

# 目 录

绪论 .....	( 1 )
第一章 感耦等离子体的形成及其特性 .....	( 5 )
1.1 什么叫“等离子体”? 什么叫“等离子炬”? .....	( 5 )
1.2 Reed的ICP炬 .....	( 6 )
1.3 ICP的放电特性 .....	( 8 )
1.3.1 ICP的形成 .....	( 8 )
1.3.2 ICP的热绝缘 .....	( 10 )
1.3.3 气溶胶微粒进入不同形状的ICP时的行为 .....	( 11 )
1.3.4 ICP内的激发机理和亚稳态氩原子在激发过 程中的作用 .....	( 13 )
1.3.5 ICP的非热平衡特性 .....	( 15 )
1.3.6 ICP所发射的光谱的特性 .....	( 20 )
1.4 ICP光源的一些参数 .....	( 21 )
1.4.1 Ar-ICP光源的温度 .....	( 21 )
1.4.2 ICP的功率及其测量方法 .....	( 30 )
1.4.3 ICP的半径、趋肤深度和电导率 .....	( 31 )
1.4.4 元素粒子在ICP炬中的滞留时间 .....	( 32 )
第二章 ICP 装置 .....	( 37 )
2.1 ICP 炬管 .....	( 37 )
2.2 ICP 的气路系统 .....	( 43 )
2.3 水平ICP 装置与竖直ICP 装置性能的比较 .....	( 45 )
第三章 ICP 高频发生器 .....	( 51 )

3.1	电子管高频振荡电路.....	( 52 )
3.1.1	LC 振荡回路 .....	( 52 )
3.1.2	电子管自激振荡器.....	( 55 )
3.1.3	高频振荡电路工作状态的选择.....	( 56 )
3.1.4	高频振荡电路的调整.....	( 62 )
3.2	GP 3.5 D <sub>1</sub> 型 ICP 高频发生器的供电电路 .....	( 66 )
3.2.1	振荡管的灯丝供电电路.....	( 67 )
3.2.2	振荡管的阳极供电电路.....	( 69 )
3.2.3	GP 3.5 D <sub>1</sub> 型发生器的触发线路 .....	( 71 )
3.2.4	三相可控硅调压电路的调试.....	( 74 )
3.3	ICP-D型高频发生器的供电电路.....	( 76 )
3.3.1	ICP-D 型高频发生器的电路组成 .....	( 77 )
3.3.2	扼流式三相饱和电抗器.....	( 79 )
3.3.3	振荡管FU-5S灯丝供电电路.....	( 84 )
3.3.4	低压稳压电源.....	( 86 )
3.3.5	放大电路.....	( 90 )
3.3.6	可控硅整流调压和触发器电路.....	( 95 )
<b>第四章</b>	<b>进样装置.....</b>	<b>( 99 )</b>
4.1	溶液进样装置.....	( 99 )
4.1.1	同心型玻璃气动雾化器的制作工艺.....	( 101 )
4.1.2	同心型玻璃气动雾化器雾化机理的探讨.....	( 107 )
4.1.3	玻璃雾化器各项技术指标的测定.....	( 112 )
4.1.4	同心型铂-钨毛细管气动雾化器 .....	( 114 )
4.1.5	直角型气动雾化器.....	( 115 )
4.1.6	国外使用的超声雾化器 .....	( 117 )
4.1.7	国产 GPW 型光谱分析用超声雾化器.....	( 124 )
4.1.8	电热铂片气化装置 .....	( 127 )
4.1.9	氢化物等化学发生气化装置 .....	( 128 )

4.1.10 去溶装置和雾室及其它装置 .....	( 129 )
4.2 固体进样装置 .....	( 134 )
<b>第五章 检出限、干扰效应及工作条件的选择 .....</b>	<b>( 138 )</b>
5.1 ICP-AES 的检出限 .....	( 138 )
5.1.1 “IUPAC” 关于检出限的规定 .....	( 138 )
5.1.2 ICP-AES 的检出限 .....	( 139 )
5.1.3 氫、氦、空气 ICP 检出限的比较 .....	( 142 )
5.1.4 基体对检出限的影响 .....	( 148 )
5.2 ICP-AES 的干扰效应 .....	( 148 )
5.2.1 关于雾化、去溶干扰效应 .....	( 148 )
5.2.2 溶质挥发、原子化、激发电离干扰 .....	( 150 )
5.2.3 光谱干扰 .....	( 154 )
5.2.4 ICP 光源干扰效应小的原因 .....	( 156 )
5.2.5 降低干扰效应的途径 .....	( 158 )
5.3 ICP-AES 中的酸溶液雾化效应 .....	( 158 )
5.4 工作条件的选择 .....	( 161 )
5.4.1 高频功率的选择 .....	( 161 )
5.4.2 载气流量的选择 .....	( 162 )
5.4.3 观测高度的选择 .....	( 165 )
5.4.4 加热室温度的选择 .....	( 168 )
<b>第六章 国内 ICP-AES 应用实例 .....</b>	<b>( 172 )</b>
6.1 在地质样品分析上的应用 .....	( 172 )
6.2 在放射性物质分析方面的应用 .....	( 184 )
6.3 在冶金、半导体材料分析中的应用 .....	( 191 )
6.4 在化工及其它领域中的应用 .....	( 195 )
<b>结束语 .....</b>	<b>( 201 )</b>
<b>附图一</b>	
<b>附图二</b>	

## 绪 论

原子发射光谱分析（简记AES）是一种已有一个世纪以上悠久历史的分析方法，早期在发现新元素（例如：铷、铯、铊、镉、镓等）方面曾做出重要贡献。随着仪器和分析方法的完善，其应用范围越来越广泛，AES无论在岩石、矿物、土壤或钢铁及有色金属分析等方面都得到广泛应用，推动了地质勘探、冶金和机械工业的发展。随着近代技术的进展，新型摄谱仪、光电直读光谱仪以及电子计算机控制的各类光谱仪器的使用，使这种方法的检出能力、精密度、准确度和分析速度都大为提高。但是，近代科学技术和工业生产的迅速发展，对分析工作提出了越来越高的要求，在某些方面，已有的AES技术已显得与这种要求不相适应，再加上五十年代出现的，六十年代迅速发展起来的原子吸收光谱分析（简记AAS）技术的竞争，AES曾一度给人一种停滞甚至衰退的印象。当时还曾流传过一些说法<sup>[1]</sup>，例如说：“AES在痕量杂质元素的分析方面根本不如AAS”。后来，虽然澄清了这种说法的片面性，但并没有因此而减轻AES工作者们改进自身工作的紧迫任务。

AES相对于新分析任务的主要不足<sup>[2]</sup>是：

### 1. 检出能力差

用电弧或火花光源对大多数元素的检出限为1—10ppm，而新的分析任务要求往往是ppb数量级，甚至是ppt数量级。

## 2. 精密度差

用电弧或火花光源单次摄谱的相对标准偏差 (RSD) 大致为:

金属、合金	5—7 %
岩石、矿物	10—20 %
痕量元素	20—30 %

而新的分析要求希望相对标准偏差小于 1 %。

AES 工作者早就认识到, 提高 AES 的功能的根本途径是改革光源。因此, 采用新型光源, 多年来一直是他们的努力方向。

1961年Reed发表了关于感耦等离子炬的论文<sup>[3]</sup>, 并预言这种等离子炬将成为AES新光源的可能性。在1964年, 英国的Greenfield<sup>[4]</sup>, 及1965年, 美国的Fassel<sup>[5]</sup>, 先后报导了用感耦等离子体(ICP)作为AES新光源的工作。这是AES工作者们在探求新光源方面所取得的重要进展, 可以说是光谱分析发展史上一个新的里程碑。正如Boumans所说的那样: “ICP光源使古老的光谱分析获得了新生”<sup>[6]</sup>。1970年以后, 特别是1974年以后, 制成了许多ICP-AES商品仪器, 使ICP发展极为迅速, 其标志之一是基础理论研究及应用方面的文章急剧增长。目前ICP-AES已经成为一种先进的分析方法, 可用以解决当代分析化学中所面临的许多问题。

为什么ICP-AES会使原子发射光谱分析焕发了青春呢? 它究竟有哪些优点呢? 概括地说, 它除了具有AES进行多元素同时分析的优点外, 还具有以下五个方面的优点:

### 1. 检出限低

对水溶液 ( $0.05M$   $HCl$ ) 来说,  $0.1-1ng/ml$  的检测限, 是容易达到的。在加入基体时, 对检测限也只有不明显的影响, 一般能以  $0.1-1.0\mu g/g$  (相对于固体) 和  $0.1-10ng/ml$  (相对于溶液) 的检测限进行多元素同时分析<sup>[6]</sup>。

## 2. 精密度好

在被分析元素的浓度为检测限的100倍时, 精密度可达1%; 在检测限的5—10倍时, 精密度为4—8%<sup>[7]</sup>。从大量的分析结果估计, 采用摄谱法, 在检测限5—10倍时, 精密度约5—10%, 在检测限10倍以上时约1—5%。

## 3. 动态范围宽

一般来说, 工作曲线的直线性范围可达4—5个数量级<sup>[8]</sup>。

## 4. 基体效应小

在原子吸收光谱分析中经常遇到的“形成稳定化合物的干扰”, 一般在ICP-AES中基本上是可以忽略的。在电弧光源中存在的“电离干扰”, 在ICP光源中也很不明显。因此, 使用ICP光源, 常常可以用一套标准样品分析多种样品。

## 5. 不用电极, 避免了污染<sup>[9]</sup>。

我国的ICP-AES工作, 是在1974年, 由北京化工厂化学试剂研究所首先进行的。此后, 不到十年的时期内, 仪器制造, 理论研究, 推广应用都有所进展。

## 参 考 文 献

- [1] 顾国英, 原子光谱分析, 5, 1 (1981) .
- [2] 陈新坤, 《电感耦合高频等离子体光谱法的原理和应用》教学讲义, 1980年.
- [3] T.B.Reed, *J.Appl. phys.*, 32, 821 (1961) .
- [4] S.Greenfield, et al., *Analyst*, 89, 713 (1964) .
- [5] R.H.Wendt and V.A.Fassel, *Anal. Chem.*, 37, 920 (1965).
- [6] P.W.J.M Bournans et al., *Proceedings of the analytical division of the chemical society*, 12, 5 140 (1975) .
- [7] P.W.J.M Bournans et al., *Spectrochem. Acta*, 30B, 9309 (1975) .
- [8] V.A.Fassel et al., *Anal. chem.*, 46, 13 1110A (1974) .
- [9] S.Greenfield, et al., *Analyst*, 89, 1064 713 (1964) .

# 第一章 感耦等离子体的形成 及其特性

## 1.1 什么叫“等离子体”？ 什么叫“等离子炬”？

“等离子体”是英文“Plasma”译过来的，这个字是在1928年由Irving Langmuir新造的。在物理学中，等离子体（Plasma）指的是“电子和离子浓度处于平衡状态的电离的气体”<sup>[1]</sup>。在近代物理学中把电离度大于0.1%的电离气体都称为等离子体。广义地讲，等离子体包括低气压等离子体、高气压热平衡和非热平衡等离子体和热核反应中完全电离的具有极高温度的等离子体等。

但是，不管哪种等离子体，都有一个共同的特性，即在其中的电子数和离子数基本相等，从宏观上看呈现电中性。作发射光谱分析用的电弧或火花的发光蒸气云，通常亦称作等离子体。

在弄清什么叫“等离子体”之后，什么叫“等离子炬”这个问题，就非常容易理解了。

“等离子炬”是由英文“Plasma Torch”而来，意思是“等离子体火炬”。由于它是用电产生的，又具有火焰的形状，有人称其为“电火焰”，但现在一般不用这个名称。

可用作原子发射光谱激发光源的等离子炬有：直流等离



子体喷焰 (DC Plasma jet 简记 DCP)、微波等离子炬 (Microwave Plasma torch 简称 MWP)、微波等离子炬包括, 电容耦合微波等离子炬 (Capacitively Coupled Micro-Wave Plasma torch 简记 CMP) 和微波感生等离子炬 (Microwave Induced Plasma torch 简记 MIP)。电感耦合高频等离子炬 (Inductively Coupled Plasma torch 简记 ICP)。

先进的直流等离子体喷焰 (DCP), 是“三电极直流等离子喷焰”<sup>[2, 3]</sup> (three electrode D. C. Plasma jet)。

常用的电容耦合微波等离子炬 (CMP)<sup>[4, 5]</sup>, 是由磁控管发生的微波, 通过同轴导波管送入同轴电极, 在金属顶端所形成的火焰状的火炬。所以它又叫“单电极等离子炬”。

电感耦合高频等离子炬 (ICP), 是利用高频感应加热原理, 使流经石英管的工作气体 (Ar、N<sub>2</sub>、空气等) 电离, 所产生的火焰状的等离子体。

这三种等离子炬比较起来, 三电极 DCP 喷焰检出能力略次于 ICP, 精密度也较好, 已配用于中阶梯光栅的商品的光电直读光谱仪。微波等离子炬 (MWP), 化学干扰、电离干扰和基体影响都比较严重、检测能力和精密度也较差、使用不太广泛。ICP 基体效应小、检出能力强、精密度好, 所以被光谱分析工作者广泛采用。

## 1.2 Reed 的 ICP 炬

Reed<sup>[3, 6]</sup> 的 ICP 炬是最早的、最简单的一种 ICP 炬, 但基本原理与光谱分析用的 ICP 炬相同, 其结构如图 1.1 所示。一个外径约 26mm 的、上端侧面可切向进气、下端开口

的石英管，正确地安放在由 5 匝铜管（水冷）组成的高频负载线圈的中心。负载线圈由 10kW 的高频发生器（HF Generator）供给能量。工作频率为 4 MHz，石英管的顶部插入一个可上下移动的碳棒，以“点燃”等离子炬，这种等离子炬据称可产生 16000K 的高温。图中所示的温度场是 1.5kW 功率下所得到的。

当高频发生器使负载线圈产生 4MHz 的振荡电流时，在石英管内就产生一个很强的射频场，但是，由于工作气体还没有电离，不能导电，所以还不能形成等离子体。这时如果碳棒被下移到负载线圈中心，根据感应加热原理，导电的碳

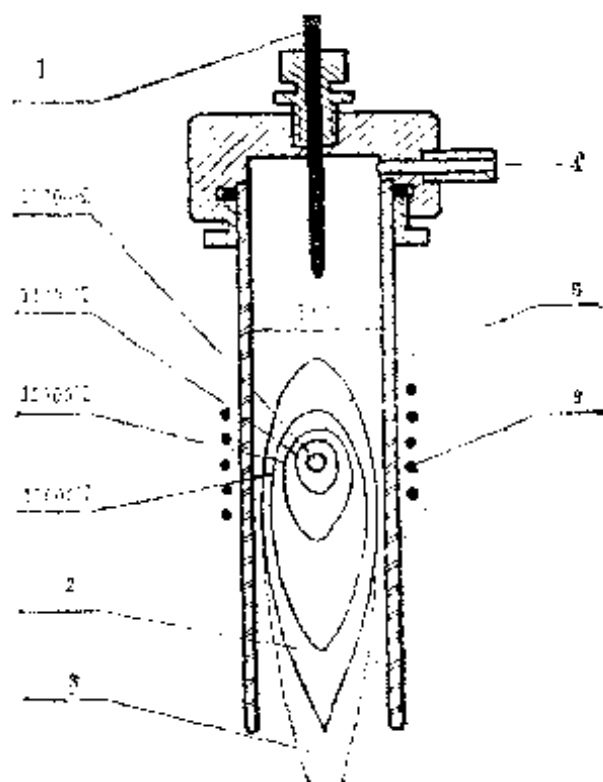


图1.1 Reed的 ICP炬示意图

1. 炭起动棒；2. 等离子体可见炬；3. 尾焰；4. 气体进口；  
5. 石英管；6. 高频线圈

棒就被加热至高温而发射热电子，使附近的气体电离。电子和离子被射频场往相反的方向加速，于是，由于碰撞产生更多的电子及离子，从而形成等离子体。等到形成等离子体时，即可移去碳棒。

由于等离子体是在高速气流中形成的，所以它像不稳定的火焰一样，连续摆动，很可能熄灭。为了使炬焰稳定Reed让工作气体Ar相对于石英管壁以切线方向进入，形成涡流，这样既可把等离子体稳定在石英管中心，又可使管壁冷却，保护石英管。

Reed曾用这种ICP培养过兰宝石和氧化锆晶体，并且预言，ICP也可用作光谱分析的激发光源。

### 1.3 ICP 的放电特性

作为发射光谱分析激发光源的ICP，首先是由Greenfield和他的同事<sup>[7]</sup>，Wendt和Fassel<sup>[8]</sup>，在Reed的ICP炬启发下于1964年和1965年分别独立研究成功的。

ICP-AES工作程序如图1.2所示。样品溶液1，经雾化器2雾化成气溶胶，通过加热室3充分汽化后，再经水冷回流冷凝器4把溶剂（水、酸等）去掉，干燥的气溶胶由载气送入ICP5进行蒸发、原子化和激发，最后由摄谱仪6记录光谱。

本节着重介绍ICP的形成和光谱特性，炬管、进样系统和高频发生器在第二、三、四几章中再介绍。

#### 1.3.1 ICP 的形成

为了理解ICP的形成过程，请看图1.3。图中C是石英制等离子炬管，内通氩气（最常用的工作气体为氩气，称作

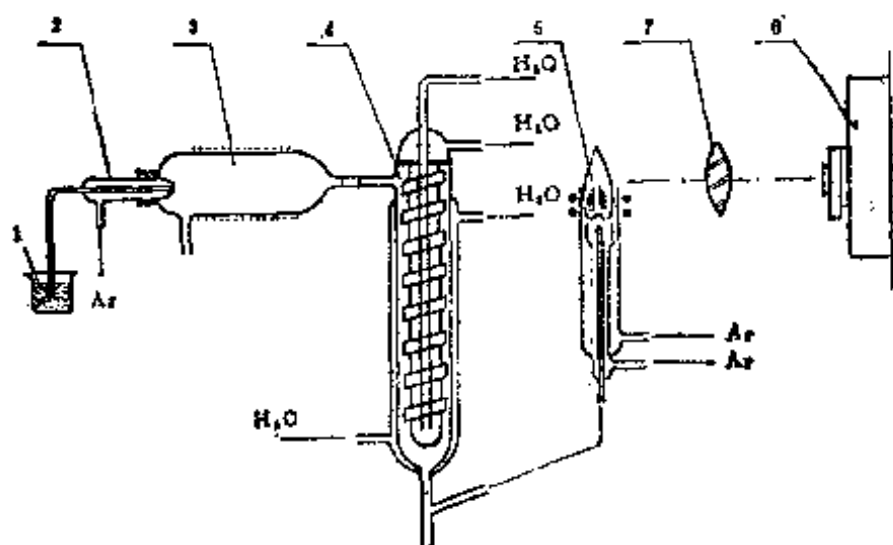


图1.2 ICP-AES工作程序示意图

1.样品溶液；2.雾化器；3.加热室；4.去溶冷凝器；  
5.ICP炬； 6.摄谱仪；7.聚光镜

Ar-ICP)，L是套在炬管外面的，由紫铜管（内通水）绕成的负载线圈，由高频发生器（例如：功率3.5kW，频率25—40MHz）供电。当L中有高频振荡电流时，其周围的空气里就产生交变磁场。这种交变磁场在方向和强度上都是随时间

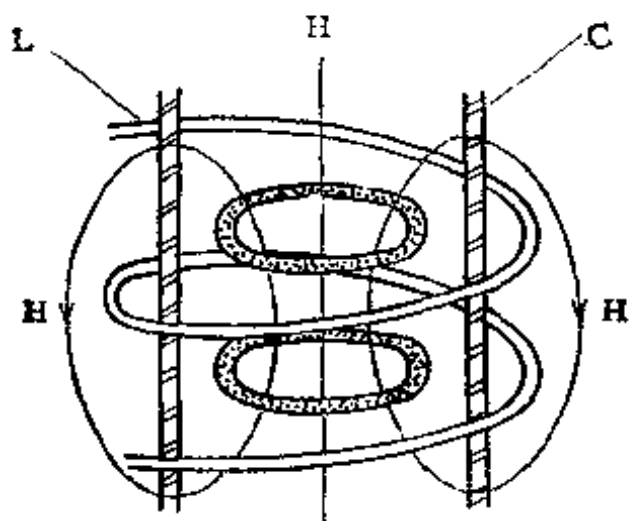


图1.3 负载线圈产生的磁场及涡流

变化的，其磁力线在炬管内是轴向的，在负载线圈外是椭圆形的闭合曲线。

初接通高频电流时，氩并不能被电离，仍是电的非导体，炬管内虽有交变磁场，却不能形成等离子体。如用真空探漏仪在炬管（构造见图 1.4）口打几个火花（或在炬管的等离子气或辅助气入口处打几个火花），使少量氩电离，产生电子和离子“种子”，这时，交变磁场就立即感应于这种“种子”，使其在相反的方向上加速并在炬管内沿闭合回路流动，形成涡流。这时，负载线圈  $L$  象是一个高频变压器的初级线圈，而涡流则相当于只有一匝的短路次级。

这时电子和离子被高频场加速后，在运动中遭受气流的阻挡就产生热，达到高温，同时发生附加电离，出现更多的电子和离子。所以等离子体“点燃”后，便形成了可自持的等离子体。这种打火花的“点燃”方式，通称“点火”。

### 1.3.2 ICP 的热绝缘

炬管内 ICP 最大涡流区的温度可达 10000K 以上。由于这种涡流是高频电流，存在趋肤效应，高温区必然要靠近管壁，所以，为保护炬管，必须采取措施进行热绝缘。

为此，Reed 认为，必须使等离子区域内的被电离的气体循环，其简单办法就是让冷却气——现称等离子气，相对于炬管外管的内壁切向引入。这就是 Reed 著名的涡流稳定技术。切向氩气流旋风似地由下向上流动，在中心形成低气压区，既冷却炬管内壁，又迫使等离子体收缩，使电流密度增大、升高温度，同时使 ICP 在炬管口稳定下来。Scott 等<sup>[9]</sup>指出，等离子体收缩（即离开管壁）1 mm 左右即可，太大耗氩量太多，太小焰炬不稳。

图 1.4 为常用的ICP炬正在工作时的状态。

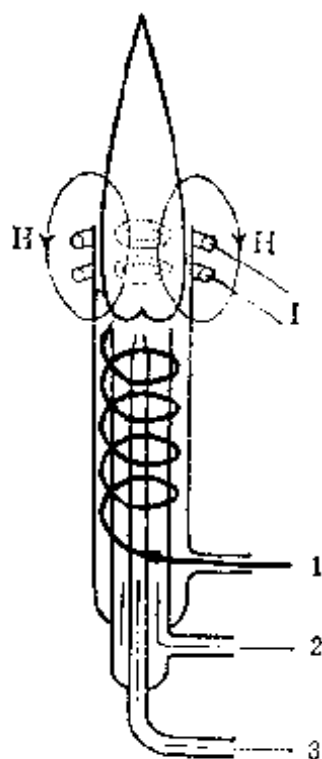


图1.4 ICP炬工作示意图

1. 切向冷却氩气;
2. 辅助氩气;
3. 载气氩和样品气溶胶

必须指出,这种能达到10000 K以上高温的 ICP 炬与一般的燃烧火焰是完全不一样的。ICP炬所用的工作气体,没有发生化学反应,只是在炬内被电离,在炬外又复合而已。从原则上讲,可以用一个封闭系统把工作气体收集起来循环使用。当然,实际上要作到这样是困难的。

### 1.3.3. 气溶胶微粒进入不同形状的 ICP 时的行为

Ar-ICP 具有很高的温度,这为气溶胶微粒的蒸发、原子化和激发造成了极为有利的客观条件。但是,要使气溶胶微粒克服气体的热膨胀有效地进入等离子

炬并在炬中停留尽可能长的时间是很困难的。

Fassel等认为:“感应加热的趋肤效应在解决这个问题方面变得很有用”<sup>[10]</sup>。所谓趋肤效应指的是“假设频率、导体的电导和尺寸满足某种条件,电流主要在导体的表面薄层内流动”<sup>[11]</sup>的现象。

等离子体是电的良导体,当高频振荡电流(涡流)在其中形成时,显然存在趋肤效应,而趋肤深度(Skin depth)与电流频率的平方根成反比。所谓“趋肤深度”就是电流值下降到其表面电流值的 $1/e$ 时距表面的距离(计算公式见第

四节4.3)。低于5MHz的等离子体的形状似泪滴，如图1.5(a)所示。30MHz的等离子体是环形的，从底下往上看像个“汽车胎”或“炸面圈”，“车胎”温度高，“胎孔”温度低，如图1.5(2)所示。

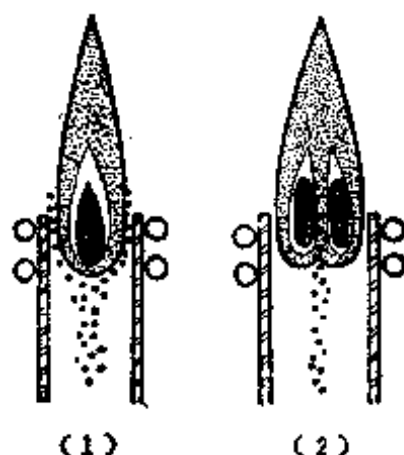


图1.5 样品微粒在ICP中的行径  
(1) 低频（泪滴形）；(2) 高频（汽车胎形）

根据Fassel的观察<sup>[10]</sup>，在样品气溶胶微粒注入炬管时，如负载线圈所输入为低频（约5MHz）时，微粒有沿着颇不规则的路线环绕等离子体表面而通过的趋势。而当输入为高频（约30MHz）时，由于射入等离子体环中间的低温区孔隙阻力较小，所以能有效地注入并通过（参看图1.5）。因此，一般都用5—50MHz的高频等离子体作为光谱分析的激发光源。

在样品气溶胶微粒注入等离子体方面，Greenfield也从磁流体力学方面作过阐述<sup>[12]</sup>。他认为，ICP炬内的磁场在靠近炬管壁处最强，而中心最弱。对环状等离子体来说，磁压力也是向中心递减。为了使载气穿过ICP，载气速度必须

超过磁流体推进速度。对 10kW 的 Ar-ICP 来说, 15m/sec 的载气流速就可穿过炬的中心, 而 3 m/sec 的载气流速, 在碰到炬之后就沿外缘流动。

从实际工作考虑, 为了使载气气溶胶微粒有效地进入 ICP 内, 我们认为应当注意以下两点:

其一, 炬管内管上端的喷孔距负载线圈底部的距离要适中。距离太近, 载气容易击穿 ICP 炬而形成轴向通道, 但稍有不慎, 喷孔就会被烧熔而堵死, 使炬管损坏; 距离太远形成轴向通道困难, 气溶胶微粒不易喷入炬内, 而且点火困难、炬焰不稳。一般 1—2 mm 即可。

其二, 要选好适中的载气流量。在内管喷孔一定 (例如直径 1.5mm) 的情况下, 载气流量的大小决定着气溶胶微粒喷射速度的高低, 太低了不行, 太高则使微粒在炬内滞留时间过短, 一般来说, 要根据所选用的分析谱线来确定恰当的载气流量。

#### 1.3.4 ICP 内的激发机理和亚稳态氩原子在激发过程中的作用

##### 1. 样品气溶胶微粒的原子化和激发过程

环状 ICP 的温度空间分布表明<sup>[12]</sup>, 在观测高度 (以负载线圈上部为起点, 向上计算) 由 0 变到 25mm 时, 在轴向通道内, 温度由约 10000K 降到 6000K。可以想象, 当样品气溶胶微粒随载气射入轴向通道之后, 在这样的高温中, 气溶胶中的溶剂 (水、酸) 被完全气化, 干气溶胶微粒被充分蒸发和原子化。由于这种自由原子处在惰性气体氩的气氛和高温之中, 与其它元素 (如氧) 结合的机会较少, 所以, 在自由原子浓度最大的轴向通道内, 以很大的几率与电子、亚

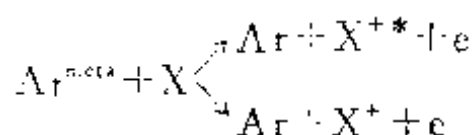


稳态氩原子发生碰撞而被激发或电离，从而形成一个很薄的辐射源，发射出很强的原子和离子光谱。

## 2. 亚稳态氩原子在激发过程中的作用

与电弧、火花光源相比，在ICP中离子线比原子线更为灵敏，而且它们的强度比与平常用Saha公式及 Boltzmann 公式而估算的结果不符合，表明在ICP光源中有比电弧或火花中要有更多的离子存在。这该作如何解释呢？

Boumans等<sup>[16]</sup>认为这可能是由于在Ar-ICP中存在着较高浓度亚稳态氩原子，从而与分析元素原子发生第二类碰撞电离及激发有关。这可借助Penning电离来解释：



即处于亚稳态的氩原子（ $\text{Ar}^{m+1}$ ）与其它原子（X）碰撞产生了基态氩原子（Ar）、离子（ $\text{X}^+$ ）或激发态离子（ $\text{X}^{+*}$ ）和电子（e）。假如X是待测元素原子，那么，它与亚稳态氩原子的上述第二类碰撞所引起的激发和电离，在发射很强的离子线方面，可能起着重要作用。

在上述假设的基础上，由于氩原子具有不算太高的亚稳能级（激发能为11.55和11.71eV），在ICP光源中可能有较高的亚稳态氩原子（ $\text{Ar}^{m+1}$ ）密度（约为 $10^{12}$ — $10^{14}\text{cm}^{-3}$ ）<sup>[16, 17]</sup>；而且那些“电离能加激发能”与亚稳态氩原子激发能相近的谱线的能量传递几率可能较大，因而强度更强。这种推断与在ICP光源中观察到的“电离能加激发能”在10—11eV的一级离子线比原子线更为灵敏是相符合的。同样道理，“电离能加激发能”高达26—30eV的硫、卤素和Ti（Ⅱ）谱线被激

发，也可能是与激发能为32.6--34.25eV的亚稳态氩离子的贡献有关。

当然，亚稳态氩原子也可能与电子碰撞发生电离；



由于亚稳态氩原子 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 的电离能是

$$E_{\text{ion}}^{\text{met}} = E_{\text{ion}} - E_{\text{met}} = 15.75 - 11.55 = 4.20\text{eV}$$

可见，比一般易电离元素的电离电位还低，所以 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 就很容易电离产生更多电子，这可能也是ICP光源中电子密度较高的原因之一。因此，可以把 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 看成是与碱金属原子一样的缓冲剂，由于它的存在就可抑制其它易电离元素原子的电离，从而减小电离干扰。这也是ICP光源电离干扰小的重要原因之一。

虽然，上述亚稳态氩原子的激发模型目前仍处于假设阶段，并且还存在不同看法<sup>[18]</sup>，能够直接证明这种假设的实验证据还不够充分，但是，由于它能解释ICP中的高激发效率、高电离度、一级离子线更灵敏以及电离干扰小等等，因而正在受到发射光谱分析工作者的重视和赞同。

### 1.3.5 ICP的非热平衡特性

对于Ar-ICP的非热平衡特性，人们是逐渐认识的。最初，Reed认为它是近似热平衡体系，以后，有人假定它是局部热平衡（LTE）体系，通过许多实验和理论探讨现在已能说明，Ar-ICP是属于非热平衡体系。

在探讨这一问题之前，须先弄清什么叫热（力学）平衡，什么叫非热（力学）平衡。

所谓“热平衡”指的是，在一个热源中，由于各种粒子

(如原子、离子、电子、分子)间相互碰撞足够频繁, 能量交换极其充分, 以致各种粒子间有一个统一的能量分布, 整个系统宏观上处于稳定而平衡的状态, 这时我们就说该热源处于热平衡之中。热平衡的主要标志就是各种温度(气体温度、激发温度、电离温度、电子温度等)趋于一致, 是一个数值。反之, 各种温度不是一个数值, 我们说该热源处于非热平衡之中。

这里所说的“气体温度”指的是, 在达到热(力学)平衡时, 粒子所具有的与其速度有关的温度, 其表示式为:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} K T_g, \quad (1)$$

$T_g$ 就是气体温度。这里所说的“激发温度”指的是, 在达到热平衡时, 激发原子数按Boltzmann公式分布:

$$N_i = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i / K T_{exc}} \quad (2)$$

式中:  $T_{exc}$  为分布所规定的温度。其中, 使某谱线具有极大值的那个相应温度又叫做该谱线的标准温度(normal temperature), 用  $T_0$  表示。通常用光谱方法(“双线法”、“多线法”、亦即“斜率法”)测量激发温度。

这里所说的“电离温度”指的是按Saha公式所确定的温度, 用  $T_{ion}$  表示。随着温度的变化, 任何元素的原子数和电离度都在变化, 这种变化由Saha公式来表示:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{-5050 E_{ion}}{T_{ion}} + 2.5 \log T_{ion} - 6.5 \quad (3)$$

式中:  $\alpha$  是电离度,  $E_{ion}$  是电离能(单位为eV)。

在电弧、火花和火焰光源中, 气体温度、激发温度、电

离温度和电子温度是相等的，但在ICP光源中，情况就大不相同，充分显示出非热平衡的特性。用下面的事实可以说明，

### 1. 离子线比原子线强得多

Boumans 等在提出 Ar-ICP中存在高浓度亚稳态氩原子假说的同时，又从理论计算出和用实验测量出离子线和原子线的强度比。数值见表1.1。

表 1.1 离子线和原子线强度比

元 素	谱线波长(Å)		强 度 比 ( $I_{离}/I_{原}$ )		实测值/计算值
	离子线	原子线	实测值	计算值	
Ba	4554	5535	$5.6 \times 10^2$	1.5	$3.8 \times 10^2$
La	4087	5212	$3.8 \times 10^2$	1.6	$2.4 \times 10^2$
V	3093	4379	$1.1 \times 10$	$1.7 \times 10^{-1}$	$6.5 \times 10$
Mn	2576	4031	$1.3 \times 10$	$2.4 \times 10^{-1}$	$5.3 \times 10$
Mg	2795	2852	$1.1 \times 10$	$3.5 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^2$
Pd	2439	3610	$2.7 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^3$
Cd	2265	2288	$8.7 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10$
Be	3131	2349	$9.4 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^2$

若Ar-ICP处于(局部)热平衡状态，则  $I_{离}/I_{原}$  的计算值与实测值应相近，它们的比值应近于1，而从表1.1可以看出  $I_{离}/I_{原}$  的实测值竟大于计算值50—100倍。这说明，Ar-ICP是处于一个非热平衡状态中。

2. 按热平衡计算出的 Ar-ICP 的标准温度较电弧或火花的标准温度高得多

Boumans等<sup>[17]</sup>和Broekaert等<sup>[18]</sup>根据Krempel<sup>[20]</sup>提出的热平衡条件下, 谱线的标准温度 $T_s$ 和激发能 $E_{exc}$ 、电离能 $E_{ion}$ 、电子密度 $n_e$ 的关系式, 假定Ar-ICP是处于热平衡条件下, 曾计算出相应的标准温度, 其数值列于表1.2。

表1.2 若干元素光谱线的标准温度

光谱线( $\text{\AA}$ )	$T_s(\text{K})$	$n_e(\text{cm}^{-3})$	光谱线( $\text{\AA}$ )	$T_s(\text{K})$	$n_e(\text{cm}^{-3})$
Li I 6708.8	2850	$8 \times 10^{10}$	La I 5121.9	2990	$8 \times 10^{10}$
	4900	$10^{18}$		5100	$10^{18}$
Ba I 5535.5	2650	$8 \times 10^{10}$	La I 4187.0	2830 <sup>**</sup>	$10^{18}$
	4500	$10^{16}$		8000	$2 \times 10^{15}$
Ba I 4554.0	6600	$2 \times 10^{14}$	La I 4030.7	8800	$10^{16}$
	8000	$10^{16}$		8980 <sup>**</sup>	$10^{18}$
Mn I 4030.8	3700	$6 \times 10^{10}$	La I 4123.0	9040 <sup>**</sup>	$10^{16}$
	6300	$10^{13}$		3370 <sup>**</sup>	$10^{16}$
Mn I 2576.1	14000	$2 \times 10^{17}$	La I 4086.0		
Zn I 3133.6	11500	$6 \times 10^{18}$	La II 3379.4	1720	$2 \times 10^{17}$
Cd I 3288.0	11000	$2 \times 10^{18}$			
Cd I 3265.0	15000	$2 \times 10^{17}$			

\* ICP中的 $n_e$  (电子密度) 为 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 对应 $T_s$ 即为ICP中数值。

\*\* 数据取自[19]。

由该表可以看出, 许多元素的光谱线在 ICP 中的标准温度常常高于电弧或火花所能提供的温度 (碳电弧一般为 4000—7000K)。

但是，对Ar-ICP光源来说，其标准分析区（见图1.6）内的激发温度与电弧光源的温度没有什么区别，却能激发出S、Ti（Ⅱ）和卤素的高激发能的谱线。

这说明上述基于热平衡条件所计算的标准温度  $T_s$ ，对Ar-ICP来说可能是不对的。Ar-ICP的标准温度比上述计算值要低得多。这也证明Ar-ICP处于非热平衡状态中。

3. 激发温度  $T_{exc}$ 、电离温度  $T_{ion}$ 、电子温度  $T_e$ 、气体温度  $T_g$  具有不同的数值

许多文献<sup>[21, 17, 22, 23]</sup>都表明，在Ar-ICP中， $T_{exc}$ 、 $T_{ion}$ 、 $T_e$ 、 $T_g$ 具有不同数值，而且在一般情况下 $T_{ion} (\approx T_e) > T_{exc} > T_g$ <sup>[21]</sup>。

由于上述三点，许多光谱工作者认为，Ar-ICP是一个

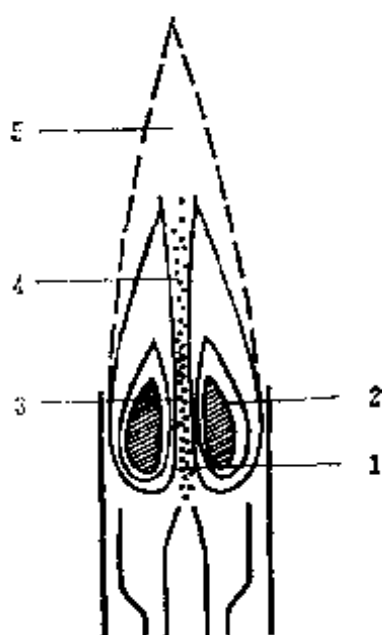


图1.6 ICP分区名称图

1. 预热区 (PHZ)； 2. 感应区； 3. 初辐射区 (IRZ)；  
4. 标准分析区 (NAZ)； 5. 尾焰

非热平衡的光源。

### 1.3.6 ICP所发射的光谱的特性

ICP炬各部分的名称已有一些规定<sup>[24]</sup>，如图1.6所示。在“燃烧”的ICP（图1.7）中，这三个区域，即感应区、标准分析区和尾焰区明显可辨。

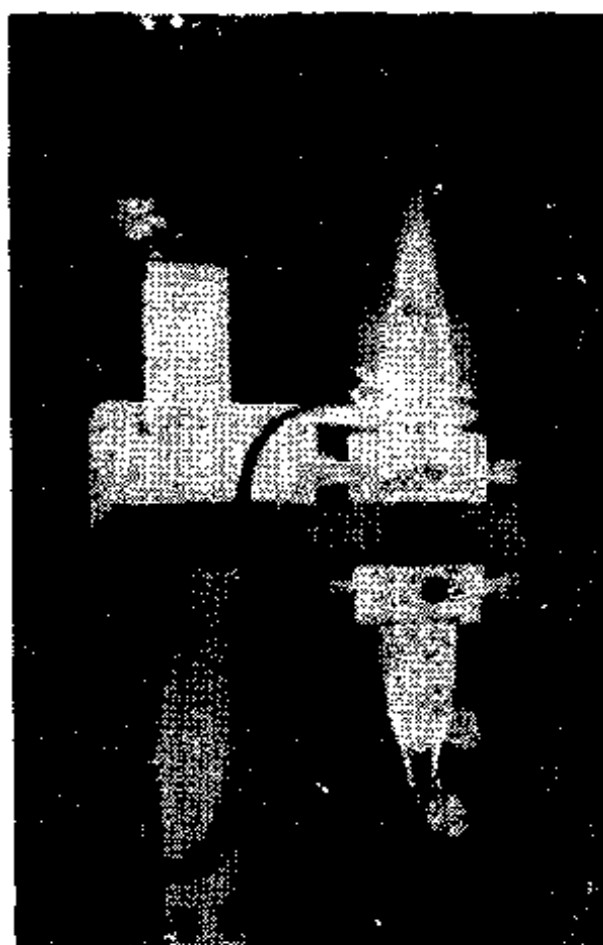


图1.7 ICP“燃烧”时的情形

感应区（原称核心区）位于负载线圈中心，不透明而炽亮，看上去非常刺眼，这是温度最高的，发射3000—5000 Å 强连续背景的区域，在光谱分析中，一般都不用它作为观测区。产生连续背景的主要原因是：韧致辐射、杂散光效应以

及稳定分子的带辐射。连续背景强烈地决定于电子密度，而电子密度又强烈地依赖于温度。所以随着温度的降低，连续背景迅速减弱。大致，温度从10000K降到8000K时，连续背景减到原来的1%，降到7000K时，减到原来的0.1%。在尾焰区背景很小，可忽略不计。感应区的长度约20mm左右。

标准分析区位于感应区上方，长约70—80mm，这是作光谱分析所利用的区域。在那里，大多数元素发射的原子线和离子线很强，此区线背比（ $I_{\text{线}}/I_{\text{背}}$ ）最大，而且与感应区相比，炬焰仍很亮但渐渐透明。

尾焰区，在标准分析区上方，长约几十毫米，在用纯氩作工作气体时，只有仔细观察才能看到，而且很不明显，这是因为发射出来的很强的氩线在可见光域之外的缘故。但当喷入某些盐类如Li盐时，尾焰区显现出特征的红色。不同元素有不同颜色的尾焰。

当炬焰被载气冲开形成轴向通道时，通道的最下端叫预热区，感应区内的通道部分叫初辐射区。

当样品气溶胶微粒引入时，等离子体的整个强度会有某种程度的减弱。氢的巴尔麦线系和3064 Å的OH带系出现。

从摄取的谱片可以看到，ICP发射的谱线线背比比电弧、火花光源大。

## 1.4 ICP光源的一些参数

### 1.4.1 Ar-ICP光源的温度

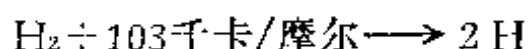
Ar-ICP是一个非热平衡体系，其感应区能达到10000K以上的温度（ $T_{\text{ex}}$ ），这已为许多事实所证明。它为什么能有比火焰高好几倍的高温呢？温度和电子密度的分布是怎样



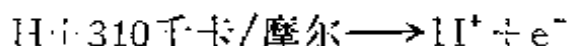
的？又如何进行测量呢？

### 1. Ar-ICP 的温度为什么比火焰温度高？

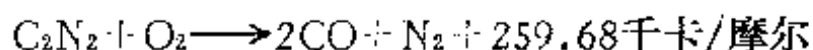
化学燃烧火焰的高温是由激烈的化学反应产生的。化学反应释放出来的热能，首先为气体分子的离解所消耗，其次为原子的电离所吸收<sup>[6]</sup>，这就不能把全部热能都用来提高气体的温度，因此，火焰的温度受到限制，不能很高。例如，氢分子离解成原子要吸收热量



氢原子的电离更要吸收热量



可见，一摩尔氢的离解和电离就需要数百千卡的热能。最热的火焰一般是燃烧产物为具有高离解温度的稳定分子的火焰，例如：氧-氧焰：



氧-氧焰的温度是4850K。这是因为  $\text{N}_2$  具有 225 千卡/摩尔、 $\text{CO}$  具有 257 千卡/摩尔离解能，4850K 高温仍不足以使它们离解的缘故。这样氧-氧焰产生的热当然就用于加热气体，使其达到高温了。

还必须特别指出的是，由于这种被离解和电离的气体，若不是参与化学反应的气体，则是燃烧产物，所以，它们是吸收反应热的必然“伴侣”。就是说，化学燃烧火焰的温度是由燃烧物质决定的。

ICP 的温度不受这种限制。在 ICP 中，气体不是为化学反应释放的热能所加热，而是被电能加热。高频电磁场把能量给予等离子体中的电子，使其以很高的速度运动，在同离子和原子碰撞时，电子的能量传递给原子和离子，同时，由

于碰撞时产生焦耳热就使气体达到高温。因此，等离子体的温度与气体的导电有关，即与电子数、离子数有关，而不受气体离解温度的限制。

但是，也不是说，随着电导的增加（电子数和离子数的增加）温度会无限的增加。一般来说，ICP 的温度是处在气体发生10~50%的电离所产生的温度之间。超出50%的电离度，电导达到近100Ω/cm的极限值，温度继续增高所产生的热膨胀将阻止电离度继续上升，即电导不随温度增高而增大，因此，温度也就不会再上升，从而达到极限<sup>[34]</sup>。

当然，气体分子进入等离子体、吸收热量、产生离解，也会使等离子体温度降低，甚至熄灭。但是，这不像化学燃烧火焰那样是必然要伴随发生的。例如，选用热容量小的单原子氩和氦做工作气体，就比选用双原子氮做工作气体，吸收ICP的热能要少。同时，也不像化学燃烧火焰那样，一旦参与化学反应的组份决定了，产生的热当量也就决定了，因而火焰的最高温度也就决定了。在ICP的情况下，由于高频趋肤效应，热压缩和电磁压缩作用，增加电功率可以有效提高能量密度，以提高温度。这也是Ar-ICP可以产生可控高温度的一个主要原因。

## 2. Ar-ICP 的温度和电子密度的空间分布

自从1961年Reed 研究成功 Ar-ICP以来，许多科学家测量和计算过Ar-ICP的温度和电子密度的空间分布。很显然，温度和电子密度的空间分布是和炬的半径、纵向轴、功率和气体流量等相关的，要用一个统一公式表示这种关系是很困难的。其次，由于Ar-ICP处于非热平衡状态，各种温度（ $T_{ex}$ 、 $T_{ion}$ 、 $T_e$ 、 $T_g$ 等等）各不相同，测量方法也不一样，

也无必要再一一讨论。下面，我们仅把用光谱方法测量得到的Ar-ICP的激发温度 $T_{ex}$ 和电子密度 $n_e$ 的空间分布，择其有代表性的结果加以引述。

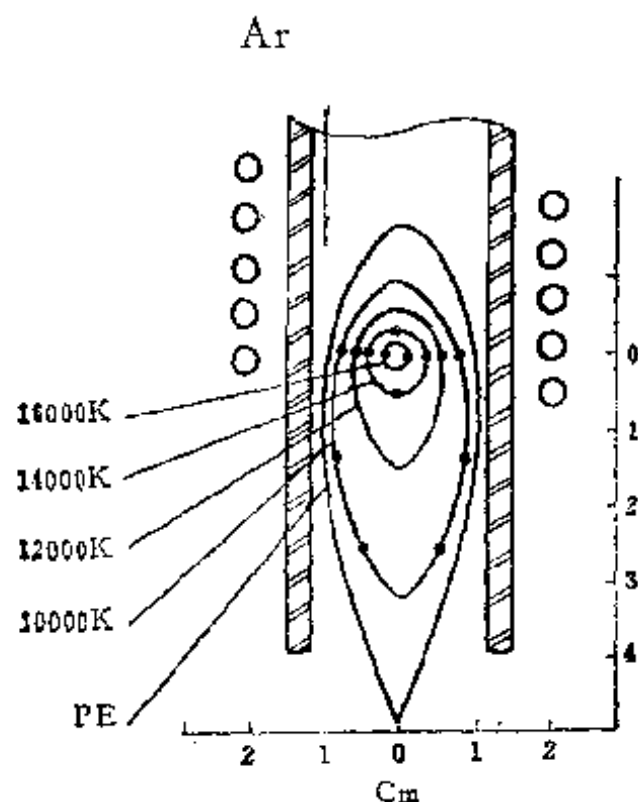


图1.8 泪滴形Ar-ICP温度的空间分布图  
PE—等离子体明显界限

图1.8是Reed测量的泪滴形Ar-ICP的温度空间分布<sup>[5]</sup>，由该图可以看出，在泪滴核心温度可达16000K，随观测高度的增加，温度相应降低。

图1.9是Fassel测量的环形Ar-ICP的温度的空间分布<sup>[3]</sup>。

由该图可以看出，离轴数毫米处温度最高（约10000K相当环形外区的温度），而轴向通道里温度较低，且随观测

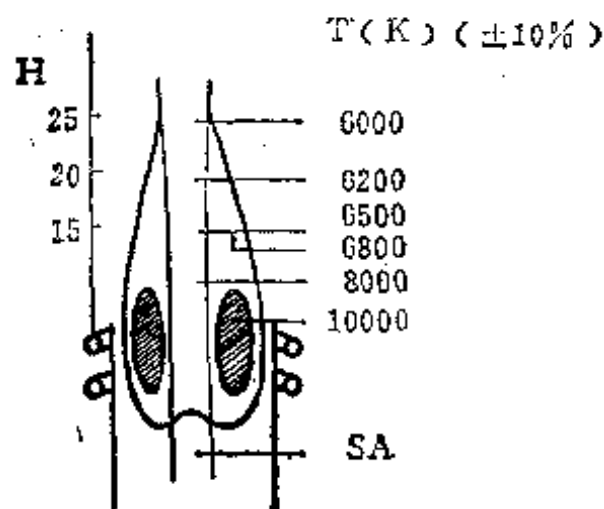


图1.9 环状Ar-ICP温度的空间分布图  
 $H$ —观测高度；  $SA$ —样品气溶胶

高度的增加而降低。

图1.10是不同观测高度和载气流量时环状 Ar-ICP 的电子密度径向分布情况<sup>[25]</sup>。由此图可以看出，轴向通道内电子密度较低，这与温度较低是一致的；其次，当不用载气

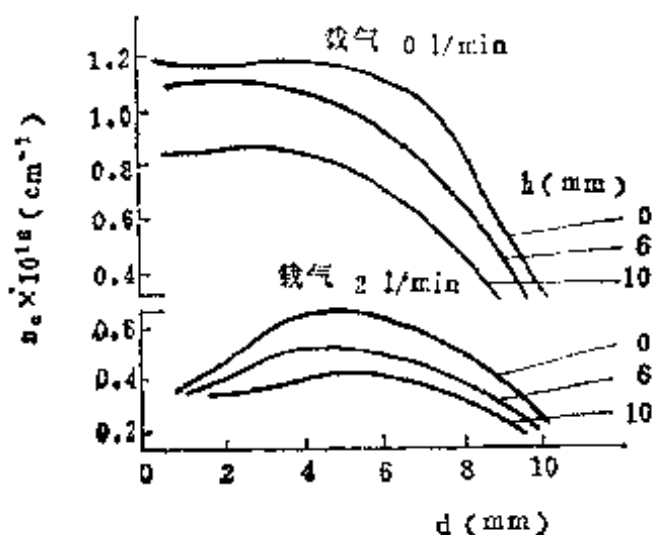


图1.10 不同观测高度和载气流量时Ar-ICP电子密度的径向分布图  
 $d$ —径向距离 (mm)；  $h$ —观测高度 (mm)

时，原通道位置的电子密度增大，温度较高，通道效应减小；在距轴半径的同一位置上，观测高度越低，电子密度越大。

### 3. Ar-ICP 激发温度的测量

Ar-ICP是一种非热平衡光源，因此，其温度有电子温度 $T_e$ 、气体温度 $T_g$ 、电离温度 $T_{ion}$ 及激发温度 $T_{exc}$ 之分，而且各不相同。但是，从分析的角度考虑，与谱线的激发有关的是激发温度。因此，我们仅对激发温度的测量加以介绍。

