.2 HPLC-ICP-AES联用及其应用

气相色谱法(GC)一般仅适用于沸点低于450℃的、具有一定热稳定性的一些有机化合物、无机化合物或螯合物的分离，而液相色谱法(LC)或高效液相色谱法(HPLC)则适用于不挥发的极性的或离子型化合物的分离，亦适用于对热不稳定的化合物的分离及高聚物的分离。因此，在近代科学技术中，LC或HPLC可能比GC具有更广泛的用途，HPLC-ICP-AES技术也是这样。LC或HPLC流动相是液体(对于正相色谱法为有机溶剂，而反相色谱法则一般为稀的无机酸水溶液)，色谱流出物用适当溶剂稀释后即可直接雾化导入ICP放电中进行检测。

关于HPLC-ICP-AES联用仪器装置已有许多介绍<sup>[501-504]</sup>。图9-2所示是Kiyokatsu Jinno等<sup>[504]</sup>所推荐的微量HPLC-ICP-AES联用装置示意图。图中连接装置4-1和4-2分别用于反相操作和正相操作。Whaley等<sup>[503]</sup>曾探讨了雾化装置的相对位置和流动相流速对ICP响应的影响。当

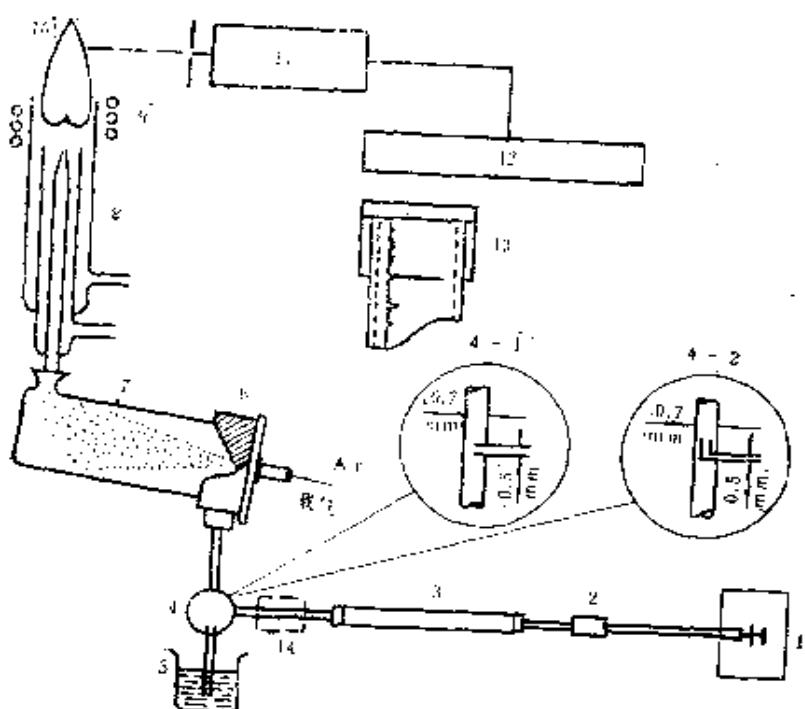


图9-2 微量高效液相色谱进样-ICP-AES装置示意图  
(HPLC-ICP-AES联用技术)<sup>[504]</sup>

1—微量HPLC注射泵 2—样品注入点 3—微量HPLC柱 4—连接装置(4—1型, 4—2型) 5—溶剂贮槽(反相操作时用水, 正相操作时用MIBK) 6—直角雾化器 7—雾室 8—炬管 9—负载线圈 10—等离子炬焰 11—Ebert装置单色仪( $\lambda_B$ 300nm) 12—R—456光电倍增管 13—图形记录仪 14—用于与UV检测器连接

色谱柱出口与雾化器之间的连接管较长, 而雾室的气溶胶出口与ICP系统直接连接时, 虽然可以得到较强的响应, 但由于在此场合, 分析物主要以液体形式输运, 使色谱峰变宽, 峰高随流动

相的流速 (m/min) 的增大而迅速降低 (由于流动相的稀释效应)；当色谱柱出口与雾化器之间的连接管很短，而雾室的气溶胶出口与ICP系统之间的连接管较长时，虽然ICP响应略变弱，但由于在此场合，分析物主要以气溶胶形式输运，气溶胶雾滴与溶剂气溶胶之间的相互作用很小，因而色谱峰相对较窄，峰高受流动相流速变化的影响不显著 (流速增大时，输运效率的减小为气溶胶稀释趋势的减小所抵消)，且由于气溶胶流动速度 (取决于雾化气流量) 比液体流动速度快，因而在后一场合亦具有较短的“死时间” (dead time)。

Gast等<sup>[38]</sup>曾研究了HPLC-ICP-AES系统中色谱流动相的流速和性质的影响，并用该系统研究了铁簇基络合物、铂簇基络合物及含有HgCl<sub>2</sub>、甲基汞、乙基汞及丙基汞的混合物，以及含有二甲基胂酸钠、甲胂酸二钠、对氨基苯胂酸盐和苯胂酸等的混合物，还研究了汽油样品中的铅化合物，以及含有二茂铁、乙酰二茂铁及二乙酰二茂铁的混合物。图9—3所示为他们所得到的部分HPLC-ICP-AES峰，并与紫外吸收检测器所得到的色谱峰相比较。由图不难看出，ICP-AES作为HPLC检测器对于所研究体系可以提供更精细、更准确的状态信息。由于峰高与浓度成正比，而与组成无关，因而这个状态信息也更直观。

Morita等<sup>[505]</sup>亦采用HPLC-ICP-AES技术研究了生物样品中砷化合物的各种状态 (亚砷酸盐、砷酸盐、甲胂酸、二甲基胂酸和偶砷基甜菜碱)。他们采用阳离子和阴离子交换色谱和以磷酸盐缓冲剂作为流动相。Morita等<sup>[506]</sup>亦曾用凝胶渗透色谱柱与商品ICP-AES仪器相连接，用于分离作为分子量校正标准的蛋白质混合物——铁朊 (ferritin)、过氧化氢 (放氧) 酶 (catalase)、二磷酸果糖酶 (aldolase)、白朊 (albumin)、胰凝乳朊酶原 (chymotrypsinogen) 和细

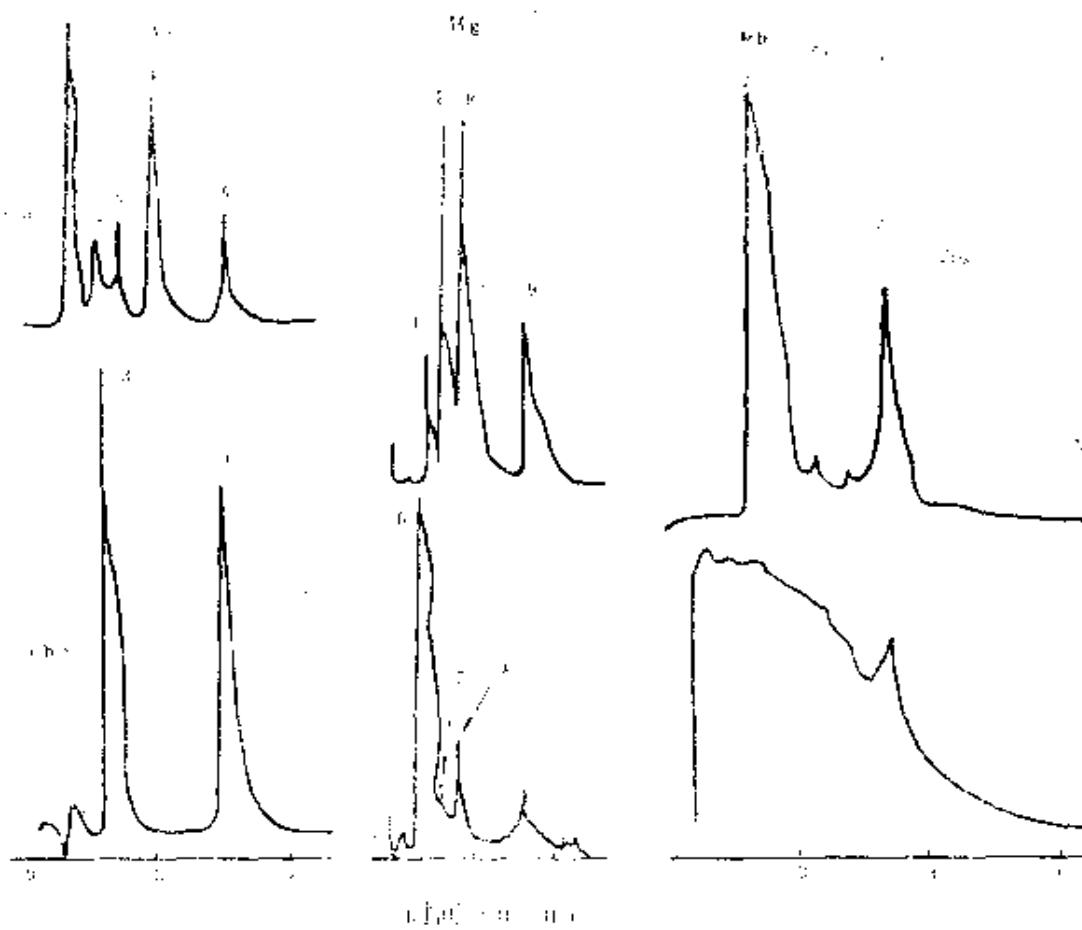


图9-3 某些样品中As、Hg和汽油中Pb存在状态的高效液相色谱图<sup>(a,b)</sup>

1— $(CH_3)_2AsONa$ , 2— $CH_3AsO_2Na_2$ , 3—对氨基苯胂酸盐  
4— $Na_3AsO_4$ , 5—苯胂酸, 6— $HgCl_2$ , 7—甲基汞, 8—乙基汞, 9—丙基汞

(a) ICP-AES检测器, (b) 紫外吸收检测器

胞色素C (cytochrome-C)。发现铁腕和过氧化氢 (放氧) 酶具有相同的保留时间，均含有Fe、Cu、P和Zn。他们还用这种技术确定了维生素B<sub>12</sub>中C、P、Co的原子比为C<sub>64.2</sub>P<sub>0.93</sub>Co<sub>1</sub> (B<sub>12</sub>分子式为C<sub>63</sub>H<sub>92</sub>CoN<sub>14</sub>P)，与细胞色素C 相吻合。

Irgolic等<sup>[507]</sup>推荐采用Bausch & Lomb-ARL34900型ICP真空多色仪作为HPLC的多元素特征检测器，分离和测定了砷（亚砷酸盐、砷酸盐、甲胂酸、二甲胂酸、苯胂酸）、硒（亚硒酸盐）及磷（磷酸盐）等的化合物。发现流动相流速过大时（如2mI/min）检测器的响应减小，保留时间及分离所需时间亦缩短。他们认为较高流速时响应变小的原因，可能与进入雾化器的液体未能充分雾化有关。

HPLC-ICP-AES亦成功用于其他金属离子价态和络合态的研究。早在1979年前，Fraley及其合作者<sup>[507]</sup>即采用硅烷化硅球填充柱反相色谱-ICP-AES技术研究了Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Se、Sr、Ti、V和Zn的腈基乙酸盐(nitriloacetate)及乙(撑)二胺(ethylenediamine)络合物状态，并测定了这些元素的检出限。他们还先后用阴离子交换树脂Aminex A-14及AG1×4分别分离和用ICP-AES检测了Cu(I)<sup>[507]</sup>及Cu(I)、Zn、Ca、Mg<sup>[502]</sup>的腈基乙酸(NTA)和乙(撑)二胺四乙酸(EDTA)螯合物。比较峰高及峰面与浓度关系的双对数校准曲线表明，采用峰面对数，校准曲线线性分析范围较大。<sup>[502]</sup>。他们认为，当浓度较高时，色谱峰可能变宽，因而峰高偏低。对于不同螯合物，由于色谱流出物雾化行为的差异，亦可能使分析校准曲线不相吻合。

Krull和Bushee等<sup>[508]</sup>用离子对反相HPLC-ICP-AES技术测定了Cr(II)和Cr(VI)，得到了满意的结果。该技术亦被他们<sup>[509]</sup>用于其他金属阳离子和阴离子的测定。

值得指出，上述所介绍的HPLC-ICP-AES系统多属水溶液类型的。如前所述，对于ICP-AES检测来说，水溶液比非水溶液具有更多的优越性。但对于正(常)相色谱法，流出物

为有机溶剂，而且许多有机金属化合物或金属有机化合物更易溶于有机溶剂，因而非水溶液类型的HPLC-ICP-AES系统的研究同样具有重要的意义。Hausler和Taylor<sup>[511]</sup>采用凝胶渗透色谱和以二甲苯及吡啶为溶剂，与ICP-AES相结合（ARL ICP-AES13700型仪器），分离并检测了许多有机金属化合物中的Si、Sn、Pb、Cn、B及Fe等金属成分，以及煤液化液中的Mg、Cr、Cu、Ti、Fe、Zn、Mn、Cd及Hg成分。由于有机溶剂的成分、挥发性及输运方式对ICP-AES检测的影响极为敏感（例如可能引起雾化效率、发射背景、功率耦合效率及最适观测高度等发生变化），采用常规雾化装置时一般只许可低的有机溶剂流速，并用较大的入射功率。当以二甲苯为溶剂时其流速为0.1ml/min，入射功率为2.0kW。当采用具有冷却外套的雾室时，则将使进入等离子体的有机溶剂量减少，并同时受着雾化过程和雾室温度的控制。在此场合，二甲苯流速可增大至1.0ml/min，入射功率可减少至1.4kW，等离子体放电稳定性亦得到改善。当冷却至0℃时，ICP-AES检出限比常规雾室时低约1~3个数量级（二甲苯溶剂）；而采用吡啶为溶剂时，其雾室只需在20℃恒温，即可得到与此相近的检出限<sup>[511]</sup>，但与水溶液型的ICP-AES检出限相比仍略差，这主要是由于有机相可能具有较高的连续背景和复合分子发射所造成。

### 9.3 ICP-AAS、ICP-AFS和ICP分子荧光

在导论中曾经指出，ICP放电作为原子吸收光谱法（AAS）和原子荧光光谱法（AFS）原子化器的研究，分别开始于1966年和1976年。1974年Kornblum等<sup>[108]</sup>也提出一种既可用于发射分析，又可用于吸收分析的ICP光谱仪，1981年出现了第一台商品ICP原子荧光仪器。在这样短的时间内就实现了仪器的商

晶化，充分说明了ICP-AES具有巨大的生命力。但是ICP原子吸收商品仪器至今未出现。

如前所述ICP-AES最主要的优点之一是挥发原子化干扰和激发电离干扰小，但其光谱干扰相对比较严重，而AAS和AFS最主要的优点之一是光谱干扰相对较小（因为元素的荧光光谱和吸收光谱远比它的发射光谱简单）。因此尽管ICP放电作为原子化器，具的吸光路程短、稀释因子大和中性原子密度小等局限性<sup>[5,12]</sup>，但ICP-AAS和ICP-AFS仍受到光谱分析学家的重视。ICP作为AAS和AFS原子化器的优点还在于较高的挥发原子化温度和较高的电子密度，因而适于难熔、难挥发、难原子化物质的分析，化学干扰和电离干扰较小。但是，由于AAS所具有的单元素分析和分析校准曲线线性范围较小（一般仅2个数量级）等局限性，因而ICP作为AAS原子化器的研究和应用仍不如ICP-AES普遍，也不如ICP-AFS（ICP-AFS亦具有同时多元素分析的能力和较大的线性分析范围），甚至有人认为“几乎看不到原子吸收光谱法中使用ICP有什么优点”。<sup>[6,5]</sup>

ICP亦用作AAS和AFS的激发源，其主要优点是发射强度大、稳定、自吸效应小和适于多元素分析。对于制成空心阴极灯有困难或结构不稳定的元素，制成ICP激发源不会遇到困难。Tallant<sup>[6,13]</sup>甚至采用ICP放电作为分子荧光谱法的激发源。

下面将分别介绍ICP-AAS、ICP-AFS和ICP分子荧光的一般原理和应用情况。

### 9.3.1 ICP-AAS及其应用

虽然ICP作为AAS原子化装置具有一些局限性，但由于它具有光谱干扰小这一诱人的优点，仍一直受到许多研究者的重视。为了增长吸光路程，Wendt和Fassel<sup>[2,8]</sup>曾采用反射镜多次反射技术，使来自空心阴极灯的辐射可以往返通过ICP观测区。

多次以增大吸光度。Greenfield等<sup>[26-31]</sup>则采用T形炬管，较简便地获得较长的吸光路程。Abdallah和Robin等<sup>[30]</sup>和Mermel等<sup>[5,14]</sup>则采用水平装置炬管（类似端视装置），吸光路程可达10cm，在底座处装一透镜，且为了不妨碍光束通过，内管入口弯成直角。

由于ICP放电温度和各种能级状态粒子空间分布的不均匀性，原子的吸光度的空间分布轮廓可能与发射强度很不相同。一般吸光度空间分布轮廓在中心通道具有极大值，离峰效应比相应原子的发射强度小，这不难由第4章所介绍的粒子密度的径向分布的数学模型得到说明（参看4.5.2）。图9—4所示是不同观测高度时Ca I 和Ca II 谱线的发射强度/吸光度比值的径向分布轮廓<sup>[2,37]</sup>。可以看出，在通道中心无论原子或离子，具有相对较大的吸光度，表明原子或离子吸收主要发生在通道中心附近，但是对于Ca II而言，观测高度较高时（如25mm），吸光度比发射强度相对降低得更快，因此原子吸收测量应选用较低的观测高

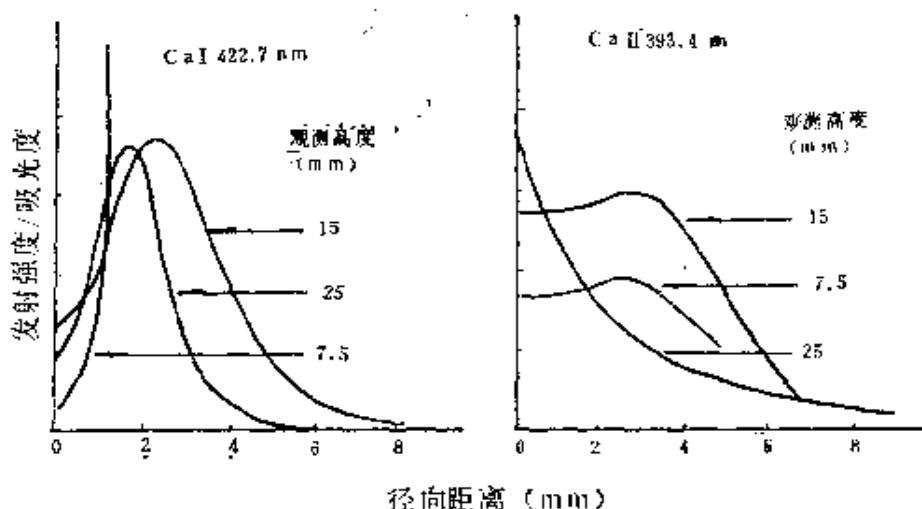


图9—4 不同观测高度时Ca I 和Ca II 的发射强度／吸光度比值的径向分布轮廓<sup>[2,37]</sup>（功率：1.6KW，载气流量0.65L/min）

