

# 目 录

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

一 Abel变换	22
二 ICP温度分布	25
§ 2-6 等离子体的电子密度及其分布	28
一 电子密度的测量	28
二 电子密度的分布	30
§ 2-7 ICP光谱特性	32
§ 2-8 ICP的激发机理	35
一 激发类型	36
二 电离类型	36
三 Penning电离	37
四 复合等离子体	38
<b>第三章 ICP发射光谱分析的基本原理</b>	<b>40</b>
§ 3-1 谱线强度与元素含量的关系	40
一 基本关系式	40
二 光电直读分析法基本关系式	42
三 谱线的自吸	43
§ 3-2 定量分析方法	44
一 标准曲线法	44
二 内标法	45
§ 3-3 影响谱线强度的主要实验参数	46
一 高频功率的影响	46
二 气体流量的影响	50
三 观测高度	52
§ 3-4 ICP发射光谱分析中的干扰及其校正	53
一 光谱干扰	53
二 化学干扰	69
三 物理干扰	71
四 电离干扰	75
五 干扰的抑制和校正	79
§ 3-5 分析灵敏度、检出限和再现性	87

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

#### **第四章 ICP发射光谱分析装置 ..... 94**

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

---

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

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

# 第一章 絮 论

## § 1-1 等离子体的定义

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

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

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

目前，人们所说的“等离子体”一般是指高度电离的气体，它

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

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

## § 1-2 等离子体发射光源的种类

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

### 一 直流等离子体光源

把一般的直流电弧稍作改进就成为这种直流等离子体发射光源。直流等离子体喷咀 (DC Plasma jet, DCP) 为这一类光源之一例。它是把氩、氮或氦等气体吹入一个装置中进行放电的直流电弧，使弧光以火焰状喷出，其温度高达数千度甚至一万多度，将雾化的试液导入其中，使待测元素激发，这种类型的直流等离子体光源称为“直流等离子体喷咀”，如图1-1(a)所示，为了使试样容易导入等离子体，在装置中加上磁场，可使电弧更加稳定。

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

差等缺点而很少被使用。

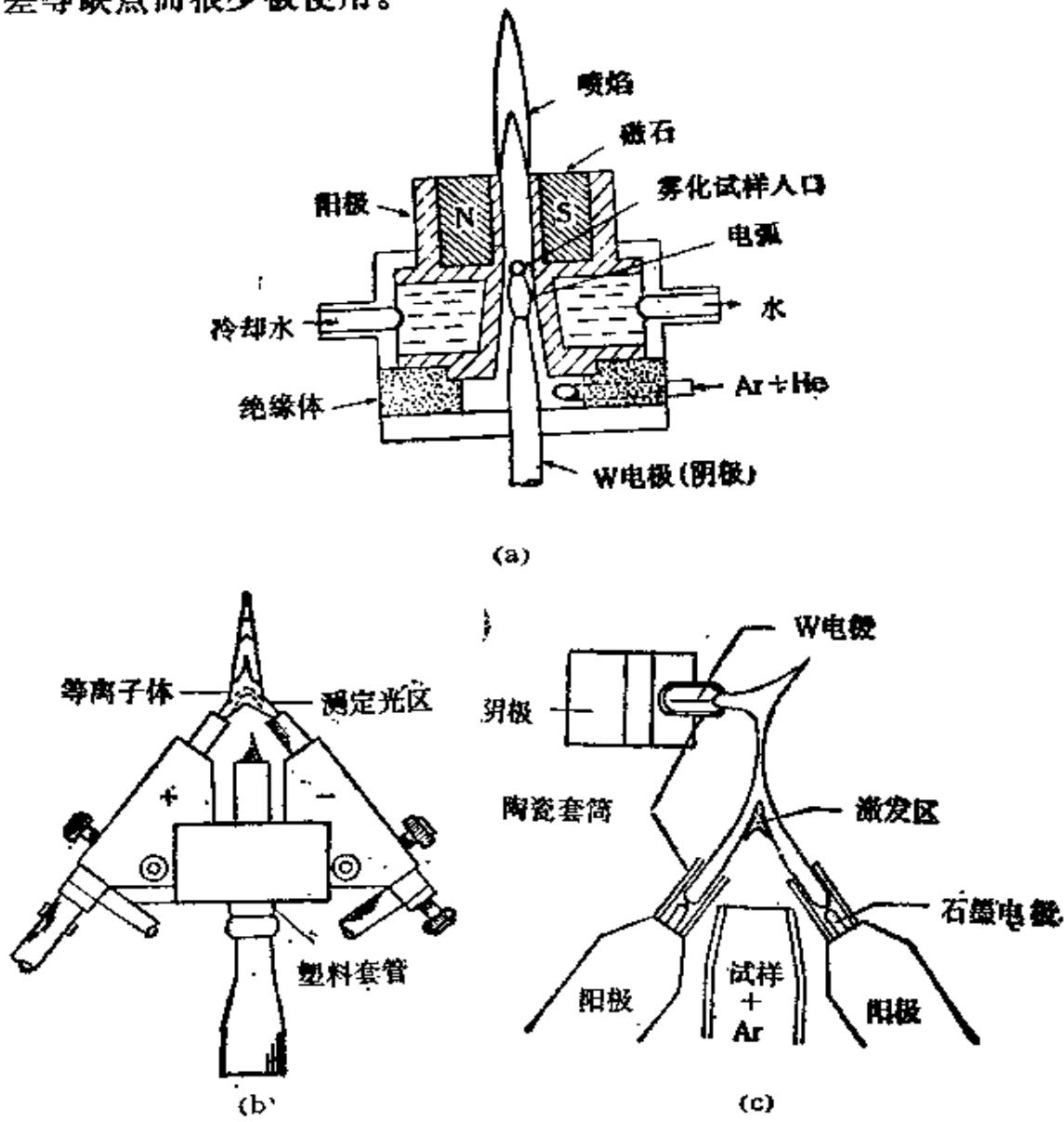


图1-1 直流等离子体喷焰

## 二 感应等离子体光源

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

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

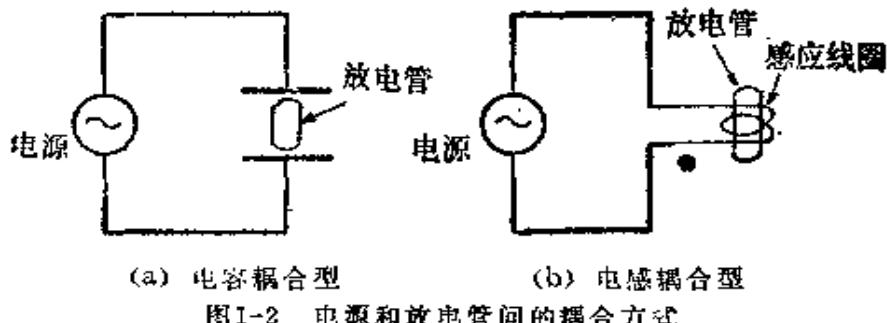


图1-2 电源和放电管间的耦合方式

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

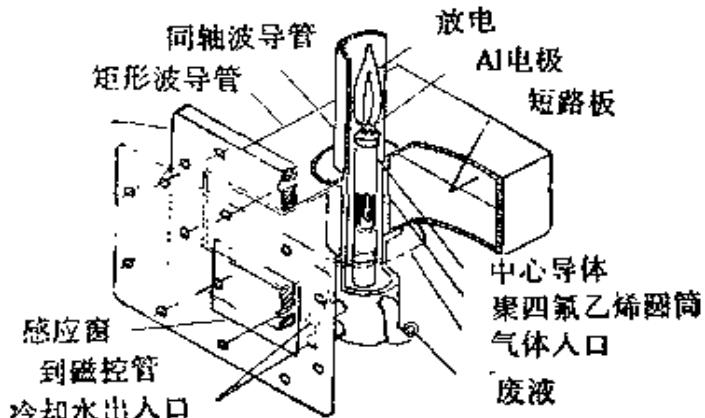


图1-3 CMP光源

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

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

对于使用高频(7—50

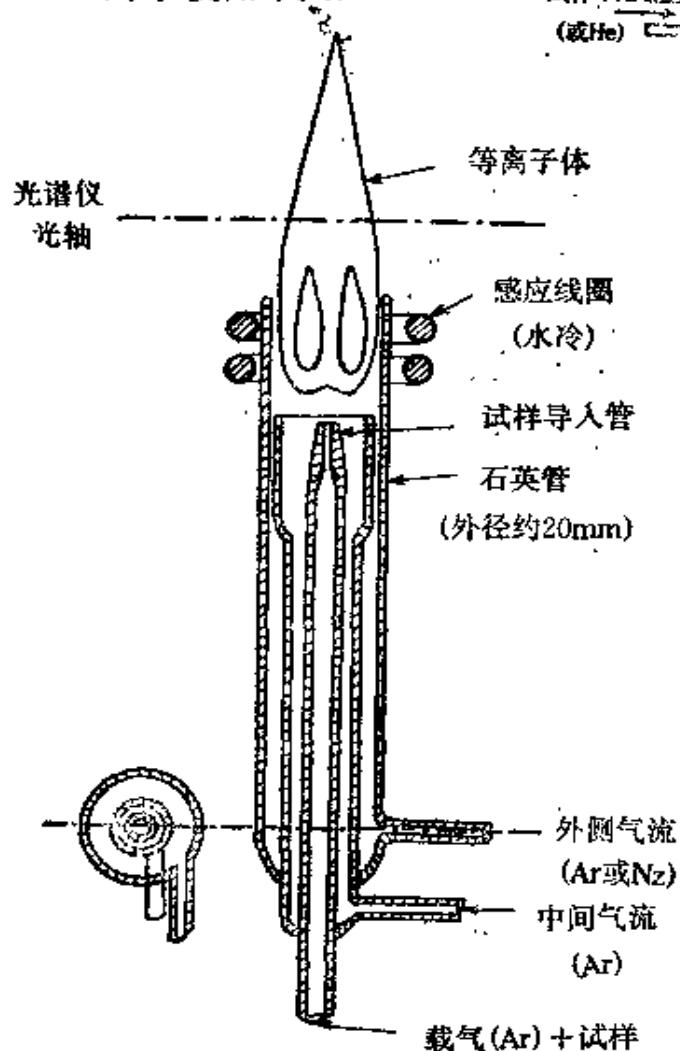


图1-5 ICP光源

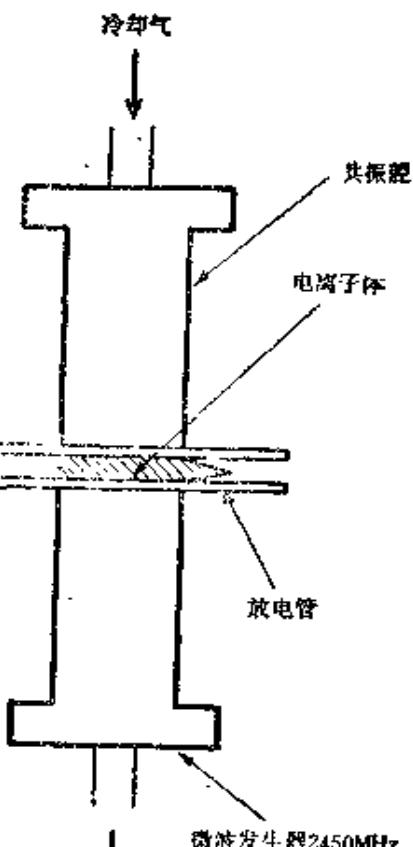


图1-4 MIP光源

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

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

### § 1-3 ICP 发射光谱分析

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

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

## 第二章 ICP的形成和物理特性

### § 2-1 高频放电的特点

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

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

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

## § 2-2 ICP的形成

### 一 ICP炬管和气流的作用

目前广泛使用的ICP炬管是如图1-5所示的三重构造的石英管，石英管上部环绕着通水冷却的2—3匝铜管线圈，它和高频发生器连接。外管沿炬管的切线方向通入Ar或N<sub>2</sub>等气体，一般10—15升/分，称为外侧气流或冷却气，用于隔离等离子体和石英管，使石英管冷却而不被烧熔损坏。外管和中间管之间的上部间隙很狭窄(1 mm左右)，可使冷却气的线速度增加，提高冷却效率。同时，这个线速度很大，使ICP中心部分处于负压，从而使等离子体更加稳定。再叫外侧气体使等离子体与外界空气隔绝，这就抑制了由于空气进入等离子体而产生NO、N<sub>2</sub>、NH等分子光谱的干扰。中间管也从炬管的切线方向导入Ar气，一般1—2升/分，称为中间气流或辅助气流，它起着点燃等离子体的作用，点燃后可断掉该气流，但在分析有机试液时，由于在中心管或中间管端头上容易析出碳，有必要保持一定流量的辅助气，使等离子体稍微上浮；辅助气的另一个重要作用是，在等离子体点火的时候，中间形成丝状放电，这丝状的放电由于气体的切线导入，而在出口处形成近于水平的闭合环，使等离子体容易点火。中心管出口端的内径为1.5—2 mm，以0.5—1.5升/分的流速通入载气，它把溶液试样的气溶胶送入等离子体。

### 二 ICP中的感应磁场和电场

当ICP炬管接上高频电源，高频电流在感应线圈中流过的时候，在石英管中就感应形成椭圆形闭合回路的磁力线，如图2-1的H部分，即形成了高频磁场。这时即使通入冷却气、辅助气和载

气，由于常温下气体中没有离子和电子，炬管中的氩气不导电，不会放电，即没有ICP火焰形成。如果这时用高频火花发生器（Tesla线圈）诱发，使Ar气发生部分电离，产生部分离子和电子，这些离子和电子又在高频磁场和因电磁感应而在石英管中心部分形成的高频电场（如图2-1的I部分）的共同作用下被加速，进一步跟气体原子相互碰撞，使它们电离，于是在单位时间里增加的电子数比减少的电子数大得多，电子密度就急速增大，相应的离子的密度也增大，那么在石英管中就形成了ICP火焰。

可见，ICP的形成实际上是气体电离为离子和电子的过程。然而等离子体一形成，就会发生电子和离子的再结合；再则，气体以一定流速通过高频电场时，带走了一部分离子或电子，从而减少了等离子体中离子或电子的数目。故适当调节气体流量，使电子和离子的产生和消失达到平衡，就可以维持ICP放电。

### 三 ICP点火三步骤

目前，如图2-1所示的ICP炬管趋于使用27.12MHz的高频电源，它的输出阻抗通常为 $50\Omega$ ，而等离子体的阻抗只有 $0.5-1.5\Omega$ ，因此，为了稳定和提高高频电源功率传输效率，有必要在电源和感应线圈之间设置一个阻抗匹配回路，如图2-2所示。只要调节电容 $C_1$ 和 $C_2$ ，即可使阻抗匹配。

在装置接上高频电源，炬管通入气体后，ICP点火步骤如下：

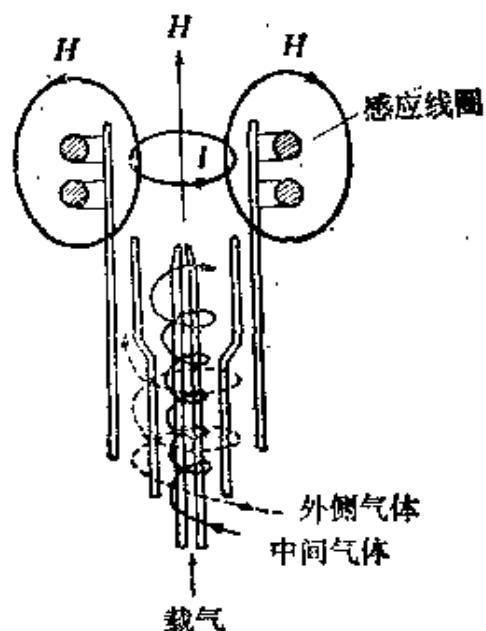


图2-1 ICP中感应磁场和感应电流

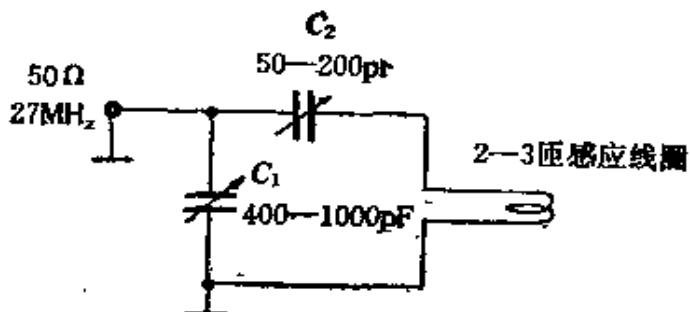


图2-2 高频电源和ICP间的阻抗匹配回路

第一，要在炬管中引燃细丝状的放电。不然，电源的输出功率即使超过数百瓦，在炬管中也不发生任何变化，即不能使 Ar 原子电离而开始放电，有必要用其他方法使 Ar 气部分电离。

首先，调节阻抗匹配回路中的  $C_1$  和  $C_2$ ，使输出功率最大而反射功率最小。其次，使 Tesla 线圈的放电置于中间气路的入口附近，这样中间气路部分就产生细而多的丝状放电，它沿着线速度的方向成为螺旋状或者闭合环状。即使 Tesla 线圈的放电停止，那种细丝状放电仍能维持着；如果此时细丝状的放电熄灭，可稍微增加高频功率。如果不使用 Tesla 线圈来引火，也可采用接地的石墨棒，从感应线圈的上部插入炬管中，也会产生细丝状放电。

第二，要使细丝状的放电完全变为火焰状的电感耦合型放电。为此，把高频功率增加至 1kW 左右，调节阻抗匹配回路的电容  $C_2$ ，使细丝状放电的亮度提高，这时就突然改变了等离子体的状态，从而形成了不连续的火焰状的放电。这个过程的成败与否，与炬管的结构和气体流量是否合适有很大的关系，一般是外侧及中间的气体入口细，则炬管内气体的线速度大，点火容易。此时即使不通入载气，点火也容易成功。

第三，随着细丝状放电状态的变化，阻抗匹配回路的状态也发生很大的变化，因此，要快速调裔回路使反射功率最小。同时也要慢慢增加载气流量，使试样导入 ICP 的中心。随着试样的导入，高频功率调至所定的数值，阻抗匹配回路的状态还会稍微改变，反射功率还会增加，因此还需要再调裔回路的  $C_1$  及  $C_2$ ，使反射功率最小。在所有的条件确定后，反射功率为最小时，点火

过程就结束了。

#### 四 耦合回路的阻抗

如上所述，耦合回路是用于使 $50\Omega$  的高频电源的输出阻抗和 $1\Omega$ 的ICP阻抗相匹配，也就是说，使回路的输入阻抗调整为 $50\Omega$ ，以稳定和提高电源的传输功率，使ICP稳定。

在图2-2阻抗匹配回路中，如果把 $C_1$ 固定在某值，改变 $C_2$ 值时，回路的阻抗变化如图2-3所示。其中A为ICP未点火时，B为细丝状放电时，C为ICP形成时的状态。由于回路为 $LC$ 谐振回路，调节 $C_2$ 使电源频率满足

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

那么回路就处于谐振状态，阻抗达到最大，如曲线A上的a点，即所谓谐振点。但是在点火的第一步，即引燃丝状放电时，在b点比在a点更易引燃，因为a点的阻抗与 $50\Omega$ 相差更大。细丝状放电引燃后，负荷改变，阻抗的曲线为B，而ICP形成后，阻抗的曲线如C所示，曲线的变化较A、B缓慢，最终应调节至最高点d，阻抗为 $50\Omega$ 。

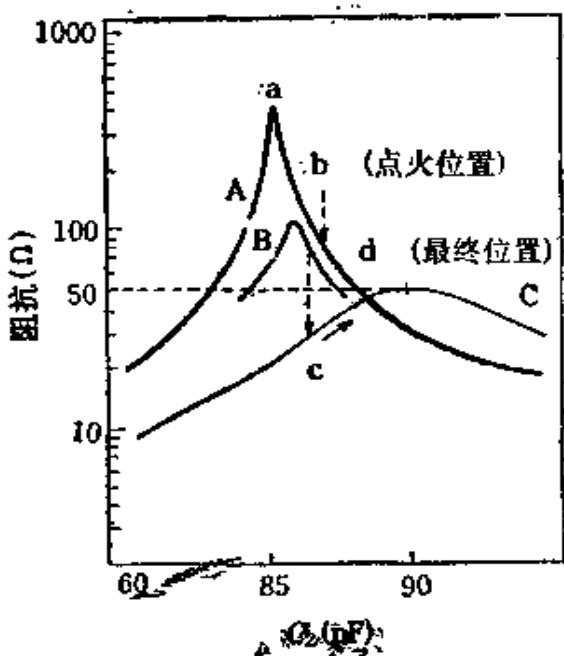


图2-3 阻抗匹配回路的电容 $C_2$ 和阻抗关系

## § 2-3 ICP 的环状结构与趋肤效应

### 一 ICP 的环状结构

ICP点火时，如果不通入载气，那么等离子体的内部火焰均匀，且火焰的底部稍平，犹如泪滴状，如图2-4(a)所示。当中心管通入载气，其流量逐渐增加至0.5升/分时，在等离子体的中心部分亮度变小，从上部用肉眼可见，似乎等离子体的中心开了个“洞穴”，犹如“炸面圈”的环状结构，如图2-4(b)、(c)所示。ICP

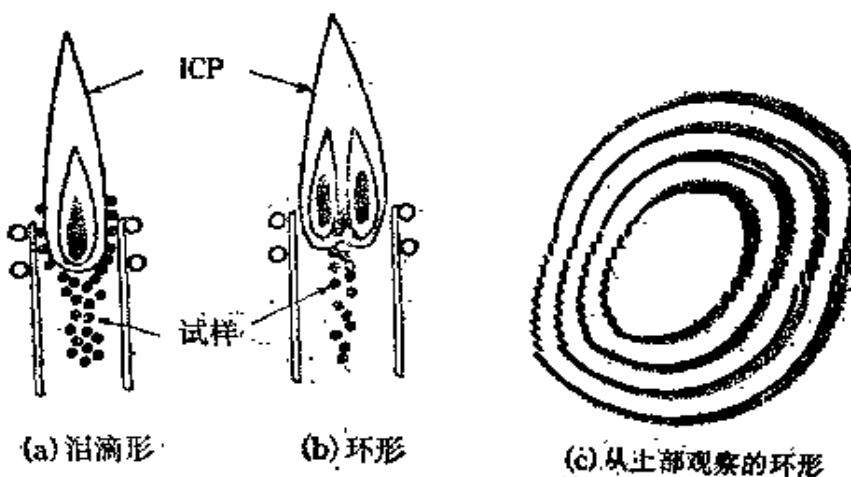


图2-4 ICP 的环形结构

环状结构的形成，改善了ICP 火焰的稳定性，试样颗粒从中心通道进入高温区，不仅减少了自吸现象，而且大大提高了分析的灵敏度。

### 二 趋肤效应

为什么ICP 火焰会出现环状的结构呢？这和高频电流的“趋肤效应”(skin effect)有关。

当导体通入高频电流时，其导体表面的电流密度最大，导体内

部的电流密度  $J$  随着离表面的深度  $x$  的增加而指数下降，如图 2-5 所示。这种高频电流流经导体时电流趋向于集中在导体外表层的现象，称为“趋肤效应”。其关系式为

$$J = J_0 e^{-x/\delta} \quad (2-2)$$

其中  $J_0$  为表面的电流密度， $\delta$  为电流密度降为表面电流密度的  $\frac{1}{e}$  时，即 37% 时的深度，称之为“趋肤深度”(skin depth)，可用下式表示

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

其中  $f$ ——频率(Hz)， $\mu$ ——磁导率( $= 4\pi \times 10^{-9} \mu_s [H/cm]$ )， $\mu_s$ ：相对磁导率，对于气体来说， $\mu_s \approx 1$ ； $\sigma$ ——气体的电导率( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )，是温度和气体压力的函数。

从(2-2') 式可见，由于趋肤深度与频率的平方根成反比，即频率越高，趋肤深度越小，于是电流就越是在等离子体外围或表面部分流动而难于在中心部分流动。例如，在温度为 10 000 K 的 Ar 等离子体中， $\sigma \approx 30 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ， $\mu_s = 1$ ， $f = 27.12 \text{MHz}$  时趋肤深度  $\delta \approx 0.2 \text{cm}$ ；如果  $f = 5 \text{MHz}$ ，则  $\delta \approx 0.4 \text{cm}$ 。因此，ICP 的趋肤效应使等离子体外围电流密度增大，而等离子体中心部分的电流密度减小，这样等离子体外围的温度与中心部分相比就要高些，这就是 ICP 环状结构形成的主要原因。

再则，高频电流是在靠近石英管壁环状方向上流动的，而在等离子体的中心部分，低温的载气和试样气溶胶从下部导入，这些都是有利于 ICP 环状结构形成的因素。

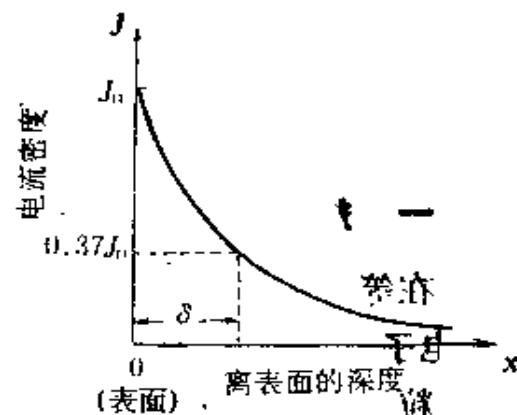


图 2-5 高频电流的趋肤效应。

## § 2-4 等离子体的温度

### 一 热平衡

在等离子体中,某一个电子从电场获得的能量,由于和其他粒子(电子、离子、原子和分子)的相互碰撞而传递给其他粒子,于是各种粒子间能量交换能充分进行,而使体系趋于平衡达到稳定的状态,各种温度也趋于相等,等离子体的这一状态称为热平衡。严格说来,完全的热平衡必须满足:

1. 各种粒子在各种能态下服从 Maxwell 速度分布定律;
2. 各种粒子在不同能态之间的相对分布服从 Boltzmann 分布定律;
3. 原子、分子的电离遵守 Saha-Eggert 方程,分子或自由基的离解应按化学平衡理论处理;
4. 发射密度服从 Planck 定律。

然而,在发射光谱分析用的等离子体中,由于等离子体的体积小,热量既向外界辐射,又传递给进入等离子体的气溶胶,使得等离子体各点的温度不尽相同,也就是说,这样的体系并不服从 Planck 定律,因此,它不是处于完全的热平衡状态。但就其局部而言,即在等离子体的某一小范围内,温度分布可以认为是相同的,仍可满足热平衡的条件,这样的热平衡称为局部热平衡 (local thermal equilibrium, LTE)。

在低压气体中放电的等离子体,由于电子和其他粒子间碰撞的次数少,能量交换难以进行,一般电子温度比气体温度高得多,等离子体难以达到热平衡。气体压力越高,等离子体越易趋于热平衡。空气中的直流电弧放电、DCP 或者氮 ICP 可以近似看成是处于 LTE 状态。在 Ar 或 He 等稀有气体中放电的等离子体,在常

压时，难以达到热平衡，特别是在光源功率小的时候，多半都不处于局部热平衡状态，实验表明，作为发射光谱分析用的ICP光源，一般并不是处于LTE状态的。

## 二 等离子体的温度及其测量方法

温度是等离子体的基本特性之一。在发射光谱分析用的ICP光源中，温度也是表示其特性的重要参数之一。在ICP发射光谱分析中，导入的试样是通过ICP的高温加热，使原子激发发光，温度越高，被激发原子的数目越多，发射的谱线强度就越大，分析的灵敏度就越高。

Ar或He等单原子气体中的等离子体温度有四种：电子温度、气体温度、激发温度和电离温度。

### 1. 电子温度( $T_e$ )

所谓电子温度是由等离子体中电子的动能所决定的温度。通常采用探测法测得或者把连续光谱的绝对强度  $\varepsilon_\lambda$  ( $\text{ergs}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$ ) 和电子密度  $N_e$  代入Kramers-Unsöld公式得：

$$T_e(\text{K}) = (8.058 \times 10^{-31} N_e^2 / \varepsilon_\lambda)^{1/2} \quad (2-3)$$