用光谱法测量电弧温度这是三十年代就有的，在许多光谱分析著作中<sup>[25, 27, 28, 29]</sup>都可以找到。常用的有“二线法”和“多线法”（斜率法）两种

“二线法”。所谓二线法，就是采用同一个元素的两条激发能不同的谱线（可以是二条原子线，也可以是二条离子线）的强度比来测定激发温度的方法。激发温度的计算公式<sup>[27]</sup>如下：

$$T_{exc} = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\log \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} - \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \log \frac{I_1}{I_2}} \quad (4)$$

式中，

$T_{exc}$ ——激发温度；

$I$ ——谱线强度；

$A$ ——跃迁几率；

$g$ ——统计权重；

$E$ ——激发能；

$\lambda$ ——谱线波长。

$E$ 、 $A$ 、 $g$ 值可以在文献<sup>[30]</sup>中查到， $\lambda$ 为已知，所以，

只要测出两条谱线的强度比就可以求出激发温度 $T_{ex}$ 来。

1943年，曾有人用Cu5153 Å和Cu5700 Å测量过电弧的温度。1957年，又有人用Zn3072 Å和Zn3076 Å测量过电弧温度。Русаков<sup>[26]</sup>除使用过这两条Zn线外，还使用过Zn3280 Å\*，同时把与公式（4）相当的公式写成如下形式：

$$T_{ex} = \frac{5040 (E_1 - E_2)}{\log P_1/P_2 - \log I_1/I_2} \quad (5)$$

式中： $P$ 是与原子有关的一个常数，其表示式为：

$$P = h\nu A \frac{g}{z} \quad (6)$$

这里， $h$ 为普朗克常数， $\nu$ 为谱线的波数， $z$ 为配分函数\*， $A$ 为迁跃几率， $g$ 为统计权重。

对上述三条Zn线，Русаков给出如下数据：

$$\log \frac{P_1(\text{Zn3072})}{P_2(\text{Zn3076})} = 2.58$$

$$\log \frac{P_3(\text{Zn3280})}{P_2(\text{Zn3076})} = 3.26$$

这就告诉我们，只要能测出上述三条Zn线的强度，就可以用公式（5）计算出电弧或ICP的激发温度 $T_{ex}$ 。

计子华等<sup>[37]</sup>采用这种方法测得温度为：7115K 或 6660K。

“多线法”。所谓多线法，就是采用同一元素的多条激发能不同的谱线强度来测量光源温度的方法。如果测量的是

---

注\* 本书作者疑为3282 Å

关于分配函数请参阅L.L.Grove主编，Analytical Emission Spectroscopy 15—116页。

同种粒子（原子或离子）的多条谱线的辐射强度，则从谱线强度和激发温度的基本关系，经过推导可以得到如下公式：

$$\log \frac{I_m \lambda}{A g} = -\frac{5040}{T} E_m + C_1 \quad (7)$$

其中， $E_m$ 以电子伏特表示；如以振子强度  $f$  代替跃迁几率  $A$ ， $E$ 用波数表示，则（7）式可写成：

$$\log \frac{I_m \lambda^3}{g f} = -\frac{0.625}{T} E_m + C_2 \quad (8)$$

式（8）中 $E_m$ 系以波数为单位。可以看出，无论（7）或（8）式都是直线方程，如以 $E_m$ 为横坐标，以 $\log \frac{I_m \lambda^3}{g f}$ 为纵坐标，就可画出相应的直线来。据其斜率 $K$ ，即可求出 $T$ ：

$$K = -\frac{5040}{T} \quad (E_m \text{以eV为单位}) \text{ 或}$$

$$K = -\frac{0.625}{T} \quad (E_m \text{以cm}^{-1} \text{为单位})$$

何志壮等<sup>[31]</sup>用一组钒线的强度按公式（8）而计算出他们的ICP炬在观测高度为15mm处通道内温度约为5000K，现将其所得结果转引于表1.3。5185K与4909K之差异，可能是由于 $g$ 、 $f$ 值不同而引起的。

此外，为了把ICP的温度尽可能测量准确些，必须注意下列问题：

（1）用作“温标”的元素，即提供测温谱线的元素引入ICP时，不应造成炬温有明显变化。一般多采用Ar（I）、V（I）和V（II）、Fe（I）、Ti（II）、Ta（I）和Ta

表1.3 用一组钒线测量 ICP光源激发温度的结果

波长 $\lambda(\text{\AA})$	$\log I$	$\log gf$		$E_m$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
		Wones <sup>[31]</sup>	Coliss <sup>[32]</sup>	
2856.00	1.085	0.22	0.45	46880
3001.20	1.89	0.86	1.00	47052
3003.46	1.24	0.32	0.53	46880
3067.30	0.44	-0.36		46755
3068.61	1.05	0.00	0.22	46740
3012.02	0.69	0.10		49724
3013.10	1.30	0.30	0.51	46690
3014.80	1.56	0.54	0.70	46755
3016.78	1.54	0.52	0.84	46880
3022.57	0.84	-0.20		46580
3023.88	0.50	0.02		49593
3024.98	0.68	0.31		52181
3027.60	0.34	0.03		52181
3028.40	0.74	0.38		52181
3033.45	1.70	1.29	1.53	53320
3033.82	1.89	0.84	1.12	47603
3041.42	0.97	0.31	0.47	49211
3047.27	1.20	0.52	0.77	49202
3043.54	0.92	0.09		49269
3048.51	1.65	1.18		53077
3048.89	1.10	0.51	0.78	49211
温度计算值(K)		5185	4909	

(II)、Zn (I) 及Mg (II) 等元素的谱线。

(2) 谱线清晰、强度适当、没有自吸、线与线间激发能差别大、波长尽可能相近(否则须就乳剂特性的改变对所测谱线强度作修正)等。



(3) 测温误差也来源于 $A$ 或 $f$ 值, 所以准确度较差。

#### 1.4.2 ICP 的功率及其测量方法

功率是ICP的一个重要参数。炬的功率是从高频发生器的负载圈获得的, 由于耦合效率的不同, 一般他激式发生器功率的50%左右能够转入ICP炬(自激式约30—40%能转入ICP炬)。

正如许多ICP研究者所指出的那样, ICP是一个极为复杂的系统, 要直接、准确测定其实际工作功率, 是十分困难的, 因此, 人们就做各种假设, 并用模拟法进行测量。最为流行的一种测量方法就是, 假定ICP相当于一个金属圆筒。根据感应加热原理, 这个金属圆筒放在负载线圈里面时, 吸收耦合过来的功率而发热; 如果圆筒中装满水, 水就吸收热量使其温度升高, 由水的温度变化就可以算出水吸收的热量。热是功率的量度。假如忽略转换中的功率损失, 全部功率被水吸收, 那么就可由水温的变化测定出ICP的实际工作功率。

实测中, 用铁皮做一个圆筒, 其形状和构造如图1.11所

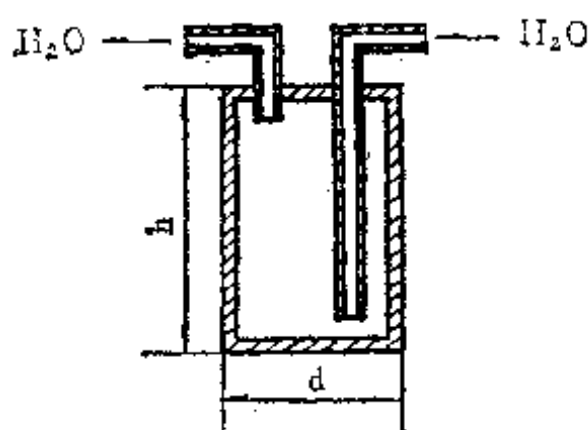


图1.11 测量功率用的铁筒

$h$ —铁筒高度  $d$ —铁筒宽度。

示。 $d$ 是圆筒的直径，视负载线圈的直径而定，一般比线圈小2mm； $h$ 是筒高，一般比线圈高1—2mm即可。铁筒要端正地放在线圈中心，切勿与线圈接触。在通电过程中，要保持ICP的各项电参数与ICP点燃时一样。

通电开始，就用容器收集流出的水并记下起始时间；求出每分钟的流出水量，以 $Q\text{kg/min}$ 计，量出进出水口的水温差， $T_{\text{出}} - T_{\text{入}} = \Delta T$ ，则可按下式计算ICP的实际功率：

$$P = \frac{4.2 \cdot Q \cdot \Delta T}{60} = 0.07 \cdot Q \cdot \Delta T \quad (\text{kW}) \quad (9)$$

#### 1.4.3 ICP的半径、趋肤深度和电导率

为了计算ICP的实际功率，曾把它模拟为一个金属圆筒。设此圆筒半径为 $R$ 、趋肤深度（圆筒厚度）为 $S$ 。现在，我们来看看在什么样的情况下，圆筒从负载线圈得到的功率最大，即耦合效率最高。Scott和Fassel<sup>[33]</sup>等人研究了耦合效率和比率 $R/S$ 的关系，在 $R/S = 2.25$ 时，ICP从负载线圈吸收的功率最大。这样如果能求出趋肤深度 $S$ ，就可以得到最佳（ICP炬）的半径 $R$ 。

所谓“趋肤深度”就是所产生的高频电流为其表面电流值的 $1/e$ 处的深度，它由下式给出：

$$S = 5.03 / \sqrt{\mu \sigma f} \quad (10)$$

式中：

$\mu$ 是导磁率，对气体来说，等于1。

$f$ 是高频电流的频率。

$\sigma$ 是导体的特殊电导率，也是温度和气压的函数。在1个大气压下，对Ar来说， $\sigma$ 与 $T$ 的关系如图1.12所示<sup>[34]</sup>。

因此，只要知道 $\sigma$ 的值，就可以求出与ICP工作频率 $f$ 相对应的趋肤深度 $S$ 。

Boumans<sup>[35]</sup>曾用下面的公式来求电导率：

$$\sigma = 1.6 \times 10^{-8} b_e n_e$$

其中 $b_e$ 是电子的迁移率， $n_e$ 是电子浓度。在 $T = 7875\text{K}$ 时，他采用 $b_e = 3.4 \times 10^{14}$ 厘米·秒<sup>-1</sup>·伏<sup>-1</sup>， $n_e = 1.2 \times 10^{15}$ 厘米<sup>-3</sup>，计算出 $\sigma = 6.5$ 欧·厘米<sup>-1</sup>，把此数据和 $f = 27\text{MHz}$ ， $35\text{MHz}$ ， $52\text{MHz}$ ，依次代入式(10)，就可得到 $S = 0.38$ ， $0.33$ ， $0.27\text{cm}$ 。因此，当 $R/S = 2.25$ 时，对应于上述 $S$ 的三个值就可以求出最佳等离子体半径 $R = 0.86\text{cm}$ 、 $0.74\text{cm}$ 、 $0.61\text{cm}$ 。

Fassal在采用 $27\text{MHz}$ 频率时，使用 $0.8\text{cm}$ 的ICP半径。他认为炬的半径是由炬管半径来控制的。当采用较小的炬管半径时，遇到了温度稳定和把气溶胶微粒喷入等离子体方面的困难，因此， $0.8\text{cm}$ 的半径是可允许的折衷办法。

#### 1.4.4 元素粒子在ICP炬中的滞留时间

ICP检测能力强的主要原因之一，就是被测元素粒子在炬中的滞留时间较长。Kirkbright<sup>[36]</sup>比较详细地研究过这个问题。

假如被测元素粒子与载气原子的线速度是一样的，那

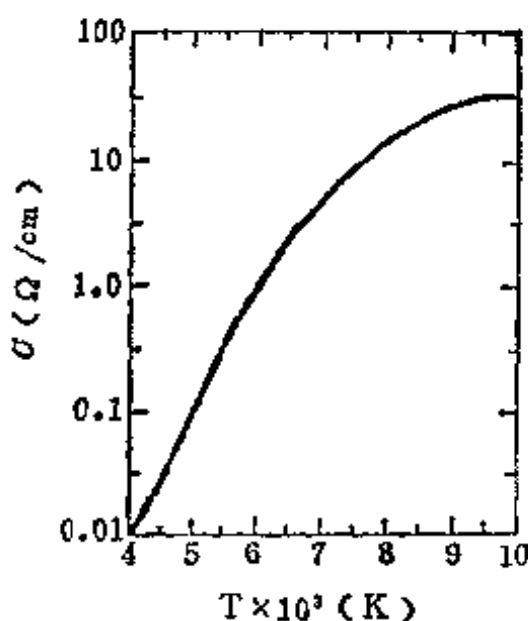


图1.12 各种温度下氩的电导率

么，两者在炬内的滞留时间也就相同。这时，气体由轴向通道入口进入ICP炬的线速度可由下式求出：

$$V_0 = \frac{Q_g}{\pi \left(\frac{l}{2}\right)^2} = \frac{4Q_g}{\pi l^2} \quad (11)$$

其中 $l$ 是炬的炬焰底部区的直径； $Q_g$ 是室温下载气流速； $V_0$ 可看作气体从炬管上升的线速度。对于Kirkbright所用的装置， $l=20\text{mm}$ 、 $Q_g=5\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{sec}$ ，由(10)式可以求出气体进入炬的线速度为 $0.16\text{m/sec}$

但是，当粒子通过ICP炬的感应区的核心之后，体积发生了膨胀，所以，在粒子离开核心区时，其线速度大大增加，由下式给出：

$$V_i = \frac{V_0 \gamma T}{T_0} \quad (12)$$

其中 $\gamma$ 是摩尔火焰膨胀系数，对Ar-ICP来说，它等于1； $T_0$ 是室温，取作 $300\text{K}$ ， $T$ 是ICP炬的平均温度，Kirkbright取用 $8250\text{K}$ ，代入(12)式就可以得到 $V_i=4.4\text{m/sec}$ 。

这样，被测元素的粒子在整子ICP炬的轴向通道内的滞留时间就可以由下式求出：

$$t_i = h_i / V_i \quad (13)$$

其中， $h_i$ 是ICP轴向通道里感应区的高度，他取用 $0.025\text{m}$ ， $V_i$ 是通过感应区的线速度，可以假定它就是 $V_i$ ，即 $4.4\text{m/sec}$ ，那么，在ICP炬中的滞留时间是 $5.7$ 毫秒。

假如从高出ICP炬感应区（原称核心区） $10\text{mm}$ 处观测发射强度，Kirkbright通过计算得出，被测元素粒子在ICP炬尾焰区（高 $15\text{mm}$ ）的滞留时间是 $3.3$ 毫秒，在他所用的

火焰光源中的滞留时间仅有约77微秒。

可以很明显的看出,在观测区内,被测元素粒子在ICP炬中的滞留时间比在火焰光源中的滞留时间要长很多。滞留时间长,就会有更多的受到激发的机会。由于激发态原子的寿命只有数毫微秒,所以,原子激发并在等离子体炬焰中发射谱线的机会比在火焰光源中多几十倍。

这就有力地说明,仅从被测元素粒子在ICP炬中的滞留时间比在火焰中长的多这一因素,即能说明ICP的检测能力将比火焰光源的检测能力强。

### 参 考 文 献

- [1] Charles Roddy and Bert Green, *Electronics World*, 65, 29 117 (1961) .
- [2] R.J.Decker, *Spectrochim.Acta*, 35B, 1 19 (1980) .
- [3] J.Locke, *Anal.Chim.Acta*, 1, 3 (1980) .
- [4] R.K.Skoogerboe, G.N.Coleman, *Anal.Chem.*, 47, 611A (1976) .
- [5] T.B.Reed, *J.Appl.phys.*, 32, 821 (1961) .
- [6] T.B.Reed, *International Science and Technology*, 6, 42 (1962) .
- [7] S.Greenfield, et al., *Analyst.*, 89, 713 (1964) .
- [8] R.H.Wendt and V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 37, 920 (1965) .
- [9] R.H.Scott, V.A.Fassel and R.N.Kniseley, *Anal.Chem.*, 46, 1 75 (1974) .
- [10] V.A.Fassel and R.N.Kniseley, *Anal.chem.*, 46, 13 1155A (1974) .
- [11] H.B.G.Casimir and J.Ubbink, *Philips Tech.Rev.*, 28, 9271 (1967) .
- [12] S.Greenfield, *Talanta*, 23, 1 1 (1976) .

- [13] V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 51, 3, 1290A, 1293A, 1297A, 1300A, 1302A, 1308A (1979) .
- [14] P.W.J.M.Boumans, *Spectrochim. Acta*, 32B, 353 (1977) .
- [15] S.Greenfield, The Plasma Torch In Emission Spectroscopy (讲演稿) (1981) .
- [16] J.M.Merment, C.C.Trassy, *Rev.Phys.Appl.*, 12, 1219 (1977) .
- [17] P.W.J.M.Boumans, F.J.de Boer *Spectrochim. Acta* . 32B, 365 (1977) .
- [18] J.F.Alder, R.M.Bombelka, G.F.Kirkbright, *Spectrochim. Acta*, 35B (4) , 163 (1980) .
- [19] J.A.C.Brockaert, F. Deis, k.Laqua , *Spectrochim. Acta*, 34B, 4 167 (1979) .
- [20] H.Krempf, *Z.Physik*, 167, 302 (1962) .
- [21] G.R.Korallum, L.de Galan, *Spectrochim. Acta*, 32B, 71 (1977) .
- [22] J.Robin, *Analysis*, 6, 3 89 (1978) .
- [23] S.Greenfield, et al., *Anal.Chim. Acta*, 113, 2205 (1980) .
- [24] S.R.Koirtychann, et al., *Anal.Chem.*, 52, 12 1965 (1980) .
- [25] J.M.Mermet, *Spectrochim. Acta*, 30B, 383 (1975) .
- [26] 《发射光谱分析》，冶金出版社，24页，（1977年）。
- [27] 《光谱技术及超纯分析》，国防工业出版社，48页（1977年）。
- [28] L.H.Arens and S.R.Taylor, *Spectrochemical Analysis*.
- [29] A.K.Гусанов, Основы Количественного Спектрального Анализа Руч.и Минералов.
- [30] C.H.Cerliss and W.R.Bozman, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements
- [31] 何志壮等, 《分析化学》1, 1 (1981) .
- [32] Jean Jarosz, et al., *Spectrochimical Acta*, 33B, (3/4) (1978)
- [33] R.H.Scott, V.A.Fassel and R.N.Kuisley, *Anal. Chem.*, 46, 175 (1974) .

- [34] S.C.Lin, et al., *J. Appl. Phys.*, 28, 95 (1955) .
- [35] F.W.J.M.Boumans and de Boer, *Spectrochim. Acta*, 27B, 9391 (1972) .
- [36] G.F.Kirkbright, Proceeding of the Analytical Division of Chemical Society, 21, 1-15 (1973) .
- [37] 计子华等, 《电感耦合高频等离子光源发射光谱分析的探讨》, 北京地质研究所 (1979) 。

## 第二章 ICP 装 置

第一章介绍了ICP的形成和光谱特性，对这种光源优良的特性，有了一个基本了解。本章主要介绍ICP装置，包括：炬管和气路系统。

等离子炬管（简称炬管），是形成ICP的核心部件，炬管设计成什么样的形状和尺寸，采用什么材料，对ICP是否稳定，是否节省氩气，都具有重要意义。

气路系统如同人体的血脉，气路装得不合理，ICP就无法正常工作，即使能够勉强工作，也象血压不正常的人一样，不知哪一瞬间就会出现故障。因此，气路系统的合理安装和使用，以及确保气流的稳定，对于保证ICP的良好分析性能是十分重要的。

### 2.1 ICP 炬 管

炬管的材料，现在多用石英。与其它耐高温材料相比，石英的熔点仍较低，热胀冷缩性仍不够理想，人们正在寻找其它更耐熔、易于精密加工的材料，如氮化硼、氮化硅等。

为了尽可能节省氩气，人们也正在设计各种各样的省气炬管以及水冷炬管。

为了使读者对各种各样的炬管有所了解，现将国内外的炬管，选出有代表性的加以介绍。图2.1绘出了Greenfield (1964)、Wendt和Fassel (1965)、Boumans和de Boer



(1975)、Scott (1975) 及国内常用的几种炬管的示意图。

图2.1所示各种炬管的形状和尺寸虽然都不一样，但有以下一些共同点：（1）都由三根管组成。外管（进等离子气）、中管（进辅助气）、内管（进载气），内管顶端收缩为一个直径1.5mm的小孔，也有稍有变化的〔1〕。（2）都是同心型。

上述几种炬管，除Scott型是内管可拆卸式外，其它均是内管固定型。内管固定型的最大缺点是，清洗内管时，必须取下整个炬管，然后再装上，比较麻烦。

在ICP工作时，进入炬管的等离子气以切线方向进入，



图2.1 (a) Greenfield用的  
炬管 (1964)

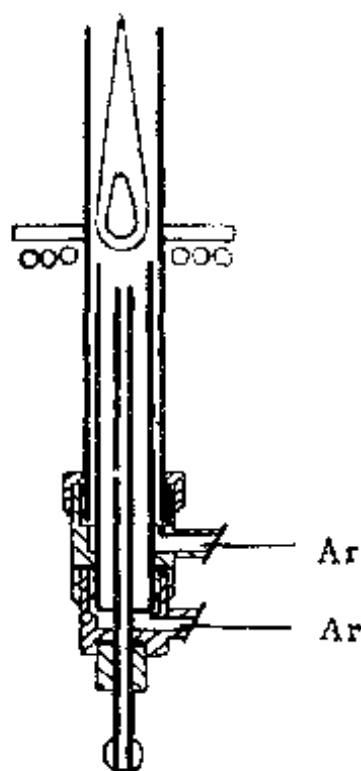


图2.1 (b) Wendt和Fassel  
用的炬管 (1965)

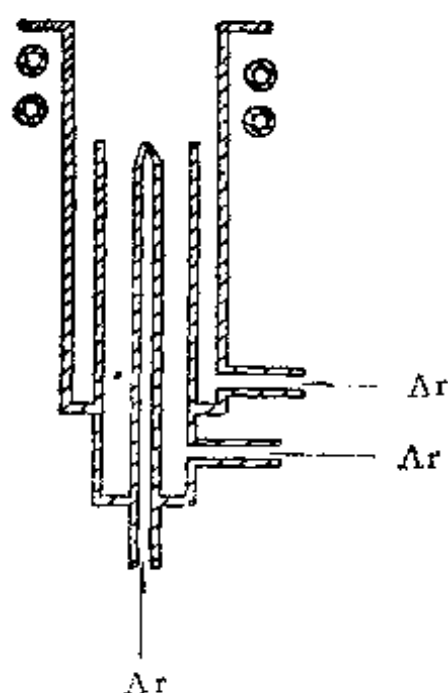


图2.1 (c) Boumans用的  
炬管 (1975)

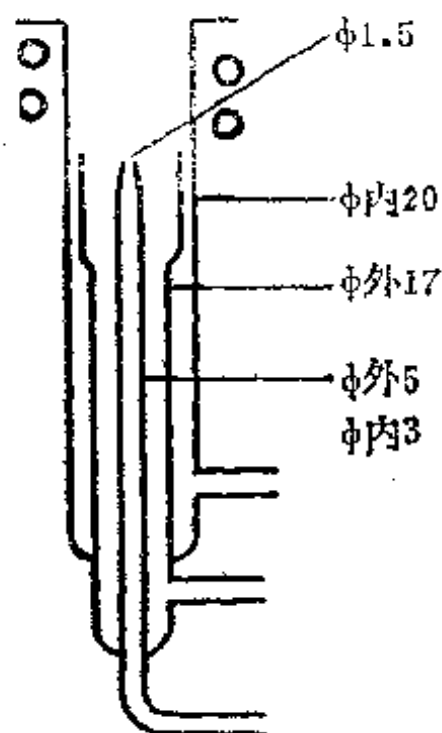


图2.1 (d) 国内常用的  
一种炬管

流量一般为10—20 l/min；辅助气切向或径向进入均可；载气携带样品从内管进入。在一般情况下，三股气流都用，但也有许多人在“点火”后将辅助气关掉，有的甚至干脆不用。

从实用意义上讲，在选择外管、中管、内管的管径时，要满足以下三个要求：（1）容易点火；（2）在较大的功率范围内和较大的载气流量之下，炬焰仍能保持稳定；（3）ICP炬能经得起高浓度样品的喷射而不致熄灭；（4）省气。

要达到上述要求，在研制炬管时，要注意以下三个方面：

1. 确定合适的内管出口孔径 我们知道，在载气流量

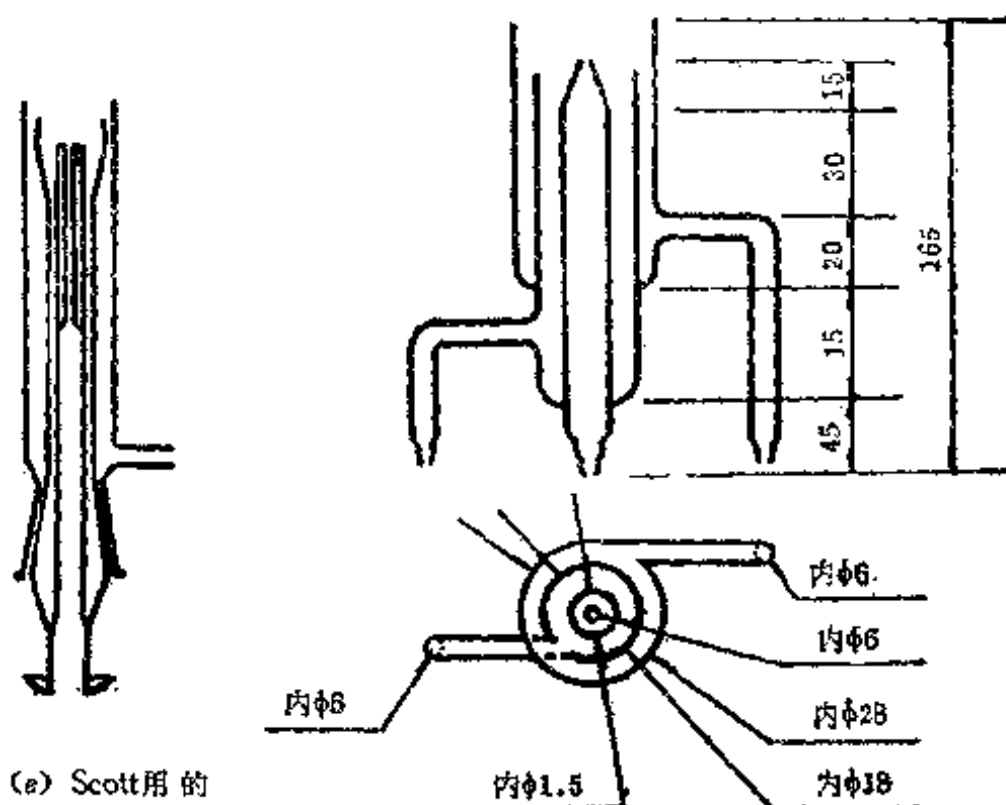


图2.1 (a) Scott用的  
可拆卸式炬  
管 (1975)

图2.1 (b) 国内一种直径较大的炬管

不变的情况下，载气进入ICP的速度（严格地说是从内管口流出的速度），与小孔直径的平方成反比。小孔太大，载气流速将太小，不足以打通ICP形成轴向通道，因而样品难以送入炬内。小孔太小，载气流速过大，虽然容易打通ICP形成轴向通道，但样品气溶胶在炬内滞留时间过短，对被分析物充分原子化和激发都不利，而且载气流量的微小波动即造成较大的流速变化。所以，以既能形成轴向通道，又能使分析物在炬内滞留较长时间为准，一般来说，把小孔直径确定为1.5—2.0mm为宜。

**2. 要选用合适的外管直径** 对此，Allemand等〔2〕曾作过较为详细的研究。他们指出：外管直径与所用负载线圈

产生的磁通密度配合的如何将影响炬管的加热效率。在相同磁通密度下，直径小的炬管加热效率高，但是随着直径的减小，所需要的稳定工作的磁通密度相应增大，即直径小的炬管必须在较高电感情况下工作。同时，直径也影响炬管稳定工作所需的功率，在相同磁通密度下，随着直径的减小，稳定工作所需的功率相应降低。但是，较小直径的炬管需在较高磁通密度下才能稳定工作。这样，直径与磁通密度之间必须有适当的配合才能使ICP稳定地工作。例如：直径为15、13、9、7 mm的炬管，稳定工作所需的最低磁通密度为2.3、2.8、4.2、6 mT。

**3. 要考虑炬管的结构因子** Allemand 等把中间管与外管直径之比叫“结构因子”（configuration factor），并绘出了它与传送给工作气体的总功率、磁通密度  $B$  的关系图，如图2.2所示。

由图2.2可知：（1）磁通密度较高（ $B=5\text{mT}$ ）时，ICP可在较大的结构因子范围内（0.3—0.96）稳定工作，而结构因子在0.6附近，总功率是最低的。减小结构因子（即增大中管与外管之间的间隙），当等离子气流量不变时，气体流速降低，冷却效果不好；增大结构因子（减小间隙）则传递给等离子气的功率增加。（2）在低磁通密度（ $B=4\text{mT}$ ）时，结构因子必须大于0.7，在更低磁通密度（ $B=3.8$  或  $3.5\text{mT}$ ）时，结构因子必须大于0.95。

一般来说，具有较大结构因子的炬管较易点火，炬焰也比较稳定，而且还可以降低氦气（等离子气）的消耗；但是，结构因子也不能过大，否则会引起ICP炬的不稳定。一般把结构因子控制在0.7—0.9为宜。

下面，从节省氩气的角度来讨论一下如何设计炬管等离子气进口的直径与方向的问题〔3〕。

图2.3中以切线方向射入的等离子气，在炬管中的流速可分解为三个分量：径向分量 $V_r$ ，轴向分量 $V_z$ ，旋转分量 $V_\theta$ 。

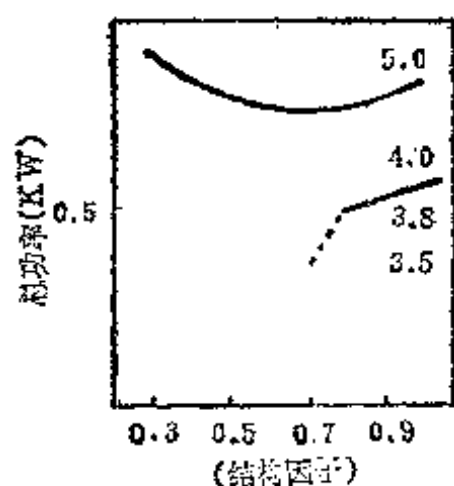


图2.2 炬管直径为13mm，磁通密度分别为5.0、4.0、3.8、3.5mT时结构因子的稳定范围。

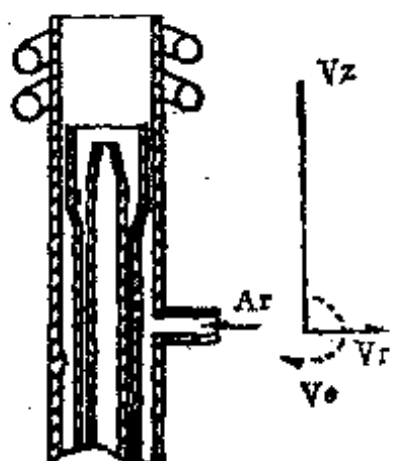


图2.3 等离子气气流分量图解

在旋转分量 $V_\theta$ 作用之下，产生一个沿炬管中心轴的低压区，使气体沿中心轴方向移动，降低了径向分量 $V_r$ ，能提高冷却效果且使ICP稳定。增大 $V_\theta$ 有两个途径：（1）采用图2.4a的普通炬管，增大等离子气流速以提高 $V_\theta$ ，但也导致 $V_r$ 增大，消耗过多的等离子气；（2）采用如图2.4b所示的喷咀。这种由Genna等〔4〕设计的炬管，由于喷咀出口直径小于原来等离子气支管的内径，在等离子气流量不变时， $V_\theta$ 远远大于一般普通炬管。普通炬管的 $V_\theta=3.5$ 米/秒左右，改进后的炬管 $V_\theta$ 大于38米/秒，而其轴向速度 $V_z$ 实际上保持不

变，近似等于10米/秒。用这种炬管，在等离子体中电子和离子密度比普通炬管大。基于上述情况，改进后的炬管有以下几个优点：电子密度增大，易于点火；等离子气可节省30—40%；放电十分稳定，长时间工作而不损坏管壁。目前国内许多单位已都使用这类炬管。

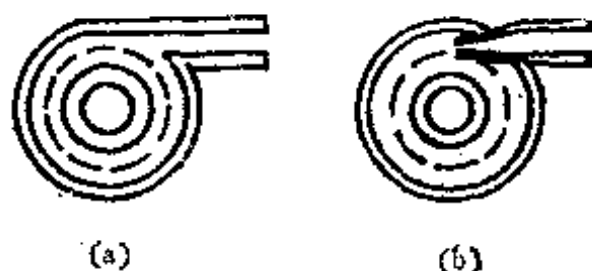


图2.4 等离子气入口示意图  
(a) 普通炬管 (b) 改进型炬管

## 2.2 ICP 的气路系统

ICP的气路系统指的是，供给ICP炬管等离子气和辅助气等工作气体，以形成ICP的供气装置和提供稳定载气气流把样品气溶胶送入ICP炬的输气设施。其示意图如图2.5所示。

在A气路系统中，由气瓶（1）出来的气体，由氧气表减压并指示出压力，经稳压阀（例如：旅顺仪表元件厂出品的WYF-1型）稳压，由带有针形阀的转子流量计控制好所需要的流量，送入炬管作为等离子气和辅助气。

B气路与A气路相比多了一个减压阀（9）和两个压力表（11、13）。减压阀（9）的作用在于把氩气瓶的出口气压再次减压，这样更便于稳压阀稳压；压力表（11）指示的是稳压后的气压值；压力表（13）指示的是供给雾化器载气压

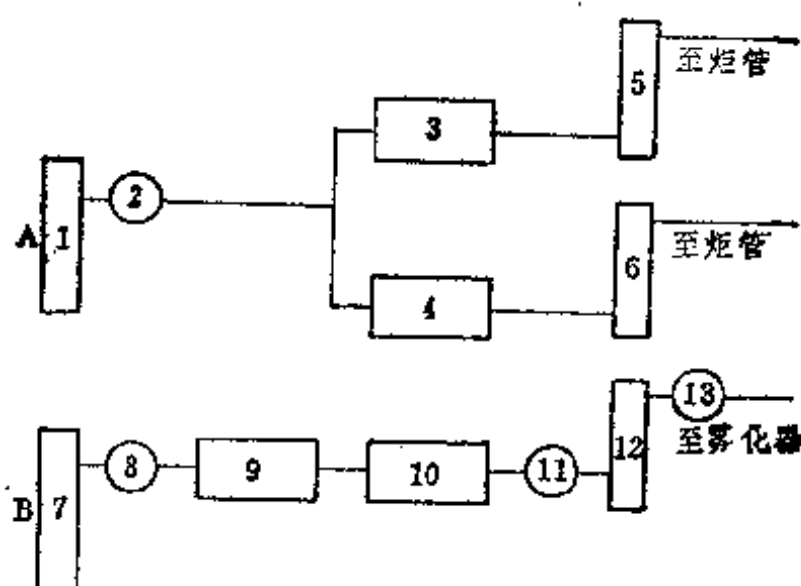


图2.5 ICP气路系统示意图

1、7 氩气瓶；3、4、10 稳压阀；5、6、12 带针形阀的转子流量计；2、8 压力表；9 减压阀；11、13 压力表。

力的气压值，当转子流量计的针阀开的足够大时，两个压力表所示数值差异很小，实用中不少人只用一个压力表。

压力表（13）有什么用呢？设流量计（12）的读数为  $V_{12}$ （体积流量），压力表读数为  $P_{13}$ （用大气压表示时  $P = P_{13} + 1$ ）；如果不接入ICP系统，则  $V_{12}$  就是其常压流量；如果接入ICP系统（雾化器-雾室-炬管），那么该流量计出口已不是大气压而是  $P_{13}$ ，这时相应的流量计读数假定是  $V$  的话，倘若再在炬管内管喷口上接入一个完全相同的流量计，设其读数为  $V_{\text{标}}$ ，那么，经过适当推算或用实验数据〔8〕都能证明，

$$V_{\text{标}} = \sqrt{P} \cdot V$$

因此，如果计算或比较载气流量时，先用此式统一计算成大气压下的流量，将更为妥当。当然，所用流量计，如果是空气或其它气体所用的流量计，要对氩气作校正。

## 2.3 水平 ICP 装置与竖直 ICP 装置性能的比较

所谓水平ICP，又叫端视ICP，是相对于竖直ICP（或叫侧视ICP）而言的。竖直ICP的轴心线系与摄谱仪光轴相垂直，而水平ICP的轴心线则与摄谱仪的光轴相重合。

水平ICP装置如图2.6所示。由于ICP尾焰的温度仍然很高，当水平安放时冲到透镜上会把透镜烧坏，所以要设法把尾焰弄弯或“剪”掉。一般都是利用屏蔽罩上部的抽风再加上用微型吹风泵（吹气量约12升/分）M或其它来源的压缩空气把尾焰弄弯或“剪”掉。

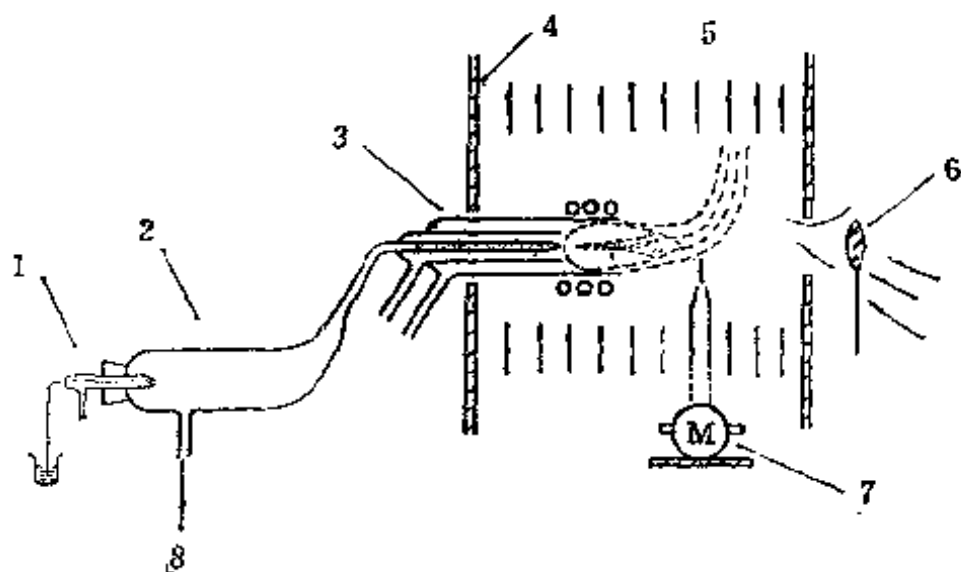


图2.6 水平ICP装置示意图

1. 雾化器；2. 雾化室；3. 炬管；4. 屏蔽罩；5. 抽风；6. 第一透镜；  
7. 微型吹气泵；8. 废液。

从激发机理上讲，这两种装置并没有本质的差别。然而，从实际应用的角度来看，由于所截取的炬焰部位大不相



同，水平ICP却显示出若干优于竖直ICP的特性。

我们知道，ICP具有如汽车胎形状的环状结构，待测元素主要是在它的轴向通道内被原子化和激发，若ICP是竖直的，在一定的观测高度上，所截取的仅仅是整个轴向通道总发射强度的一小部分。被测元素所发射的很大一部分有效原子辐射都没有得到利用，而无法避开的、产生很深背景的环形热区的光却也一起进入狭缝。若ICP是水平式的，则情况截然不同。被测元素发射的沿光轴的光，将全部照射到摄谱仪狭缝上，而且环形热区的光进入狭缝的量却大大减少。这样，可以预期，水平ICP与竖直ICP相比，将具有更强的检出能力。

郭玉生等<sup>[5]</sup>和卜国光等<sup>[7]</sup>参照Demers<sup>[6]</sup>的工作，进行了水平ICP光源特性的初步研究，认为水平ICP有如下几方面的优点：

### 1. 谱线强度增强，元素的检出限降低。

原子发射的辐射强度 $I_m$ 与光源激发区通道长度 $L$ 的关系由下式表示<sup>[6]</sup>：

$$I_m = \frac{\Omega_{em}}{4\pi C} \cdot X \lambda_0^2 f I_{\lambda_0}^B N_0 L$$

式中：

$\Omega_{em}/4\pi C$ 是辐射发射分数， $\Omega$ 表示立体角；

$X = \pi e^2/mc$ 是常数；

$\lambda_0$ 是谱线中心的波长；

$f$ 是吸收跃迁的振子强度；

$I_{\lambda_0}^B$ 是在 $\lambda_0$ 处黑体辐射的光谱线强度；

$N_0$ 是基态自由原子数；

$L$ 是沿光源-摄谱仪光轴的激发源通道的长度。

从 $I_{\lambda}$ 的表示式来看，竖直ICP截取的只是激发区的部分通道；而水平ICP所截取的却是对准摄谱仪的整个通道长度。因此，可以推断，由于 $L$ 的增加，基态自由原子 $N_0$ 相应增多， $I_{\lambda}$ 必然大大大增加，因而相应元素的谱线黑度增加，检出限降低。

## 2. 降低光谱背景，获得更好的线背比

让我们首先看看水平ICP的谱线强度分布的谱片和谱线

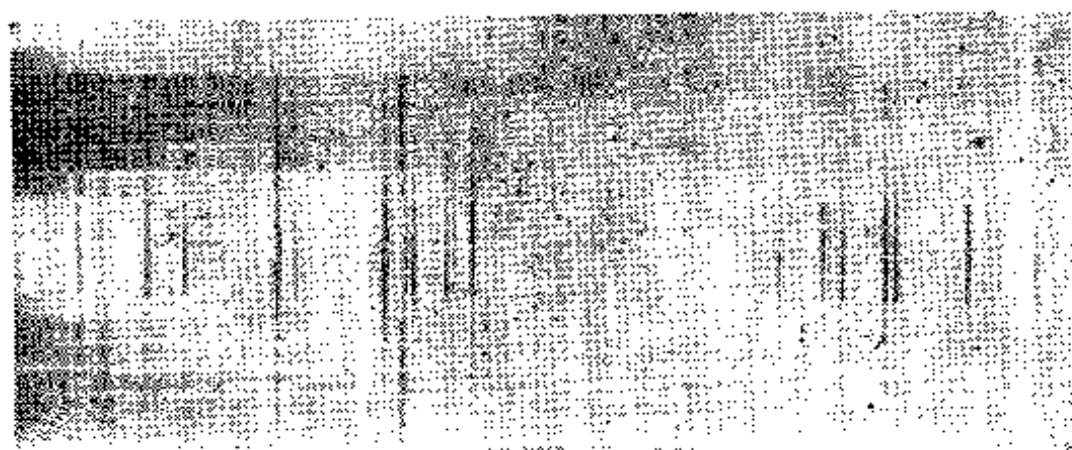


图2.7a 郭玉生摄的谱片

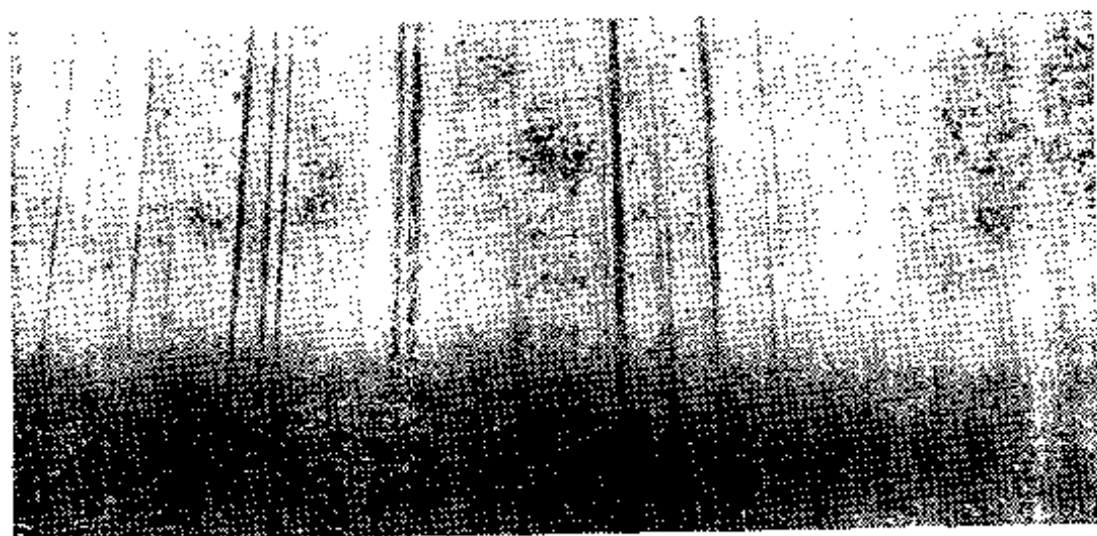


图2.7b 卜国光摄的谱片

强度分布图，再来讨论能降低光谱背景，能获得比竖直 ICP 更好的线背比的原因。

图2.7a是郭玉生等所拍摄的谱片；图2.7b是卜国光等人拍的谱片。

以上两张谱片的摄法不同，所说明的问题是一样的。图2.7a 是移动光源，把 ICP 的“外壳”（环形热区）—中心通道—“外壳”（环形热区）依次射入摄谱仪狭缝摄取的；图2.7b 是利用全狭缝（不加光栏），把 ICP 的端视面照在狭缝上拍摄的。

图2.8是郭玉生等以 Co I 3453.5 Å 的谱线黑度和背景，Pd I 3516 Å 和 Ar I 3554.3 Å 的谱线黑度为代表，绘制的水平 ICP 中谱线强度的分布图。

由图2.7和图2.8可以看出，在 ICP 的轴向通道内，待测

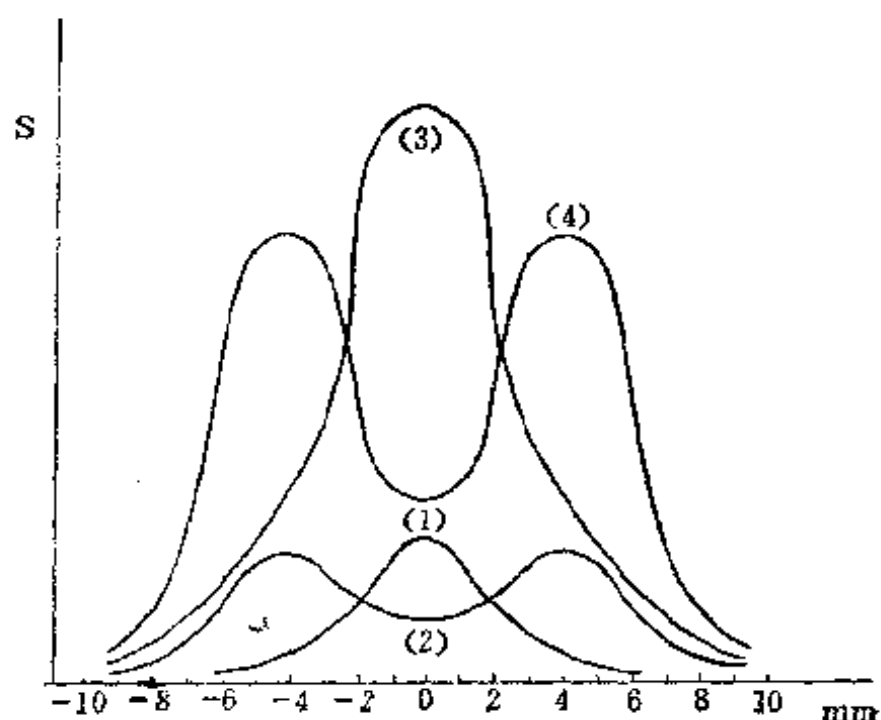


图2.8 水平ICP的谱线强度分布图

(1) Co I 3453.5 Å; (2) 背景3524 Å 附近; (3) Pd I 3516.9 Å; (4) Ar I 3554.3 Å

元素的谱线最强、背景最弱，氩线强度也小；在轴向通道外，即ICP的环形热区，则与此正好相反。这种分布规律对于竖直或水平ICP不会有什么区别，但水平ICP却利用了这种特点，只截取轴向通道激发区，避开环形热区的光，从而获得比竖直ICP更佳的线背比。当然，尾焰也会产生一定的背景，通过抽风或吹风把尾焰弄弯（或“剪”掉），使其偏离光轴，亦有助于背景的降低。然而对ICP低部（预热区）辐射带来的背景，水平ICP是不可避免的。

### 3. 有利于多元素同时测定条件的选择

对于竖直ICP而言，三个主要参数，即阻流（高频功率）大小、载气流量、观测高度，都需要仔细选择。

选择观测高度的目的之一在于，截取最佳线背比区域，获得待测元素的良好检出限。但是，由于各个元素的最佳线背比区域，不在同一个观测高度上，当进行多元素同时测定时，必须选择折衷的观测高度。

当采用水平ICP时，由于最佳线背比的观测区域对所有待测元素都是一样的，即都是在ICP端视面的中心，因此，无需选择观测高度了。所以，就这方面来说，水平ICP对于多元素同时测定折衷条件的选择是有利的。

由于水平ICP具有某些优于竖直ICP的性能，已经受到不少ICP工作者的重视。

## 参 考 文 献

- [1] V.A.Passel and G.W.Dickison, *Anal. Chem.*, 40, 1 247 (1968) .
- [2] C.D.Allemand and R.M.Barnes, *Appl.spectroscopy*, 31, 5 434 (1977) .
- [3] 王忠厚, 理化检验 (化学分册) 4, 40 (1981) .
- [4] J.L.Genna and R.M. Barnes, et al., *Anal. Chem.*, 49, 9 1450 (1977) .
- [5] 郭玉生、赵永魁、郭光真, 《地质科研》, 2, 1 (1980) .
- [6] D.R.Demers, *Appl.Spectroscopy*, 33, 6 584 (1979) .
- [7] 卜国光等, 《区域化探样品分析方法研究专题报告》 73 页 (1981) .
- [8] 隋诚运等, 《用于感感等离子体光谱的同心玻璃气动喷雾器的实验与理论探讨》 (1979) .