度。

根据第5章关于碱金属干扰效应的讨论，可以预料，ICP作为原子吸收光谱法的原子化器时，碱金属的引入同样可能产生十分复杂的效果。例如，Masakazu Matsui等<sup>[5,16]</sup>曾观察到，随着NaCl引入量的增加，Ca和Mg的原子线吸光度显著增大，而离子线吸光度与NaCl浓度关系曲线具有极大值，表明存在电离干扰。Kornblum等<sup>[27,13]</sup>亦观察到类似的现象（用CsCl为干扰剂），还观察到随着观测高度的升高，原子线吸光度增大，离子线吸光度减小。显然与Blades等<sup>[25,9]</sup>所得结论不一致（参看5.4.2及表5—1）。尽管Kornblum等<sup>[27,13]</sup>所用条件（0.53kW，载气流量4.5L/min）与常规操作条件有很大的差别，其结论推广于实际应用的等离子体，可能有些冒险。但正如第5章已经指出过的那样，在某些条件下，ICP光谱法的电离干扰是存在的。

图9—5是Pybarczyk等<sup>[27,8]</sup>（第5章介绍挥发原子化和激发电离干扰时曾多次提到他们的工作）在正常功率和载气流量（1.25kW和1.1L/min）下所得到的Li、Na、K和Cs对初辐射区（IRZ）中Ca I和Ca II谱线强度和吸光度径向分布轮廓的影响。可以看出，所有碱金属对Ca原子线吸光度径向轮廓无影响，而Ca离子线吸光度受抑制（图9—4b, d），Ca原子线和离子线发射强度均明显增强（图9—4a, c，与图5—3变化趋势相类似）；除了Ca原子线吸光度外，碱金属使径向分布轮廓发生明显改变，产生离峰效应，通道中心信号减小。根据曾经进行过的讨论，这些现象或者可以用碱金属的引入使等离子的IRZ区电子密度增大，强化了离子-电子复合过程（使基态离子密度减小，激发态原子密度增大，故离子吸光度减小，原子发射强度增强，参看4.4.3）、强化了激发碰撞和双极扩散过程（使离子线和原子线的发射强度增强，并产生离峰效应，参看5.4.2）来解释。而Ca原子线吸光

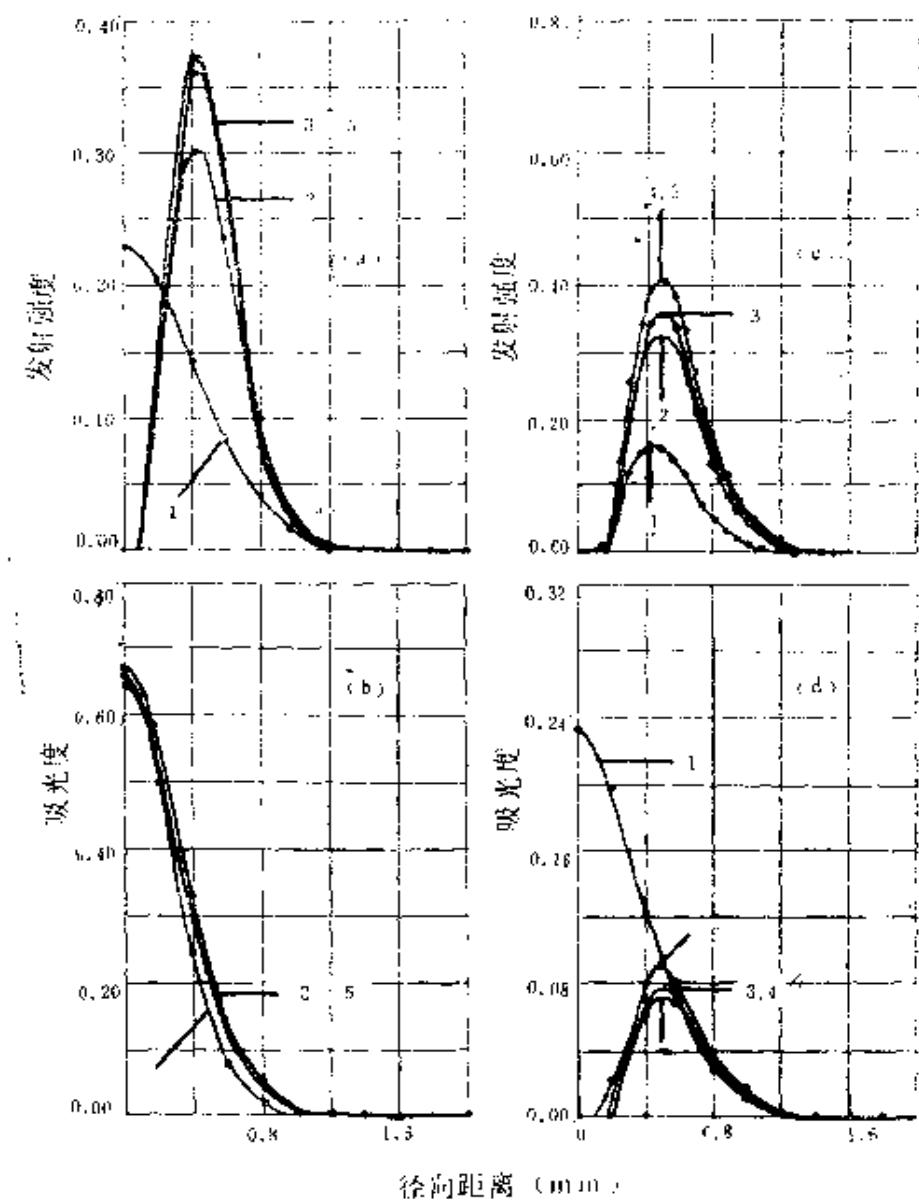


图9—5 碱金属对Ca I及Ca II发射强度和吸光度  
径向分布轮廓的影响

(观测高度IRZ末端以下5mm, 碱金属浓度0或0.026M, Ca40ug/  
ml) (273) (a) (b) Ca I 422.7nm  
(c) (d) Ca II 393.3nm. 1—ca, 2—Ca + Li, 3—Ca + Na,  
4—Ca + K, 5—Ca + Cs

度径向分布轮廓不受碱金属影响，可能证明碱金属对于蒸发、原子化和电离过程没有什么影响，因而Ca离子线吸光度的减少并不一定是由电离抑制作用所引起（尽管Pybarczyk等正是用这种电离抑制作用来解释离子线吸光度的减少效应）。

Yukihiro Nojiri<sup>[237]</sup>亦进行了类似的研究，但所观察到的现象，与Pybarczyk等<sup>[273]</sup>所观察的并不完全相同，甚至相反，这可能与他们采用较高的观测高度有关。他们发现，当在等离子体中引入K(2%)时，对离子线的吸光度并无明显影响（仅使通道中心吸光度略减小），但对原子线的吸光度则出现明显的增强效应和离峰效应，特别当观测高度较高时(25mm)是这样（在离轴5~6mm处，增强因子为3）。他们的研究，可能说明在等离子体较高的区域（如观测高度25mm），可能更接近LTE条件，因而K的影响变得严重。

因此，正确选择和控制合适的操作参数，对于减小和补偿易电离元素对于吸收测量的影响，同样是十分重要的。与发射法不同，过高的观测高度和过大的功率，对原子吸收测量可能是不利的。

由于ICP放电具有很强的离子化能力，如果能找到合适的激发源（如MIP等），进行离子吸收分析是可能的。

Magyar等<sup>[612]</sup>在讨论ICP作为一些火焰难于原子化的化合物的原子化器的可能性时，曾经认为，在AAS中采用ICP作为原子化器，不利因素可能多于有利因素。因为采用这种原子化器，化合物的离解虽增多，但吸收线可能变宽，稀释因子较大，其检出能力反而可能不如火焰原子化器。因而ICP-AAS至今未能得到广泛的应用。但是，如前所述，这种技术对于等离子体中Ar原子或分析系列的空间分布的研究，则是十分有用的。

[237, 242-244]

Greenfield等<sup>[263]</sup>亦曾采用ICP作为AAS的激发源，发现在ICP高温下，谱线并没有显著变宽（如前所述，这可能是由

于ICP放电中劳伦兹变宽较小，参看4.6.3，显然这与Magyar等<sup>[512]</sup>的判断并不完全一致），其半宽度一般约0.05 Å，与空心阴极灯中发射线半宽度相近。因之，ICP放电（Walters等<sup>[98]</sup>曾提出一种低气压ICP无极放电管）可能是原子吸收光谱法（包括离子吸收光谱法）多元素分析有前途的光源之一。但是，关于这方面实际应用的报道，仍然较少。

### 9.3.2 ICP-AFS及其应用

ICP-AFS仪器装置见之报道的有四种类型：(a)空心阴极灯(HCL)或微波无极放电灯(EDL)为激发源和ICP为原子化器的HCL(EDL)-ICP-AFS系统；(b)连续可调染料激光器(continuous wave dye laser, CSDL)为激发源和ICP为原子化器的CSDL-ICP-AFS系统；(c)ICP激发源和ICP原子化器的ICP-ICP-AFC系统；(d)ICP激发源和火焰原子化器的ICP-火焰-AFS系统。

采用无极放电灯(EDL)为激发源，虽然可以得到较低的检出限(对于Zn、Cd和Hg，其检出能力比ICP-AES高2—8倍)<sup>[53]</sup>。但是这种光源目前尚未完全商品化，很难用于广泛场合元素的分析。Demers等<sup>[516]</sup>认为ICP作为原子化器的ICP-AFS装置的关键在于是否可以得到可信赖的满意的检出限和廉价的激发源。空心阴极灯(HCL)就是目前容易得到的并已广泛用于许多元素AAS分析的一种比较廉价的激光源。图9—6即第一台HCL-ICP-AFS商品仪器装置示意图。<sup>[113,517]</sup>在ICP的周围排列12个容易更换的光学组件，每个组件由特别的空心阴极灯、适当的光学滤光片及光电倍增管检测器组成，用于一个元素的测定。每一组件的空心阴极灯采用程序脉冲供电，即当一个灯亮时，其余的灯关闭，依次激发和检测每一个元素的荧光发射。

激光激发原子荧光技术首先用于火焰法<sup>[518,519]</sup>，与常规HCL激发源相比，检出限得到一些改善。<sup>[520]</sup>染料激光器可用

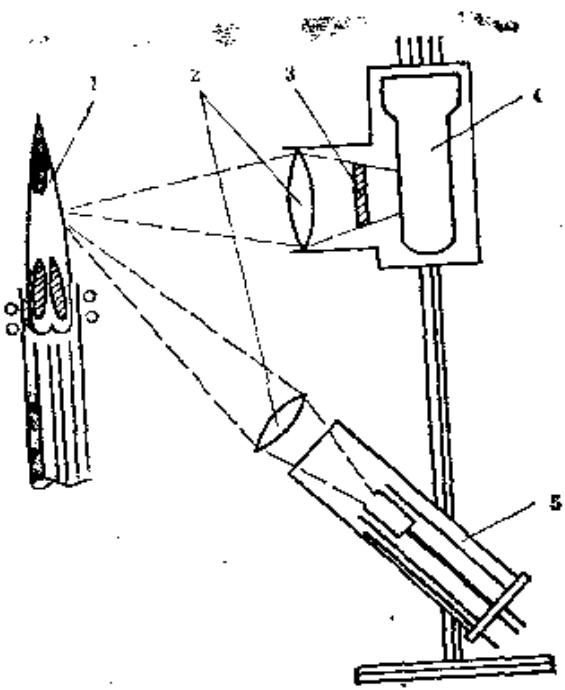


图9—6 空心阴极灯(HCL)激发源—ICP原子荧光装置

示意图(HCL-ICP-AFS系统) (1197517)

1—ICP 2—透镜 3—滤光片 4—光电倍增管 5—HCL

的波长范围一般为350~800nm，采用倍频技术，其应用范围可达约220~350nm。<sup>[520]</sup> Pollard和Winefordner等<sup>[521]</sup>曾观察到，CWDL作为ICP-AFS装置的激发源，所得到的校准曲线的线性分析范围与ICP-AES一样可以达到5个数量级（如Na和Ba的测定），但是与HCL-ICP-AFS装置相比，检出限并没有什么改善<sup>[516]</sup>，亦比ICP-AES的检出限约坏2个数量级<sup>[521]</sup>。CWDL作为激发源虽具有适用于同时多元素分析的优点，至今仍未能得到广泛的应用（还由于价昂和适用波长范围较窄的限制）。但是这种技术对于等离子体诊断（如温度及Ar或分析系列空间分布的测量）十分有用，并适于离子荧光分析<sup>[522]</sup>，其报道日益增多。

由于ICP放电具有强的挥发、原子化和电离能力，因而既是一种良好的原子化器，又是一种有效的离子化器，当采用适当的

激发源（如CWDL）时，同时可得到强的原子荧光和离子荧光。图9—7所示即Uchida和Winefordner等<sup>[522]</sup>采用CWDL激发源所得到不同载气流量时若干谱线荧光强度的横向分布轮廓，并与发射强度的相应轮廓相比较。由图可以看出，荧光强度的横向分布特性与发射强度有很大的差别，与载气流量的依赖关系亦不同。对于原子共振荧光（Ca I 422、67nm， $E_I = 0$ ， $E_u = 23652 \text{ cm}^{-1}$ ），最适观测高度和载气流量（分别为20mm和1.24L/min）比发射线所对应的大（图9—6,a），这主要是由于共振荧光强度取决于基态原子布层和荧光激发态原子密度（光激发引起的）；当观测高度较低（10mm）及载气流量较小（0.93L/min）时，等离子体温度可能较高，一方面因激发碰撞加剧而使基态原子布层减小，另一方面因猝灭碰撞加剧亦使激发态原子布层减小，因而较低的温度（与较高的观测高度和载气流量相对应），对于原子共振荧光的产生是有利的；而原子共振发射是由于激发碰撞所引起，因而其最适温度应该比原子荧光所对应的高（与较低观测高度和较小载气流量相对应）。对于离子共振荧光（Ca II 393.37nm， $E_I = 0$ ， $E_u^+ = 25441 \text{ cm}^{-1}$ ， $E_i = 49294 \text{ cm}^{-1}$ ），其最适观测高度与发射线相接近，但仍要求采用较大的载气流量（图9—6, b），这可用上述类似的理由来解释（因为离子荧光需要通过电离碰撞来获得自由离子，故离子荧光与原子荧光相比，应采用较高的温度）。对于离子热助荧光（Y II 371.03nm， $E_I = 1450 \text{ cm}^{-1}$ ， $E_u^+ = 28394 \text{ cm}^{-1}$ ， $E_i = 51473 \text{ cm}^{-1}$ ），其最适观测高度和载气流量均与相应发射线接近

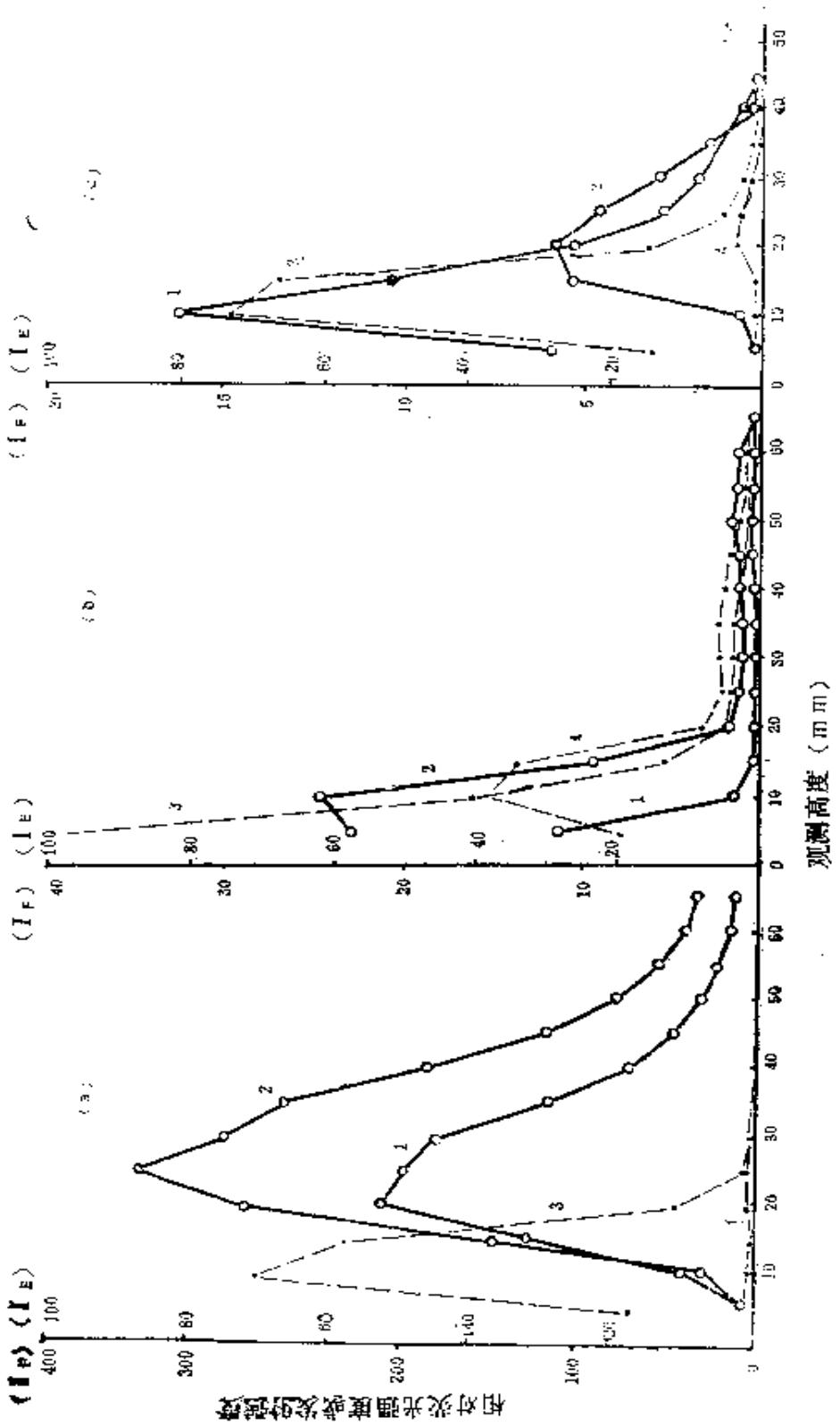


图9-7 不同载气流量时若干谱线激光激发  
ICP荧光强度 $I_E$ (1,2)和ICP发射强度 $I_F$ (3,4)竖向分布轮廓比较  
(a) CaI 422.573nm(共振荧光) (b) CaI 393.367nm(共振荧光)  
(c) V I 571.639nm(禁期荧光, 激光线383.288nm) 1,3—载气0.93L/min 2,4—载气1.24L/min