### 2. 激发温度( $T_{ea}$ )

决定各能级的原子密度，或者说，决定原子在各能级存在的比例的温度称为激发温度。

这里讨论的是中性原子。如图2-6的原子能级图中，处于  $n$  能级的原子密度(单位体积的原子数)为  $N_n$ ，从  $n$  能级到  $m$  能级的跃迁几率为  $A_{nm}$ ， $V$  为电离能， $E_n$ 、

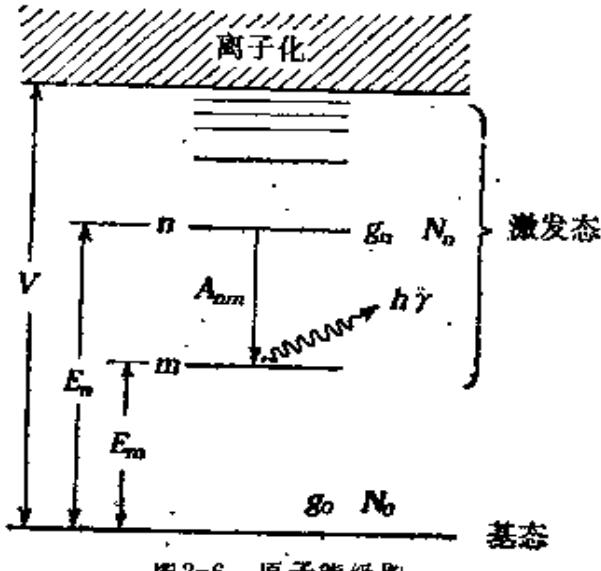


图2-6 原子能级图

如果激发能  $\Delta E = E_n - E_m = h\nu$ , 那么, 谱线的强度  $I_{nm}$  为:

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h\nu = N_n A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \quad (2-4)$$

其中,  $h$ —普朗克常数,  $\nu$ —谱线的频率,  $c$ —光速,  $\lambda$ —波长,  $A_{nm}$  依谱线不同各取适当的数值( $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ )。

在等离子体中, 激发态的原子密度  $N_n$  和基态的原子密度  $N_0$  之间的关系服从 Boltzmann 分布定律, 即:

$$\frac{N_n}{N_0} = g_n/g_0 \exp(-E_n/kT) \quad (2-5)$$

其中,  $g_n$ ,  $g_0$ —激发态和基态的统计权重,  $E_n$ — $n$ 能级的激发能,  $k$ —Boltzmann 常数,  $T$ —等离子体的绝对温度。

由式(2-4)和(2-5)得

$$I_{nm} = N_0 (g_n/g_0) A_{nm} h \nu \exp(-E_n/kT) \quad (2-6)$$

或者

$$I_{nm} = N (g_n/g_0/Z) A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n/kT) \quad (2-7)$$

其中,  $N$ —处于各种状态的原子的总密度, 即  $N = \sum N_i$ ;  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ;

$Z(T)$ —温度为  $T$  时的配分函数,  $Z = \sum g_i \exp(-E_i/kT)$ 。移项后, 两边取对数得

$$\lg \left( \frac{I_{nm} \lambda}{g_n A_{nm}} \right) = - \frac{0.434 E_n}{kT} + C \quad (2-8)$$

这就是多谱线斜率法测定激发温度的基本公式, 其中  $g_n$ ,  $A_{nm}$ ,  $E_n$  可查表, 测定谱线的强度后, 利用  $\lg(I\lambda/gA)$  对  $E$  作图就得到直线。从该图求出直线的斜率  $-0.434/kT$ , 就可以计算其激发温度  $T_{ex}$ 。图 2-7 为使用 Ti II 的谱线测定电弧的温度的例子。

因为跃迁几率  $A$  和振子的强度 (oscillator strength)  $f$  存在关系

见第十九章 9-2 节

$$g_n A_{nm} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \frac{g_m f_{mn}}{\lambda^2} \quad (2-9)$$

其中  $e$ 、 $m$  为电子的电荷和质量， $c$  为光速。故使用  $\lg(I\lambda^3/gf)$  代替  $\lg(I\lambda/gA)$  也同样绘出直线，求其斜率，得出激发温度，如图 2-8 所示。

图 2-7 和图 2-8 的曲线为一直线，这说明能级间的分布服从 Boltzmann 分布定律，在

这种情况下，就可不必如上述那样测定许多谱线的强度，而只要测定二根谱线的强度比，就能求出激发温度。设二根谱线的记号分别为 1 和 2，那么从式(2-7)可得

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_1}{g_2 A_2 \lambda_2} \exp[-(E_1 - E_2)/kT] \quad (2-10)$$

取其对数，整理得

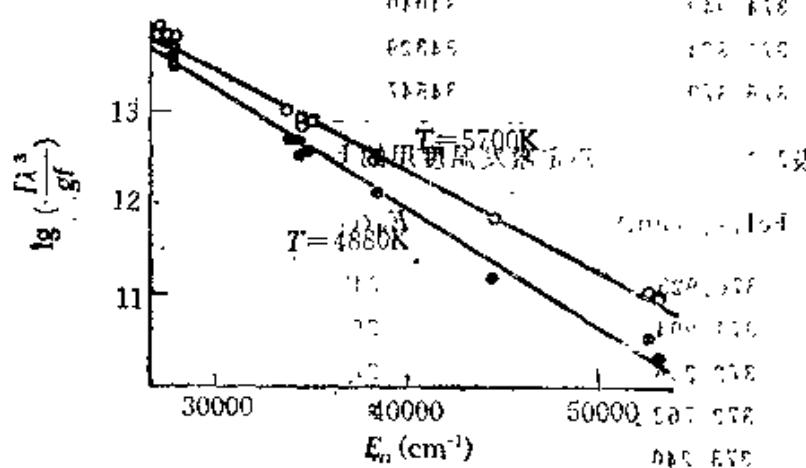


图 2-8 使用 FeI 谱线测定激发温度

$$T = \frac{0.6247(E_1 - E_2)}{\lg(g_1 A_1 / g_2 A_2) - \lg(\lambda_1 / \lambda_2) - \lg(I_1 / I_2)} \quad (2-11)$$

其中,  $E$  的单位为  $\text{cm}^{-1}$  (如为 eV 时, 可用 5040 代替 0.6247)。这种求激发温度的方法称为两线法。此法的精度虽不如多谱线斜率法, 但方法简便。

测量激发温度用的谱线要求: (1)  $E_n$  的范围要大。(2) 波长相近。(3) 所加的元素易导入等离子体, 且对等离子体温度没有影响。(4) 谱线没有自吸。(5) 谱线没有受到背景或其他干扰线的干扰。(6) 能求出正确的跃迁几率等。

表 2-1、表 2-2 及表 2-3 列出了测定激发温度常用的 FeI 谱线和 ArI 谱线, 两线法测定激发温度用的 FeI 谱线对列于表 2-4。

表 2-1 测定激发温度用的 FeI 谱线组(第一组)

FeI 波长(nm)	$E_n(\text{cm}^{-1})$	$g_n$	$A_{nm}$ (相对值)
367.992	27167	9	0.0138
370.557	27395	7	0.0328
371.994	26875	11	0.163
372.256	27560	5	0.0505
373.487	33695	11	0.886
373.713	27167	9	0.143
374.826	27560	5	0.0904
374.949	34040	9	0.744
375.824	34329	7	0.611
376.379	34547	5	0.523

表 2-2 测定激发温度用的 FeI 谱线组(第二组)

FeI 波长(nm)	$E_n(\text{cm}^{-1})$	$\lg g f$
370.925	34329	-0.23
371.994	26875	-0.29
372.256	27560	-1.08
372.762	34547	-0.25
373.240	44512	0.18

续表

FeI 波长(nm)	$E_n(\text{cm}^{-1})$	$\lg g f$
373.332	27666	-1.12
373.487	33695	0.62
373.713	27167	-0.49
373.831	53094	0.74
374.826	27560	-0.83
374.949	34040	0.43
375.824	34329	0.34
376.379	34547	0.12
376.554	52655	1.02
381.584	38175	0.56

表2-3 测定激发温度用的ArI 谱线组

ArI 波长(nm)	$E_n(\text{cm}^{-1})$	$g_n$	$A_{nm}(10^7 \text{s}^{-1})$
425.118	116660	3	0.0132
425.936	118871	1	0.450
426.629	117184	5	0.036
427.217	117151	3	0.090
430.010	116999	5	0.042
433.356	118469	5	0.074
433.535	118459	3	0.044
434.545	118408	3	0.041

表2-4 两线法测定激发温度用的FeI 谱线对

FeI 线对	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$(gA)_1/(gA)_2$
302.403/303.015	~18666	0.012
370.557/370.925	-6934	0.144
381.584/382.444	12035	33.9
382.043/382.444	6956	29.2
382.444/382.588	-7367	0.048

### 3. 气体温度( $T_g$ )

气体温度指的是由中性原子、分子或离子等重粒子的动能所

决定的温度。测量气体温度主要有两种方法：

(1) 从激发分子的转动光谱求  $T_v$ 。分子跟电子碰撞而被激发时，虽然分子的电子排列发生变化，但是分子转动的角动量几乎不受影响，因此，从激发分子的转动光谱求得的温度，大体上可看成是气体温度。气体温度的测量方法除使用的是转动光谱的谱线以外，其他与测量激发温度的方法相同。转动光谱可利用 CN, C<sub>2</sub>, BO 和 OH 等带光谱来测定 ICP 中的气体温度，表 2-5 列出了测定  $T_v$  用的 OH 带光谱  $^2\Sigma - ^2\Pi(0,0)R_2$  的  $gA_v$  值。

表 2-5 测定气体温度用的 OH 带光谱,  $^2\Sigma - ^2\Pi(0,0)R_2$

谱线	波长(nm)	$E_m(\text{cm}^{-1})$	$gA_v$ (相对值)
$R_{21}$	308.40	32542	2.7
$R_{23}$	307.70	32778	9.0
$R_{24}$	307.44	32947	13.0
$R_{211}$	307.11	36393	54.1
$R_{215}$	307.30	36903	58.0
$R_{220}$	308.90	39847	69.9

(2) 测量谱线的 Doppler 轮廓的半宽度求  $T_v$ 。光源等离子体的粒子总是处于不断的热运动状态，所以发光原子总是相对于观测仪器而运动着，这种相对运动而引起的谱线展宽称为 Doppler 变宽。从谱线的 Doppler 宽度求气体温度的方法是比较直接的测定方法，由于 Doppler 变宽效应而形成的谱线的形状是一种高斯曲线形状，因此其半宽度  $\Delta\lambda_D$  表示式如下

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{T_v/M} \quad (2-12)$$

其中  $M$ ——辐射原子的质量， $\lambda$ ——辐射波长，那么求出 Doppler 半宽度  $\Delta\lambda_D$ ，就可以求出其气体温度  $T_v$ 。但是这个测定方法的问题是谱线变宽不是纯粹 Doppler 效应引起的变宽，而是包括气体分子、原子、离子和电子等粒子之间的相互碰撞所引起的谱线变宽，有时甚至分光装置也会引起谱线变宽，因此，用这种方法测定气

体温度的误差较大。

#### 4. 电离温度( $T_{ion}$ )

在等离子体中，因温度很高，使一部分原子发生电离，表征电离平衡状态的温度就叫做电离温度，它反映出等离子体中的电离程度。

中性原子的谱线强度  $I$  可以用式(2-7)表示，同样离子谱线的强度  $I^+$  也可以用该式表示如下

$$I^+ = N^+ (g^+/Z^+) A^+ h \frac{c}{\lambda^+} \exp(-E^+/kT) \quad (2-13)$$

所以同一元素的离子线和原子线的强度比可从式(2-7)和式(2-13)得

$$\frac{I^+}{I} = \frac{N^+}{N} \frac{g^+ A^+ \lambda Z}{g A \lambda^+ Z^+} \exp\{(E - E^+)/kT\} \quad (2-14)$$

其中： $I^+$ ， $I$  分别为离子线和原子线的强度（归一化相对强度）， $N^+$ ， $N$  分别为离子和原子密度， $E^+$ ， $E$  分别为离子线和原子线的高能态能量(eV)，其他符号意义同前，离子加“+”表之。在热平衡的等离子体中，原子的电离服从 Saha 关系式

$$\frac{N^+}{N} N_e = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{2Z^+}{Z} \exp(-V/kT) \quad (2-15)$$

其中： $m$ ——电子质量， $V$ ——电离能。把式(2-15)和式(2-14)联立整理得

$$N_e = \frac{I^+}{I} \frac{g^+ A^+ \lambda}{g A \lambda^+} \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \times \\ \exp\{(E - E^+ - V)/kT\} \quad (2-16)$$

那么，用双探头测得  $N_e$ ，谱线强度比  $\frac{I^+}{I}$ ，并把有关常数代入上式，则可求出电离温度  $T_{ion}$ 。常用的线对如表2-6。

表2-6 测量电离温度或电子密度用的线对

谱线	波长(nm)	激发能(cm <sup>-1</sup> )	$\frac{(gA\lambda^+)}{(g^+A^+\lambda)}$	电离能(10 <sup>4</sup> cm)
Ca I	422.673	23652	2.091	4.929
Ca II	396.847	23192		
Mg I	285.213	35087	1.407	6.185
Mg II	279.553	35732		
Fe I	252.285	39626	3.135	6.348
Fe II	258.588	28660		
Cd I	228.802	43692	3.026	7.252
Cd II	226.502	44136		
Zn I	213.86	46745	2.775	7.574
Zn II	206.19	48481		

## § 2-5 Abel变换和ICP温度分布

### 一 Abel变换

测定ICP谱线强度计算温度的时候，所测得的数值都是沿所观测的光轴方向的测定值，即侧向分布的数值。然而，为了反映ICP中的温度空间分布，就必须通过数学计算把等离子体的横向(即光轴方向)上测得的数值变成半径方向上的分布，这个变换的方法称为Abel变换。

这里假定等离子体是轴对称的圆柱状，其横断面如图2-9所示。设等离子体的半径为 $r_0$ ，在半径为 $r$ 处的单位体积的发射强度为 $\epsilon(r)$ ，离中心距离为 $y$ 的位置上观测的横向强度 $I(y)$ ，可用下式表示

$$I(y) = 2 \int_0^{(r_0^2 - y^2)^{1/2}} \epsilon(r) dx \quad (2-17)$$

利用 $x^2 = r^2 - y^2$ ，改写上式得

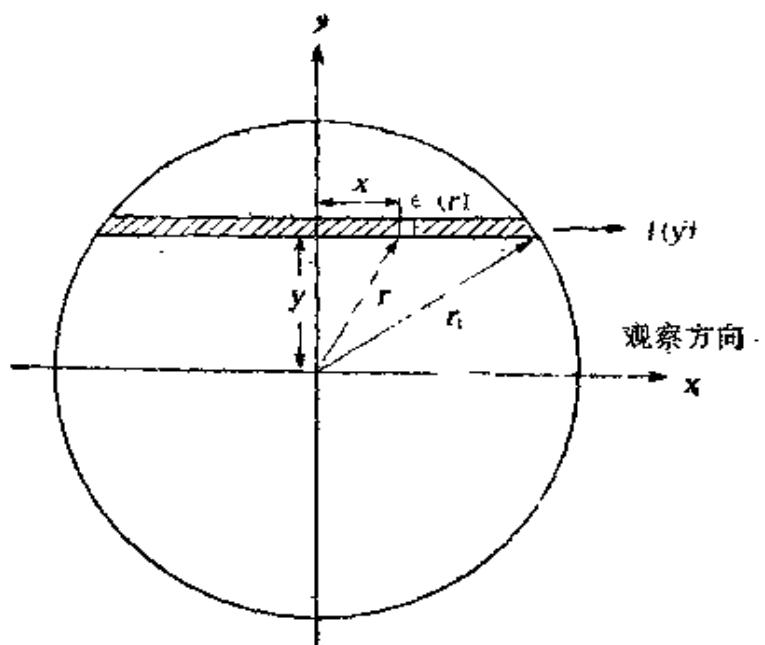


图2-9 Abel 变换原理图

$$I(y) = 2 \int_y^{r_0} \frac{\varepsilon(r)r}{(r^2 - y^2)^{1/2}} dr \quad (2-18)$$

Abel 变换就是要从横向强度分布  $I(y)$  求出径向强度分布  $\varepsilon(r)$ 。如果  $I(y) = dI(y)/dy$ , 那么

$$\varepsilon(r) = - \frac{1}{\pi} \int_r^{r_0} \frac{I'(y)}{(y^2 - r^2)^{1/2}} dy \quad (2-19)$$

实际上, 要计算  $\varepsilon(r)$  值, 先测定各个  $y$  值位置时的  $I(y)$  值, 然后把这些数据利用最小二乘法进行多项式近似, 求出  $I(y)$  的函数形式, 再把这个函数微分后, 如式 (2-19) 那样进行积分就可求出  $\varepsilon(r)$ 。通常这个计算是利用计算机来处理的。

也可使用电算器进行上述换算。如把半径方向分割为  $n$  个, 在离中心  $y_k = kr_0/n$  ( $k = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ) 的位置观测谱线的侧向强度为  $I_k$ , 那么, 在半径  $r_j = jr_0/n$  ( $j = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ) 的径向强度  $\varepsilon_j$  为

$$e_j = \frac{1}{r_0} \sum_{k=0}^{n-1} a_{jk} I_k \quad (2-20)$$

其中  $a_{jk}$  是系数, Bockasten 计算  $n=10$  时  $a_{jk}$  的数据如表 2-7。

表2-7 Abel变换的系数  $a_{jk}$  ( $n=10$ ,  $k < j-1$  时  $a_{jk}=0$ )

$k$	$j=0$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$
0	+7.6260	+0.4634			
1	-5.8010	+3.6063	+0.3240		
2	-0.5847	-2.9513	+2.6538	+0.2632	
3	-0.3390	-0.1821	-2.0584	+2.1986	+0.2273
4	-0.1970	-0.2149	-0.1387	-1.6661	+1.9184
5	-0.1269	-0.1346	-0.1625	-0.1123	-1.4349
6	-0.0883	-0.0920	-0.1050	-0.1338	-0.0956
7	-0.0649	-0.0669	-0.0737	-0.0877	-0.1155
8	-0.0483	-0.0494	-0.0532	-0.0606	-0.0743
9	-0.0449	-0.0457	-0.0484	-0.0534	-0.0620

$k$	$j=5$	$j=6$	$j=7$	$j=8$	$j=9$
0					
1					
2					
3					
4	+0.2029				
5	+1.7238	+0.1850			
6	-1.2786	+1.5785	+0.1711		
7	-0.0812	-1.1640	+1.4647	+0.1600	
8	-0.1004	-0.0726	-1.0707	+1.3819	+0.2514
9	-0.0770	-0.1049	-0.0865	-1.0373	+0.9842

通过Abel变换, 使求得的强度(谱线强度或温度)能更加真实地反映ICP中强度的空间分布。图2-10比较了 Ar(I)425.9nm 强度的横向分布和Abel变换后的径向分布, 从变换后的径向分布可以更清楚地看出ICP火焰具有环状结构。

采用上述的Abel变换可以计算谱线强度的径向分布, 但是在进行计算的时候, 必须注意:(1)光源必须是轴对称的。如果对称性

不好，Abel变换结果的误差就大。ICP 虽然是对称性较好的光源，但是由于放电管的形状和气体的流动等原因，对称性也可能变差。（2）要准确确定强度分布中心点位置，即  $x=r=0$ 。如果这一点位置定不准确，也会引入误差，特别是对靠近放电中心附近的径向分布误差更大。（3）光源各部分发射的光，应没有自吸和散射的影响。（4）聚光透镜的口径不要制得太大，而且要调整聚光系统，使所测定的谱线聚焦。石英制的单透镜中，即使在可见光部分聚焦，但在紫外部分仍然会变得模糊，这就有必要通过计算来补正或者使用消色差透镜。

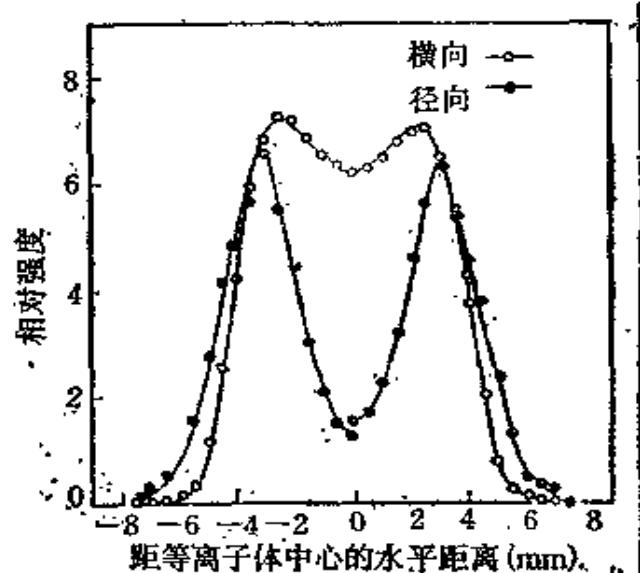


图 2-10 横向和径向分布比较

## 二 ICP 温度分布

ICP 的温度分布已有很多学者进行了测定，激发温度一般为 3 000—11 000 K，气体温度为 2 000—6 000 K，结果差别较大，这是由于各自使用的 ICP 灯管形状不同，操作条件不一样，测定温度用的元素或谱线不同，再则 ICP 本身不是完全的热平衡，Boltzmann 分布定律不大适用等原因所致。但是在一般发射光谱分析中所使用的操作条件下，ICP 的温度和其分布大体如图 2-11 所示。然而影响这个分布的因素很多，主要有：

（1）载气流量的影响较大。图 2-12 为从 Fe 的谱线强度分布求得的径向温度分布，可见随着载气流量从 1.0 升/分增加到 1.3 升/分，ICP 中心部分的温度大大降低，使之呈明显的环状结构；

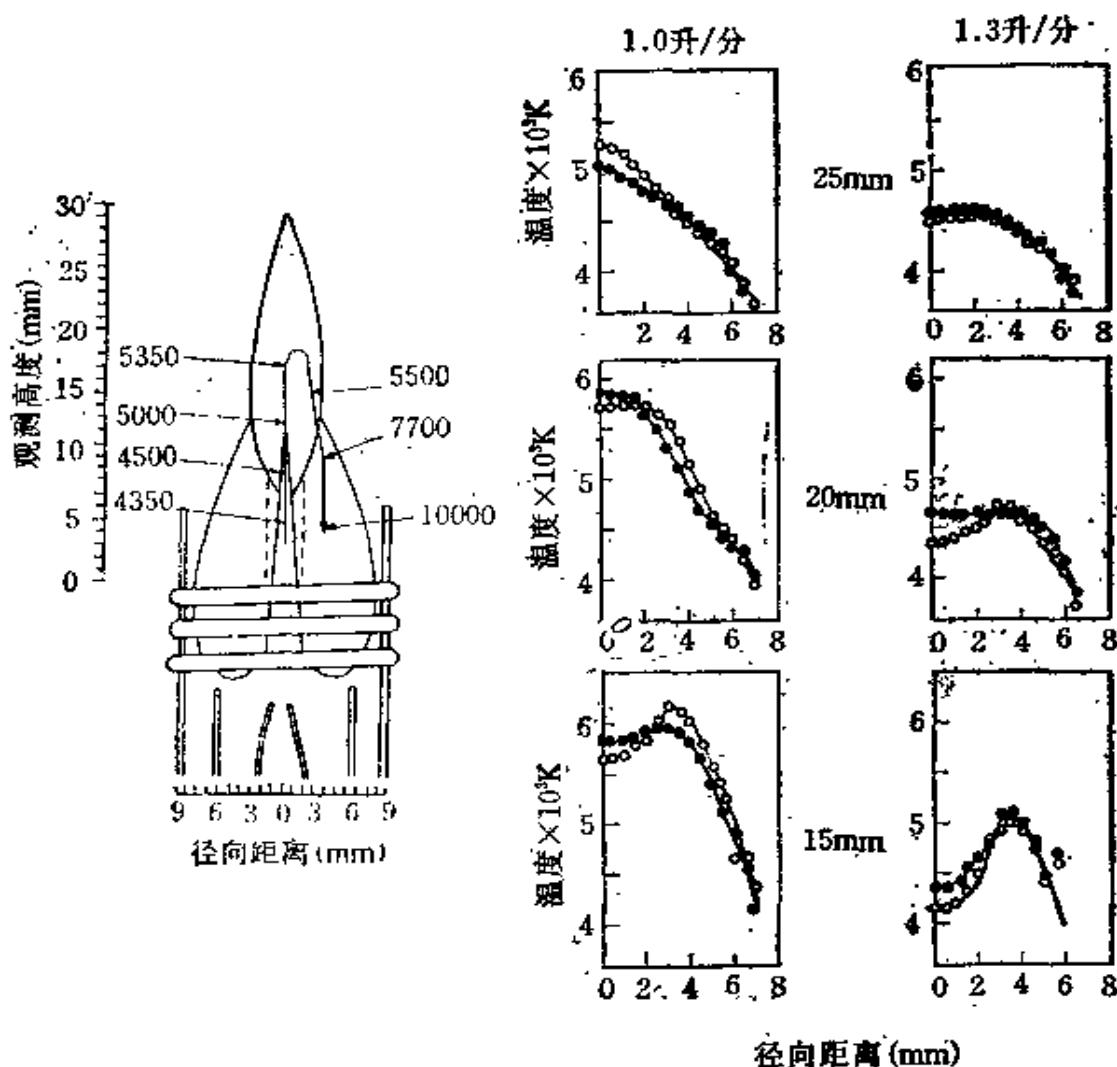


图2-11 ICP温度分布略图

图2-12 三点观测高度二种载气流量

测得ICP温度径向分布

○ Fe( $150 \mu\text{g/ml}$ )

● Fe + Na( $6900 \mu\text{g/ml}$ )

而在不同的观测高度上径向温度分布也明显不同，观测高度越低，中心的温度也越低，环状结构也越明显。

(2) 功率的影响。利用 FeI 线测得的激发温度随着功率的增加而增加，如图2-13所示。但是 ICP 中心低温区位置随着功率的增加而下移。

(3) 易电离元素引入的影响。易电离元素对不同元素谱线强

度或者同一元素的不同谱线强度的影响不一样，但是对温度分布的影响是比较小的。图 2-12 也比较了加入  $\text{Na}^+$ 与不加  $\text{Na}^+$ 时温度分布情况，结果表明， $\text{Na}^+$ 的加入对温度分布的影响很小，这可以归因于 ICP 的中心高频电流小，少量易电离元素导入所消耗的高频功率很少，再则，随着液体试样的导入，ICP 中已经存在  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{O}^+$ 、 $\text{O}_2^+$  等，相对来说，少量易电