### 第三章 ICP 高频发生器

ICP高频发生器是产生等离子炬的能源，从其功率输出的方式上划分，共有两类。一类称“自激式”，另一类称“他激式”。

他激式和自激式发生器各有其特点，但是对于等离子炬所起的作用是没有区别的。他激式发生器是由晶体振荡、倍频、激励级和功放级等部分组成<sup>[1]</sup>。高频功率是通过同轴电缆传输到负载线圈上，其优点是输出效率高，振荡频率稳定。如果采用闭环控制激励级则容易实现功率自动控制。缺点是由于采用匹配调谐，当负载发生变化时，会导致槽路失谐，驻波比增大，需立即进行调整。此外，线路复杂，制造成本较高。

自激式发生器是由一个电子管同时完成振荡、激励和功率输出等功能。其优点是电路简单，调试容易，当振荡电路参数变化引起频率迁移时，它有自动补偿作用。对功率输出影响较小，而且造价较低。缺点是功率转换效率低，振荡频率稳定度不高。

目前国内制造的ICP高频发生器，绝大多数为“自激式”发生器。因此，本章重点讨论这类发生器的原理和调试；并介绍上海新兴机械厂生产的 GP 3.5 D<sub>1</sub> 发生器和北京市地质研究所研制的 ICP-D 型发生器。

### 3.1 电子管高频振荡电路

在自激式ICP高频发生器中，振荡器是它的核心。这部分是由一个大功率电子管和  $LC$  振荡槽路构成的。振荡器实质上是一种能量转换器，它将直流电能转换成高频交流电能。产生正弦的电子管振荡器可以分  $LC$  振荡器和  $RC$  振荡器。ICP高频发生器设备中的振荡器是  $LC$  振荡器。下面对  $LC$  电子管振荡器加以分析。

#### 3.1.1 $LC$ 振荡回路

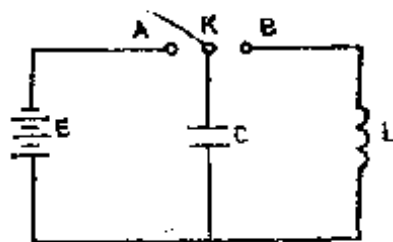


图3.1  $LC$  振荡过程

简单的  $LC$  振荡过程可用图 3.1 解释。

当开关  $K$  与  $A$  闭合时，电源  $E$  向电容  $C$  充电，充电结束时，电容  $C$  的两极板间电压  $U_c = E$ ，

它所贮存的电能是  $W_c = \frac{1}{2} E^2$ 。

然后，将  $K$  搬到与  $B$  闭合。电容  $C$  将端电压突然加到电感  $L$  两端，出现了产生电流的趋势。电流变化率很大，且为正值。电感产生负的反电势，与电容端电压方向相反，互相抵消，使起始电流为零。相当图 3.2(a) 中  $\omega t = 0$  时的状态。接着，由于电容电压  $U_c$  的持续作用，产生了电流，电荷从电容的一个极板上流经电感  $L$ ，到达电容的另一个极板。电流的流动，使电感建立了磁场，具有了磁能。同时，电容器极板上的电荷慢慢减少，电压也逐渐降低，电能逐渐减少。

回路电流由小变大，逐渐上升。到  $\frac{\pi}{2}$  时，电流达到最大

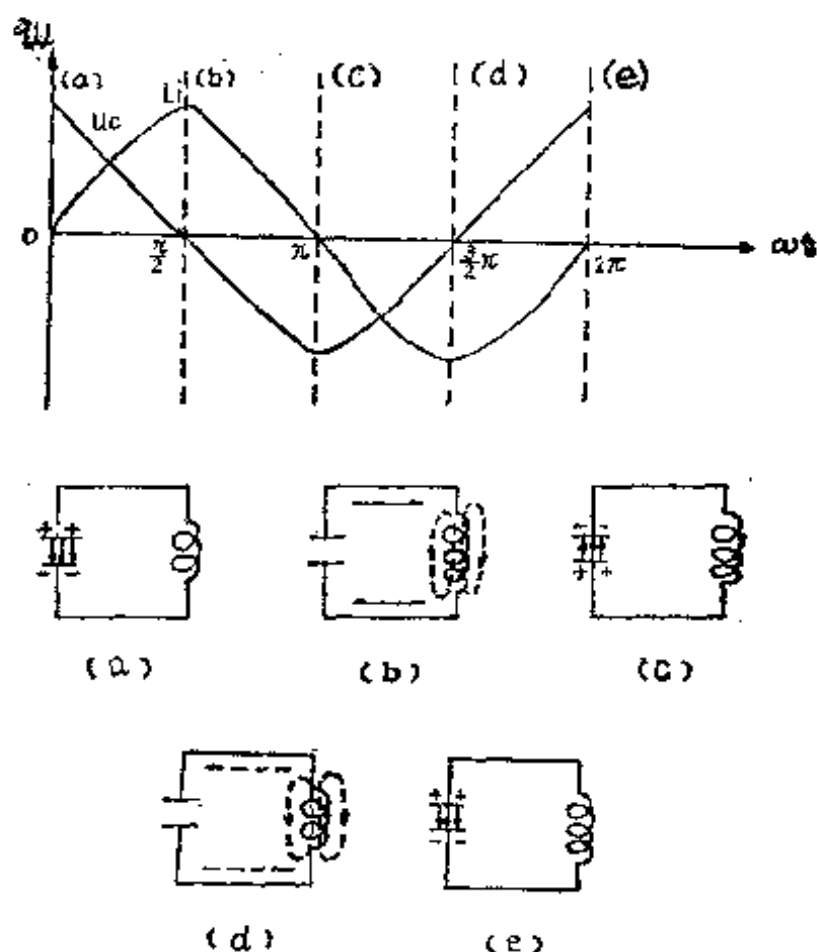


图3.2 LC振荡电路充放电波形

值。这时恰好  $U_c=0$ 。电容器储存的电场能消失，电感储存的磁场能达到最大值  $W_L = \frac{1}{2}LI^2$ 。图 3.2 (b) 中示出了

$\omega t = \frac{\pi}{2}$  时的状态。

$\frac{\pi}{2}$  以后，由于  $U_c=0$ ，回路电流由最大值下降，这时电感产生的反电势与原  $U_c$  的方向相同，维持回路电流按原方向继续流动。这个电流的存在，使已经放完电的电容器反向充



电。当 $\omega t$ 由 $\frac{\pi}{2} \rightarrow \pi$ 时,  $U_c = -E$ ,  $i = 0$ 。图3.2(c)示出了 $\omega t = \pi$ 时的状态。

$\pi$ 以后, 由于 $U_c = -E$ 的作用, 使回路产生反向电流 $-i$ , 在电感反电势的作用下, 这个电流也只能由小变大, 逐渐上升。这个变化过程与图3.2(a)向图3.2(b)变化过程相似, 只不过是方向相反而已。当 $\omega t$ 由 $\pi \rightarrow \frac{3}{2}\pi$ 时,  $-U_c = 0$ ,  $i = -I$ 。

图3.2(d)中示出了 $\omega t = \frac{3}{2}\pi$ 时的状态。

$\frac{3}{2}\pi$ 以后, 在电感反电势的作用下, 回路电流继续按反方向流动, 从负的最大值上升, 使电容器正向充电, 到 $2\pi$ 时, 回路电流消失, 电容器上电压 $U_c$ 又达到最大值, 系统恢复了初始状态。图3.2(e)示出了 $\omega t = 0$ 时的状态。

这样,  $LC$ 回路完成了一个周期的振荡运动, 以后就重复上述过程。上述过程叫做“自由振荡”或叫“正弦振荡”。振荡的频率为回路的固有振荡频率 $f_0$ , 假定线路中无损耗, 其值为

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

以上分析只是理想状态, 在实际回路中总是有电阻存在。因而回路总要消耗能量, 如果没有能量的补充, 振荡就不断衰减, 直到停止。

为了使振荡器获得等幅振荡, 必须给 $LC$ 回路不断地、合拍地补充回路内阻所消耗的能量。在ICP高频发生器的振

荡电路中，完成这一功能的器件是电子管。

### 3.1.2 电子管自激振荡器

在电子管自激振荡器中，由于 $LC$ 电路本身具有电阻，再加上高频能量的输出，如果没有电子管的放大作用，振荡器就不能维持振荡。电子管的作用就是将直流电能转换成具有谐振频率的高频能量，以补充振荡电路的能量损耗。

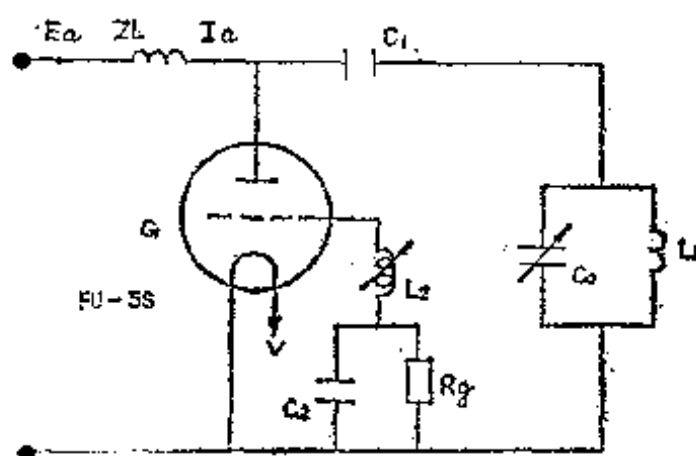


图3.3 振荡器原理

图3.3是ICP高频发生器的振荡器原理。图中 $ZL$ 为高频扼流圈， $C_1$ 为隔直流电容， $G$ 为电子管， $C_0$ 为可调电容， $L_1$ 为感应工作线圈， $L_2$ 为栅极反馈线圈， $R_g$ 为栅漏电阻， $C_2$ 为栅极旁路电容。

振荡过程是当接通电源时，由于电子管参数的变化，以及周围环境温度的变化等等，将会使电子管的阳流发生突然变化。这种变化的幅度不一定很大，但是它包含有各种频率分量，在 $LC$ 回路的谐振作用下，经过选频放大后，谐振频率的电流振幅就会迅速增加。通过耦合使栅极反馈线圈上的电压逐渐加大，经过电子管的放大后，阳极电流逐渐增大，

振荡的幅度也就逐渐增强。通过耦合又促使栅极电压增大，如果这样反复下去，是否将使振荡器的振幅趋向无穷大呢？实际上，随着振荡幅度的增加，将使电子管工作在非线性区域，最后使振荡器的振幅趋于稳定。

应该指出，自激振荡器的反馈必须是正反馈，并且要有足够的反馈量，即满足相位和振幅的条件：

$$\varphi = 2n\pi \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots)$$

$$|K \cdot F| \geq 1$$

式中： $\varphi$  为相位角，

$K$  为电子管电压放大倍数，

$F$  为反馈系数，

在自激振荡电路中，采用的是自给栅偏压，它的建立过程是：电路接上电源时，起始栅偏压为零，此时振荡电路就有微弱的振荡，振荡能量的一部分反馈到栅极，在反馈电压为正半周的部分时间内，电子管栅阴极间导电，出现栅流，因栅漏电阻  $R_g$  较大， $R_g$  支路电流很小。当反馈电压为负半周时，栅阴极间不通，电容  $C_2$  被充电，上负下正。到第二个正半周时， $C_2$  通过  $R_g$  缓慢放电。因而在  $R_g$  上出现负栅偏压。随着振荡的加强，负栅偏压也就自动地增大并达到稳定值。

### 3.1.3 高频振荡电路工作状态的选择

#### 1. 高频振荡电路的工作原理

在实际电路中，一般栅偏压  $E_g$  设计得比截止电压  $E_{止}$  还要负。因此，当栅极上加有正弦变化的激励电压  $e_g$  时，在一个周期内只有部分时间里阳流流通。我们用  $2\theta$  表示一个周期内有阳流流通所对应的角度， $\theta$  取名叫阳流通角。工作状态也常常按通角的大小来分类。

当栅极偏压  $E_g < |E_{正}|$  时，通角有两种可能，一是  $\theta = 180^\circ$  时，叫甲类状态，即在整个周期内都有阳流流过。二是  $\theta$  大于  $90^\circ$ ，小于  $180^\circ$  时，叫甲乙类状态。当  $|E_g| = |E_{正}|$  时， $\theta = 90^\circ$ ，显然，此时阳流只在半个周期内流通，叫做乙类状态。当  $|E_g| > |E_{正}|$  时， $\theta < 90^\circ$ ，叫做丙类状态。一般甲类状态工作在无栅流区，动态范围比较小，输出功率较小，并且效率也较低。所以，在高频大功率振荡电路中不采用此类状态，而丙类状态输出功率较大，效率也很高，因此，绝大多数高频大功率振荡器普遍采用丙类状态。在下面的分析中，我们也将从丙类状态入手。

设  $E_g > |E_{正}|$ ，栅极加有正弦激励电压  $e_g$ ，当  $e_g$  处于负半周时，振荡器不工作，无阳流。当  $e_g$  处于正半周时，因为流通角  $\theta$  小于  $90^\circ$ ，所以也只有部分时间导通。这样阳极电路中要流过非正弦的脉冲电流。因为这种电流波形包含各种谐波分量，可按付里叶级数分解这个脉冲电流波形，得到直流电流分量  $I_{a0}$ ，基波电流分量  $I_{a1} \cdot \cos(\omega t + \phi_1)$ ，二次谐波分量  $I_{a2} \cdot \cos(2\omega t + \phi_2)$ ，三次谐波分量  $I_{a3} \cdot \cos(3\omega t + \phi_3) \dots$ ，及  $n$  次谐波分量  $I_{an} \cdot \cos(n\omega t + \phi_n)$ 。但是，阳极  $LC$  振荡槽路对基波呈现很高的阻抗，而对高次谐波呈现较低的阻抗，即有滤波的作用。因此说  $LC$  槽路具有选频作用。由此可见，工作在丙类状态时，虽然阳极电流是一个脉冲电流，包含较多的谐波分量，但由于  $LC$  的选频作用，使输出的电压仍然是效率较高的正弦波。

在振荡槽路中，为了提高  $LC$  回路的选频作用，尽量做得  $LC$  回路的品质因数  $Q$  值高些，以减小高频能量的损耗。但是  $Q$  值也与等效负载有关。为了便于分析，现将图 3.3 振

荡器原理图的LC振荡槽路等效成图3.4。那么：

$$Q = \frac{\omega_0 L}{r_e + r_L} = \frac{1}{\omega_0 C (r_e + r_L)}$$

式中： $\omega_0$ ——谐振时的角频率；

$r_e$ ——回路中的损耗电阻；

$r_L$ ——负载反射电阻。

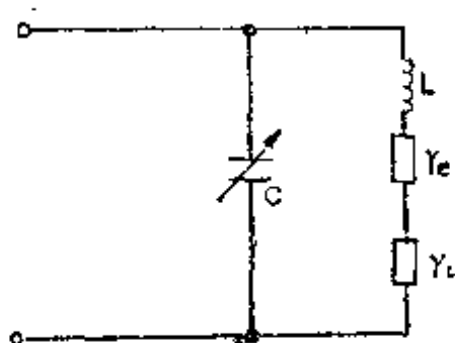


图3.4 LC振荡槽路等效电路

从上式看出， $Q$ 值除与 $L$ 、 $C$ 和固有频率有关外，还与 $r_e$ 和 $r_L$ 有关。当空载时， $r_L = 0$ ， $Q$ 值越高，对选频越有利。当有载时， $Q$ 值越小，则反映带负载能力越强。因此， $Q$ 值的选择要兼顾两种情况，一般地说，空载 $Q$ 值尽可能做得高些，如选用介质

损耗小的真空可调电容，感应工作线圈采用粗些镀银紫铜管。并把振荡槽路中的连线做得尽可能短而平。这样可提高空载 $Q$ 值。而有载 $Q$ 值要低，这就要选择最佳负载匹配状态。感应工作线圈与炬管的最佳耦合系数以及负载最佳炬管气体流量等。

振荡管在两类条件下工作时，根据其负载特性，又可分为欠压、临界、过压三种工作状态。这三种状态的划分方法很多，但就目前国内生产的ICP高频发生器来看，大多数采用阳极电流直流分量与栅极电流直流分量之比来划分。因此，我们也采用了阳-栅流之比来估算这三种工作状态。选用不同的振荡管，这一比值略有差异。一般来说，钽钨丝阴极比纯钨丝阴极效率高，阳-栅流之比选择大些。欠压、临

界、过压三种状态从阳-栅流比值上看并没有明显的界限。因此，各厂家规定的也不一样，大体上说，当阳-栅流之比小于7:1称为欠压状态，阳-栅流之比在7:1~4:1之间称为临界状态，阳-栅流之比大于4:1称为过压状态。三种状态的特点列于表3.1

表3.1 三种状态的特点

参 量	欠 压	临 界	过 压
反 射 量	过 小	适 中	过 大
阳流—栅流之比	小 于 7:1	7:1—4:1	大 于 4:1
载 负 电 阻	小于最佳阻抗值	等于最佳阻抗值	大于最佳阻抗值
振 荡 功 率	小	最 大	稍 大
效 率	低	较 高	最 高

从表3.1看出，振荡器工作在临界状态时，振荡功率最大，效率也较高，通常称这种状态为最佳工作状态。

## 2. 决定高频振荡器工作状态的要素

自激式振荡器的工作状态主要由电子管阳极电压 $E_a$ 、反馈系数 $K$ 及等效负载电阻 $R_D$ 所决定。

### 1) 等效负载电阻 $R_D$ 的影响

在电源电压保持不变的情况下，如果让 $R_D$ 由0到 $\infty$ 变化，则输出功率 $P_D$ 、输入功率 $P_s$ 、效率 $\eta$ 与 $R_D$ 的关系将如图3.5所示

由图3.5可知，当等效负载电阻 $R_D = 0$ 时，输入功率 $P_s$ 最大，并全部消耗在振荡器的内阻 $R_{内}$ 上。效率为零；随着等效负载电阻 $R_D$ 逐渐增大，负载功率和效率都增大，直到负

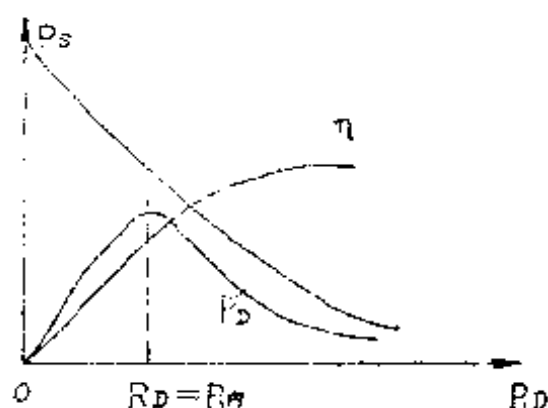


图3.5 等效负载电阻对振荡器工作状态影响

载功率 $P_D$ 达到最大值，效率 $\eta > 50\%$ （一般为70%以上）<sup>[2]</sup>。再进一步增加 $R_D$ ，效率 $\eta$ 虽然继续增大，但负载功率 $P_D$ 反而减小。当 $R_D$ 趋于 $\infty$ 时，效率 $\eta$ 趋于1，但输入功率 $P_s$ 趋于0，使得输出功率 $P_D$ 也趋于0。显然，要使负载吸收功率大，效率高，必须选择等效负载电阻 $R_D$ 与振荡器的等效内阻 $R_{内}$ 相等。从图3.5可以看出， $P_D$ 最大时， $R_D = R_{内}$ 。这一点是临界状态的最佳点；当 $R_D < R_{内}$ 时，是欠压状态；当 $R_D > R_{内}$ 时，是过压状态。

振荡器的等效负载电阻 $R_D$ 包括LC并联谐振槽路，感应工作线圈直流电阻 $r_s$ ，等离子体反射电阻 $r_L$ 。可用下式表达<sup>[3]</sup>：

$$R_D = \frac{L}{C(r_s + r_L)}$$

从上式看出， $R_D$ 与 $L$ 、 $C$ 、 $r_s$ 、 $r_L$ 都有关系。改变它们之中任何一个参数都会影响 $R_D$ 。但是，在ICP高频发生器中，感应工作线圈 $L$ 的大小及圈数通常是做成固定的。它与石英炬管的间距一般也是固定的。而 $L$ 的直流电阻 $r_s$ 很小可以忽略不计。显然，等效负载电阻 $R_D$ 的调整主要是通过改变槽路中的

谐振电容 $C$ 的容量。

## 2) 反馈系数 $K$ 的影响

决定反馈系数的因素有栅漏电阻 $R_g$ 和栅极反馈线圈 $L_2$ 。实际上反馈系数 $K$ 的改变就是改变振荡器的等效内阻 $R_{内}$ 。调节 $R_g$ 和 $L_2$ 就能改变反馈系数 $K$ 。

在自激振荡器中，栅极电压的振幅 $U_{gm}$ 的大小对振荡器的工作状态改变最敏感。而栅极电压的振幅 $U_{gm}$ 则是由栅漏电阻 $R_g$ 和栅极反馈线圈 $L_2$ 所决定。如果改变栅极电阻 $R_g$ 或栅极反馈线圈 $L_2$ 时，那末栅极电压的振幅 $U_{gm}$ 将发生变化。图3.6 (a) (b) (c) 示出了栅极电压振幅由小到大的变化过程，振荡器将从欠压过渡到过压状态。

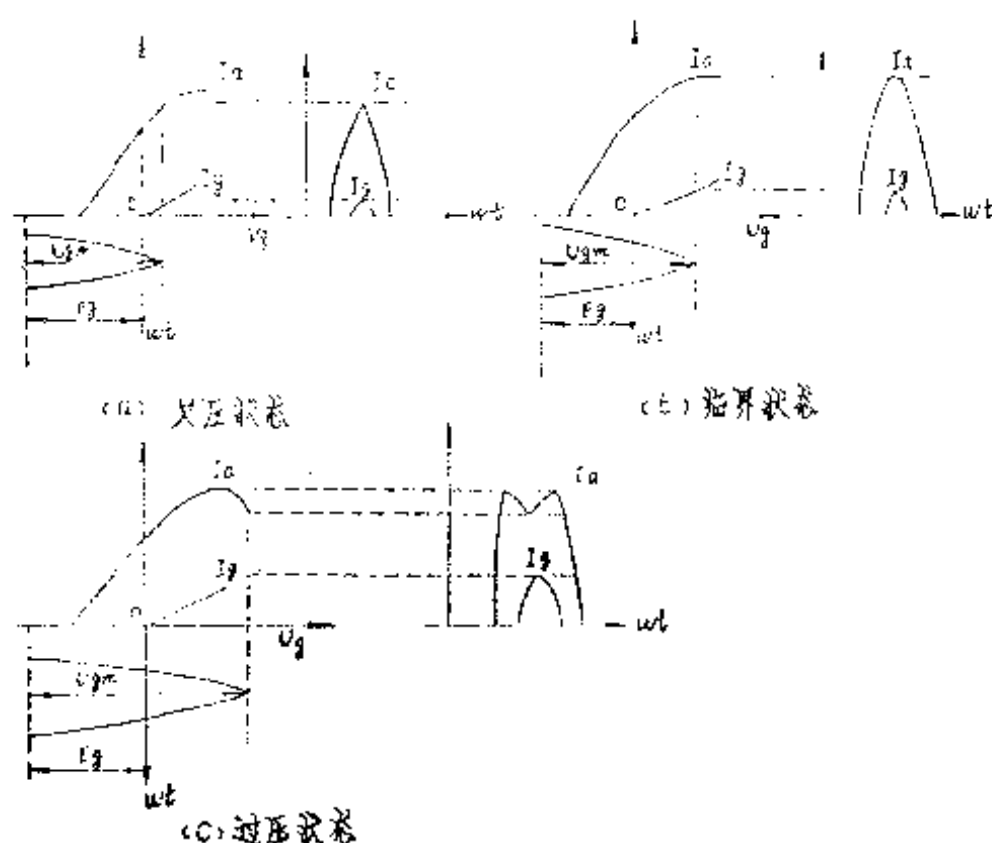


图3.6 振荡器三种工作状态



从图中看出，当反馈系数 $K$ 较小时，栅极电压振幅 $U_{g_m}$ 较小时，一个振荡周期内阳流 $I_a$ 、栅流 $I_g$ 都很小。相当于图（a）的欠压状态。随着栅极电压振幅 $U_{g_m}$ 的增加，振幅的最大值交于阳极电流 $I_a$ 的平顶处。相当于图（b）处。此时称为临界状态。如果栅极电压振幅 $U_{g_m}$ 继续增加，振幅的顶点交于阳极电流 $I_a$ 的下弯处，相当图（c）处，称为过压状态。由此看来栅极电压的振幅 $U_{g_m}$ 对振荡器的工作状态有直接影响。调节栅漏电阻 $R_g$ 和反馈线圈 $L_2$ 就可以变化反馈系数 $K$ ，也就改变了栅极电压的振幅。

### 3) 阳极电压 $E_a$ 的影响

振荡器的工作状态随着电子管的阳极电压 $E_a$ 不同时，也将发生改变。一般在作样品分析时，电子管的阳极电压都选取一定值。对于不同的分析元素，要求电源供给功率也有差异。因此电子管的阳极电压 $E_a$ 也会改变，但是阳极电压 $E_a$ 的变化不超过额定值的15%时，影响不明显<sup>[4]</sup>。

通过以上分析可知，振荡器的工作状态是随着等效负载电阻 $R_o$ 和等效振荡器内阻 $R_{in}$ 的变化而变化。 $R_o$ 的改变主要是通过调节槽路谐振电容来达到； $R_{in}$ 的改变则主要是通过调节 $R_g$ 和 $L_2$ 来实现。无论调节 $R_o$ 或 $R_{in}$ ，都能令 $R_o = R_{in}$ 。使振荡器处于最佳状态。

### 3.1.4 高频振荡电路的调整

高频振荡电路的调整非常重要，一台自激式发生器的好坏关键是振荡电路能否调到最佳状态。现就 GP 3.5 D<sub>1</sub>型和 ICP-D型发生器的高频振荡电路的调整方法分别加以叙述。

#### 1. GP 3.5 D<sub>1</sub>型发生器高频振荡电路的调整

图3.7是GP3.5D<sub>1</sub>型发生器高频振荡器原理图。调整方

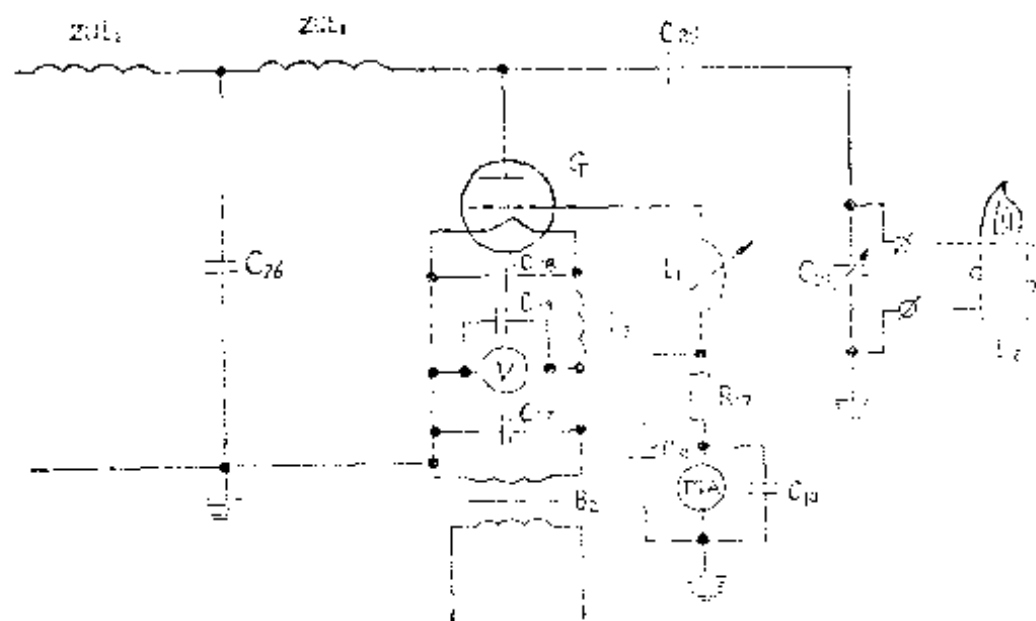


图3.7 GP 3.5 D1型振荡器原理

法是通过改变谐振电容 $C_{30}$ 的容量和改变栅极反馈线圈 $L_1$ 的距离,使振荡器处于最佳状态。但由于可调电容 $C_{30}$ 和反馈线圈 $L_1$ 没有传动手柄引出屏蔽箱体外,给点火后的正常工作调整带来困难。只能关机后调节 $C_{30}$ 和 $L_1$ 的拉杆位置再开机试验。这样就得在 $C_{30}$ 和 $L_1$ 的拉杆上刻上许多标记,通过逐点改变位置进行点火试验,找出振荡器阳-栅流比值在 $7:1 \sim 4:1$ 的最佳点。这种办法需要做大量的试验,花掉很多时间。为了尽快地调好振荡器,还可用一台广播机上专用的吸收式波长表〔即频率计〕<sup>[5]</sup>,指示空载振荡器的振荡功率大小的办法来调整。这种方法将在介绍ICP-D型高频发生器振荡电路的调整时讨论。

## 2. ICP-D型发生器高频振荡电路的调整

图3.8 示出ICP-D型高频发生器振荡器的原理。从电路上GP3.5D1与ICP-D型发生器的振荡部分没有区别。但

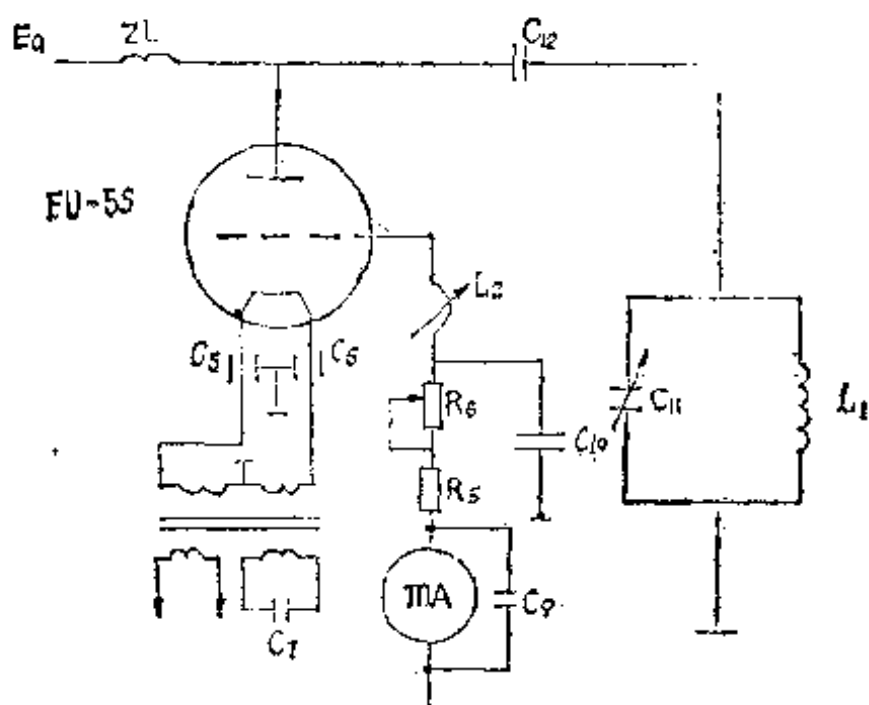


图3.8 ICP-D型发生器振荡电路

是，ICP-D型振荡器的结构设计比较合理，调整比较方便，如谐振电容 $C_{11}$ 是采用高频介质损耗小的陶瓷真空可调电容。并有一组变向传动结构将调节手柄引到屏蔽箱体外。栅极反馈线圈 $L_2$ 和栅漏电阻 $R_6$ 也都是通过传动手柄引到屏蔽箱体外。这样就可以在振荡器工作时，调节 $C_{11}$ 、 $L_2$ 、 $R_6$ 的参数，进行振荡器的工作状态的选择。

根据负载获得最大功率的条件 $R_D = R_{in}$ 。如前所述， $R_D$ 的调整，主要是改变陶瓷真空电容 $C_{11}$ 的容量。 $R_{in}$ 的调整，则是改变栅漏电阻 $R_6$ 和栅极反馈线圈 $L_2$ ，调试之前， $C_{11}$ 、 $R_6$ 、 $L_2$ 均应调到中间位置。

先进行空载试验，使振荡器起振，并选择适当的振荡频率，如选30MHz。此时，因振荡器没有带负载，即没点

火。谐振回路的Q值较高，起振是很容易的。 $R_0 = \frac{L}{C(r_L + r_e)}$  公式中的  $r_L \approx 0$ （即等离子体反射电阻等于零），表现为  $R_0$  阻值较大，负载较轻。所以当阳极电压上升时，阳极电流上升缓慢。此时阳-栅电流之比  $I_{a0}/I_{g0}$  也不是4:1~7:1；要选在2:1~3:1之间。因为点火后， $R_0$ 减少。阳极电流上升，栅极电流下降。空载试验可用吸收式波长表〔即频率计〕指示振荡功率的强弱。

调整时，将频率计放在振荡器附近约30厘米处，将电子管阳极电压加到某一数值后，阳极电流表和栅极电流表都有指示，说明振荡器已振荡。然后将阳极电压调到3.5千伏。转动频率计的旋钮，当频率计与振荡器固有频率谐振时，频率计的指针就有一指示。如果振荡频率低于27MHz时，可顺时针旋转真空可调电容 $C_{11}$ 的传动手柄，减小其容量。当振荡频率高于35MHz时，则反时针旋转可调电容 $C_{11}$ 的传动手柄，增加其容量。使其频率控制在30MHz左右。然后再调反馈线圈 $L_2$ ，使频率计的指针读数最高。并注意阳-栅流的比值，应在2:1~3:1之间。超出此比值时，可调瓷盘电阻（栅漏电阻） $R_g$ 。注意此时 $L_2$ 和 $R_g$ 只是微调，如果偏离很大，则应再调 $C_{11}$ 。通过几次反复调节，最后使  $I_{a0}/I_{g0} \approx 2:1 \sim 3:1$ ；振荡频率控制在27~35MHz，频率计的指针读数最高。此时空载基本调好，接着就可进行有载调试。

所谓有载状态，就是指点燃等离子炬的状态。这时等效负载电阻中的反射电阻 $r_L$ 就不再为零，而是根据感应工作线圈与石英炬管的耦合程度来定。由于增加了负载，栅荡器的工作状态也发生了变化。表现为阳极电流上升，栅极电流下

降。所以空载时，振荡器不能调到临界状态，而调到过压状态。这样点燃等离子炬后，振荡器的工作状态就会转到临界状态，或者接近临界状态。一般地说，点火后阳极电流上升越高越好，这说明在一定条件下负载吸收功率大。但这并不意味着达到有载工作的最佳状态。因此，点燃等离子炬之后还应对振荡器做必要的微调，即调临界点，实践证明，当调节谐振电容 $C_{11}$ 的容量由小到大时，阳极电流 $I_{a0}$ 有一个由小变大再变小的过程。这个转折峰点很重要，调整时一定要把它找出来，然后再调反馈线圈和栅漏电阻。使 $I_{a0}/I_{b0}$ 比值合适。这时有可能阳极电流峰点又变了，反过来再微调电容 $C_{11}$ 。经过几次反复调整，振荡器的工作状态就能调好<sup>[4]</sup>。总之，高频振荡电路的调试是一项细心的工作，需要不断地摸索和积累经验，才能将振荡器调到比较理想的状态。上述调试办法同样也适用于GP 3.5 D<sub>1</sub>型高频振荡电路的调整。

### 3.2 GP3.5D<sub>1</sub>型 ICP 高频发生器的供电电路

GP 3.5D<sub>1</sub>型 ICP 高频发生器电路如方框图3.9所示。电

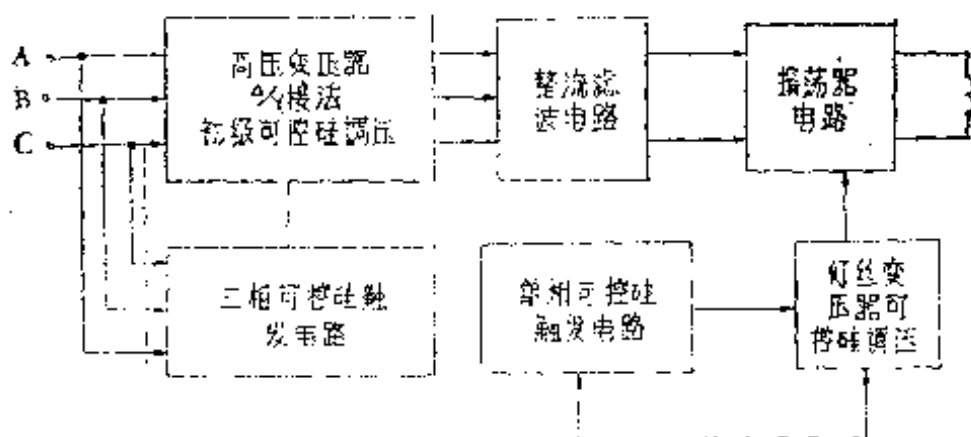


图3.9 GP 3.5-D<sub>1</sub>工作原理方框图

路原理见附图（一）。

GP 3.5 D<sub>1</sub>型 ICP高频发生器的供电，主要是采用了可控硅交流调压电路。在振荡管的灯丝供电中，采用单相可控硅交流调压，控制灯丝变压器的初级。在振荡管的阳极供电中，采用三相可控硅交流调压，控制高压变压器的初级。两套交流调压电路触发器均使用单结晶体管的触发电路。现就这部分内容分别加以叙述。

### 3.2.1 振荡管的灯丝供电电路

图3.10（a）是GP 3.5 D<sub>1</sub>型发生器的振荡管灯丝供电电路。把两支可控硅反并联后串接在交流电路中，就组成了可控硅单相调压电路。当加入电源电压 $U_{\sim}$ 时，可控硅并不导通，只有加入电流电压 $U_{\sim}$ 的同时，也加入同步的触发信号电压于可控硅的控制极上，可控硅才导通。图3.10（b）是可控硅的电压波形。

从图3.10（b）可以看出，在O—B段周期内，可控硅 $3CT_1$ 因无触发生信号电压注入控制极不导通； $3CT_2$ 因电源电压反相也不能导通。变压器 $B_2$ 的初级就没有电压。在B— $\pi$ 段内， $3CT_1$ ，因有触发信号电压注入控制极，被触发导通，变压器 $B_2$ 的初级就有了电压。到 $\pi$ 点以后，因电压反相而又关断。在 $\pi$ —C段， $3CT_2$ 因无触发信号电压注入其控制极，不得导通。 $3CT_1$ 因加反向电压早已关断。在C— $2\pi$ 段内， $3CT_2$ 被触发导通，至 $2\pi$ 点后，因电压反接而关断。这是一个周期内的情况，以后再重复此过程。于是在变压器 $B_2$ 的初级绕组上变产生了非正弦的交变电压。比较图3.10（b）两部分波形图可以看出，当触发信号电压出现迟时，即 $\alpha$ 角大时，输出的电压波形较小。当触发信号电压出现得早时即

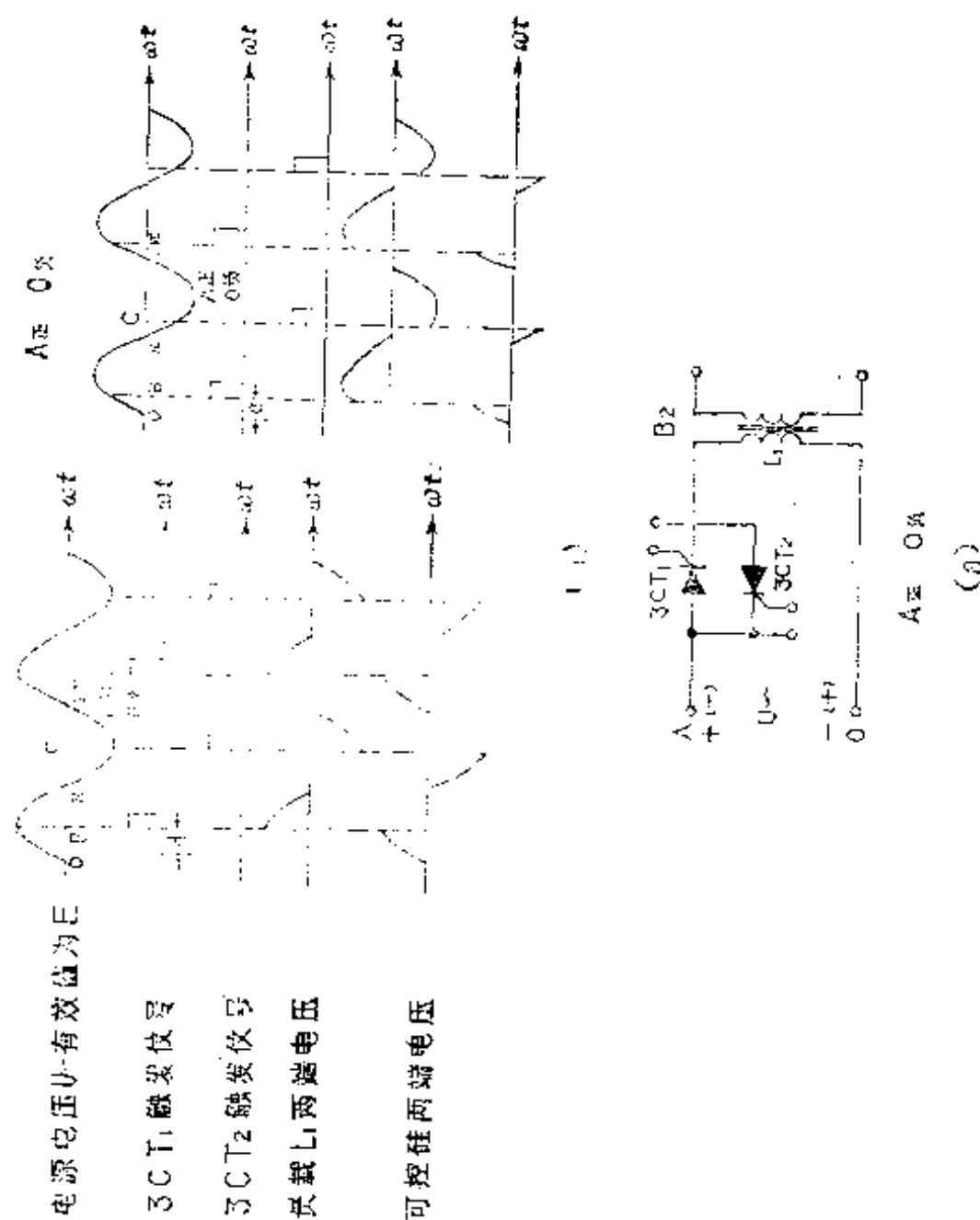


图3—10 可控硅交流调压原理

$\alpha$ 角小时，输出的电压波形较大。如果 $\alpha$ 角从 $\pi$ 连续变到零，输出电压波形将从零变到最大值。由此可见，可控硅交流调压就是调节正弦波被切掉部分的大小，这样输出电压的波形

就不完整，谐波分量较大。所以用普通电磁式电表指示可控硅交流调压的电压值，在导通角较小时是不准确的<sup>[6]</sup>。

利用可控硅交流调压原理，调节可控硅触发相位角，就能起到振荡管的灯丝调压作用。

### 3.2.2 振荡管的阳极供电电路

GP 3.5 D<sub>1</sub>型发生器振荡管的阳极电压是由三相可控硅交流调压，高压变压器 $B_1$ 升压，高压硅堆整流，电容滤波后得到的。

#### 1. 可控硅三相交流调压

把三对反并联的可控硅串联在三相交流电路中，控制六支可控硅移相角的大小，就可以实现三相交流调压了。（参看附图〈一〉）三相交流调压与单相交流调压没有本质区别。但由于在三相电路中，高压变压器 $B_1$ 采用初级无零线 $\Delta/Y$ 接法，当加入电压时，每一瞬间一相流进的电流须从另一相流出，各相不能单独工作，因为只有一相可控硅导通并不能构成电流通路。因此，任何一相都会受到另外两相的影响。例如，当A相 $3CT_1$ 触发导通时，也必须让B相的 $3CT_4$ 或C相 $3CT_6$ 导通，否则电流不成回路。为此，就要求在送给A相 $3CT_1$ 的触发脉冲的同时也给B相 $3CT_4$ 或C相 $3CT_6$ 输送脉冲触发信号，究竟是先给B相 $3CT_4$ 还是先给C相 $3CT_6$ ，则视当时加在可控硅的阳极-阴极间的极性大小而定。例如A相为正时， $3CT_1$ 导通，电流从A相出发经变压器初级绕组流向最负的一相。假设此时B相最负，则电流须经过 $3CT_4$ 流回B相。这就要求在触发 $3CT_1$ 的同时也触发 $3CT_4$ 。当经过 $60^\circ$ 电角度之后，A相虽然还为正，但此刻C相电压比B相更负，电流须经过 $3CT_6$ 流回C相。这时就得又将 $3CT_6$ 触发导通。因



此,三相交流可控硅调压电路,除了要求有三相六组触发同步脉冲,每组脉冲的移相范围应大于 $120^\circ$ 以外,还要求每组脉冲与相对应的可控硅的相位要连接正确,否则电路无法工作。

## 2. 高压整流电路

高压变压器 $B_1$ 次级采用六支高压硅堆接成三相桥式整流

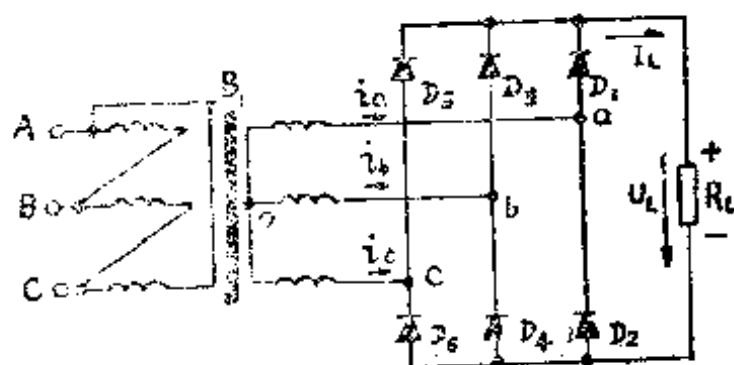


图3.11 三相桥式整流电路

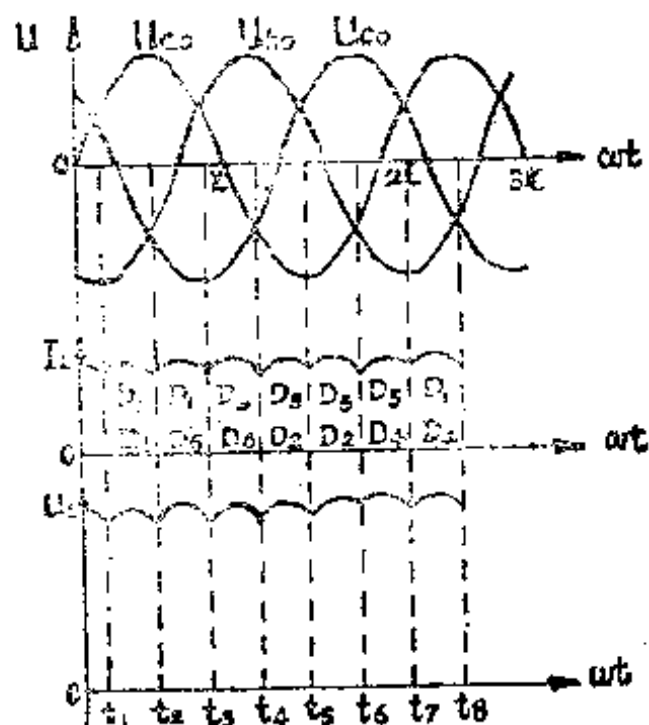


图3.12 三相桥式整流电压波形

电路。为了便于分析，现把这部分简化成如图3.11所示的电路。图中 $R_L$ 为负载电阻， $P_1-P_6$ 为高压硅堆。图3.12是相应的电压波形。

参看图3.11，3.12， $U_{a0}$ 、 $U_{b0}$ 、 $U_{c0}$ 是变压器 $B_3$ 次级按正弦波规律变化的相电压。 $I_L$ 是流经 $R_L$ 的直流电流， $U_L$ 是 $R_L$ 上的电压，即整流后的输出直流电压。

在 $t_1-t_2$ 时间内， $a$ 相的电压变化到最高，而 $b$ 相的电压变化到最低。这样从 $a$ 相出发经过整流元件 $D_1$ ，负载电阻 $R_L$ ，整流元件 $D_4$ ，回到 $b$ 相构成一个回路，所以 $ab$ 间的线电压就加到 $R_L$ 上产生 $U_L$ ，其正负符号如图3.11所示。

在 $t_2-t_3$ 时间内， $a$ 相电压仍是最高，而 $c$ 相电压变得最低。所以，电流就从 $a$ 相出发，流经 $D_1$ 、 $R_L$ 、 $D_6$ ，回到 $c$ 相构成通路、此时 $ac$ 之间的线电压加在负载 $R_L$ 上。

在 $t_3-t_4$ 时间内， $b$ 相电压变得最高，而 $c$ 相电压仍然是最低的，所以电流就从 $b$ 相出发，流经 $D_5$ 、 $R_L$ 、 $D_6$ ，回到 $c$ 相构成通路。此时， $bc$ 之间的线电压加在负载 $R_L$ 上。

其它不再详述，但结果是 $t_4-t_5$ 时间内， $D_5$ 、 $D_2$ 导通； $t_5-t_6$ 时间内， $D_5$ 、 $D_3$ 导通； $t_6-t_7$ 时间内， $D_3$ 、 $D_4$ 导通； $t_7-t_8$ 时间内， $D_1$ 、 $D_4$ 导通。

如此循环下去，就得到了六个较均匀的波形头、如图3.12所示。这样的脉动直流，再经过扼流圈 $ZUL_2$ 和电容、 $C_{26}$ 及 $ZUL_1$ （见附图一）滤波后就变成了较平稳的高压直流电，供给振荡管阳极了。

### 3.2.3 GP 3.5 D<sub>1</sub>型发生器的触发线路

图3.13为GP 3.5 D<sub>1</sub>型可控硅触发电路原理图。由图3.13可知， $B_3$ 变压器次级是中心抽头对称交流供电，经整流二级

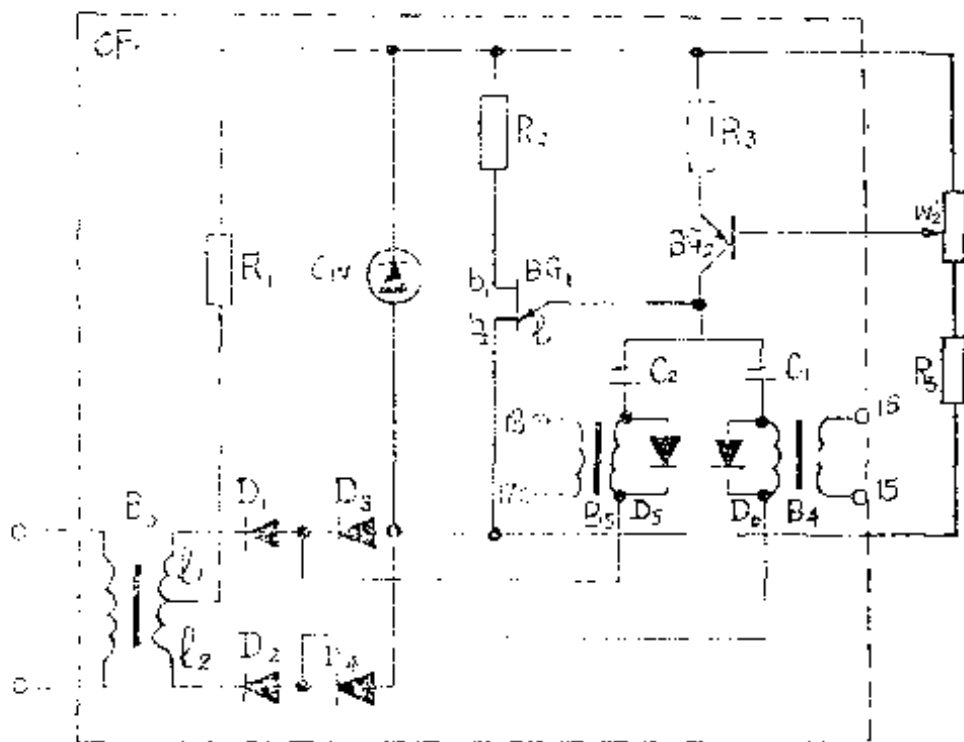


图3.13 GP3.5D1型可控硅触发电路

管 $D_1-D_4$ 全波整流后，输出直流电供触发线路工作。现在，分析一下线路工作的全过程。

假设在第一个半周时，同步电源变压器 $B_2$ 次级电压上端为正，下端为负，则 $l_2$ 成为触发器的电源，这时电压经过 $R_1-R_3-BG_2-C_1-D_9-D_2-l_2$ 回路按指数曲线给 $C_1$ 充电。当 $C_1$ 的充电电压上升到单结晶体管 $BG_1$ 的峰点电压时， $BG_1$ 导通， $C_1$ 经 $C_1$ 的正极板- $BG_1$ 的 $I-b_2-D_4-B_4$ 初级- $C_1$ 负极板放电。当 $C_1$ 的电压放到低于 $BG_1$ 的谷点电压时， $BG_1$ 关闭。这样由于 $BG_1$ 的一开一关，就使变压器 $B_4$ 的次级输出一个脉冲信号。