(图9—6c)，因为这种热助荧光(系采用383.288nm为激发线，相当于Y I的能级图中 $E_1 = 1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1g} = 27537\text{ cm}^{-1}$ 二能级之间的跃迁)，低能级的原子布层亦需通过热激发来提供，因而适当升高温度是有利的。

Montaser和Fassel<sup>[33]</sup>采用微波无极放电灯为激发源时，亦观察到原子共振荧光强度与观测高度及载气流量之间关系的上述类似规律。增大载气流量，可使荧光信号的信背比得到改善，对于Zn、Cd、Hg的测定，其最适观测高度为45~64mm。同样对于原子共振荧光而言，采用低的入射功率，一般是有利的。他们还发现在所选定的条件下，10mg/ml(1% w/v)的Al、Ca、Co、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>及Ac<sup>-</sup>等17种成分的存在并不显著影响Zn和Cd的测定。

表9—5为Demers等<sup>[616]</sup>所提供的32种元素的HCL-ICP- AFS检出限，并与ICP-AES及火焰-AAS的检出限相比较。可以看出，对多数元素而言，HCL-ICP- AFS的检出限与HCL- 火焰- AAS相当或更好(例如对于Ca、Hg、Tl、Mn及Sr)；对于难熔元素，HCL-ICP- AFS的检出限比ICP- AES差得多(某些场合坏2个数量级以上)，而多数其他元素二者相当(Tl和Na还好些)，这或许是由于在进行荧光测量的较高观测高度下，原子重新复合为分子等有关。

ICP作为AFS装置激发源的研究首先是Omenetto和Winefordner等<sup>[282]</sup>进行的。图9—8为他们提出的一种ICP- 火焰- AFS装置示意图。ICP发射的辐射被石英聚光镜成像在切光器光栏上，然后会聚于火焰(原子化器和共振单色器)。火焰用惰性气氛保护，并避免温度和成分不均匀。所产生的荧光用石英球面镜会聚进入小型单色仪(倒线色散率8nm/mm)，并

表9-5 若干元素的HCL-ICP-AFS、ICP-AES和HCL-火焰-AAS检出限比较  
(ng/ml, k=2) [516]

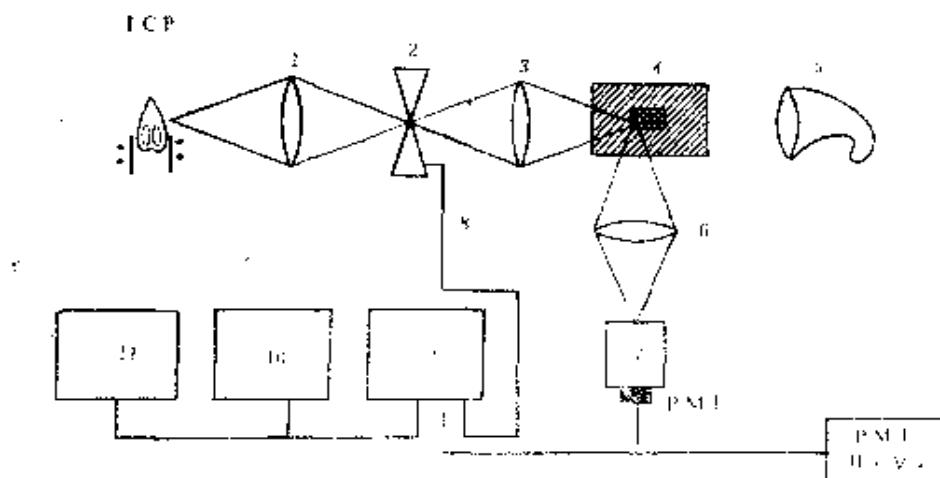
| 元素      | 荧光波长(nm)      | HCL-ICP-AFS① | ICP-AES | HCL-火焰-AAS |
|---------|---------------|--------------|---------|------------|
| A 非难熔元素 |               |              |         |            |
| Ag      | 328.0         | 2            | 3       | 2          |
| As      | Σ189.0~193.0② | 200          | 30      | 100        |
| Au      | 267.6         | 10           | 10      | 10         |
| Be      | 234.7         | 10           | 0.2     | 1          |
| Bi      | 306.8         | 50           | 40      | 40         |
| Ca      | 422.7         | 0.08         | 0.05    | 3          |
| Cd      | 228.8         | 0.8          | 2       | 1          |
| Co      | 240.7         | 5            | 7       | 5          |
| Cr      | 357.9         | 10           | 4       | 3          |
| Cu      | 324.8         | 1            | 3       | 2          |
| Fe      | 248.3         | 10           | 3       | 5          |
| Hg      | 253.6         | 25           | 20      | 200        |
| In      | 451.1         | 10           | 40      | 30         |
| Mg      | 285.2         | 0.2          | 0.08    | 0.2        |
| Mn      | 279.5         | 0.3          | 1       | 3          |
| Na      | 589.0         | 0.5          | 20      | 0.4        |
| Ni      | 232.0         | 10           | 8       | 8          |
| Pb      | 283.3         | 25           | 30      | 20         |
| Sb      | 231.1         | 40           | 30      | 60         |
| Se      | Σ196.0~206.3② | 150          | 60      | 100        |
| Sr      | 460.7         | 0.7          | 0.2     | 6          |
| Tl      | 377.6         | 7            | 40      | 30         |
| Zn      | 213.8         | 0.5(2)       | 2       | 0.6        |

续表9-5

| 元素 | 荧光波长(nm) | B 熔融元素       |         | HCL-火焰-AAS |
|----|----------|--------------|---------|------------|
|    |          | HCL-ICP-AFS① | ICP-AES |            |
| A  | 209.2    | 20(15)       | 20      | 20         |
| B  | 249.7    | (400)        | 2       | 100        |
| Ba | 455.4    | 50           | 0.4     | 20         |
| Mo | 313.3    | 30(200)      | 4       | 10         |
| Si | 251.6    | (200)        | 10      | 60         |
| Sn | 303.4    | 60(60)       | 25      | 80         |
| Ti | 335.4    | (150)        | 2       | 50         |
| V  | 318.4    | (90)         | 4       | 20         |
| W  | 295.6    | (3000)       | 20      | 500        |

①( ) 中数值为2号加热油所得，其余均为水溶液检出限。

②用宽通带干涉滤光片。



9-8 ICP激发源—火焰共振单色器原子荧光装置示意图 (ICP-火焰-AFS系统) [10]

1,3,6—透镜 2—切光器 4—保护火焰  
 5—光阱 7—小型单色仪 8—参比光束  
 9—锁膜放大器 10—记录仪 11—积分仪

进行信号的转换、放大、记录和测量。他们曾详尽讨论了荧光信号的产生过程，及其与ICP激发源中分析物浓度之间的关系（激发曲线），观察到在ICP放电中的自吸收效应对荧光信号影响比对直接所记录的ICP激发源的发射信号的影响更严重。例如对于Mg的分析，当观测高度为37mm和Mg的浓度达20mg/ml(2%w/v)时，荧光信号因出现自蚀现象，激发曲线的斜率趋于零，而发射信号仅表现为发射曲线斜率的微弱减少；但在较低观测高度（如13mm）和较低浓度范围，无论是发射信号或荧光信号，自吸收影响均不显著。因此，ICP作为AFS装置的激发源，为减小自吸收效应，应适当采用较低的观测高度（不难由4.6.2的讨论中得到说明），这是与ICP作为AFS装置的原子化器截然不同的。他们亦探讨了ICP激发源中分析物浓度固定时，荧光信号与火焰原子化器中分析物浓度的关系曲线（荧光曲线）。观察到当ICP激发源中分析物浓度较低时，原子化器中分析物浓度高时，荧光曲线斜率出现负值；反之，当ICP激发源中分析物浓度较高时，相应荧光曲线的斜率趋于零。根据原子荧光激发理论<sup>[523]</sup>，表明前一场合ICP激发源具有锐线光源的特征（即ICP发射线轮廓比火焰吸收线轮廓窄），而后一场合则表现为连续激发源的特征（即ICP发射线比火焰吸收线更宽）。他们还发现，ICP激发源分析物浓度固定而火焰原子化器中导入水，与火焰原子化器中分析物浓度固定而于ICP激发源中导入水，所得到的空白信号的噪声电平（16次连续测量）实际上是一样的。这种技术已用于一些样品中金属元素的分析，例如桔汁中Cu和Zn<sup>[524]</sup>、飞灰中Zn和Cd<sup>[525]</sup>、湖水沉积物中ppm级的Cd<sup>[526]</sup>和核废物中Pd<sup>[527]</sup>的测定等。Montaser<sup>[528]</sup>曾比较了20个元素的ICP激发源和无极放电灯激发源的AFS检出限。

双ICP的AFS装置(ICP-ICP-AFS系统)是Kosinsk和Winefordner等<sup>[529]</sup>新近提出的。这种装置的主要优点之

表9—6 若干元素的各种原子荧光装置检出限  
比较 (ng/ml) [529][524]

| 元素 | 荧光波长<br>(nm) | ICP-ICP<br>-AFS<br>(K = ) | ICP-火焰<br>-AFS<br>(K = 3)① | CWDL-<br>ICP-AFS<br>(K = )② | HCL-IC<br>P-AFS<br>(K = 2) | HCL-火焰<br>-AFS<br>(K = 2)<br>[523] |
|----|--------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Al | I 309.3      | 8000                      | 1000                       | —                           | 20                         | 120                                |
|    | I 396.2      | —                         | —                          | 5③                          | —                          | —                                  |
| As | I 235.0      | —                         | 5000                       | —                           | 200                        | 70                                 |
| Ca | I 422.7      | 60                        | 4(100)                     | 100                         | 0.08                       | 0.3                                |
|    | I 393.4      | 2                         | —                          | 1                           | —                          | —                                  |
| Ba | I 455.4      | —                         | —                          | (6) ④                       | —                          | —                                  |
| Cd | I 228.8      | —                         | 0.8 (80)                   | —                           | 0.8                        | 0.2                                |
| Co | I 240.7      | 40                        | 11                         | —                           | 5                          | 1.5                                |
|    | I 228.6      | 300                       | —                          | —                           | —                          | —                                  |
| Cr | I 357.9      | 900                       | 2                          | —                           | 10                         | 0.3                                |
|    | I 205.6      | 2000                      | —                          | —                           | —                          | —                                  |
| Cu | I 324.8      | 30                        | 2(50)                      | —                           | 1                          | 0.3                                |
| Fe | I 248.3      | 1300                      | 6                          | —                           | 10                         | 0.6                                |
|    | I 259.9      | 100                       | —                          | —                           | —                          | —                                  |
| Li | I 610.3      | —                         | —                          | (400)                       | —                          | —                                  |
| Mg | I 285.2      | —                         | 0.09 (5)                   | —                           | 0.2                        | 0.09                               |
| Mn | I 279.5      | —                         | 2 (100)                    | —                           | 0.3                        | 0.5                                |
|    | I 279.8      | 150                       | —                          | —                           | —                          | —                                  |
|    | I 257.6      | 9                         | —                          | —                           | —                          | —                                  |
| Mo | I 313.3      | —                         | 400                        | —                           | 30                         | >50                                |
|    | I 386.4      | —                         | —                          | 100                         | —                          | —                                  |
|    | I 202.0      | 12000                     | —                          | —                           | —                          | —                                  |
| Na | I 589.0      | 100                       | —                          | (1)                         | 0.5                        | —                                  |

续表9—6

| 元素 | 荧光波长<br>(nm) | ICP -<br>ICP -<br>AFS<br>(K = 3) | ICP -<br>火焰 -<br>AFS<br>(K = 3)① | CWDL -<br>ICP -<br>AFS<br>(K = 2)② | HCL -<br>ICP -<br>AFS<br>(K = 2) | HCL -<br>火焰 -<br>AFS<br>(K = 2)<br>[523] |
|----|--------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--|
| Ni | I 232.0      | 380                              | —                                | —                                  | 10                               | —  |
|    | I 231.6      | 100                              | —                                | —                                  | —                                | —  |
| Pb | I 283.3      | —                                | 800                              | —                                  | 25                               | 10                                       |
| Sm | I 363.4      | 30000                            | —                                | —                                  | —                                | —  |
| V  | I 609.0      | —                                | —                                | (5000)                             | —                                | —  |
|    | I 411.2      | 8000                             | —                                | —                                  | —                                | —  |
|    | I 318.4      | —                                | 400                              | —                                  | 90                               | 88                                       |
|    | I 309.3      | 1000                             | —                                | —                                  | —                                | —  |
|    | I 290.9      | —                                | —                                | 10000⑤                             | —                                | —  |
| Yb | I 398.8      | 150                              | —                                | —                                  | —                                | —  |
|    | I 369.4      | 30                               | —                                | —                                  | —                                | —  |
| Zn | I 213.9      | 6                                | 0.5(80)                          | —                                  | 0.5                              | 0.2                                      |
|    | I 206.2      | 600                              | —                                | —                                  | —                                | —  |

① ( ) 中数据取自文献 [530] , K = 2。

② ( ) 中数据取自文献 [521] 。

③激发线波长为 394.4 nm。

④激发线波长为 585.4 nm。

⑤激发线波长为 390.3 nm。

一或许是适于多元素离子荧光分析。表9—6为若干元素的 ICP - ICP - AFS 原子荧光和离子荧光检出限，并与其他 AFS 装置的检出限相比较，可以看出，这种装置所得到的检出限一般比其他三种装置更坏，而 ICP - 火焰 - AFS 和 HCL - ICP - AFS 两种装置所得检出限十分相近。显然，现在要对各类 ICP - AFS 装置的潜力作出全面估价尚为时过早。

### 9.3.3 ICP分子荧光

ICP放电用作分子荧光激发源，可能具有某些优点。分子荧光的常规光源为氙(Xe)灯或汞(Hg)灯，其不足之处在于具有相对较弱的紫外辐射(特别对于Xe灯是这样，其峰值约在470nm)或者强度—波长分布轮廓下陷(Hg灯)，且其辐射强度不稳定。而ICP放电是一种高强度的稳定的光源，在所希望的工作光谱内，其辐射可以方便地由等离子体中导入在该光谱区能发射强光谱线的元素(一个或多个)而得到强化。Tallant<sup>[513]</sup>曾根据这种设想，采用ICP为分子荧光光谱法的激发源，测定了痕量的Al(与8-羟基喹啉的络合物)和胺。为得到强的紫外发射(390nm，8羟基喹啉铝和伯胺二配位络合物的吸收峰)，于ICP放电中导入1000μg/ml的Sc溶液，其检出能力比常规激发源高。虽然，关于这方面的研究，尚未见更多的报道，但根据ICP放电所具有的优越性能来看，并没有排除ICP将来广泛用作分子荧光光谱法有效激发源的可能性。

## 9.4 ICP-MS

ICP作为质谱法(MS)离子源的研究始于1980年，Houk、Fassel和Gray等<sup>[38]</sup>首先发表了他们的研究结果。约在1982年出现了第一台商品仪器—ICP-四极滤质器(英国VG同位素公司)。<sup>[42]</sup>

ICP质谱法(ICP-MS)的主要优点是：(a)光谱干扰比ICP-AES小(元素的质谱比原子荧光光谱还要简单得多)，而后的许多优越性仍可保持；(b)可在大气压下连续操作，因而分析速度快，避免了火花源质谱法高真空和不连续操作的困难；(c)一般比ICP-AES具有较低的检出限。因此，ICP-MS是ICP光谱法另一种具有广泛发展前景的方法。

图9-9为Houk、Fassel和Gray等<sup>[39]</sup>最早提出的一种ICP-MS装置的示意图，它与VG公司商品仪器<sup>[40]</sup>及Date和Gray<sup>[5,34]</sup>提出的相类似。

撇取器（skimmer）和采样锥（sampling cone）是连接ICP和MS（质谱仪）的关键部件，通过它们可以方便地实现大气压（ICP离子源）向真空系统（四极滤质器）的逐渐过渡（分二级进行），ICP离子源所产生的分析物离子通过独特的高速微分泵被抽运至四极滤质器的真空室里。撇取器（2）为一具有水冷夹套的不锈钢制成的锥形装置，当ICP尾焰与其接触时生成较冷的边界层，并减小来自整个等离子体离子气的连续流量（边界层温度 $\sim 1000\text{K}$ ，压力 $\sim 1.013 \times 10^5\text{pa}$ ）。采样锥（3）是一个顶部具有钼制提取孔的圆锥体（图9-8b），处于边界层的离子流仅一小部分进入装有静电离子透镜组的一级抽运的真空室内（此时温度 $<500\text{K}$ ，气压 $<0.133\text{pa}$ ）。再经过二级抽运而进入四极滤质器中，其真空度可低达 $1.33 \times 10^{-4}\text{pa}$ 。这种采样方法称为边界层采样。

图9-10为四极滤质器原理示意图<sup>[5,32]</sup>。它是由二组平行对称的双曲线形状的电极构成的，只要在极间施加适当的直流电压和与之叠加的高频电压（产生四极场），便可以使具有一定的质荷比的离子作有限振幅的运动沿Z方向通过四极场而为检测器所接收，而质荷比较大的其他离子将因运动振幅增大而碰到Y方向电极而消失，质荷比较小的其他离子则将因运动振幅增大而碰到X方向电极消失掉。改变直流电压和高频电压（或频率），可以实现快速（可达ms级）质谱扫描。

四极滤质器的优点是体积小、结构简单、许可的压强较宽（ $0.133\text{Pa}$ ）、对离子初始能量要求不严，因而便于与ICP离子源相连接（ICP离子源除了是大气压下的放电外，离子能量的分散度亦较大）。