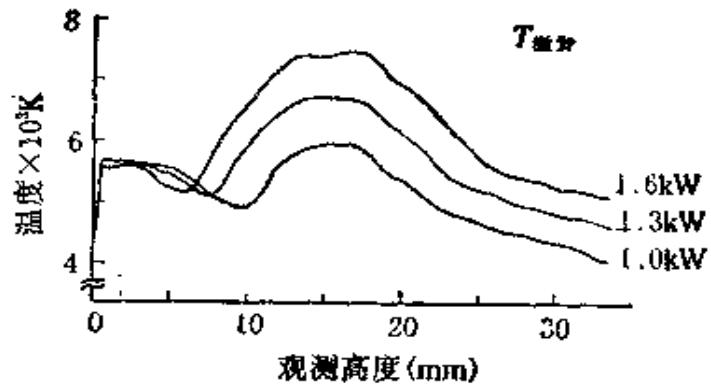


图 2-13 功率对激发温度分布的影响

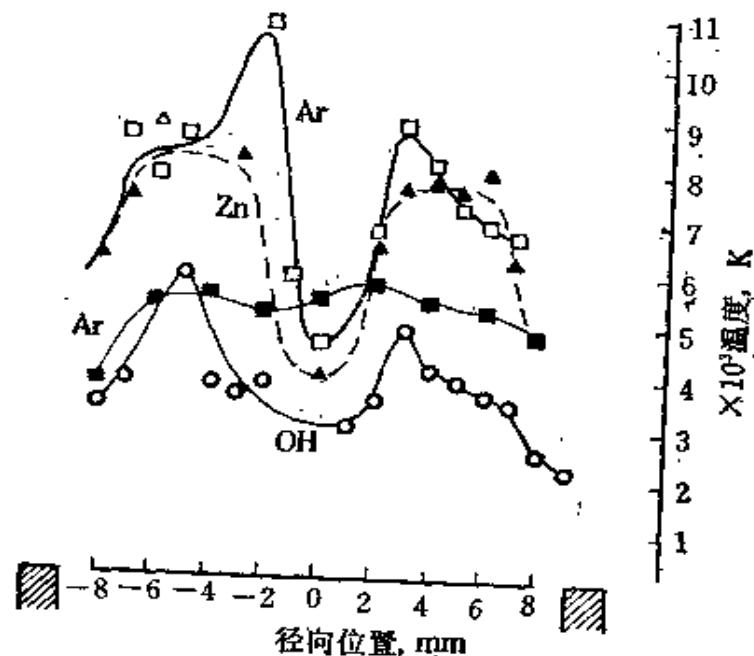


图 2-14 不同谱线测得的径向温度分布

- $T_{ex}(\text{Ar})$ , 无试样导入, 观测高度2mm 1.3kW
- $T_{ex}(\text{Ar})$ , 试样导入, 观测高度6mm 1.4kW
- △  $T_{ex}(\text{Zn})$ , 试样导入, 观测高度6mm 1.4kW
- $T_{rot}(\text{OH})$

离元素的影响就小。

(4) 不同的测定方法或同一方法选择不同的谱线，或不同的操作条件等，测得的温度分布也不尽相同，如图2-14所示。

## § 2-6 等离子体的电子密度及其分布

### 一 电子密度的测量

电子密度也是等离子体的基本特性之一，其测定方法很多，但主要有强度比法、Stark宽度法和连续光谱强度法。

#### 1. 强度比法

在热平衡条件下，等离子体中的电子密度可由式(2-16)求出。由此公式可知，只要测定同一元素的原子线和离子线强度之比 $\frac{I_{\text{atom}}}{I_{\text{ion}}}$ ，再代入其他常数，就可以求出电子密度 $N_e$ ，测定电子密度用的线对的数据列于表2-6中。

#### 2. Stark宽度法

Stark变宽是由于在电磁场的作用下，发光原子跟带电的粒子(电子和离子)碰撞，而使发光原子能级分裂引起的。利用Stark宽度可以测定电子密度，这时无须考虑等离子体是否处于热平衡。但是由于谱线变宽的原因很多，要求出单一的Stark宽度是很困难的，然而像H<sub>a</sub>486.1nm线的Stark效应显著，谱线变宽大，可以忽略其他原因引起的变宽。设H<sub>a</sub>的Stark半宽度为 $\Delta\lambda_s$ ，那么

$$N_e = C(N_e, T) \Delta\lambda_s^{3/2} \quad (2-21)$$

其中， $C(N_e, T)$  是比例常数，会随电子密度 $N_e$  和温度 $T$  而略有变化，但是它的变化很小，使用近似值对 $N_e$ 影响不大。对于H<sub>a</sub> 486.1nm，已计算了如表2-8的数值 $C(N_e, T)$ 。

表2-8

 $H_{\alpha} 486.1 \text{nm}$  的  $C(N_e, T)$ 

$T (\text{K})$	$N_e (\text{cm}^{-3})$		
	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{16}$
5000	$3.84 \times 10^{14}$	$3.68 \times 10^{14}$	$3.44 \times 10^{14}$
10000	$3.80 \times 10^{14}$	$3.58 \times 10^{14}$	$3.30 \times 10^{14}$
20000	$3.72 \times 10^{14}$	$3.55 \times 10^{14}$	$3.21 \times 10^{14}$

单位:  $\text{\AA}^{-3/2} \text{cm}^{-3}$ 

测定谱线的 Stark 半宽度, 利用表中的  $C(N_e, T)$ , 可以求出  $N_e$  值。或者预先绘制在不同温度下,  $H_\alpha$  的  $\Delta\lambda_s$  与  $N_e$  的关系曲线(双对数坐标), 如图2-15所示, 然后根据测得的 Stark 半宽度  $\Delta\lambda_s$ , 就可以直接从图中求出电子密度  $N_e$ 。

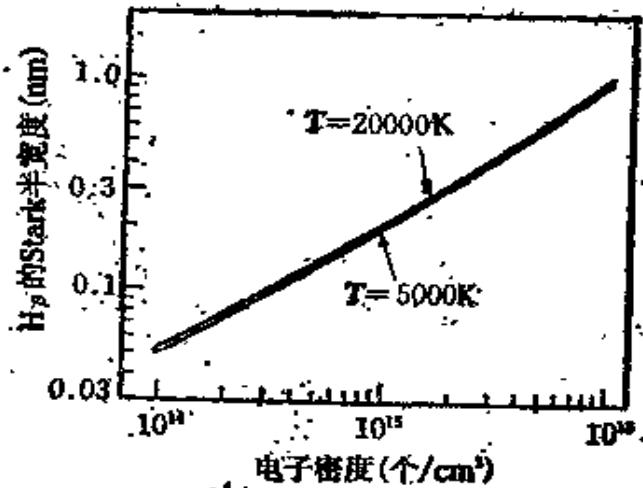
### 3. 连续光谱强度法

利用 Kramers-Ursöld 公式

$$N_e = (1.241 \times 10^{30} \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \sqrt{T_e})^{\frac{1}{2}} \quad (2-22)$$

式中:  $\varepsilon_\lambda$ ——连续光谱的绝对强度( $\text{W}/\text{sr}/\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ),  $T_e$ ——电子温度(K), 求出电子密度  $N_e$ 。这个连续光谱只有在离线圈20mm的范围内出现。

ICP 电子密度的测定也因测定方法、操作条件及 ICP 灶管形状的不同而不同, 一般都在  $10^{13}$ — $10^{16}$  个/ $\text{cm}^3$  范围之内。用强度比法即从 Saha 公式计算出的电子密度比使用 Stark 宽度法测定

图2-15  $H_\alpha$  的 Stark 半宽度与电子密度关系

的电子密度要低，如 1 kW 的 ICP，用  $H_{\alpha}$  的 Stark 半宽度法测定的电子密度约为  $10^{15}$  个/ $\text{cm}^3$ ，而从 Saha 公式和 Ca, Fe, Mg, Cd, Zn 的谱线强度测定的电子密度为  $10^{14}$  个/ $\text{cm}^3$  以下，约低一个数量级，这是因为 ICP 不处于热平衡状态，所以使用 Saha 公式得出的电子密度的误差较大，而用 Stark 半宽度法则比较可靠。连续光谱强度法测得的电子密度也是比较可靠的，其值在  $7 \times 10^{15}$ — $1.5 \times 10^{16}$  个/ $\text{cm}^3$  之间变化。

## 二 电子密度的分布

影响电子密度分布的因素很多。从上述电子密度测量可知， $N_e$  均和谱线的强度，或者说和等离子体的温度有关。图 2-16 为纯 Ar 的等离子体和导入试样的 Ar 等离子体中的电子密度和等离子体温度的关系，可见，随着温度的提高，电子密度也增加；当 Ar 等离子体中导入试样（如 Mg）时，电子密度在低温时明显增加，而在高温时和纯 Ar 等离子体的电子密度一致。

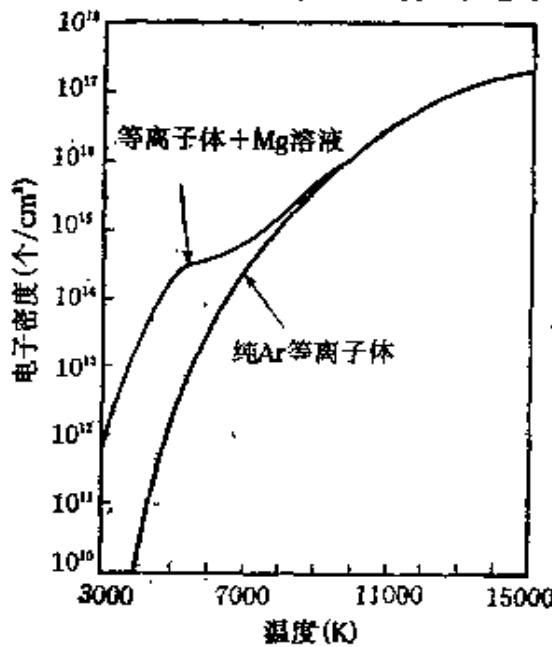


图 2-16 电子密度与等离子体温度的关系

同一等离子体，用不同的测定电子密度的方法，得到的分布曲线也有所差异。如图 2-17 和图 2-18 所示，可见，用 Mg 的原子、离子线对的强度比法测得的电子密度分布，其中心的密度比用  $4500 \text{ \AA}$  的连续光谱强度法测得的电子密度要低得多；用 Stark 半宽度法测得的电子密度比用强度比法测得的电子密度要高一个数量级以上。从图 2-17 也可以看

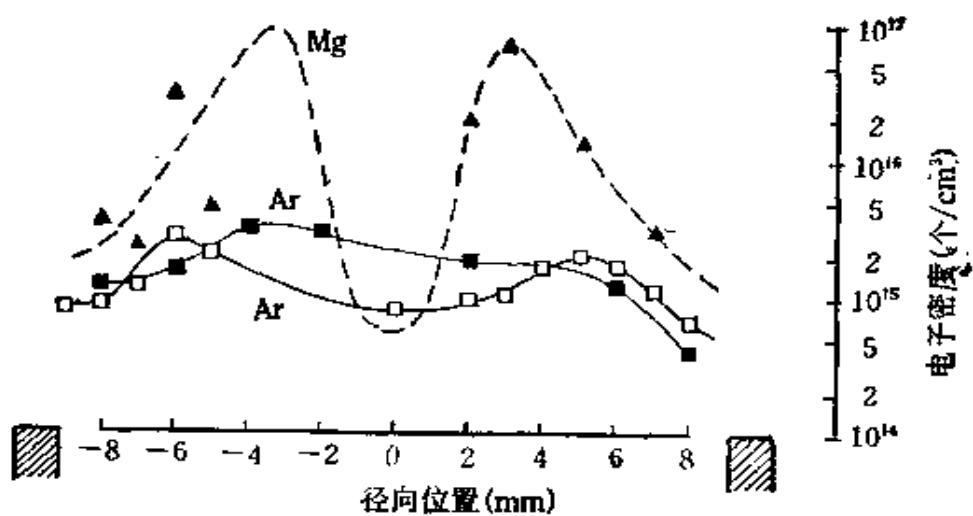


图2-17 电子密度的径向分布

- 连续光谱强度法,  $4500\text{ \AA}$ , 无试样导入, 观测位置2mm, 1.3kW
- 连续光谱强度法,  $4500\text{ \AA}$ , 试样导入, 观测位置6mm, 1.4kW
- △ 强度比法(Mg), 观测位置6mm, 1.4kW

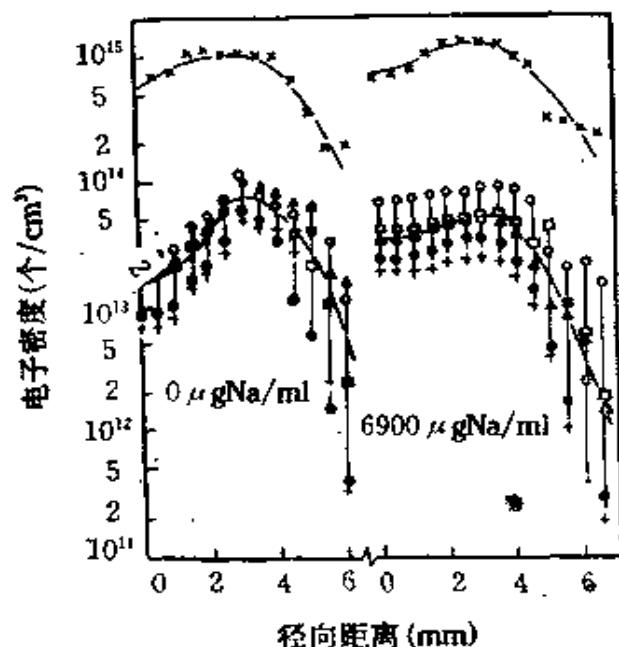


图2-18 1.0kW ICP, 高度15mm、载气 $1.0\text{ L/min}$ 的电子密度径向分布  
 -x-  $\text{H}_\alpha$  Stark半宽度法      +---+ 强度比法(Ca, Fe, Mg, Cd, Zn)  
 ○ Ca 10µg/ml      □ Fe 150µg/ml  
 △ Mg 10µg/ml      + Cd 10µg/ml  
 • Zn 10µg/ml

出，即使同样的测定方法，但操作条件不同（如有无试样导入）、观测位置不同或者光源输入功率不同，得到的分布曲线也有差异，其原因和易电离元素对ICP温度分布的影响相同。

## § 2-7 ICP光谱特性

在ICP中所发生的现象一般都以其发射光谱的特性表现出来，ICP光谱特性主要有：

1. 工作气体所产生的谱线很强。氩ICP和氮ICP在200—500

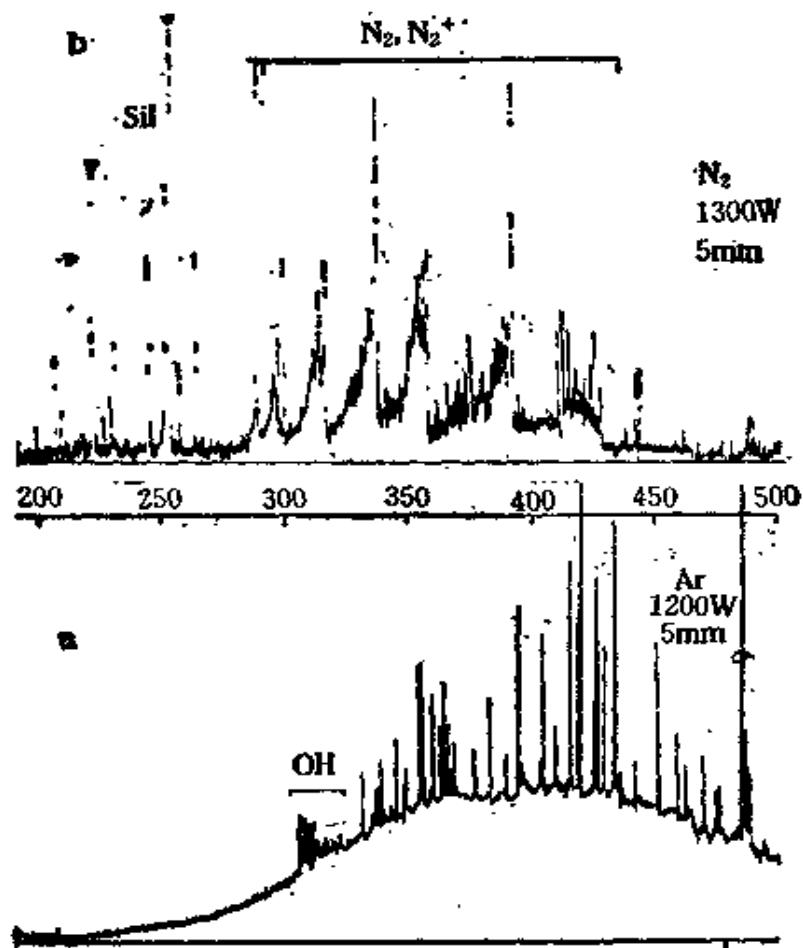


图2-19 氩ICP(a)和氮ICP(b)光谱  
(观测位置5mm)

nm 的波长范围的光谱如图 2-19 所示，其中较强的线有 ArI 4158.59 Å (14.53eV)，ArI 4200.68 Å (14.50eV)，N 3830, 4100, 4110, 4915, 4935 Å 等。

2. 出现 OH, NH, NO 等分子谱带，如图 2-20 所示，各谱带的强度与冷却气流的速度有关，气流的速度越大，等离子体与周围空气的屏蔽越好，就抑制分子谱带的出现或降低了谱带的强度。

3. 连续光谱引起的背景很强，其强度在不同波长处略有不同，结果如图 2-21 所示。产生这种连续光谱的原因有复合辐射、韧致辐射和黑体辐射，其中哪一种原因起主要作用，尚无一致结论，但一般认为在高温等离子体中，波长短，黑体辐射和复合辐射起主要作用，而

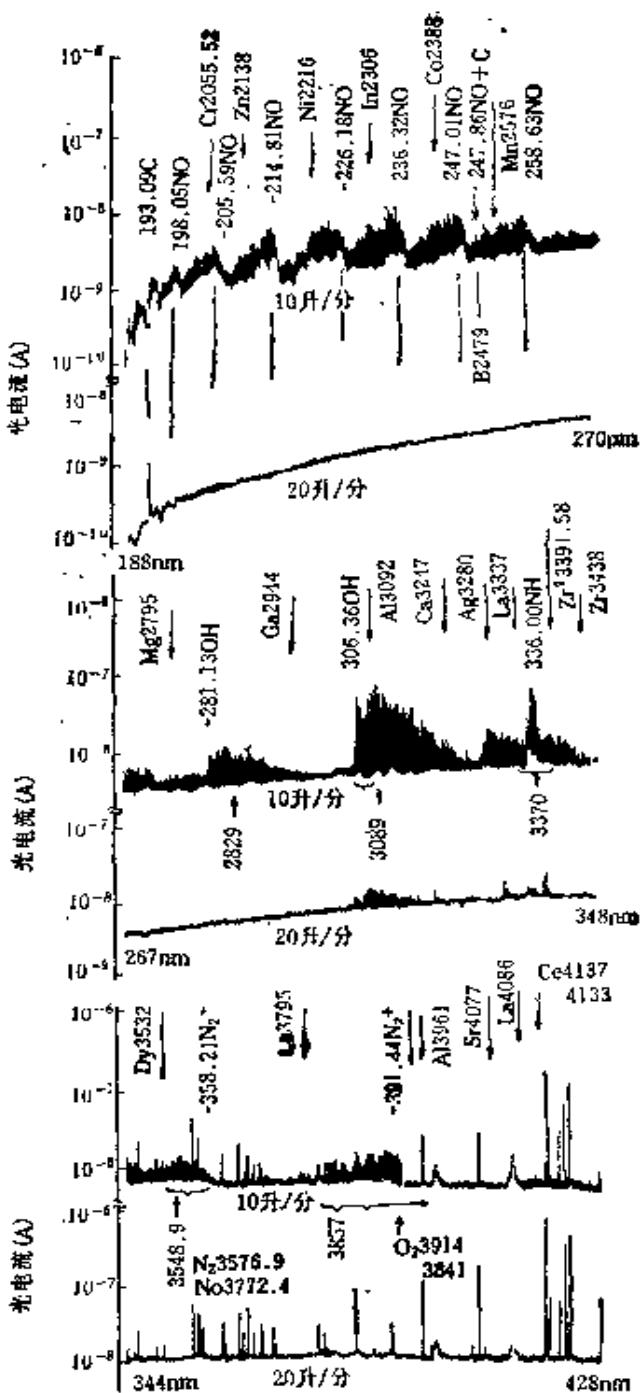


图 2-20 不同冷却气流速度的 ICP 的谱带

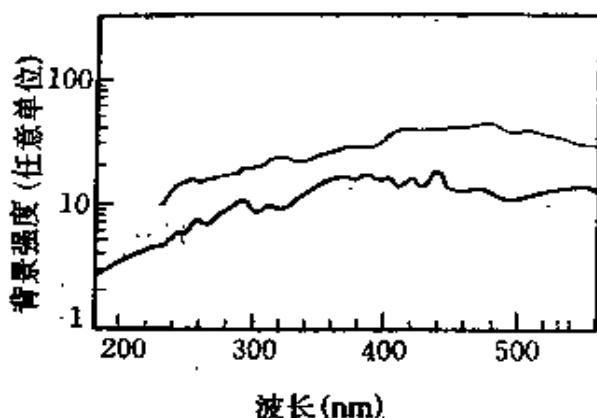


图2-21 ICP背景的波长分布  
实线——实测值  
虚线——Winge的数据计算

出了ICP中一些元素的离子线和原子线强度比的实测值和计算值(计算时 $N_e = 10^{18}$ 个/ $m^3$ ,  $T = 5850$  K), 可见, 在ICP中, 多数元素的离子线强度较原子线强度大, 因此在ICP发射光谱分析中, 多半采用离子线作为分析线以提高分析灵敏度。从表2-9也可以看出, 强度比的实测值比计算值大数十倍甚至数百倍, 这也说明不是处于热平衡状态。

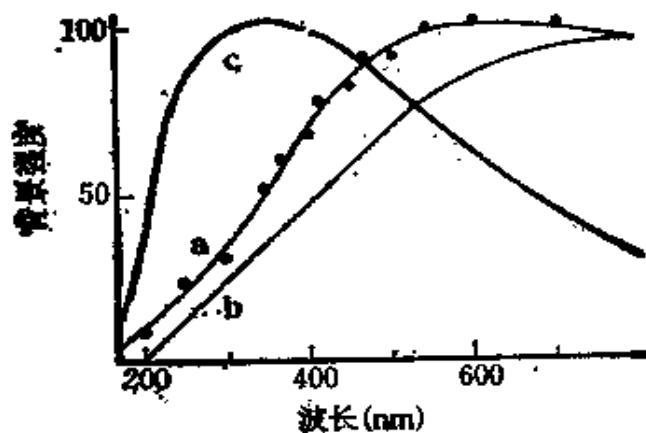


图2-22 黑体辐射和轫致辐射波长分布  
a. 观测值  
b. 韧致辐射  
c. 在8250K的黑体辐射

在长波范围轫致辐射的影响较大。这可以从图2-22的黑体辐射和轫致辐射的波长分布图看出。

4. 与电弧、火花和DCP相比较, ICP的离子线的强度大。图2-23为ICP和DCP检出下限的比较, 可见用离子线作为分析线, 多数元素测定的灵敏度比DCP高。表2-9列

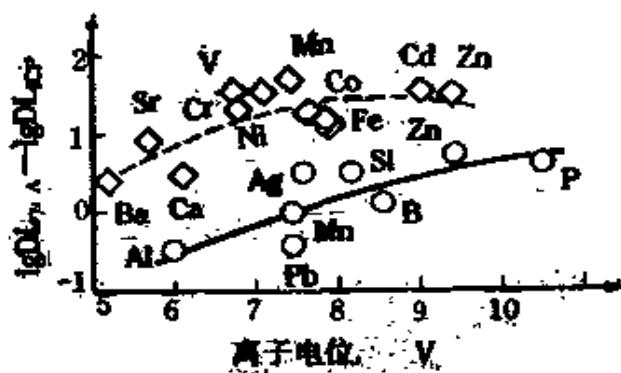


图2-23 检出下限比( $L_{UA}/L_{ICP}$ )对电离电位作图

$L_{UA}$ —U型DCP的检出下限

$L_{ICP}$ —ICP的检出下限

◊—离子线 ○—原子线

表2-9 ICP中离子线和中性原子线强度的比较

元 素	波长(nm)		离子线和原子线的强度比		
	离子线	原子线	实 测	计 算	实测/计算
Ba	455.4	553.5	560	1.5	380
La	408.7	521.2	380	1.6	240
V	309.3	437.9	11	0.17	65
Mn	257.6	403.1	13	0.24	55
Mg	279.5	285.2	11	0.035	310
Pd	248.9	361.0	0.27	0.00014	1900
Cd	226.5	226.8	0.87	0.029	30
Be	313.1	234.9	0.94	0.0029	320

5. 电离电位低的碱金属元素共存，对谱线强度的影响比MIP, CMP及DCP小得多。

## § 2-8 ICP的激发机理

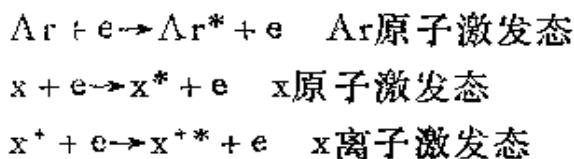
在高温等离子体中存在着分子、原子、离子及电子等成分，如氩ICP中存在 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}^+$ 、 $e^-$ 等，在8 000—10 000 K时还存在 $\text{Ar}^{++}$ ，而

在氮ICP中存在  $N_2$ 、 $N$ 、 $e$ 、 $N^+$ 、 $N^{2+}$  等，当有试样导入时，等离子体中还存在待测元素  $x$  的原子、离子及试样中其他元素的原子和离子。为了说明这些组分是如何发射出光谱，以及解释在ICP中离子线强度大，易电离元素的影响小等特性，就必须了解ICP激发机理。

## 一 激发类型

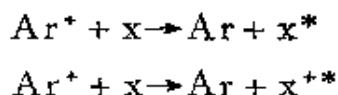
ICP中主要激发类型有：

1. 受激原子或离子跟高能电子碰撞进行能量交换后处于激发态，再返回基态而发射出原子或离子光谱如

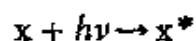


ICP中主要是这一类型的激发。

2. 试样原子  $x$  与工作气体的离子碰撞而激发，得试样的原子或离子光谱。如



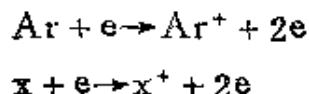
3. 当光子的能量等于原子的激发能时，原子就吸收了光子变成激发态，如

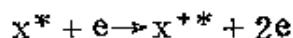


## 二 电离类型

在ICP中，主要电离类型有：

1. 原子(包括激发态原子)跟高能电子碰撞，得到能量而电离，如





2. 激发原子通过能量交换，使其他原子电离，如



3. 由Penning效应使原子电离。

### 三 Penning电离

在ICP光谱特性中已指出，ICP具有离子线的强度大、易电离元素的影响小等特性，为了要说明这些特性，有人建议用Penning电离机理来解释。

1. Penning效应

原子A的亚稳态 $\Lambda^m$ 的激发能 $E_m^A$ 比原子B的电离能 $V_i^B$ 大的时候，就有过程



发生，使B电离。这个过程是F.M.Penning提出的，故称为Penning效应或Penning电离。

1920—1930年，F.M.Penning研究小组在研究稀有气体放电现象的时候，指出了Penning效应使原子电离的可能性，其后，在稀有气体放电管或放电等离子体(主要是MIP)中，与激发电离有关的都用Penning效应来说明。

2. ICP中的Penning电离

在氩ICP中，Ar有如图2-24所示的二个亚稳态，其激发电位分别为11.55eV和11.72eV。很多被分析元素原子X都是由于Ar的亚稳态 $\Lambda r^m$ 的Penning效应而发生电离，即



如果  $E_m^{\Lambda r} \geq V_i^X + E_q^X$

式中， $E_q^X$ ——离子在q能级的激发

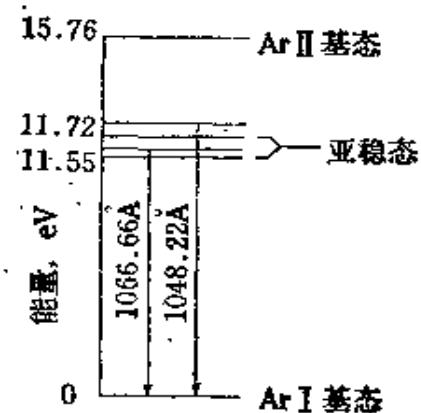


图2-24 Ar的亚稳态能级图

电位，那么亚稳态  $\text{Ar}^m$  既可使被分析元素的原子电离，又可使它激发，即

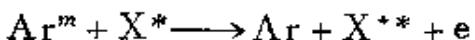
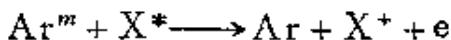


满足此条件的元素有 Ba、La、V 等。

如果

$$E_m^{\Delta r} \geq V_i^x + E_{q_1}^x - E_{q_0}^x$$

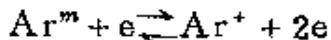
式中  $E_{q_a}^x$  —— 原子在  $q$  能级的激发电位，那么