在第二个半周时， $B_2$ 次级的电压上端为负，下端为正，则 $l_1$ 成为触发电路的电源。这时电压经 $R_1-R_3-BG_2-C_2-D_6-D_1-l_1$ 回路，按指数曲线给 $C_2$ 充电。当 $C_2$ 的充电电压

上升到 $BG_1$ 的峰点电压时， $BG_1$ 导通， $C_2$ 经 $C_2$ 的极板- $BG_1$ 的 $I-b_2-D_3-B_5$ 初级- $C_2$ 负极板放电。当 $C_2$ 的电压放到低于 $BG_1$ 的谷点电压时 $BG_1$ 关闭。同样，由于 $BG_1$ 的一开一关，就使 $B_5$ 的次级输出一个脉冲信号。

电位器 $W_2$ 的作用是用来改变 $BG_2$ 的基极电位，也就是改变了 $BG_2$ 的集电极电压，即改变 $C_1$ 、 $C_2$ 的充电时间，从而改变了 $E_4$ 、 $B_5$ 次级输出脉冲信号的相角，这样，就达到了控制灯丝电压的目的。

此触发电路中的 $CIF$ 是一个硅稳压管，反接于电源电压，在触发电路中起削波作用。 $R_1$ 为稳压管的限流电阻； $R_2$ 为温

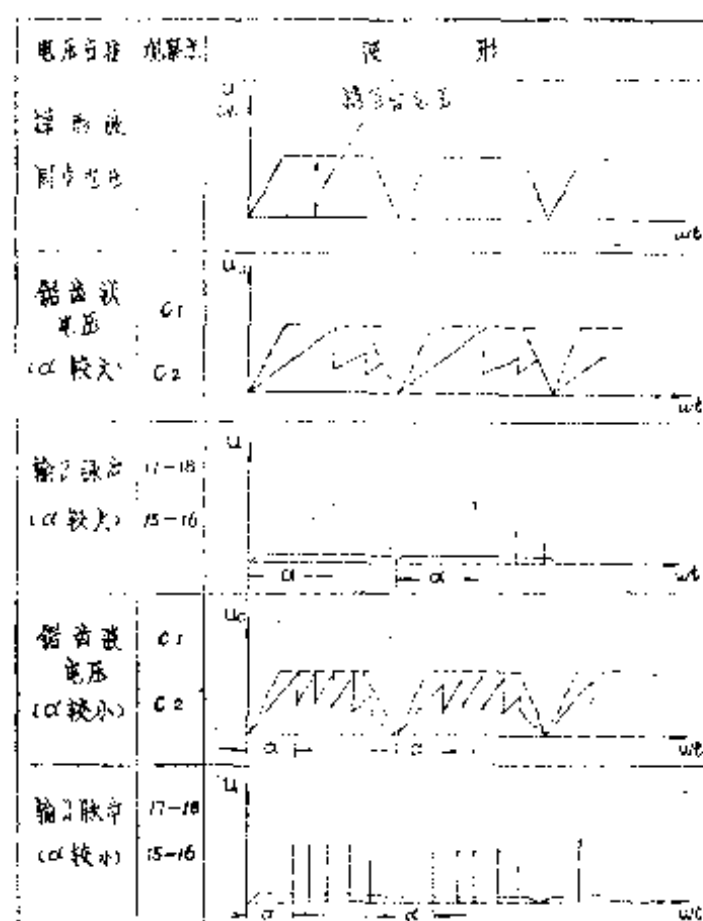


图 1-12(a) 触发器各点波形

度补偿电阻。

图3.14(a)是触发线路各点的电压波形。图3.14(b)是在上述触发信号控制下,可控硅的输出电压波形。

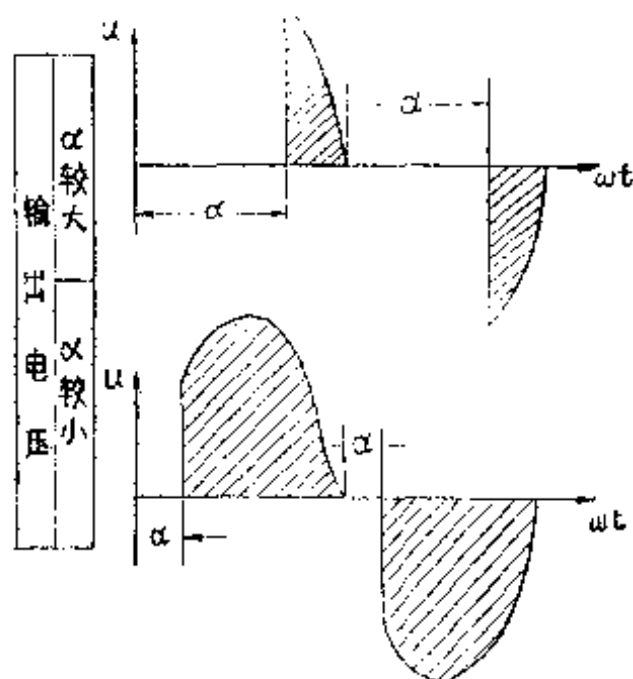


图3.14(b) 可控硅输出电压波形

#### 3.2.4 三相可控硅调压电路的调试

振荡管灯丝供电是单相可控硅交流调压,其调试比较简单,但对于振荡管阳极供电的三相可控硅调压来说,主电路中 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 三个相的可控硅分别由对应于 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 的三个控制电路发出的脉冲进行控制。若主电路所接电源的相序搞错了或主电路与控制电路相位不对应,调试过程中就会出现输出电压不正常,使三相调压电路无法工作。因此,在三相可控硅调压电路中必须注意电源相序及三相可控硅与控制电路的相位问题。

## 1. 检查相序

用一个电容器和两个灯泡按图3.15接法，当把电源接通时，就发现两个灯泡有一个较亮，有一个较暗。如果以接电容的一相为A相，那么灯泡较亮的一相为B相，灯泡较暗的一相为C相。

也可以用示波器测定相序，其方法是使电源一个周期 $360^\circ$ 在屏幕上的横向宽度为一定格数，如为6格，则每格代表 $60^\circ$ ，记下波形过零的位置，再换接另一电压，看过零点的时刻是落后前者 $120^\circ$ 还是超前 $120^\circ$ 。如果令第一次为B相，那么超前的为A相，落后的为C相。参看图3.16

采用上面所说的任何一种方法都可以测出三相交流电的A、B、C相序来，但是，在三相可控硅交流调压电路中，鉴别相序并不是关键，重要的是高压变压器初级的可控硅的相序和它对应的触发器的相序是否同步。这一点是必须搞清楚的，否则三相可控硅调压就不能实现。

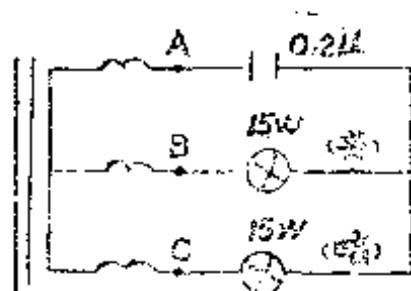


图3.15 电容灯泡法鉴别相序

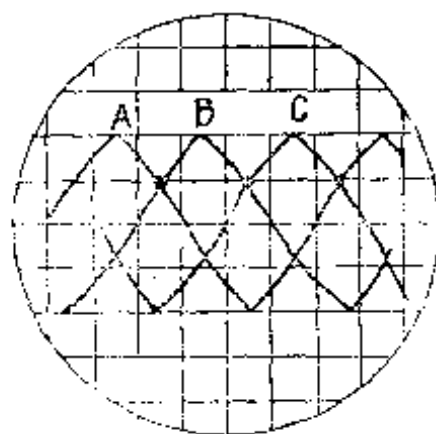


图3.16 示波器测量相序

## 2. 调三相电压平衡

如果相序检查正确后，就可进行可控硅三相电压输出平

衡的调整，用示波器对触发线路板  $CF_2$ 、 $CF_3$ 、 $CF_4$  各点波形进行观察，最好用双迹示波器，这样两组触发板各点的波形可以对照比较。须观察稳压二极管两端梯形波高度是否一样；锯齿波的高度是否相同，脉冲的宽度是否一样；当加入一定的给定电压时，脉冲移相角是否一致等。对照图 3.14(a) 进行检查，如果移相角不一致时，可调触发板上的电位器  $W_1$ 。

三相电压输出如果不平衡，则主要反映在输出电压波形中三个波头上升增大不一样快。有时在可控硅小开放角时调对了，到了大开放角时又不对称了。这主要是三个触发电路的元件参数不一致，特别是晶体管的漏电流不一样，应按上述方法逐步仔细观察各点电压波形。另一种可能性是三相电源不对称，可用电压表测量三相电压是否对称，由于电网电压不对称所造成三相电压不平衡，不要通过调触发器强行达到平衡。

### 3.3 ICP-D 型高频发生器的供电电路

ICP-D 型高频发生器（附图二）是北京市地质研究所研制的一种“自激式”振荡电路装有自动功率控制的新型仪器。该仪器的电学技术指标为：

1. 自激式额定振荡功率为 3.5 千瓦，功率输出转换效率大于 30%。
2. 振荡频率为 27~35 兆赫，连续可调。
3. 功率稳定度：当电源电压波动  $\pm 10\%$  时，阳极电压电流波动小于 2%。观察火焰无明显变化。
4. 点火方式：按钮启辉，启辉电压小于 4200 伏。

5. 电磁场辐射强度小于国家暂规定标准。

现就仪器的供电电路加以讨论。

### 3.3.1 ICP-D型高频发生器的电路组成

ICP-D型高频发生器电路分为主回路和控制回路两大部分，如方框图3.17所示。

主回路：包括扼流式三相饱和电抗器，高压整流滤波电路，高频振荡电路和振荡管灯丝稳压器。

控制回路：包括低压直流稳压电源，基准电压，放大电路及反馈取样电路，可控硅整流调压及触发电路。

由主回路和控制回路构成一个闭环自动调节系统。这个自动调节系统的启控点是放大器的输入端电压。当放大器的输入端电位等于零时，（基准电压等于零）。控制电路不起作用。主回路的三相饱和电抗器输出一个很小的电压。当加入基准电压后，放大电路就有较大的电压输出。这个电压加到可控硅触发电路上，触发器就输出一个移相脉冲加到可控硅的控制极上在同步信号电压作用下，可控硅导通。这时就有一个直流电压加到三相饱和电抗器的控制绕组上，使饱和电抗器输出一个较大的交流电压。

随着基准电压的增加，放大电路的输出电压增加。移相脉冲提前，可控硅导通角加大，输出的直流电压增高。饱和电抗器上的交流电压就逐渐增大。这个电压经高压整流滤波后加到振荡管的阳极上，同时也取出反馈信号电压与基准电压进行比较。当电源电压波动时，例如电源电压减小，加到振荡管上的电压减小，反馈信号电压也减小。因为基准电压是不变的，反馈电压又是与基准电压相反。所以当反馈信号电压减小时，放大器的输入端电压的绝对值必然是增加的。



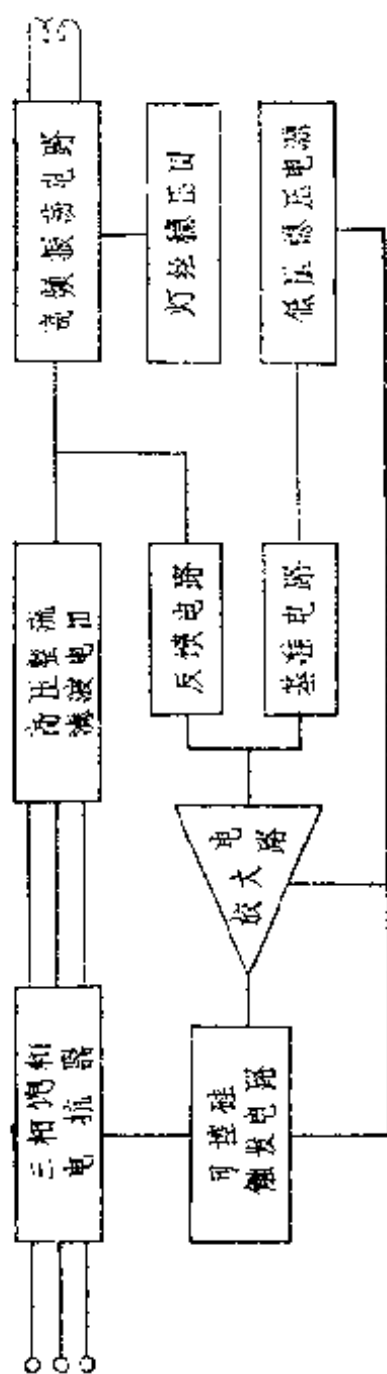


图3.17 ICP-D型高频发生器电路方框图

(因为基准电压是负电压) 导致放大器的输出电压增大, 触发器的移相脉冲提前, 可控硅导通角加大。加到饱和电抗器的直流电压增加, 使三相交流电压输出增加。经高压整流滤波后加到振荡管的阳极电压提高。当电源电压增加时, 经上述过程, 则反馈增加, 放大器输出减小, 可控硅导通角减小, 饱和电抗器直流电压减小, 使加到振荡管的阳极电压减小, 从而起到了自动调节作用。

现就各部分的电路原理和作用, 作扼要的说明:

### 3.3.2 扼流式三相饱和电抗器

饱和电抗器的结构如图3.18所示, 它是由六个铁芯, 12个交流工作绕组线圈和一个直流控制绕组线圈组成。交流绕组采用并联顺接, 直流绕组采用串联反接。

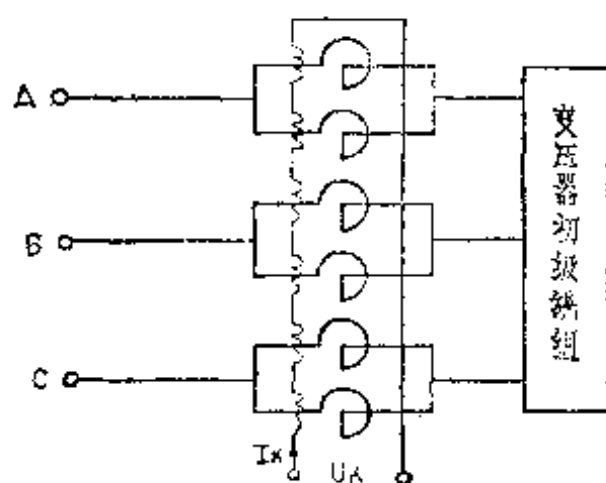


图3.18 三相扼流饱和电抗器

饱和电抗器是一种交流与直流同时激磁的铁芯线圈, 通过改变控制绕组中的直流电流 $I_A$ , 来改变铁芯的磁通, 以改变交流工作绕组的感应电压降。改变加在主变压器初级绕组上的电压, 从而达到了调整电压的目的。

## 1. 铁芯在交变磁场下的磁化过程

在铁芯的交流绕组中，通过交流电流 $I_s$ 时，铁芯中就产生交变磁场强度 $H_m$ 。

$$H_m = \frac{I_s N_s}{l}$$

式中： $N_s$ ——交流工作绕组匝数；

$l$ ——铁芯平均磁路长度，参看图3.19

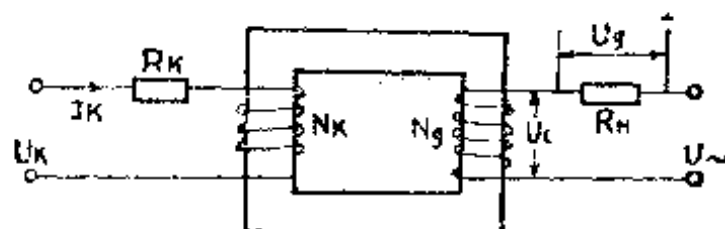


图3.19 饱和电抗器原理

因为 $N_s$ 、 $l$ 是固定不变的，所以 $I_s$ 正比于 $H_m$ 的变化，在交变磁场作用下，铁芯中的磁感应强度 $B_m$ （或称磁通密度）因 $H_m$ 值的改变而改变。

图3.20说明当 $H_m$ 较小时，如 $H_{m2}$ ，铁芯磁感应强度为 $B_{m2}$ ，一周期内铁芯磁感应变化量 $\Delta B_{m2} = 2B_{m2}$ 。随着 $H_m$ 的增加， $B_m$ 及 $\Delta B_m$ 增加，但当 $H_m$ 足够大时，例如 $H_{m1} = H_{m1}$ ，铁芯已达到饱和状态。 $B_{m1}$ 等于饱和磁感应强度 $B_s$ 。这时再增大 $H_m$ ， $B_m$ 不再增大。

由于磁场强度 $H_m$ 的变化，引起的磁感应强度 $B_m$ 的变化，将在铁芯上的线圈中感应出交变电动势。这就是铁芯的磁化过程。

由 $H_m$ 的变化，而引起铁芯中 $B_m$ 的变化，相当电抗器中

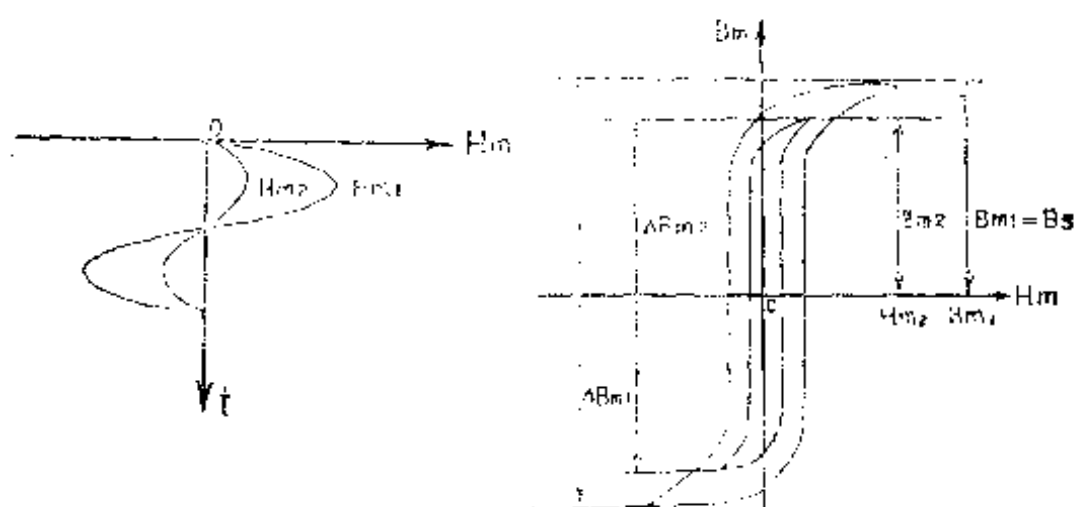


图3.20 B-H磁化过程

交流工作绕组中的电压降 $U_L$ 的改变。 $U_L$ 与负载电阻 $R_H$ 上的电压降 $U_R$ 的向量和等于电源电压 $U_s$ 。（参看图3.19）当 $U_s$ 不变时， $U_L$ 越大，则 $U_R$ 越小，反之 $U_L$ 越小，则 $U_R$ 越大。

## 2. 交直流磁场同时作用时的磁化过程—饱和电抗器调压原理

图3.21表示在交流磁场强度 $H_m$ 相同，而直流磁场强度 $H_d$ 不同时的三种铁芯磁化过程，由图可见：当 $H_{d1} = 0$ 时，在交流磁场强度 $H_m$ 作用下，一周期内磁感应强度的变化量 $\Delta B_1$ 很大，相当图3.21(a)。当加上一定的 $H_{d2}$ 时，由于总磁场强度正负最大值不相等——正向磁场增大，而反向磁场减小，一周期内磁感应强度的变化量减小为 $\Delta B_2$ 。相当图3.21(b)。当 $H_d$ 增大时，反向磁场更加减小，故一周内磁感应强度变化量 $\Delta B_3$ 更小。图3.21(c)示出 $H_{d3}$ 的情况。总之， $H_d$ 越大，在相同 $H_m$ 作用下，铁芯磁感应变小。又因铁芯中的磁感应强度 $\Delta B_m$ 与工作绕组的感应电势或工作绕组的电压降 $U_L$ 成正比。随着直流磁场强度 $H_d$ 的增加，工作绕组

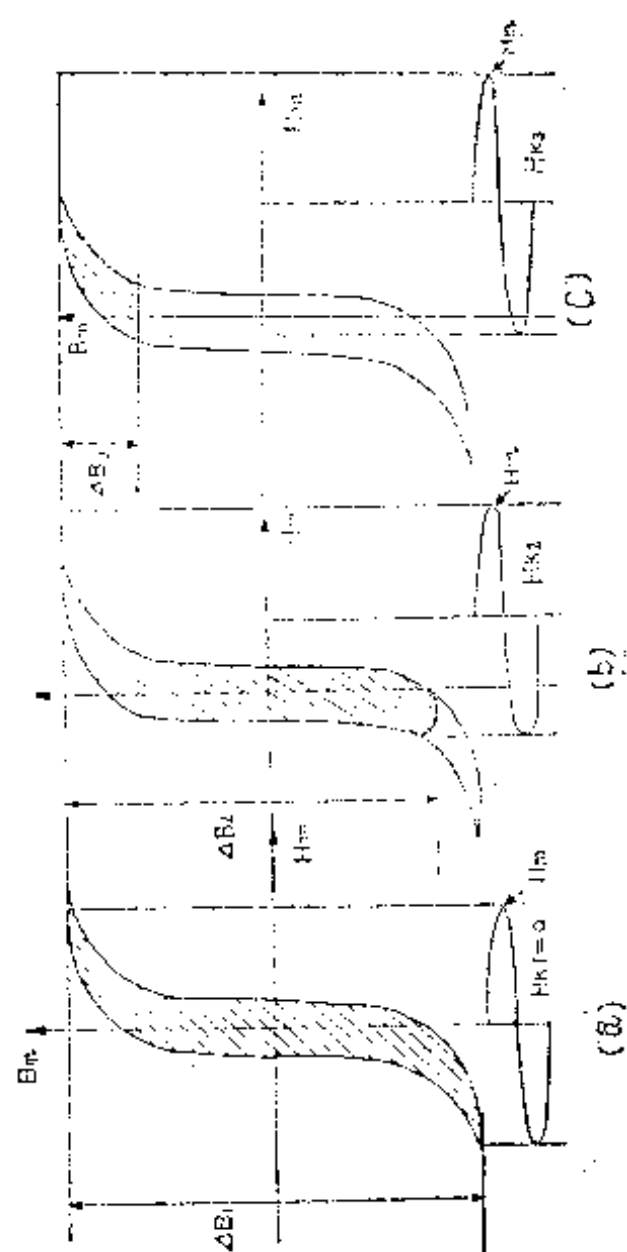


图3.21 交直流同时磁化过程

的压降 $U_L$ 减小,而负载上的电压 $U_g$ 增大。这就是饱和电抗器的调压原理<sup>[3]</sup>。

### 3. 饱和电抗器的外特性

在电源电压 $U_L$ 恒定,控制电流 $I_k$ 不变时,改变负载电阻 $R_H$ ,输出电流 $I_g$ 将有相应变化,这就是扼流式饱和电抗器的外特性。

由图3.19可知,负载电流 $I_g = \frac{U_L - U_L}{R_H} = \frac{U_g}{R_H}$ 。假定

$U_L$ 不变,当 $R_H$ 减小时, $I_g$ 就要增加。但是,当 $I_g$ 增加时, $H_g$ 也增加,铁芯磁感应强度的变化 $\Delta B_m$ 明显增大。工作绕组的感应电势或电压降 $U_L$ 明显增加,即 $U_g$ 下降。(因为 $U_g = U_L - U_L$ )从而使 $R_H$ 减小时负载电流 $I_g$ 的增加受到限制。图3.22表示了电源电压 $U_L$ 恒定,控制电流 $I_k$ 不变,改变负载电阻 $R_H$ 时,输出电压 $U_g$ 和输出电流的关系。从图中看出,当 $I_k$ 为0、1、2、3、4任何一恒定值时, $U_g$ 可在一个很大的区域内变化,而 $I_g$ 的变化不明显。甚至当负载短路,输出电流也只有额定电流的1.5倍。故这种饱和电抗器称为扼流式饱和电抗器。ICP-D型高频发生器的供电电路采用此种

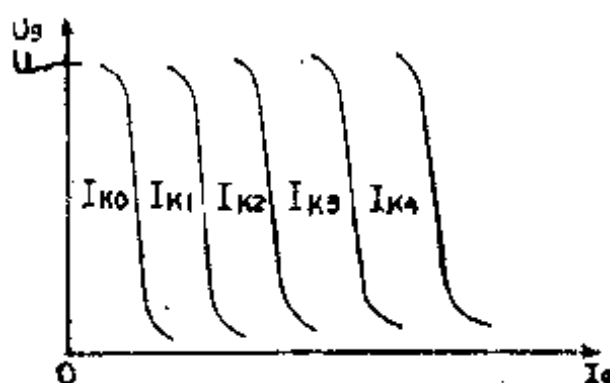


图3.22 饱和电抗器的外特性

饱和电抗器进行电压闭环自动控制，不但起到了调压的目的，同时也起到了限流作用。

### 3.3.3 振荡管FU-5S灯丝供电电路

振荡管FU-5S灯丝额定电压为12.6伏，额定电流为23安培。采用交流供电。一般地说，大功率电子管灯丝电压如果超过额定值的10%，则寿命会降低3—5倍。在灯丝通电之前，灯丝处于室温状态，其电阻只有额定工作时的1/10左右。当接通电压的一瞬间，就会出现数十倍额定值的冲击电流，而损坏功率管的灯丝。鉴于以上原因，振荡管的灯丝供电采用了铁磁谐振稳压限流变压器，当电源电压变化 $\pm 10\%$ 时，输出电压允许的最大偏差（稳压精度）为 $\pm 2\%$ ，当负载短路时它输出的电流可以限制在2倍额定工作电流（即46安培）以内。

稳压限流变压器的结构如图3.23所示：它有二对CD型卷带铁芯组成。初级线圈绕在非饱和的铁芯柱Ⅰ上，次级线圈和谐振线圈绕在饱和铁心柱Ⅱ上，次级线圈与绕在铁心柱Ⅰ上的补偿线圈仅极性串联。当初级电压 $U_1$ 在额定值 $\pm 10\%$ 的允许范围内变化时，在铁心内所产生的磁通，可以使截面积较小的铁心柱Ⅱ的磁通密度达到饱和状态。在这种情况下，初级电压的上升或下降对次级电压的影响就很小。这是因为初级线圈所产生的磁通要经过分磁路Ⅱ或空气完成磁路。这就是一般所称之漏磁通。由实用磁化曲线演变而来的初、次级电压变化曲线（图3.24）可知，当初级电压改变 $\Delta U_1$ 时，次级电压相应变化为 $\Delta U_2$ ，而 $\Delta U_2 < \Delta U_1$ ，因此起到了稳压作用。从图3.24看出输出电压的变化虽然不大，但还可以提高精度。这就是图3.23中在不饱和的铁芯柱Ⅰ上

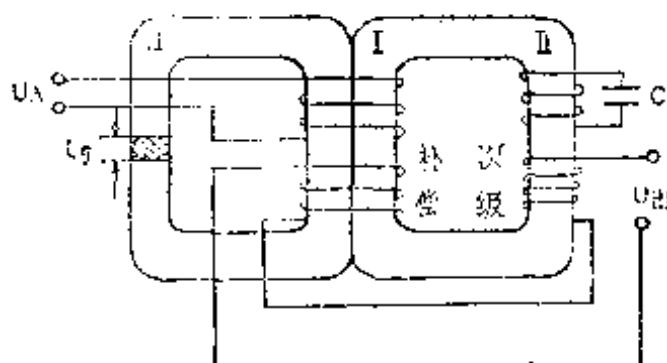


图3.23 稳压限流变压器结构

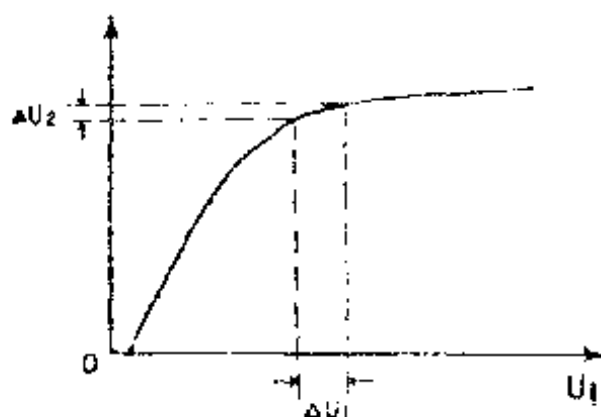


图3.24 稳压器初次级电压变化曲线

绕一个附加线圈。称为补偿线圈。

当加上补偿线圈所得电压  $U_2$  以后，稳压特性的改变可用图3.25来解释。当初级线圈变化  $\Delta U_1$  时，次级变化为  $\Delta U'_2$ ， $\Delta \vec{U}'_2 = \Delta \vec{U}_2 - \Delta \vec{U}_1$ 。从而得到了更好的稳压效果。从理论上讲应该使补偿电压  $\Delta U_1$  在数值上与次级电压相应变量  $\Delta U'_2$  大小相等，方向相反，使得到补偿后的输出电压变量  $\Delta U_2$  为零。这是理想的情况，实际是有些差异的，但加了补偿线圈之后，稳压精度明显地得到改善。

铁磁谐振稳压限流变压器的铁芯磁路，有一部分工作在



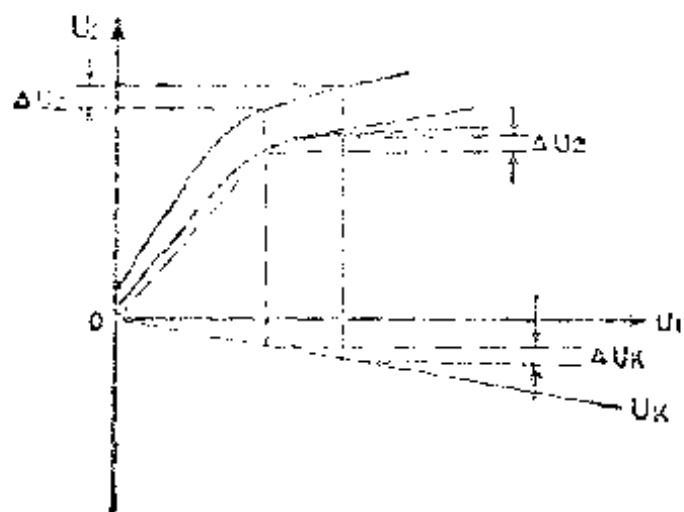


图3.25 加补偿线圈的初、次级变化曲线

饱和磁通密度状态，这样磁化电流很大，变压器的功率因数很低，如果在铁芯柱Ⅱ上绕一个谐振线圈与谐振电容 $C$ 并接，电容电流 $I_c$ 与磁化电流 $I_0$ 方向相反，可以有效的抵消磁化电流 $I_0$ ，从而提高变压器的功率因数。加谐振绕组后还可以提高稳压器的稳压精度。

铁芯柱Ⅲ为分磁路，在磁路中加空气间隙 $L_g$ ，其磁阻很大。在正常的工作状态下，磁通极少经过分磁路Ⅲ。当次级线圈处于短路状态，理论上次级电流无限大，即次级产生的磁势 $I_2W_2$ 很大，根据楞次定律可知，它的方向与初级磁通方向相反，这样势必有一部分初级磁通 $B_1$ 不能进入次级线圈，而通过分磁路Ⅲ形成回路。次级进入的磁通少了，它感应的次级电压将减小，从而限制了次级电流，达到限流的目的。调整气隙 $L_g$ 的大小，可以调整变压器的限流特性。

#### 3.3.4 低压稳压电源

这部分包括+15伏电源，-15伏电源和基准电压。



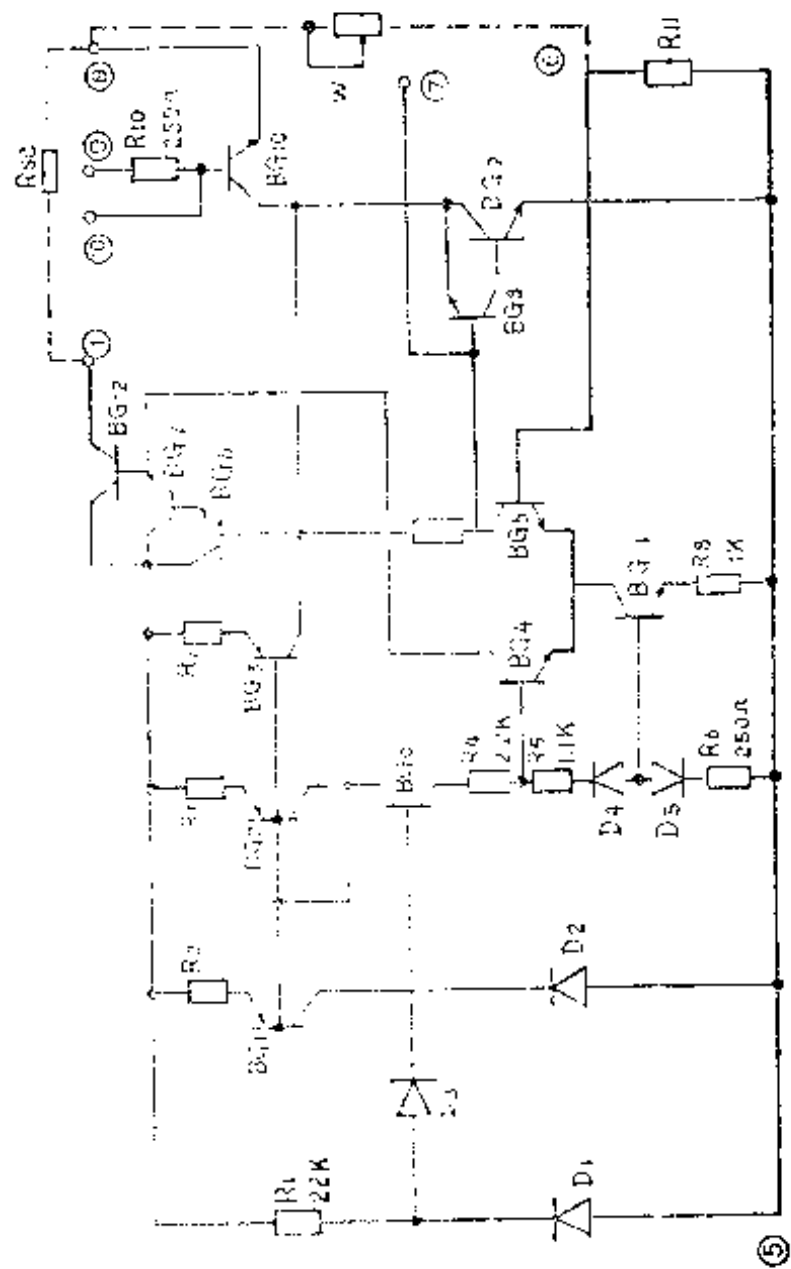


图3.27 WD715内部结构

成一组恒流源。 $BG_{11}$ 、 $R_8$ 、 $R_6$ 、 $D_5$ 组成另一组恒流源。恒流源的作用是为各部分提供稳定的工作电流，保证各部正常工作。

2) 启动部分 由  $R_1$ 、 $D_1$ 、 $D_3$  组成，为的是使多级电流源先正常工作后，稳压电路才开始工作。

3) 基准电压部分 由稳压电路  $D_2$ 、 $BG_0$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_8$ 、 $D_2$ 、 $D_3$  以及恒流源  $BG_1$ 、 $R_2$  组成。这里  $D_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_8$  是正温度系数， $BG_0$  发射结和  $D_2$ 、 $D_3$  是负的温度系数，两者相互补偿，以达到零温度系数的基准电压。

4) 取样、比较放大部分 由差分放大级  $BG_4$ 、 $BG_1$  复合管  $BG_8$ 、 $BG_9$ ，恒流源  $BG_{11}$ 、 $R_8$ 、 $D_5$ 、 $R_6$ ，以及外接取样电阻  $R_{11}$ 、 $W_1$  组成。 $BG_5$  的集电极（7脚）对地应外接一个小电容进行频率补偿，以消除寄生振荡，恒流源  $BG_3$ 、 $R_7$  为  $BG_5$  的动态负载。

5) 调整部分 由  $BG_8$ 、 $BG_7$ 、 $BG_{12}$  组成。其中高反压大功率管  $BG_{12}$  放在管壳上，加强散热。

6) 保护电路 由  $BG_{10}$ 、 $R_{10}$  组成。为了增加限流措施还需在 1 脚与 8 脚处接一个限流电阻  $R_{5C}$ 。

**3. 基准电压电路** 图 3.28 中  $BG_1$  为电压调整管， $D_1$  起恒

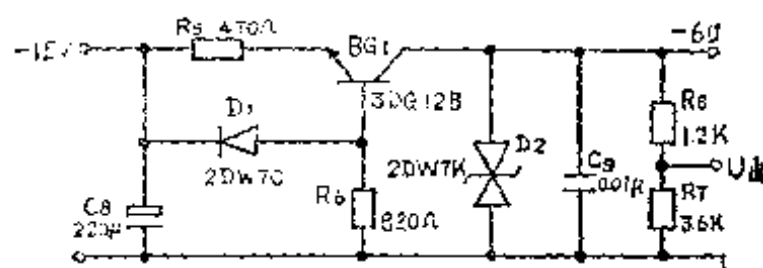


图 3.28 基准电压电路

流作用， $D_2$  为高精度稳压二极管。 $R_5$  为限流电阻，输出电压  $V_{\text{出}} = \left[ R_7 / (R_8 + R_7) \right] \times V_{D2} = \left[ 3.6 K / (1.2 K + 3.6 K) \right] \times (-6V) = -4.5V$ 。

它的简单工作原理是，由于  $D_1$  的稳压作用限定了  $BG_1$  的基极电位，因此  $BG_1$  的基极电位不变，那么  $BG_1$  的基极电流  $I_b$  也就不变，又因为  $BG_1$  的集电极电流  $I_c = \beta I_b$ ，当  $BG_1$  的  $\beta$  值一定时， $I_c$  也是不变的。另外， $BG_1$  的集电极电压由  $D_2$  决定， $D_2$  又是一个有温度补偿的高精度稳压管，保持稳压管两端电压为一恒定值，因此基准电压是始终保持恒定的。

### 3.3.5 放大电路

#### 1. 电路的组成

由输入电路、第一级放大、第二级放大、限幅器等组成。它的原理如图3.29所示。

#### 2. 输入电路

由  $C_1$ 、 $L_1$ 、 $C_2$ 、 $R_2$  组成基准给定信号输入电路，由  $C_3$ 、 $L_2$ 、 $C_4$ 、 $R_3$  组成反馈信号输入电路。这两组信号电压叠加后，加到第一级放大器的反相输入端。 $D_1$ 、 $D_2$  组成输入电路的限幅器。

#### 3. 第一级放大器

放大器选用的组件为BG305E，它是一个高增益，高输入阻抗的组件。内部构造如图3.30所示。

它包括19个晶体管和7个电阻。整个组件内部由差分放大输入电路、恒流源、放大器及输出级组成<sup>[9]</sup>。

为了方便分析电路，现将图3.29的第一级放大器简化为图3.31，根据运算放大器的性质，当组件放大倍数  $K_0$  足够大时，不管输入和反馈接成什么形式的电路，A点电位总是

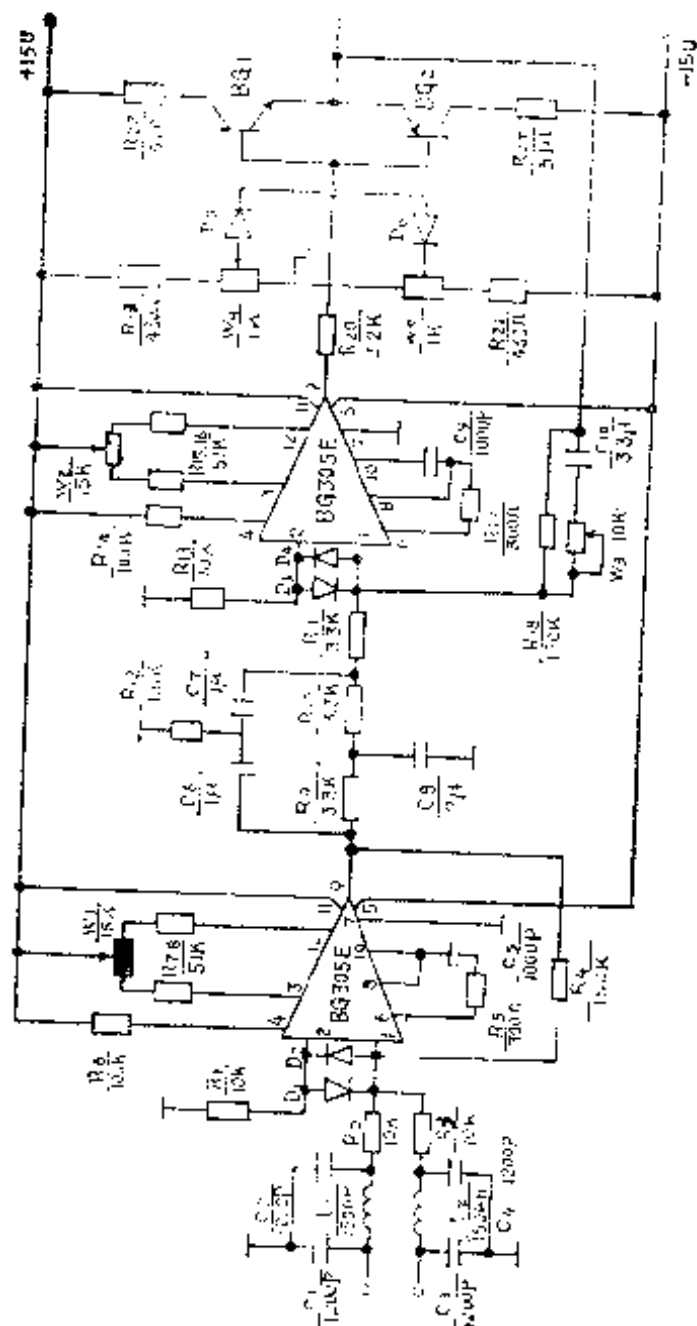


图3.29 放大电路

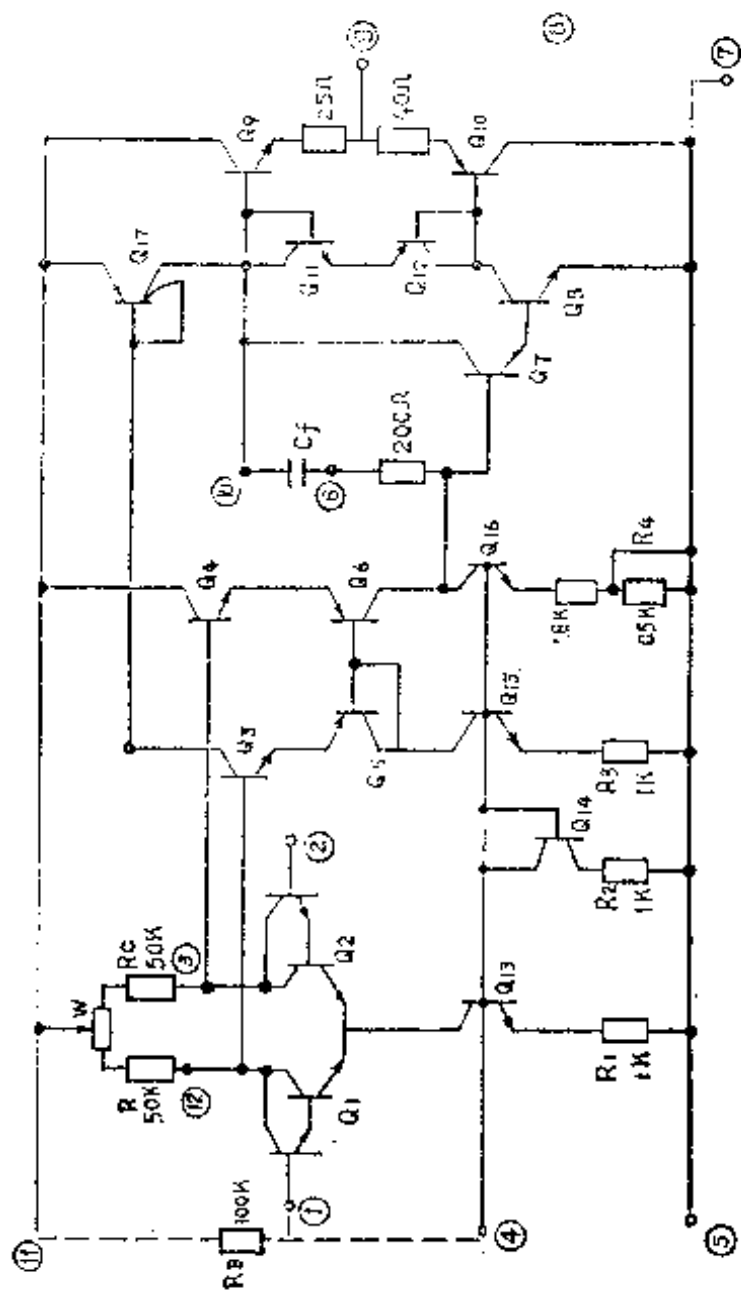


图3.30 DG305内部结构

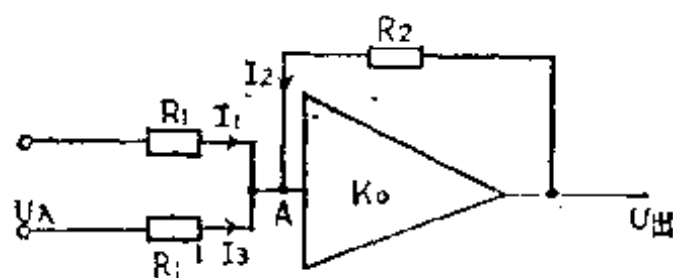


图3.31 放大器第一级简化电路

接近于零。此点称为虚地。那么输出-输入电压的关系就完全由输入和反馈网络来确定。

因为A点电位近似于零，若 $R_1 = R_1'$ 时，则流向A点的电流为：

$$I_1 + I_2 + I_3 = 0$$

即  $U_{\text{给}}/R_1 + U_{\text{反}}/R_1' + U_{\text{出}}/R_2 = 0$  因 $R_1 = R_1'$

故  $U_{\text{出}} = -R_2/R_1 (U_{\text{给}} + U_{\text{反}})$

$$U_{\text{出}} = -K_1 (U_{\text{给}} + U_{\text{反}})$$

式中： $K_1 = R_2/R_1$ 称为放大器闭环放大倍数。“-”号表示输入端与输出端反相。

由上式可以看出，第一级是一个比例放大器。

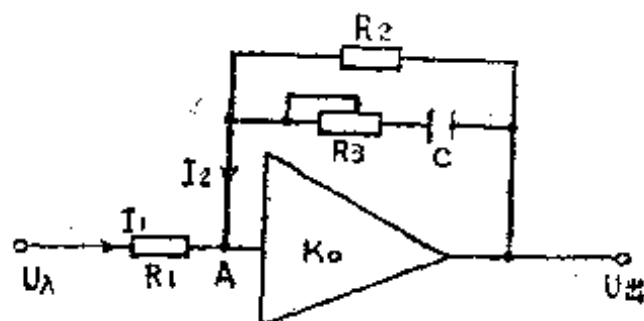


图3.32 放大器第二级简化电路



#### 4. 第二级放大器

将图3.29的第二级简化为图3.32

第二级放大器，实际上是一个惯性调节器。为了便于分析，我们还要按第一级同样方法入手。

A点电位近似于零， $I_1 + I_2 = 0$

那么： $U_{出}/U_{入}$  = 输出阻抗/输入阻抗，即：

$$\frac{U_{出}}{U_{入}} = \frac{1}{R_1} \cdot [R_2 \parallel (R_3 + 1/j\omega C)]$$

整理后得：

$$\frac{U_{出}}{U_{入}} = \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{j\omega C R_3 + 1}{(R_2 + R_3) \cdot j\omega C + 1}$$

将上式的复数形式改写成传递函数形式，用  $W(s)$  表示（用  $S$  表示  $j\omega$ ）。

$$\text{则 } W(s) = \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{R_3 C S + 1}{(R_2 + R_3) \cdot C S + 1}$$

$$\text{设 } K_2 = R_2/R_1$$

$$\tau_1 = R_3 C$$

$$\tau_2 = (R_2 + R_3) C$$

因为  $\tau_2 = (R_2 + R_3) C$  中的  $R_2$  数值较大所以  $\tau_2$  是较大的时间常数。在控制系统中，非常大的时间常数（惯性）可以看成积分环节，即

$$W(s) = K_2 \tau_1 S + 1/\tau_2 S + 1$$

式中： $K_2$ ——放大倍数；

$\tau_1$ ——代表微分时间常数；

$\tau_2$ ——代表积分时间常数；

由上式可以看出，调节器是放大、微分积分环节的综

合。设置调节器的目的—是用微分项来抵消系统中由于使用饱和电抗器而带来的较大惯性（时间常数），二是调节器的积分环节，放大环节与第一级放大器、可控硅单相桥等其他环节组成典型的二阶闭环系统，以保证系统稳定的工作。当系统不稳定或者品质不好时，可以通过调整调节器的可调电阻 $R_0$ 来改善。当系统处于稳态时，第二级则是一个比例放大器。

$$K_0 = K_1 \cdot K_2$$

两级总放大倍数 $K_0 = K_1 \cdot K_2 = 200$ 倍

### 5. 限幅器

从图3.29可见由 $K_{10}$ 、 $W_4$ 、 $D_5$ 组成上限幅器，由 $R_{21}$ 、 $W_5$ 、 $D_6$ 组成下限幅器。调节 $W_4$ 、 $W_5$ 可改变放大器输出电压的幅度。然后由 $BG_1$ 、 $BG_2$ 组成的射极跟随器输出 $0 \sim -7.5$  V的电压到控制触发器的输入端。

### 3.3.6 可控硅整流调压和触发器电路

为了给扼流式饱和电抗器的直流控制线圈加一个可变的直流控制电压，本发生器采用由变压器 $T_3$ 、可控硅 $KP_1$ 、 $KP_2$ 及二极管 $D_1$ 、 $D_2$ 组成的全波半控整流调压电路来实现的。可控硅的控制信号电压由触发器供给。

因可控硅 $KP_1$ 、 $KP_2$ 需要两组相位相差 $180^\circ$ 的脉冲信号，它们的同步信号分别由变压器 $T_3$ 付边两组相差 $180^\circ$ 的36伏电源供给。这两组触发器完全相同，它们共用一个由 $BG_0$ 等元件组成的公用输入极，下面以其中一组触发器为例简述脉冲的形成及其控制方式。

#### 1. 触发电路的组成

电路是由移相控制、锯齿波形成、脉冲形成、脉冲放大

图 3.33 触发电路

输出等四个部分组成。图3.33是它的电路原理。

## 2. 移相控制

由 $BG_0$ 组成射极输出电路，它具有高输入低输出阻抗的特点，因此起到了对输入给定信号 $U_1$ 的隔离作用，调节 $W_1$ 可以适当选择不同的给定电平。