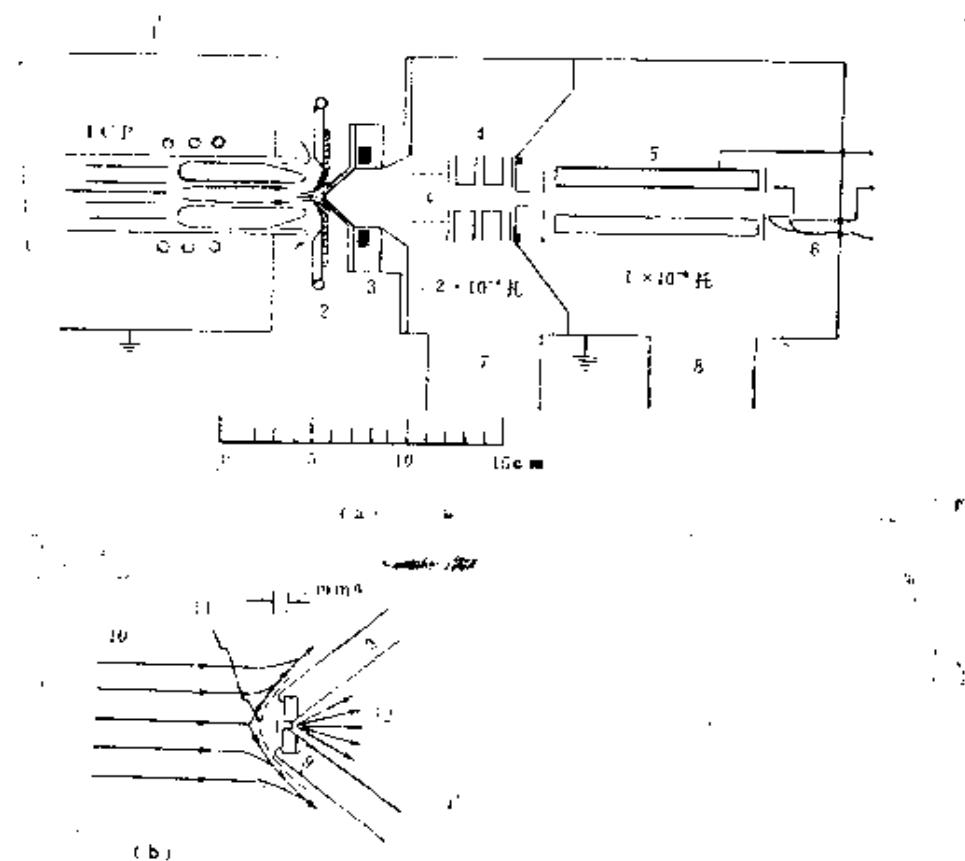


图9-9 ICP-MS装置示意图 (a) 及采样器末端截面图 (b) [30]

- 1—屏蔽箱 2—撇取器(不锈钢, 水冷) 3—具有提取孔的采样器锥体
- 4—静电透镜组 5—四极质谱计(滤质器) 6—槽电子倍增器
- 7—接真空泵(第一级抽运) 8—接真空泵(第二级抽运) 9—具有小孔的钼盘
- 10—等离子体流( $5000\sim6000K$ ,  $\sim1.013\times10^{-5}pa$ )
- 11—边界层( $\sim1000K$ ,  $\sim1.013\times10^{-5}pa$ ) 12—超高速喷流( $<500K$ ,  $<0.133Pa$ )

离子由ICP离子源输运进入质谱仪的行为对质谱相对响应的影响十分明显。采用边界层采样时, 由于边界层温度较低(例如约 $1000^{\circ}C$ ), 可能发生离子-分子反应和电荷转移反应等, 而生成氧化物离子 $MO^{+}$ (对于碱土金属离子也可能产生 $MOH^{+}$ )、自由基或中性原子, 因而可能使质谱图或相对响应发生变化。这

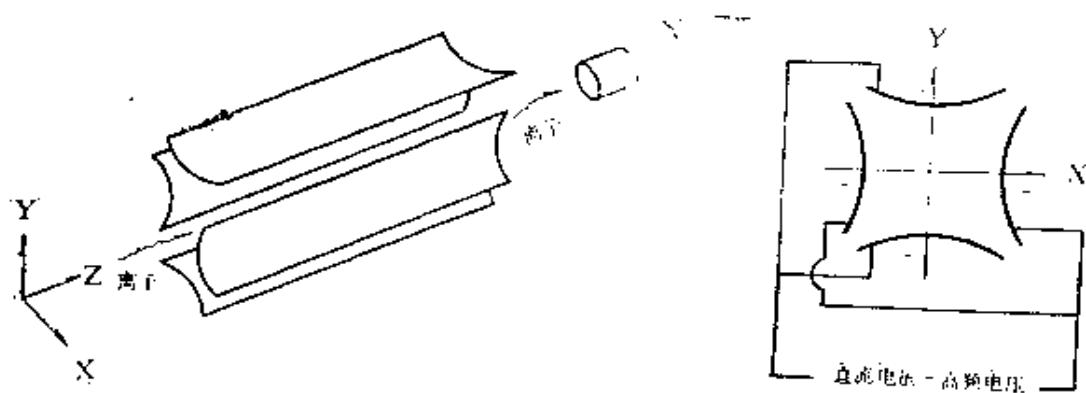


图9—10 四极滤质器原理示意图<sup>[532]</sup>

种效应与元素的电离能及采样方式（边界层采样或连续采样<sup>[531]</sup>，后者指用较大的撇取器小孔和采样锥的提取孔以使等离子体气流连续进入并保持较高的温度—边界层消失）密切相关。图9-11及9-12分别为质谱相对响应与元素电离能的关系曲线<sup>[533]</sup>及不同采样方式所得到的铀的质谱图<sup>[531]</sup>。由图9-11可以看出，对于电离能( $E_i$ )大于9eV的元素，相对响应急剧下降，Douglas等<sup>[533]</sup>认为这可能是由于电荷从高电离能的元素转移至NO（来自进入ICP尾焰的空气）而生成NO<sup>+</sup>所致 ( $M^{++} + NO \rightarrow M + NO^+$ )。而由图9-12可以看出，采用边界层采样方式，由于边界层温度较低，U<sup>+</sup>与氧复合为UO<sub>2</sub><sup>+</sup>，而得不到<sup>238</sup>U<sup>+</sup>质谱峰，而在连续采样方式时，因温度较高，观察到<sup>238</sup>U<sup>+</sup>质谱峰<sup>270</sup>UO<sub>2</sub><sup>+</sup>峰消失。当有水蒸气存在时可能提供丰富的H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>，除了可能产生强的背景峰（连续采样方式时，因可能引进更多的与H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>有关的离子，背景将更严重，如图9-12）外，亦可能与分析物发生反应，而改变离子的输运行为。因此，ICP离子源一般必须采用去溶装置，而最好的方法是采用电热进样装置（参看3.5.2）<sup>[534]</sup>。

ICP-MS质谱图中主要背景峰有<sup>17</sup>OH<sup>+</sup>、<sup>18</sup>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>、

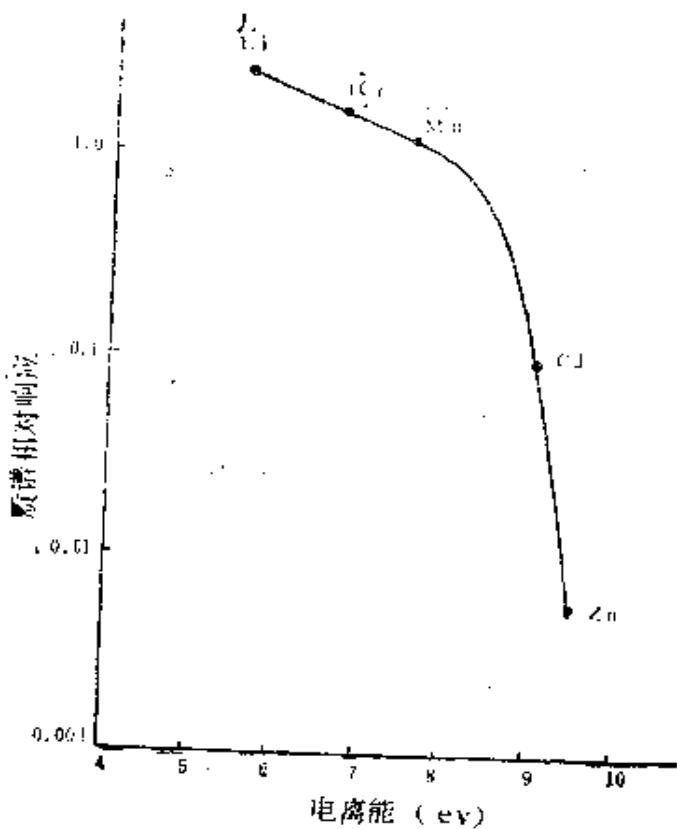


图9-11 若干元素的ICP-MS相对响应-电离能曲线<sup>[533]</sup>

$^{19}\text{OH}_3^+$ 、 $^{29}\text{N}_2\text{H}^+$ 、 $^{30}\text{NO}^+$ 、 $^{32}\text{O}_2^+$ 、 $^{33}\text{O}_2\text{H}^+$ 、 $^{37}\text{OH}_3^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{41}\text{ArH}^+$ 、 $^{80}\text{Ar}\cdot\text{Ar}^+$ 、 $^{81}\text{Ar}\cdot\text{ArH}^+$ 等<sup>[534]</sup>，部分如图9-13所示<sup>[531]</sup>。Date 和 Gray<sup>[531]</sup>指出，图中m/z为23及39的两个较大的峰并不是Na和K同位素，而是未识别的峰；而Cu峰系来源于“采样锥”（相当于图9-9中的撇取器）内表面材料的溅射。这些背景峰可能与某些分析物同位素峰（如 $^{17}\text{O}^+$ 、 $^{18}\text{O}^+$ 、 $^{19}\text{F}^+$ 、 $^{29}\text{S}_1^+$ 、 $^{30}\text{S}^+$ 、 $^{32}\text{S}^+$ 、 $^{33}\text{S}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{C}_3^+$ 、 $^{41}\text{K}^+$ 、 $^{80}\text{S}_e$ 及 $^{81}\text{B}_r^+$ 等）相重叠而影

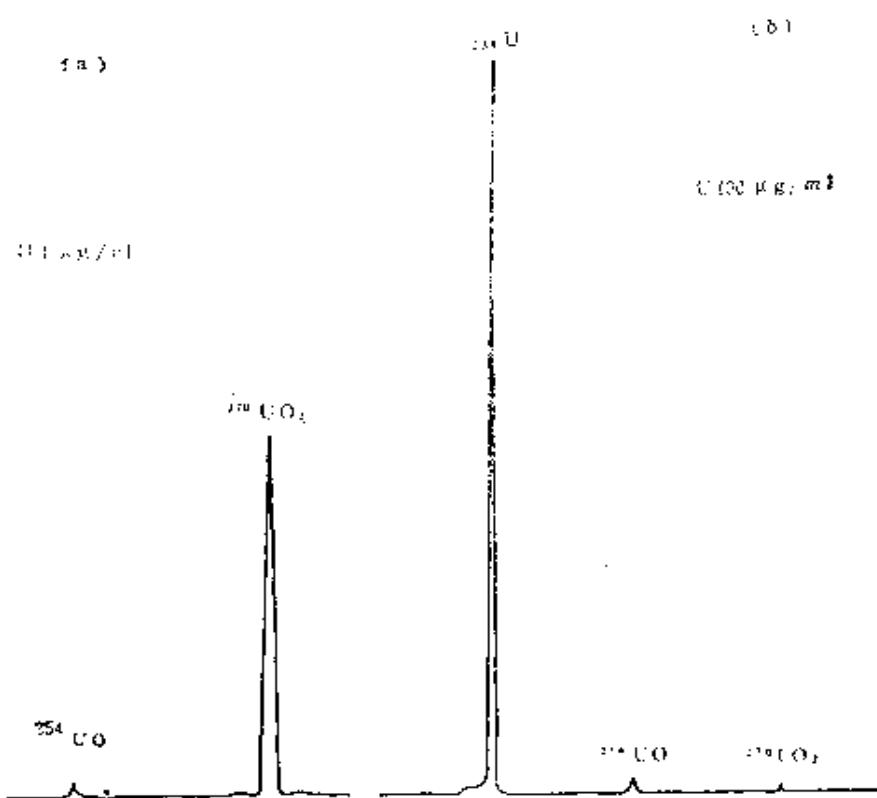


图9-12 ICP-MS边界层采样(a)和连续采样(b)所得到的U质谱图<sup>[531]</sup>

响这些同位素的测定。

图9-14和9-15所示分别为钠盐浓度增大时对Cr<sup>+</sup>和Co<sup>+</sup>质谱响应的影响<sup>[39]</sup>及磷酸盐对Ca<sup>+</sup>的影响(并与对MIP-MS的影响相比较)<sup>[533]</sup>。可以看出,当钠盐浓度较大时对质谱响应将发生抑制作用<sup>[39]</sup>,而磷酸盐浓度高达1000μg/ml对Ca<sup>+</sup>质谱响应亦无明显影响(Al的影响亦具有类似情况,虽然它也是一种易电离元素)<sup>[533]</sup>,但是当采用MIP为离子源时,磷酸对Ca<sup>+</sup>的质谱响应表现出明显的增强作用。这是ICP放电所具有的小的基体效应的特性可以扩展于ICP离子源的一个证据。而高浓度钠盐对Co<sup>+</sup>和Cr<sup>+</sup>ICP质谱响应的抑制现象,可能是与Na<sup>+</sup>的存在改变了ICP尾焰中分析物的电离抑制效应和空间分布特性有

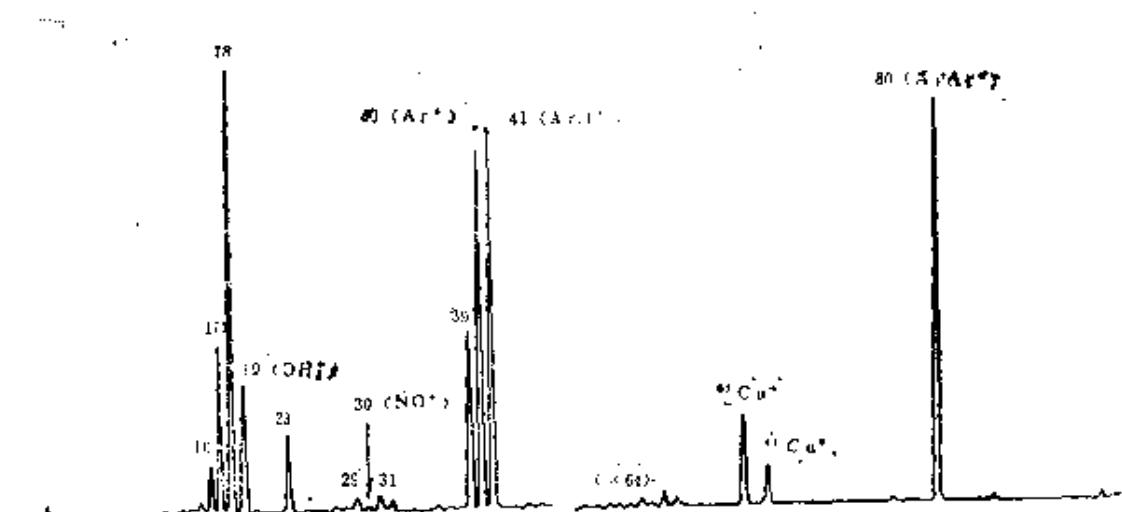


图9-13 连续采样JCP-MS空白溶液质谱图<sup>[541]</sup>  
( $^{61}\text{Cu}^+$ 和 $^{65}\text{Cu}^+$ 峰来自铜采样锥)

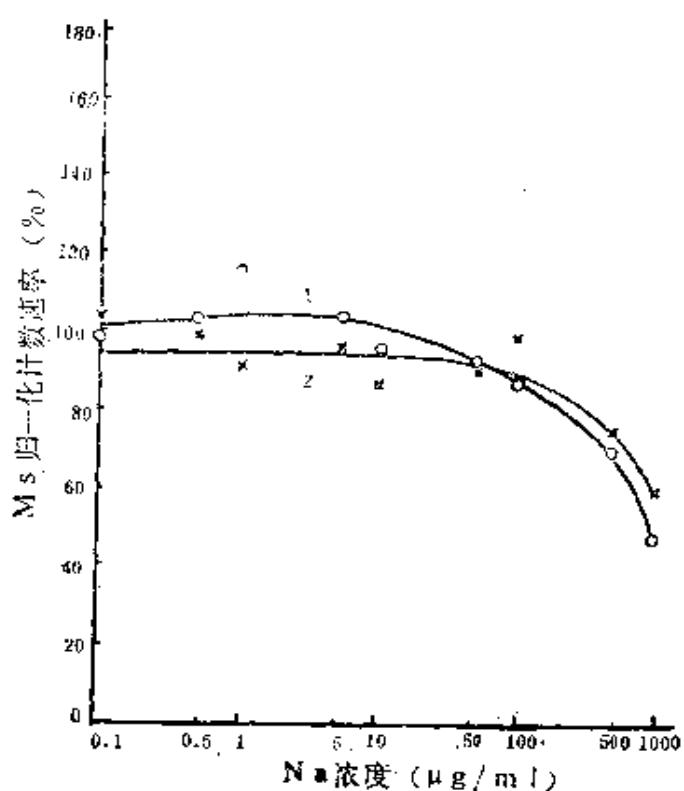


图9-14 ICP-MS测定 $^{51}\text{Cr}$ 和 $^{59}\text{Co}$ 时Na的干扰曲线<sup>[68]</sup>  
1—Cr 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  100%~ $2.8 \times 10^4$ 计数 ( $\text{s}^{-1}$ )  
2—Co 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  100%~ $1.5 \times 10^4$ 计数 ( $\text{s}^{-1}$ )