满足此条件的元素有 Zn、Cr、Mo、Mn、Cd、Be、Mg、Ba 等。

据上所述，由于亚稳态  $\text{Ar}^m$  存在，使等离子体中被分析元素的原子 X 电离成离子  $\text{X}^+$ ，或直接形成  $\text{X}^{+*}$ ，从而大大提高了 ICP 中的离子谱线的强度。

再者， $\text{Ar}$  的亚稳态还有如下的可逆反应：



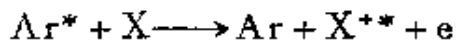
即  $\text{Ar}$  的亚稳态  $\text{Ar}^m$  自身可以电离成  $\text{Ar}^+$ ，而生成的  $\text{Ar}^+$  又会再结合  $\text{e}$  回到  $\text{Ar}^m$ 。由于  $\text{Ar}$  的电离能为  $15.76\text{eV}$ ，那么亚稳态  $\text{Ar}^m$  的电离能则等于  $15.76 - 11.55 = 4.21(\text{eV})$ ，这和碱金属的电离能差不多，例如 Rb 的电离能为  $4.17\text{eV}$ ，K 为  $4.34\text{eV}$ ，Na 为  $5.13\text{eV}$ ，Cs 为  $3.89\text{eV}$ 。因此大量  $\text{Ar}^m$  的存在可以认为它起着一种光谱缓冲剂的作用，过量碱金属或其他易电离元素的加入，其影响与  $\text{Ar}^m + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{e}$  相比可以忽略不计，或者说碱金属或易电离元素对 ICP 的影响很小。

#### 四 复合等离子体

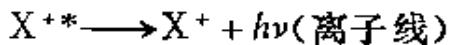
ICP 具有环状结构，中心部分温度低，电子和离子从周围的高温部分流向中心的低温部分，在通常用于分析的十多毫米的观测高度上，电子密度高，则发生离子和电子的复合反应，这一部

分的等离子体称为复合等离子体(recombining plasma)。

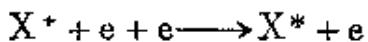
在复合等离子体中,由于复合反应使处于14—15eV高能级的中性Ar原子数过剩,这样,激发态的Ar<sup>\*</sup>原子就比Ar<sup>m</sup>具有更高的能量,因此,通过Penning电离:



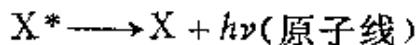
而使X电离和激发,那么激发的X<sup>\*\*</sup>发射出离子线,即



然后X<sup>+</sup>再进行复合反应:



而生成激发原子X<sup>\*</sup>,它再发射出原子线,即



以上罗列了在ICP中的各种激发机理,但仍不完善,有待于进一步研究。

### 第三章 ICP发射光谱分析的基本原理

ICP发射光谱分析是以ICP作为激发光源来进行光谱分析的，它与以电弧、火花作为激发源的发射光谱分析的差别，只不过是它利用ICP作为激发源而已。尽管ICP具有温度高、离子线的发射强度大等许多优良特性，但ICP发射光谱分析也是用激发的原子或离子所发射出的光来进行定性或定量分析的一种分析方法，其原理如图3-1所示，检出器可用光电倍增管，然后放大记录，也可用干板照相测光。

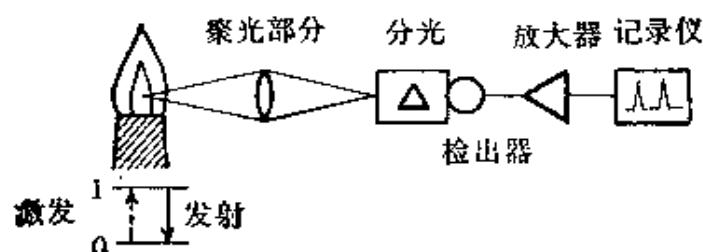


图3-1 ICP发射光谱分析原理

#### § 3-1 谱线强度与元素含量的关系

##### 一 基本关系式

等离子体发射的谱线强度，不是个别原子或离子发射的结果，而是许多原子或离子发射的统计结果。假如光源处在局部热平衡，根据统计规律和在第二章中已导出原子谱线和离子谱线的强

度表达式(2-7)和式(2-13)，即

$$I_{nm} = N(g_n/Z) A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n/kT) \quad (2-7)$$

$$I_{n+}^+ = N^+(g_n^+/Z^+) A_{n+}^+ h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n^+/kT) \quad (2-13)$$

可见在一定的实验条件下，谱线的强度与等离子体中处于各个能级的该元素的原子或离子总密度成正比。在发射光谱分析中，通常将式(2-7)或式(2-13)简写成：

$$I = \alpha \beta c \quad (3-1)$$

式中： $\alpha = \frac{N}{c}$  或  $N^+/c$ ，它与试样中的元素含量或浓度  $c$  及试样的雾化效率（即进入ICP的原子数）有关； $\beta = \frac{g_n}{Z} A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n/kT)$  或  $\frac{g_n^+}{Z^+} A_{n+}^+ h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n^+/kT)$ ，称为激发系数，决定于谱线的激发特性，它是由光源温度、激发电位、统计权重、跃迁几率、波长和配分函数等决定的。从式(3-1)可见，当试样中元素的含量较低时（谱线无自吸），谱线的强度与试样中元素的含量有线性关系，它是发射光谱定量分析的基本关系式。

低浓度时，谱线强度与浓度有直线关系，但随着浓度增加到一定值以后，谱线产生自吸，而且浓度越大，谱线自吸越严重，谱线强度不再随浓度的增加而呈线性增加，而开始向横坐标弯曲，这时在光源长度为  $dl$  部分所发射的波数为  $\nu$  的谱线净强度  $dI_\nu$  应为

$$dI_\nu = \epsilon_\nu dl - K_\nu I_\nu dl \quad (3-2)$$

式中： $\epsilon_\nu$ ——波数为  $\nu$  时的辐射系数，它与等离子体中的原子数或离子数成正比， $K_\nu$ ——波数为  $\nu$  的谱线的吸收系数。第一项为辐射强度，第二项为自吸强度，解式(3-2)，就可以得到波数为  $\nu$  的发射谱线的强度  $I_\nu$ ：

$$I_{\nu} = \frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}} (1 - e^{-K_{\nu}l}) \quad (3-3)$$

实际上所发射的谱线由于各种原因而变宽。因此，所观测到的谱线的强度  $I$  是(3-3)式的  $I_{\nu}$  对谱线的线幅变宽范围积分所得的值，即

$$I = \int_{\nu_0}^{\infty} I_{\nu} d\nu = B_{\nu} \int_{\nu_0}^{\infty} (1 - e^{-K_{\nu}l}) d\nu \quad (3-4)$$

这里  $B_{\nu} = \epsilon_{\nu}/K_{\nu}$ ，式(3-4)的严格解法较烦，一般采用Ломакин-Scherbe经验公式：

$$I = ac^b \quad (3-5)$$

式中， $c$ 为试样中某元素的浓度， $a$ 和 $b$ 是依元素的种类和实验条件而决定的常数。如果有自吸发生，那么 $b < 1$ ，工作曲线的线性就变坏。在ICP的情况下，雾状的试样蒸汽通过等离子体环状结构的中心，横向扩散少，所以温度梯度小，自吸难以发生，此时 $b \approx 1$ ，即 $I \propto c$ ，和公式(3-1)是一致的。因此在ICP发射光谱分析中，工作曲线的线性范围可以宽达5—6个数量级。

## 二 光电直读分析法基本关系式

在光电直读分析法中，谱线的强度通过光电转换，把光强变成光电流，这种光电流向积分电容器充电，然后测量积分电容器上的电压。

设时间  $t$  后，电容器上积累的电荷  $Q$  为

$$Q = \int_0^t i dt \quad (3-6)$$

式中： $i$ ——光电流强度。此时电容量为 $C$ 的电容器上的电压  $V$  为

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{1}{C} \int_0^t i dt \quad (3-7)$$

在入射光的光谱成分不变时，光电元件的光电流强度  $i$  与入

射光强度  $I_t$  成正比，即

$$i = kI_t + i_0 \quad (3-8)$$

式中： $k$ ——比例常数，与光电元件的特性有关； $i_0$ ——暗电流。

把式(3-8)代入式(3-7)，并令暗电流为零，得

$$V = \frac{k}{C} \int_0^t I_t dt \quad (3-9)$$

积分得

$$V = \frac{kt}{C} I = k' I \quad (3-10)$$

式中， $k' = \frac{kt}{C}$ ，在电容器电容量确定，曝光时间不变的情况下，仅与光电元件特性有关。将式(3-5)代入式(3-10)，再取对数得

$$V = k' ac^b = a' c^b \quad (3-11)$$

$$\lg V = \lg a' + b \lg c \quad (3-12)$$

这就是光电直读法的基本关系式。

### 三 谱线的自吸

一般等离子体温度的空间分布不均匀，原子或离子在等离子体的高温区域被激发，发射某一波长的谱线，但这种谱线在等离子体的低温区域又可被同一元素的原子、离子所吸收，这种现象称为谱线的自吸。由于自吸的发生，谱线的强度和轮廓将发生变化，如图 3-2 所示，数字表示自吸的程度。谱线轮廓变化程度和等离子体中的原子或离子密度有关，或者说，和试样中元素的浓度有关，浓度越高，自吸越严重，谱线的强度越低，当浓度高到一定程度时，谱线的自吸使谱线轮廓的中心产生一个明显的强度下降，使谱线的中心强度比边缘弱，甚至中心部分消失，好像两条谱线，这种现象称为谱线的自蚀。

在ICP发射光谱分析中，由于ICP 具有环状结构，试样原子

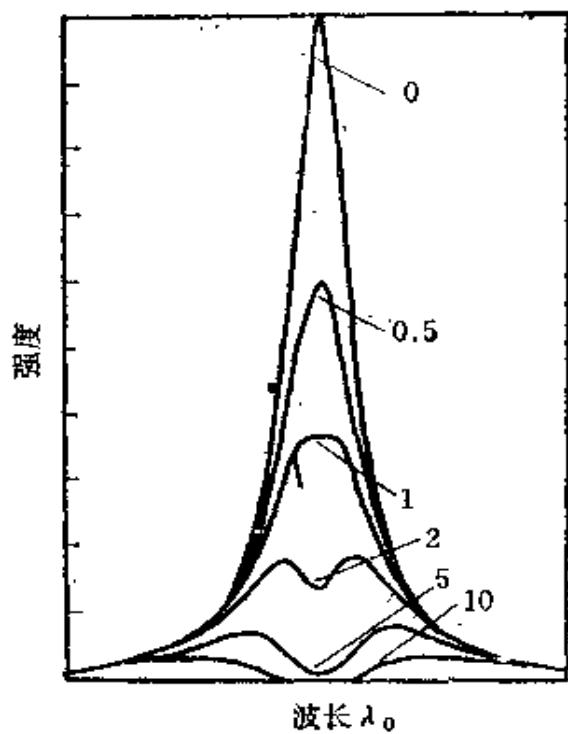


图3-2 谱线的自吸和自蚀

进入ICP中心狭小的通道而上升，周围的温度高，几乎不存在吸收光的试样原子或离子，在中心发射的谱线完全不被同种原子或离子吸收，所以在ICP中自吸难以发生，多数元素工作曲线的线性范围可达4—5个数量级。然而，当元素的浓度超过 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ ，使用共振线时，通常也会发生自吸，如CaⅡ 393.4nm、SrⅡ 421.5nm等谱线，浓度超过 $5000\mu\text{g}/\text{ml}$ ，则发生严重的自蚀。

## § 3-2 定量分析方法

### 一 标准曲线法

如上所述，在ICP发射光谱分析中，自吸小， $I \propto c$ ，所以一般可直接利用不同浓度的标准溶液制作 $I \sim c$ 曲线进行定量分析。如果被测元素的含量较高，谱线的自吸较大，此时可把式(3-5)两边取对数：

$$\lg I = a + b \lg c \quad (3-13)$$

然后以 $\lg I \sim \lg c$ 作图，所得的工作曲线的线性比较好，但是由于元素的种类和实验条件的差异， $b$ 会有所变化，特别是元素含量高时， $b$ 值不再是常数，标准曲线也出现弯曲，因此，在实验工

作中要注意制作工作曲线和待测元素的实验条件要一致。

## 二 内标法

从式(2-7)和式(2-13)可见，在等离子体中谱线的强度是与等离子体中的原子或离子密度成比例的，但是分析的目的是求出试样中某元素的浓度，因此，试样中元素的浓度应和等离子体中原子或离子密度成比例。然而在ICP发射光谱分析中，由于试样粘度的差别、激发电源条件的波动、载气流量的微小变更等都会使试样导入不稳定，所以内标法仍然是ICP发射光谱定量分析常用的方法。一般把试样及标准试样中的主成分元素或者把一定浓度的某一元素，外加进试样及标准试样中作为内标元素，选择该内标元素的某一谱线作为内标线，那么据式(2-7)就可得分析线和内标线的强度比为

$$\frac{I}{I_s} = K \frac{N}{N_s} \exp\left(-\frac{E_s - E}{kT}\right) \quad (3-14)$$

式中脚标  $s$  是与内标线有关的数值， $K$  是常数，从(3-14)式可知，即使  $N$  变化，只要  $\frac{N}{N_s}$  不变，或者说，只要  $\frac{c}{c_s}$  不变，那么  $\frac{I}{I_s}$  的值也就不变。再者，内标线的激发能  $E_s$  与分析线的激发能  $E$  接近时，指数项就接近于1，这时等离子体温度的变化对强度比的影响可不计，工作曲线就可以用强度比  $I/I_s$  对浓度比  $c/c_s$  作图。在分析时，测得线对的相对强度后，由工作曲线查得分析元素含量和内标元素含量的比值，因试样中内标元素含量已知，因而由这个比值可计算出待分析元素的含量。如果待分析试样和标准试样中内标元素的浓度  $c_s$  是一样的，那么用一系列标准试样绘制  $\frac{I}{I_s} \sim c$  的工作曲线，分析时可直接根据测得的  $\frac{I}{I_s}$  值查得分析元

素的含量。

如果考虑到在ICP中有自吸现象发生，据式(3-13)分析线和内标线的强度为

$$\begin{aligned}\lg I &= a + b \lg c \\ \lg I_s &= a_s + b_s \lg c_s\end{aligned}\quad (3-15)$$

如果线对的自吸系数  $b = b_s$ ，那么

$$\lg \frac{I}{I_s} = b \lg \frac{c}{c_s} + \lg a' \quad (3-16)$$

式中  $a' = \frac{a}{a_s}$ 。如果内标元素的浓度  $c_s$  固定，那么

$$\lg \frac{I}{I_s} = b \lg c + \lg a'' \quad (3-17)$$

式中  $a'' = \frac{a}{a_s c_s}$ 。因此可以用一系列标准试样绘制  $\lg \frac{I}{I_s} \sim \lg c$  工作曲线，再测出待测试样的  $\frac{I}{I_s}$ ，直接查出  $\lg c$ ，从而求出待测元素的浓度。

### § 3-3 影响谱线强度的主要实验参数

在ICP发射光谱分析中，影响谱线强度的因素很多，如高频输出功率、气体流量和光谱观测高度等，适当地选择这些实验参数，可使谱线的信噪比增大，提高分析的灵敏度，这是十分重要的工作。

#### 一 高频功率的影响

高频功率变化的时候，谱线的强度也发生变化。但是对于不同的元素或者同一元素不同的载气流量、不同的观测位置及易电

离物质的存在与否，高频功率对谱线强度的影响也有所不同，如图 3-3 所示。

对于同一元素的原子线和离子线，高频功率的变化对它们轴向上谱线强度的影响也不一样。图 3-4 表示高频功率变化时，原

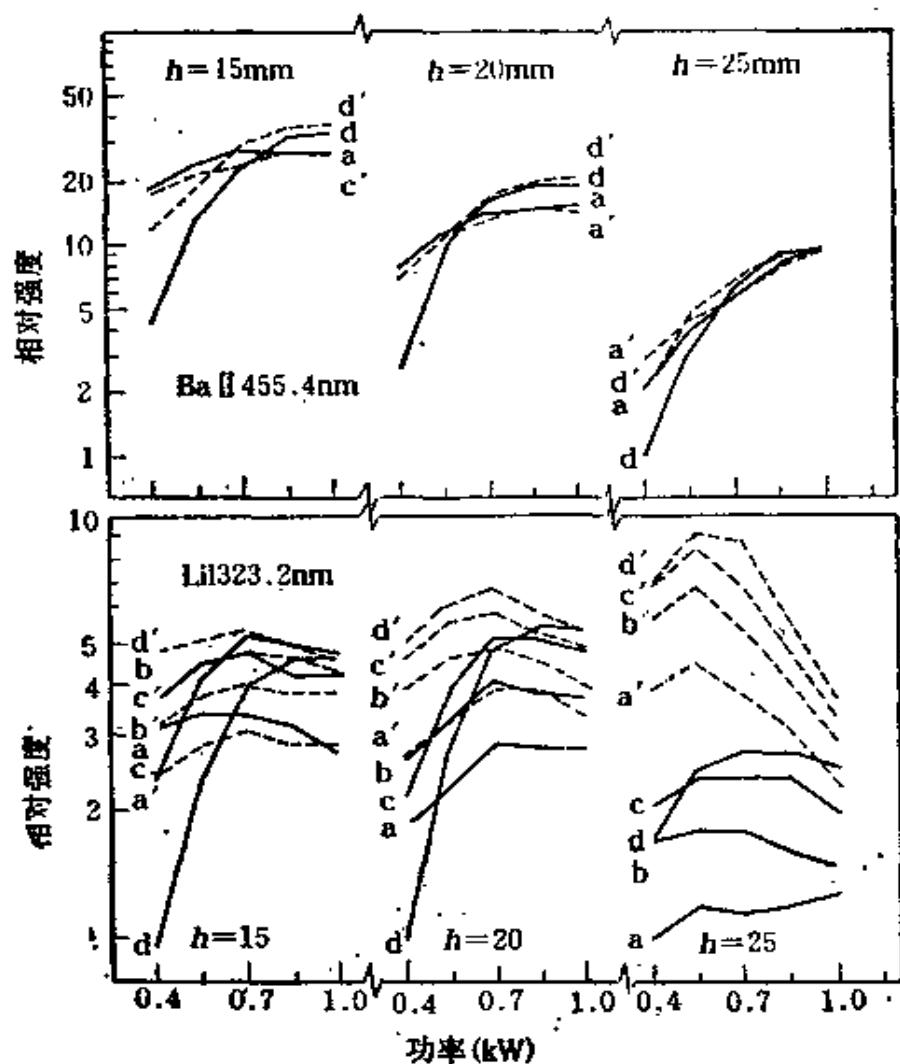


图3-3 三种观测高度 $h$ 、四种载气流速及KCl共存时BaI, LiI的谱线强度随高频功率的变化  
实线：水溶液 虚线：2mg/ml的KCl共存  
载气流量： $a, a' = 1.1\text{ l/min}$      $b, b' = 1.3\text{ l/min}$   
 $c, c' = 1.5\text{ l/min}$      $d, d' = 1.7\text{ l/min}$

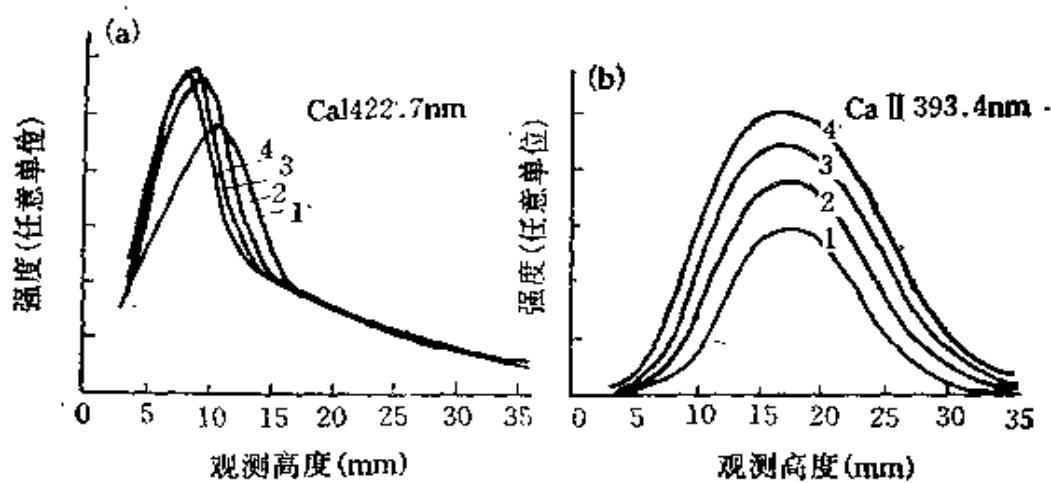


图3-4 高频功率对CaI和CaII谱线强度的影响

高频功率:(1)1.1 (2)1.3 (3)1.5 (4)1.7

子线 CaI 422.7 nm 和离子线 CaII 393.4 nm 在轴向上强度的变化，可见：(1)原子线的最大强度的峰值位置比离子线低，前者离线圈 8—10 mm，后者 15—20 mm。(2)原子线的最大强度的峰值位置随着

高频功率的增大而离线圈越近，但离子线最大强度的峰值位置几乎没有变化。(3)在各个观测高度上，离子线的强度随着高频功率的增加而增大，但原子线强度对高频功率变化无一定规律，有的随功率增加而增大，有的反而减小。

高频功率的变化对同一元素、不同激发能的谱线强度的影响也不同。图 3-5 表示同是中性原子线 FeI 382.4 nm 和 FeI 381.6 nm，前者激

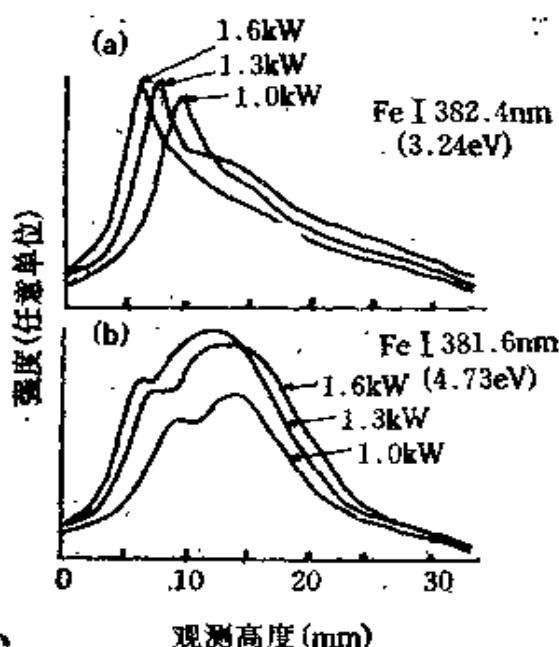


图3-5 高频功率对激发能不同的中性原子线强度的影响

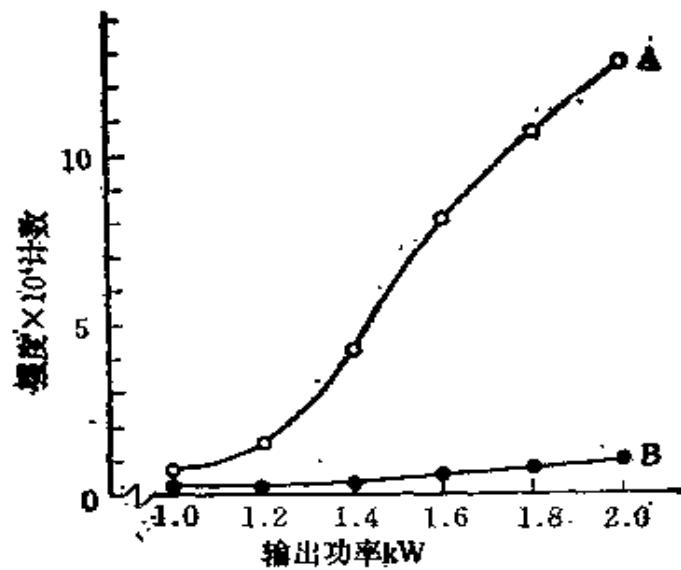


图3-6 功率对CaI 317.93nm的强度及背景的影响  
A——谱线      B——背景

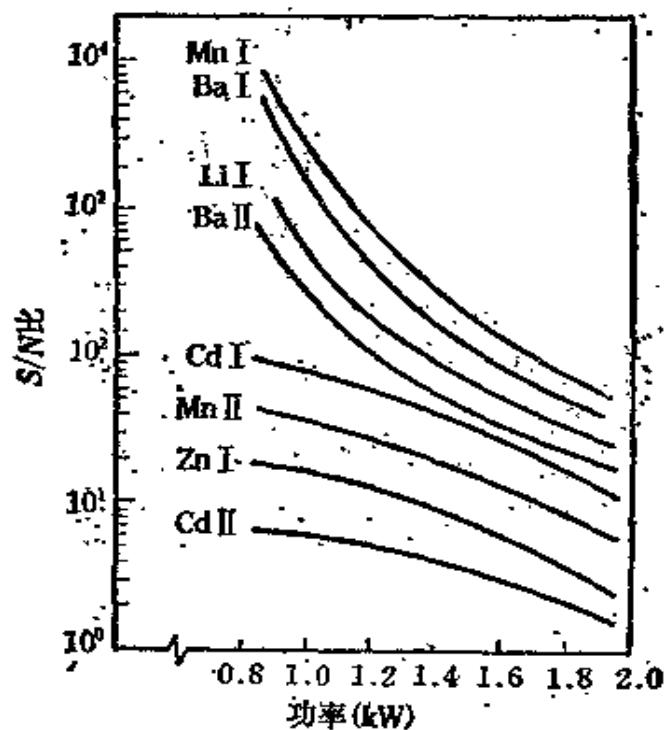


图3-7 信噪比S/N和功率的关系    测光位置：15mm    载气流量1.3l/min  
波长：Cd I 226.50nm   Cd I 228.80nm   Zn I 213.86nm   Mn II 257.61mm  
Ba I 455.40nm   Ba I 553.55nm   Li I 670.78mm   Mn I 403.08mm

发能低，谱线最大强度的位置靠等离子体的下部，而激发能高的 Fe I 381.6 nm 则靠上部。

因此，谱线的性质不同，高频功率对其强度的影响也不同。然而在ICP中，灵敏度高的谱线，即激发能高的原子线和大部分离子线，在通常的15—20mm观测高度上测量时，其强度随功率的增加而增大，但背景强度也随之增大，如图3-6所示。因此输出功率过高，信噪比不但不增加，反而降低，图3-7列出了一些谱线的信噪比与功率的关系。为了保证较低的检出限，高频功率取1kW左右较合适。

## 二 气体流量的影响

目前常用的ICP炬管如图1-5，它具有三个气体流路，即冷却气、辅助气和载气流路。当这三种气体流量单独改变时，对Mn II 257.6 nm(10 ppm)强度的影响如图3-8所示。由此可见，辅助气体和冷却气的流量对谱线强度的影响不大，而载气流量变化