## 3. 锯齿波形成电路

参看图3.33由同步变压器 $B_1$ 取得正弦信号 $U_2$ 。 $D_2$ 做负半周整流，使稳压二极管 $2CW_{17}$ 稳定在 $-9.5V$ 。在负半周时，测试点②的电位被 $U_2$ 所钳制，即 $U_2$ 决定锯齿波的下限电平。当 $U_2$ 为正半周时， $D_2$ 、 $D_3$ ，阻断， $E_2$ 通过 $W_2$ 、 $R_7$ 对 $C_2$ 积分充电。由于时间常数 $(R_7+W_2) \cdot C_2 \gg R_6 \cdot C_2$ ，所以在测试点②得到的波动为负电压正斜率的锯齿波，锯齿波上限可调 $W_2$ 。

该锯齿波经 $R_8$ 、 $D_4$ 送至 $BG_1$ 基极，与其发射极电压 $U_1$ 比较，当②大于 $U_1$ 时（如 $t_A-t_B$ 段）， $BG_1$ 饱和导通，其集电极输出负的方波，如图3.34所示，随着给定信号 $U_1$ 的改变， $U_1$ 的幅值也跟着改变，则它与锯齿波的交点也就改变了。于是 $t_A$ 在时间轴上移动（ $t_B$ 向 $t_A$ 方向移动）。从而达到了移相的目的。

## 4. 脉冲形成电路及脉冲输出部分

$BG_1$ 的集电极的下跳跃信号 $U_3$ 通过 $D_5$ 加在 $C_2$ 、 $R_{10}$ 构成的微分电路上，陡峭的尖脉冲使 $BG_1$ 由截止进入饱和状态，从而也使 $BG_3$ 导通。 $BG_3$ 用以放大 $BG_2$ 所形成脉冲功率，经脉冲变压器送到可控硅的控制极。调节 $R_{10}$ 、 $C_2$ 可以改变脉冲宽度。

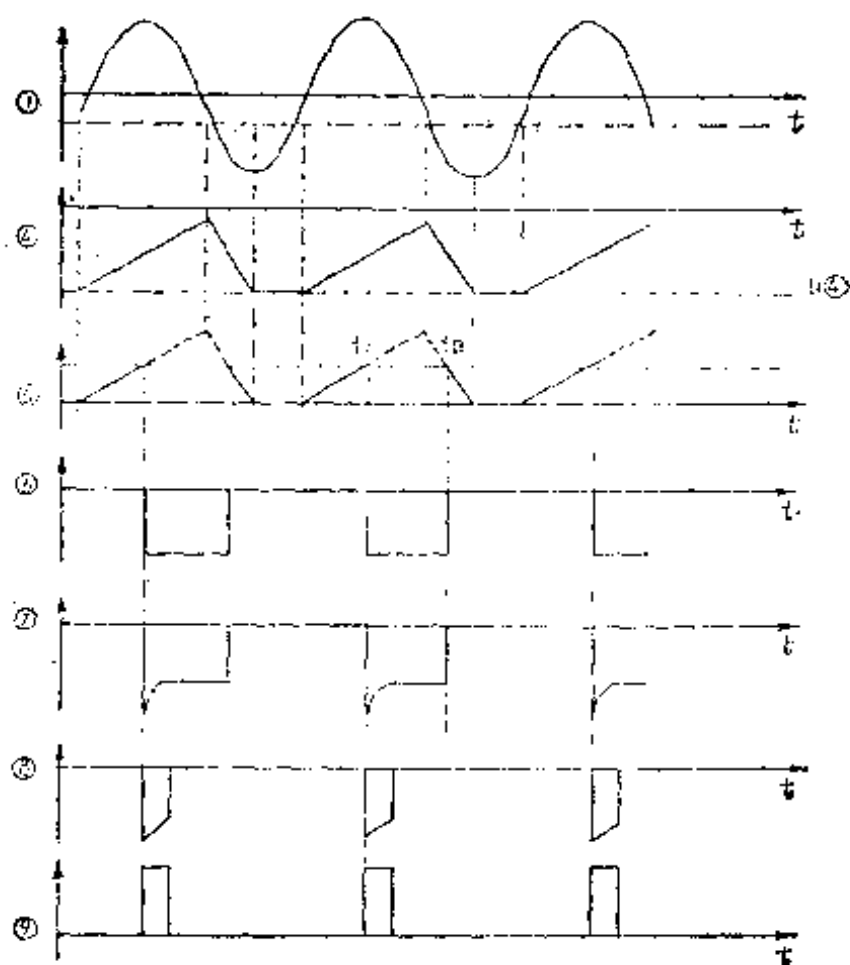


图3.34 触发器各点波形

## 参 考 文 献

- [1] Jarrell-Ash RF Generator.
- [2] 梁文林, 感应加热装置, 机械工业出版社, 1981年。
- [3] 陈新谋, 刘悟日, 高频介质加热技术, 科学出版社, 1979年。
- [4] 潘天明, 电子式高频加热装置, 冶金工业出版社, 1977年。
- [5] 北京广播设备制造厂, 吸收式波长表说明书。
- [6] 夏义峰、计子华, 如何选择高频等离子体发生器的工作状态, 《理化检验》化学分册17, 2 40 (1981)。
- [7] 北京电机修理厂、清华大学自动化系, 可控硅整流装置, 科学出版社, 1971年。
- [8] 别松诺夫等著, 王众论译, 饱和电抗器, 科学出版社, 1955年。
- [9] 北京无线电器件厂期刊, 《集成电瓷》, 2, (1975)。

## 第四章 进样装置

进样装置是ICP-AES装置中的一个重要组成部份，可分为液体进样装置和固体进样装置两大类。液体进样装置，是把样品溶液首先雾化或气化，然后由载气“载”入ICP中。液体进样装置（包括雾化和气化两类装置）可分为：气动雾化器、超声雾化器、电热气化装置、氢化物化学发生气化装置等四大类。固体进样装置的作用是把固体粉末送入ICP或首先把固体气化后再送入ICP。

进样装置性能的优劣，直接关系到ICP-AES的检测能力及精密度等分析性能。至今，进样系统的研究和改进仍是世界上ICP工作者们所注重的课题，从发表的文章看，依然占有相当大的比例。相比之下，溶液进样法远较固体进样法常用和比较成熟。

### 4.1 溶液进样装置

溶液进样装置有雾化和气化送入ICP中的两类装置。雾化装置是把样品溶液用各种不同的雾化器雾化成极细小的微粒并悬浮于载气之中，从而形成气溶胶的装置。气化装置主要有电热气化和化学反应气化两种。

雾化进样法还有去除溶剂和不去除溶剂的两种方式，简称去溶和不去溶。去溶进样方式的示意装置如图4.1。它包括雾化器、加热室（或称为雾室）和去溶冷凝器。不去溶进

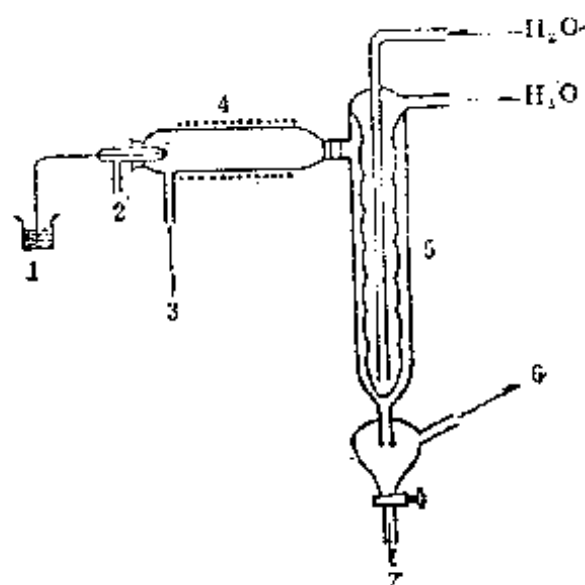


图4.1 溶解进样装置示意图

1. 样品溶液; 2. 雾化器; 3. 废液; 4. 加热室; 5. 冷凝器;  
6. 至ICP炬管; 7. 废液;

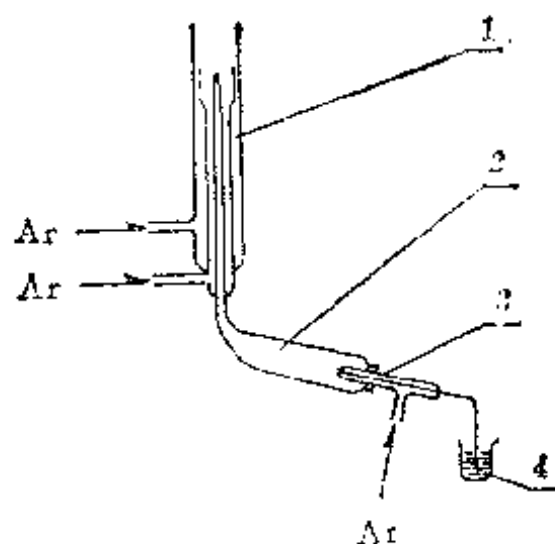


图4.2 不去溶进样装置示意图

1. 炬管; 2. 雾室; 3. 雾化器; 4. 样品溶液;

样方式的示意图见图 4.2，它仅有雾化器和雾室，没有冷凝器。

雾化器中最常用的是玻璃制的气动雾化器，它可分为同心型（或称同轴型）和直角型两大类，国内以同心型更为常用。此外，还有非玻璃的气动雾化器以及超声雾化器。

同心玻璃气动雾化器，制作比较容易、成本低廉、使用方便。缺点是制作时参数不易控制准确，浓度大的样品溶液易发生堵塞现象等。

直角型气动雾化器，与同心型气动雾化器相比，最突出的特点是可喷雾较高含盐量的溶液而不易堵塞。所以，亦多被采用。

超声雾化器，检测能力很强，目前世界上所报导的许多元素的最低的检出限都是用这种雾化器得到的，这类雾化器可雾化高盐溶液；缺点是结构较复杂、制造成本较高、一般需去除溶剂、记忆效应比较严重。

电热气化装置，例如钼片电热装置，一般只在特定情况下才采用。

氢化物等化学发生气化装置，可以成功地用于测定 Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te 和 Hg 等，使这些元素的检出限明显降低，因而也得到广泛的应用，但能测定的元素有限。

#### 4.1.1 同心型玻璃气动雾化器的制作工艺

经验证明，同心型玻璃气动雾化器性能的优劣，对检出限有直接的、明显的影响。对于这种雾化器的制作和选取，应当给予足够的重视。由于这种雾化器的载气，既是把气溶胶“载”入 ICP 的载气，又是雾化溶液使之变为气溶胶的动



力,所以,一个性能优良的雾化器应具备两点:第一,喷出的雾滴要极细,以利去溶(如果需要去溶)和原子化;第二,能喷极细雾滴的载气流量范围,要符合 ICP 系统所要求的流量。也就是说,雾化器要与 ICP 系统“匹配”<sup>[1]</sup>。举例来说,日本岛津生产的 ICP Q-100 型光谱计,采用的载气流量是 1 l/min,假如它原来的雾化器坏了,换用一个 0.2—0.5 l/min 载气流量的雾化器,虽然提升量相近,雾也很细,但是检测能力也不会很好,这可能与二者不够“匹配”有关。

下面,介绍一下同心型玻璃气动雾化器的制作工艺。同心型玻璃气动雾化器可分普通型和撞击球-拉伐尔管型两种。

### 1. 普通型玻璃气动雾化器的制作工艺<sup>[2,8]</sup>

1) 选材料 各种化学性能稳定的硬质玻璃(如国产 3C

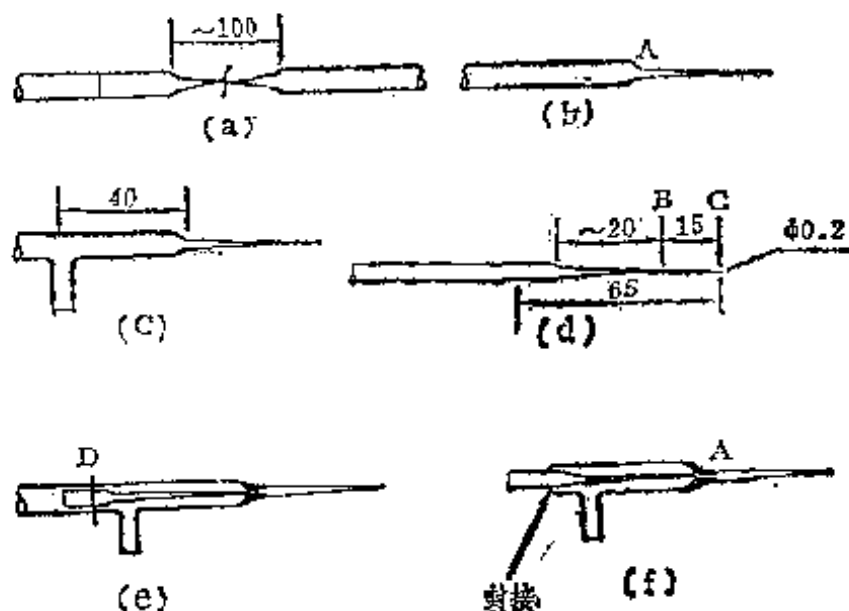


图 4.3 同心玻璃雾化器制作工艺示意图

11号玻璃)都可以。选用直径6—7mm的管子制作外管,4—5mm直径(内径约2mm)的管子制作内管(毛细管)。要求管径粗细一致、管壁厚度均匀、管料无气泡、无气线、光滑透明。

2)制作外管 将直径6—7mm的管料拉成图4.3(a)的形状,从中间切开,再拉成图4.3(b)的形状。要求A点内径小于0.2mm,封死也可以。再继续制成图4.3(c)的形状。

3)制作内管(毛细管) 将4—5mm的管料拉成图4.3(d)的形状,毛细管顶端C处的内径和壁厚,应按照一定的使用要求来制作。一般的规律是,C处内径大,提升量大,内径小,提升量也小。壁厚以0.05—0.1mm为宜。切割毛细管时要从细往粗小心切割,并用带刻度放大镜随时检查。

4)封接 首先将制成的毛细管放入外管内,然后将外管从图4.3(e)所示的D点处切割开。将毛细管C点顶至外管A点附近,至不动为止,封接成图4.3(f)的形状。

5)切割外管顶端 切割时可使外管顶端较毛细管顶端略长一些,以便研磨。

为保证喷口尺寸和同心度符合要求,应特别注意以下几个关键环节:

i.毛细管的控制 拉制毛细管要分三步:扩—拉—再拉。

取外径约4mm、内径约2mm的玻璃管,在一端进行扩展,使外径扩为6mm左右。如果直接拉制,则容易使拉出的毛细管管壁过厚。扩展后,从拉制的内径较粗的毛细管的合适部位(图4.1(d)的B处)再次拉出毛细管。这样制成的毛

细管，内径与壁厚就能基本上符合喷口尺寸的要求。毛细管拉两次，除了可以确保内径和壁厚符合要求外，同时也便于控制雾化器的总长度。此外，拉两次而成的毛细管强度较好，将它插入外管进行封接时不易弯曲成弧形而影响同心度。

在拉制毛细管的过程中，要保持管子的园形，尤其是顶端的园形。在制作外管顶端（图4.1 (f) A处）时，同样也要注意这个问题，这是获得良好同心度的基础。

ii.封接 将毛细管插入外管后，不能在它们平放着的情况下进行封接，必须将封接处抬高，以便使内管的自身重量与外管A处的内壁相接触，这也是为保证同心度需要注意的细节之一。封接完毕要注意慢慢退火，否则玻璃管容易破裂。

iii.研磨 研磨这一步非常重要，研磨时需注意以下两点：第一，把500号水砂纸放在很平的磨板上，倒上一些水，在雾化器喷口顶端垂直于磨板的情况下慢慢细磨；第二，研磨时要在通载气的旁管里通上载气。通载气的好处是，防止细砂堵塞和沾在管的内壁上，同时也便于控制载气流量的大小。研磨时，要边磨边观察载气流量。当磨出间隙，流量计开始显示流量时，要更加小心。边磨边测间隙尺寸，边观察喷雾情况。当载气流量合适，间隙在大约0.03—0.05mm喷雾情况良好时，就可以认为已经磨好，然后，详细测定其参数并用摄谱法进行实验鉴定。成品的基本形状和尺寸，如图4.4所示。

## 2. 带撞击球-拉伐尔管型玻璃雾化器的制作工艺<sup>[4]</sup>

这种雾化器的喷咀部分如图4.5所示。

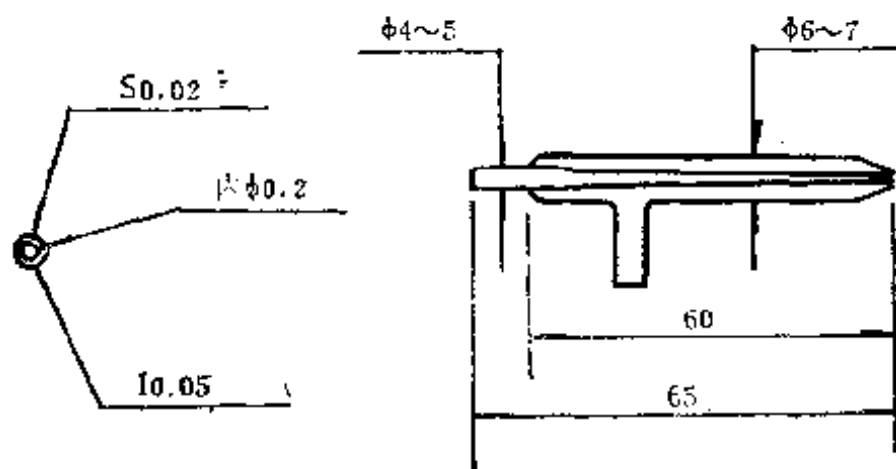


图4.4 同心玻璃气动雾化器

S—壁厚

l—间隙

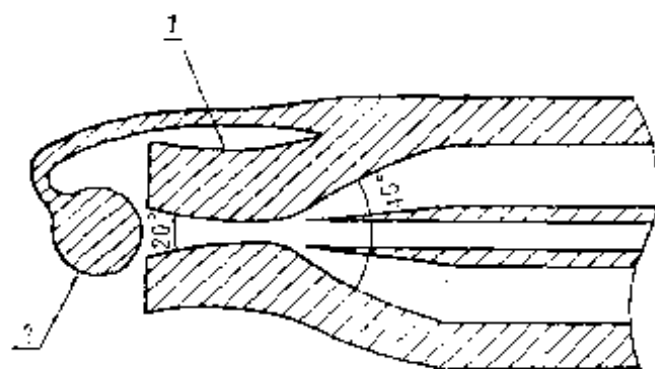


图4.5 带撞击球-拉伐尔管雾化器喷嘴部分示意图

1—节流管

2—撞击球

1) 取一段硬质玻璃管，采用玻璃工通常的工艺吹制成图4.6(a)形状的外管。

2) 将厚壁毛细管的一段吹成薄壁小泡，再拉制成薄壁毛细管；在显微镜下检查壁厚和直径，如果符合要求就将薄壁一端切断并研磨抛光，要求断口整齐无缺损和裂纹。形状如图4.6(b)所示。

3) 将毛细管焊接入外管，如图4.6(c)，然后在马弗炉

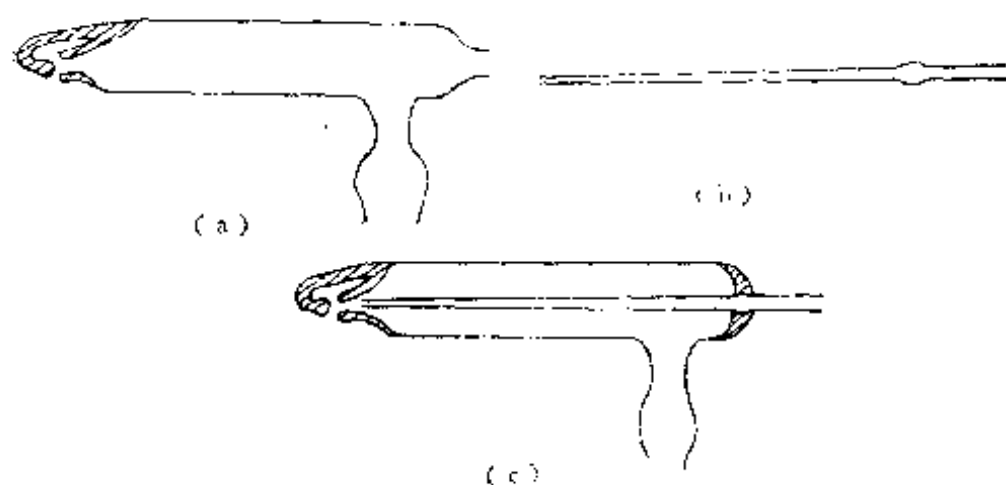


图4.6 撞击球—拉伐尔管雾化器制作工艺示意图

- (a) 撞击球—拉伐尔管雾化器制作工艺示意图，  
 (b) 撞击球—拉伐尔管雾化器制作工艺示意图，  
 (c) 撞击球—拉伐尔管雾化器。

中退火，消除接点处的应力。

4) 退火完毕，一边调整毛细管的同心度，一边调整毛细管端口的位置，一边粗测雾化效率。每个雾化器，其毛细管的位置都有一个最佳点，调整的目的就是找出这个最佳位置。由于全部都是手工操作，外管的收敛角、张角和直径，以及毛细管的直径与壁厚都只能控制在一个大致范围。然而，由于该工件尺寸太小，微米级的差异都是相当大的差异，加之外管收敛角不可能做成直线，因此，这个最佳点是各种条件的综合效果，不一定完全符合设计。

5) 将调整完毕的雾化器放置一段时间，待调整时产生的应力完全平衡后，再精确测定各个雾化器的性能参数。

撞击球—拉伐尔管型玻璃雾化器的成品如图4.6(c)。外管总收敛角为45度左右，节流管（拉伐尔管）长约1.8mm，张角约20度，两部分结合的最狭窄部分的直径约0.3mm，壁

厚 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，其端口处于节流管最狭窄部位的上游，具体位置由实验确定。环形间隙宽约 $10\mu\text{m}$ ，撞击球直径 $1\sim 2\text{mm}$ ，置于节流管出口平面 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 的轴线位置。

#### 4.1.2 同心型玻璃雾化器雾化机理的探讨

雾化机理是相当复杂的，以致到目前为止还没有建立起能被普遍接受的理论。下面仅根据流体力学和空气动力学原理，加以粗浅的分析。

当作为雾化气动力的载气从外管喷嘴喷出时，在毛细管尖端形成负压，溶液在负压作用下从毛细管吸入，当溶液从毛细管尖端冲出时，便在高速气流中被逐渐击碎，加上碎块之间的互相撞击，就成为很细的雾滴。

可以想像，最初当较大的液滴与毛细管断开并在高速气流中运动时，它受到两个力：一个是由表面张力形成的内聚力，其大小为： $4\sigma/d$ ， $\sigma$ 是液体的表面张力， $d$ 是雾滴直径，内聚力使液滴缩成球形；另一个是高速气流作用于液滴上的外力，其大小由下式确定：

$$F_{\text{外}} = \rho_{\text{气}}(V_{\text{气}} - V_{\text{液}}),$$

式中： $\rho_{\text{气}}$ 是载气密度， $V_{\text{气}}$ 是载气速度， $V_{\text{液}}$ 是液滴的速度。

当雾滴初形成时，一是体积大（ $d$ 大），二是速度小（ $V_{\text{液}}$ 小），所以，作用于它上面的外力大大超过其内聚力，致使液滴进一步破碎，形成越来越小的雾粒，直至小滴的内聚力与外力平衡时，才形成与载气速度大致一样的稳定的气溶胶微粒流。一般来说，载气流速越大，喷出的雾滴也越细。因此，为使雾化器喷出尽可能细的雾滴，应尽可能提高载气流速。但是，流体力学中关于渐缩形喷管的理论阐明，通过喷口的气流速度不可能无限地增加，最大速度只能达到

声速。要想使气体从喷口处喷出的速度超过声速，必须改变喷管的形状。

下面，简单介绍戈治昌和王镇岳等所制成的撞击球-拉伐尔管型同心玻璃气动雾化器的工作原理。

雾化器雾滴生成的理论<sup>[5]</sup>告诉我们，在流量小时，雾滴直径与载气速度成反比。想要得到细小雾滴必须提高载气速度，而对ICP来说，在载气流量不变的情况下，想要提高载气速度，一是减小雾化器的环形间隙，二是增加载气工作压力 $P_0$ 。减小环形间隙属于制作中的技术问题，比较容易解决。增加压力 $P_0$ 时，气体的流速和流量发生怎样的变化呢？

若把所研究的气体的流动视为等熵流动，则下述质量流量（注意：是质量流量，一般的转子流量计指示的是体积流量）公式是成立的<sup>[6]</sup>

$$\frac{G}{A} = \sqrt{\frac{K}{R}} \sqrt{\frac{P_0}{T_0}} \frac{M_a}{\left(1 + \frac{K-1}{2} M_a^2\right)^{\frac{K+1}{2(K-1)}}} \quad (1)$$

式中：

$\frac{G}{A}$ 是气体的质量流量（ $G$ 是气体质量， $A$ 是喷嘴处截面积）；

$P_0$ 是滞止压力，即大容器中的压力，也就是雾化器的工作压力；

$T_0$ 是滞止温度，即工作气体温度；

$M_a$ 是截面 $A$ 处工作气体的速度，即声速的倍数；

$K$ 是工作气体绝热系数（空气为1.41，氩气为1.65）；

$R$ 是气体常数。

把同心型玻璃气动雾化器视为渐缩型喷管，工作气体压力为 $P_0$ ，雾化器出口外面（加热室或雾室）的压力为 $P$ ，并把 $P/P_0$ 称作压比，那么， $M_e$ 值由下式表示：

$$M_e = \sqrt{\frac{2}{K-1} \left[ \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1-K}{K}} - 1 \right]} \quad (2)$$

把（2）式代入（1）式，经过计算可得到：

$$\frac{G}{A} = \sqrt{\frac{K}{R}} \cdot \sqrt{\frac{P_0}{T_0}} \cdot \sqrt{\frac{2}{K-1} \left[ \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{2}{K}} - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{K+1}{K}} \right]} \quad (3)$$

由（3）式可以看出，当某种气体流过渐缩形喷管——同心型玻璃气动雾化器时， $A$ 是定值，在滞止参数 $P_0$ 、 $T_0$ 确定之后，质量流量 $G/A$ 仅仅是压比 $P/P_0$ 的函数。

若逐渐降低雾室压力 $P$ ，喷嘴截面 $A$ 的 $M_e$ 数值增大、质量流量增加。当 $P$ 降到 $A$ 处的临界压力 $P_{\text{临}}$ 时， $A$ 出口截面的 $M_e$ 为1，即气体速度已达声速。从这时起，如再降低雾室压力，则不会引起喷嘴出口 $A$ 截面上的压力再降低，仍然维持 $P_{\text{临}}$ 不变。因为此时出口截面上气体的速度已达声速，雾室中的压力扰动是不能在声速气流中向上游传播的。这也就是普通的同心型玻璃气动雾化器喷嘴处的速度只能达到而不能超过声速的道理。

当工作气体在雾化器出口处的速度达到声速时，增大压力 $P_0$ 流速也不再增大。因为雾化器的环隙面积是固定不变的，所以此时气体流出的体积流量不再随压力的增大而增大。然而，由于气体的密度是随压力的增大而增大的，所以质量流量仍在随着压力的增大而增大，换算成大气压力下的体积流量时，也在增大。



在喷嘴前的滞止参数不变的情况下，当喷嘴  $A$  截面处压力为  $P_{\text{临}}$ ，气体速度达到声速即  $M_s$  为 1 时，气体流量为最大流量，亦称临界流量。在临界状态下，由 (2) 式可以得出：

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_{\text{临}}}{P_0} = \left( \frac{2}{K+1} \right)^{\frac{K-1}{K}}$$

代入 (3) 式得到：

$$G_{\text{max}} = G_{\text{临}} = A \sqrt{\frac{K}{R}} \cdot \sqrt{\frac{P_0}{T_0}} \left( \frac{2}{K+1} \right)^{\frac{K+1}{2(K-1)}} \quad (4)$$

因而可以得出以下结论：

第一，在渐缩管型同心玻璃气动雾化器前的气流参数和喷嘴出口截面已给定的条件下，如果雾室压力大于临界压力，则流量就要小于临界流量。

第二，当一种气体流过渐缩管型雾化器时，在截面  $A$  一定的情况下，最大流量为临界流量；要想增大喷管的最大流量，必须提高工作压力。

对于 ICP-AES 来说，追求的目标是在一定的载气流量下，获得尽可能高的载气流速，以便使载气具有较高的动能，使雾化器喷出尽可能细的雾来。那么，有没有办法使雾化器的载气速度超过声速呢？拉伐尔管的结构提供了这种可能性<sup>〔8〕</sup>。

气体在变截面管中作亚声速和超声速稳定等熵运动时，速度  $V$ 、密度  $\rho$  和压力  $P$  的变化与截面  $A$  的变化关系如下：



$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{M_s^2 - 1} \cdot \frac{dA}{A}$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = - \frac{M_s^2}{M_s^2 - 1} \cdot \frac{dA}{A}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\rho V^2}{M_\infty^2 - 1} \cdot \frac{dA}{A}$$

从这些关系式可以看出，气体在变截面管中作等熵运动时， $V$ 、 $\rho$ 、 $P$ 的变化方向与截面积 $A$ 的变化方向及 $M_\infty$ 的大小有关。表4.1统一列出了具体的变化方向，表中的 $x$ 代表沿渐缩或渐扩方向的距离。

表4.1 渐缩管和渐扩管各参数的变化方向

$Ma$	渐缩管  $\frac{dA}{dx} < 0$			$Ma$	渐扩管  $\frac{dA}{dx} > 0$		
	$\frac{dV}{dx}$	$\frac{d\rho}{dx}$	$\frac{dp}{dx}$		$\frac{dV}{dx}$	$\frac{d\rho}{dx}$	$\frac{dp}{dx}$
$< 1$	$> 0$	$< 0$		$< 0$	$< 0$		$> 0$
$> 1$	$< 0$	$> 0$		$> 0$	$> 0$		$< 0$

由表4.1可以得出下面一些结论：

第一，在亚声速（ $M_\infty < 1$ ）等熵流动中，气体在截面逐渐变小的管道（渐缩管）里，速度增加而密度减小，压力降低；在渐扩管里，速度减小而密度增加，压力升高。

第二，在超声速（ $M_\infty > 1$ ）等熵运动中，情况正好与亚声速流动的特点相反：在渐缩管里，气体速度减小，而密度增大压力提高；在渐扩管里速度增加，而密度减小，压力降低。

第三，要获得超声速气流，必须使亚声速气流先在渐缩管中加速，当气流被加速到声速即  $M_\infty = 1$  达到临界状态时，再改用渐扩管，以使气流能继续加速到超声速。这样的喷管

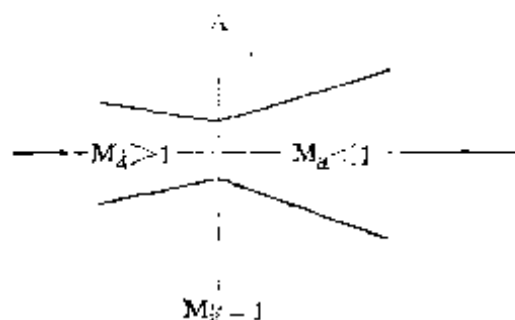


图4.7 拉伐尔管示意图

叫拉伐尔管，如图4.7所示。

戈治昌、王镇岳等，应用拉伐尔管的理论和绕球的气体可以把其流速提高的道理，制作成撞击球-拉伐尔管同心型玻璃气动雾化器，是件非常有意义的工作。

#### 4.1.3 玻璃雾化器各项技术指标的测定

##### 1. 负压的作用及其测定方法

在雾化器工作时，高速载气流从内外管的很窄的环形间隙喷射而出，由于载气是从锥形体散发出去的，由于Venturi效应，使得毛细管（内管）尖端管口处的压力低于周围静止介质的压力，形成所谓“负压”。负压是把样品溶液吸入毛细管的动力。溶液提升量与负压的关系由下式给出<sup>[5]</sup>：

$$Q_L = \frac{\pi D^4 \Delta P}{8 \eta L}$$

式中：

$D$ 是毛细管直径；

$Q_L$ 是溶液提升量；

$\eta$ 是溶液的粘度；

$\Delta P$ 是负压。

$L$ 是毛细管的长度；

由上式可知，在雾化器和溶液一定的情况下， $Q_L$ 与 $\Delta P$ 成正比，即负压越大，提升量越大。但是，ICP-AES所用

的玻璃气动雾化器，其负压的大小，并不能代表其性能的优劣。实际上，有的雾化器虽然负压小，提升量小，但性能也并不坏。

负压的测量装置非常简单。一般来说，只需在导液毛细管尾端接上一个U形压差计或能测量压差的其它装置就可以了。图4.8就是一个测量负压的简单装置<sup>[4]</sup>。

雾化器工作时造成负压，水银受负压作用而上升；其液面的高度差就是负压的大小，即毛细管出口处压强减去当时当地的大气压强，由于此值是负值，所以叫负压。

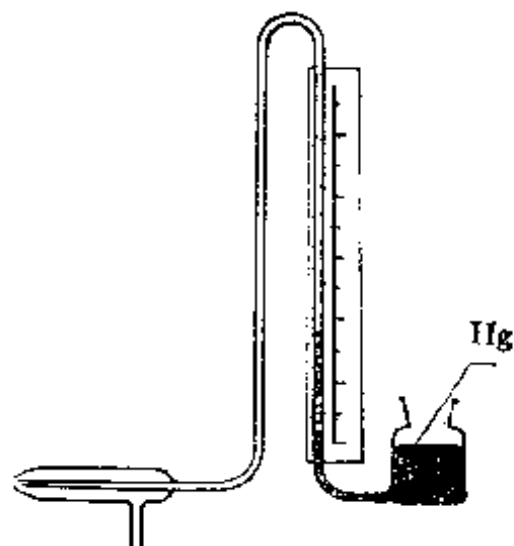


图4.8 测量雾化器负压的简单装置

另外，一般地说，同心度越好，负压越大，雾化效率也越高。同心度对雾的质量好坏和雾化效率的高低，都是很重要的，制作时应当充分注意。

## 2. 提升量和雾化效率的测量

“提升量”一词指的是，单位时间内雾化器所吸取的溶液的量，用毫升/分表示。提升量的测量也不复杂，粗略的作法是：吸取一定体积( $V$ )的溶液放入一尖底试管中，用雾化器进行雾化，同时记下把溶液全部雾化完（从雾化器完全喷出）所需时间( $t$ )，提升量= $V/t$ （毫升/分）。

“雾化效率”，是指雾化成细雾的溶液量在提升总量中所占的百分比。测量雾化效率的方法是多种多样的，图

4.9所示是其中的一种。

取 $A$ 重量的溶液置于容器1中，待喷雾一段时间之后，再称所剩溶液的重量（设为 $A'$ ）和容器2中废液的重量（设为 $B$ ），那么，该雾化器的雾化效率就可由下式计算出来：

$$\text{雾化效率} = \frac{A - (A' + B)}{A} \times 100\%$$

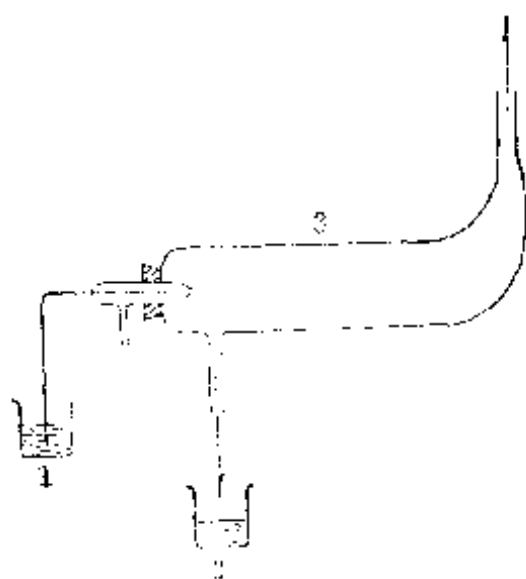


图4.9 测量雾化效率的简单装置

1. 样品溶液；2. 废液；3. 雾室；

这种测量方法（差减法）误差较大，且往往偏高。对普通的同心型玻璃气动雾化器来说，雾化效率大约是3—5%；ICP点燃与否，这个数值也会有些差别。

#### 4.1.4 同心型铂-钨毛细管气动雾化器

Veillon和Margoshes<sup>[7]</sup>用铂-钨毛细管制成一种同心型气动雾化器，其结构和形状如图4.10所示。

这种雾化器，主体是用不锈钢制成的，铂-钨（90%Pt，

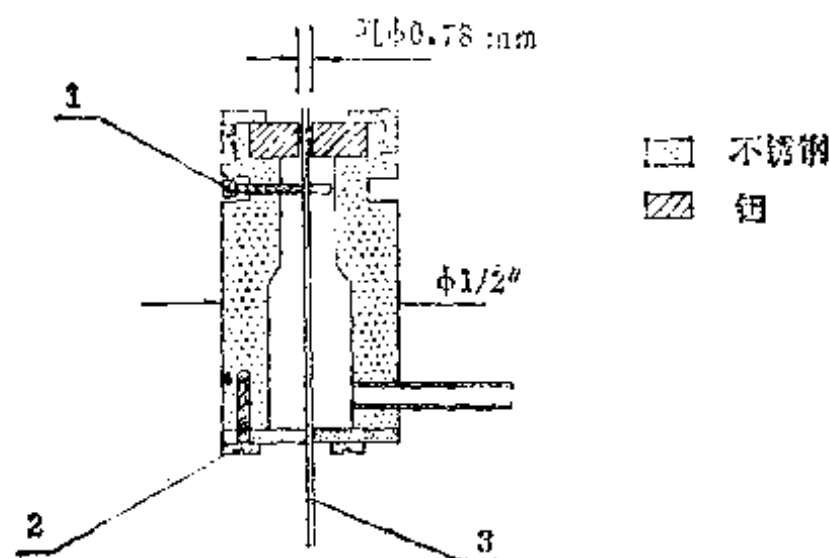


图4.10 同心型铂-钌毛细管雾化器

1. 相距120°螺丝；2. 相距120°螺丝；3. Pt-Ru管。

10%Ru) 毛细管穿过上片 (钽片)、下片的同心小圆孔，可用上部的三个相距120度的螺丝调节，使其处于钽片小孔的中心，且高低适中。

同心型铂-钌毛细管气动雾化器与同心型玻璃气动雾化器的工作原理是一样的，当工作气体从底部侧面进入空腔时。高速气流从钽片小孔向上射出，在铂-钌毛细管顶端形成负压，吸入溶液，喷成细雾。

据介绍，这种雾化器，在 $3.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下，当氩气以1.7升/分的流速通过钽片小孔时，它能以2.3毫升/分的速度提取溶液样品。它的优点是，各个参数，如毛细管直径、钽片小孔的大小等，在制作时可以比较精确地控制，因而可以复制；其次是，可以拆卸，便于清洗。

#### 4.1.5 直角型气动雾化器

所谓直角型气动雾化器，就是雾化气体的射出方向与溶

液提取管成直角的气动雾化器。由 Kniseley 等<sup>[8]</sup>设计的直角型气动雾化器如图4.11所示。

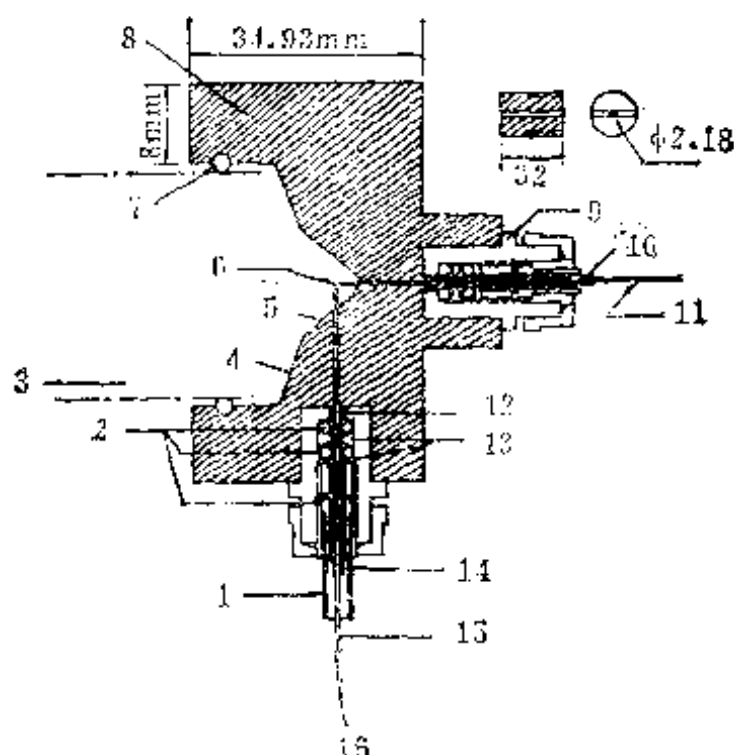


图4.11 Kniseley 等设计的直角型气动雾化器

- |                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| 1. 针保护装置 (不锈钢) ;      | 2. “O” 型环;           |
| 3. 至雾室;               | 4. 70° 锥度;           |
| 5. 40° 锥度;            | 6. 针之间距离 (0.076mm) ; |
| 7. “O” 型环;            | 8. φ50 的聚四氟乙烯主体;     |
| 9. 改进型BEKORON配件;      | 10. 套;               |
| 11. 玻璃针 (孔φ0.218mm) ; | 12. 不锈钢套管;           |
| 13. 铜环;               | 14. 套;               |
| 15. 玻璃针 (孔φ0.218mm) ; | 16. 提取溶液             |

雾化器的主体由聚四氟乙烯制成，其内径由加热室的尺寸决定，溶液提取针和雾化气针均是由玻璃制成的，具体作法是，把25微升的玻璃微量移液管加热拉长形成尖端，然后把它磨成适当的孔径；雾化器针端孔是0.23mm，溶液提取

针端孔是0.25mm。为了便于固定和减少损坏，针用不锈钢皮下注射针套住，并用环氧树脂把其粘在一起。带套的针通过两个圆环插入到聚四氟乙烯主体中，并用闭锁塞固定。

这种直角型气动雾化器需要仔细调节，并在调节时注意人体安全。先调节溶液提取针（垂直移动和转动），直到横向定在中心并恰恰低于雾化器的垂直中心。再调节雾化器针直至两针之间的距离为0.15mm左右为止。这时，再把两个针用闭锁塞固定好，这样就算粗调完毕。

一定要注意，雾化气针是要通过高速气体的，如固定不紧的话，就可能被高速气流抛射出去，伤害人体。为防止出事，最好在调节时加防护装置。然后，再加上气体引入管，把气压调到适当的压力，通入气体。再稍微松动溶液提取针的闭锁塞使针能够微微移动。如果在较暗处观察并用亮光束横照在雾滴流上时，可以清楚地看出雾化效果的好坏。让溶液提取针微微地垂直移动和旋转，直至用最小气流也能得到一个均匀的圆柱形雾滴流为止，再用闭锁装置固定紧，就算调试成功。据介绍：调好的雾化器，当氩气流量为1升/分时，提升量为3毫升/分。

还有许多其它形式的气动雾化器，例如V型槽雾化器<sup>(6)</sup>，可雾化高盐溶液和有悬浮物的溶液，还有其它形成雾化器，不再一一介绍。

#### 4.1.6 国外使用的超声雾化器

自1964年开始，国外就有应用超声雾化器的。前面已经谈到过，超声雾化器的优点是检出能力强，可雾化高盐溶液，雾化效率高，载气流量和雾化气流量均可分别调节。缺点是记忆效应大、设备复杂以及需要去溶装置。连早期研究



将超声雾化器应用于ICP-AES的人都曾认为，超声雾化器只适用于科学研究，不适用于各种例行分析。国外ICP-AES商品仪器也很少配带超声雾化器。

国内在超声雾化器的研制方面，最近有了较大进展。

下面，按时间顺序简单介绍国外的几种超声雾化器，以便有个历史的了解，然后再介绍我国的超声雾化器。

### 1. Wendt 和 Fassel 型超声雾化器

最初（1964年）把超声雾化器用于ICP-AES的是West和Hume<sup>[10]</sup>。1965年，Wendt和Fassel对上述雾化器作了改进。1968年Fassel和Dickson把另一种形式的超声雾化器用于熔融金属的连续超声雾化<sup>[11]</sup>。1974年，Scott、Fassel和Kniseley又把经过改进的超声雾化器用于ICP-AES<sup>[12]</sup>，但是，没有发表详细资料。

在此，仅把1965年Fassel等所使用的超声雾化器加以介绍。

i. Wendt和Fassel<sup>[12]</sup>，1965年所用的超声雾化器如图4.12所示。

边长10cm的聚焦室装满水，超声换能器板被环氧树脂密封于聚焦室底。8cm焦距的平凹面球形（Lucite）聚焦透镜被安放在换能器板上方。样品室为平底，底厚约1mm，能放10—20ml溶液；可以拆卸，每个样品用过之后可以另换溶液。样品室底部与透镜的距离要调到适中，以便产生的雾量最大。

在工作时，超声波被球形Lucite透镜聚焦在液体表面。在较低功率下，超声波使样品溶液表面产生一个高约1cm的液峰。当功率增加时，液峰增高但变得不稳定，最后破裂成

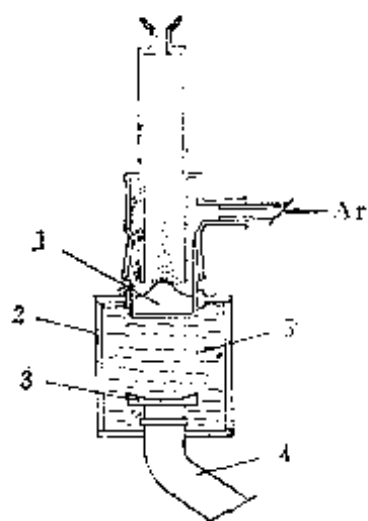


图4.12 Wendt和Fassel用的超声雾化器 (1965)

- 1. 样品溶液;
- 2. 聚焦室;
- 3. 聚焦透镜;
- 4. 转换器;
- 5. 水。

一个高约15cm的喷溶液的“喷泉”。当功率达到适当数值时,可得到直径约 $5\mu\text{m}$ 的细雾。这些雾滴被载气流带入加热室或直接送入ICP。

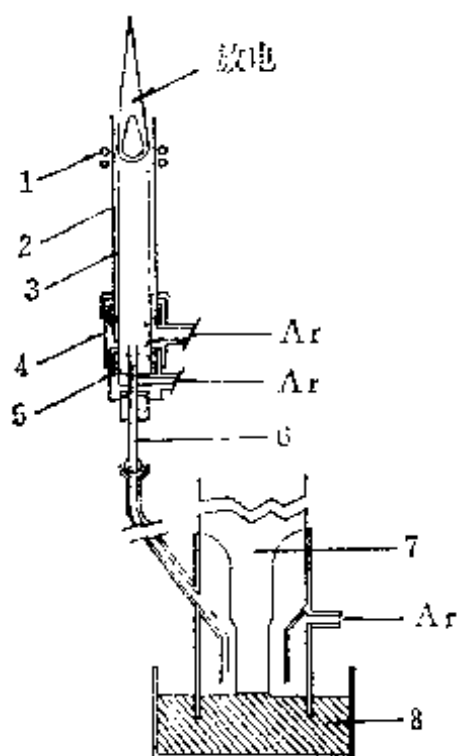


图4.13 Fassel和Dickson用于熔融金属的超声雾化器

- 1. RF线圈;
- 2. 石英外管;
- 3. 石英内管;
- 4. 管座;
- 5. 管座;
- 6. 气溶胶进入管;
- 7. 超声探头;
- 8. 液体金属。

ii. 1968年, Fassel和Dickson用于熔融金属连续超声雾化的超声雾化器如图4.13所示。

带有探测器装置和阶梯操纵杆的 $A_{26}-KH_3$ 型超声波发生器的探头被密封于特制的雾化器罩中。当操纵杆的扁平触点进到与熔融金属表面接触的位置时, 就产生毛细管波, 这种波的波长, 由下式决定:

$$\lambda = \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式中:

$\sigma$ 是表面张力;

$\rho$ 是液体密度;

$f$ 是超声波的频率

假设使用足够的超声能量, 这种毛细管波就在液体表面断开形成微粒, 微粒的大小由下式表示:

$$d = 0.34\lambda \quad (2)$$

式中,  $d$ 是微粒的直径,  $\lambda$ 是由(1)式决定的毛细管波波长。

当载气氦的流速超过微粒的极限速度时, 就能把它们带入ICP进行激发。Fassel等还根据他们的测量指出, 对于Sn基合金, 大多数微粒的直径等于或小于 $12\mu\text{m}$ 。当然, 较大的微粒虽然能够产生, 但并不能被氦气带入等离子体中。

## 2. Boumans 和 de Boer 型超声雾化器

1972年, Boumans 和 de Boer 发表了用特制超声雾化器所作的33种元素的检出限数据<sup>[13]</sup>, 引起了ICP-AES工作者的很大兴趣。

1975年, 他们又发表了用经过改进的超声雾化器所作的

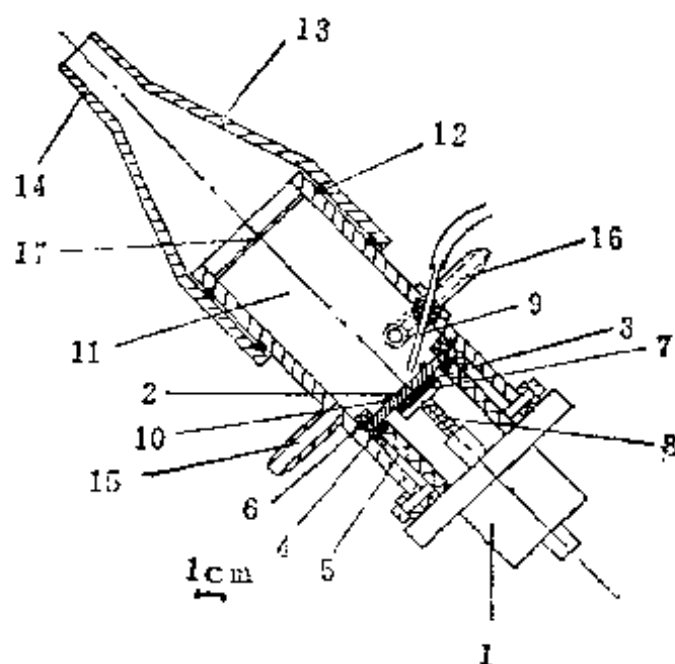


图4.14 Boumars 等使用的超声雾化器

1. LKB超声雾化器NB100型的超声头；2. 换能器板；3. 石英晶体；4. 螺旋环；5. 螺纹头；6. 密封圆形垫圈；7. 蘑菇状电极；8. 同电极接触的弹簧；9. 引入样品的可调毛细管；10. 为稳定操作粘在换能器板上的直立橡皮环；11. 雾室；12. 与超声头密合的雾室有机玻璃座；13. 用圆环密封于有机玻璃座上的雾室的圆形玻璃罩；14. B<sub>24</sub>接头；15. 排水管；16. 载气的切线入口管；17. 渗透扰流器板；

32种元素的更好的检出限<sup>[14]</sup>数据。到目前为止，其中多数元素的检出限仍是世界上所发表的检出限数据中最好的。

在工作时，样品溶液经毛细管（9）注入到换能器板（2）上，由于橡皮环（10）的限制，溶液基本均匀分布于板上。超声头（1）把超声能量经压电石英体（3）、换能器板（2）传递给溶液。于是，溶液呈极细小的雾滴充满雾室（11），切向引入的载气把雾滴经扰流器板（17）沿一定气路带入加热室或直接进入ICP。由于超声雾化器与垂直方向成45°角，冷凝液能自动从排水管（15）流出。