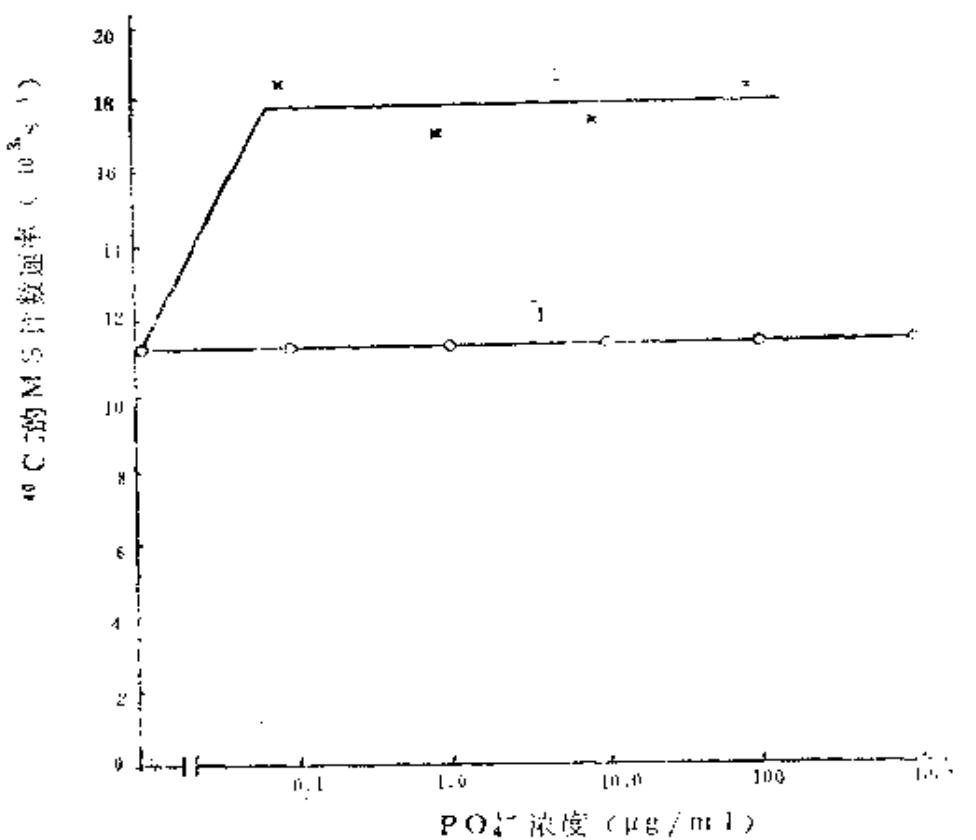


图9-15 ICP-MS与MIP-MS测定<sup>40</sup>Ca时  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的干扰曲线比较<sup>[53]</sup>

1—ICP-MS, Ca 2μg/ml 2—MIP-MS, Ca 0.1μg/ml

关（如同磷酸盐对Ca<sup>+</sup>的MIP质谱响应的增强现象，被Douglas等<sup>[53]</sup>认为可能是由MIP放电尾焰中Ca<sup>+</sup>空间分布的改变所引起）。

改变采样方式（边界层采样和连续采样）和撇取器与采样孔的距离（一般为1~7mm），或改变撇取器凸缘插进ICP尾焰的距离（例如距负载线圈24mm左右），似乎可以期望改善离子流的输运行为，减弱离子-分子复合效应和电离抑制效应的影响，并使背景峰减小，信背比得到改善。

表9-7列出若干元素的ICP-MS检出限，并与Ar-ICP-AES的检出限相比较。可以看出，文献[531]所提供的ICP-MS检出限（边界层采样法）优于ICP-AES检出限（文献[315]所提供的最灵敏线的检出限），且不同元素的ICP-MS检出限差别很小（这是质谱法固有的特性之一），而文献[533]的ICP-MS检出限与ICP-AES相近或更差些，因而正确选择采样方式及操作参数，对于改善ICP-MS检出限具有重要的意义。

现在这种技术已成功地用于许多元素同位素比率的测定及某些样品中低含量成分的测定<sup>[530, 531, 533, 534]</sup>。表9-8为Date和Gray<sup>[531]</sup>所得到的方铅矿中Pb同位素比率的快速分析结果，并与热电离源质谱法(TIMS)的结果相比较。可以看出，分析结果具有良好的精密度(RSD在0.24~1.83%之间)，除了两个数据外，ICP-MS的结果与热电离质谱法(TIMS)的结果相吻合。Houk和Fassel等<sup>[535]</sup>亦曾采用这种技术研究ICP放电的超热电离(suprathermal ionization)效应。可以预期，这种技术在不久的将来会得到更广泛的应用，特别是进一步完善离子导入质谱系统的采样技术和样品导入ICP的进样方法，以及有效消除干扰效应之后是这样。

## 9.5 各类ICP光谱法性能比较

导论中曾提到，一个分析方法的优劣，一般由检出限、精密度、干扰水平、样品消耗量，同时或顺序多元素分析能力、分析校准曲线的线性分析范围、操作难易及仪器设备费用高低等来评价。对ICP原子发射法、吸收法、荧光法和ICP质谱法在这些方面的粗略比较列于表9-9中。可以看出，每一类方法都有各自的优点和局限性。例如ICP-AES最主要的优点是精密度高、挥发—原子

表9-7 若干元素的ICP-MS和Ar-ICP-AES检出限比较(ng/ml, K=3)

| 元素 | 离 子              | ArICP-MS<br>[531] [533] |      | ArICP-AES<br>[315] |                  | 元素                             | 离 子  | ArICP-MS<br>[531] [533] |     | ArICP-AES<br>[315] |  |
|----|------------------|-------------------------|------|--------------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------|-----|--------------------|--|
|    |                  | 867                     | 0.15 | As                 | 75As             |                                |      | 0.1(氢化法)                | 53  |                    |  |
| Li | <sup>7</sup> Li  | 0.4                     |      | Rb                 | <sup>87</sup> Rb | 0.2                            |      | 37500                   |     |                    |  |
| Mg | <sup>24</sup> Mg | 0.2                     |      | Sr                 | <sup>88</sup> Sr | —                              | —    | 0.42                    |     |                    |  |
| Al | <sup>27</sup> Al | 0.3                     | 8    |                    |                  |                                |      |                         |     |                    |  |
| Cr | <sup>52</sup> Cr | 0.1                     | 7    | 6.1                | Ag               | <sup>107</sup> Ag              | 0.1  |                         | 7   |                    |  |
| Mn | <sup>55</sup> Mn | 0.06                    | 6    | 1.4                | Cd               | <sup>111</sup> Cd              | 0.2  |                         | 2.5 |                    |  |
| Fe | <sup>56</sup> Fe | 0.5                     |      | 6.2                | Ba               | <sup>138</sup> Ba              | 0.2  |                         | 1.3 |                    |  |
| Co | <sup>57</sup> Co | 0.1                     | 18   | 6                  | Hg               | <sup>202</sup> Hg              | 2.0  |                         | 25  |                    |  |
| Cu | <sup>63</sup> Cu | 0.2                     | 50   | 5.4                | Pb               | <sup>208</sup> Pb              | 0.2  |                         | 42  |                    |  |
| Zn | <sup>64</sup> Zn | 2.0                     |      | 1.8                | U                | <sup>230</sup> UO <sub>2</sub> | 0.05 |                         | 250 |                    |  |
| V  | <sup>67</sup> VO | 0.3                     |      | 5                  |                  |                                |      |                         |     |                    |  |

表9—8 方铅矿中Pb同位素比率的ICP—MS分析结果(±3σ)

| 序号 | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |         |         | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |        |         | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |        |         |
|----|-----------------------------------|---------|---------|-----------------------------------|--------|---------|-----------------------------------|--------|---------|
|    | TIMS                              | ICP-MS  | RSD (%) | TIMS                              | ICP-MS | RSD (%) | TIMS                              | ICP-MS | RSD (%) |
| 1  | 0.05734                           | 0.05746 | 0.87    | 0.21                              | 0.8837 | 0.8872  | 0.29                              | 0.40   | 2.137   |
| 2  | 0.05441                           | 0.05433 | 1.02    | 0.15                              | 0.8494 | 0.8515  | 0.33                              | 0.25   | 2.025   |
| 3  | 0.05304                           | 0.05366 | 0.95    | 1.17                              | 0.8318 | 0.8344  | 0.31                              | 0.31   | 2.076   |
| 4  | 0.05515                           | 0.05523 | 1.03    | 0.15                              | 0.8568 | 0.8592  | 0.34                              | 0.28   | 2.062   |
| 5  | 0.06643                           | 0.09482 | 1.83    | 42.7                              | 1.006  | 1.020   | 0.75                              | 1.39   | 2.340   |

①与热电离源质谱法(TIMS)相比较。

表9—9 各类ICP光谱法性能粗略比较①

| 比较项目    | ICP-AES  | ICP-AAS | ICP- AFS | ICP- MS |
|---------|----------|---------|----------|---------|
| 检出能力    | (+)      | (-)     | (+)      | +       |
| 精密度     | ++       | +       | +        | +       |
| 雾化去溶干扰  | +        | +       | +        | (-)     |
| 抗干扰能力   | 挥发—原子化干扰 | ++      | ++       | ++      |
|         | 激发—电离干扰  | ++      | +        | (+)     |
|         | 光谱干扰     | (-)     | ++       | +-      |
| 线性分析范围  | ++       | (-)     | +        | +       |
| 多元素分析能力 | ++       | (-)     | +        | ++      |
| 高样品负载量  | +        | +       | +        | (-)     |
| 操作简单性   | (-)      | ++      | ++       | (-)     |
| 低设备费用   | (-)      | +       | +        | (-)     |
| 低运转费用   | -        | -       | -        | -       |
| 无机元素分析  | ++       | (+)     | +        | +       |
| 有机元素分析  | +        | n.r.    | n.r.     | +       |
| GC检测器   | +        | n.r.    | n.r.     | n.r.    |
| LC检测器   | ++       | n.r.    | n.r.     | n.r.    |

①表中“++”表示“很好”，“+”—“好”，“(+)”—“尚好”，“(-)”—“不满意”，“-”—“差”，“n.r.”—“未见报道”。

化及激发—电离干扰小、线性分析范围大、多元素分析能力强，适于无机元素分析和作为液相色谱的检测器，而其不足之处在于运转费用较高(Ar-ICP时)，光谱干扰较严重，操作比较复杂和设备费用比较高；而ICP-AAS主要优点是挥发—原子干扰小、光谱干扰小和操作比较简单，而主要不足之处除了运转费用较高(Ar-ICP)外，还有线性分析范围小、检出能力较差，以及仅适用于单元素分析(HCl-ICP-AAS时)等；ICP-

AFS除了抗激发-电离干扰能力和线性分析范围等比ICP-AES略差外，几乎同时具有ICP-AES和ICP-AAS的优点；而ICP-MS除了雾化-去溶干扰和激发电离干扰比ICP-AES略大、样品负载量略小（边界层采样时）外，几乎完全保留了ICP-AES的优点，并具有ICP-AAS及ICP- AFS光谱干扰小的优点。但是与经典的原子光谱法（如电弧发射法、火焰和石墨炉原子吸收法及火焰原子荧光法）相比，上述ICP光谱法共同的局限性是运转费用较高，因而非Ar-ICP的研究具有重要的意义。在导论中，亦曾对ICP-AES与其他原子光谱法的主要分析能力和优缺点进行过比较（参看表1-2和表1-3）。这些比较对于客观评价各类方法的优点和局限性是有益的。

## 主要文献

### 专著·资料汇编·波长表·专门期刊

1. R.G.Schleicher, Theoretical and Experimental Investigation of the Inductively Coupled Argon Plasma as a Spectrochemical source, 348pp, 1979
2. 不破敬一郎, 原口絢彦编集, Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, 235pp. 1980 (日文) (化学の領域増刊127号, 1980)
3. Xicoki Furuta, Multielement Analysis Studies by Flame and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy Utilizing Computer-Controlled Instrumentation, 84 pp. 1980 (日文)
4. 高频电感耦合等离子光源光谱分析编著小组, 高频电感耦合等离子光源光谱分析, 152页, 地质出版社, 1982
5. 《光谱学与光谱分析》编辑部, IPC光谱分析应用技术, 202页, 北京大学出版社, 1982
6. R.M.Barnes, Application of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy, 188pp., 1978.
7. R.M.Barnes, Application of Plasma-Emission Spectrochemistry, 147pp., 1979
8. 中国地质科学院情报所, 电感耦合高频等离子体发射光谱分析 资料选编 (内部资料), 219pp. 1978
9. R.M.Barnes, Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis(Proceedings of International Winter Conference, San Juan, Puerto Rico, 7-11 Ja-

uary 1980], 751pp., 1981

10. 地质部情报所, 国外感耦等离子体发射光谱分析(专辑) [地质 科技 资料选编(七十三), 内部资料], 237pp., 1982
11. R.M.Barnes, Plasma Spectrochemistry[Proceedings of the 1982 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry held in Orlando, Florida, 4—9 January, 1982], Spectrochim, Acta 38B(1—2), (Special issue), 1—445(1983)
12. V.A.Fassel, P.W.J.M.Boumans, Prominent Lines in ICP-AES, ICP Inf. News., 5, 416(1980) (参看[315] 和 [311]) .
13. M.L.Parsons, A. Forster, D. Anderson, An Atlas of Spectral Interferences in Spectroscopy, 644pp, 1980
14. P.W.J.M.Boumans, Line Coincidence tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 951pp., 1980
15. P.W.J.M. Boumans, Analytical Emission Spectroscopy (Part I), P.191—219, Edited by E.L. Grove, 1972
16. P.N. Keliher, Physica Methods in Modern Chemical Analysis. V. I; Flame and Plasma Emission Analysis, 1978
17. P. Tschoepel, Comprehensive Analytical Chemistry V.9: Photoelectron and Photoion Spectroscopy, Auger Electron Spectroscopy, Plasma Excitation in Spectrochemical Analysis, P.173—293, 1979
18. 戴树桂主编, 陈新坤, 陈进生, 杨学瑾, 陆淑引编, 仪器分析, 高等教育出版社, 1984
19. 陈新坤主编, 原子发射光谱分析原理, 天津市科学技术出版社(即出)
20. J.W. Robinson, Handbook of Spectroscopy, VI, P816—839, 1974

21. ICP Information Newsletter, June 1975 on Wards,  
Edited by R.M.Barnes.

### 发展历史·综述

22. W.W. Hittorf, Ann., 52,473(1884) (转引自文献 [113])  
23. Г.И. Баят, Вестник Электроомыщленности, Вып. 2 ;  
Был. 3. 1(1942). (转引自文献 [113])  
24. T.B. Reed, J.Appl.Phys , 32, 821(1961)  
25. T.B. Reed, J.Appl. Phys., 32, 2534(1961)  
26. S. Greenfield, I. Ll. Jones, C.T. Berry, Analyst, 89, 713(1984)  
27. R.H. Wendt, V. A. Fassel, Anal. Chem., 37, 920(1965)  
28. R.H. Wendt, V. A. Fassel, Anal. Chem, 38,337(1966 )  
29. P.W.J.M. Boumans, F. J. de Boer, Spectrochim. Acta, 27B, 391(1972)  
30. M.H. Abdallah, J.Robin etal., Anal. Chim. Acta, 84, 271 (1976)  
31. S. Greenfield etat., Anal. Chim. Acta, 74, 225(1975)  
32. R.H. Scott, V. A. Fassel etal., Anal. Chem., 46  
75(1974)  
33. A. Montaser, V.A. Fassel, Anal. Chem.,48, 1490 (1976)  
34. M. A. Floyd, V. A. Fassel, R.K. Winge, J. M. Katznerberger, A. P. D'silva, Anal. Chem., 52, 431(1980)  
35. D. L. Windsor, M. Bouner Denton. J. Chromatogr .  
Sci., 17, 492(1979)  
36. D. Sommer, K. Ohls, Z. Anal. Chem., 295, 337(1979)  
37. D. M. Fraley, Denis Yatnes, S. E. Manahan, A na .  
Chem., 51, 2225(1979)  
38. C. H. Gast, J. C. Kraak, H. Poppe, F.J. M. J. Maessen, J. Chromatogr., 185, 541(1979)  
39. R. S. Houk, V. A Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec,

- A. L. Gray, C. E. Taylor, Anal. Chem., 52, 2283(1980)
40. A. Montaser, J. Mortazavi, Anal. Chem., 52, 255 (1980)
41. R. M. Barnes, G. A. Meyer, Anal. Chem., 52, 1523(1980)
42. VG Isotopes Ltd, VG Plasma Quad Mass Spectrometer, 样本
43. M. H. Abdallah, J. M. Mermet, Spectrochim. Acta, 37B, 391(1982)
44. M. L. Parsons, Sandy Major, A. R. Forster, Appl. Spectrosc., 37, 411(1983)
45. 北京化工厂化学试剂研究所, 文献[8] P. 1—5, 5—12
46. 陈新谋, 葛世名, 徐维屏, 韩恒斌, 李宋泽, 吴翠兰, 刘虎生, 冯斌, 文献[8] P. 12—26
47. 朱锦方, 胡中田, 罗培卿, 张雪金, 曹秀琴, 化学学报, 38, 481(1980); 文献[8] P. 27—33
48. 吴绍祖, 袁甫, 阎柏珍, 电感耦合高频等离子体光源的主要参数的探讨(内部资料), 1978; 黄本立等, 分析化学, 8, 416(1980)
49. 李炳林等, 原子能科学技术, (4), 327 (1977)
50. P. W. J. M. Boumans, Z. Anal. Chem., 279, 1(1976)
51. V. A. Fassel, R. N. Kniseley, Anal. Chem., 46, 1110A—1111A, 1116A—1118A, 1120A, 1155—1164A(1974)
52. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, Proc. Anal. Div. of Chem. Soc., 12, 140(1975)
53. P. W. J. M. Boumans, Z. Anal. Chem., 299, 337(1979)
54. G. F. Larson, V. A. Fassel, R. H. Scott, R. N. Kniseley Anal. Chem., 47, 238(1975)
55. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, Spectrochim. Acta, 30B, 309(1975)
56. R. D. Ediger, D. L. Wilson, At. Abs. News., 18, 41(1979)
57. R. L. Dahlquist, J. W. Knel, Appl. Spectrosc., 32,

1 (1978)

58. 西北地质科学研究所光谱组, 文献(8)P.34—47
59. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, A. W. Witmer, D. M. Bosvel, Spectrochim. Acta, 33B, 535(1978)
60. 梁洞泉, 张展霞, 化学通报, (4), 332(1979)
61. M. A. Floyd, A. P. D'silva, V. A. Fassel, M. Tschetter, ICP Inf. Newsl., 4, 389(1979) [1979年分析化学与应用光谱学匹兹堡会议报告摘要No.351]
62. P. W. J. M. Boumans, Mikrochim. Acta, 1, 399(1978)
63. V. A. Fassel, ICP Inf. Newsl., 8, 69(1982)
64. 陈新坤, 二十年来电感耦合等离子体光谱法的进展, 光谱学与光谱分析, 4(6)1(1984)
65. S. Greenfield et al., Talanta, 23, 1(1976)
66. A. Montaser, V. A. Fassel, J. Zalewski, Appl. Spectrosc., 35, 292(1981)
67. 张展霞, 电感耦合等离子体—富里叶变换光谱技术的动向, 1983年ICP-AES新技术研究会资料汇编(2), P. 83—89, 1984 (内部资料)
68. 黄本立, Spectrochim. Acta, 38B, 81 (1983)
69. 顾国英, 原子光谱分析, 5, 1(1981)
70. 张展霞, 分析测试通报, 2, 3 (1983)
71. V. A. Fassel, Anal. Chem. 51, 1290A—1291A, 1293A—1295A, 1297A—1298A, 1300A, 1302A, 1308A (1979)
72. L. de Galan, Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 16, 179 (1979)
73. P. W. J. M. Boumans et al., Spectrochim. Acta, 30 B, 449 (1975)
74. J. Robin, ICP Inf. Newsl., 4, 495 (1979)
75. P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 35 B, 57 (1980)
76. 金钦汉, 微波等离子体发射光谱法, 1983年ICP-AES新技术研究