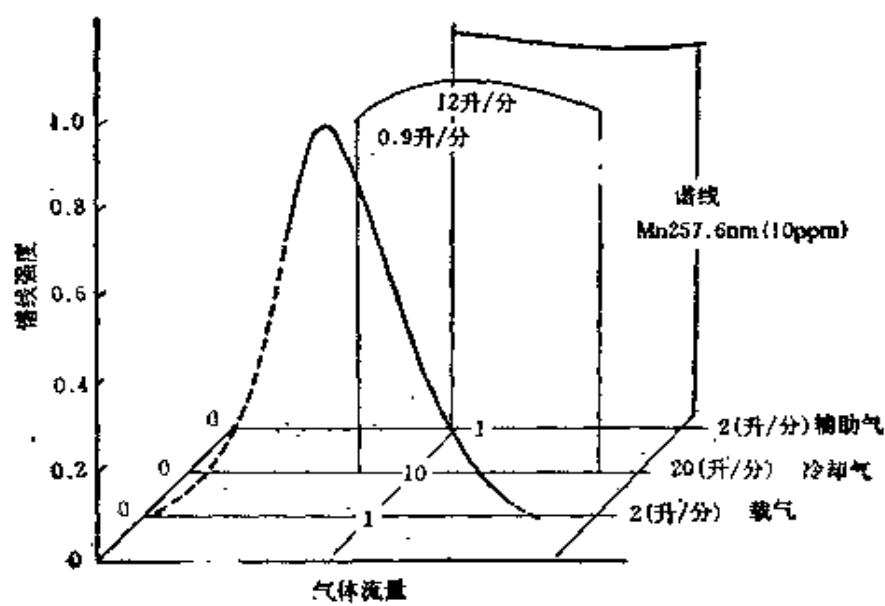


图3-8 气体流量和Mn II 257.6 nm强度的关系

时，谱线强度出现一个峰值，因此其流量是决定谱线强度的一个很重要的因素。但冷却气流量也不能太小，否则不仅炬管红热而烧坏，而且炬焰形状变得短而粗，谱线强度因而降低。

载气流量对同一元素的原子线和离子线强度的影响是不同的，图3-9表示载气流量对Ca I 422.7nm和Ca II 393.4nm强度的

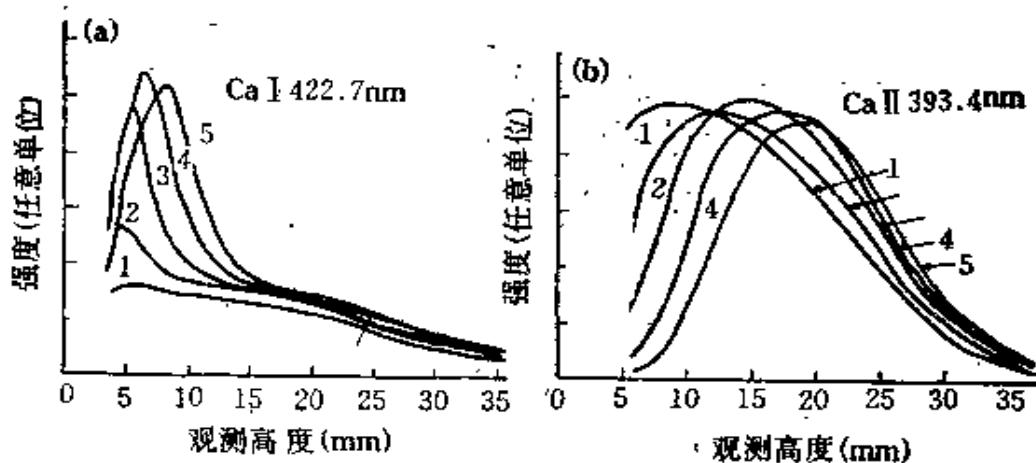


图3-9 载气流量对Ca的原子线和离子线强度的影响  
载气流量(升/分): 1—0.6 2—0.7 3—0.8 4—0.9 5—0.95

影响。可见，随着载气流量的增加，原子线Ca I 422.7nm的强度变大，峰值位置向上移动，而离子线Ca II 393.4nm的强度几乎没有变化，只是峰值位置向右移动；当载气流量继续增加到一定时候，两种谱线的强度均减小。

载气流量对同一元素、不同激发电位的谱线强度的影响也是不同的，图3-10为载气流量对Fe I 382.4nm(3.24eV)和Fe I 381.6nm(4.73eV)强度的影响。结果表明，随着载气流量的增加，两种谱线强度最大的观测位置的变化有明显的差别；对于激发电位低的Fe I 382.4nm，载气流量增加至1.4升/分时，谱线的强度仍有明显的增加，而此时Fe I 381.6nm的强度已大大减小。

从以上结果可见，一般说来，开始时随着载气流量的增加，谱线的强度也增加，直至强度达到最大值，再继续增加载气流量，谱

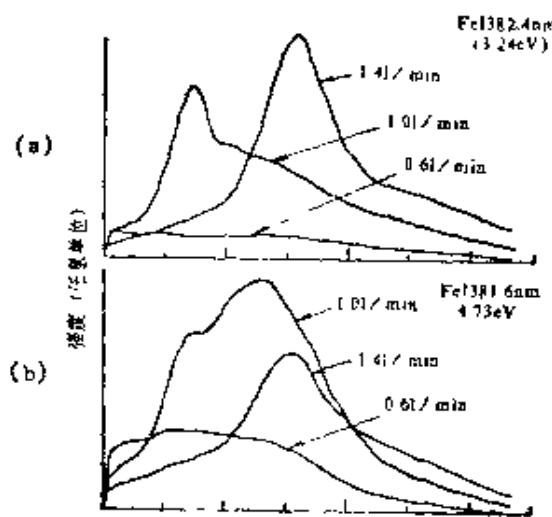


图3-10 载气流量对同一元素不同激发电位的谱线强度的影响

选择是十分重要的，要根据所分析元素的特性选择最佳的载气流量，但是用多道光谱仪进行多元素分析时，这一条件难以同时满足，可采用折中的载气流量。

### 三 观测高度

观测高度指的是从感应线圈上端到测光轴为止的距离。从图3-3、图3-4、图3-5、图3-9和图3-10可以看出，随等离子体的观测高度不同，谱线的强度也发生变化。在等离子体中的某一观测高度上，谱线的强度达到最大值，而这个最大值的观测高度与载气流量和输入功率有关。因此，为了得到较高的灵敏度，必须合理地选择观测高度，特别是那些难激发元素，测定的灵敏度低，只有在温度较高的最佳观测高度上测量才能检测到。图3-11为不同载气流速时16种元素在等离子体中的最佳观测高度。结果表明，

线强度反而下降。究其原因，显然，开始时载气流量的增加，进样量多，或者说试液提升率高，进入ICP的试样粒子数增加，激发的原子数也多，故谱线的强度增加。继续增大载气流量，虽然可使进入ICP的试样粒子数增加，但在中心管口试样粒子喷出的速度也将加快，而迅速冲过ICP，使在ICP中停留的时间减少，故来不及激发；同时载气流量大，ICP温度也将降低，致谱线强度反而降低。综上所述，载气流量的

只要把元素分成2组，多元素同时分析是可能的；从电离电位值可见，电离电位高，则观测高度低。

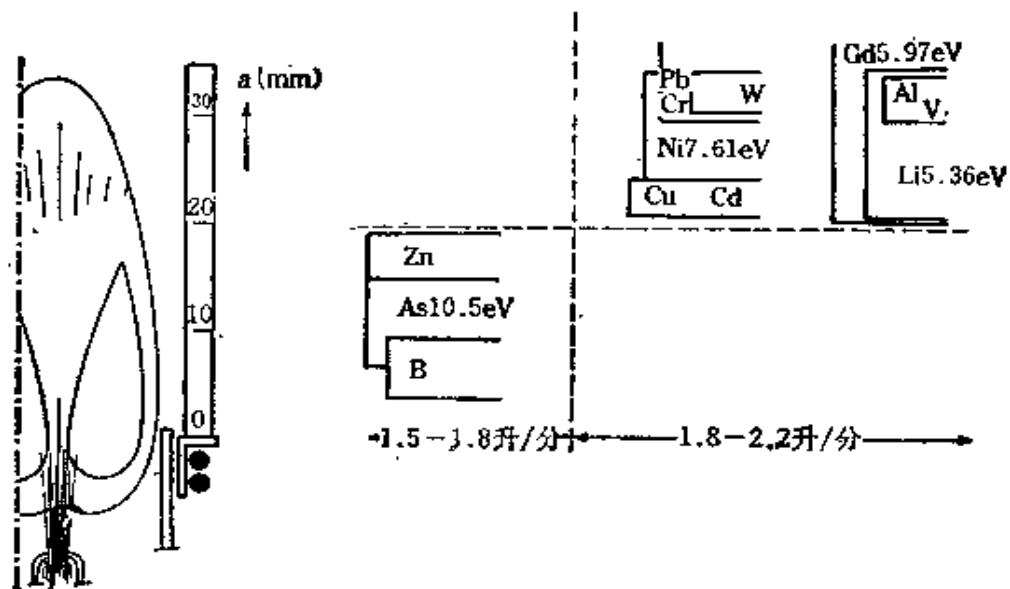


图3-11 不同载气流速时16种元素的最佳观测高度

### § 3-4 ICP发射光谱分析中的干扰及其校正

在进行实际试样分析的时候，各种分析方法都各有其干扰问题。在ICP发射光谱分析中，由于ICP光源自身的优越性，其干扰比使用其他发射光源的干扰要小得多，但是由于装置种类的不同，操作参数的变化，试样组成的差异，仍存在各种不同类型的干扰，特别是在微量分析中，这些干扰更不可忽视，因此，有必要对ICP发射光谱分析中的干扰问题进行详细的论述。

#### 一 光谱干扰

光谱干扰是由于待测元素的谱线跟其他元素的谱线、分子谱带等不易分辨开而产生的干扰。ICP是高温度等离子体，因此多数元素的谱线都将被激发而发射光谱，更可能产生谱线重叠而引

起干扰。据干扰的来源不同，光谱干扰可以分类如下：

### 1. 分析线和干扰线重叠

在ICP发射光谱中，这种干扰经常出现在多谱线基体(如铀、

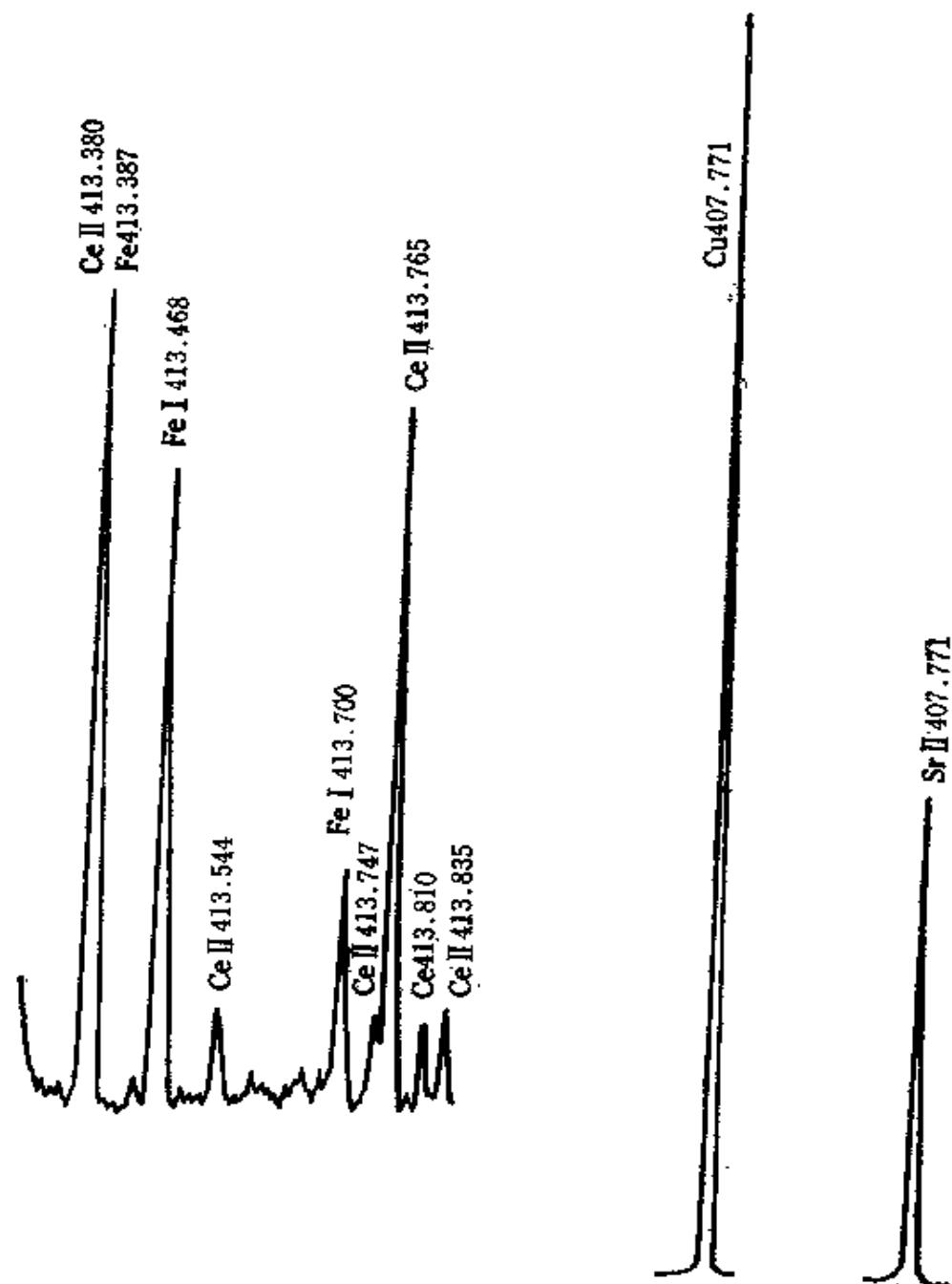


图3-12 Fe对钢中Ce测定的干扰

图3-13 血清中Cu对Sr的干扰

铁或稀土元素)的试样分析中。例如，钢铁中 Ce 的测定，其最灵敏线 Ce I 413.380 nm 完全和基体 Fe 发射的 Fe I 413.387 nm 重叠，此时只好用其次灵敏线来进行 Ce 的分析，如图 3-12 所示。又如在分析组成复杂的血清中 Sr 含量时，Cu 407.711 nm 谱线强度很大，但是 Sr 的最灵敏线 Sr I 407.711 nm 完全和 Cu 407.711 nm 重叠，如图 3-13 所示，这时可选择次灵敏线 Sr I 421.552 nm 来进行分析。

如果分析试液中含有有机溶剂，那么在 ICP 光谱中就会出现许多 C<sub>2</sub> 分子谱带和氰光带等谱带，如图 3-14 所示。这些光谱有的和分析线重叠如表 3-1 所示，或者成为背景而干扰测定。特别是当冷却气流量较低时，这种干扰更加严重。图 3-15 表示使用中阶梯光栅光谱仪时 5% 酒精对 Y I 371.03 nm 的干扰情况，可见，有机物的干扰是不可忽视的，但增加冷却气可以降低有机物带光谱的强度，从而可减少有机物的干扰。稀土元素的灵敏线多半也在有机物所形成的带光谱范围(350 nm 以上)，即使采用高分辨率

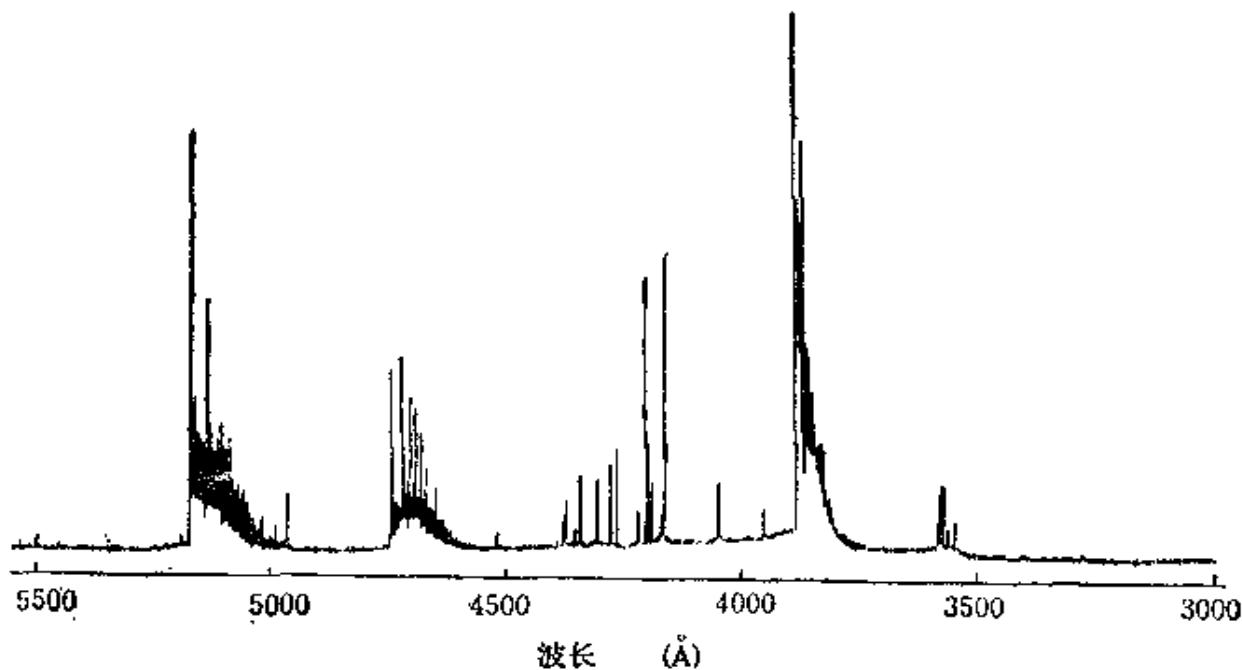


图 3-14 典型的碳氢化合物 ICP 光谱

表3-1 ICP 中有机物发射光谱带和受干扰的分析线

谱带	波长 (nm)	受严重干扰的分析线		谱带	波长 (nm)	受严重干扰的分析线	
C <sub>2</sub>	436.52			NH	336.01	很弱	
	437.14				337.0		
	438.25						
	467.86	CsI452.67	CsI455.53	CS	253.87	Pt253.57	HgI253.65
	468.08	BaI455.40			255.58	LiI256.28	ZrI257.14
	469.76	LiI460.29			257.27	MnI257.61	
	471.52				257.56		
	473.71				258.96	MnI259.37	SbI259.81
	512.93	BaI493.41	LiI497.17		260.59	FeI259.94	MnI260.57
	516.52				262.16	PbI261.42	LuI261.54
	547.03				266.26	RuI266.16	
	550.19				267.70	AuI267.60	CuI267.72
	554.07				269.32	RuI267.88	TaI268.52
	558.55				270.89	RuI269.21	NbI269.71
	563.55				272.67	RuI269.21	NbI269.71
CH	431.25			OH	306.72	很弱	AlI309.271
	431.50				308.9	309.284	Vt309.311
						310.230	
CN	358.38	TbI350.92		NO	215.49	ZnI213.856	CdI214.438
	358.59	DyI353.17	353.60		226.94	CdI226.50	
	359.04	TbI356.33	ZrI357.25		237.02	CdI228.802	
	385.09	ScI357.25	SrI359.26		247.87		
	385.47	EuI381.97	TmI384.80		259.57	MnI257.610	259.373
	386.19	TbI384.87	Ui385.96			260.569	
	387.14	TbI387.42	HoI389.10		272.22		
	388.34						
	415.34	NdI415.61	GaI417.21	CCl	277.76	很弱	
	416.78	PrI417.94	CeI418.66		278.83		
	418.10	RbI420.19	EuI420.51	Cl	193.09	AsI193.70	
	419.70	SrI421.55	RbI421.56		199.36	SeI199.51	
	421.60				247.86		

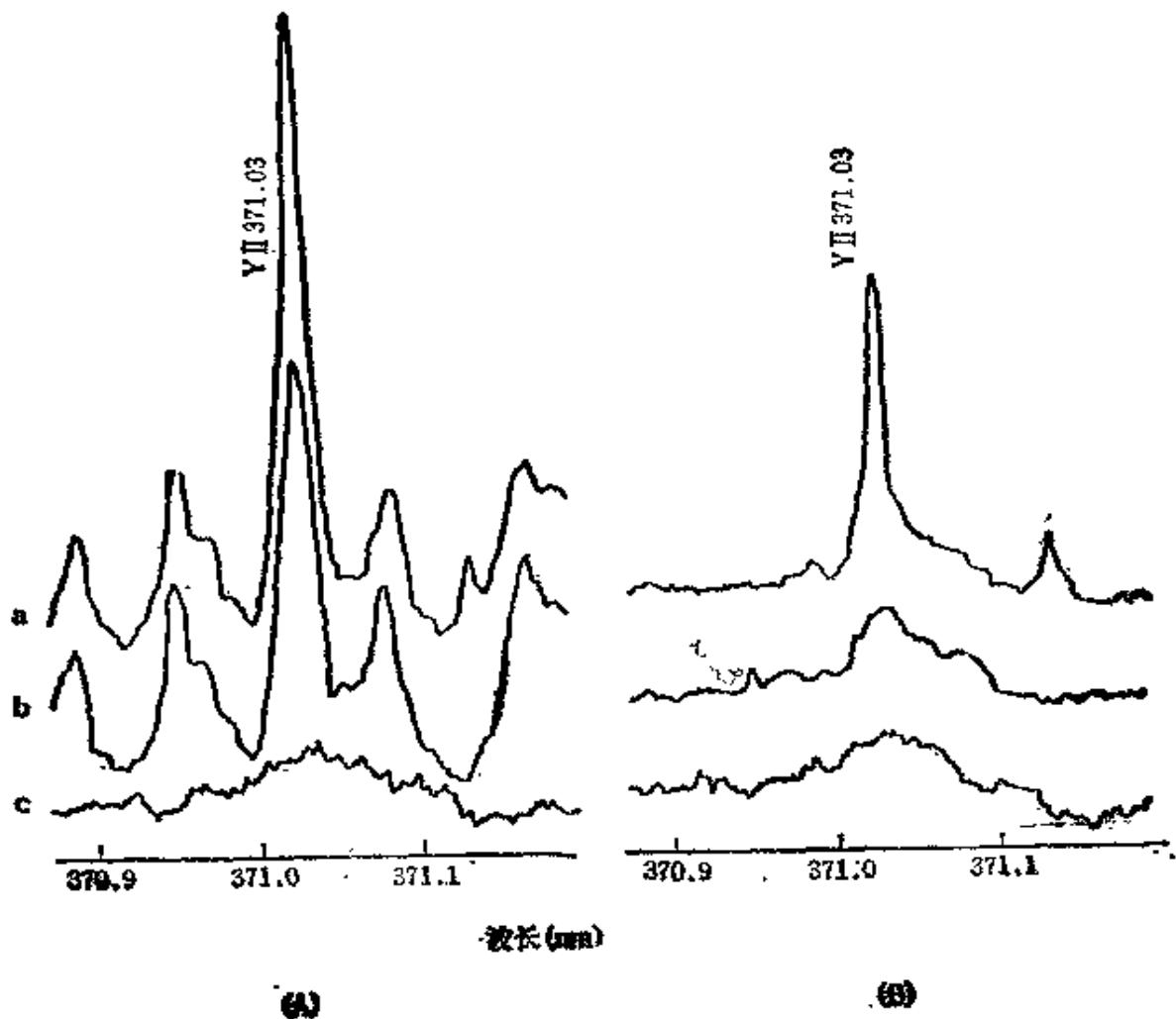


图3-15 乙醇对Y的干扰  
 (A)冷却气10升/分      (B)冷却气16升/分  
 a.  $Y 0.05\mu g/ml + 5\% \text{乙醇}$       b. 5%乙醇      c.  $H_2O$

的VOP-1中阶梯光栅光谱仪,其干扰仍然十分严重,如图3-16所示,但是增加冷却气的流量也能减少甚至消除有机物引起的光谱干扰。

干扰线也可能来自于ICP工作气体的谱线,特别是波长在300 nm以上时,这种干扰有时是很严重的,图3-17采用 $La II 394.910$  nm测定La时,强线 $Ar I 394.898$ nm和La线重叠,严重地干扰La

的测定。

ICP发射光谱分析多半采用溶液法，因此在ICP光谱中出现如图2-20所示的来自于 $H_2O$ 的OH带谱，其波长多半在300nm左右。如果操作条件控制不当(如冷却气流量过小)，它们将严重干

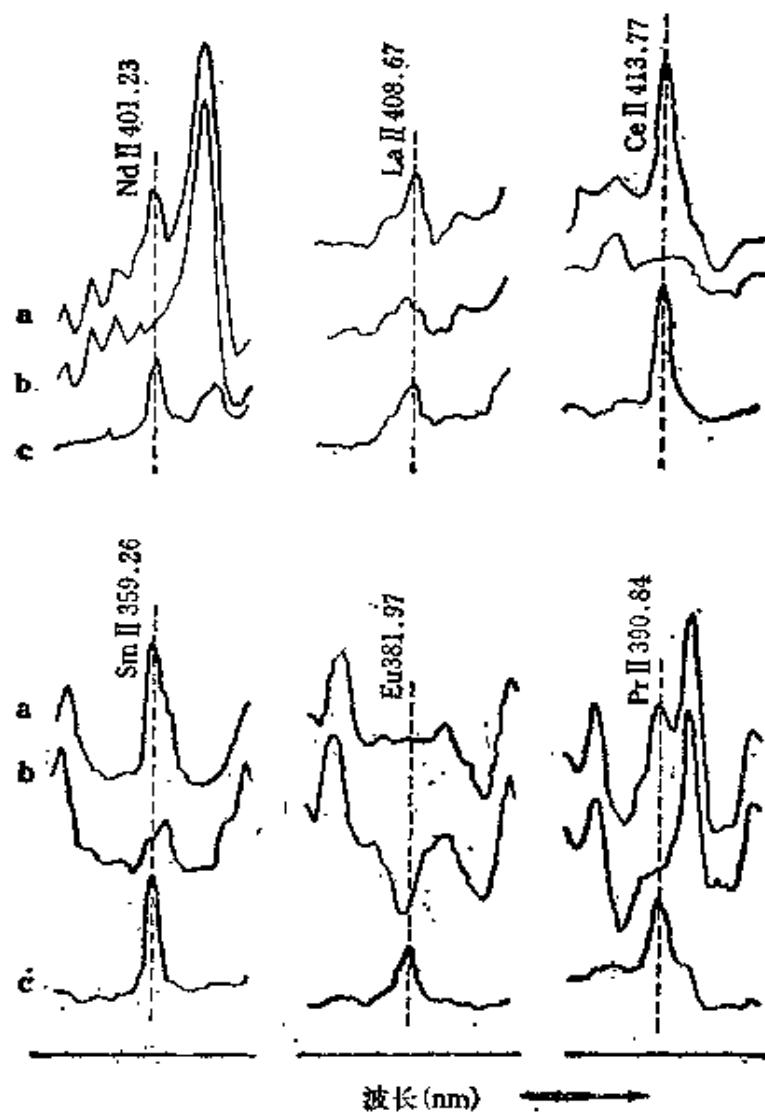


图3-16 乙醇对稀土元素(RE)的光谱干扰  
冷却气：a, b——10升/分, c——16升/分,  
溶液：a, c——RE + 0.5% 乙醇, b——0.5% 乙醇  
浓度( $\mu g/ml$ )：Nd0.5, La0.075, Ce1.0, Sm0.5, Eu0.05, Pr1.0

扰待测元素的光谱，图 3-18 和 3-19 分别表示 OH 带谱线对 Al 和 V 的干扰。

在ICP发射光谱分析中，谱线重叠的干扰可以从波长表或者书末附录的ICP光谱照片直接查出。在实际工作中，往往利用扫描的方法，检查在分析线附近共存元素的谱线是否存在而确定干扰情况。表 3-2 列出了部分元素的分析线和干扰线。