由图4.14可以看出，超声波的功率将集中在换能器板（板径=42mm，石英晶体直径=蘑菇状电极直径=25mm）的中央部分。由于在换能器板的中心有一个用聚醋酸乙烯酯基胶合剂粘在板上的橡皮环（它不会明显减弱超声波振动），溶液分布较均匀，即超声负载较为固定，所以稳定性和雾化效率都比较高。原设计者还指出，橡皮园环的最佳尺寸（外径和厚度），不仅与石英晶体以及蘑菇状电极直径有关，而且与溶液注入到换能器板上的速度有关。他们认为，外径24mm、厚2.7mm的橡皮环是最佳的，工作很稳定。

### 3. Olson型超声雾化器<sup>[15]</sup>

为了进一步提高超声雾化器的性能，Fassel 又和 Olson 一起设计出较Boumans等人的超声雾化器更为简单的超声雾化器，而且性能更好，这种雾化器如图4.15所示。

这种雾化器有五个特点：

第一，硼硅酸盐玻璃园柱体（扁平尾板厚度等于超声波的波长），不仅声学耦合的效果较好同时还给密封换能器及其电线提供了保护，以免被样品溶液腐蚀。换能器用胶合剂贴到尾板上。

第二，使用去离子水为循环水，能使换能器在高功率（产生的雾多）下，以高度的频率稳定性（~0.1%）长时间地进行工作。

第三，蠕动泵的聚四氟乙烯样品引入管，把样品溶液以不变的速度直接输送到雾化器表面。因而改进了雾化的稳定性，防止了前面样品冷凝液再雾化造成的污染。蠕动泵备有操作按钮，能进行高速清洗，替换样品的简单装置使样品的更换十分方便，并能在样品与样品之间进行快速清洗。

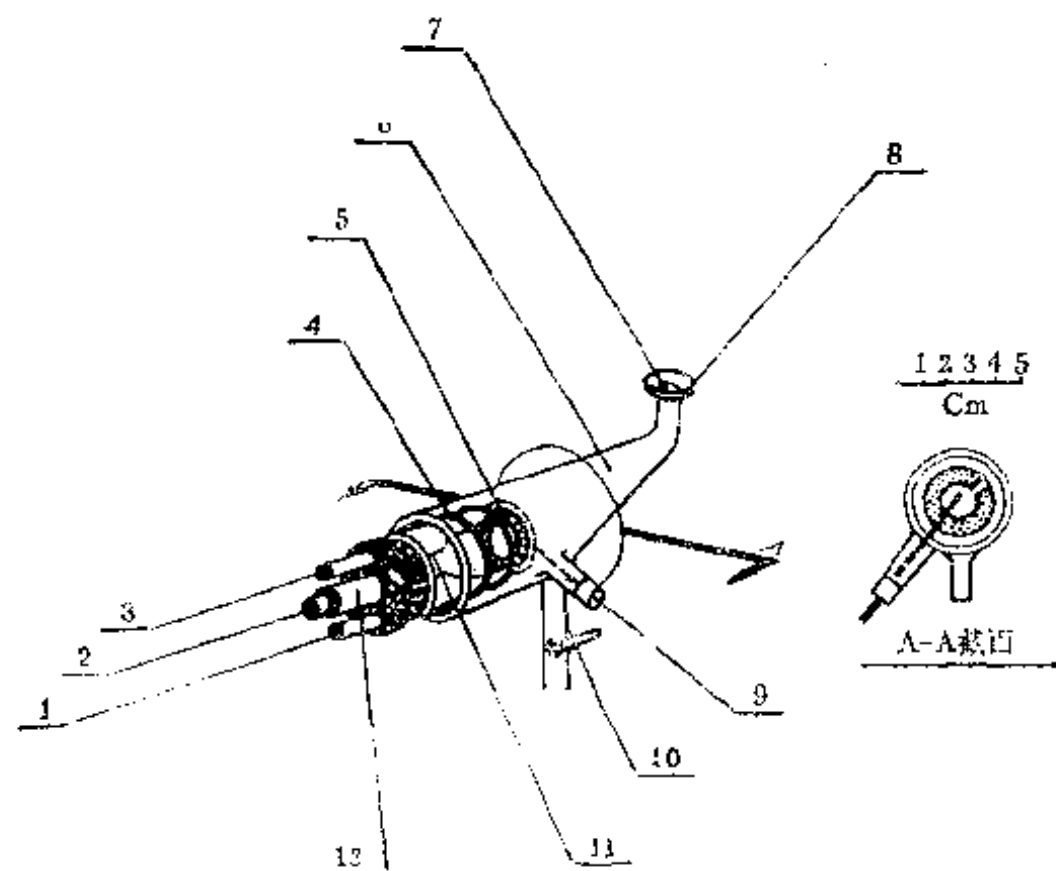


图4.15 Olson 等用的超声雾化器

1. 进水口； 2. RF输入； 3. 出水口； 4. “O”型环； 5. 换能器；  
 6. Pyrex玻璃； 7. 气溶胶出口； 8. 19/8球形接头；  
 9. 样品进口（聚四氟乙烯）； 10. 载气Ar进口； 11. 钢夹引线；  
 12. 环氧树脂制BNC连接器；

第四，雾化器水雾室的设计较合理，使之能较好的混合和输送气溶胶。在工作时，水雾室充满气溶胶的“云”，这种“云”被引入的载气气流连续地混合，当其通过水雾室的锥形部份和它的右上角的排气管装置时，气溶胶被集中并随之进入去溶装置。排气管能阻止大的气溶胶液滴到达去溶装置，避免了液滴在加热室中散落造成瞬间气化而产生的波动。由于雾化表面几乎是垂直的，所以重力能使废液迅速被

排除。同样，水雾室“墙壁”的倾斜也能迅速地使冷凝液流走。

第五，载气进口管位于气溶胶密度最低的排出废液的下水管内，下水管口径较大，载气进口管是喇叭形。这些措施对于防止载气的波动以及被沉淀物堵塞都是行之有效的。

Olson 等人设计的这种雾化器，其检出限的数据可与 Boumans 等人的超声雾化器相比。

以上介绍的几种超声雾化器结构虽然各不相同，但它们都具有以下三个共同之处：

第一，气溶胶产生的速度与载气流速无关。因此，能够独立地改变气溶胶产生的速度和载气流速，使其分别适用于 ICP 工作的最佳工作条件。这与气动雾化器的特点——气溶胶产生的速度与载气流速密切相关——是截然不同的。

第二，这些雾化器比气动雾化器能够产生较大密度和较均匀的气溶胶，为提高检出能力提供了有利条件。

第三，产生的气溶胶，其颗粒的大小随频率而变化，在一定的范围内，能够利用提高超声波频率的办法来产生较细的气溶胶。较细的气溶胶可以更有效地输送，较快地去溶，并且更易于原子化。

#### 4.1.7 国产 GPW 型光谱分析用超声雾化器

国产“GPW 型光谱分析超声雾化器”（以下简称 GPW 超声雾化器）是由广东省汕头市光电研究所、广东省测试分析研究所、北京第五研究所共同研制成功的，是我国第一种专用于 ICP-AES 的商品化超声雾化器。该仪器的实物照片见图 4.16。

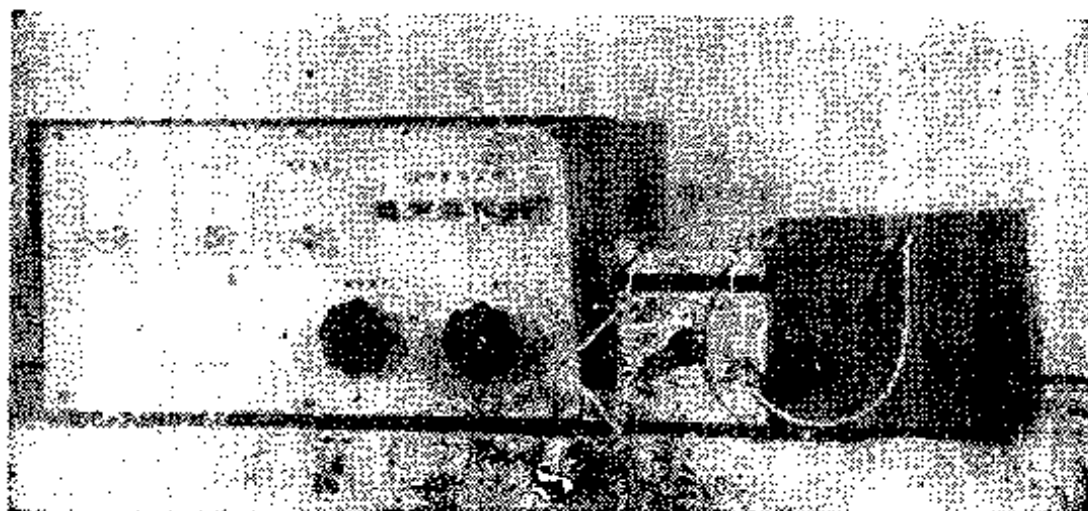


图4.16 GPW超声雾化器

### 1. GPW超声雾化器的工作原理

超声频电发生器的电磁振荡通过高频电缆加到雾化装置中的锆钛酸铅压电晶片上，晶片在高频电压作用下便产生同频率的厚度振动，将电磁能转换为机械能产生超声波。超声波把由输液蠕动泵输送到石英片上的样品溶液雾化成细雾，载气把细雾送入加热室（或不去溶系统的雾室），最后进入ICP进行激发。

### 2. 雾化装置的工作原理及特点

GPW超声雾化器的雾化装置，其基本结构如图4.17所示。

我们知道，当超声波连续辐射到液体中的时候，在传播的过程中，形成周期性的、交替的正声压（压缩相位）和负声压（稀疏相位），在负声压（稀疏相位）相位时，液体中产生负压，液体被拉伸而破裂，其连续性受到破坏而出现细小的空穴，形成气泡。在负声压过后随之而来的正声压使空穴受到迅速冲击而闭合，气泡附近在瞬息之间形成局部的、



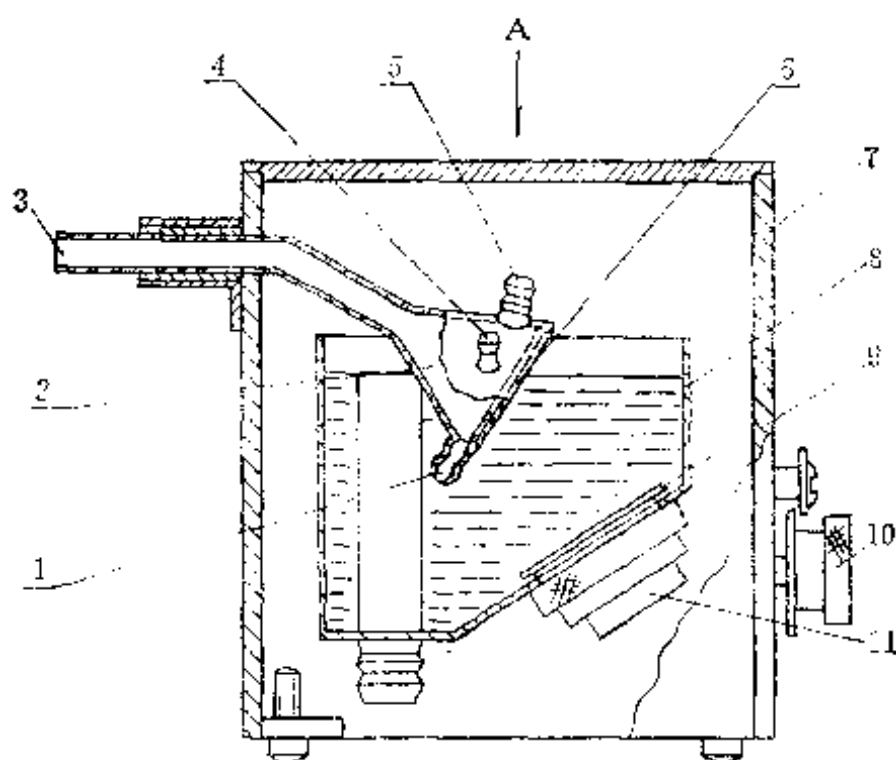


图4.17 GPW超声雾化器雾化装置结构示意图

- 1.废液口； 2.雾室； 3.雾化出口； 4.载气口； 5.进样口；  
6.石英片； 7.雾化装置外壳； 8.耦合水箱；  
9.钽钛酸铅压电晶片（换能器）； 10.蜗轮蜗杆； 11.晶片盒；

强烈的激波，其数值一般为几千个大气压。由于液体与空气的分界面处具有空化作用，当超声波的功率足够大时，在液体表面便形成雾，这就是超声雾化的简单原理。

GPW 超声雾化器最突出的特点是采用了板波模式结构。所谓板波模式，就是把由换能器产生的超声波通过耦合水连续辐射到与其成一定倾斜角的板体（石英片）的下界面，当入射波引起的扰动以所谓“视速度”沿板壁传播时，只要选择适当的入射角和超声频率，使该速度与特定板体（石英片）中固有的自由弯曲波的传播速度一致时，板体的

透声系数将达到100%，板体上界面的样品溶液层将几乎封闭全部透过的超声波能量，从而形成强烈的持续雾化。

板波模式雾化的特点是：1.能连续、均匀地雾化样品溶液。2.超声波的全部能量封闭在待测溶液层中，因而比直接纵波法具有更强烈的雾化能力。3.耦合水兼作晶片冷却水，晶片形成单向辐射，有效地利用了超声能量，同时避免了晶片损坏等故障。

据介绍，GPW 超声雾化器记忆效应小（甚至比气动雾化器还小）、雾化效率高、能够连续进样（配有蠕动泵）、可用于高含盐量试样溶液的分析，检出限和雾化效率均优于气动雾化器，为国内ICP-AES工作提供了一种新型进样工具。

#### 4.1.8 电热钽片气化装置

电热气化装置有很多种，图4.18所示的是一种电热钽片气化装置<sup>[16]</sup>。

厚0.13mm的 $30 \times 10 \text{ mm}^2$ 的钽片3，用4—10的铜元件固定在铝座上，用火熔岩垫圈6使钽片3与铝座12绝缘。外径55mm、高35mm的石英罩1把上述组件和氩气进口13罩住。2是带凹槽的橡皮垫圈，把它放在石英罩下，再用三个铝调整片14把石英罩压紧。石英罩1上有两个小孔，16是出气孔，载气氩出此孔进入等离子炬中；15是进样孔，平常用橡皮隔板密封，打开后，可使高达200 $\mu\text{l}$ 的样品溶液加到钽片的凹处。

开始工作时，把1—200 $\mu\text{l}$ 的样品存放于钽片上，用10—17A的电流把水汽化，并灰化淀积物。然后，自耦变压器调到气化位置（电流约100A），这时，一个反复电路开

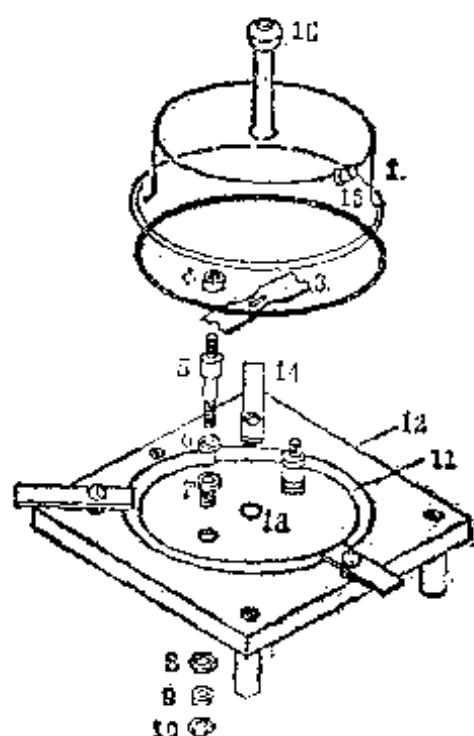


图4.18 钽片电热气化装置

1. 石英罩;
2. 圆垫圈;
3. 钽片;
4. 一10铜柱装置;
6. 火熔岩垫圈;
11. 带凹槽的圆环;
12. 钽座;
13. 氩气进口孔;
14. 用于把罩子压到钽座上的  
钽调整片;
15. 样品进入孔;
16. 携带样品的载气通向炬的  
出孔;

关快速而准确地把这个电流传给钽片。钽片温度很快上升到 $1800^{\circ}\text{C}$ 左右，基体和杂质元素很快气化并被载气带到冷凝器或ICP内。此装置一小时可测定20—30个样品，钽片的平均寿命是200—300个样品。

该装置的设计者指出：用电热钽片气化、ICP激发所能达到的检出限，比1974年以前雾化法进样所得检出限的最好数据还要低1—2个数量级。

电热钽片气化装置，虽然检出能力强，但由于这种装置操作比较复杂，所以仍未被普遍采用。

#### 4.1.9 氢化物等化学发生气化装置 [17, 18]

化学发生气化法的原理非常简单，只要是能在化学反应中生成气体因而能被载气带走的元素，都可用这类方法进样。最常用的是氢化物化学发生气化法。能生成氢化物的元

素主要有Sn、Ge、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te等；在还原剂作用下，汞盐可还原成汞蒸气而气化。这种方法在原子吸收光谱法和原子荧光光谱法中早已得到广泛的应用。

氢化物-ICP的主要优点是检出限一般比气动雾化法低约两个数量级，因而也受到ICP光谱分析工作者的重视。

#### 4.1.10 去溶装置和雾室及其它装置

##### 1. 去溶装置

对于溶液气溶胶雾化法，尽管气溶胶的微粒已经很细小，但是，除被分析元素外，还包含有水（也可能有其它溶剂）和酸分子等等。这些水分子进入ICP后，在离解和电离时就要吸收大量的热，降低炬的温度，甚至使炬熄灭。因此，把溶剂除去是有某些益处的。主要的是，既要把溶剂除去，又要尽可能减少被分析元素的损失，这就要求从雾化器喷出的雾滴中的溶剂首先充分汽化，然后再把溶剂（通常是

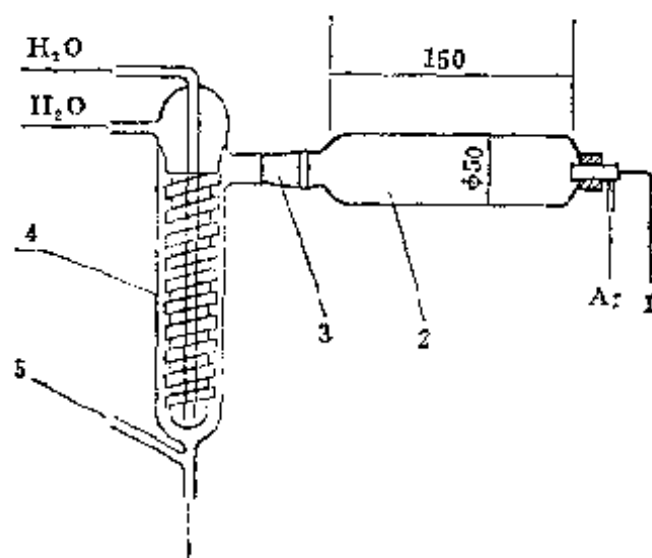


图4.19 Veillon等使用的加热室和去溶冷凝器

1. 样品溶液；2.  $2.6'' \times 1/2''$  288W 缠绕的加热室；3. 磨口 (24/40)；  
4. Friedrichs 冷凝器 (改进型)；5. 至炬管；

水) 冷凝下来, 以与被分析物分开。为此, 可在雾化器和 ICP 之间增加一个加热室和冷凝器。

Veillon 和 Margoshes<sup>[7]</sup> 指出: 增加一个加热室可使检出限降低大约 10 倍。

图 4.19 所示的是 Veillon 和 Margoshes 设计的加热室和去溶冷凝器。右端的雾化器是前面介绍过的同心型铂钉毛细管气动雾化器 (见 4.1.4 节中图 4.10)。加热室由玻璃制成, 直径约为 5cm, 长 15cm, 用电热方法进行加热。冷凝器是 Friedrichs 式冷凝器的改进型。冷却水从中心管进入, 从中间管流出。被加热室加热后的载气携带溶剂已充分汽化的气溶胶从很薄的夹层中通过时, 水蒸汽被冷凝成水而从排水管流出 (一部分被分析元素也随之排出), 干气溶胶被送入 ICP 中去原子化和激发。

据原设计者介绍, 这套去溶装置气流速度低、溶液提取速度大、雾化效率高、溶剂去除效率高、操作方便。该系统的总效率——定义为冷凝器喷出的金属量与原溶液中的金属量的比值——可达 35%。

Veillon 和 Margoshes 测量总效率的具体办法是: 雾化器吸入浓度为  $100\mu\text{g}/\text{ml}$  的锂盐溶液 10ml, 待全部溶液消耗完之后, 把冷凝器收集的全部冷凝液和雾化器、加热室、冷凝器的洗涤液合并在一起, 稀释至 100ml, 用火焰发射光谱法测定, 测得每毫升溶液中含有  $6.5\mu\text{g}$  的锂, 那么 100ml 中共含锂  $650\mu\text{g}$ , 所以总效率是 35%。

国内常用的去溶装置如图 4.20 所示。这种去溶冷凝器, 采用了双层水冷式, 由于水冷效果比空气冷却效果好, 所以冷凝器总的冷却效果比单层水冷式应当更好。这种冷凝器的

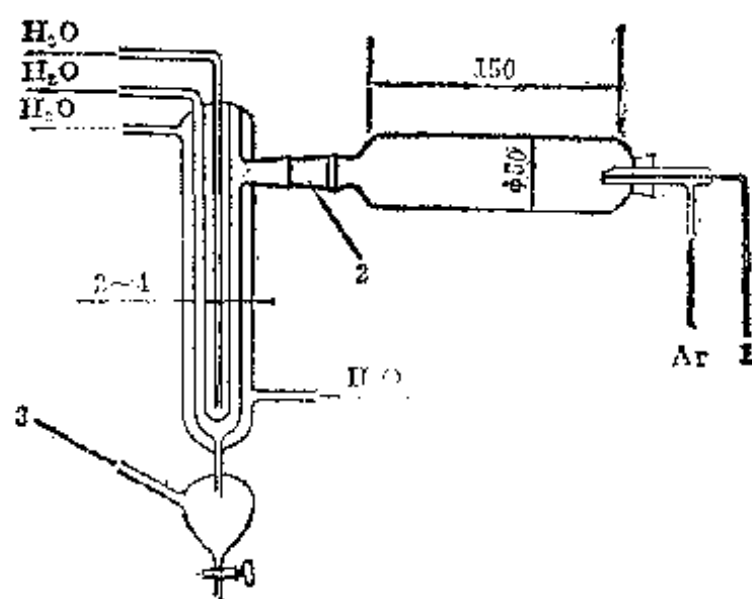


图4.20 国内常用的去溶装置示意图

1.样品溶液；2.磨口；3.至炬管。

加工制造也比Friedrichs冷凝器容易。

此外，这种去溶装置在冷凝器的下面还增加了一个储备冷凝液的缓冲漏斗，在制作时应将通向ICP的出气孔开在漏斗的中间靠上一点，而不要开在漏斗进口的颈上。因为，当开在颈上时，漏斗里可能积存样品干气溶胶气流，而产生记忆效应。

## 2. 雾室

尽管增加加热室和去溶冷凝器提高了ICP-AES的检测能力，但是，既增加了装置的复杂性，又容易产生“记忆效应”。不去溶进样不仅记忆效应小，而且稳定性也较去溶进样好的多。不去溶进样系统，不需要冷凝器，但必须有一个雾室，以便排出废液（未雾化的溶液）并使进样的稳定性有确实保证。

雾室的结构主要有双管式和单管式两类，形状和尺寸是多种多样的，常见的单管式见图4.9；常见的双管式见图4.21。

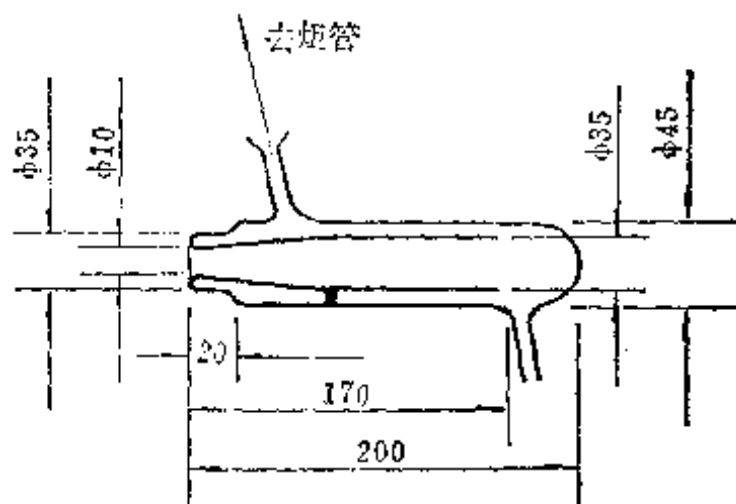


图4.21 双管雾室

对于图4.21所示的双管式雾室，工作时同心型玻璃气动雾化器的喷嘴自左侧中心管的小孔内插入，中心管与外管之间由聚四氟乙烯环塞塞紧。喷雾时，载气氦携带气溶胶高速向右运动，大颗粒的雾滴凝聚而成废液，细雾经外管与内管之间的间隙进入ICP。中心管（内管）的用途是把正向和反向的气溶胶微粒流分开，以减小气流的扰动，增加稳定性。据原文献<sup>[12]</sup>介绍，对于该装置，在1.4ml/min氦气流量下，气溶胶进入等离子炬的速度大约是0.1ml/min溶液，雾化效率约为3%。

不去溶进样装置简单，记忆效应小，稳定性好，但检出限却不如去溶进样装置，一般大约差一个数量级左右。究竟采用哪一种进样装置，要根据具体工作要求来决定，当需要高检出能力时，可采用去溶进样装置，否则，以不去溶进样装

置为宜。目前的国外商品仪器，用不去溶进样装置的甚多。

### 3. 其它装置

#### i. 废液排出装置

不去溶进样系统的废液排出装置，可采用图4.22所示的装置。

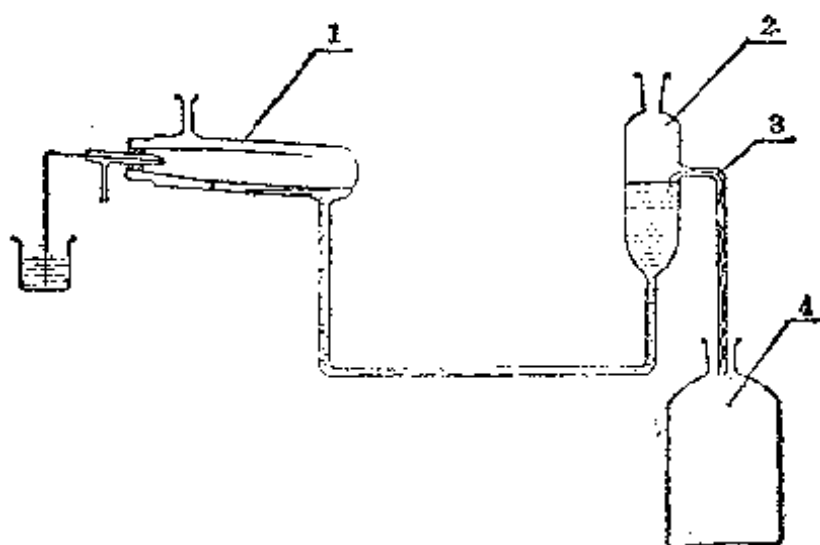


图4.22 废液排出装置示意图

1. 双管雾化室；2. 小废液瓶；3. 塑料丝；4. 大废液瓶

废液排出装置的作用，一是要封住气溶胶，防止从废液排出孔逸出；二是稳定的将废液排出，减少或消除因一滴一滴排出废液所造成的脉动。

安装时，双管雾室左端略抬高一点，当有废液积存时便流向右端，小废液瓶的液面与双管雾室（用单管雾室也可）内的液面保持一定高度，当它们的高度达到小废液瓶废液排出口附近时，废液便沿着放在废液出口管内的一束塑料丝慢慢“爬”出，流入大废液瓶。这束塑料丝的作用，就是使废液不是一滴一滴的滴出，从而减少气溶胶进入ICP时发生的



脉动，提高分析结果的精密度。

#### ii. 润湿载气装置

同心型玻璃气动雾化器的一个主要缺点就是在喷雾含盐量高的溶液时容易发生堵塞。堵塞的原因主要是溶液中的盐份在从环形间隙高速喷出的干燥载气的作用下，迅速挥发后使溶液中的盐份干固出来。假如把载气用水润湿，则可以减少堵塞，从而允许溶液中的含盐量有所增加。这种装置如图4.23所示。

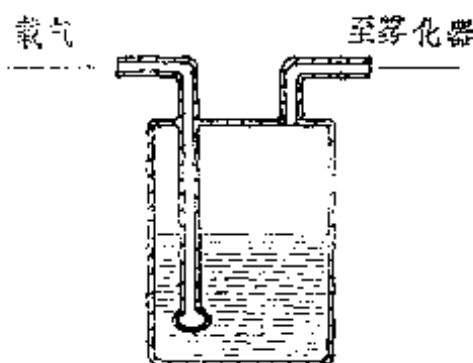


图4.23 润湿载气装置示意图

## 4.2 固体进样装置

众所周知，ICP-AES目前主要用于溶液试样分析。对于固体试样，需要溶解后才能进行分析，这不仅花费溶解样品的时间，而且可能碰到样品溶解的困难及溶解样品时造成误差。因此，固体进样法早就有人研究，并且一直是具有吸引力的研究课题。

固体进样分为：将固体样品气化再引入ICP和固体粉末直接引入ICP两大类。Nixon等人<sup>[24]</sup>采用钨片热气化装置使置于钨片表面的分析物质气化，将干燥气溶胶输送到ICP中，使16个元素的检出限比常规气动雾化系统低1—2个数量级。Kirkbright等人<sup>[25]</sup>研究了用石墨棒电热气化装置，使置于石墨棒上的分析物质气化后引入ICP。Scott<sup>[26]</sup>介绍了固体粉末样品，经火花将样品进一步粉碎和部分样品气化，引入ICP。Thompson等人<sup>[27]</sup>采用激光器作为ICP-AES的样品气化装置。这些首先将样品气化，再引入ICP方法虽

然各有成功之处，但由于存在各种问题，目前固体进样法ICP-AES仍处于试验阶段尚未普遍采用。

将固体粉末样品引入ICP是从事难溶的金属氧化物及地质样品分析的光谱工作者，密切注意的问题。Hoare等<sup>[19]</sup>采用载气将粉末样品“吹”入ICP中的搅动杯进样法。Dagnall等<sup>[20]</sup>采用旋转杯和流化床进样法。国内固体粉末进样法的研究也很活跃，胡文范<sup>[21]</sup>采用双高频电磁振荡驱动固体粉末样品，用载气将扬起的粉末样品“吹”入ICP；陈学智<sup>[22]</sup>采用线性展布振荡送样装置，将粉末样品送入射流管，利用射流所形成的负压把粉末样品吸入射流管的主导管，直接射入ICP。

总之，固体进样装置虽种类繁多，但目前仍处在初始研究阶段。粉末样品引入ICP的主要困难是难以保证样品输送速率的恒定和均匀，同时使全部样品都以同样的速率通过ICP，并能使它能完全的气化，激发。对于粉末样品因比重和粒度而产生离析效应的影响，粉末样品组成形式的影响，以及基体效应等问题都尚待研究解决。

### 参 考 文 献

- [1] 潘复兴、杨增田、金泽祥、陈新坤“ICP-AES中最佳载气流量与同心型玻璃雾化器、高频发生器工作参数及观察高度之间关系的初步探讨”（1982）。
- [2] 李德茂，《原子能科学技术》，5，580（1979）。
- [3] 潘复兴，《电感耦合等离子体发射光谱分析原理及应用》安徽化工情报中心站，第16页，（1981）。
- [4] 戈治昌、黄曹华、王祺岳等，“玻璃同轴气溶雾化器的研制和性能参数的测定”，（1981）。

- [5] 武次内夫著, 王玉珊等译, 《原子吸收分光光度分析》, 科学出版社第31页, (1975年)。
- [6] 郑治余、鲁钟琪主编, 《流体力学》, 机械工业出版社324页, 328页, (1980)。
- [7] Claude Veillon and Marvion Margoshes, *Spectrochim. Acta*, 23B, 553 (1968)。
- [8] R.N.Kniseley Harry Amenson, et al., *Appl. Spectrosc.*, 28, 32 85 (1974)。
- [9] J.F.Wolcott, et al., *Appl. Spectrosc.*, 32, 6 591 (1978)。
- [10] C.D.West and D.N.Hume, *Anal. Chem.*, 36, 41 2 (1964)。
- [11] V.A.Fassel and G.W.Dickson, *Anal. Chem.*, 40, 1 247 (1976)。
- [12] R.H.Scott, V.A. Fassel and R.N.Kniseley, *Anal. Chem.*, 46, 1 75 (1974)。
- [13] P.W.J.M.Boumans and de Boer, *Spectrochim. Acta*, 27B, 9 391 (1972)。
- [14] P.W.J.M.Boumans and de Boer, *Spectrochim. Acta*, 30B, 309 (1975)。
- [15] K.W.Olson, W.J.Haas, Jr. and V.A.Fassel, *Anal. Chem.*, 49, 4 632 (1977)。
- [16] D.E.Nixon, et al., *Anal. Chem.*, 46, 2 210 (1974)。
- [17] M.Thompson et al., *Analyst*, 103, 1228 703 (1978)。
- [18] R.C.Fry, et al., *Anal. Spectrosc.*, 33, 4399 (1979)。
- [19] H.C.Hoare, et al., *Anal. Chem.*, 39, 1153 (1967)。
- [20] R.M.Dagnall S.Greenfield, et al., *Anal. Chim. Acta*, 54, 3 397—406 (1971)。
- [21] R.H.Wendt, V.A.Fassel, *Anal. Chem.*, 37, 920 (1965)。
- [22] 胡文范、李夕良等, 《分析化学》, 4, 466 (1981)。
- [23] 陈学智, 蒋文艳等, “ICP固体粉末进样在化探扫面中的应用”, (1981)。
- [24] D.E.Nixon, V.A.Fassel and R.N.Kniseley, *Anal. Chem.*, 46, 210

- 
- (1974)
- [25] G.F.Kirkbright and R.D.Snook, *Anal. Chem.*, 51, 1938  
(1979) .
- [26] R.H.Scott, *Spectrochim. Acta*, 33B, 123 (1978) .
- [27] M.Thompson, J.E.Goulter, et al., *Analyst*, 106, 32 (1981)

## 第五章 检出限、干扰效应 及工作条件的选择

### 5.1 ICP-AES 的检出限

#### 5.1.1. “IUPAC”关于检出限的规定

检出限 (detection limit) 是衡量分析方法优劣的重要技术指标之一。

检出限的定义、符号及其测定方法,国内目前还没有完全统一,实际应用中存在着一定的混乱。

“IUPAC” (国际纯粹与应用化学联合会) 1975 年通过、1976 年发表的“光谱化学分析中的名词、符号、单位及其用法——II, 数据解释” [*Pure and Appl.chem.*, 45, 2, 99 (1976)] 及其它出版物中,对检出限的定义规定如下:

检出限是根据能以适当的可靠性 (certainty, 即置信度 confidence) 被检出的最小测量值  $X_L$  来求得的。 $X_L$  可用下式来描述:

$$X_L = \bar{X}_b + K S_b \quad (1)$$

检出限  $C_L$  可用下式表达:

$$C_L = (X_L - \bar{X}_b) / S \quad (2)$$

式 (1) 及式 (2) 中,

$\bar{X}_b$  是空白测量的平均值;

$S_b$  是空白测量的标准偏差;

$K$ 是根据所需置信度选定的一个数值；

$S$ 是灵敏度，即校正曲线的斜率。

当取 $K=3$ 时，将（1）式代入（2）式即可得到

$$C_L = \frac{3 S_{bl}}{S} \quad (3)$$

关于 $K$ 的数值问题，“IUPAC”“强烈建议” $K=3$ ，也就是说建议取用99.6%的置信度。此外，为测量 $S_{bl}$ ，“IUPAC”规定，测量次数（ $n$ ）必须足够多，譬如说20次

但是，迄今为止，对“IUPAC”规定的理解和解释尚不一致，例如对于“空白样品”及“接近空白”的解释就各说不一。对ICP-AES来说，“空白”是用纯水溶液还是应该采用与样品其它组份相同唯独不含被测元素的溶液呢？至于“接近空白”，是指在基体中或纯水溶液中加入一定量的被测元素的溶液，加多少的问题也不一致，有人认为加检出限的10倍较合适，也有建议用其它倍数的。

“灵敏度”这一术语，在光谱分析中过去曾用以表示能检出的最低含量或最低浓度，在新规定中，完全具有不同的含义，它是指校正曲线的斜率。就是说当浓度或含量的微小变化能引起较大的测量信号变化时，意味着这种方法灵敏度高。反之，就叫不灵敏。

### 5.1.2 ICP-AES的检出限

检出能力强是ICP-AES的重要优点之一。对于Ar-ICP来说，绝大多数元素气动雾化法的检出限在0.1-100  $\mu\text{g/l}$ 之间<sup>[1]</sup>。Boumans等<sup>[2]</sup>人和Fassel等<sup>[3]</sup>人还分别给出了用于ICP-AES的重要光谱线并同时给出了这些谱线的检出限，

在定性、定量分析中为查找和选择分析线提供了方便。

与其它分析方法检出限的比较,已有许多<sup>[4、5、6、7、8、9]</sup>评述。一般地说,ICP-AES要比电容耦合微波等离子体(CMP)的检出限低1—3数量级<sup>[8]</sup>;与电感耦合微波等离子体(MIP)的检出限相当或更佳一些<sup>[9]</sup>;低于X射线荧光光谱法(X-RFS);与原子吸收光谱法(AAS)相比,ICP-AES检出限低于火焰原子吸收法,而对于无火焰原子吸收光谱法,其检出限与ICP-AES相当或更低<sup>[6]</sup>。

陈新坤<sup>[10]</sup>根据文献数据指出了检出限与周期律的关系,同时比较了不同光谱法(ICP、XRF、DCA)的检出限。他指出,ICP-AES的检出限随原子序数的周期性变化比电弧法、X射线荧光法更为明显。他还指出,ICP光谱法的检出限是用溶液的浓度表示的,假定溶液中含有1%溶质,换算为固体样品表示的检出限应相应提高两个数量级,这样,以固体样品含量表示的ICP检出限与电弧法(以固体样品含量表示)的检出限相比,并没有根本性的改善。

为了给读者一组具体的数据又不占用太大的篇幅,仅列表5.1<sup>[11]</sup>作为同时多元素分析折衷条件下检出限的示例。表5.2作为不同方法检出限的比较的示例<sup>[12]</sup>,选取这组数据的原因是因为不同方法的数据均为一台仪器所提供,可比性和可信程度更好。表5.3作为用国产仪器折衷条件下测定限的<sup>[1349—52]</sup>示例。必须指出,这三个表给出的数据,既不是最新的,更不是最好的。

另外,表5.4是Olson和Fassel<sup>[17]</sup>等在文献中提供的数据表,列出了气动雾化和超声雾化(包括去溶和不去溶两种进样方式)的检出限。

表5.1 检出限比较表(a), ng/ml

元 素	多元素同时分析的折衷条件		一定的单元素最佳条件 Boumans-de Boer <sup>[15,16]</sup> (1975年)
	本实验 <sup>[11]</sup> (1972年)	Fassel-Kniseley <sup>[14]</sup> (1974年)	
Al	0.2	2	0.2
As	6(8)	43	360
B	0.1(2)	5	80 (d)
Ba	0.01	1.1	0.02
Bc	0.003	0.5	0.4
Ca	0.001	0.07	0.02
Cd	0.2	2	3
Ce	0.4	7	2
Cr	0.1	1	0.3
Cu	0.06	1	0.1
Fe	0.09	5	0.3
a	0.6	14	0.6
Ge	0.5	150	4
La	0.1	3	0.4
Mg	0.003	0.7	0.05
Mn	0.02	0.7	0.2
Mo	0.5	5	0.2
Ne	0.02	0.2	0.3
Nb	0.2	10	—
Ni	0.02	6	0.4
P	15	40	70
Pt	2	8	2
Pd	2	7	2
Sp	3	300	30
Sr	0.003	0.02	—
Ti	0.03	3	0.2
V	0.06	6	0.2
W	0.8	2	1
Y	0.04	0.2	0.06
Yb	0.02	0.9	0.04
Zn	0.1	2	16
Zr	0.06	5	0.4

(a) 一般来说, 检出限是用“纯水溶液”(表中自左至右第二行和第四行是0.05N HCl)作的。表中第二行和第四行所用光谱线基本相同, 以下几条除外, As I 2288.1 Å; Cd I 2288.0 Å; Fe I 2599.4 Å; Mn I 2576.1 Å; Mo I 3170.3 Å; Nb I 3094.2 Å; Pb I 2833.1 Å; Pb 3609.6 Å; Sr I 4077.7 Å; V I 3710.3 Å; W I 2764.3 Å; Zn I 2138.6 Å。

(b) 在稀硫酸中; (c) 硼以Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>溶于水中; (d) 硼以H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶在水中。



从表5.4可以看出, Olson和Fassel所使用的超声雾化器与Boumans和de Boer所用的超声雾化器, 其效果基本相同。还可看出, 超声雾化比气动雾化的检出限低1—2个数量级。另外, 也能看出, 对气动雾化来说, 去溶与否, 对检出限的影响不太显著。

表5.2 P-E5000型原子吸收分光光度计三种系统  
检出限(ng/ml)的比较<sup>[12]</sup>

元 素	ICP/5000	火焰原子吸收	石墨炉原子吸收
Ba	0.5	8	0.15
B	8	700	15
Cd	3	2	0.003
Mn	0.6	2	0.01
P	20	50000	30
Ti	2	40	0.5
W	20	1000	—
U	40	30000	—
V	2	40	0.1
Zr	4	350	—

### 5.1.3 氩、氮、空气ICP检出限的比较

通常, 多半采用氩气为工作气体进行ICP-AES工作, 这早已为人们所熟知。用氩气为工作气体是因为氩气是惰性气体, 不易和样品中的各种元素形成化合物, 又不因分子的离解而消耗ICP的能量, 再加上光谱线简单。但是, 氩气比较

表5.3 用国产ICP光源作出的部分元素的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )

元 素	去 溶					不 去 溶	
	何志壮 等 [40]	黄本立 等 [63]	朱锦方 等 [51]	刘虎生 等 [52]	潘复兴 等 [18]	何志壮 等 [40]	朱锦方 等 [51]
Al	/	/	/	0.1	0.004	/	0.3
As	0.1	/	/	/	/	3	/
Au	0.001	/	/	0.3	/	/	/
Ba	<0.001	0.0015	/	0.001	0.0002	/	/
B	/	/	/	/	0.002	/	/
Be	0.001	0.03	/	0.001	0.0005	/	/
Ca	0.001	/	/	0.0001	0.00004	/	/
Cd	0.01	0.3	/	0.1	/	0.03	/
Ce	/	/	/	/	0.007	/	/
Co	/	/	0.03	0.03	/	/	/
Cr	0.005	0.03	0.001	0.01	0.002	0.01	0.01
Cu	0.003	0.01	0.0003	0.003	0.002	0.01	0.003
Fe	0.001	0.1	0.001	0.01	0.005	0.01	0.001
La	/	/	/	/	0.012	/	/
Mg	<0.001	0.003	<0.003	0.001	0.0004	0.003	<0.003
Mn	0.0003	0.006	0.0003	0.003	0.0004	0.01	0.003
Mo	0.01	0.2	/	0.003	0.006	0.1	/
Ni	0.003	/	0.01	0.1	0.012	0.03	0.3
Pb	0.01	0.6	/	/	/	0.3	/
Pd	0.003	/	/	0.1	/	/	/

续表

元 素	去 溶					不 去 溶	
	何 志 壮 等 [49]	黄 本 立 等 [50]	朱 锦 方 等 [51]	刘 虎 生 等 [52]	潘 复 兴 等 [15]	何 志 壮 等 [49]	朱 锦 方 等 [51]
Pt	0.003	/	/	0.7	/	/	/
Sc	/	/	/	/	0.003	/	/
Sn	/	/	/	/	/	0.3	/
Sr	/	0.0006	/	0.001	/	0.03	0.01
Si	/	/	/	/	0.01	/	/
Ti	0.001	/	0.001	0.001	0.006	0.03	0.01
V	0.001	0.04	0.001	0.61	0.006	0.1	0.01
Eu	/	0.0015	/	0.003	/	/	/
Y	/	0.007	/	0.001	/	/	/
Yb	/	0.0015	/	0.003	/	/	/
W	/	/	/	/	0.032	/	/
Zn	0.03	0.3	/	/	/	1.0	/

注：[52]的数据为目视“检出限”，采用铁岭制造的高频发生器。其余为上海GP 3.5~D<sub>1</sub>型高频发生器，数据为检测限。

贵，而且许多地区并不容易得到。假如能够采用廉价的氮或到处皆是的空气来进行ICP-AES的工作，且能达到满意的性能，将会使ICP-AES使用更加广泛；对于ICP本身来说，也将是很有学术意义的进展，因为，使用氮和空气毕竟存在某些困难，例如，必须采用较大的功率，否则，点燃和维持都将发生困难。氮和空气ICP的分析性能如何，也一直是人们所关心的问题。

表5.4 气动雾化和超声雾化同时多元素  
分析的检出限(ng/ml)

元素	气 动 雾 化							超 声 雾 化	
	[17] 不去溶	[17] 去 溶	[18] 不去溶	[18] 去 溶	[20] 不去溶	[21] 不去溶	[22] 不去溶	[17] 去 溶	[11] 去 溶
Al	7	4	2	7	20	—	5	0.4	0.2
As	30	20	—	—	40	30	40	2	6
Cd	1	2	15	2	5	2	3	0.07	0.2
Co	2	2	5	4	—	—	3	0.1	—
Cr	2	0.9	11	1	6	4	3	0.08	0.1
Cu	2	0.8	5	1	3	0.2	0.5	0.04	0.06
Fe	7	4	3.6	2	3	0.2	1	0.5	0.09
Mn	0.2	0.1	5.2	1	3	0.2	0.2	0.01	0.02
Mo	5	4	34	5	—	20	6	0.3	0.5
Ni	10	8	7	15	40	4	7	0.3	0.2
Pb	20	10	38	15	50	30	20	1	—
Se	20	10	—	—	80	—	60	1	—
V	2	2	1.8	1	5	—	2	0.09	0.06
Zn	2	3	9	1	7	—	4	0.1	0.1

注: ( ) 括号内数值代表参考文献编号

Greenfield等多年来一直倡导采用大功率的高频发生器, 用氮为等离子气(冷却气)的N<sub>2</sub>-Ar-ICP, 他们认为这是一种处于局部热平衡状态的等离子体<sup>[38,39,40]</sup>。

近年来, Greenfield<sup>[23,24]</sup>等人、Montaser等人<sup>[25]</sup>和 Ebdon等人<sup>[26]</sup>分别报导了低功率的以氮为冷却气(等离子

表5.5 氮气、空气、氦气三种 ICP 检出限的比较

元 素	波 长 (Å)	激发电位 (eV)	电离电位 (eV)	N <sub>2</sub> 气 mg/100ml	空 气 mg/ml	氦 气 mg/ml
Ag	3281	3.8	7.5	0.15	0.15	0.15
Al	3961	3.1	5.9	0.6	2.5	10
Au	2427	5.1	9.2	2.5	10	0.6
B	2497	4.9	8.3	10	—	2.5
Ba	5535	2.9	5.2	2.5	10	0.15
Be	2348	5.3	9.3	2.5	2.5	0.6
Ca	4227	2.9	5.1	0.04	0.6	0.04
Cd	2788	5.4	9.0	0.6	2.5	0.04
Co	3453	4.0	7.8	0.04	0.15	0.04
Cr	4254	2.9	5.7	0.04	0.15	0.04
Cs	4555	2.7	1.9	100	—	2
Cu	3248	3.8	7.7	0.15	0.15	—
Fe	3719	3.3	7.8	0.6	2.5	0.6
Hg	2587	4.9	10.4	2.5	2.5	0.6
K	4044	3.1	4.3	100	100	10
Li	6707	1.9	5.4	0.04	0.04	0.15
Mg	2852	4.3	7.6	0.15	0.15	—
Mn	4030	3.1	7.4	0.15	0.15	0.15
Na	5889	2.1	5.1	0.003	0.003	0.003
Ni	3414	3.6	7.6	0.15	2.5	0.6
Pb	4057	4.4	7.4	0.6	100	0.6
Pt	2659	4.0	8.9	100	100	10
Rb	4201	2.9	4.3	100	100	8
Sr	4607	2.7	5.7	0.15	0.6	0.04
Tl	5350	3.3	6.3	0.6	2.5	0.15
Ti	5007	3.3	6.8	2.5	100	10
W	4302	3.2	8.1	10	2.5	2.5
Zn	2138	5.8	9.4	100	100	0.6

气)的N<sub>2</sub>-Ar-ICP的放电特性, 并同低功率的 Ar-ICP 做了比较。最近Barnes等人<sup>[27]</sup>报导了低功率N<sub>2</sub>-ICP的放电特性和操作方法。Barnes1981年在北京所作的学术报告中还介绍了空气-ICP应用于直接测定大气中的钙, 检出限达30 $\mu$ g/m<sup>3</sup>, 优于Ar-ICP的检出限。

北京有色金属研究总院, 使用国产ICP高频发生器 (GP 3.5-D<sub>1</sub>型), 也进行了N<sub>2</sub>-Ar-ICP的研究工作, 并取得一些进展。

表5.5是Tappe等<sup>[28]</sup>1968年得到的氩、氮、空气三种ICP

表5.6 基体(Fe)对检出限的影响

元 素	水 溶 液 ( $\mu$ g/ml)	0.5%Fe溶液( $\mu$ g/ml)
Al	0.002	0.004
Ce	0.007	0.013
Cr	0.001	0.002
Cu	0.001	0.0003
La	0.003	0.003
Mn	0.003	0.003
Nb	0.01	0.02
Ni	0.06	0.07
Pb	0.008	0.006
Pr	0.008	0.01
W	0.002	0.003
Zr	0.02	0.02

检出限的数据。显然，这些数据不一定能代表现在的水平。

#### 5.1.4 基体对检出限的影响

ICP-AES具有较好的检出限，这是肯定的。但是，在比较理想的条件下用水溶液得到的检出限，能不能换算为实际样品的检出限呢？就是说，在实际分析工作中，元素的检出限会不会有明显的改变呢？从表5.6的<sup>[14]</sup>数据可以看出，在0.5%铁基体存在下，12个元素的检出限受影响不大。文献<sup>[50]</sup>中的数据也证明了这种情况。有关基体（或其它元素）对检出限的影响问题，将在介绍基体效应时再详细讨论。

### 5.2 ICP-AES 的干扰效应

干扰效应的大小是衡量发射光谱激发光源性能的重要标志之一。ICP光源较电弧、火花的干扰效应小的多，是ICP光源引人注目的优点和使其迅猛发展的重要原因。但是，这不等于是可以忽视ICP光源的干扰效应。因为，在某些情况下，干扰效应不但存在甚至是很严重的，尽管在另外一些情况下干扰效应甚微以致可以忽略。研究干扰效应的规律，找出产生干扰的原因和克服的办法，对于推动ICP-AES的发展是有益的。

ICP-AES的干扰效应主要可分两类，第一类是雾化、去溶干扰，这是由雾化、去溶装置引起的干扰。去溶干扰是被测物质在去溶过程中进入废液的损失量发生变化而引起的。第二类是溶质挥发、原子化和激发电离干扰。