### 术语·一般性质·温度和电子密度测量

77. 沈阳机电学院焊接教研组编, 等离子弧与焊接, P. 11—13, 科学出版社, 1978
78. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Analytical Chemistry Division, Pure Appl. Chem., 30, 653 (1972) ; 45, 99 (1976) ; 45, 105 (1976) ; 53, 1913 (1981)  
〔分别介绍一般原子发射光谱法(I)、数据的解释(II)、火焰法和非火焰法(III)及辐射源(V)的术语、符号、单位及它们的用法〕
79. S. R. Koirtyohann, J. S. Jones, D. A. Yates, Anal. Chem., 1965 (1980)
80. S. R. Koirtyohann, J. S. Jones, C. P. Jester, D. A. Yates, Spectrochim. Acta, 36B, 49 (1981)
81. 西安电炉研究所和第一机械工业部技术情报所编, 感应加热技术应用及其设备设计经验, 机械工作出版社, 1975
82. V. A. Fassel, Pure Appl. Chem. 49, 1533 (1977)
83. R. M. Barnes, R. G. Schleicher, Spectrochim. Acta, 30B, 109 (1975)
84. G. R. Kornblum, L. de Galan, Spectrochim. Acta, 32B, 71 (1977)
85. G. W. Dickinson, V. A. Fassel, Anal. Chem., 41, 1021 (1969)
86. Claude Veillon et al., Spectrochim. Acta, 23B, 503 (1968)
87. R. M. Barnes, J. M. Genna, Spectrochim. Acta, 36B, 299 (1981)
88. R. C. Miller, R. J. Ayen, J. Appl. Phys., 40, 5260 (1969)
89. P. A. M. Ripson, L. de Galan, Spectrochim. Acta,

- 38B, 707 (1983)
90. J. M. Mermet, Spectrochim. Acta, 30B, 383 (1975)
91. S. Greenfield, Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 13, 279 (1976)
92. R. M. Barnes et al., Anal. Chem., 46, 1342 (1974)
93. N. Furuta, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 37B, 53 (1982)
94. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, Spectrochim. Acta, 32B, 365 (1977)
95. M. W. Blades, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 36B, 861 (1981)
96. D. J. Kalnicky, R. N. Kniseley, V. A. Fassel, Spectrochim. Acta, 30, 511 (1975)
97. D. J. Kalnicky, V. A. Fassel, R. N. Knisely, Appl. Spectrosc., 31, 137 (1977)
98. P. E. Walters, T. L. Chester, J. D. Winefordner, Appl. Spectrosc., 31, 1 (1977)
99. J. Jarosz, J. M. Mermet et al., Spectrochim. Acta, 33B, 55 (1978)
100. 单孝全, 环境科学, 2, 301 (1981)
101. 刘克玲, 施承蓄, 张力, 分析化学, 10, 16 (1982)
102. A. Montaser, V. A. Fassel, G. Larsen, Appl. Spectrosc., 35, 385 (1981)
103. A. Montaser, V. A. Fassel, Appl. Spectrosc., 36, 613 (1982)
104. W. H. Gunter, K. Visser, P. B. Zeeman, Spectrochim. Acta, 38B, 949 (1983)
105. G. R. Kornblum, J. Smeyers-Verbeke, Spectrochim. Acta, 37B, 83 (1982)
106. 久保田正明, 石田良平, 分光研究(日), 24, 272 (1975)
107. J. Jarosz, J. Robin et al., Spectrochim. Acta, 33B,

365 (1978)

108. G. R. Kornblum, L. de Galan, *Spectrochim. Acta*, 29 B, 249 (1974)
109. M. M. Prost, *Spectrochim. Acta*, 37B, 541 (1982)
110. Beom Suk Choi, Hyunyong Kim, *Appl. Spectrosc.*, 36, 71 (1982)
111. H. U. Ecker, D. D. Pridmore-Brown, *J. Appl. Phys.*, 42, 5051 (1971)
112. Masaaki Kubota (久保田正明), *ICP Inf. News*, 8 (2), 76 (1982)
113. C. B. 德列斯文主编, 低温等离子体物理及技术(中译本), 科学出版社, 1980
114. S. Greenfield et al., *Anal. Chim. Acta*, 112, 205 (1980)

### 装置·进样系统·光谱仪

115. 计于华, 刘保华, 夏义峰, 理化检验(化学分册), 17 (4), 11 (1981); ICP-D型高频等离子体光源使用说明书, 1982 [该仪器1983年后移交河北保定电子设备厂生产].
116. D. L. Windsor et al., *Appl. Spectrosc.*, 33, 56 (1979)
117. 北京广播器材厂, 2kW高频等离子体光源设备使用说明书, 1982
118. Instruments S. A. Jobin Yvon分公司, JY70系统产品样本
119. Baird Co., Plasma/AFS Atomic Fluorescence Spectrometer, 样本
120. R. H. Schleicher, R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, 47, 724 (1975)
121. C. D. Allemand, R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, 33B, 513 (1978)
122. C. D. Allemand, R. M. Barnes, *Appl. Spectrosc.*,

- 31, 434 (1977)
123. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, J. W. de Ruiter, Philips Tech. Rev., 33, 60 (1978)
124. 中国科学院卫生研究所编, 职业病临床手册, 1972
125. 梁润泉, 海洋科技参考资料, 增刊3, 1 (1978)
126. B. Capelle, J. M. Mermet, J. Robin, Appl. Spectrosc., 36, 102 (1982)
127. 何志壮, 曹文革, 分析化学, 10, 113 (1982)
128. J. L. Genna et al., Anal. Chem., 49, 1450 (1977)
129. P. W. J. M. Boumans, M. C. Lux-Steiner, Spectrochim. Acta, 37B, 97 (1982)
130. R. N. Savage, G. M. Hieftje, Anal. Chem., 51, 408 (1979)
131. A. D. Weiss, R. N. Savage, G. M. Hieftje, Anal. Chim. Acta, 124, 245 (1981)
132. C. D. Allemand, R. M. Barnes, C. C. Wohlers, Anal. Chem., 51, 2392 (1979)
133. L. Ebdon, D. J. Mowthorpe, M. R. Cave, Anal. Chim. Acta, 115, 171 (1980)
134. R. Rezaaiyaan, G. M. Hieftje, H. Anderson, H. Kaiser, B. Meddings, Appl. Spectrosc., 36, 627 (1982)
135. D. J. Devine, Jr., R. M. Brown, R. C. Fry, Appl. Spectrosc., 35, 332 (1981)
136. G. R. Kornblum, Wouter Van der Waa, L. de Galan, Anal. Chem., 51, 2378 (1979)
137. Hiroshi Kawaguchi, Tetsumasa Ito, Shue Rubi, Atsushi Mizuike, Anal. Chem., 52, 2440 (1980)
138. P. A. M. Ripson, L. de Galan, Spectrochim. Acta, 36B, 71 (1981)
139. P. A. M. Ripson, L. de Galan, J. W. de Ruiter,

- Spectrochim. Acta, 37B, 733 (1982)
140. 中国科学院上海冶金研究所分析室, 文献(8)P. 27—33
141. A. Danielsson et al., ICP Inf. Newslett., 4, 147 (1978)
142. D. R. Demers, Appl. Spectrosc., 33, 584 (1979)
143. 卜国光, 张世丽, 杨学明, 地质系统等离子体光谱分析经验交流会资料(长沙), No. 410080, 1981
144. 郭玉生, 赵永魁, 郭光珍, 地质系统等离子体光谱分析经验交流会资料(长沙), No. 120080, 1981
145. R. K. Winge, V. A. Fassel et al., Spectrochim. Acta, 32B, 327 (1977)
146. 何志壮, 分析化学, 11, 181 (1983)
147. R. N. Kniseley, H. Amenson, C. C. Butler, V. A. Fassel, Appl. Spectrosc., 28, 285 (1974)
148. J. E. Meinhard, ICP Inf. Newslett., 2, 163 (1975)  
(转引自文献[62])
149. S. E. Valente, W. G. Schreuk, Appl. Spectrosc., 24, 197 (1970)
150. D. L. Donohue, J. A. Carter, Anal. Chem., 50, 686 (1978)
151. J. R. Garbarino, H. E. Taylor, Appl. Spectrosc., 34, 584 (1980)
152. C. T. Apel, B. A. Palmer, D. V. Duckane, ICP Inf. Newslett., 4, 384 (1979)
153. J. O. Burman, 参看文献[7]P. 15—22
154. R. F. Suddendorf, K. W. Boyer, Anal. Chem., 50, 1769 (1978); ICP Inf. Newslett., 6, 474 (1981)
155. J. A. C. Broekaert, Spectrochim. Acta, 37B, 727 (1982)
156. Bo Thelin, Analyst, 106 (1258), 54 (1981)
157. J. W. Novak, Jr., D. E. Lillie, A. W. Boorn, R. F. Browner, Anal. Chem., 52, 576 (1980)

158. 戈治华, 黄建华, 王镇岳, 容浩家, 陈永兴, 等离子体光谱分析经验交流会(长沙), 1981(参看文献[5], P. 105—106)
159. N. Mohamed, R. C. Fry, D. J. Wetzel, Anal. Chem., 53, 639 (1981)
160. P. Schutyser, E. Janssens, Spectrochim. Acta, 34, 443 (1979)
161. 伊藤哲雅, 河口广司, 水池敦, 分析化学(日), 29, 332 (1980)
162. Tetsumasa Ito, Eiji Nakagawa, Hiroshi Kawaguchi, Atsushi Mizuike, Mikrochim. Acta, 1, 423 (1982)
163. A. O. Jacintho, E. A. G. Zagatto, H. Bergamin Filho, F. J. Krug, B. F. Reis, R. E. Bruns, B. R. Kowalski, Anal. Chim. Acta, 130, 243 (1981)
164. P. W. Alexander, R. J. Finlayson, L. E. Smythe, A. Thalib, Analyst, 107 (1280), 1335 (1982)
165. E. A. G. Zagatto, A. O. Jacintho, F. J. Krug, B. F. Reis, R. E. Bruns, M. C. U. Araujo, Anal., Chim. Acta, 145, 169 (1983)
166. S. Greenfield, Spectrochim. Acta, 38B, 93 (1983)
167. P. Hulmston, Analyst, 108 (1283), 166 (1983)
168. K. W. Olson, W. J. Haas, Jr., V. A. Fassel, ICP Inf. News., 5, 587 (1980)
169. K. W. Olson, W. J. Haas, Jr., V. A. Fassel, Anal. Chem., 49, 632 (1977)
170. C. E. Taylor, ICP Inf. News., 5, 585 (1980)
171. C. E. Taylor, T. L. Floya, Appl. Spectrosc., 35, 408 (1981)
172. 刘虎生, 冯斌, 黎洪松, 理化检验(化学分册), 18(1), 8 (1982); 广东省汕头市光电研究所, 广东省测试分析研究所, 二机部北京第五研究所, GPW型超声雾化器鉴定会资料, 1981
173. 顾国英, 施美珏, 秦凤洲, 符延发, 王银妹, 分析化学, 8, 366 (1980)

174. C. C. Wohlers, ICP Inf. Newslett., 3, 37, (1977)
175. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, Analyst, 103 (1227), 568 (1978)
176. M. Thompson, B. Pahlavanpour, Anal. Chim. Acta, 109, 251 (1979)
177. W. B. Robbins, J. A. Caruso, Anal. Chem., 51, 889A, 891A—894A, 898A—899A (1979)
178. 松本和子, 不破敬郎, 分析化学(日), 30, 188 (1981)
179. J. F. Alder et al., Anal. Chim. Acta, 92, 43 (1977)
180. D. E. Nixon, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, Anal. Chem., 46, 210 (1974)
181. A. M. Gunn et al., Analyst, 103 (1231), 1066 (1978)
182. G. F. Kirkbright, R. D. Snook, Anal. Chem., 51, 1938 (1979)
183. G. F. Kirkbright, D. L. Millard, R. G. Snook, Anal. Proc., 17, 16 (1980)
184. D. L. Millard, 单孝全, G. F. Kirkbright, Analyst, 105 (1250), 502 (1980)
185. G. F. Kirkbright, S. J. Walton, Analyst, 107 (1272), 276 (1982)
186. M. J. Cope, G. F. Kirkbright, P. M. Burr, Analyst, 107 (1275), 611 (1982)
187. G. F. Kirkbright, 张利兴, Analyst, 107 (1275), 617 (1982)
188. G. Crabi, P. Cavalli, M. Achilli, G. Rossi, N. Omenetto, At. Spectrosc., 3, 81 (1982)
189. K. C. Ng, J. A. Caruso, Anal. Chim. Acta, 143, 209 (1982)
190. 张利兴, G. F. Kirkbright, M. J. Cope, J. M. Watson, Appl. Spectrosc., 37, 250 (1983)
191. Eiichi Kitazume, Anal. Chem., 55, 802 (1983)

192. M. Thompson, J. E. Coulter, F. Sieper, Analyst, 106 (1258) 32 (1981)
193. M. Thompson, J. E. Coulter, F. Sieper, Jena Rev. 26, 202 (1981). (参看C. A. 96, 154493g (1982))
194. Hiroshi Kawaguchi, Jinrui Xu, Tomokazu Tanaka, Atsushi Mizuike, 分析化学(日), 31, E185 (1982)
195. T. Ishizuka, Y. Uwanino, Spectrochim. Acta, 38B, 519 (1983)
196. J. Y. Marks, D. E. Fornwalt, R. E. Yungk, Spectrochim. Acta, 38B, 107 (1983)
197. R. K. Winge, V. A. Fassel et al., Appl. Spectrosc., 25, 636 (1971)
198. J. P. Keilsohn, R. D. Deutsch, G. M. Mieftje, Appl. Spectrosc., 37, 101 (1983)
199. H. C. Hoare et al., Anal. Chem., 39, 1153 (1967)
200. R. M. Dagnall, D. J. Smith, T. S. West, S. Greenfield, Anal. Chim. Acta, 54, 397 (1971)
201. R. H. Scott, Spectrochim. Acta, 33B, 123 (1978)
202. 胡文范, 李文良, 周维新, 曹兆机, 张云, 分析化学, 9, 466 (1981)
203. 陈学智, 蒋文艳, 檀向斌, 张立行, 岩矿测试, 1, 67 (1982)
204. Р. Д. Герасимов, Г. С. Эйленкрич, Ж. Прикладной Спектроскопии, 19, 791 (1973)
205. I. Kleinmann et al., Anal. Chem., 41, 1029 (1969); Spectrochim. Acta, 27B, 93 (1972)
206. E. D. Salin, G. Horlick, Anal. Chem., 51, 2284 (1979)
207. D. Sommer, K. Ohls, Z. Anal. Chem., 304, 97 (1980)
208. Brno Huetsch, Ger. Offen. 2, 949, 460 (Cl. GolN 21/62), 11 Jun 1981, Appl. 08 Dec 1979; 8pp. (参看C. A. 95, 54306 j (1981))

209. 北京光学仪器厂, WP—2L高频等离子体平面光栅摄谱仪使用说明书, 1983
210. Jarrell-Ash, Atom Scan 2000 Speed and Precision in a Sequential Plasma Spectrometer, 样本
211. D. R. Heine, J. S. Babis, M. B. Denton, Appl. Spectrosc., 34, 595 (1980)
212. A. T. Zander., Plasma Line, 1, 4 (1979)
213. L. A. Fernando, Spectrochim. Acta, 37B, 859 (1982)
214. Hajime Iskii, Katsuhiko Satoh, Talanta, 29, 243 (1982)
215. J. W. McLaren, S. S. Berman, Appl. Spectrosc., 35, 403 (1981)
216. P. W. J. M. Boumans, G. H. Van Gool, J. A. J. Jansen, Analyst, 101, 585 (1976)
217. M. A. Floyd, V. A. Fassel, A. P. D'silva, Anal. Chem., 52, 2168 (1980)
218. Jan Ola Burman, B. Joharsson, B. Morefaelt, K. H. Kjell, L. Olsson, Anal. Chim. Acta, 133, 379 (1981)
219. P. Barrett, C. G. Fisher, I. T. W. Barnard, At. Spectrosc., 3, 45 (1982)
220. J. A. C. Broekaert, Spectrochim. Acta, 37B, 727 (1982)
221. J. R. Garbarino, H. E. Taylor, Anal. Chim. Acta, 134, 153 (1982)
222. E. Janssens, J. de Donder, P. Taylor, R. Dams, J. Hoste, Spectrochim. Acta, 38B, 865 (1983)
223. Hiroshi Kawaguchi, Telsumasa Ito, Kkiyoshi Ito, Atsushi Mizuike, Anal. Chim. Acta, 122, 75 (1980)
224. Naoki Furuta, C. W. Mcleod, Hiroki Haraguchi, Keiichiro Fuwa, Appl. Spectrosc., 34, 211 (1980)

225. K. R. Betty et al., *Appl. Spectrosc.*, 32, 31 (1978)  
 226. M. W. Blades, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, 34,  
       696 (1980)  
 227. H. Bubert, *Spectrochim. Acta*, 37B, 533 (1982)  
 228. P. Benetti, A. Bonelli, M. Cambiaghi, P. Frigieri,  
       *Spectrochim. Acta*, 37, 1047 (1982)  
 229. A. E. Watson, T. W. Steele, *ICP Inf. News*, 5, 553  
       (1980)

### 激发机理·干扰机理·检出限和精密度

230. G. F. Kirkbright, A. F. Ward, *Talanta*, 21, 1145  
       (1974); *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 12, 8 (1975).  
 231. V. A. Fassel et al., *Anal. Chem.*, 40, 247 (1968)  
 232. S. L. Mandelstam, *Spectrochim. Acta*, 33B, 577  
       (1978)  
 233. M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, 37B, 869 (1982)  
 234. H. Krempel, *Z. Physik*, 167, 306 (1962), 转引自文献  
       [94]  
 235. J. A. C. Broekaert, F. Leis, K. Laqua, *Spectrochim.  
       Acta*, 34B, 167 (1979)  
 236. I. J. M. M. Raaijmakers, P. W. J. M. Boumans,  
       B. Van Dersijde, D. C. Schram, *Spectrochim.  
       Acta*, 38B, 697 (1983)  
 237. Yukihiko Nojiri, Kiyoshi Tanabe, Hiroshi Uchida,  
       Hiroyuki Haraguchi, Keiichiro Fuwa, J. D. Winefordner,  
       *Spectrochim. Acta*, 38B, 61 (1983)  
 238. J. M. Mermet, C. R. Acad. Sci. Paris, 281B, 273  
       (1975) 转引自文献 [74]  
 239. G. Herzberg, 原子光谱与原子结构 (中译本), 科学出版社,  
       P. 190—193, 1959