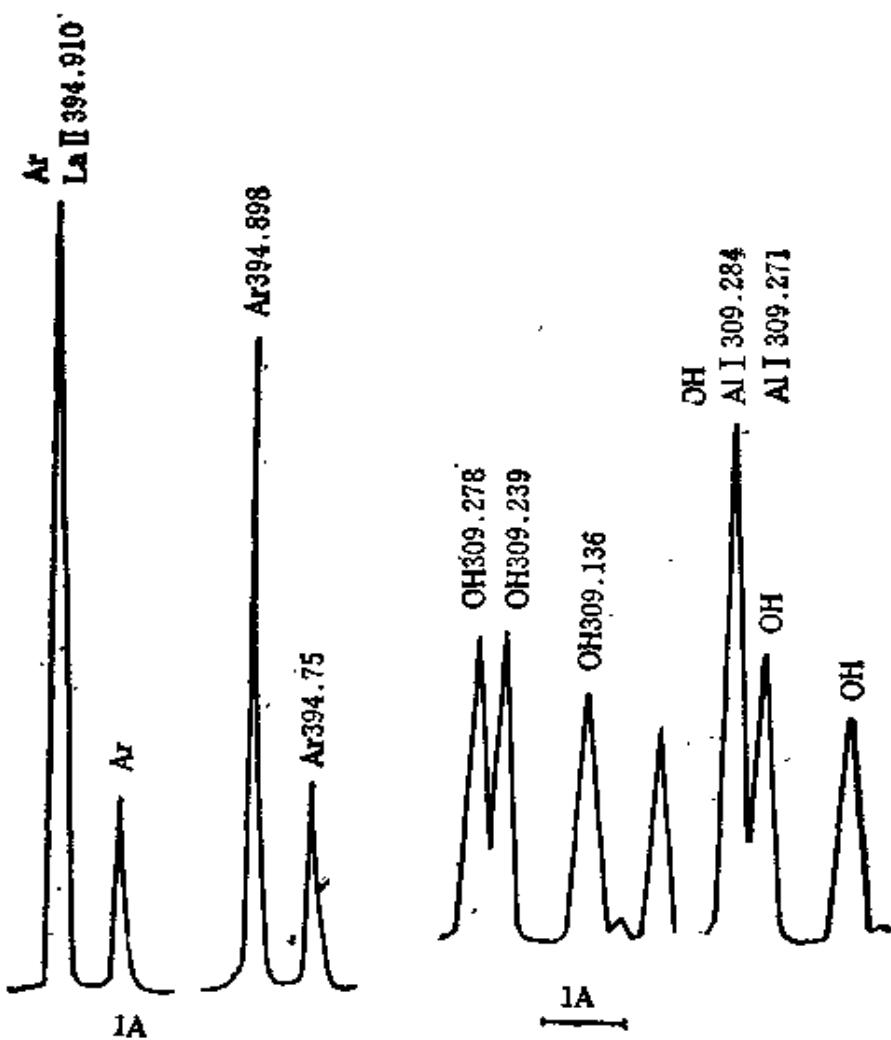


图3-17 Ar线对La的干扰  
La— $1\mu\text{g}/\text{ml}$  JY单色器

图3-18 OH带谱线对Al的干扰  
Al— $0.8\mu\text{g}/\text{ml}$  JY单色器

在使用光栅光谱仪的情况下，还应该注意到光谱级次的重叠问题，当级次为 $n$ 时，那么满足 $n\lambda$ 相等的所有波长的光谱均重叠在一起。如在一次谱线的600nm的位置测量时，将与2次谱线300nm、3次谱线200nm重叠。因此，如果要测量谱线300nm的强度时，除了考虑300nm附近的干扰线外，600nm和200nm附近的干扰线也干扰谱线300nm。一般，在闪耀波长的 $2/3$ —2倍的波长范围内谱线强度大，这时更应注意干扰线的影响。

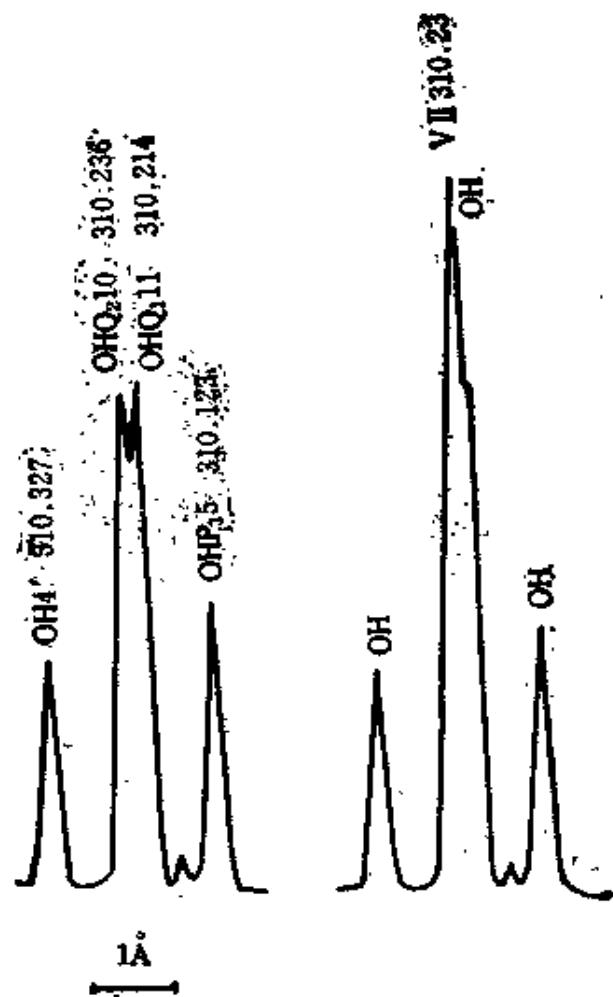


图3-19 OH带谱线对V的干扰  
V—0.1μg/ml, JY单色器

表3-2 谱线干扰表(波长nm)

分析谱线	干 扰 谱 线	分析谱线	干 扰 谱 线
AlI309.271	OH带309.271	OsI 442.047	Ru442.084 Cu?Ni?
396.153	Zr396.169	PtI219.618	CuI213.598 Fe213.596?
AsI193.759	W?Cl193.09 FeI193.727?		AlI213.473
199.035	W	253.565	FeI253.560
Bi249.678	FeI249.699 FeI249.653	185.891	AlI185.808
249.773	FeI249.772 FeI249.782	PbI405.782	MgI405.763
	AlI249.785	PbI220.351	Fe220.346?
BeI313.042	OH带313.028 P <sub>1</sub> (10)	PtI265.945	RuI265.962
BiI306.772	OH带306.778 R <sub>2</sub> (9)	SbI206.833	Fe?
CdI 228.802	As?	SeI196.090	Fe?
CeI 413.380	FeI413.387	SiI251.611	?
CoI 238.892	FeI238.863?	288.158	?
CrI 283.563	FeI283.546	SnI303.412	FeI303.454?
284.325	Ar284.337?	189.989	Zn189.98
357.869	?	SrI407.771	Cu407.771 Mo407.768
CuI282.437	OH带		CrI407.768
324.754	Ar324.755?	TaI, I301.254	CoI238.636
	NbI324.747	Tel317.514	OH带
DyI396.839	?	238.578	W238.616
FeI259.940	?	TiI337.221	NiI337.198 FeI337.268
GaI 417.206	TiI417.190	323.452	Ar324.755
GdI336.223	NH带	334.941	?
HgI253.652	FeI253.667?	Ui367.007	ArI367.067 Fe367.007
InI410.176	H <sub>a</sub> 410.173	424.167	ZrI424.169
LaI 394.910	Fe394.915	409.164	Mn408.994
433.374	ArI433.556	405.004	CrI405.003
MgI279.079	Mn279.108 Nb279.057	398.580	FeI398.617 LiI398.579
NbI405.893	Ce? Mn?	393.203	TiI393.202
358.028	Ce? Fe	386.592	FeI386.553
412.381	Ce? V?	385.985	FeI385.921 Fe385.991
371.302	Ce? Cr?	383.147	Ni383.169
NbI309.418	Vi309.420	374.641	FeI374.648

续表

分析谱线	干 扰 谱 线		分析谱线	干 扰 谱 线	
370.152	Fe370.109	Ti370.154	310.230	OH带	
367.258	Fe367.271	V367.240	WI400.875	TiI400.893	Fe400.887
367.007	Fe367.007		ZnI213.856	CuI213.853	
355.217	Fe255.211		ZnI202.551	CuI202.547	Mg202.582?
VI292.402	FeI292.385		206.191	Zr 206.185	
290.882	?				

## 2. 谱线变宽

由于ICP的温度高( $\geq 5000\text{K}$ )，激发机理独特，谱线变宽引起的光谱干扰是一个值得探讨的问题。变宽的原因如下：

### (1) 自然宽度

原子在激发态有一定的停留时间(寿命)，激发态的能级又具有一定的宽度，因而，谱线的波长(或频率)具有一定的宽度，这个宽度是原子自身固有的，称自然宽度。据Heisenberg测不准原理，自然宽度 $\Delta\nu_0$ 是与 $E_n \rightarrow E_m$ 的两个能级的激发态寿命 $\tau_n$ 和 $\tau_m$ 有关的，如下式所示：

$$\Delta\nu_0 = -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right) \quad (3-18)$$

如果低能级 $m$ 是基态的话，那么 $\tau_m$ 为无穷大，此时

$$\Delta\nu_0 = -\frac{1}{2\pi\tau_n} = -\frac{A}{2\pi} \quad (3-19)$$

这里， $A$ 为跃迁几率(transition probability)。由于

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\lambda^2 \Delta\nu_0}{c} \quad (\text{其中 } c \text{ 为光速}) \text{，所以}$$

$$\Delta\lambda_0 = \frac{A}{2\pi c} \lambda^2 \quad (3-20)$$

表 3-3 列出一些元素谱线的自然宽度，与其他变宽相比，这

个自然宽度通常是很小的，可以忽略。

### (2) Doppler变宽

这是一种由于原子的随机运动所引起的变宽，ICP中处于不断热运动的发光原子相对于观测仪器而运动着，这种相对运动引起的谱线变宽叫做Doppler变宽，其变宽宽度 $\Delta\lambda_D$ 如式2-12所示。由于ICP的温度十分高，所以 $\Delta\lambda_D$ 比较大，通常在 $(2-4)\times 10^{-3}$ nm的范围内(如表3-3所示)。

表3-3 各种元素变宽的半宽度( $10^{-3}$ nm)

元素	Ar		H		Li		Na		Mg		Ca	
	电离程度	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
$\lambda$	425.9	549.5	486.1	460.2	589.5	285.2	280.2	422.7	393.3			
$A(10^8 s^{-1})$	0.041	0.0178	0.084	—	0.63	4.95	2.66	2.18	1.50			
$\Delta\lambda_0$	$4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	—	—	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01			
$\Delta\lambda_D$	3.4	4.4	24.5	8.8	2.1	2.9	2.9	3.4	3.2			
$\Delta\lambda_R$	—	—	—	—	30	6	3	20	10			
$\Delta\lambda_L$	0.2	0.3	—	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2			
$\Delta\lambda_S$	0.9	19.3	90	20.8	0.1	0.03	0.006	0.06	0.01			

$\Delta\lambda_0$ ，自然宽度； $\Delta\lambda_D$ ，Doppler宽度； $\Delta\lambda_R$ ，共振宽度；

$\Delta\lambda_L$ ，Van der Waals宽度； $\Delta\lambda_S$ ，Stark宽度

### (3) 共振变宽(Resonance broadening)

在等离子体中，同种原子相互碰撞所产生的变宽称为共振变宽。这种变宽的产生多半是当碰撞的粒子浓度足够大，粒子之间容易发生碰撞而引起的。特别对于共振线，这种变宽是很严重的。如Ca I 393.4nm和Ca I 396.8nm在高浓度时，它们的共振变宽严重地干扰Al I 394.4nm和Al I 396.2nm，如图3-20所示。又如GaAs中B的测定时，由于Ga I 250.017nm和Ga I 250.070nm的共振变宽，使BI线受到干扰，如图3-21所示。

计算表明，共振变宽的宽度为

$$\Delta\lambda_R = -\frac{\lambda^5}{32\pi^2 c} \frac{g_r}{g_t} AN \quad (3-21)$$

式中， $g_r$ 、 $g_t$ 分别为激发态和基态的统计权重， $A$ 为跃迁几率， $N$ 为同种原子浓度，当高浓度时， $N \approx P/kT$  ( $P$ ——压力， $k$ —Boltzmann常数)。一些元素的共振变宽的数值列于表 3-3，可见共振变宽的 $\Delta\lambda_R$ 很大，必须考虑它对元素测定的干扰，特别是在红外区，这种干扰更加严重，因为 $\Delta\lambda_R$ 是 $\lambda^5$ 的函数。

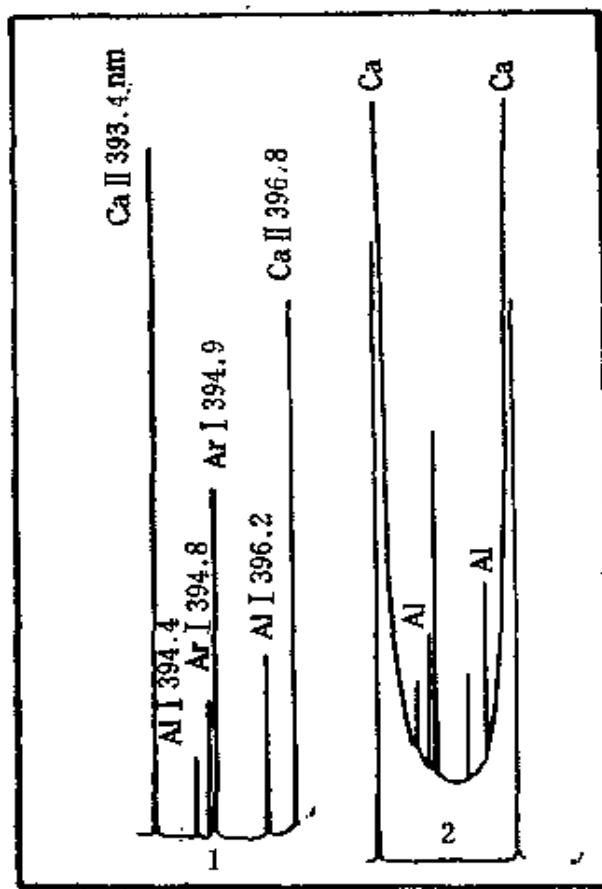


图3-20 Ca II 的共振变宽及对Al II 的干扰(JY单色器)  
Al——100ng/ml  
Ca——1. 剂量 2.1g/l

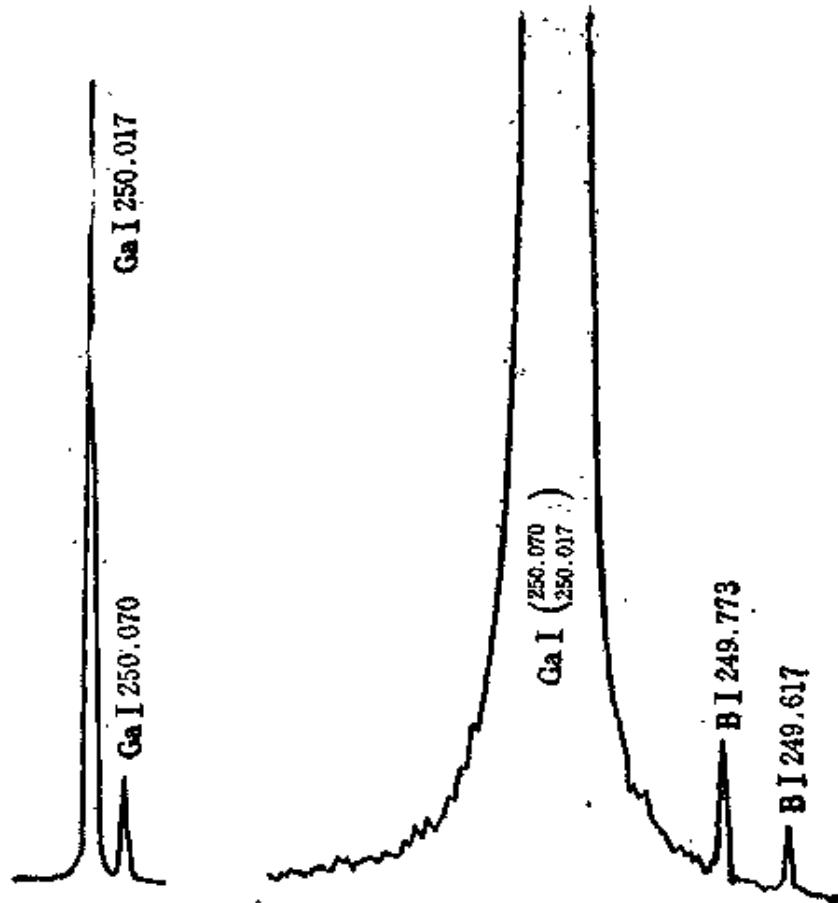


图3-21 GaI的共振变宽对GaAs中B测定的干扰(Sopra单色器)

#### (4) Van der Waals变宽

在ICP发射光谱分析中，这种变宽也是很常见的，它是由微量元素的原子跟中性Ar原子的碰撞而产生的。这类变宽为

$$\Delta\lambda_L = \frac{2\lambda^2\sigma^2 P}{\pi ckT} \sqrt{2\pi R \frac{T}{\mu}} \quad (3-22)$$

式中， $\sigma = \frac{r_x + r_{Ar}}{2}$ ， $r_x$ 和 $r_{Ar}$ 分别为微量元素的原子和Ar的原子半径( $r_{Ar} = 1.9 \times 10^{-10}$ m)， $P$ 为气体压强， $k$ 为Boltzmann常数， $T$ 为气体绝对温度， $R$ 为气体常数， $\mu$ 为折合质量(reduced mass)等于

$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 。部分元素的  $\Delta\lambda_L$  值列于表 3-3。从表的数值可知，与 Doppler 变宽相比，这个值  $\Delta\lambda_L$  相对来说是比较小的。

#### (5) Stark 变宽

在ICP 光源中的辐射原子，实际上是处于电磁场中的，此时辐射原子与带电粒子（电子或离子）碰撞，由于受到电磁场作用，使发光原子能级发生分裂，于是造成谱线变宽。这种变宽称为 Stark 变宽，其变宽  $\Delta\lambda_s$  与其他几类变宽相比是很小的，如表 3-3 所示。因此从分析的观点看来，Stark 效应并不构成主要的影响。但是部分 H 线的 Stark 效应严重，如图 3-22 所示的  $H_{\beta} 397.007 \text{ nm}$  的 Stark 变宽，使  $\text{Ca I} 396.847 \text{ nm}$  受到严重的干扰。同时 500—600 nm 的部分 Ar 线也出现 Stark 变宽，干扰其他谱线，如图 3-23 所示。

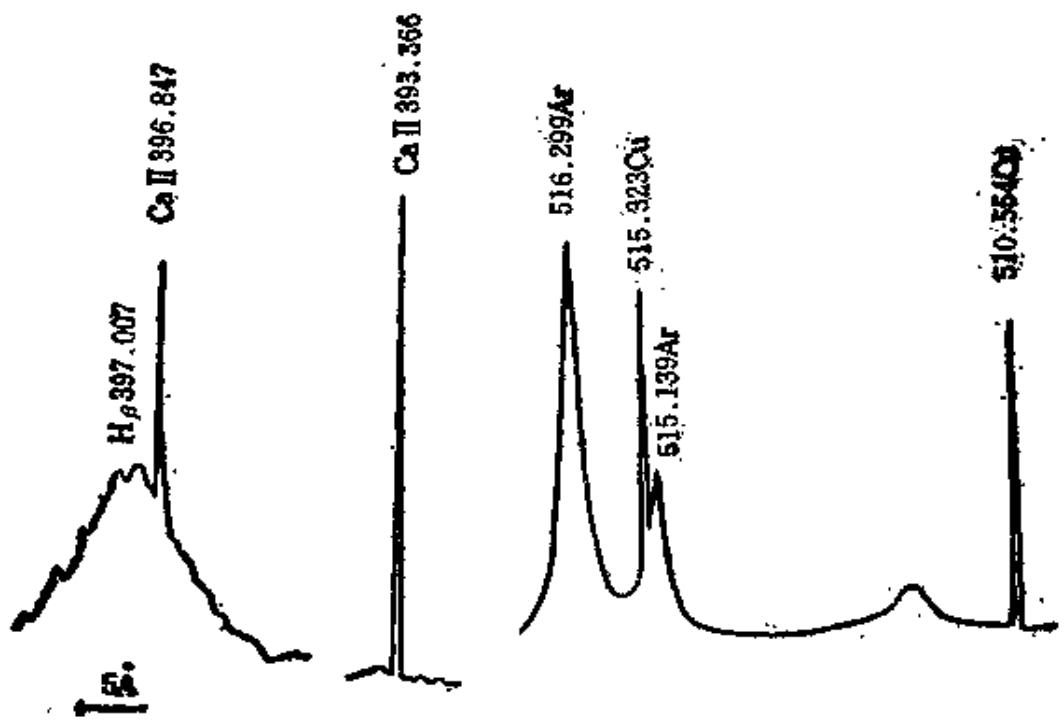


图 3-22  $H_{\beta}$  的 Stark 效应覆盖  $\text{Ca I}$

图 3-23 Ar 的 Stark 效应覆盖 Cu

综上所述，自然宽度可以忽略不计，Stark 变宽仅发生在部分H线和某些Ar线，故对谱线变宽作用较大的，主要是Doppler变宽，其值在 $2 \times 10^{-3}$  nm 和  $4 \times 10^{-3}$  nm 之间。如果干扰线和分析线的强度相似，如这时谱线变宽主要是 Doppler 效应，就要求两条谱线的波长差为 0.02nm 才能分辨开。如果分析线与干扰线相比很弱（如微量和主量时），干扰线侧翼的强度将严重干扰分析线强度的测定，如这时谱线变宽主要是碰撞变宽，则两条谱线的波长差至少要 0.05—0.06nm 才能分辨开来。如果干扰线是高浓度元素的共振线，那么波长差需要 10nm。在实际分析中所分析的元素往往都是微量的，若谱线变宽主要是碰撞变宽，特别是基体发射大量谱线时，要找到分析线和干扰线的波长差达 0.05nm 是不容易的，此时，往往不能采用最灵敏的线而需另找次灵敏线。

### 3. 背景

这里论述的背景指连续背景，产生这类背景的主要原因是：

#### (1) 复合辐射、轫致辐射和黑体辐射

其他等离子体（如电弧、火花等）中，由炽热的电极头或弧焰中一些炽热的固体质点（如碳）的辐射所引起的黑体辐射而造成的背景是十分严重的，但是在ICP 中，黑体辐射可以不考虑。

当离子与电子复合时，如  $\text{Ar}^+ + e \rightarrow \text{Ar} + h\nu$ （连续），电子所具有的能量就以电磁波的形式辐射出，称之为复合辐射。而当在离子的电场中受到加速的电子与中性原子发生非弹性碰撞时，可失去部分动能，从而辐射出光子，这种辐射称为轫致辐射。这两种辐射导致了连续背景，理论上其强度为

$$\left. \begin{aligned} I_\nu &= K \cdot \frac{N_e N^+}{(kT_e)^{1/2}} & (\nu \leq \nu_1) \\ I_\nu &= K \cdot \frac{N_e N^+}{(kT_e)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{h(\nu_1 - \nu)}{kT_e}\right\} & (\nu > \nu_1) \end{aligned} \right\} \quad (3-23)$$

式中：K——常数， $N_e$ ——电子密度， $N^+$ ——离子密度， $T_e$ ——

电子温度,  $v_1$ ——与离子能级有关的波数。可见, 连续背景的强度与电子密度和离子密度的乘积成正比。但是在ICP中, 这两种辐射中哪一个影响更大尚无一致的结论, 一般认为在短波部分复合辐射的影响大, 而在长波部分轫致辐射的影响大。

### (2) 分子的辐射

在ICP光谱中, 也经常观察到 NO、OH、CH、N<sub>2</sub>、NH 和 CN 等分子谱带, 如图 2-19 和图 2-20 所示。这类分子谱带是由许多波长相差很小而波长范围很宽的谱线组成的, 用分辨率低的光谱仪不能分开, 因此它总是和线光谱重叠在一起, 成为分析线的背景。

### (3) 杂散光

进入光谱仪的光在光学元件或构造材料等各处散射, 形成杂散光进入检出器而成为背景。因此, 背景会随着光学元件质量和配置的适当与否以及遮光性能变化而变化。光栅的缺陷也会引起背景, 如光栅常数周期性变化造成的罗兰鬼线, 个别小范围内光栅常数的不规则变化, 光栅刻线内表面的疵点和铝膜的缺陷, 光栅刻槽形状不规则或受损产生的杂散光等, 均可形成背景。在ICP发射光谱中大量基体的存在, 特别是像Ca、Mg等所产生强谱线, 当其与测试元素共存时, 它们受到光栅散射所产生的背景将更加严重。例如, 试样中存在Ca时, Ca的强线393.4nm, 396.8 nm, 422.7 nm 等不仅对其近邻的分析线强度影响很大, 而且它的杂散光对远离它的谱线强度也有影响。图 3-24 表明这些 Ca线对ZnI213.9 nm 也产生背景的干扰。

近年来, 用全息技术制得的光栅, 比用普通光刻机制得的光栅, 其散射光大大减小(可达1/10以下)。除此之外, 为了减少光谱仪内部的杂散光, 光谱仪内的所有金属零件都要涂上黑色, 盖黑布, 在一些地方要安遮光板。如需要的话, 在各检出器前安上干涉膜滤光片或使用对可见光来说灵敏度低的光电倍增管。

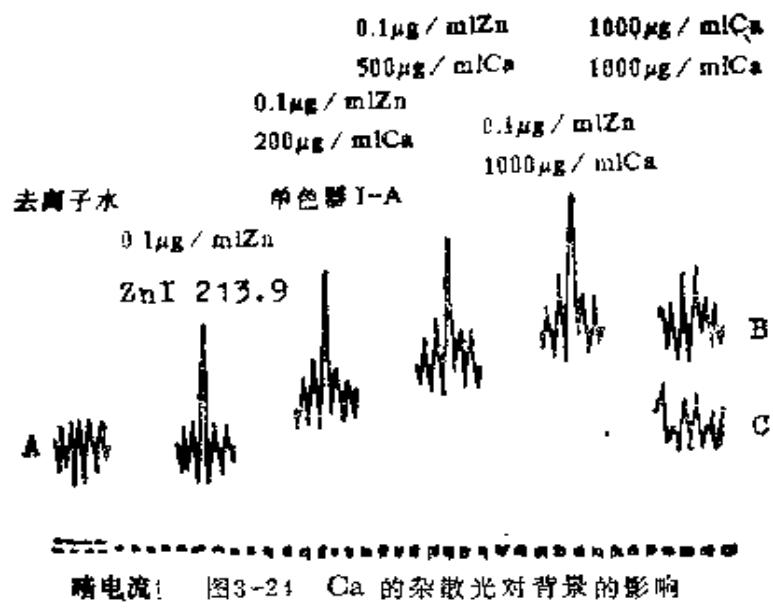


图3-24 Ca的杂散光对背景的影响

进入检出器的光束，对于线光谱来说，其强度与狭缝大小成比例，对于连续光谱来说与狭缝大小的<sup>2</sup>次方成比例，所以狭缝应尽可能小些，才能使信噪比增大。然而，狭缝过小，谱线自身的强度变小，分析误差就变大。假定分光器的焦距为 $f$ ，谱线的波长为 $\lambda$ ，准直管的有效口径为 $D$ 时，则正常狭缝的大小为 $w = f\frac{\lambda}{D}$ 。在定量分析中可取用 $w$ 值的2—3倍较为合适。如果狭缝比 $w$ 小，分辨率也并不能改善，而谱线的强度反而急剧减小。在单道光谱仪中，入射狭缝和出射狭缝多半取一样大小，而在多道光谱仪中，出射狭缝往往取比入射狭缝大1.5—2.5倍，这样可以使由于温度变化等原因所引起的波长移动而产生的误差减小。

## 二 化学干扰

在等离子体内，被测的元素跟其他元素生成化合物使自由原子数或离子数减少，因而使被测元素的谱线强度发生变化所引起的干扰，叫做化学干扰。ICP发射光谱分析中，这种干扰比其他等离子体光源要小得多。其原因是ICP具有环状结构，分析物质

在通道中停留的时间长，加上通道中温度高(约6 000 K)，一些稳定难熔化合物难以形成。例如，在火焰发射光谱中， $\text{PO}_4^{3-}$ 对Ca的谱线强度干扰十分严重，因为在火焰中形成了稳定的难熔化合物 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，使游离的Ca原子或离子减少，以致Ca谱线的强度降低。但在ICP发射光谱分析中，增加 $\text{PO}_4^{3-}$ 的浓度，对Ca的谱线强度影响不大，只有当 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}$ 的摩尔比很大时，才出现干扰。Larson等人报导在 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}$ 摩尔比值接近1 000时才观察到 $\text{PO}_4^{3-}$ 对Ca的谱线强度稍有抑制现象，如图3-25所示。但是这种抑制作用的产生可能是由于此时 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的浓度超过5%，使溶液粘度发生改变而产生的物理干扰。