#### 5.2.1 关于雾化、去溶干扰效应

雾化及输运（transport）干扰，对以气溶胶方法进样的

ICP-AES来说, 是一种不可忽视的干扰。这种干扰与溶液吸入速率、雾化效率、雾滴尺寸大小和空间分布及其变化有关, 但这种干扰并非ICP-AES所特有的。Greenfield 曾研究了各种无机酸由于使分析物溶液吸入速率改变而引起的干扰, 并用蠕动泵进样使这种干扰大大减小以致忽略, 证明这种干扰确实只是输运过程所引起。对此, 在ICP-AES酸溶液雾化效应一节(5.3节)中再详细介绍。

Boorn等<sup>[41]</sup>研究了各类有机溶剂气溶胶在输运过程中的挥发性, 指出有机溶剂的挥发性越大、表面张力越小, 雾化效率就越高。有机溶剂和有机酸的干扰也是不容忽视的。

关于去溶干扰效应, Boumans<sup>[31]</sup>曾进行过比较详细的研究, 观察到在加热室温度为140℃, 基体浓度为4mg/ml KCl的情况下, Fe、Zn、Cd三元素存在着去溶干扰效应。由于KCl基体的存在, 导致Fe、Zn、Cd三元素进入ICP的效率

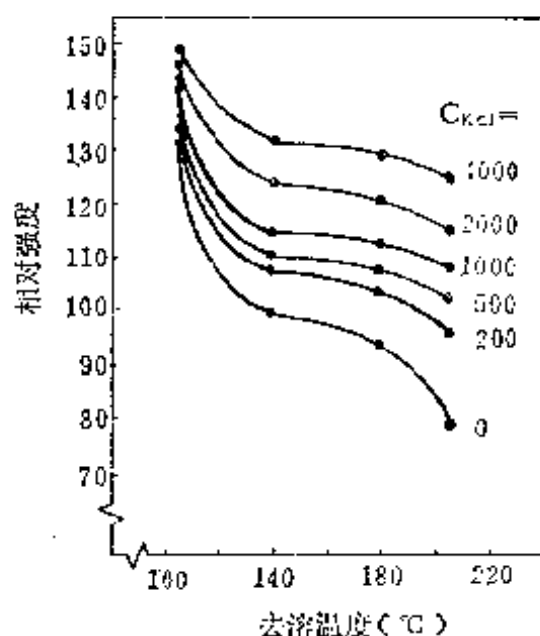


图5.1 Zn I 2138 Å 的强度与去溶温度及KCl浓度 (μg/ml) 的关系



发生变化，于是，Boumans等将KCl对Zn的干扰进行了详细研究，结果如图5.1所示。

由图5.1可以看出两个倾向：

第一，Zn I 2138 Å 的谱线强度随加热室温度的增加而降低；

第二，Zn I 2138 Å 的谱线强度随KCl浓度的增加而有规律地增加。

怎样来解释这两种现象呢？Boumans等认为，这是由于Zn在冷凝器排出的废液中的损失量不同而造成的。当Zn以单一元素的气溶胶进入加热室和去溶装置时，就会以很大的百分率被淀积于器壁上。而溶液中加入少量KCl后，例如，在400 μg/ml Zn的溶液中含有200 μg/ml的KCl时，平均每个ZnCl<sub>2</sub>分子就有约400个KCl分子把其“包围”，从而支配了ZnCl<sub>2</sub>分子在去溶装置中的行为，即使Zn损失的百分率与KCl损失的百分率相等，大约都是20%的话，Zn的损失也比无KCl时减少了，从而使Zn进入ICP的量相对增加，所以导致Zn 2138 Å 谱线强度的增加。

雾化、去溶干扰，主要与装置及工作条件有关，而与ICP的特性及激发过程无关。由于这些干扰与基体有关，所以，这两种干扰效应实际上都是基体效应的一种。

### 5.2.2 溶质挥发、原子化、激发电离干扰

这类干扰主要包括两种类型：形成稳定化合物的溶质挥发干扰和电离干扰。

由于ICP中气溶胶微粒滞留比较长，温度比较高，足以使其挥发和原子化。在一般情况下，溶质挥发干扰很小或者可以忽略。但是，由于样品成份不同，造成气溶胶离解成自

由原子的过程不同，从而给分析结果带来干扰的情况还是存在的。这种干扰与形成稳定化合物有关，比较典型的例子是磷和铝对钙的干扰。Greenfield等<sup>[32]</sup>曾研究过磷和铝离子对Ca4227 Å的干扰，得出的结论是，由于ICP的高温，在化学燃烧火焰中严重存在的磷和铝对Ca4227 Å的抑制被消除了。然而，Larson和Fassel等<sup>[11]</sup>对这一问题的进一步研究表明，情况并非如此简单。他们在三种观测高度上作出的Al对Ca发射强度的影响，如图5.2所示。

从图5.2可以看出，在低摩尔比时，没有出现抑制现象，说明没有出现溶质蒸发干扰效应。在Al/Ca摩尔比接近100 (1350 μg/ml Al)，在观测高度为15mm时，钙的原子线和离子线的发射稍微受到抑制。这种抑制现象看起来好象是由形成氧化铝把钙包围起来造成的，因为随着观测高度的增加，离子线Ca I 3934 Å发射被抑制的现象逐渐地减弱，当观测高度达到25mm就不存在了。但在ICP中，AlCl<sub>3</sub>和Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液产生相同的结果，又不能支持上述假定。在Al对Ca

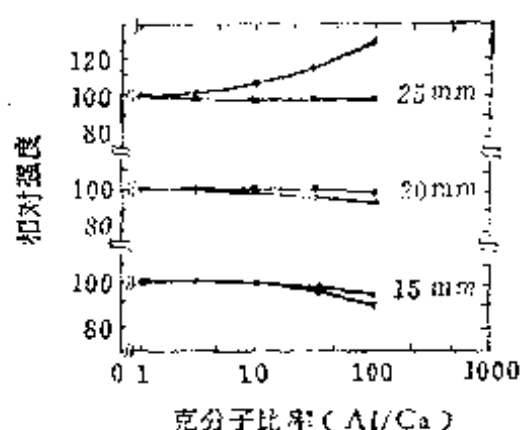


图5.2 Al对Ca发射强度的影响 (Ca浓度为0.5微摩尔/毫升)

• Ca I 4227 Å      × Ca I 3934 Å

的干扰问题上，由于Ca电离受到抑制以及在ICP中Al浓度的增加而造成其它干扰，可能掩盖了溶质蒸发干扰，以致使得对实验结果的解释相当困难。

不论对上述问题的结论如何，从实际分析工作的角度来考虑，适当选择工作条件以及使标准样品溶液的组成尽可能与分析样品溶液的组成保持一致，对于降低各类干扰都是有利的。

所谓的电离干扰，其大小与下列各因素有关：被分析元素和基体元素的电离电位及分析线的性质（原子线或离子线）。在直流电弧光源中，电离干扰效应是相当明显的，当加入一种易电离元素时，光源中的电子密度立即发生明显的改变，因而电弧温度和电离平衡也随之改变。在ICP光源中，易电离元素的加入，激发温度和电离平衡也会有所变化，因而对分析结果造成一定影响，但这种干扰的程度，比起电弧光源来要小的多，是毫无疑问的。但曾经出现过的某些“无干扰”的报导，也是言过其实的。随着对ICP放电过程研究的深入，电离干扰问题也越来越清楚了。

Larson和Fassel等<sup>[33]</sup>，曾详细地研究过高达300微摩尔/毫升（6900 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）的Na对Ca、Cr、Cd三个元素所产生的电离干扰（Ca、Cr、Cd的电离电位分别是6.11、6.76、8.99eV），干扰情况如图5.3所示。

由图5.3（a）、（b）中可以看出，当Na的浓度增加时，较易电离的元素Ca、Cr的原子线增强而离子线减弱，特别是观测高度25mm时更为明显，这种现象就是电离干扰造成的。当大量Na加入后，易电离的Na产生大量电子，于是Ca和Cr的电离受到一定抑制，所以原子线明显增强而离

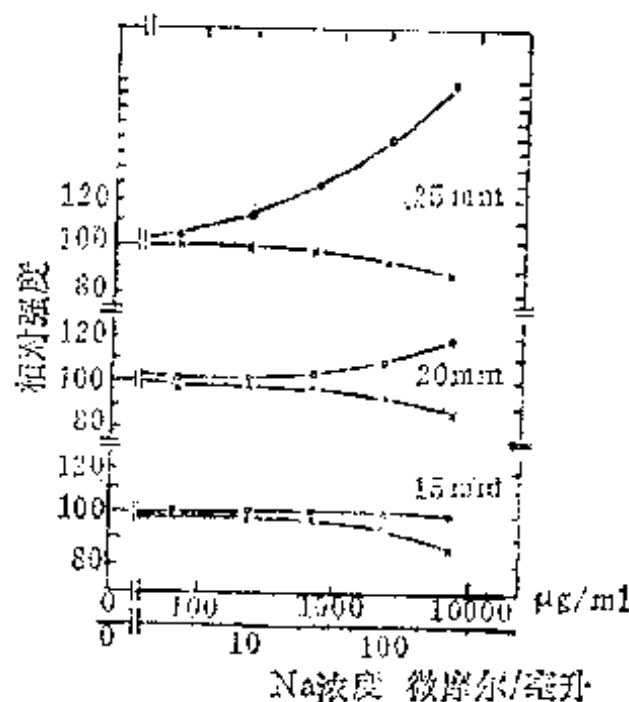


图5.3 (a) Na对Ca发射强度的影响 (0.5微摩尔/毫升Ca)

○—Ca I 4227 Å      ×—Ca II 3934 Å

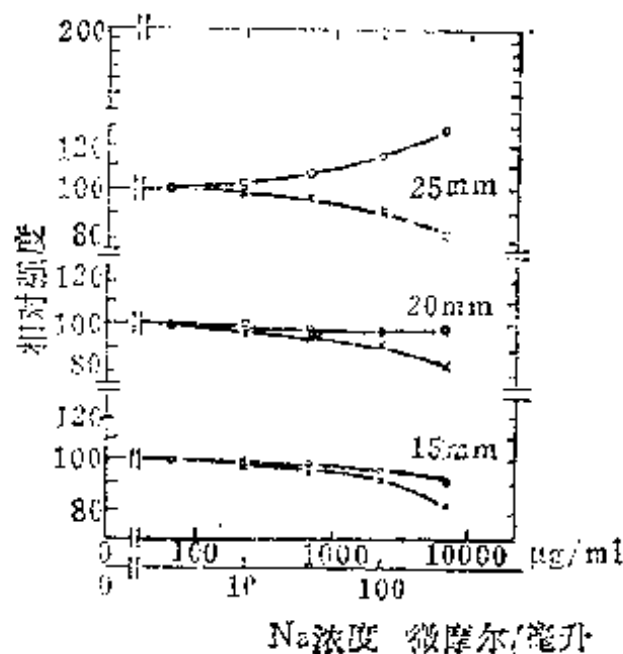


图5.3 (b) Na对Cr发射强度的影响 (0.5微摩尔/毫升Cr)

○—Cr I 4254 Å      ×—Cr II 2843 Å

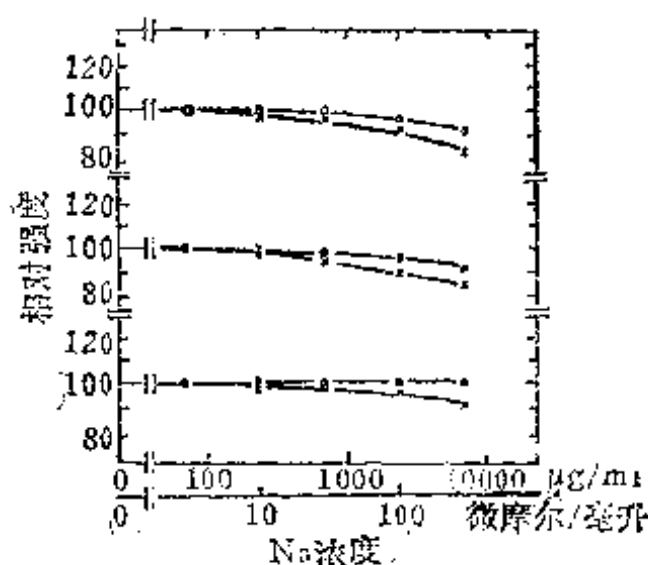


图5.3 (c) Na对Cd发射强度的影响 (0.5 μmol/l Cd)

○ — Cd I 2288 Å      × — Cd II 2265 Å

子线却减弱。

由图5.3(c)可以看出，由于Cd具有较高的电离电位，电离度比较低，所以，当Na的浓度增加时，Cd原子线增强较少，离子线减弱也不明显。

必须指出，前面所讨论的各种干扰，都是在基体的浓度相当高时才出现的。为了说明在ICP光源中，基体效应较小但又不是完全克服了基体效应，例举 Boumans 等<sup>[31]</sup>给出的8种基体对10种元素的影响情况如表5.7所示。

由表5.7可以看出，就是在 Boumans 所采用的小功率(0.7kW)条件下，在各种基体的浓度为1mg/ml时，基体效应也是很小的，一般地说，小于10%。

### 5.2.3 光谱干扰<sup>[10,42]</sup>

光谱干扰包括光谱线的重叠和背景干扰。陈新坤<sup>[42]</sup>曾

表5.7 在基体浓度为1mg/ml时, 各种基体对不同元素谱线强度的影响

谱线 (Å)	分析元素 浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	NH <sub>4</sub> Cl	CsCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Al I 3961	100	1.02	1.00	1.00	0.97	0.99	+	0.90	1.08
Ba I 5535	200	1.05	1.07	1.05	1.00	0.96	1.05	1.00	0.96
Ca I 4227	100	1.05	0.98	1.03	1.02	0.93	1.02	0.95	1.01
Cd I 2288	200	1.04	1.01	1.05	1.09	+	1.00	0.90	1.07
Cu I 3274	100	1.07	0.92	0.95	0.97	0.94	1.18	1.08	1.11
Li I 6707	25	1.03	1.04	1.09	1.07	0.93	1.00	0.91	0.93
Mg I 2852	20	1.04	1.02	1.04	+	0.94	1.00	0.91	1.06
Mn I 2576	20	1.08	1.05	1.00	0.91	0.97	0.98	0.95	1.11
V I 3093	25	1.02	1.00	1.00	+	0.96	+	0.94	1.15
Zn I 2138	300	1.03	1.05	1.08	1.02	1.01	1.04	0.97	1.13

\* 所有试验元素同时存在于试验溶液中。

+ 基体引起光谱线干扰, 造成无结果。

\*\* 基体效应定义为有基体存在时的谱线信号与无基体存在时的谱线信号之比。

提到，在ICP光谱法中，最重要的干扰是光谱干扰。这种干扰主要是由于干扰剂（基体元素）强的发射引起的杂散光效应使背景增强，许多过渡元素具有复杂的光谱，当存在量较大时，亦可能产生谱线重叠。

ICP光谱法的背景较低，是能获得较低检出限的原因之一。造成ICP光谱背景的原因有：轫致辐射（bremsstrahlung radiation）、杂散光效应（straylight effect）和稳定分子的带辐射，其中最重要的是轫致辐射<sup>[43]</sup>。而在电弧与火花光源中成为背景主要来源的黑体辐射却很微弱。ICP的背景强度与波长区域有明显关系；与ICP炬焰的径向及轴向位置的关系更为明显，环形热区发射强烈的连续背景，在低观测高度处背景也较强。一般不要采用ICP的高温区作为观测区，为了获得较低的背景，适当选择观测高度是十分重要的。而且，只要适当选择观测高度，就能获得较粉末电弧法低得多的背景。

由于ICP光谱法中其它干扰水平都较低，因而使并不算严重的光谱干扰在ICP-AES中比非光谱干扰更加引人注目<sup>[44]</sup>。但毕竟光谱干扰并非ICP所特有，不再多加讨论。

#### 5.2.4 ICP光源干扰效应小的原因<sup>[15]</sup>

ICP光源干扰效应小的事实已经不容置疑，而对于干扰效应小的原因，认识上并未一致。可能是由下列几方面的原因造成的：

##### 1. ICP的环状结构（或通道效应）

由于ICP具有环状结构，高频功率的大部分集中在通道外围的环形热区，当样品浓度不太大时，样品在轴向通道内蒸发、原子化和激发，不同基体的样品的进入，并不会造成

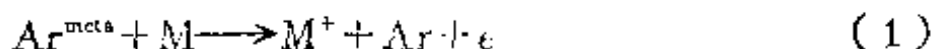
整个ICP放电性质的明显改变，因而不会对谱线强度产生明显的影响。换句话说，由于样品犹如在“管式炉”中受热，提供热量的“炉壁”就是环绕着轴向通道的“外壳”——环形热区，样品的不同所引起的温度变化，相对于整个ICP放电能量来说，是微不足道的。

## 2. ICP放电中的高电子密度

在6000K时，电子密度可达 $10^{13}$ /厘米<sup>3</sup> [45]，形成了一个抑制电离干扰的极好环境，即使引入一些易电离的元素，所产生的电子比起这个数值仍然小的多。这可能是ICP光源电离干扰效应较小的根本原因。

## 3. 亚稳态氩原子的缓冲作用 [46]

当加入易电离元素M时，由于Penning电离，存在如下反应：



反应中所形成的电子将抑制 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 的电离，使下述平衡向左移动，



从(1)式和(2)式可以看出，当Penning电离引起 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 原子密度减小和电子密度增大时，由于同时存在着电子与 $\text{Ar}^+$ 生成 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 的动态平衡，虽然 $\text{M}^+$ 代替了 $\text{Ar}^+$ ，而 $\text{Ar}^{\text{met}}$ 和电子密度仍基本保持不变。因此，激发和电离条件将不因M的引入而发生明显改变。可见，亚稳态的氩原子起了极好的缓冲作用。

## 4. 足够高的温度，较长的停留时间和惰性的化学环境

ICP具有较高的温度，样品粒子在通道内的滞留较长，使用Ar-ICP时，且有良好的惰性气体环境，对于样品的蒸



发和原子化十分有利，这将有助于基体效应的减小和难于形成稳定化合物。

但是，一切物理或化学变化都是有条件的，ICP 抗干扰的能力也是有限度的。不少情况下，仍然出现干扰甚至比较严重，实际分析工作中，应注意考察和消除。

#### 5.2.5 降低干扰效应的途径<sup>[42]</sup>

Boumans<sup>[47]</sup>认为采用下列措施对于消除或降低各种干扰，从而获得好的分析结果是必要的：

第一，选择ICP 操作条件（功率，载气流量和观测高度）以使基体引起的干扰效应最小；

第二，参比样品与分析样品中酸浓度的匹配；

第三，参比样品与分析样品中高含量成分浓度的匹配；

第四，如果所要求的检出限许可，可对原始样品溶液稀释；

第五，进行背景校正。

过去Boumans<sup>[48]</sup>也把缓冲剂作为降低干扰的方法，但现在已不推荐，因为多数场合下引入缓冲剂反而可能使雾化及输运干扰加剧。

另外，在检出限可以满足要求的情况下，采用不去溶进样，既能免除去溶干扰又能大大降低记忆效应。

### 5.3 ICP-AES 中的酸溶液雾化效应

许多文献<sup>[30, 34]</sup>和国内许多ICP-AES工作者的经验都证明，对于无机酸来说，随着酸浓度的增加，待测元素的谱线黑度逐渐减弱，对任何元素均无例外。

Grecofield 等<sup>[34]</sup>对各种无机酸及酸度对谱线强度的影

表5.8 信号强度随酸浓度以及样品液溶提升体积变化的情况

酸 浓 度 (重量%)	强度(溶液)/强度(水)						提升 比值	Sr
		Ni	Fe	Co	Cr	Cu	平均	
H <sub>2</sub> O	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—
HNO <sub>3</sub>	9.5	0.92	0.93	0.90	0.92	0.91	0.92	0.955
	22.5	0.81	0.82	0.79	0.79	0.80	0.80	0.83
	41.5	0.63	0.64	0.64	0.63	0.61	0.63	0.685
HCl	4.2	0.90	0.92	0.90	0.90	0.91	0.90	0.953
	13.2	0.80	0.81	0.83	0.80	0.81	0.81	0.89
	19.0	0.76	0.77	0.77	0.74	0.76	0.76	0.78
HClO <sub>4</sub>	8.8	0.86	0.86	0.86	0.90	0.87	0.87	0.95
	20.4	0.80	0.80	0.80	0.83	0.79	0.80	0.915
	36.1	0.69	0.69	0.67	0.68	0.67	0.68	0.77
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.7	0.66	0.59	0.69	0.67	0.68	0.66	0.67
	37.3	0.42	0.39	0.43	0.40	0.43	0.41	0.49
	63.5	0.13	0.16	0.17	0.19	0.17	0.17	0.17
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17.4	0.78	0.72	0.76	0.84	0.76	0.76	0.74
	33.7	0.43	0.45	0.50	0.30	0.47	0.48	0.47
	57.2	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.22

响作了详细的研究，表5.8是他们得到的实验数据。

表5.8的数据表明，所研究的五个元素 Ni、Fe、Co、Cr、Cu 所有谱线强度均毫无例外地随酸浓度的增加而减小，如何来解释这种减弱效应呢？Greenfield 等认为，可能是由

于溶液的粘度随酸浓度的变化，引起样品溶液提升量的改变；另一个可能是形成了难熔物质；也可能是由于酸的离解消耗了额外的能量引起了光源温度的降低。第一种原因，必对所有元素的减弱效应均毫无例外地表现出来；若是后两个原因，对大功率 ICP 来说，减弱效应应当不显著，对小功率 ICP 则可能比较严重。他们认为第一个原因是最重要的原因。为了验证这种判断，他们采用蠕动泵，以每分钟提取 1ml 溶液的固定速度进样，确保溶液进样量不变。各种浓度的盐酸溶液的实验结果。如表 5.9 所示。

从表 5.9 的数据可以看出，在蠕动泵进样的情况下，谱线的减弱效应已大大减小。由此可以得出一个重要的结论：ICP-AES 的酸溶液的雾化效应，只与溶液的物理性质变化有关，即无机酸对谱线强度的减弱效应，主要是由雾化过程造成的，是一种雾化干扰。在实际工作中，只要尽可能使标准溶液与试样溶液的酸的种类与酸度保持一致，这种影响即可得到消除。

有机酸对谱线强度也是有影响的，主要是因为加入有机

表 5.9 用蠕动泵输送的雾化系统的酸效应

浓 度 (重量%)	强度(溶液)/强度(水)					
	Ni	Fe	Co	Cr	Cu	平均
H <sub>2</sub> O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
4.2	0.95	0.98	0.96	1.02	1.08	1.00
HCl	0.88	0.86	0.86	0.93	0.96	0.90
10.2	0.87	0.84	0.84	1.03	0.94	0.90

酸后，使溶液的表面张力变小，雾粒可以更细，往往可使谱线强度增强。但引入有机酸可能出现一些弊病，例如：容易使炬焰熄灭以及在炬管口出现碳的沉积。

## 5.4 工作条件的选择

在 ICP-AES 工作中，需要加以选择的工作条件很多，但与 ICP 放电特性关系最密切的工作参数是三个：高频功率、载气流量和观测高度。这些参数直接影响电子密度、激发温度及其空间分布。它们对分析性能有极其明显的影响，而这种影响是极其复杂甚至矛盾的，往往只能通过实验加以选择。在选择时必须兼顾如何获得较强的检测能力、较小的基体效应和适于多元素的同时测定。在实际选择工作条件时，会顾此失彼，往往需要根据具体情况进行综合平衡加以折衷。

### 5.4.1 高频功率的选择

高频功率对 ICP-AES 的检测能力和基体效应具有不同的影响。在一定的功率范围内，增加高频功率，能使 ICP 的温度升高，谱线强度增强，同时，背景也相应加深；当高频功率增加到某一数值后，背景增长的速度超过谱线强度增强的速度。因此，随着功率的增加，线背比一般会有一个极大值出现。

在我国，目前国产 ICP 高频发生器，都没装能直接显示出功率数值的仪表，因此，在实用中都是用阳流的大小作为功率的间接度量，用选择适当的阳流代替功率的选择。图 5.4 就是使用上海 GP3.5-D 型高频发生器作出的阳流与谱线强度的关系曲线（观测高度为 14 mm<sup>(48)</sup>）。

从图 5.4 可以看出，随着阳流的增大，谱线黑度 ( $I/V$ )

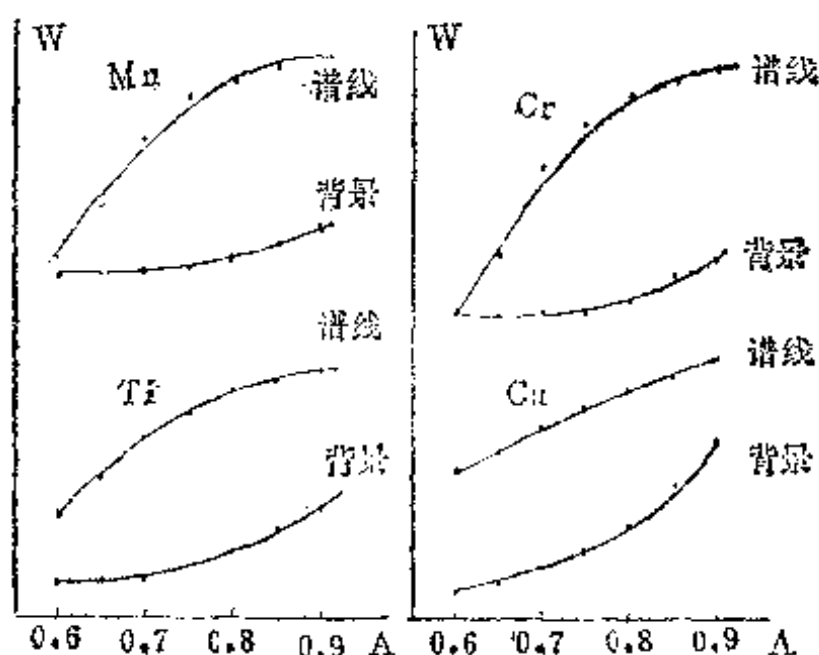


图5.4 阳流对谱线强度与背景的影响

和背景的黑度都增大，到达一定的阳流以后，谱线黑度增长缓慢而背景却增长迅速。在这种具体情况下，选择0.8A的阳流是比较适宜的，谱线强度大而背景又较小。

不同的元素和不同的谱线，所要求的阳流也不尽相同，多元素分析时，要折衷选择适当大小的阳流。

在多数场合，采用小的功率（阳流）有利检出限的降低，但基体效应比较明显；采用大功率有利于克服基体效应，但要伴之以检测能力的下降。目前国内比较流行的办法是，先选好能使分析线谱线强度达到满意的阳流值，再在此阳流下使标准溶液与分析样品溶液的基体浓度及酸度相匹配以减小基体效应。

#### 5.4.2 载气流量的选择

已经谈到过，载气的作用，对超声雾化器来说，只是把

气溶胶送入ICP，是名符其实的“载”气；但对气动雾化器来说，除了“载”气溶胶进入ICP外，首先是作为动力去雾化溶液产生气溶胶。因此，对气动雾化器来说，在考虑载气的流量时，除了考虑到载气对被测元素在ICP内滞留的作用及对轴向通道内温度的影响作用外，还要考虑到对样品溶液提升量的影响作用。

在一定限度内，增大载气流量，将使样品被雾化器提升的量也增大，从而使进入ICP的样品量增大，造成谱线强度也随之增强；但另一方面，因载气流量的增大，可能引起轴向通道内温度的降低以及被测元素在ICP内停留时间的缩短，而使谱线强度减弱。因此，对谱线强度来说，载气的流

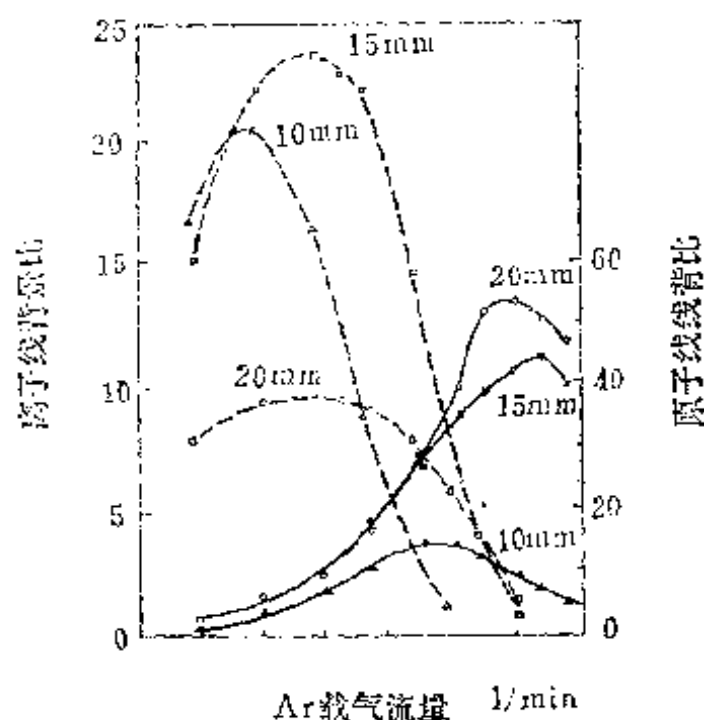


图5.5(a) 三个不同观察高度下，载气流量对Cr原子线及离子线发射强度的影响  
 ——Cr I 3578.69 Å      .....Cr II 2677.16 Å

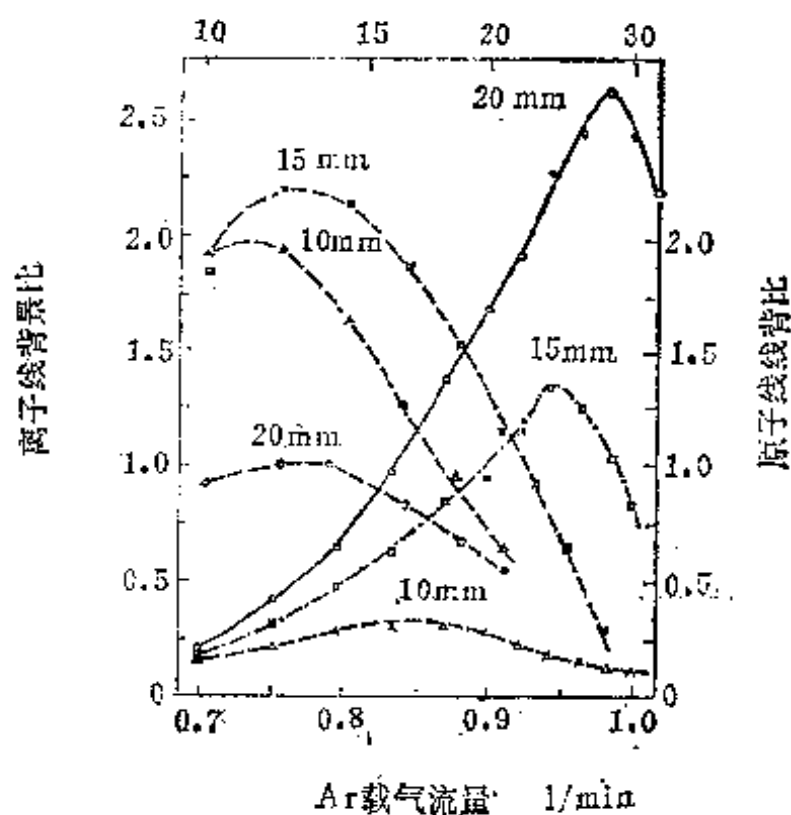


图5.5(b) 三个不同观察高度下,载气流量对Pb原子线及离子线发射强度的影响  
 ——Pb I 4057.8 Å      .....Pb II 2203.51 Å

量有一个最佳值。不同元素和不同谱线要求的最佳载气流量是不一样的,所以要对载气流量进行实验选择。当同时分析多种元素时,要适当选择折衷的载气流量,以便兼顾各元素分析谱线的要求。

图5.5是文献<sup>[35]</sup>中报导的载气流量与线背比的关系曲线。由该图可以看出,线背比随载气流量的改变,有极大值出现,而且载气流量对线背比的影响相当明显;还可以看出,不同元素及同一元素的不同谱线载气的最佳流量也是不同的,原子线所要求的载气流量比离子线大。最佳载气流量受观察高度的影响不大。

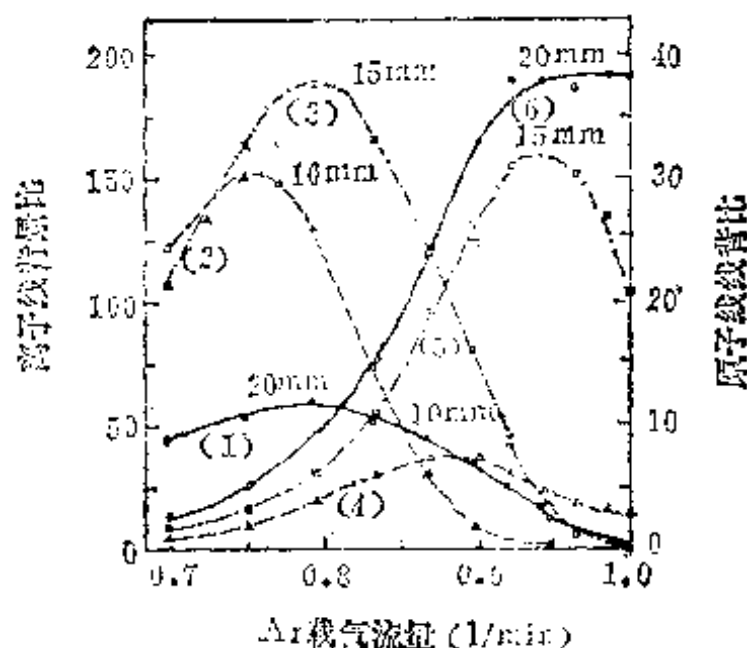


图5.5(C) 三个观察高度下, 载气流量对Mn原子线及离子线发射强度的影响

(1) (2) (3) Mn I 2576.10 Å  
(4) (5) (6) Mn I 4030.76 Å

载气流量对基体效应的影响也是复杂的, 最佳载气流量 (对基体效应而言) 随元素及谱线性质亦各异。一般原子线最佳载气流量比较小, 离子线比较大, 与载气对检出限的影响相反, 如图5.6所示<sup>[38]</sup>。

总之, 载气流量是ICP-AES工作中极其重要的一个参数, 在实际工作中, 需权衡利弊全面考虑, 认真地进行实验选择。

#### 5.4.3 观测高度的选择

观测高度通常是指测量时所截取的那段炬焰的中心到负载线圈上缘的垂直距离。

由于ICP的温度、电子密度和背景发射都随观测高度的改变而变化, 因此, 具有不同标准温度的元素及谱线的最佳



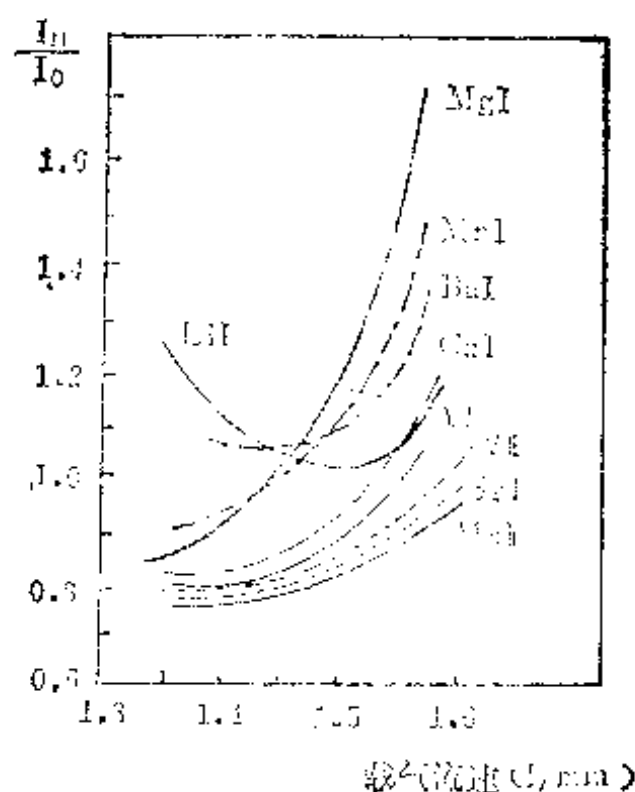


图5.6 基体效应与载气流量的关系  
(KCl 1mg/ml 功率1.5kW, 观测高度15mm)

Mg I 2852 Å; Mn I 4030 Å; Ba I 5535 Å; Ca I 3274 Å; Y I 3710 Å  
V I 3093 Å; Sr I 4078 Å; Mn I 2576 Å; Li I 6707 Å。

辐射高度将不同。因而在一般场合，谱线强度及线背比与观测高度的关系曲线也会出现峰值。

由于随着观测高度的升高，温度逐渐降低，但样品在中心通道内受加热的时间却比观测高度较低时长，所以，究竟采用什么高度最合适，必须通过实验加以选择。但是可以想像，那些难挥发，难原子化的元素和易电离，易激发的元素，采用高一些的观测高度可能比较适宜，而那些易挥发，难激发的元素则宜于采用较低的观测高度。事实上，W、Mo这些难挥发，难原子化的元素，的确具有较高的观测高

度，主要是因为随着观测高度的升高，加热路程变长，这些元素在通道内会被更充分地原子化。Li、Na、K的原子线其观测高度相当高，是因为那个位置上温度低的缘故。易挥发、难激发的元素，例如Zn和P，观测高度以低处为宜，这是因为它们易于原子化，主要矛盾是激发需要较高的温度，所以观测高度较低。

观测高度对基体效应的影响也是十分复杂的，也是随元素及谱线的不同而不同。靠选择观测高度来克服基体的影响，并不能总是达到目的。从实用的角度看，在基体组分及含量上采取措施，可能更为有效。另外，选用离子线往往胜过选择原子线，因为许多研究已经证明离子线受基体效应的影响似乎小一些。

图5.7是Boumans等<sup>[15]</sup>绘制的一些有代表性的元素和谱

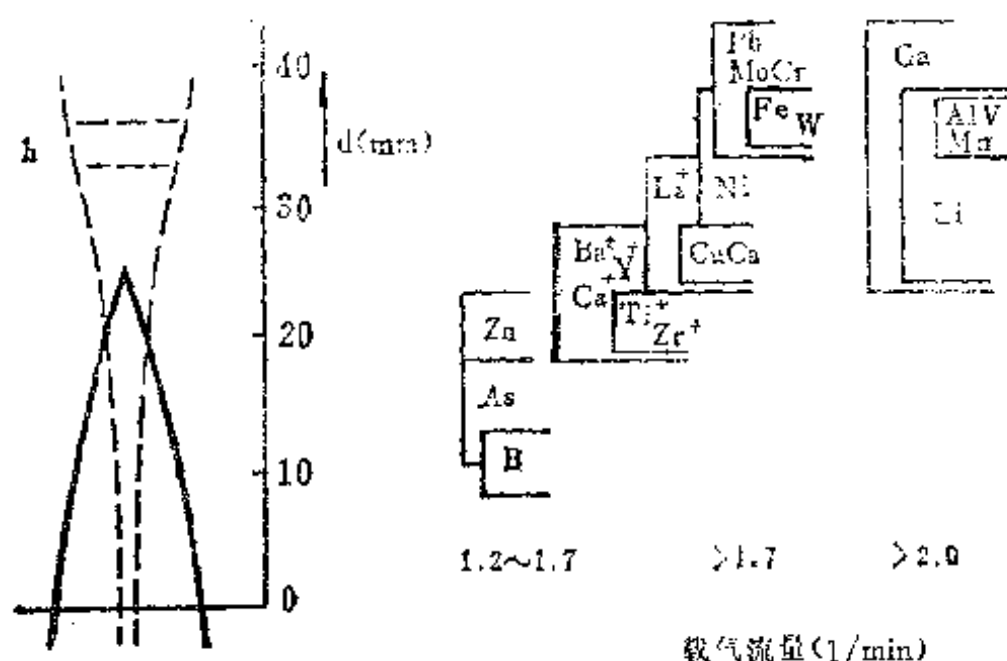


图5.7 若干元素的最佳观测高度与载气流量的分布图

h——观测区高度 (mm)

d——观测高度 (mm)

线的最佳观测高度与载气流量的分布情况。

图5.8(a)和图5.8(b)是用GP 3.5-D<sub>1</sub>型ICP高频发生器作出的观测高度对谱线强度与背景强度的影响曲线<sup>[48]</sup>。在这种具体情况下,选择14mm的观测高度是比较适宜的,

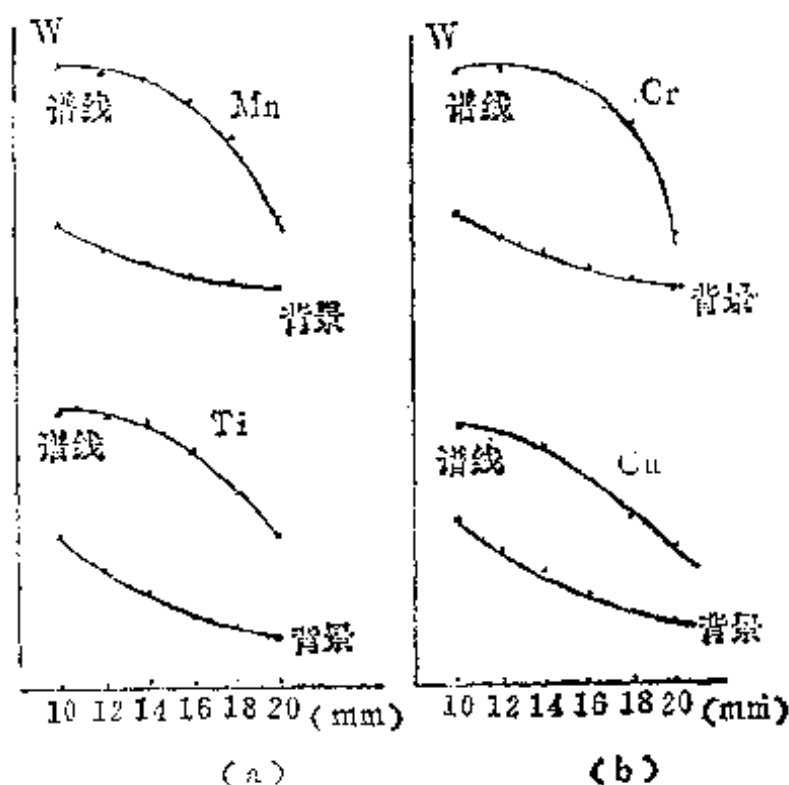


图5.8 观测高度对谱线强度与背景的影响

因为在这个观测高度谱线强度最大而背景比较低。

#### 5.4.4 加热室温度的选择

对于有去溶装置的进样系统,加热室的温度对谱线强度有明显影响,所以也应进行实验选择。

表5.10是李炳林等人<sup>[37]</sup>所得到的实验结果。

从表5.10的数据可以看出,加热室的温度升高时,似乎有助于多数元素的谱线与背景的黑度差( $\Delta S$ )。李炳林等人

表5.10 加热室温度对谱线黑度差 ( $\Delta S$ ) 的影响

元 素 分析线波长	加 热 室 温 度 $^{\circ}\text{C}$			
	80	120	170	210
B 2497 $\text{\AA}$	0.39	0.65	0.73	0.76
Si 2516 $\text{\AA}$	0.12	0.19	0.35	0.38
Mn 2576 $\text{\AA}$	0.50	0.63	0.82	0.90
Cu 3247 $\text{\AA}$	0.31	0.56	0.70	0.81
Ni 3524 $\text{\AA}$	0.03	0.11	0.18	0.16
Fe 2599 $\text{\AA}$	0.15	0.24	0.32	0.42

认为,在他们的工作条件下选用180—210 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

对于不同的加热室、不同的分析对象,应当通过实验去选择最适宜的温度,以便获得较好的谱线强度,较低的背景和较小的去溶干扰效应。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 P.W.J.M.Boumans and R.M.Barves, *ICP Inf.Newsl.*, 3.,445 (1978) .
- 〔2〕 P.W.J.M.Boumans and M.Bosveld, *Spectrochim.Acta*, 34B, 69 (1979) .
- 〔3〕 R.K.Winge, V.J.Peterson and V.A.Fassel, *Appl.Spectrosc.*, 33 206 (1979) .
- 〔4〕 P.W.J.M.Boumans, *Z.Anal.Chem.*, 1, 279 (1976) .
- 〔5〕 V.A.Fassel and R.N.Kniseley, *Anal.Chem.*, 46, 1155A (1974) .
- 〔6〕 S.Greenfield, *Analyst*, 105, 1032 (1980) .
- 〔7〕 J.Robin, *ICP Inf.Newsl.*, 4, 495 (1979) .
- 〔8〕 P.W.J.M.Boumans, F.J.de Boer, et al., *Spectrochim.Acta*, 30B, 449 (1975) .

- [9] R.K.Skoogerboe and G.N.Coleman, *Anal.Chem.*, 48, 611A (1976).
- [10] 陈新坤, “电感耦合高频等离子体光谱法的原理和应用”, 教学讲义, (1980) .
- [11] P.W.J.M.Boumans and F.J.de Boer, *Spectrochim.Acta*, 30B, 9 305 (1975) .
- [12] R.D.Ediger, D.L.Wislon, *At.Abs.News.*, 18, 2 41 (1979) .
- [13] 潘复义, 《原子能科技通讯》, 3, 17 (1981) .
- [14] V.A.Fassel and R.N.Kniseley, *Anal.Chem.*, 46, 13 1110A (1974) .
- [15] P.W.J.M.Boumans and de Boer, *Spectrochim.Acta*, 27B, 9 391 (1972) .
- [16] P.W.J.M.Boumans and de Boer, *Philips.Tech.Rev.*, 33, 50 (1978) .
- [17] K.W.Olson, W.J.Haas, Jr., and V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 49, 4 632 (1977) .
- [18] F.Brech and R.Crawford 见文献 [17]
- [19] R.Ronan, 见文献 [17]
- [20] R.L.Pahlgui, et al., 见文献 [17]
- [21] R.M.Ajhar, et al., 见文献 [17]
- [22] R.K.Winge, V.A.Fassel, et al., 见文献 [17]
- [23] S.Greenfield and H.Megeachiu, *Anal.Chim.Acta*, 100, 101 (1978) .
- [24] S.Greenfield and D.T.Burns, *Anal.Chim.Acta*, 113, 205 (1980) .
- [25] A.Montaser and J.Mortazavi, *Anal.Chem.*, 52, 255, (1980) .
- [26] L.Ebdor, O.J.Mowthorpe and M.R.Cave, *Anal.Chim.Acta*, 115, 179 (1980) .
- [27] R.M.Barnes and G.A.Meger, *Anal.Chem.*, 52, 1525 (1980) .
- [28] W.Tappe, J.Van Calker, *Z.Anal.Chem.*, 198, 13 (1968) .
- [29] N.Omeretto, et al., *Appl.Spectrosc.Rev.*, 7, 2 147 (1973) .
- [30] 俊蓐、秀弘、厚谷、郁夫、铃木、光泰 分析化学, 16, 7 735 (1967) .