240. J. Jarosz, J. M. Mermel, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 17, 237 (1977)
241. 何志壮, 分析化学, 11, 401 (1983)
242. H. Uchida, K. Tanabe, Y. Nojiri, H. Haraguchi, K. Fuwa, Spectrochim. Acta, 35B, 881 (1980)
243. H. Uchida, K. Tanabe, Y. Nojiri, H. Haraguchi, K. Fuwa, Spectrochim. Acta, 36B, 711 (1981)
244. M. W. Blades, G. M. Hiestje, Spectrochim. Acta, 37B, 191 (1982)
245. W. H. Gunter, K. Visser, P. B. Zeeman, Spectrochim. Acta, 37B, 571 (1982)
246. Masaaki Kubota (久保田正明), ICP Inf. News., 8, 76 (1982)
247. J. A. Alder, R. M. Bombelka, G. F. Kirkbright, Spectrochim. Acta, 35B, 163 (1980)
248. R. J. Lovett, Spectrochim. Acta, 37B, 969 (1982)
249. P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 37B, 75 (1982)
250. P. W. J. M. Boumans, ICP Inf. News., 4, 89 (1978)
251. F. Aeschbach, Spectrochim. Acta, 37B, 987 (1982)
252. I. Kleinmann, J. Cajko, Spectrochim. Acta, 25B, 657 (1970)
253. H. U. Eckert, 文献[9]P. 35—60 [C. A. 96, 209907C (1982)]
254. 陈新坤, 电感耦合高频等离子体光谱特性, 光谱分析学术会议资料, (杭州) 1981 [摘要见理化检验, 18(4), 60 (1982)]
255. 陈新坤, 关于ICP光谱法激发机理的几个问题, 光谱学与光谱分析, 4(5), 34 (1984)
256. F. J. M. J. Maessen, J. Balke, J. L. M. de Boer, Spectrochim. Acta, 37B, 517 (1982)
257. J. E. Roederer, G. J. Bastiaans, M. A. Fernandez,

- K. J. Fredeen, Appl. Spectrosc., 36, 383 (1982)
258. H. U. Eckert, A. Danielsson, Spectrochim. Acta, 38B, 15 (1983)
259. M. W. Blades, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 36B, 881 (1981)
260. D. Truitt, J. W. Robinson, Anal. Chim. Acta, 49, 401 (1970) ; 51, 61 (1970)
261. H. G. C. Human, R. H. Scott, Spectrochim. Acta, 31B, 459 (1976)
262. N. Omenetto, J. D. Winefordner et al., Anal. Chem., 51, 1521 (1979)
263. S. Greenfield et al., Anal. Chim. Acta, 41, 385 (1968)
264. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, Spectrochim. Acta, 31B, 355 (1976)
265. S. Greenfield et al., Anal. Chim. Acta, 84, 67 (1976)
266. 沈锡恩, 陈其兰, Spectrochim. Acta, 38B, 115 (1983) ; 分析化学, 10, 721 (1982)
267. A. W. Boorn, M. S. Cresser, R. F. Browner, Spectrochim. Acta, 35B, 823 (1980)
268. A. W. Boorn, R. F. Browner, Anal. Chem., 54, 1402 (1982)
269. 王小如, 黄本立, 孙雅茹, 刘春兰, 分析化学, 11, 1 (1983)
270. J. A. Borowiec, A. W. Boorn, J. H. Pillard, M. S. Cresser, R. F. Browner, Anal. Chem., 52, 1054 (1980)
271. G. R. Kornblum, L. de Galan, Spectrochim. Acta, 32B, 455 (1977)
272. A. C. West, V. A. Fasscl et al., Anal. Chem., 45, 1586 (1973)

273. J. P. Rybarczyk, C. P. Jester, D. A. Yates, S. R. Koirtyohann, Anal. Chem., 54, 2162 (1982)
274. H. Kawaguchi, T. Ito, A. A. Mizuike, Spectrochim. Acta, 36B, 615 (1981)
275. M. H. Abdallah et al., ICP Inf. News., 3, 190 (1977)  
〔参看C. A. 89, 122374 h (1978)〕
276. K. D. Summerhays, P. J. Lamothe, T. L. Fries, Appl. Spectrosc., 37, 25 (1983)
277. H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota, A. Mizuike, Spectrochim. Acta, 35B, 199 (1980)
278. J. M. Mermet, J. Robin, Anal. Chim. Acta, 75, 271 (1975) [参看C. A. 83, 21364a (1975) ]
279. D. D. Nygaard, T. R. Gilbert, Appl. Spectrosc., 35, 52 (1981)
280. D. Eastwood, M. C. Hendrick, M. H. Miller, Spectrochim. Acta, 37B, 293 (1982)
281. M. A. Fernandez, G. J. Bastiaans, Anal. Chem., 51, 1402 (1979)
282. W. Barnett, V. A. Fassel et al., Spectrochim. Acta, 23B, 643 (1968)
283. G. J. Schmidt, W. Slavin, Anal. Chem., 54, 2491 (1982)
284. 远藤芳秀, 坂尾则隆, 分析化学(日), 30, 433 (1981)
285. R. M. Belchamber, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 37B, 1037 (1982)
286. E. J. Newman, R. N. Farrow, Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 15, 311 (1978)
287. N. R. McQuaker et al., Anal. Chem., 51, 888 (1979)
288. 平野真孝等, 分析化学(日), 28, 513 (1979)
289. K. D. Hassell, D. A. Rose, J. Warren, ICP Inf.

Nowsl., 4, 343 (1970)

290. G. F. Larson, V. A. Fassel, R. K. Winge, R. N. Kniseley, *Appl. Spectrosc.*, 30, 384 (1976)
291. G. F. Wallace, *At. Spectrosc.*, 2, 93 (1981)
292. D. L. Windsor et al., *Appl. Spectrosc.*, 32, 366 (1978)
293. E. Michaud, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, 37B, 145 (1982)
294. S. S. Berman, J. W. McLaren, *Appl. Spectrosc.*, 32, 372 (1978)
295. P. W. J. M. Boumans, *Spectrochim. Acta*, 31B, 147 (1976)
296. R. D. Ediger, F. J. Fernandez, *At. Spectrosc.*, 1, 1 (1980)
297. G. G. Fisher, I. P. Barrett, R. D. Ediger, *At. Spectrosc.*, 1, 153 (1980)
298. M. Thompson, M. H. Ramsey, B. J. Coles, *Analyst*, 107 (1279), 1286 (1982)
299. P. L. Kemster, J. D. R. Malloch, M. V. D. S. de Klerk, *Spectrochim. Acta*, 38B, 967 (1983)
300. R. D. Reeves, S. Nikdel, J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 34, 477 (1980)
301. G. F. Larson, V. A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, 33, 592 (1979)
302. R. N. Savage, G. M. Hiestje, *Anal. Chim. Acta*, 123, 319 (1981)
303. A. Batal, J. Jarosz, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, 36B, 983 (1981)
304. A. Batal, J. Jarosz, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, 37B, 511 (1982)

305. D. H. Tracy, S. A. Myers, Spectrochim. Acta, 37B, 1055 (1982)
306. A. R. Forster, T. A. Anderson, M. L. Parson, Appl. Spectrosc., 36, 499 (1982)
307. T. A. Anderson, A. R. Forster, M. L. Parson, Appl. Spectrosc., 36, 504 (1982)
308. R. Degner, Z. Anal. Chem., 311, 94 (1982)
309. S. J. Northway, R. M. Brown, R. C. Fry, Appl. Spectrosc., 34, 838 (1980)
310. S. J. Northway, R. C. Fry, Appl. Spectrosc., 34, 332 (1980)
311. P. W. J. M. Boumans, M. Bosveld, Spectrochim. Acta, 34B, 59 (1979)
312. ICP Detection Limits Committee, ICP Inf. Newslett., 5, 296 (1979)
313. 陈新坤, 孙美文, ICP摄谱法检出限讨论, 光谱学与光谱分析, 5 (3), 68 (1985)
314. 黄志荣、陈新坤, 壮凌, 王皎瑜, ICP摄谱法检出限及背景噪声分布特性的实验研究。分析化学, 13 (12), 912 (1985)
315. R. K. Winge, V. J. Peterson, V. A. Fassel, Appl. Spectrosc., 33, 206 (1979)
316. P. W. J. M. Boumans, R. M. Barnes, ICP Inf. Newslett., 3, 445 (1978)
317. P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 36B, 169 (1981)
318. P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 38B, 747 (1983)
319. R. K. Winge, V. A. Fassel, V. J. Peterson, M. A. Floyd, Appl. Spectrosc., 36, 210 (1982)
320. 范维宝, 秦玉, 黎家晨, 分析化学, 10, 300 (1982)

321. Tibor Török, József Mika, Ernő Gegus, Emission Spectrochemical Analysis, 1978
322. А. Н. Зайдель, И.И. Калитеевский, А. В. Лилис, М.П. Чайка, Эмиссионный Спектральный Анализ Атомных Материалов, 1980
323. P. W.J.M Boumans, R.J. McKenna, M.Bosveld, Spectrochim Acta, 36B, 1031 (1981)
324. D.H. Tracy, S.A. Myers, B.G.Balistee, Spectrochim Acta, 37B, 739 (1982)
325. R..P.J.Duursma, H.C.Smit, F.J.M. J. Maessen, Anal Chim Acta, 133, 393 (1981)
326. R.M. Belchamber, G.Horlick, Spectrochim Acta, 37B, 17 (1982)
327. J.M.Mermet, Comptes Rendus Acad. sci., 284B, 319 (转引自文献 [74] , 参看C.A.87, 33252h (1977) )
328. R.I. Botto, Anal. Chem., 54, 1654 (1982)
329. R.M. Belchamber, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 37B, 71 (1982)
330. 何怡真等, 物理学报, 14, 55 (1958) ; 15, 178 (1959)
331. L. R. P. Butler, Spectrochim Acta, 38B, 913 (1983)

### 样品处理·分析校准技术·折衷条件选择

332. J. O. Burman, Anal. Chem., 51, 516 (1979)
333. H. Uchida, T. Uchida, Lida, Anal.Chim.Acta, 108, 87 (1979)
334. R. M. Barnes, H. S. Mahnati, Appl.Spectrosc., 37, 17 (1983)
335. J. O. Burman et al., Anal.chem., 50, 679 (1978)
336. V. A. Fassel, C. A. Peterson, F. N. Abercrombie, R. N. Kniseley, Anal. chem., 48, 516 (1976)
337. R. W. Kuennen, K. A. Wolnik, F. L. Fricke,

Anal Chem., 54, 2146 (1982)

338. M. Hiraide, T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi, A. Mizuike, Anal Chem., 52, 804 (1980)
339. M. Thompson, M. H. Ramsey, B. Rahlavanpour, Analyst, 107 (1280), 1330 (1982)
340. A. Miyazaki, A. Kimura, K. Bansho, Y. Umezaki, Anal. chim. Acta, 144, 213 (1982)
341. A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 127, 93 (1981); 138, 121 (1982)
342. J. Ando, H. Uchida, K. Iwasaki, K. Tanaka, Anal. Lett., 14 (A14), 1143 (1981)
343. N. Korte, M. Hollenbach, S. Donivan, Anal. Chim. Acta, 146, 267 (1983)
344. 丽莹、王德恭、胡仁桥、张风秋, 岩石中十五个稀土元素的分离与测定(内部资料), 1982
345. 陈新坤、翁永和、刘振祥、傅明、宋吉华, ICP-AES在高纯稀土氧化物分析中的应用的研究 I, P507萃淋树脂萃取色谱-ICP-AES测定高纯氧化镧中14个痕量稀土杂质, 全国原子光谱分析会议资料C21(西安), 1984
346. A. Miyazaki, R. M. Barnes, Anal. chem., 53, 299 (1981)
347. A. Miyazaki, R. M. Barnes, Anal. Chem., 53, 364 (1981)
348. 庄勉之, R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 38B, 259 (1983)
349. H. S. Mahanti, R. M. Barnes, Anal. Chem., 55, 403 (1983)
350. 程信良、寿曼丽、鲍长利、陈义镛, 用ICP研究聚二硫代羧酸盐大孔型螯合树脂的性能, ICP-AES新技术研究会议资料(杭州), 1983
351. A. F. Ward, L. F. Marciello, Anal. Chem., 51, 2264

(1979)

352. F. J. M. J. Maessen, J. Balke, Spectrochim. Acta, 37B, 37 (1982)  
353. X. И. Зильберштейн, М. А. Карташова, Г. Н. Мошкович, Г. П. Старые, Ж. Прикладной Спектроскопии, 36, 685 (1982)  
354. 陈新坤、刘振祥、黄志农、杜凌、王皎瑜、尹国强, ICP-AES 在高稀土氧化物分析中的应用的研究Ⅰ, 高纯氧化镨中痕量杂质测定条件及稀土杂质富集物通用分析方法的探讨, 全国原子光谱分析会议资料C22 (西安), 1984

### 水质分析·环境和生物样品分析

355. J. R. Garbarino, H. E. Taylor, Appl. Spectrosc., 33, 220 (1979)  
356. J. R. Garbarino, H. E. Taylor, Spectrochim. Acta, 38B, 323 (1983)  
357. 内口弘 (H.Uchida) 等, 分析化学 (日), 28, 244 (1979)  
358. 刘虎生, 冯斌, 环境科学, 2, 60 (1981)  
359. D. L. Miles, J. M. Cook, Anal. Chim. Acta, 141, 207 (1982)  
360. C. B. Sobel, Appl. Spectrosc., 36, 691 (1982)  
361. R. K. Winge, V. A. Fassel et al., ICP Inf. Newslett., 1, 66 (1975)  
362. C. T. Apel et al., ICP Inf. Newslett., 3, 1 (1977)  
364. 杉前昭好 (A. Sugimae), 分析化学 (日), 28, 555 (1979)  
364. 张济南, 梁业成, 黄素慧, 原子光谱分析, (1), 24 (1981)  
365. 杉前昭好, 分析化学 (日), 29, 502 (1980)  
366. A. Sugimae (杉前昭好), Anal. chim. Acta, 121, 331 (1980)  
367. W. B. Kerfoot et al., ICP Inf. Newslett., 2, 289 (1977)

368. D. W. Hoult, At. Spectrosc., 1, 82 (1980)
369. C. W. McLeod, A. Otsuki, K. Okamoto, H. Haraguchi, K. Fuwa, Analyst, 106, (1261), 419 (1981)
370. K. Ohls, K. H. Koch, H. Grote, Z. Anal. Chem., 284, 177 (1977)
371. J. A. C. Broekaert, F. Leis, Anal. Chim. Acta, 109, 73 (1979)
372. 朱小帆, 环境科学, 4 (2), 62 (1983)
373. P. Schramel, B. J. Klose, S. Hasse, Z. Anal. Chem., 310, 209 (1982)
374. J. L. M. de Boer, F. J. M. J. Maessen, Spectrochim. Acta, 38B, 739 (1983)
375. G. F. Kirkbright et al., Anal. chim. Acta, 62, 241 (1972)
376. 河口玄司 (H. Kawaguchi) et al., 分析化学 (日) 27, 53 (1978)
377. A. M. Gunn, G. F. Kirkbright, L. N. Opheim, Anal. Chem., 49, 492 (1977)
378. J. A. C. Broekaert, F. Leis, Z. Anal. chem., 300, 22 (1980)
379. R. C. Fry, M. B. Denton, D. L. Windsor, S. J. Northway, Appl. Spectrosc., 33, 399 (1979)
380. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, G. F. Kirkbright, Analyst, 103 (1228), 705 (1978)
381. R. M. Barnes, J. S. Genna, Anal. Chem., 51, 1065 (1979)
382. A. Aziz, J. A. C. Broekaert, F. Leis, Spectrochim. Acta, 36B, 251 (1981)
383. A. Aziz, J. A. C. Broekaert, F. Leis, Spectrochim. Acta, 37B, 369 (1982)

384. N. R. McQuaker, D. F. Brown, P. D. Kluckner,  
Anal. Chem., 51, 1082 (1979)
385. P. D. Goulden, D. H. J. Anthony, K. D. Austen,  
Anal. Chem., 53, 2027 (1981)
386. T. Nakahara, Anal. Chim. Acta, 131, 73 (1981)
387. M. Thompson, B. Pahlavanpour, L. T. Thorne,  
Water Research, 15, 407 (1981)
388. R.H. Scott, M.I. Kokot, Anal. Chim. Acta, 75, 257  
(1975)
389. D. W. Hoult, M.M. Beaty, G.F. Wallace, At.  
Spectrosc., 1, 157 (1980)
390. R. A. Isaac, W.C. Johnson, Spectrochim. Acta,  
38B, 277 (1983)
391. P. Schramel, Xu Li—Qiang, A. Wolf, S. Hasse, Z.  
Anal. Chem., 313, 213 (1982)
392. J. B. Jones, Jr., Spectrochim. Acta, 38B, 271  
(1983)
393. P. Brötter, K.P. Berthold, P.E. Gardiner, Spectr-  
ochim. Acta, 38B, 221 (1983)
394. R.H. Scott, A. Strasheim, Anal. Chim. Acta, 76,  
71 (1975)
395. R.M. Barnes, P. Fodor, K. Inagaki, M. Fodor,  
Spectrochim. Acta, 38B, 245 (1983)
396. P. Fodor, R.M. Barnes, Spectrochim. Acta, 38B,  
229 (1983)
397. S. Greenfield, P.B. Smith, Anal. Chim. Acta, 59,  
341 (1972)
398. P. Allain, Y. Mauras, Anal. Chem., 51, 2089 (1979)
399. P. Schramel, B. J. Klose, Z. Anal. Chem., 307,  
26 (1981)