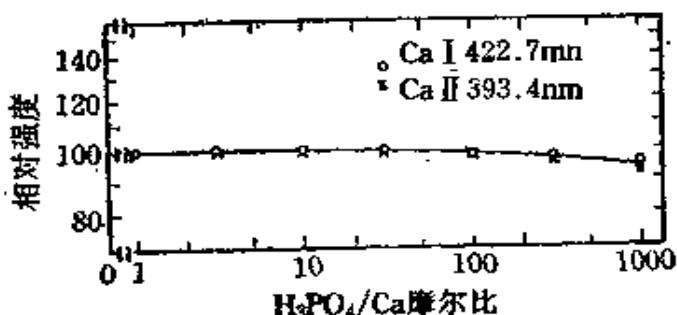


图3-25  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 对Ca发射强度的影响  
(Ca 0.5微摩尔/ml)

又如，在火焰中，增加Al的浓度所出现的Ca游离原子受到抑制的现象，也可以归因于高温化合物 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_8$ 等的形成，以及Ca被难熔氧化铝基物所包裹的作用。但在ICP发射光谱中，Greenfield等人曾报导Al/Ca摩尔比达到50时，Ca原子的谱线强度没有多大变化。Larson等人也报导过在低摩尔比时，Ca的谱线强度也不受Al的影响，这说明在ICP中没有形成化合物，所以没有干扰，但是在Al/Ca摩尔比接近100( $1350\mu\text{g}/\text{ml}$ Al)时，在15mm观测高度处，可观察到Ca原子及离子谱线的发射强度稍许受到抑制。

### 三 物理干扰

所谓物理干扰，是由于溶液中粘度、表面张力和密度的改变引起了进气速度、雾化过程、气溶胶和溶剂输送到ICP等一系列过程的变化，从而影响到谱线的强度。由于进气速度和雾化性能是影响ICP发射光谱的重要因素，因此也要注意这种干扰。

在ICP中，借助围绕在毛细管周围并与毛细管平行的高速氩气流将溶液样品引进等离子体光源，形成的压差使溶液提升并通过毛细管，其流速 $Q$ 近似为

$$Q = \frac{\pi R^4 P}{8\eta L} \quad (3-24)$$

式中： $R$ ——毛细管直径， $\eta$ ——粘度， $P$ ——压差， $L$ ——毛细管长度。可见溶液粘度和雾化器的结构会影响溶液的提升速度，从而影响在ICP中激发的粒子数。溶液雾滴大小可直接影响谱线的发射强度。在采用间接雾化时，可形成较大的雾滴，这时在气溶胶到等离子体光源过程中，将有较多的液滴从排液管中排出，于是使被激发的物质减少。若用低功率等离子体光源，则大的雾滴在通过高温区域时，不能得到完全蒸发，这样的结果使被测元素的强度降低。当使用气动雾化器，且 $30 < \sigma < 73$ ,  $0.01 < \eta < 0.3$ ,  $0.8 < \rho < 1.2$ 时，雾滴直径与溶液性质的经验关系可表示如下：

$$d_o = \frac{585}{v} \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} + 597 \left( \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{1/2}} \right)^{0.45} \left( 1000 \frac{Q_{\text{液}}}{Q_{\text{气}}} \right)^{1.6} \quad (3-25)$$

式中： $d_o$ ——雾滴平均直径( $\mu\text{m}$ )， $v$ ——气体流速( $\text{m/s}$ )(或者严

格地说是气液两者速度之差),  $\rho$ —液体密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\eta$ —粘度 ( $\text{P}$ ),  $\sigma$ —表面张力 ( $\text{dyn}/\text{cm}$ ),  $Q_{\text{液}}$ 、 $Q_{\text{气}}$ —液体和气体流量 ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )。可见, 雾滴的大小和溶液的粘度、密度和表面张力也有关。计算表明, 使用气动雾化器时, 雾滴半径为数十微米。

当使用超声波雾化器时, 雾滴平均直径可用下式表示:

$$d = 0.34(8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \quad (3-26)$$

式中:  $f$ —超声波的频率。可见雾滴直径也与溶液的物理性质有关。一般超声波的频率为 0.8—1MHz, 故从式 (3-26) 计算雾滴的直径为数微米, 于是进入ICP 的试样量将增加, 谱线的强度也因之增大。

在使用矿物酸的情况下, 随着酸浓度的增加, 表面张力的变化没有像密度和粘度的变化那么大。图 3-26 表示  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度变化所引起的溶液粘度、提升率和谱线强度变化的情况。

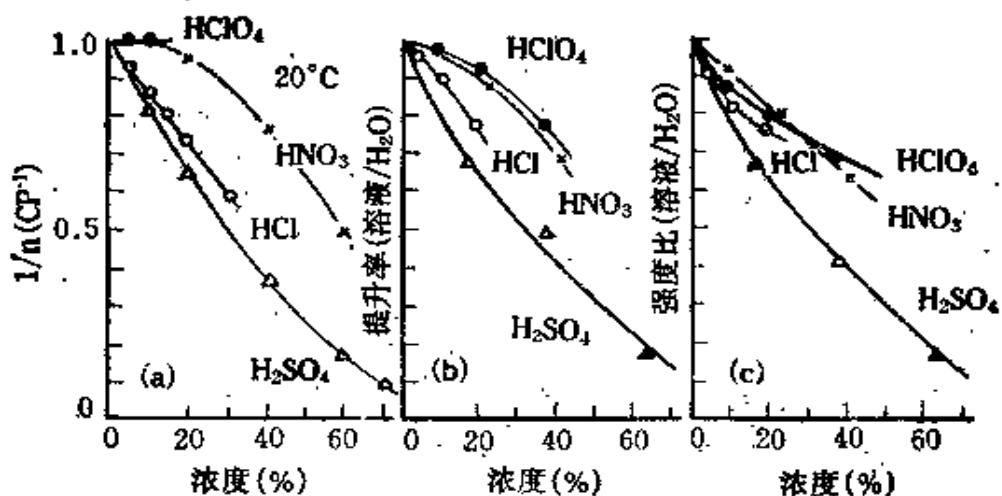


图3-26 酸浓度对粘度、提升率和谱线强度的影响

被测溶液所含的试样含量将直接影响到分析线的发射强度,

其原因也是由于溶液的粘度和密度发生了变化。例如分析 Al 合金中的 Zr 时, Al 的浓度一高, 溶液的粘度和密度就变大, 雾化量就减少, 同一浓度 Zr 的谱线强度也就降低, 如表 3-4 所示。在石油分析中, 从挥发油到重油、原油, 其粘度和密度差更大, 因此对试样的提升率、雾化效率和发射强度的影响更大。同一种油的稀释倍数不同, 则得到的谱线强度也将显著不同, 如表 3-5 所示。

表3-4 溶液中试样含量对发射强度的影响

Al浓度 (%)	动粘度 (cst)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粘度 (cp)	提升率 (ml/ min)	回收量 (ml/ min)	回收量 提升量	导入量 ml/min	发射强度 (相对值)
0	1.050	1.044	10.97	0.71	0.59	0.83	0.12	1.00
0.1	1.067	1.045	1.116	0.64	0.55	0.86	0.09	0.82
0.2	1.097	1.049	1.150	0.61	0.53	0.87	0.08	0.70
0.5	1.157	1.058	1.225	0.59	0.52	0.88	0.07	0.56
1	1.281	1.061	1.359	0.52	0.46	0.88	0.06	0.50
2	1.642	1.088	1.787	0.44	0.39	0.89	0.05	0.41

Zr1343 8nm(5ppm)

表3-5 石油产品的不同稀释倍率对Fe的发射强度的影响

试样	稀释倍率	动粘度 (cst)	比 重	绝对粘度 (cp)	相对发射强度
1	20.0	0.8086	0.8032	0.6495	1.00
2	12.5	0.8619	0.8045	0.6934	0.95
3	9.56	0.9105	0.8063	0.7341	0.91
4	7.83	0.9773	0.8074	0.7891	0.88
5	6.27	1.021	0.8085	0.8255	0.87
6	4.98	1.129	0.8109	0.9155	0.86

Fe1259.9nm(10ppm)

水溶液里加入有机化合物，会使溶液的粘度发生变化，从而使进入雾化器的溶液提升率变化，这种变化导致信号强度的增强或减弱。例如水溶液中加入乙醇、丙酮、甲醇或醋酸等使溶液的物理性质改变，从而降低了溶液的提升率，如图3-27所示，这本应该导致信号强度的减弱，然而，在不同浓度的丙酮、乙醇、醋酸或柠檬酸存在下，测定La I 408.67nm 或其他稀土元素的谱线强度的结果表明，除柠檬酸以外，其他三种有机物的存在均使谱线的强度增加，如图3-28所示。Greenfield 等人导出了含有有机物的水溶液中分析线强度 $I$ 的经验公式：

$$I = I_w \left[ \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{1/2}} \right] \left[ \left( \frac{7.055}{\eta} \right) + 1.245 \right] \quad (2-27)$$

式中 $I_w$ 为不含有机物的水溶液中的分析线强度，等式中也出现和

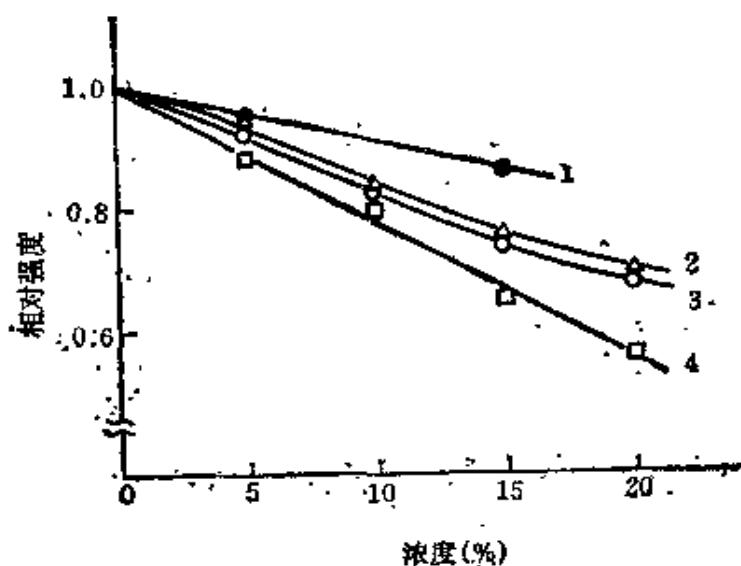


图3-27 水中有机物浓度对溶液提升率的影响

1—醋酸 2—丙酮 3—甲醇 4—乙醇

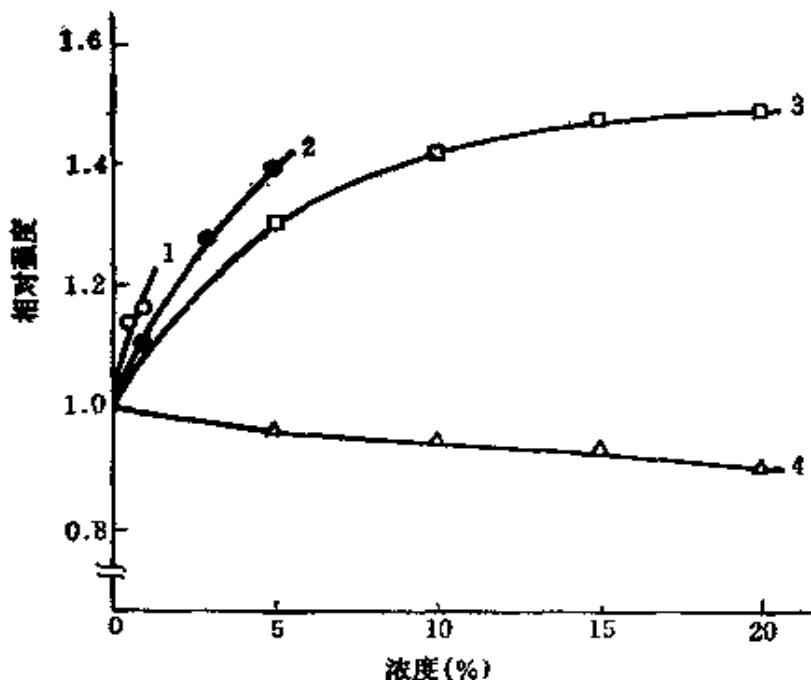


图3-28 有机物对LaI 408.67 nm谱线强度的影响  
1—丙酮 2—乙醇 3—醋酸 4—柠檬酸

雾滴直径公式(3-25)相同的项  $\frac{\eta}{(\sigma\rho)^{1/2}}$ ，可见由于雾滴直径的变化，引起气溶胶输送进ICP的效率发生变化，它对信号强度的影响是起主要作用的。

如果在进样中有去溶装置，气溶胶在去溶过程中，将有一部分随冷凝器的废液排出，或者沾附于器皿壁上而使被分析的物质遭受损失，其损失量与许多因素有关，如分析物质及基体的性质、去溶温度和载气流速及试液中所含盐类性质等。这种干扰可称为去溶干扰，实际上它也是物理干扰的一种。

#### 四 电离干扰

碱金属等元素的电离能低，在ICP发射光谱分析中，如这些元素大量存在于试样中，将对测定元素产生一定影响。这是因为

易电离元素的存在，它的电离使电子密度增加，于是待测元素的电离平衡 $M=M^++e$ 向相反方向进行，因此，中性原子数增多而离子数减少，导致中性原子线强度增强，而离子线强度减弱。一般把这一现象称为电离干扰。

河口等人指出了Li对Ca的中性原子线和离子线强度的影响，如图3-29所示。可见，碱金属对同一元素的原子线和离子线强度的影响是不同的，而且这种影响在不同的观测位置也有明显的差异。

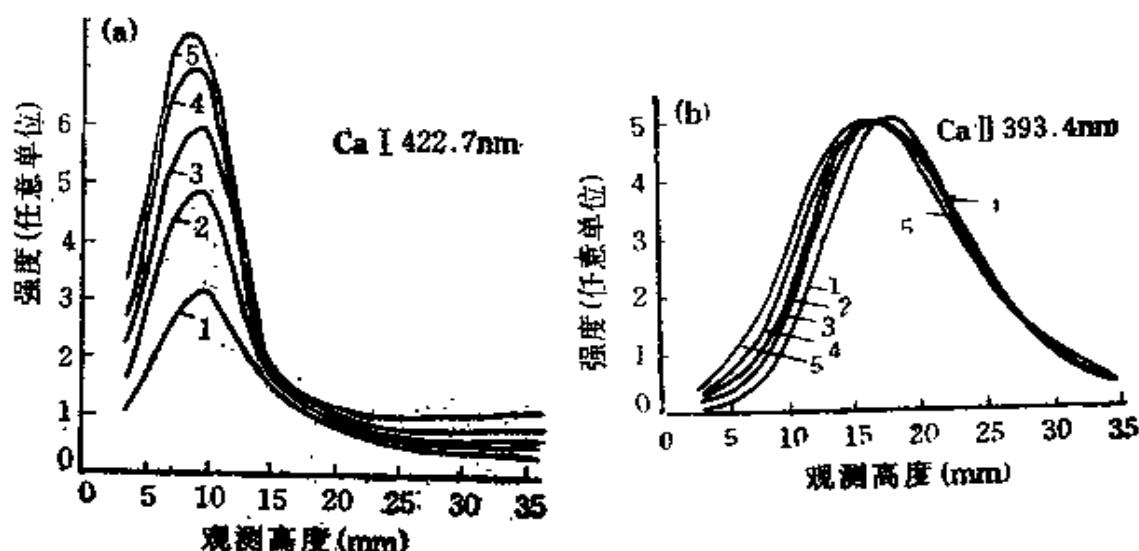


图3-29 Li对Ca的(a)原子线和(b)离子线强度的影响  
Li浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ):(1)0,(2)100,(3)300,(4)1000,(5)3000

不同的碱金属对不同元素的谱线或者对于同一元素的原子线和离子线强度的影响也不同。图3-30表示Li、Na、K浓度均为 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，对Ca、Al、Cu谱线强度的影响。可见在观测位置5—15mm的范围，其影响程度依Li、Na、K的次序减小，即在5—15mm范围内碱金属的干扰是比较大的，且随着激发电位的增高(Ca I 422.7nm, 2.9eV; Al I 396.1nm, 3.1eV; Cu I 324.7nm, 3.8eV; Ca II 393.4nm, 9.2eV)而降低。

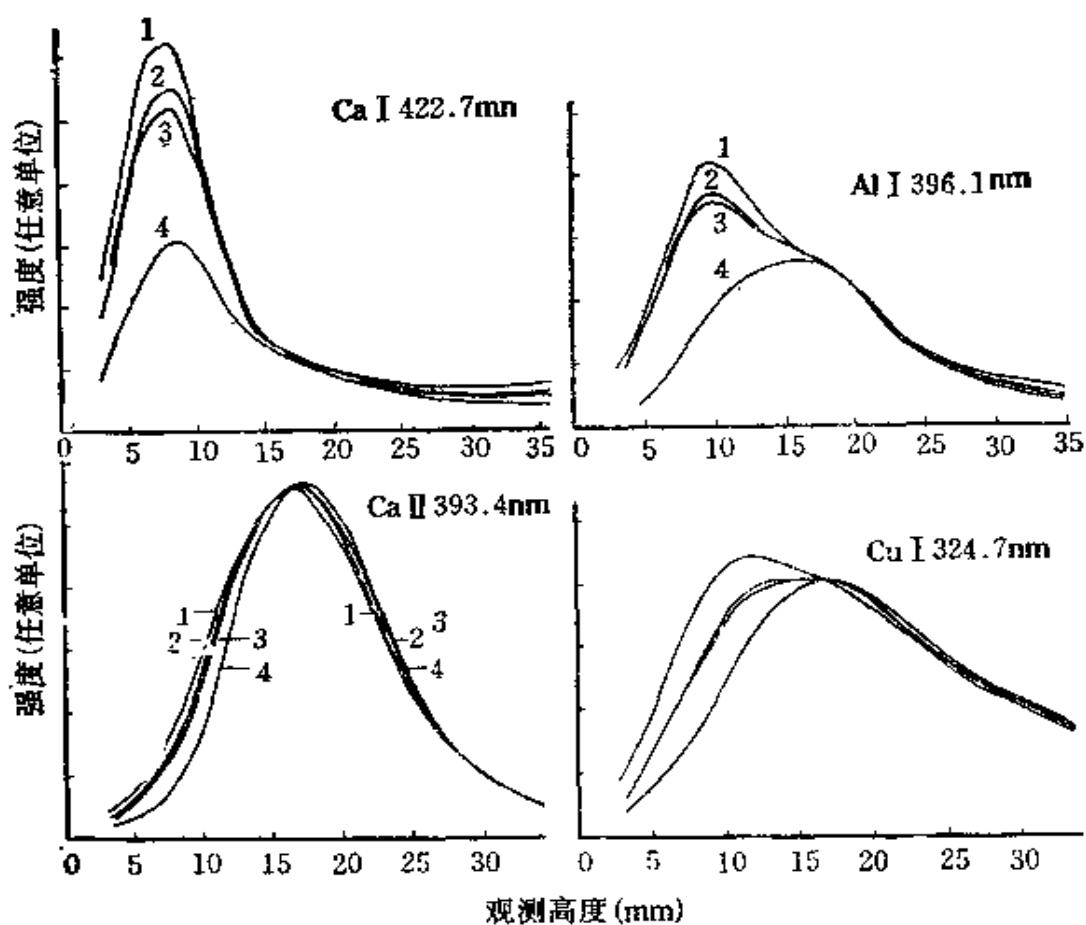


图3-30 Li、Na、K对Ca、Al、Cu谱线强度的影响，基体元素  
( $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ )：曲线1——Li，曲线2——Na，曲线3——K，曲线4——均不存在

碱金属的存在对谱线强度的影响与载气流量和输入功率也有关。图3-31和图3-32分别表示Na存在( $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ )时，载气流量和输入功率对Cu I 324.7 nm谱线强度的影响。为避免混乱，将每对曲线的强度标尺原点上移。由图可见，在较低的观测高度上，载气流速和输入功率变化时，Na对谱线强度的影响较大，但在一定的观测位置，载气流量和输入功率的变化对强度的影响则较小，这个观测位置会随着载气流量和输入功率的变化而稍有移动。

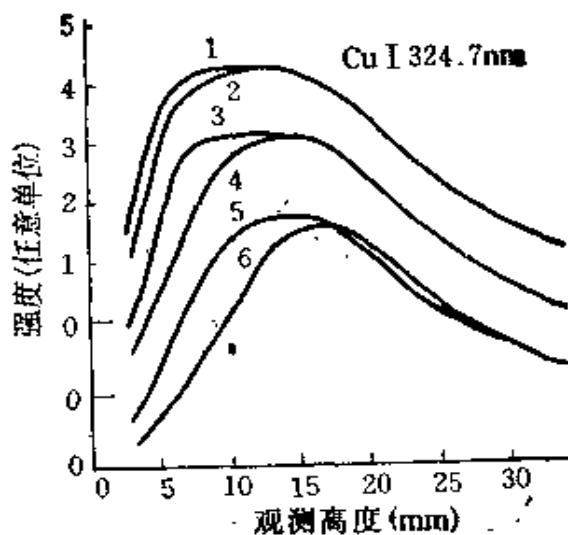


图3-31 Na存在下载气流量对CuI $324.7\text{nm}$ 强度的影响  
 (1)(3)(5)——Na存在( $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ ) (2)(4)(6)——Na不存在  
 载气流量(升/分);(1)(2)——0.7,(3)(4)——0.8,(5)(6)——0.95

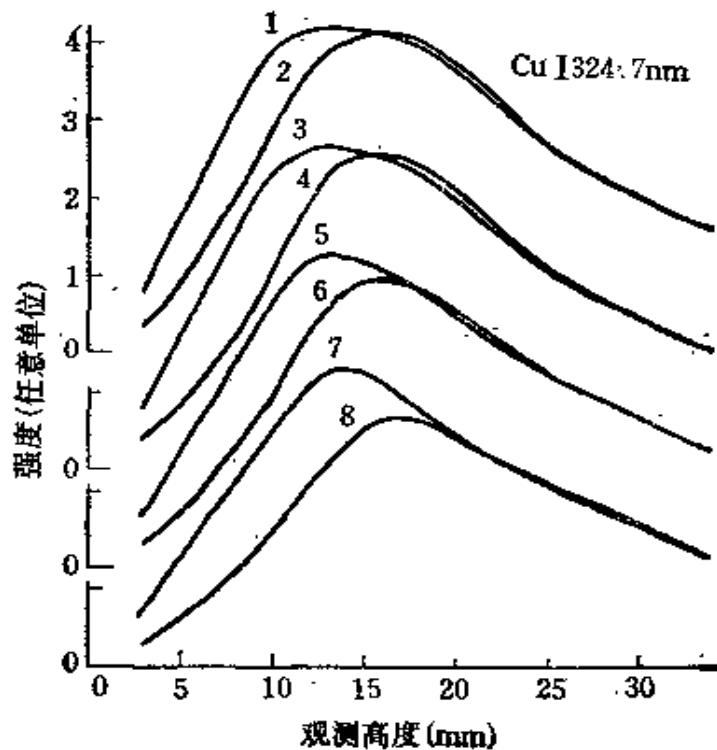


图3-32 Na( $1000\mu\text{g}/\text{l}$ )存在下, 输入功率对CuI $324.7\text{nm}$ 强度的影响  
 曲线1,3,5,7——Na不存在, 曲线2,4,6,8,——Na存在  
 功率(kW):曲线1,2——1.7, 曲线3,4——1.5, 曲线5,6——1.3, 曲线7,8——1.1

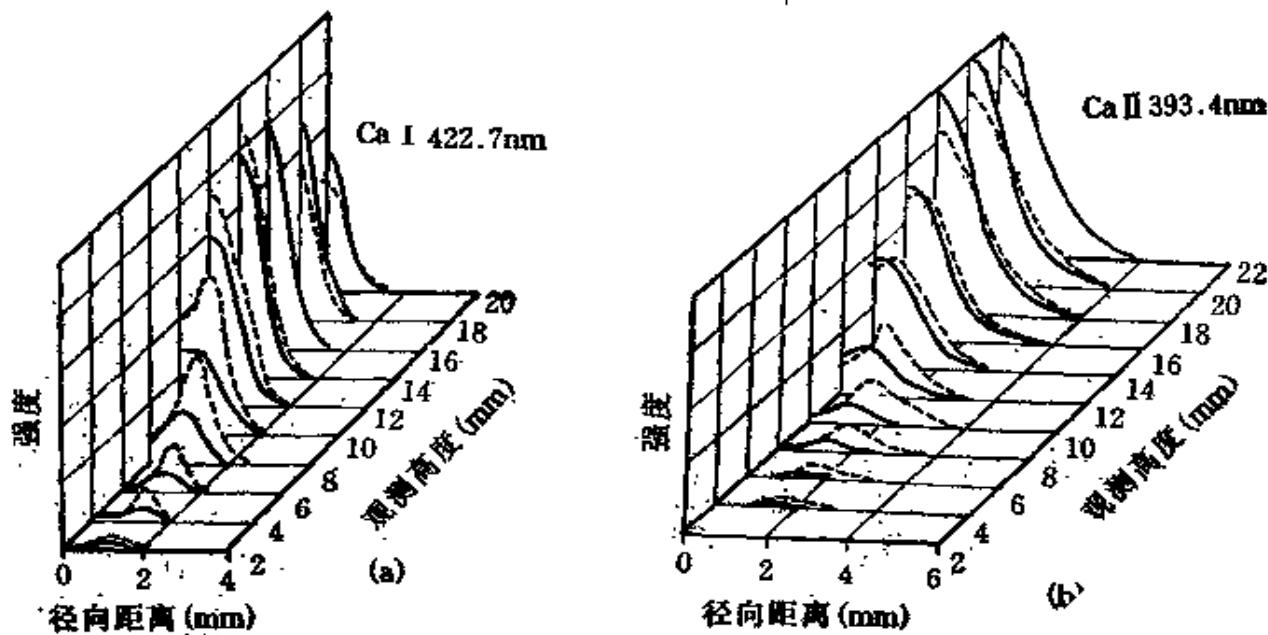


图3-33 在不同观测高度Na对Ca线强度的径向分布的影响

易电离元素对谱线强度的径向分布也有影响。图3-33表示在不同观测高度上Na的存在对Ca I 422.7nm和Ca II 393.4nm 径向强度分布的影响，实线不含Na，虚线含Na(摩尔比为100:1)，从图中可以看出，在不同的观测位置和径向距离上 Na 对谱线强度的影响是不同的。

要对易电离元素的影响作详细的解释，就需要将游离原子、离子和温度等的空间分布以及电离平衡、Ar气作用、功率的影响等因素联系起来考虑。但是，只要适当地控制这些条件，对大多数的元素来说，这类电离干扰是很小的，或者说，其影响可以略去不计。