- 〔31〕 P.W.J.M.Boumans, et al., *Spectrochim. Acta*, 31B, 6 355 (1975) .
- 〔32〕 S.Greenfield, I.L.Jones and C.T.Berry, *Analyst*, 89, 1064 773 (1964) .
- 〔33〕 G.F.Larson, V.A.Fassel, et al., *Anal.Chem.*, 47, 2 238 (1975) .
- 〔34〕 S.Greenfield, et al., *Anal.Chim. Acta*, 84, 1 67 (1976) .
- 〔35〕 S.S.Berman, J.W.Mclaren *Appl.Spectrosc.*, 32, 4 372 (1978) .
- 〔36〕 P.W.J.W.Boumans, et al., *Z.Anal.Chem.*, 291, 1 10 (1978) .
- 〔37〕 李炳林等, 《原子能科学技术》, 4, 327 (1977) .
- 〔38〕 S.Greenfield, *Analyst*, 105, 1032 (1980) .
- 〔39〕 S.Greenfield, I.L.Joos, et al., *Anal.Chim. Acta*, 74, 225 (1975) .
- 〔40〕 S.Greenfield, et al., *Anal.Chim. Acta*, 113, 2 205 (1980) .
- 〔41〕 A.W.Boorn, et al., *Spectrochim. Acta*, 35B, 11—12 823 (1980) .
- 〔42〕 陈新坤, “廿年来电感耦合等离子体光谱法的进展”, (1982) .
- 〔43〕 G.F.Kirkbright, A.F.Ward, *Talanta*, 21, 1145 (1974) .
- 〔44〕 P.W.J.M.Boumans, *Spectrochim. Acta*, 35B, 12 57 (1980) .
- 〔45〕 G.R.Kornblum, et al., *Spectrochim. Acta*, 32B, 71 (1977)
- 〔46〕 P.W.J.M.Boumans, F.J.de Boer, *Spectrochim. Acta*, 32B, 9—10 365 (1979) .
- 〔47〕 P.W.J.M.Boumans, *ICP Inf. Newsl.*, 5, 4, 181 (1979) .
- 〔48〕 朱锦芳等, 《科技通讯》, 分析化学专辑 (1) 67, (1981) .
- 〔49〕 何志壮等, 《分析化学》, 9, 1 4 (1981) .
- 〔50〕 黄本立等, 《分析化学》, 8, 5 416 (1980) .
- 〔51〕 朱锦芳等, 《分析化学》, 8, 6 557 (1980) .
- 〔52〕 刘虎生等, 《电感耦合高频等离子体发射光谱分析资料选编》  
中国地科院情报所编 (1978)

## 第六章 国内 ICP-AES 应用实例

目前，全国已有数以百计的实验室开展了 ICP-AES 的工作，已经应用 ICP-AES 分析测定过多种来源的样品，积累了许多经验。但是在期刊杂志上发表的应用文章还不多。据统计，自“原子能科学技术”1977年首次发表李炳林等人<sup>[1]</sup>用 ICP-AES 测定金属钙中的微量杂质以来，到1981年底，国内主要发表原子发射光谱分析文章的杂志，所发表的应用文章，总共不足二十篇。据了解，ICP 的应用近两年来剧增，而且仍然在以很大的速度增长。

### 6.1 在地质样品分析上的应用

目前，地质样品分析是我国 ICP-AES 工作开展的最普遍、最活跃、人员最多的领域。1981年，在湖南省长沙市曾召开过地质部门主办的 ICP-AES 经验交流会，提交大会的论文达64篇，其中半数以上是应用方面的。

由于工作的需要，在地质样品用 ICP 分析中，不仅广泛采用溶液进样法，而且对粉末进样的研究也十分重视。对于新仪器的研制，地质样品分析部门一直比较重视，并且已经取得了一定成绩，现在仍在研制新型的 ICP 光源和计算机控制的光量计等等。在地质样品分析领域中，已经分析过各类岩石和矿物以及化探分散流的样品，而且大多采用国产仪器。下面简单介绍一个利用自制 ICP 高频发生器，使用封闭

溶样器，一次溶矿测定化探样品中十二个元素的实例<sup>[2]</sup>。

### 化探样品中十二个元素的测定\*

本方法使用自制的不锈钢封闭溶样器，采用氢氟酸-硝酸一次分解样品，用高氯酸驱除HF，用盐酸提取，在百分之五盐酸溶液中，一次摄谱测定镍、铬、铜、铍、钒、镉、钇、锆、钛、锰等十个元素，更换波段测定钡、锶。分析的精度和检出限基本达到化探扫面样品分析的要求。

#### 仪器装置和工作条件

##### 高频发生器

自制。最大输出功率为3.5kW，频率为33MHz，电源电压380V，灯丝电压12.6V（带稳压系统），阳流0.70A，板压3500V，栅流160mA。

##### 工作线圈

由直径5mm的铜管绕成二匝，线圈内径26mm。

##### 等离子炬管

三根同心石英管，固定式，外管内径18mm，中管上端扩口处外径16mm，内管喷口直径1.5mm。

##### 等离子气

氩气。流量为13.5 l/min。

##### 辅助气

氩气。流量为0.67 l/min。

##### 载气

氩气。经二次减压，第一次减至3.5 kg/cm<sup>2</sup>，第二次减至2.25 kg/cm<sup>2</sup>。

---

\* 1978年



### **观测高度**

在工作线圈上方16mm处。

### **雾化室**

硬质玻璃制，双层圆锥形。

### **雾化器**

硬质玻璃制，同轴式B型雾化器。

### **摄谱条件**

WPG-100型平面光栅摄谱仪，焦距75mm的单透镜照明，1:1成像，狭缝20 $\mu$ 。国产天津I型干板，曝光20秒，A、B混合显影液，显影三分钟。单次摄谱。用东德GII型测微光度计测定谱线与背景黑度，用 $\Delta S \sim \lg C$ 绘制工作曲线。

### **工作条件的选择**

#### **关于同轴玻璃雾化器的选择**

怎样选择适用于地质样品分析的同轴雾化器，是值得注意的问题。目前我国国内试制的玻璃同轴雾化器有三种类型：

A型：雾化器外管与毛细管端面相平。

B型：雾化器毛细管略缩进外管中。

C型：雾化器毛细管是一个斜面，一边与外管相平，一边略缩进些。

固体粉末样品经分解、提取后制成溶液。曾比较了流量在0.8—1.2 l/min，压力2 kg/cm<sup>2</sup>，负压大于50毛，具有三种不同提升量的A型和二种不同提升量的B型雾化器的性能。觉察到都可达到较好的效果，其检测能力均可与日本ICPQ-100所带雾化器相当，但B型雾化器在防止样品堵塞及清洗方便方面均优于A型雾化器，因此选用了B型雾化器。在压

力 $2.25\text{ kg/cm}^2$ 下，提升量为 $3\text{ ml/min}$ 。通过半年多工作，近一百个样品分析的考验，表明效果良好。

### 试样分解方法的选择

ICP光源使用液体样品，溶液离子浓度应在 $10\sim 15\text{ mg/ml}$ 左右，大于 $15\text{ mg/ml}$ ，有堵塞或部分堵塞雾化器的现象；浓度太低，则检出限不易达到要求。对于化探封面样品的分析，试样分解效率是化探样品分析工作者所关心的问题。

曾采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 碱熔法，这种方法分解能力强，熔融物浸取比较方便，速度亦较快。但由于碱熔后钠离子浓度过大，用小倍数稀释时将堵塞雾化器，冲稀倍数过大，则某些元素的检出限达不到要求。

采用偏硼酸锂分解样品的方法，使用喷灯、铂坩埚，只需要三分钟样品就能分解完全，浸取并稀释后的溶液也非常透明。然而，锂离子浓度亦过大，浸取速度亦太慢，因此这个方法也无法应用。

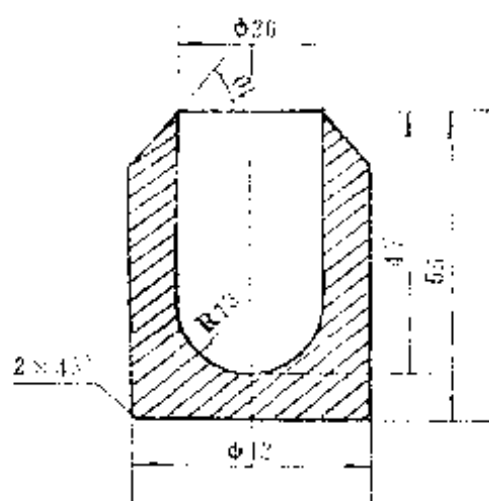


图6.1 (a)

名称：坩埚

材料：聚四氟乙烯

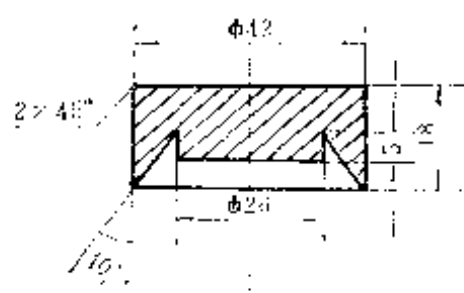


图6.1 (b)

名称：坩埚盖

材料：聚四氟乙烯

采用王水溶矿方法，虽操作方便，容易掌握，工作效率较高，但除Cu、Ni以外，其它元素分析结果都偏低，特别是

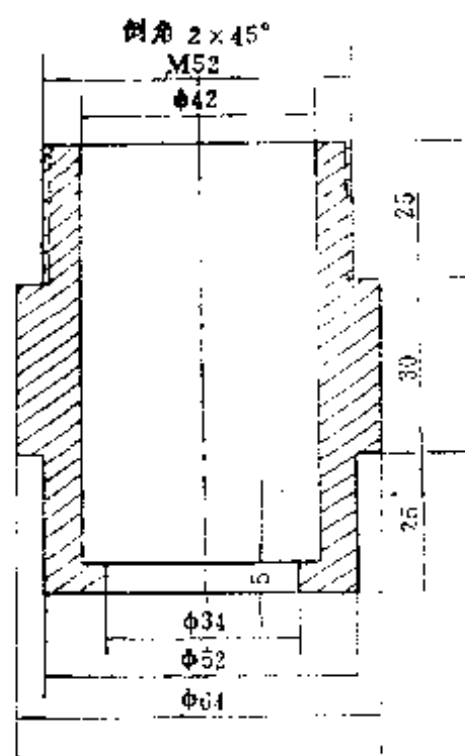


图6.1 (c)

名称：增稠套  
材料：不锈钢

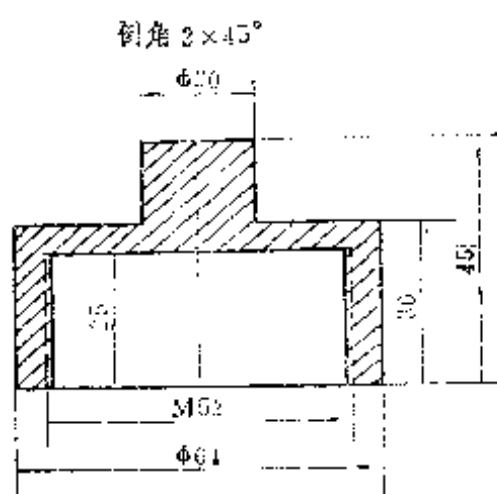
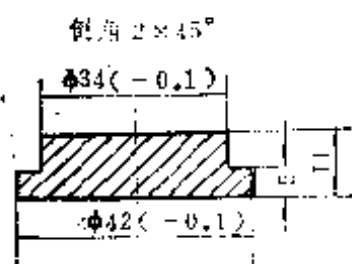


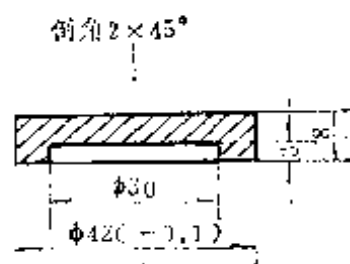
图6.1 (d)

名称：增稠套上盖  
材料：不锈钢



(e)

名称：下垫  
材料：不锈钢



(f)

名称：上垫  
材料：不锈钢

图6.1 密封溶样器机加工图

La、Y、Zr、Mn偏低更为严重。

因此，为解决溶样问题曾参考有关资料，设计了一种外层用不锈钢、内层用聚四氟乙烯的封闭溶样器（见图6.1）。该封闭溶样器密封效果较好，它可以在200℃下分解样品而不变形。对一般分散流的土壤样品，采用HF-HNO<sub>3</sub>溶样一小时，一般样品可以分解90%以上。对未溶物进行光谱定性分析，检查到除锆外，其它元素含量甚微。其操作程序如下：

称取0.25克样品，置于聚四氟乙烯坩埚中，先用水润湿样品，加5ml HF，1ml HNO<sub>3</sub>，将坩埚装进不锈钢封闭外套中，在烘箱中加热至200℃，维持一小时，取出，冷却后转移到塑料坩埚或铂坩埚内，用少量水洗涤聚四氟乙烯坩埚，加入1mlHClO<sub>4</sub>，置于电热板上低温加热，蒸发至白烟将冒尽时

表6.1 钙对分析元素谱线黑度的影响

元 素 (λ)	纯 水 溶 液	CaO %				
		2.5	5	10	20	40
Ni 3414	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
La 3337	1.38	1.32	1.33	1.32	1.34	1.35
Y 3327	1.28	1.32	1.34	1.33	1.35	1.35
Cu 3274	0.65	0.66	0.67	0.67	0.69	0.71
Zr 3273	0.40	0.41	0.43	0.43	0.43	0.44
Be 3130	1.25	1.25	1.23	1.25	1.28	1.26
V 3118	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15
Cr 2843	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

表6.2 铁、铝、镁对分析元素谱线黑度的影响

元素 $\lambda$	纯水 溶液	$Al_2O_3$ %					$Fe_2O_3$ %					$MgO$ %				
		2.5	5	10	20	30	1	2.5	5	10	15	2.5	5	10	20	
Ni 3414	0.22	0.22	0.23	0.35	0.22	0.23	0.23	0.24	0.23	0.24	0.23	0.25	0.23	0.21	0.24	
La 3337	0.98	0.98	1.02	1.02	0.99	1.00	1.00	1.02	0.99	1.01	1.00	0.99	0.97	0.95	0.93	
Y 3327	0.93	0.93	0.98	0.99	0.96	0.97	0.98	0.99	0.96	0.96	0.99	1.01	0.98	0.99	1.00	
Cu 3274	0.43	0.43	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	0.45	0.47	0.46	0.46	0.46	0.43	0.45	
Zr 8273	0.98	0.98	1.03	1.03	1.02	1.02	1.00	1.01	1.00	1.01	0.99	1.03	1.03	1.04	1.04	
Be 3130	0.86	0.84	0.88	0.90	0.88	0.90	0.88	0.90	0.86	0.89	0.90	0.89	0.89	0.90	0.89	
V 3118	0.64	0.63	0.67	0.67	0.67	0.68	0.63	0.65	0.62	0.64	0.62	0.53	0.60	0.62	0.61	
Mn 2933	1.16	1.15	1.19	1.18	1.16	1.16	1.15	1.18	1.14	1.17	1.14	0.19	1.17	1.17	1.18	
Cr 2843	0.18	0.18	0.20	0.19	0.18	0.19	0.19	0.22	0.20	0.24	0.24	0.23	0.22	0.23	0.21	

取下，加1.25ml浓盐酸，加热溶解残渣，溶液移入25ml容量瓶中，直接用于摄谱，测定Ni、Cr、Cu、Be、V、La、Y、Zr、Mn在必要时冲稀200倍，在测定Ti、Sr、Ba时冲稀50倍。

### 基体影响

由于溶样时，用HClO<sub>4</sub>赶走HF，大部份硅已以SiF<sub>4</sub>形式挥发掉，因此，在考察基体影响时，没有考虑硅的影响。

Al、Fe、Mg、Ca、K、Na的影响

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对于Ni、Cr、Cu、Be、V、Mn、La、Y、Zr等杂质元素（其浓度为“检出限”10倍以上）的影响的试验结果如表6.1至表6.3所示。

表6.3 钾、钠对分析元素谱线黑度的影响

元素 $\lambda$	纯水溶液	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %		
		1	3	10	1	3	10
Ni 3414	0.30	0.24	0.27	0.27	0.30	0.29	0.29
La 3337	1.11	1.01	1.03	1.07	1.11	1.10	1.09
Y 3317	1.10	1.04	1.05	1.05	1.10	1.10	1.09
Cu 3274	0.54	0.49	0.49	0.49	0.53	0.52	0.51
Zr 3273	1.12	1.06	1.07	1.09	1.12	1.10	1.10
Be 3130	1.01	0.97	0.97	0.96	0.99	0.99	0.97
V 3118	0.63	0.62	0.63	0.62	0.65	0.64	0.64
Mn 2933	1.23	1.23	1.23	1.23	1.26	1.26	1.23
Cr 2843	0.22	0.23	0.24	0.23	0.25	0.25	0.23

结果表明，基体元素的影响，还是存在的，但在上述含量变化范围内，这种影响很小。

各种不同类型的岩石与土壤的影响

岩石与土壤种类	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)
含铁高花岗岩	20	10	2	1.5
风化花岗岩	15	5	2	2
钙化土	1	5	10	2
灰 岩	0.1	0.1	40	1
白云岩	15	1	25	20
化探扫面统一基体	12	5	2	2
纯 水	—	—	—	—

试验结果表明，随着样品中不同基体元素浓度的变化，有些元素谱线强度有减弱的趋势。最多相差 $\Delta S=0.06$ ，尽管造成这种偏离的原因是复杂的，但总起来说，这种影响比电弧、火花光源小的多。

#### 酸度的影响

HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>从0—6N对Be、Y、La、Cu、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Ni等十个元素谱线强度的影响情况见表6.4至表6.6。

试验结果表明，酸的浓度在1N以下，对这些元素均无明显的影响。在酸的浓度大于1N时，谱线强度有下降趋势。这可能是酸的浓度增加，引起溶液粘度增加的缘故。

本方法用标准溶液和样品溶液酸度一致的办法（5%

表6.4 盐酸对谱线黑度(W)的影响

黑 度 盐酸浓度	元 素										
	Cr	V	Mn	Ti	Be	Zr	Cu	Y	La	Ni	
水 溶 液	0.20	0.28	0.16	0.79	1.48	0.81	0.83	1.31	0.95	0.02	
0.05 <i>N</i>	0.17	0.27	0.15	0.77	1.46	0.79	0.79	1.30	0.92	0	
0.1 <i>N</i>	0.17	0.26	0.13	0.75	1.44	0.77	0.78	1.29	0.91	-0.01	
0.5 <i>N</i>	0.13	0.24	0.09	0.70	1.41	0.74	0.74	1.23	0.86	-0.04	
1 <i>N</i>	0.11	0.21	0.07	0.69	1.40	0.73	0.71	1.20	0.84	-0.05	
2 <i>N</i>	0.08	0.19	0.06	0.66	1.39	0.69	0.69	1.15	0.81	-0.06	
6 <i>N</i>	0.01	0.07	-0.07	0.53	1.34	0.57	0.57	1.00	0.55	-0.17	

表6.5 硝酸对谱线黑度(W)的影响

黑 度 硝酸浓度	元 素										
	Cr	V	Mn	Ti	Be	Zr	Cu	Y	La	Ni	
水 溶 液	0.15	0.21	0.06	0.71	1.35	0.58	0.67	1.21	0.83	-0.07	
0.05 <i>N</i>	0.12	0.18	0.06	0.61	1.31	0.59	0.65	1.18	0.80	-0.09	
0.1 <i>N</i>	0.12	0.17	0	0.63	1.31	0.61	0.66	1.17	0.79	-0.10	
0.5 <i>N</i>	0.11	0.15	-0.01	0.62	1.31	0.63	0.64	1.14	0.77	-0.13	
1 <i>N</i>	0.10	0.15	-0.02	0.63	1.33	0.63	0.64	1.14	0.76	-0.13	
2 <i>N</i>	-0.01	0.05	-0.12	0.52	1.24	0.52	0.55	1.03	0.62	-0.24	
6 <i>N</i>	-0.06	-0.01	-0.20	0.45	1.17	0.48	0.48	0.93	0.51	-0.30	

HCl 溶液)，克服了酸度的影响。



表6.6 硫酸对谱线黑度(W)的影响

黑度 硫酸浓度	元素	Cr	V	Mn	Ti	Ba	Zr	Cu	Y	La	Ni
水溶液		0.15	0.19	0.04	0.74	1.46	0.65	0.79	1.19	0.78	-0.03
0.05N		0.12	0.14	-0.02	0.70	1.43	0.70	0.76	1.10	0.73	-0.14
0.1N		0.11	0.13	-0.01	0.70	1.43	0.72	0.76	1.08	0.72	-0.13
0.5N		0.06	0.09	-0.06	0.66	1.40	0.70	0.70	1.02	0.66	-0.19
1N		0	0.05	-0.11	0.60	1.37	0.65	0.65	0.95	0.59	-0.22
2N		-0.06	-0.03	-0.19	0.51	1.31	0.55	0.57	0.84	0.50	-0.30
6N		-0.021	-0.17	-0.36	0.32	1.19	0.35	0.36	0.65	0.30	-0.45

### 本方法精密度与准确度

#### 摄谱的精密度

采用略大于10倍“检出限”浓度的溶液，进行50次摄谱，测得各元素含量，计算各元素相对标准偏差(RSD)为：

Ni	3.26%；	Cr	3.10%；
Cu	1.36%；	Ba	2.77%；
V	1.21%；	Ti	5.97%；
Ba	2.00%；	Se	2.00%；
La	1.07%；	Y	1.25%；
Zr	0.93%；	Mn	1.21%。

#### 本方法的精密度（包括分解样品的误差）

我们对一组分散流的常见含量样品，进行十次取样，溶样分析后，求得各元素每次含量，计算相对标准偏差(RSD)为：

表6.7 (A) 分析结果对照表

样号	La 本法	Mn		Y		Zr		Ba		Sr	
		本法	化学	本法	地科院光电光谱法	本法	地科院 摄谱法	本法	光谱粉末 电弧法	本法	光谱粉末 电弧法
样1	0.0036	0.0020	0.0593	0.0020	0.0026	0.0072	0.021	0.0120	0.0420	0.0130	0.0165
样2	0.0043	0.1500	0.1510	0.0034	0.0032	0.0063	0.026	0.0550	0.0390	0.0120	0.0103
样3	0.0044	0.1140	0.3000	0.0028	0.0039	0.0064	0.019	0.0510	0.0390	0.0125	0.0106
样4	0.0035	0.0800	0.0800	0.0026	0.0035	0.0065	0.018	0.0020	0.0410	0.0102	0.0091
样5	0.0042	0.0000	0.3000	0.0048	0.0059	0.0057	0.016	0.0620	0.0410	0.0105	0.0089
样6	0.0015	0.0910	0.0900	0.0023	0.0041	0.0060	0.014	0.0470	0.0370	0.0130	0.0108
样8	0.0036	0.0730	0.0710	0.0031	0.0048	0.0068	0.010	0.0550	0.0330	0.0080	0.0068
样10	0.0033	0.0720	0.0730	0.0024	0.0044	0.0057	0.013	0.0420	0.0320	0.0100	
样12	0.0037	0.0570	0.0590	0.0027	0.0044	0.0049	0.010	0.0420	0.0350	0.0073	0.0051
样SO	0.0025	0.0440	0.0440	0.0011	0.0026	0.0023	0.0020	0.0350	0.1850	0.00120	0.0110

表6.7 (B) 分析结果对照表

元素 控制点 号	Ni		Cu		Be		Ti		Cr		V	
	本 法	化 学	本 法	原子吸收	本 法	光电光谱法	本 法	化学	本 法	化 学	本 法	化 学
样 1	0.0057	0.0040	0.0056	0.0050	0.00025	<0.0003	0.64	0.66	0.0064	0.0060	0.0079	0.010
样 2	0.0140	0.0110	0.0210	0.0180	0.00033	<0.0003	0.60	0.60	0.0064	0.0060	0.0118	0.0140
样 3	0.0092	0.0080	0.0175	0.0150	0.00030	<0.0003	0.64	0.64	0.0064	0.0060	0.0105	0.0110
样 4	0.0090	0.0080	0.0165	0.0140	0.00032	<0.0003	0.68	0.64	0.0063	0.0060	0.0106	0.0130
样 5	0.0170	0.0100	0.0330	0.0320	0.00030	<0.0003	0.60	0.60	0.0057	0.0060	0.0113	0.0120
样 6	0.0120	0.0110	0.0240	0.0230	0.00032	<0.0003	0.56	0.60	0.0059	0.0060	0.0134	0.0140
样 8	0.0085	0.0080	0.0170	0.0150	0.00032	<0.0003	0.68	0.67	0.0079	0.0080	0.0130	0.0160
样10	0.0075	0.0070	0.0125	0.0120	0.00035	<0.0003	0.78	0.70	0.0072	0.0070	0.0150	0.0180
样12	0.0080	0.0070	0.0080	0.0090	0.00036	<0.0003	0.64	0.52	0.0072	0.0060	0.0180	0.0210
样SO <sub>2</sub>	0.0020	0.0020	0.0064	0.0070	0.00012	<0.0003	0.20	0.18	0.0031	0.0030	0.0040	0.0060

Ni	3.9%	Mn	2.3%;
Cr	4.8%	Cu	1.7%;
Bc	2.8%	Ti	3.7%;
V	2.9%	Sr	2.5%;
Ba	4.1%	Y	3.7%;
Zr	4.2%	La	6.6%;

本方法与其它方法的对照, 见表6.7。

### 讨 论

1. 使用ICP光源进行化探扫面样品的发射光谱分析, 似乎具有两大优点: 第一, 分析时受基体影响小。第二, 分析精度好。目前存在的主要问题是有些元素的检出限还不够好, 有相当数量的元素其检出限比不过常用的粉末电弧法, 这急待研究解决。

2. 使用本方法进行生产分析, 存在着效率仍不够高的问题。作分析时, 一天工作六小时, 可摄谱400件左右的样品, 但是矿样的分解和测光数据处理所占时间过多, 不能满足化探扫面分析的要求。应该设法使矿样分解变为自动化或半自动化。另外, 最好使用带有计算机的光量计。采用摄谱法时, 最好采用带有计算机处理数据的自动扫描测光仪。

3. 本方法的分析精密度虽然较好, 但在操作过程中也应注意, 矿样分解过程中, 用  $\text{HClO}_4$  赶  $\text{HF}$  时, 温度不宜过高, 蒸发溶液不应过干, 以免用  $\text{HCl}$  溶解残渣时发生困难, 使  $\text{La}$ 、 $\text{Y}$  分析结果偏低。在摄谱时, ICP高频发生器开机点火后, 应稳定 5—10 分钟后再进行摄谱。

4. 与其它分析方法对照,  $\text{Zr}$  的分析结果系统偏低, 这主要是  $\text{HF-HNO}_3$  分解样品时,  $\text{Zr}$  不能完全溶解, 需进一步

改进。

## 6.2 在放射性物质分析方面的应用

由于放射性物质及辅助材料的纯度往往是相当高的，因此从事这方面材料检验光谱分析的工作者们，早就注意到了ICP-AES的良好检出能力和精密度。这种方法曾用于测定矿石中的铀和钍<sup>[11]</sup>，铀矿坑水中的多种微量元素<sup>[12]</sup>及硝酸铀酰中的杂质<sup>[6]</sup>。下面，以硝酸铀酰中微量Cr、Mo、W、V的同时测定为例，来说明ICP-AES在这个领域中的应用情况。

### 硝酸铀酰中微量Cr、Mo、W、V的同时测定<sup>[6]</sup>

分析铀化合物中的微量杂质元素，原先多采用载体蒸馏法、蒸发法和化学光谱法，且以后者最为常用。所谓化学光谱法，即用化学方法使铀与杂质元素分离，然后用光谱法进行测定。该方法由于已将具有放射性的大量铀分离掉，既避免了放射性对人体的损害，又除去了大量铀线对其它杂质元素分析线的干扰，为降低杂质元素的检出限创造了有利的条件。

但是，一般的化学光谱法（溶液干渣法或粉末法），也有较为严重的缺点：其一，手续繁杂，误差较大。其二，需加外加基体（如干渣法时用In、Li等，粉末法时用SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等）。其三，抗干扰能力较差。

ICP-AES法，用来测定铀化合物中的微量杂质元素，可以克服上述缺点，但关键问题仍是要选好简便、快速、准确的化学分离方法。本方法系采用TBP-Kel-F反相分配色谱法分离铀，然后用ICP-AES测定淋洗液中的上述杂质。该方

法回收率可达91—104%，相对标准偏差 $\leq 5\%$ ，所得结果与其它分析方法相符。

## 实验部分

### 仪器装置工作条件

#### 摄谱仪

ИСП-28摄谱仪，单透镜照明，1:1成像，狭缝 $10\mu$

#### 干板

UV-1 紫外板或天津Ⅲ型干板，曝光30秒，D-19 显影液，显影3分钟，定影15分钟。

#### 分析线对

Cr 2677 Å ~ Co 3044 Å；

W 2764 Å ~ Co 3044 Å；

Mo 2816 Å ~ Co 3044 Å；

V 3276 Å ~ Co 3044 Å；

#### 高频发生器

GP3.5-D<sub>1</sub>型，阳流1.1A，栅流130mA

#### 气体流量

等离子气 (Ar) 16 l/min

辅助气 (Ar) 1.45 l/min

载气 (Ar) 0.25—0.35 l/min

#### 雾化器提取溶液速度

1.5ml/min

#### 观测高度

25mm

### 去溶加热室温度

约220℃。

### 干扰效应的考察

曾检查了常见元素 Na、Ca、Fe 等的干扰（其它元素因含量极低，未予检查），结果见图6.2至图6.4。

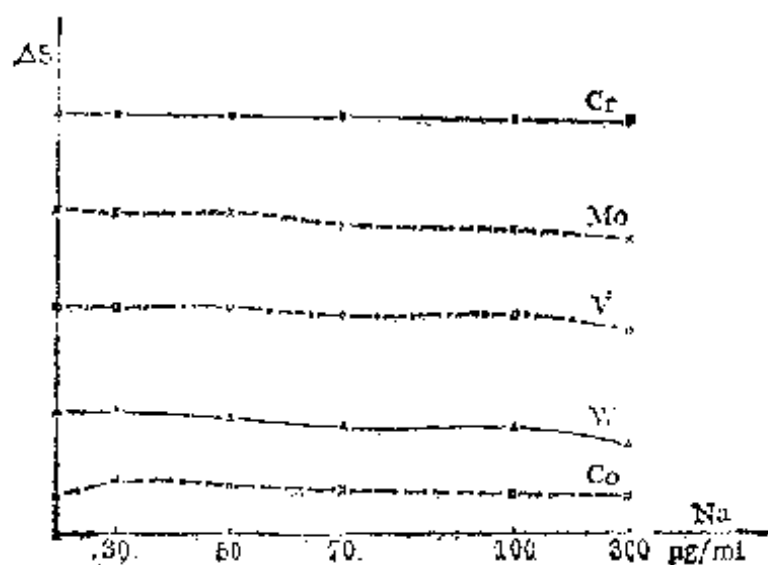


图6.2 Na对谱线黑度的影响

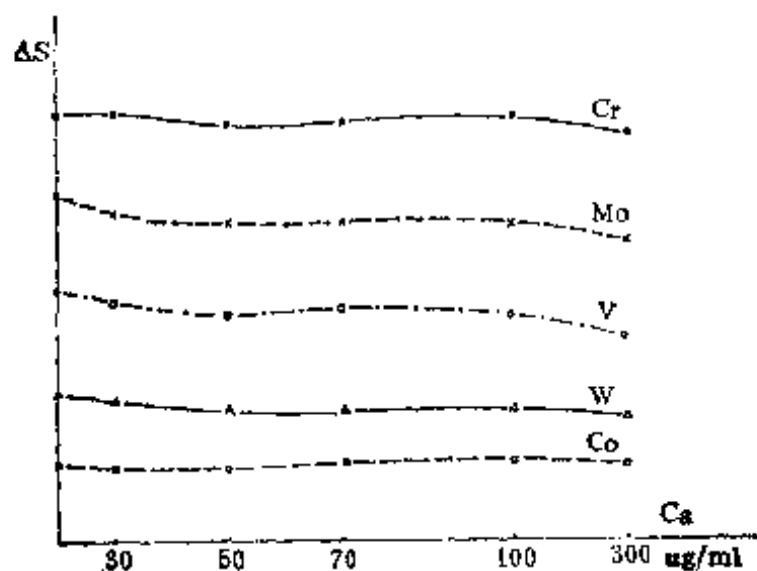


图6.3 Ca对谱线黑度的影响

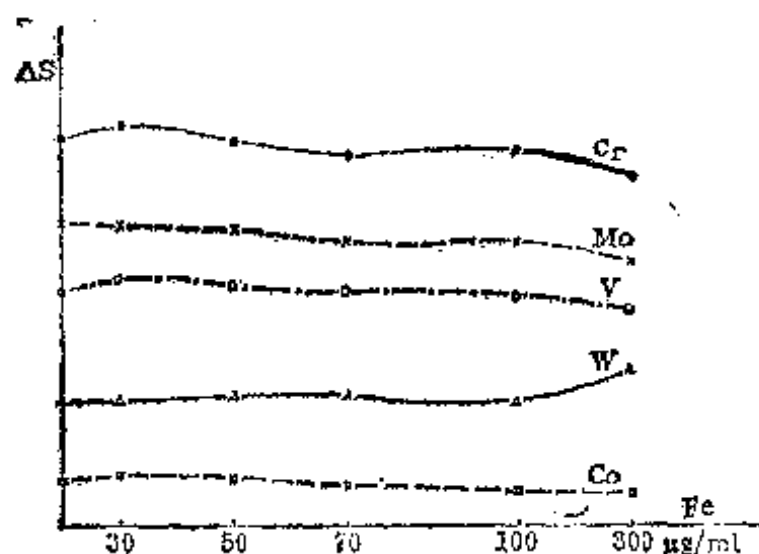


图6.4 Fe对谱线黑度的影响

由图6.2至图6.4可知， $100\mu\text{g/ml}$ 以下的Na、Ca、Fe，对5条分析线均无明显影响。曾分析过国内外不同来源的9个硝酸铀酰样品，没有发现一个样品中Na、Ca、Fe的含量超过 $100\mu\text{g/ml}$ ，而且远远小于 $30\mu\text{g/ml}$ 。所以，可以认为，用Cr、W、Mo、V、Co的纯标准溶液绘制的标准曲线，来测定硝酸铀酰样品是完全可行的。

#### 分析程序、加入回收、样品对照和精密度统计

##### 分析程序

##### 试 剂：

磷酸三丁酯（TBP）：化学纯；

聚三氟氯乙烯（Kel-F）粉：100—150目；

硝酸：优级纯，石英蒸馏器重蒸；

乙醚：分析纯；

水：去离子水再用石英蒸馏器重蒸；

铬、钨、钼、钒：光谱纯氧化物或盐类。



### 色层柱的尺寸及装填方法

色层柱用玻璃吹制或聚乙烯管拉制均可，尺寸和形状见图6.5。

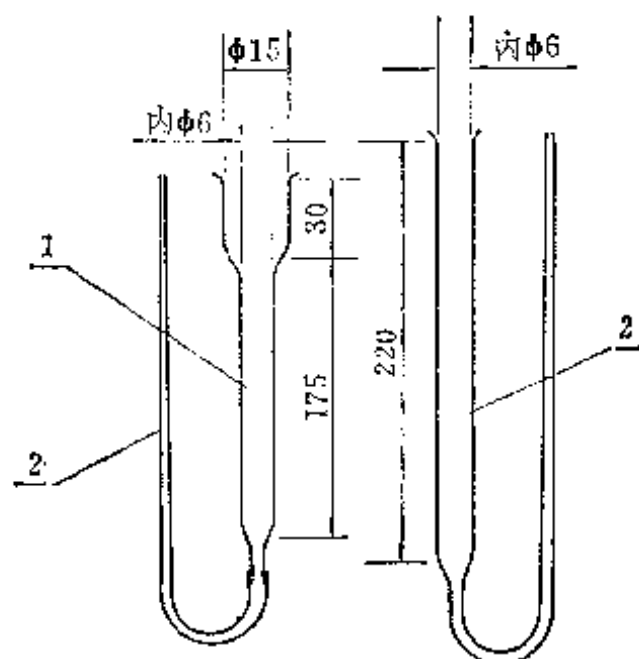


图6.5 色层柱示意图

1. 玻璃；2. 聚乙烯

装填色层柱的方法如下：称取110—150目的聚三氟氯乙烯粉1.25g于小烧杯中，加入40% TBP-乙醚溶液3ml润湿，在低温下，边搅拌边赶走乙醚，再加入去离子水浸泡，然后在流动下将吸附有TBP的聚三氟氯乙烯粉转移到柱中。柱子两端装上有机玻璃填料。柱子内的聚三氟氯乙烯粉要压得均匀合适使流速适中。柱子装好后，用硝酸、盐酸反复淋洗，待检查各杂质“空白”合格后再使用。

### 标准和内标溶液的配制

Cr、Mo、V的原始标准及标准系列用3N HNO<sub>3</sub>配制；

W原始标准及标准系列用 1% 的  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液配制。内标 Co 溶液的浓度为  $24\mu\text{g}/\text{ml}$ ，介质为  $3N \text{ HNO}_3$ 。

### 化学分离程序

称取  $200\text{mg}$  硝酸铈酰于  $25\text{ml}$  小铂坩埚中，加入  $1\text{ml}$  内标 Co 溶液，放在石墨电炉上微热溶解，待全部溶解后，用塑料吸管吸入色层柱；然后再用  $1\text{ml}$   $3N \text{ HNO}_3$  分两次洗铂坩埚，并吸入色层柱内。以  $0.5\text{ml}/\text{min}$  的流速进行淋洗，铈滞留在色层柱上，杂质进入淋洗液。弃去前  $2\text{ml}$ ，接取后  $4\text{ml}$  淋洗液，与标准一样直接雾化、摄谱。

用水淋洗铈带，直到用亚铁氰化钾试纸检查时不发现铈离子为止。柱子放满水下次再用，但在使用前，要用  $3N \text{ HNO}_3$  先酸化。

### 加入回收和精密度统计

按照“分析程序”的规定和光谱分析的条件，加入一定

表6.8 加入回收结果和精密度

元 素	加 入 量	空 白 值	测定平均值	回 收 率 (%)	相对标准偏差 (%)
Cr	9.0	未 发 现	8.73	97	$\pm 4$
	36.0	未 发 现	34.8	97	$\pm 5$
W	5.0	未 发 现	4.62	92	$\pm 2$
	20.0	未 发 现	18.1	91	$\pm 4$
Mo	3.0	未 发 现	2.93	98	$\pm 1$
	12.0	未 发 现	12.48	104	$\pm 5$
V	3.0	未 发 现	2.95	99	$\pm 1$
	12.0	未 发 现	11.69	97	$\pm 4$

量标准液进行回收试验，连续摄六块谱片，每个元素的高、低含量各有18个数据，每个数据是一个样品的两条光谱平均所得，结果见表6.8所示。

由表6.8可以看出，4个元素的回收率是91%—104%，相对标准偏差 $\leq \pm 5\%$ 。

### 样品对照分析

按照与加入回收试验相同的条件，作了一批进口及几批国内不同来源的产品的分析，并与一般化学光谱法及化学分析法进行了对照，数据列于表6.9。

表6.9 ICP-AES与化学光谱、化学分析结果对照 (ppm)

样 品	Cr			W			Mo			V		
	ICP	化光	化学	ICP	化光	化学	ICP	化光	化学	ICP	化光	化学
1	2.3	<4.5		<1.25	<2.5		<1.5	<1.5		<1.5	<1.5	
2	2.5	<4.5		<1.25	<2.5		<1.5	<1.5		<1.5	<1.5	
3	3.5	<4.5		<1.25	<2.5		<1.5	<1.5		<1.5	<1.5	
4	4.3	<4.5		<1.25	<2.5		<1.5	<1.5		<1.5	<1.5	
5	7.0	7.5		<1.25	<2.5		2.6	2.5		<1.5	<1.5	
6	14.5	15.0		<1.25	<2.5		<1.5	<1.5		<1.5	<1.5	
7	<2.25		<10	62		67	<1.5		<10	<1.5		
8	<2.25		<10	14.2		16.5	<1.5		<10	<1.5		

### 结 论

1. 实验结果表明，在3N HNO<sub>3</sub>酸度下，用TBP-Kel-F反相分配色层分离铀，将淋洗液直接雾化，用ICP光源激发来测定硝酸铀酰中的微量Cr、Mo、V、W是成功的。

2. ICP-AES 法用于测定硝酸铀酰中的四个痕量杂质时, 在消除第三元素的干扰方面效果较好, 在所选定的条件下, 可以消除样品中所存在的Na、Ca、Fe的干扰, 采用纯元素(即不加基体)的标准溶液绘制工作曲线, 分析多种来源的硝酸铀酰样品, 是可行的。

3. 操作简便、快速, 较化学光谱溶液干渣法快的多。

### 6.3 在冶金、半导体材料分析中的应用

金属与合金的原子发射光谱分析的基本方法是用块状或棒状样品使用火花和电弧光源。但分析中有时碰到标准样品缺乏的问题。应用ICP-AES法则可溶解屑状试样制成溶液, 这样分析工作者可自己制备标准样品, 标样及试样的物理状态差别及均匀性的影响也得到消除, 使用一套标准样品常可适应不同钢种或合金的分析, 对样品溶液作一定的稀释或浓缩仍能得到可靠的分析结果, 再加上分析精密度较高<sup>[4]</sup>等特点, 正越来越引起冶金战线上光谱分析工作者们的注意。

半导体材料对分析手段的检出能力要求很高。ICP-AES在纯物质和超纯物质分析上的应用, 从国外报导看与其它技术的应用相比, 相对较少, 似乎溶样后直接进行分析比较困难。这可能是因为, 当采用溶液进样方法时, 样品中高浓度基体成份将使雾化发生困难。一般需要分离基体, 然后将分离后的分析物溶液导入ICP中进行分析。采用各种化学方法进行分离富集与ICP-AES相结合的化学光谱法, 将是解决纯物质和超纯物质分析的方法之一。朱锦方等人<sup>[5]</sup>曾采用ICP-AES与化学分离相结合, 分析了半导体材料 and 大规模集成电路工艺中所使用的多种高纯试剂。他们曾测定了高纯石

英、四氯化硅、三氯化砷、氮化硼、盐酸、硝酸、氢氟酸、氨水、双氧水、去离子水、丙酮、丁酮、无水乙醇、三氯乙烯和正硅酸乙酯等十五种材料和试剂中的Cu、Fe、Ti、Cr、V、Mn、Ni、Co等八个元素。依元素不同取样量也不同，半导体材料可测定至 $10^{-6}$ — $10^{-8}$  %，试剂可测定至 $0.03\mu\text{g}/\text{ml}$ 至 $0.0001\mu\text{g}/\text{ml}$ 或更低。相对标准偏差不大于5%。可见，半导体材料分析中，ICP-AES是大有可为的。

在半导体材料或其它高纯材料的分析中，对所使用的水和试剂（例如各种酸）的纯度要求很高，经常需要进行提纯。亚沸蒸馏法是比较方便而且提纯效果较好的一种方法，亚沸蒸馏器由石英制成，其示意图如图6.6。这种装置体积

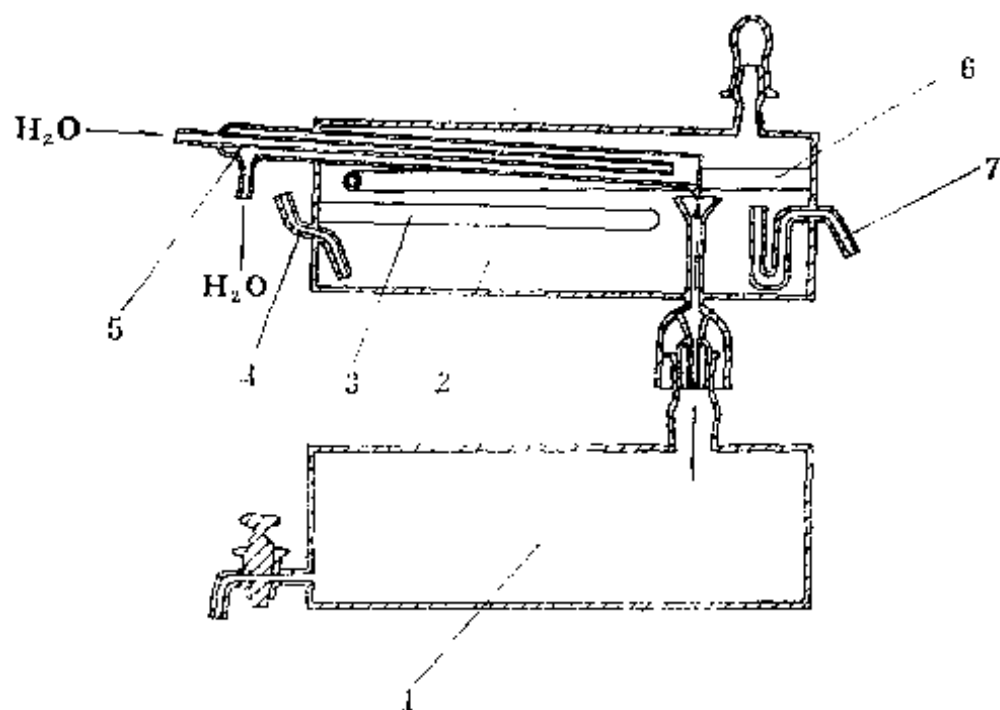


图6.6 亚沸蒸馏器示意图

1. 贮存器；2. 蒸馏器；3. 温度计管；4. 加料管；5. 冷却器；6. 电炉丝管；7. 溢流口；

小, 操作方便, 效果好, 可广泛用于痕量分析领域中的 ICP-AES 工作。

#### 6.4 在化工及其它领域中的应用

ICP-AES 在水质分析, 如海水、地面水、污水、饮用水、工业用水等的分析方面已有广泛应用。由于 ICP-AES 最适于分析液体试样, 因此, 分析各种来源的水样, 正是 ICP-AES 最适合的分析对象。

ICP-AES 在环境保护和农业等方面的应用, 也日益受到重视。曾有人<sup>[6]</sup>用 ICP-AES 分析过人发中的微量元素。有人<sup>[7]</sup>分析过土壤中的有效 Cu、Fe、Mn、Mg 和 B。以二乙基三胺五醋酸为浸取剂, 使杂质与土壤分离, 用直角气动雾化器雾化浸出液, 不去溶, 不加内标。操作相当简便, 分析结果与原子吸收法一致。还有人曾应用 ICP-AES 分析植物灰中常量及痕量元素, 在生物科学研究、环境保护和科学种田方面发挥了一定的作用。用这种方法可以同时测定 K、Na、Ca、Mg、P、Cu、Zn、Fe、Mn、B、Mo、Ba、Sr、Al、Si、V、Cr、Ni、P 和 Ag 等常量及痕量元素, 检出限较低, 多数元素的相对标准偏差为 1—3% (个别元素稍差, 为 4—5%), 各元素的回收率均在 80—118% 之间。不用内标, 不扣背景, 测定的谱线数据输入电子计算机计算结果<sup>[8]</sup>。

在硅酸盐工业中, ICP-AES 的应用也有一些报导。上海硅酸盐研究所<sup>[9]</sup>曾用 ICP-AES 分析了光导纤维生产原料四氯化硅中的八种微量杂质 Cr、V、Ti、Cu、Ni、Co、Mn、Fe。他们用的方法是在室温下通氮气挥发基体, 将残

留杂质送入ICP中进行测定。检出限Co为10ppb, 其它元素均可达几个或十分之几ppb。

化工部门的 ICP-AES 工作开展的最早, 但就整个化工行业来说, 目前实际应用并不广泛。化工部门目前以分析各类试剂及化工产品的较多, 用于化工生产工艺过程控制分析的比较少(日本化工生产方面对 ICP-AES 的应用较为重视)。下面介绍 ICP-AES 在无机化工生产中应用的一个实际例子<sup>[10]</sup>。

### 氧化镁及其原料和中间物中微量硼的测定

分析硅钢用隔离剂-氧化镁中的微量硼, 过去采用姜黄比色法、亚甲兰比色法, 手续都比较繁琐; 原子吸收光谱法也有困难; 用交流电弧光源的发射光谱法, 在大量镁基体中测定微量硼, 对氧化镁及其原料中间产物和成品的样品就需分别建立不同的分析方法。基体效应严重, 以致分析方法准确度差。采用ICP-AES技术, 在不分离基体, 不去溶, 用同一套标准样品, 相同的工作条件, 分别测定了卤水、氢氧化镁、氧化镁化工生产过程中的滤液及其镁盐(如 $MgCl_2$ ) 等中的硼。其检出限为 $0.01\mu g/ml$ , 在B浓度为 $10\mu g/ml$ 时相对标准偏差为1.7%。方法精密度好, 准确度高, 基体效应小, 快速简便。

#### 一、仪器装置和工作条件

高频发生器: 自制。功率: 3.5kW。频率: 27.5MHz。  
阳流0.85A。

工作线圈: 用直径5mm紫铜管绕二匝, 线圈外径为34mm。

炬管: 三根同心石英管, 固定式。

等离子气：Ar气17 l/min。

辅助气：Ar气1.4 l/min。

载气：Ar气。压力2.3kg/cm<sup>2</sup>，流量1.33 l/min。

观测高度：观测区中心至炬管口12mm。

雾化室：双层套管型，不去溶进样装置。

雾化器：玻璃制同心型气动雾化器。溶液最大提升量为4.6ml/min。

摄谱条件：英国E742大型石英棱镜摄谱仪，单透镜照明系统，狭缝宽12 $\mu$ 。曝光时间60秒，天津I型相板，A+B显影液，20℃显影4分钟，F-5定影液，定影15分钟，9W型测微光度计测光，P标尺读数，测B 2497.7Å波长，用P~lgC绘制工作曲线。

## 实验部分

### 1. 参数选择

阳流为0.85A，观测高度为12mm（指观测中心至炬管口）、载气流量为1.33 l/min。

### 2. 基体影响

MgO基体中，主要实验Mg、Na两种元素在不同浓度时对B的影响。（硼浓度为10 $\mu$ g/ml）。

表6.10 基体Mg、Na对硼的谱线黑度影响

元素	Mg (mg/ml)					Na (mg/ml)				
	0	1	2	4	10	0	1	2	4	10
硼 (黑度)	0.57	0.59	0.59	0.58	0.53	0.57	0.59	0.59	0.57	0.45

从表6.10数据表明：Mg、Na在浓度低于10mg/ml时，



对测定硼谱线黑度均无影响。在高于10mg/ml时，有影响，而Na的影响更为明显。

### 3. 酸度大小的影响

分别实验不同浓度的 HCl、HNO<sub>3</sub>对浓度为 10μg/ml 硼的谱线黑度的影响。

表6.11 不同浓度HCl、HNO<sub>3</sub>对硼谱线黑度影响

元 素	HCl 浓 度 (N)						HNO <sub>3</sub> 浓 度 (N)					
	0	0.12	0.60	0.96	1.2	1.8	0	0.16	0.32	1.08	1.6	2.4
硼 (黑度)	0.63	0.66	0.67	0.65	0.64	0.62	0.63	0.66	0.66	0.63	0.64	0.60

表6.11表明：HCl 在1.8N，HNO<sub>3</sub> 在2.4N 浓度下，对硼的谱线黑度均无明显影响。

## 三、标准溶液和分析样品的制备

### 1. 标准溶液的制备

(1) 用分析纯 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (不含硼)，配制含有 160 g/l MgO的溶液为基体溶液。

(2) 用优级纯硼酸配制含 B 500 μg/ml 的储备杂质溶液。

(3) 用基体溶液和储备杂质溶液配制标准系列；

MgO含量均为3.2mg/ml；

硼含量分别为：20、10、5、2、和1μg/ml。

### 2. 分析样品的制备

(1) 卤水：用无离子水稀释50倍后作为分析试液（多数试样含MgO为3.2mg/ml左右）。

(2) MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>等，称取相当于 160mg

MgO的试样，用少量1:1 HCl溶解，蒸干后用水溶解并转入50ml容量瓶内，稀释至刻度（含MgO 3.2mg/ml）。

#### 四、加入回收实验

在MgO试液和稀释后的卤水中，分别加入与原含量近于相等的 $4.2\mu\text{g/ml}$ 和 $4.08\mu\text{g/ml}$ 的硼，进行加入回收实验，结果见表6.12。

表6.12 加入回收实验结果表

试 样	硼 含 量	加 入 量	回 收 量	回 收 率	相对误差
卤 水	0.204 g/l	$5\mu\text{g/ml}$	$5.26\mu\text{g/ml}$	105.2%	5.2%
MgO	0.13%	$5\mu\text{g/ml}$	$4.86\mu\text{g/ml}$	97.2%	2.8%

#### 参 考 文 献

- 〔1〕 李炳林等，《原子能科学技术》，4，327（1977）。
- 〔2〕 计子华等，“使用电感耦合高频等离子体光源发射光谱分析，一次溶矿定量测定化探样品中Ni、Cr、Cu、Be、V、Ti、Sr、Ba、La、Y、Zr、Mn等十二个元素”，（1978）。
- 〔3〕 潘复兴等，“硝酸铀酰中微量Cr、Mo、V、W的感耦等离子炬发射光谱测定”，（1980）。
- 〔4〕 慎伟嘉、钱国贤，《原子光谱分析》，5，19（1981）。
- 〔5〕 朱锦方等，《科技通讯》分析化学专辑，（1），20（1980）。
- 〔6〕 梁业成等，“用高频等离子体发射光谱法同时测定人发中八种微量元素”，（1981）。
- 〔7〕 方肇伦等，“土壤中有效态铜、铁、锰、镁和硼的感耦等离子炬光谱测定”，（1981）。
- 〔8〕 郭雷、方肇伦等，“植物组织灰分中常量、微量及痕量元素的电感耦合等离子体发射光谱分析”，（1981）。
- 〔9〕 上海硅酸盐研究所，“ICP光源测定四氯化硅中锰、铁、铬、钼、钛、

- 铜、镍、钴等痕量杂质”，（1978）。
- 〔10〕 杨增田等，《无机盐工业》，3，20（1981）。
- 〔11〕 郭玉生等，“ICP炬发射光谱法测定岩石矿石中的微量钼和钍”，（1981）。
- 〔12〕 刘虞生等，“ICP发射光谱法测定铀矿坑水中痕量杂质元素的研究”，（1981）。

## 结 束 语

在本书的绪论中曾经提到过Boumans对于ICP-AES的评价，使古老的光谱分析获得了新生。可以说，ICP-AES 现在已经佼佼地站立于仪器分析之列，使原子发射光谱分析进入了一个新的纪元。

ICP-AES所以能获得很高的评价，原因是它具有检出限低、精密度好、线性范围宽、基体效应小和不用电极避免污染等优点。把ICP光源与性能优良的光量计配合使用，可以在很短时间内定量分析出几十种元素的含量，并且能进一步提高精密度。但是，目前我国仍然主要是用摄谱仪进行工作，线性范围一般只有两个数量级。虽然Boumans曾建议采用阶梯减光器，分步曝光与分步稀释相结合的方法，同样能把摄谱法的线性范围扩展至五个数量级，但仍然未普遍采用。ICP光源的优良性能只有与良好的光谱仪联用才能更充分地体现。根据我国目前的实际情况，研制下列仪器对于推动ICP-AES的发展，将是有意义的：电子计算机控制的多道光量计和扫描单色仪；中阶梯和全息光栅光谱仪；光电译谱仪（以便提高目前常用的摄谱仪工作的效率）。在ICP基础理论研究方面，蒸发、原子化、激发的动力学和热力学以及干扰效应的机理的研究仍有待于深入进行。在进样装置的研究方面，应注意适用于低气流、高盐溶液的雾化器的研制和进一步研究固体进样的方法及其有关问题。此外，制作

ICP-AES的标准光谱图和波长表也是一件很有价值的基础工作和不可缺的工具。在 ICP-AES 的应用研究方面, 对于一些新的领域, 如与色谱联用及有机物分析均应给予较多的关注。

编 者

1982年 8 月