400. P. Schramel, Spectrochim. Acta, 38B, 199 (1983)  
401. S. E. Long, R. D. Snook, At. Spectrosc., 5, 171  
(1982)

### 地质样品分析·一般非导体材料分析

402. J. N. Walsh, Spectrochim. Acta, 35B, 107 (1980)  
403. 蒋铁珊、郑永凤、吴锡凤、张丽华、魏国有, 分析化学, 11, 56  
(1983)  
404. J.M. Motocka, E.L. Mosier, S.J. Sutley, J.G. 25  
Viets, Appl. Spectrosc., 33, 456 (1979)  
405. J. R. Clark, J. G. Viets, Anal. Chem., 53, 61(1981)  
406. R.B. Wemyss, R.H. Scott et al., Anal. Chem., 50,  
1694 (1978)  
407. G.F. Kirkbright et al., Talanta, 26, 41 (1979)  
408. В.П. Балуда, Г.И. Ермолина, Л.Н. Колоинна, С.А.  
Ломашевич, В. П. Хвостова, Д. Я. Чопоров, Ж.  
Анал. Хим., 35, 713 (1980)  
409. P. J. H. Seeverens, E. J. M. Klaassen, F. J. M.  
J. Maessen, Spectrochim. Acta, 38B, 727 (1983)  
410. J. A. C. Broekaert, F. Leis, K. Laqua, Spectroch-  
im. Acta, 34B, 73 (1979) ; ICP Inf. NewsL., 3, 381  
(1978)  
411. S. Nikdel, J. D. Winefordner, Microchem. J., 24,  
1 (1979)  
412. L. B. Brenner, A. E. Watson, T. W. Steele, E.A.  
Jones, M. Goncalves, Spectrochim. Acta, 36B, 785,  
(1981)  
413. 袁玄晖、曾慧芳、任新宇、温宏利、殷宁万, ppb级稀土元素分量  
等离子光谱测定的研究阶段报告(内部资料), 1981  
414. J. G. Crock, F. E. Lichte, Anal. Chem., 54, 1329

(1982)

415. A. Bolton, J. Hwang, A. V. Voet, Spectrochim. Acta, 38B, 165 (1983)
416. 長島弘三, 四中哲男, 分析化学(日), 29, 699 (1980)
417. H. Schroth, Z. Anal. Chem., 296, 286 (1979)
418. 秦国珍, 理化检验化学分册(化学分册),
419. 杨增田等, 无机盐工业(3), 20 (1981)
420. R. H. Scott, A. Strasheim, M. L. Kokot, Anal. Chim. Acta, 82, 67 (1976)
421. 内田弘 et al., Anal. Chim. Acta, 116, 433 (1980)
422. J. M. Motooka, S. J. Sutley, Appl. Spectrosc., 36, 524 (1982)
423. H. Berndt, J. Messerschmidt, F. Alt, D. Sommer, Z. Anal. Chem., 306, 385 (1981)
424. R. M. Barnes, H. S. Mahanti, Spectrochim. Acta, 38B, 193 (1983)
425. A. E. Watson, G. M. Russell, ICP Inf. Newslett., 4, 441 (1979)
426. 江瑞源, 林美英, 胡其峰, 原子光谱分析, (5), 39 (1981)
427. N. Korte, M. Hollenbach, S. Donivan, At. Spectrosc., 3, 79 (1982)
428. Е. Ю. Нантелеева, Н. И. Гулько, В. М. Лурье, Зав. Лаб., 47 (11) 33 (1981)
429. P. W. J. M. Boumans et al., Z. Anal. Chem., 291, 10 (1978)
430. R. I. Botto, ICP Inf. Newslett., 5, 223 (1979)
431. H. Uchida (内田弘), K. Iwasaki, K. Tanaka, C. Iida, Anal. Chim. Acta, 134, 375 (1982)
432. J. W. Owens, E. S. Gladney, D. Knab, Anal. Chim. Acta, 135, 169 (1982)

433. P. R. Skidmore, S. S. Greetham., Analyst, 108 (1283), 171 (1983)
434. H. S. Mahanti, R. M. Barnes, Anal. Chim. Acta, 149, 395 (1983)

### 金属合金样品分析·薄层分析

435. V. A. Fassel, R. W. Slack, R. N. Kniseley, Anal. Chem., 43, 186 (1971)
436. C. C. Butler, R. N. Kniseley, V. A. Fassel, Anal. Chem., 47, 825 (1975)
437. K. Iwasaki, H. Uchida, K. Tanaka, Anal. Chim., Acta, 135, 369 (1982)
438. G. F. White, C. J. Pickford, U. K. At. Energy Res. Establ., Memo. AERE-M 3235, 12pp. 1982
439. 田中勇, 田原贞夫, 大槻孝, 佐藤公隆, 松本龙太郎, 分析化学(日) 28, 371 (1979)
440. 秋吉孝则 et al., 分析化学(日) 27, 85 (1978)
441. D. Sommer, K. Ohls, A. Koch, Z. Anal. Chem., 306, 372 (1981)
442. G. W. Dickinson, U. S. At. Energy Comm. IS-T-309, 118pp. 1969
443. J. C. Sonilliart, J. Robin, Analusis, 1, 427 (1972)  
〔参看C. A. 78, 52022p (1973)〕
444. B. T. N. Newland, ICP Inf. Newslett., 3, 263 (1977)
445. Y. Endo et al., Tetsu To Hagane (日), 64, 797 (1978)  
〔参看C. A. 89, 201335z (1978)〕
446. Xu, Jinrui H. Kawaguchi, A. Mizuike, Appl. Spectrosc., 37, 123 (1983)
447. 叶汝求, 江锦恒, 光谱学与光谱分析, 3, 47 (1983)
448. F. Kurosawa, I. Tanaka, K. Sato, T. Otsuki,

- — — — —
- Spectrochim. Acta, 36B, 727 (1981)
449. 慎伟嘉, 钱国炎, 原子光谱分析, (5), 19 (1981)
450. E. Grallath, P. Tschoepel, G. Koelblin, U. Srix, G. Toelg, Z. Anal. Chem., 302, 40 (1980)
451. R. M. Hammer, L. A. De'Aeth, Talanta, 27, 535 (1980)
452. J. Lee, M. W. Pritchard, Spectrochim. Acta, 38B, 591 (1981)
453. 内田弘 et al., 分光研究(日) 27, 111 (1978)
454. 林添明, 谢国勋, 黄展胜, 厦门大学学报(自然科学版) 22, 63 (1983)
455. P. T. Fischer, A. J. Ellgren, Spectrochim. Acta, 38B, 309 (1983)
456. 中村靖, 能登善德, 分析化学(日), 31, 413 (1982)
457. 小嶋寿夫, 北爪英一, 永田文男, 江沢正义, 分析化学(日), 30, 667 (1981)
458. Z. Zadgorska, E. Bauer, H. Nickel, Z. Anal. Chem., 314, 351 (1983)
459. Z. Zadgorska, H. Nickel, M. Mazurkiewicz, G. Wolff, Z. Anal. Chem., 314, 356 (1983)

### 高纯物质分析

460. 上海硅酸盐研究所, 分析化学 8, 44 (1980)
461. 朱锦方, 曹秀琴, 罗培卿, 张雪金, 分析化学, 8, 557 (1980)
462. 陈新坤, 徐鸣, 许鸿胜, 张杰, 刘学源, ICP-AES在高纯稀土氧化物分析中应用的研究, 高纯氧化镧中稀土和非稀土杂质元素的同时测定, 等离子体讨论会资料(无锡), 1982
463. H. Ishii, K. Satoh, Talanta, 30, 111 (1983)
464. 曾云鹤, 张悟铭, 江祖成, 郁乃祥, 高等学校化学学报(专刊), 37 (1982), 亦见Spectrochim. Acta, 38B, 175 (1983)

465. 田中俊德, 山田铁男, 城, 口隆, 山田淳郎, 熊本和夫, 服部莊寛,  
分析化学(日), 31, 385 (1982)
466. G. F. Kirkbright, R. D. Snook, Appl. Spectrosc.,  
37, 11 (1983)
467. M. A. Floyd, R. W. Morrow, R. B. Farrar,  
Spectrochim. Acta, 38B, 303 (1983)
468. M. C. Edelson, V. A. Fassel, Anal. Chem., 53, 2345  
(1981)
469. 何志壮, 孙令仙, 潘鸿器, 赵春华, 杨忠佑, 苗华伦, 张琪, 滕莹  
菊分析化学, 9, 1 (1981)
470. J. Kragten, A. Parczwski, Talanta, 28, 901 (1981)
471. H. S. Mahanti, R. M. Barnes, Appl. Spectrosc.,  
37, 261 (1983)
472. 陈新坤, 刘振祥, 壮凌, ICP-AES测定硫酸锌中痕量杂质元素  
铜、铅、铁、锰、镉和镍, 分析试验, 5 (5), 31 (1986)

### 有机物分析·有机元素分析

473. R. N. Merryfield, R. C. Loyd, Anal. Chem., 51, 196  
(1979)
474. 朱锦方, 张雪金, 理化检验(化学分册), 19, 22 (1983)
475. J. A. C. Broekaert, F. Leis, K. Laqua, Talanta,  
28, 745 (1981)
476. R. J. Brown, Spectrochim. Acta, 38, 283 (1983)
477. A. Nobile, Jr., R. G. Shuler, J. E. Smith, Jr.,  
At. Spectrosc., 3, 73 (1982)
478. 孙雅茹, 刘春兰, 王小如, 黄本立, 分析化学, 11, 140 (1983)
479. J. F. Alder, J. M. mermet, Spectrochim. Acta,  
28B, 421 (1973)
480. D. L. Windsor, M. B. Denton, Anal. Chem., 51, 1116  
(1979)

481. D. M. Fraley et al., ICP Inf. Newslett., 4, 355 (1979)  
482. G. F. Kirkbright, A. F. Ward, T. S. West, Anal. Chim., Acta, 64, 353 (1973)  
483. T. Hayakawa, T. Kikui, S. Ikeda, Spectrochim. Acta, 37B, 1069 (1982)  
484. G. F. Wallace, At. Spectrosc., 1, 38 (1980)  
485. E. Koyama, S. Katsura, M. Fukumura, K. Nagashima, 分析化学(日), 29, 211 (1980)  
486. R. C. Fry, S. J. Northway, R. M. Brown, S. K. Hughes, Anal. Chem., 52, 1716 (1980)  
487. S. K. Hughes, R. C. Fry, Anal. Chem., 53, 1111 (1981)  
488. S. K. Hughes, R. C. Fry, Appl. Spectrosc., 35, 493 (1981)  
489. S. K. Hughes, R. M. Brown, Jr., R. C. Fry, Appl. Spectrosc., 35, 396 (1981)  
490. R. M. Barnes, R. P. Khosah, H. S. Mahanti, Spectrochim. Acta, 38B, 291 (1983)

### **\*Ar ICP - AES · GC - ICP - AES · LC - ICP - AES**

491. A. P. Dsilva, G. W. Rice, V. A. Fassel, Appl. Spectrosc., 34, 578 (1980)  
492. K. Ohls, D. Sommer, ICP Inf. Newslett., 4, 532 (1979)  
493. R. M. Brown, Jr., S. J. Northway, R. C. Fry, Anal. Chem., 53, 934 (1981)  
494. R. M. Brown, Jr., R. C. Fry, Anal. Chem., 53, 532 (1981)  
495. M.A.Eckhoff, J.P.McCarthy, J. A. Caruso, Anal. Chem., 54, 165 (1982)

496. M. S. Black, R. F. Browner, Anal. Chem., 53, 249 (1981)
497. P. C. Uden, Anal. Proc., 18, 189 (1981)
498. A. Kuessner J. Chromatogr., 204, 159 (1981)
499. J. W. Carnahan, K. J. Mulligan, J. A. Caruso, Anal. Chim. Acta, 130, 227 (1981)
500. K. Fuwa, H. Haraguchi, M. Morita, J.C.van Loon, 分光研究, 31, 289 (1982)
501. D. W. Hänsler, L. T. Taylor, Anal. Chem., 53, 1223 (1981)
502. D. M. Fraley, D. A. Yates, S. E. Mahahan, D. Stalling, J. Petty, Appl. Spectrosc., 35, 525 (1981)
503. B. S. Whaley, K. R. Snable, R. F. Browner, Anal. Chem., 54, 162 (1982)
504. K. Jinno, H. Tsuchida, S. Nakanishi, Y. Hirata, C. Fujimoto, Appl. Spectrosc., 37, 258 (1983)
505. M. Morita, T. Uehiro, K. Fuwa, Anal. Chem., 53, 1806 (1981)
506. M. Mppiba, T. Uehiro, K. Fuwa, Anal. Chem., 52, 349 (1980)
507. K. J. Irgolic, R. A. Stockton, D. Chakraborti, W. Beyer, Spectrochim. Acta, 38B, 437 (1983)
508. I. S. Krull, D. Bushee, R. N. Savage, R. G. Schleicher, S. B. Smith, Jr., Anal. Lett., 15 (A3), 267 (1982)
509. D. Bushee, I. S. Krull, R. N. Savage, S. B. Smith, Jr., J. Liq. Chromatogr., 5, 463 (1982)
510. D. Bushee, D. Young, I. S. Krull, R. N. Savage, S. B. Smith, Jr., J. Liq. Chromatogr., 5, 693 (1982)

511. D. W. Hausler, L. T. Taylor, Anal. Chem., 53, 1227  
(1981)

### ICP-AAS・ICP-AFS・ICP-MS

512. B. Magyar, F. Aeschbach, Spectrochim. Acta, 35B,  
389 (1980)
513. D. R. Tallant, ICP Inf. Newslett., 5, 171 (1979)
514. J. M. Mermet, C. Trassy, Appl. Spectrosc., 31, 237  
(1977)
515. M. Matsui et.al., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto  
Univ., 56, 263 (1978) [参看C. A. 80, 114357k (1979)]
516. D. Demers, C. D. Allemand, Anal. Chem., 53, 1915  
(1981)
517. J. A. C. Broekaert, Spectrochim. Acta, 37B, 359  
(1982)
518. L. M. Fraser, J. D. Winefordner, Anal. Chem., 43,  
1693 (1971)
519. M. B. Denton, H. V. Malmstadt, Appl. Phys. Lett.,  
18, 485 (1971)
520. S. Weeks, H. Haraguchi, J. D. Winefordner, Anal.  
Chem., 50, 360 (1978)
521. D. Pollard, J. D. Winefordner et al., Appl. Spectrosc., 33, 5 (1979)
522. H. Uchida (内田弘), M. A. Kosinski, J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta, 38B, 5 (1983)
523. V. Sychra, V. Svoboda, I. Rubeska, Atomic Fluorescence Spectroscopy, Van Nostrand (London), 1975
524. M. S. Epstein, S. Nikdel, N. Omenetto, R. Reeves, J. Bradshaw, J. D. Winefordner, Anal. Chem., 51,

2071 (1979)

525. M. S. Epstein, N. Omenetto, S. Nikdel, J. Bradshaw, J. D. Winefordner, Anal. Chem., 52, 284 (1980)
526. P. Cavalli, N. Omenetto, G. Rossi, At. Spectrosc., 3, 1 (1982)
527. P. Cavalli, G. Rossi, N. Omentto, Analyst, 108, (1284), 297 (1983)
528. A. Montaser, Spectrosc. Lett., 12, 725 (1979)
529. M. A. Kosinski, H. Uchida (内田弘), J. D. Winefordner, Anal. Chem., 55, 688 (1983)
530. Ch. A. M. Hussein, G. Nickless, Paperpresented to the 2nd IC AAS, Sheffield (England), 1969; 参看 [524]
531. A. Date, A. L. Gray, Spectrochim. Acta, 38B, 29 (1983), Analyst, 108 (1283), 159 (1983)
532. 季殿, 质谱分析, 原子能出版社, 1978
533. D. J. Douglas, E. S. K. Quan, R. G. Smith, Spectrochim. Acta, 38B, 29 (1983)
534. A. Date, A. L. Gray, Analyst, 106 (1269), 1255 (1981)
535. R.S. Houk, H.J. Svec, V.A. Tisel, Appl. Spectrosc., 35, 380 (1981)

### 补 遗

536. B. 格罗斯等著, 等离子体技术(中译本), 科学出版社, 1980
537. E. Janssens, P. Schutyser, R. Dams, Environ. Technol. Lett., 13, 35 (1982); Spectrochim. Acta, 35B, 631 (1980)
538. E. Janssens, P. Schutyser, R. Dams, J. Hoste,

- Spectrochim. Acta, 38B, 337 (1983)
39. M. D. Wickman, R. C. Fry, N. Mohamed, Appl. Spectrosc., 37, 254 (1983)
540. 林添明、黄展胜、谢国勋, 厦门大学学报(自然科学版), 21, 175 (1982)
541. 刘虎生、冯斌, 理化检验(化学分册), 16 (4) 17 (1980)
542. 张化仁、杜培仁, 理化检验, 19 (2), 13 (1983)
543. 朱小帆、陈淑清等, 分析化学, 11, 294 (1983)
544. 张维德、黄碧霞等, 分析化学, 11, 919 (1983)
545. 陈维岳, 聂家瑞, 李英杰, 赵迎, 袁胜明, 理化检验(化学分册), 18 (4), 12 (1982)
546. 陈小暑, 理化检验(化学分册), 19 (5), 18 (1983)
547. 朱小帆, 陈淑清, 李荣光, 曾玉珍, 分析化学, 11, 675 (1983)
548. 张裕生, 理化检验(化学分册), 18 (6), 20 (1982)
549. 朱锦方, 张雪金, 曹秀琴, 罗培卿, 理化检验(化学分册), 18(2), 8 (1982)
550. 陈先安, 何志壮, 分析化学, 11, 357 (1983)
551. 辛仁轩, 林毓华, 王国欣, 分析化学, 11, 670 (1983)
552. 孙雅茹, 刘春兰, 裴萬丽, 黄本立等, 分析化学, 11, 936 (1983)

- Spectrochim. Acta, 38B, 337 (1983)
39. M. D. Wickman, R. C. Fry, N. Mohamed, Appl. Spectrosc., 37, 254 (1983)
540. 林添明、黄展胜、谢国勋, 厦门大学学报(自然科学版), 21, 175 (1982)
541. 刘虎生、冯斌, 理化检验(化学分册), 16 (4) 17 (1980)
542. 张化仁、杜培仁, 理化检验, 19 (2), 13 (1983)
543. 朱小帆、陈淑清等, 分析化学, 11, 294 (1983)
544. 张维德、黄碧霞等, 分析化学, 11, 919 (1983)
545. 陈维岳, 聂家瑞, 李英杰, 赵迎, 袁胜明, 理化检验(化学分册), 18 (4), 12 (1982)
546. 陈小暑, 理化检验(化学分册), 19 (5), 18 (1983)
547. 朱小帆, 陈淑清, 李荣光, 曾玉珍, 分析化学, 11, 675 (1983)
548. 张裕生, 理化检验(化学分册), 18 (6), 20 (1982)
549. 朱锦方, 张雪金, 曹秀琴, 罗培卿, 理化检验(化学分册), 18(2), 8 (1982)
550. 陈先安, 何志壮, 分析化学, 11, 357 (1983)
551. 辛仁轩, 林毓华, 王国欣, 分析化学, 11, 670 (1983)
552. 孙雅茹, 刘春兰, 裴萬丽, 黄本立等, 分析化学, 11, 936 (1983)