## 五 干扰的抑制和校正

在ICP发射光谱分析中，只要控制好操作条件，如气体流量、观测高度和输入功率等，化学干扰和电离干扰就可以大大减小，甚

至可消除光谱干扰和物理干扰。但在一般情况下仍会出现一些干扰现象，故要进行抑制和校正。

### 1. 谱线重叠的校正

谱线重叠干扰情况在工作中经常遇到，现讨论它们的干扰情况及校正方法。

(1) 分析线与干扰线完全重叠。校正方法有：

a. 另选分析线。如测定钢中La时，它的灵敏线 La I 394.910 nm 会受 Fe、Ar、Cr 等线重叠干扰，这时可选用次灵敏线 La I 408.672 nm 进行测定，但灵敏度将下降。

b. 选用二次或三次谱线。如 PI 213.6199 nm 可能受 Cu I 213.5976 nm, Fe I 213.6190 nm, Fe I 213.5957 nm, Mo I 213.6090 nm, Ti I 213.5720 nm 等干扰，这时如采用 P 的二次谱线虽可避免上述诸线的干扰，但 Ar I 427.2168 nm 有干扰，如果采用 P 的三次谱线就可完全避免它们的干扰了。

c. 强度差法。设分析线的总强度为

$$I_{a+g} = I_a + I_g$$

式中  $I_a$  为分析线强度， $I_g$  为干扰线强度，校正时，可在干扰线附近选择一稍强的同一元素的另一条线作为核对线（要求激发电位、电离电位等相似），即如原子线干扰时可用同一多重线，分子线干扰时可用同一振动组分，则根据核对线强度可得

$$I_g = kI_h \quad (3-29)$$

式中  $I_h$  —— 核对线强度， $k$  —— 干扰线强度与核对线强度的比值，它可由计算求得，也可由波长表中查出，当然最好通过实验求出，所以只要选择好核对线，而  $k$  是常数，于是

$$I_a = I_{a+g} - kI_h \quad (3-30)$$

例如分析钢中 B 时，为了校正 Fe I 249.782 nm 对 Bi 249.772 nm 的干扰，可用 Fe I 251.176 nm（激发电位为 7.62 eV，Fe I 249.782 nm 的激发电位为 7.80 eV）作核对线。

(2) 分析线与干扰线部分重叠。校正方法除选择其他谱线外，也可采用以下方法：

a. 选择操作参数。如分析石油中的P( $\approx 1000\text{ppm}$ )时，若用PI213.618nm作分析线，会受Cu II 213.598nm干扰，选用适当的观测高度可以消除或降低它的干扰。如图3-34所示，可见在较低的观测高度处测量，干扰可以减小，信噪比可以大大增加。

b. 使用高分辨率的光谱仪。例如使用中阶梯光栅光谱仪(在200nm处的倒线色率可达 $0.033\text{nm/mm}$ )，亦可将Cu II 213.598nm和PI213.618nm分开如图3-35所示，同时也可将其近旁的Fe I 213.596nm和Fe I 213.652nm很好的分开，如图3-36所示。

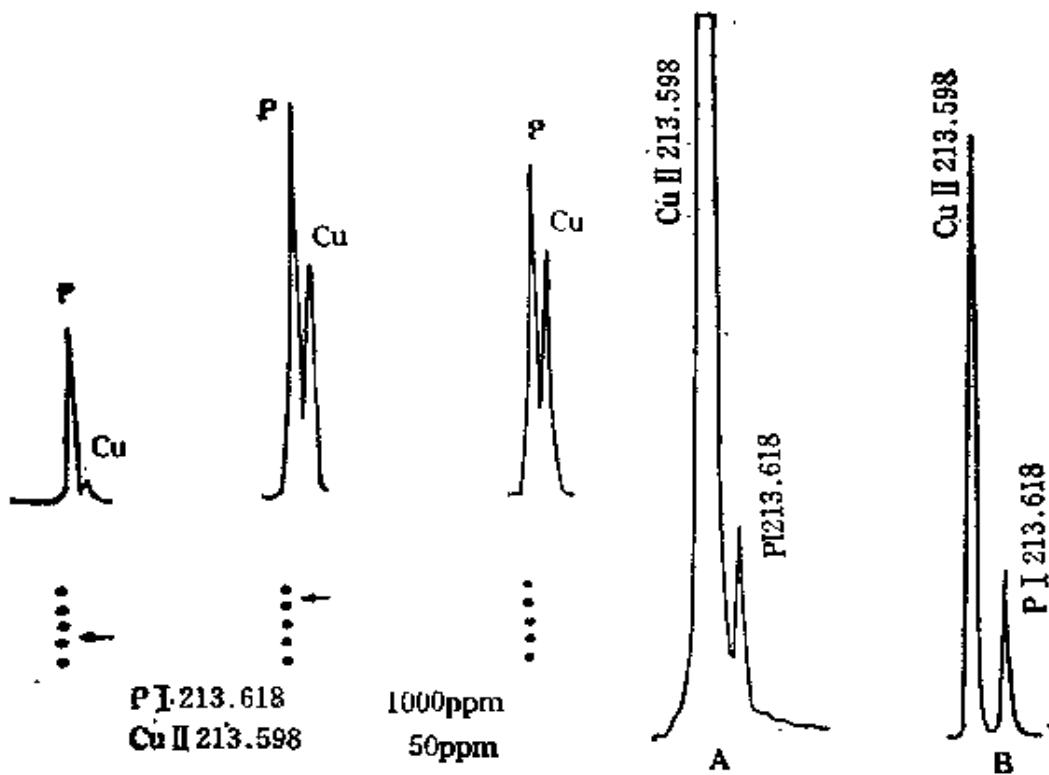


图3-34 在不同观察高度上  
Cu对P的干扰情况

图3-35 Cu对P的干扰  
P: 10 $\mu\text{g/ml}$   
A: Cu 500, B: 20 $\mu\text{g/ml}$

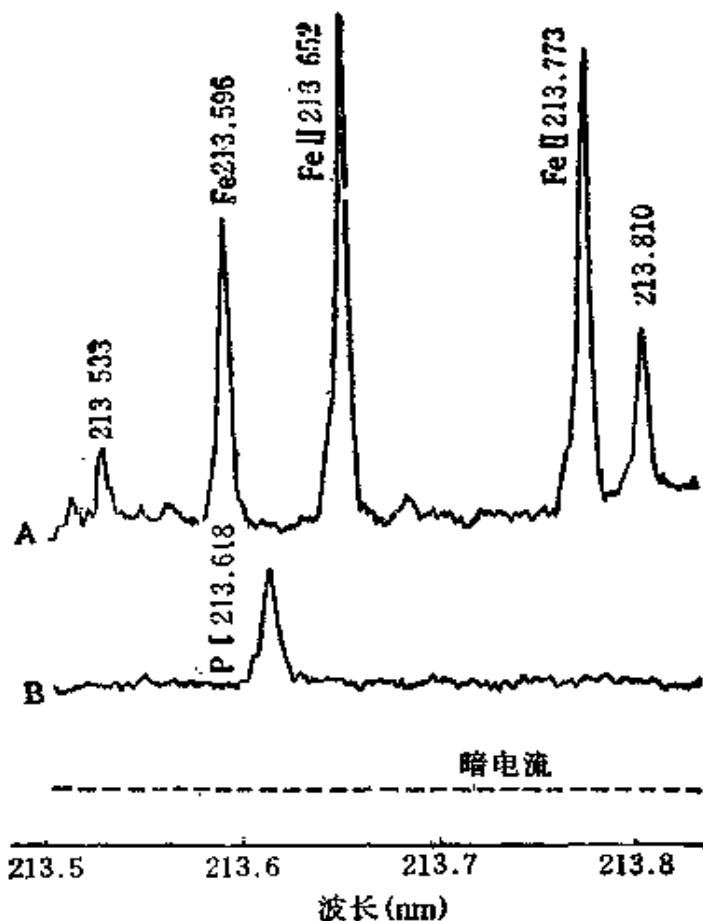


图3-36 Fe存在下PI213.618nm附近的波长扫描  
A:Fe 5mg/ml; B:P 2 $\mu$ g/ml

## 2. 背景干扰的校正

谱线的总强度  $I_{a+b}$  是指谱线的净强度  $I_a$  和背景强度  $I_b$  之和, 所以

$$I_a = I_{a+b} - I_b \quad (3-31)$$

背景在分析线附近的分布可如图3-37所示。

- a. 背景在分析线两侧对称分布, 这时只要测出  $A$  或  $B$  点的背景强度  $X'$ , 从峰值  $x$  中减去, 即可求得分析线的净强度。
- b. 背景在分析线两侧不对称,  $A$  点较  $B$  点强度低。

c. 背景在分析线两侧也不对称，但A点较B点强度高。

以上b、c两种情况，可从中心波长X两侧取等距离的A、B两点，分别测出其强度，然后取其平均值 $\frac{a+b}{2}$ ，再从峰值中减去即得净强度。

用二次微分光谱也可消除背景干扰。如在火焰发射光谱测定Ba时，由于Ca会形成CaOH分子带而有干扰，用二次微分光谱就可完全消除它的影响，而勿需使用高分辨率的光谱仪，如图3-38所示。

由分子形成的谱带造成的背景，也可通过增加冷却气流量使之降低。

### 3. 进行实际样品分析时的一般校正方法

以上讨论了在进行ICP发射光谱分析时可能出现的干扰情况及一些校正方法，但在进行实际样品分析时，由于它们成分复杂，尤其是基体成分与待测成分的含量相差较大时，如岩石、土壤中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量可达20%以上，而有些元素如Cd的含量只有几个ppm或更低，即基体元素和待测元素含量可相差上万倍至几十万倍，这种元素含量的悬殊，有时会造成较大的干扰。此外，某些元素如稀土等，它们的谱线相当丰富，相互干扰，故ICP发射光谱分析是不能用来直接分析含稀土的样品的。

上述情况，在实际分析中是经常遇到的，为消除它们的影响，

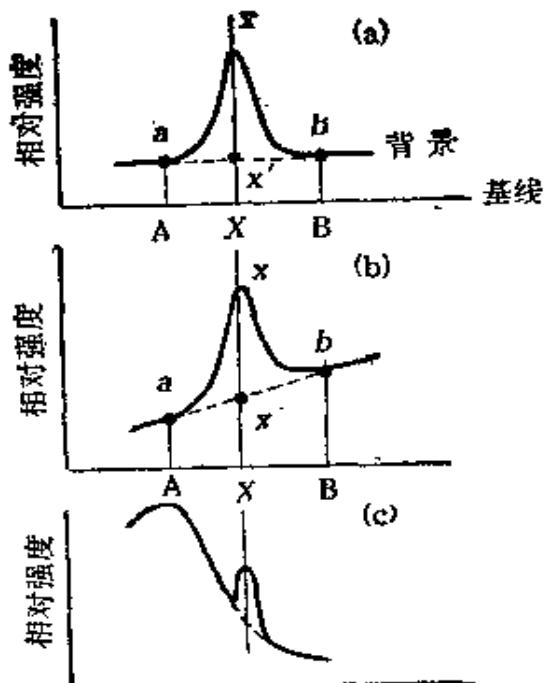


图3-37 背景校正

可选择其他无干扰的谱线进行测定。这在使用顺序型的ICP发射光谱仪或其他摄谱仪时容易实现，但在固定通道的仪器上，由于测定波长已选定，不能更改，这时对于高含量的基体成分除可通过化学分离除去外，也可采用校正系数法进行校正。以下说明在

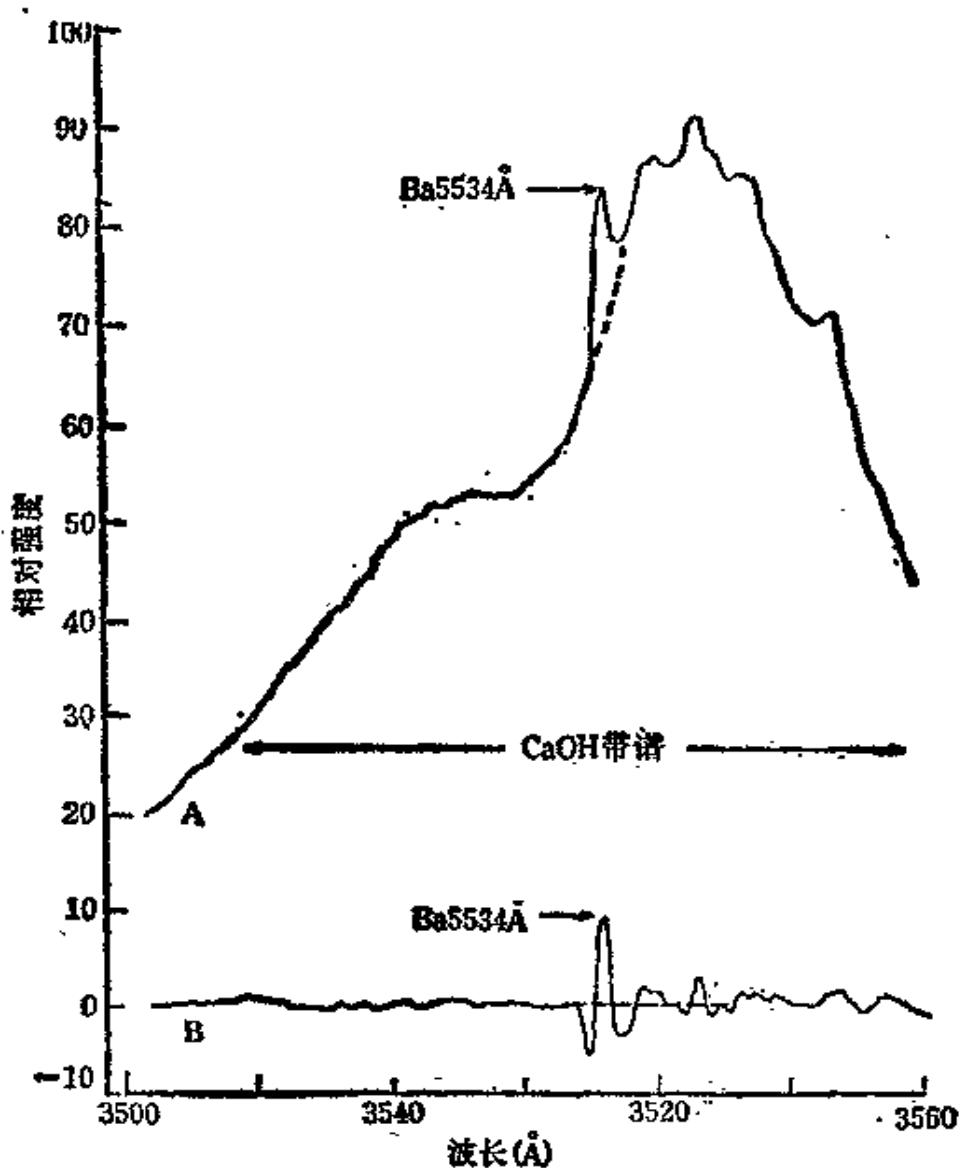


图3-38 Ca( $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ )存在下 Ba( $4 \mu\text{g}/\text{ml}$ )的发射光谱  
A:一般光谱, B:二次微分光谱

进行成分复杂的样品中的多元素分析时，使用校正系数的方法。

### (1) 干扰系数的求出

先配制某一干扰元素的标准系列溶液，在确定的仪器条件下激发，然后测量它在其他通道上的读数，用线性回归法求出此干扰曲线的斜率，即为干扰系数，即

$$K = b = \frac{L_{xy}}{L_{xx}} \quad (3-32)$$

或用下式进行计算：

$$K = \frac{\text{被干扰元素的通道读数 (ppm)}}{\text{干扰元素浓度 (ppm)}} \quad (3-33)$$

用这种方法可依次求出每个元素对其他元素的干扰系数。一般说来，当求得的 $K$ 值乘以干扰元素的浓度后，如大于被测元素的检出限，则此系数应予采用。如仪器附有计算机，可将这些系数输入分析程序。

### (2) 干扰系数的程序排列

元素间的干扰可由以上分析程序中所提供的干扰系数 $K$ 及下式

$$C_{\text{校正值}} = C_{\text{被干扰}} - KC_{\text{干扰}} \quad (3-34)$$

逐步进行校正。

由于在计算机内存中，元素校正后的浓度不仅代替了被干扰的浓度值( $C_{\text{被干扰}}$ )，而且在以后的计算中即作为 $C_{\text{干扰}}$ 进行扣除干扰的运算，故在编辑程序时，干扰校正系数的排列是十分重要的。现就通常出现的链状和环状两种干扰情况来说明这种系数的排列方法。

#### a. 链状干扰

如  $\text{Ce} \xrightarrow[K=0.309]{\text{干扰}} \text{Nd} \xrightarrow[K=0.1]{\text{干扰}} \text{Ho}$  的情况，在编排干扰系数时，

首先应校正 $\text{Nd}$ ，再用校正后的 $\text{Nd}$ 值校正 $\text{Ho}$ ，否则将产生校正错

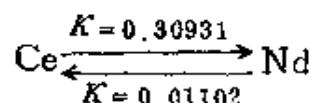
误。例如在分析100ppm Ce的标准溶液时，由于Ce对Nd的干扰作用，在Nd通道上将出现30.9ppm的读数，而Ho不受Ce干扰，故通道读数应为0。若Nd未先校正就对Ho进行校正，此时Ho将被校正为负值，即

$$\begin{aligned}\text{校正后 Ho 的通道读数} &= \text{Ho 通道读数} - K \cdot \text{Nd 通道读数} \\ &= 0 - 0.1 \times 30.9 = -3.09\end{aligned}$$

若此时先将由于干扰所得的30.9的Nd值校正掉，即Nd校正后 $= 30.9 - 0.309 \times 100 = 0$ ，然后再校正Ho通道上的数值也就为0了。

#### b. 环状干扰

这种干扰也是经常出现的，例如Ce会干扰Nd，而Nd也干扰Ce，即



对于这样的干扰，在含量较低时，K值的排列顺序不同而产生的校正误差不是很大，但当Ce的含量远较Nd为高时（实际上一般岩石样品中Ce的含量较Nd高），K值排列的顺序不同，产生的校正误差也不同。

例如分析100ppm Ce和10ppm Nd的混合标准液时，在未作校正时，由于元素间的相互干扰，使Ce的测得值为100.11ppm，Nd为40.93ppm。若先校正Nd对Ce的干扰，则Ce的测得值为 $100.11 - 0.011 \times 40.93 = 99.66$ ppm，而Nd的测得值将为 $40.93 - 0.3093 \times 99.66 = 10.11$ ppm，于是这时Ce的绝对误差为0.34ppm，Nd的绝对误差为0.11ppm。而当先校正Ce对Nd的干扰时，则Nd的测得值为 $40.93 - 0.3093 \times 100.11 = 9.97$ ppm，这时Ce的测得值为 $100.11 - 0.011 \times 9.97 = 100.00$ ppm，于是Ce的绝对误差为0，Nd的绝对误差为0.03ppm。比较以上两种结果，可以看出先校正Ce对Nd的干扰比先校正Nd对Ce的干扰更为合理。又如图3-39所示的较复杂的环状干扰，在编辑校正程序时，应综合上述的链状和

环状编辑方法全面考虑，先从干扰影响比较大的因子突破，逐个进行校正。在此例中，由于 Ce 对 Nd 的干扰比较大，且在一般岩石样品中 Ce 的含量也较高，所以应先校正 Ce 对 Nd 的干扰，然后逐个校正 Nd→La，La→Nd，Nd→Ce，Ce→Pr，Nd→Pr，La→Pr。

为了减少计算的运算负担，提高分析速度，对于一些影响比较小的干扰（相对被干扰元素的分析下限与一般样品中干扰元素最高含量的比值而言），一般可以舍去。如上例中由于 Pr 的含量不高，而 Pr 对 Ce 的干扰系数又较小，所以此时可不考虑 Pr 对 Ce 的干扰。

### (3) 使用干扰系数后结果的验证

干扰系数的准确性对微量元素测定结果的影响非常大，因此可将求得的值输入程序后，用以下两种方法进行验证。

a. 用高浓度的干扰元素的标准溶液激发，测量其他通道上的读数，此时所得结果应在相应的待测元素的测量下限以下。

b. 内标法。在已知浓度的标准溶液内，加入干扰元素，引用校正系数后，干扰的影响应降至该测定元素的测量下限以下。

如果达不到上述要求，须重新考虑干扰系数的程序排列。

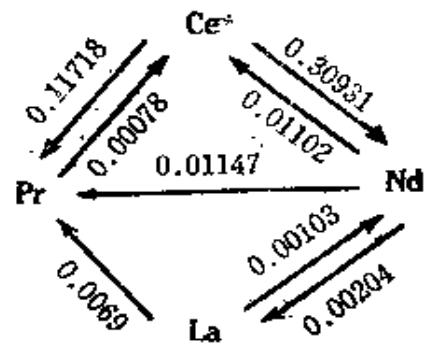


图3-39 复杂的环状干扰

## § 3-5 分析灵敏度、检出限和再现性

### 一 分析灵敏度

据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)规定，在分析化学中，一个分析方法的灵敏度(Sensitivity)S的定义如下：

$$S = \frac{dx}{dC} \quad (3-35)$$

式中,  $dx$ ——响应量的变化值,  $dC$ ——浓度的变化值。即单位浓度的变化所引起的响应量变化称为灵敏度, 它相当于校正曲线的斜率。显然校正曲线的斜率越大, 即元素含量微小变化引起的响应量的变化值越大, 则该分析方法的灵敏度就越高。

## 二 检出限

在ICP发射光谱分析中, 能可靠地检出试样中某元素的最小含量或最低浓度就称为检出限(Detection limit)。据IUPAC定义是背景信号 $x_b$ 与其标准偏差 $S_b$ 的 $k$ 倍所对应的分析元素的浓度。而分析方法的检出限是以能检出的最低信号 $x_L$ 来确定的。而

$$x_L = \bar{x}_b + kS_b \quad (3-36)$$

式中 $\bar{x}_b$ 为空白多次测量的平均值,  $S_b$ 为空白多次测量的标准偏差,  $k$ 为置信度因子, 根据IUPAC建议对光谱分析取 $k=3$ , 相应的置信度为99.7%。由测出的最低信号 $x_L$ 可按下式求检出限:

$$C_L = (x_L - \bar{x}_b)/S = kS_b/S \quad (3-37)$$

式中 $S$ 为方法的灵敏度。可见当能被检出的最低信号 $x_L$ 一定时, 灵敏度 $S$ 越大, 检出限就越低, 但是灵敏度增大, 一般背景 $S_b$ 也容易增大, 因此即使灵敏度增大, 也不能一概认为检出限就一定降低。

一般测定检出限的方法是将空白溶液进行多次(10—15次)测量, 求出标准偏差并乘以3, 即得检出限值。

检出限有两类: 一是仪器的检出限, 它是用水或少量无机酸进行测量求出的, 可以表征该仪器的检出能力。另一是待测元素的方法检出限, 它可以表征在该试样基体中待测元素的检出能力, 一般是用不含待测元素的基体溶液做空白, 进行10—15次测量, 求出平均值 $\bar{x}_b$ , 并计算出标准偏差 $S_b$ , 然后再用实际试样在相同条

件下测量，以求出该浓度所相当的信号强度即 $S = x/C$ ，利用式(3-37)即可求出待测元素的检出限。

在ICP发射光谱分析中，检出限通常用绝对检出限和相对检出限两种方法表示。相对检出限是指分析方法能可靠地检出试样中某元素的最小浓度，常以重量百分数(%)、重量百万分数(ppm)或重量十亿分数(ppb)等表示。在矿石分析中，相对检出限也有以克/吨(相当于ppm)或毫克/吨(相当于ppb)等表示的。在溶液分析中，相对检出限则常以毫克/升(mg/l，相当于ppm)、微克/毫升( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，相当于ppm)或纳克/毫升( $\text{ng}/\text{ml}$ ，相当于ppb)等表示。绝对检出限是指分析方法能可靠地检出试样中某元素的最小重量，常以克(g)、毫克(mg)或微克( $\mu\text{g}$ )等表示。

在实际ICP光谱分析中，多半使用气动型雾化器，表3-6列出在ICP发射光谱分析中使用气动型雾化器时一些元素的检出限。

可见，在ICP发射光谱分析中一些元素的检出限达到ppb甚至ppt的程度，然而实际上用市贩装置进行分析的检出限，一般与报导的值有些差别，其理由如下：(1)文献值多半是在水溶液中，用仅含被测元素的标准溶液测定的，而实际试料中，由于共存元素或酸的影响，灵敏度降低。(2)一般测定是使用气动型的雾化器，而文献值也有使用超声波雾化器，灵敏度平均可以提高一个数量级(如B、Zn、Pb、Ca、Ba、Mg等)。(3)文献中是在最优测定条件下测定的值，而实际上经常要进行多元素同时定量，所以使用的折中的条件。而且，检出限随着仪器种类、实验参数的不同也将有所不同。

表3-6

ICP发射光谱分析的检出限

谱 线 (Å)	检出限 (ng/ml)	谱 线 (Å)	检出限 (ng/ml)	谱 线 (Å)	检出限 (ng/ml)
AgI 3280.7	2	HgI 1849.6	1	RhI 3692.4	3
AlI 3961.5	1	HgI 2536.5	50	RuI 3798.1	60
AlI 3082.2	7	HoI 3456.0	3	Si I 1820.3	30
AsI 1937.6	25	II 2061.6	10	SbI 2175.9	15
AsI 2288.1	30	InI 4511.3	30	ScI 3613.8	0.4
AuI 2675.9	0.9	IrI 3220.8	70	ScI 1960.3	15
Bi I 2497.7	0.2	KI 7664.9	30	SiI 2516.1	2
BaI 4554.0	0.06	LaI 4086.7	0.4	SmI 3592.6	0.5
BeI 2348.6	0.03	LiI 6707.8	0.3	SnI 1900	6
BiI 2898.0	50	LuI 4518.6	8	SnI 2840.0	10
Cl I 1930.9	100	MgI 2795.5	0.01	SnI 3034.1	20
CaI 3933.7	0.0005	MnI 7576.1	0.06	SrI 4077.7	0.02
CdI 2288.0	0.3	MoI 3864.1	0.5	TaI 2965.1	70
CdI 2265.0	0.4	N(NH)3360	100	TaI 2401.7	50
CeI 4186.6	2	NaI 5889.9	0.1	TbI 3509.2	0.5
CoI 2388.9	0.4	NbI 3094.2	1	TeI 2385.8	15
CrI 2677.2	0.5	NdI 4012.2	1.5	ThI 4019.1	3
CrI 3578.7	1	Nil 3524.5	2	TlI 3349.4	0.2
CuI 3274.0	0.3	Nil 3414.8	1	TlI 3775.7	75
DyI 3531.7	4	OsI 2909.1	6	TmI 3462.2	0.15
ErI 4008.0	1	Pi 2535.6	30	Ui 3859.6	8
EuI 3819.7	0.06	PbI 2203.5	15	Vi 3093.1	0.2
FeI 2599.4	0.2	PbI 2833.1	10	Vi 3110.7	2
FeI 2611.9	7	PdI 3609.5	6	WI 2764.3	5
GaI 4172.1	3	PdI 2488.9	6	YI 3710.3	0.08
GdI 3422.5	2	PrI 4225.3	10	YbI 3694.2	0.1
GeI 2651.2	2	PtI 2659.5	2	ZnI 2138.6	0.3
HfI 3399.8	10	ReI 2092.4	25	ZrI 3438.2	0.3

### 三 再现性

在ICP发射光谱分析中的再现性，即精密度，多半用单次测定结果的相对标准偏差又称变动系数来表示。其测定方法是，在同一操作条件下，重复测定n次，结果为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，其平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (3-38)$$

每次测定值与平均值之间的偏差为

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3-39)$$

对有限测定次数n而言，其单次测量结果的标准偏差为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (3-40)$$

那么单次测量结果的相对标准偏差(变动系数) $C \cdot V$ 为

$$C \cdot V = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3-40)$$

再现性在一般的分析方法中，只要重复测定10—20次，按上法求出单次测定结果的相对标准偏差即可。

影响再现性的因素很多，主要有：(1) 光学部件和出口狭缝的位置因振动而变动，或因温度变化而热胀冷缩，从而使波长位置变动影响再现性。(2) 目前在ICP光源中使用最普遍的是石英晶体振荡器，因此高频十分稳定，但是高频电源输出功率的微小变动将直接影响谱线的强度，使再现性变坏。因此，电源中要配置负反馈回路。(3) 冷却气和辅助气对谱线强度影响不大，但载气的微小变化对谱线强度的影响很大，须严格控制。(4) 等离子体炬管和雾化器的影响也不能忽略，特别是组立式炬管的调节部分更易发生变动，影响谱线强度。雾化器在喷雾高盐浓度的溶液时，常出现盐析，而使再现性降低。(5) 再现性和所测定的浓度之间也有关系，一般说来，浓度越高，精密度越好。图3-40表示在Zn

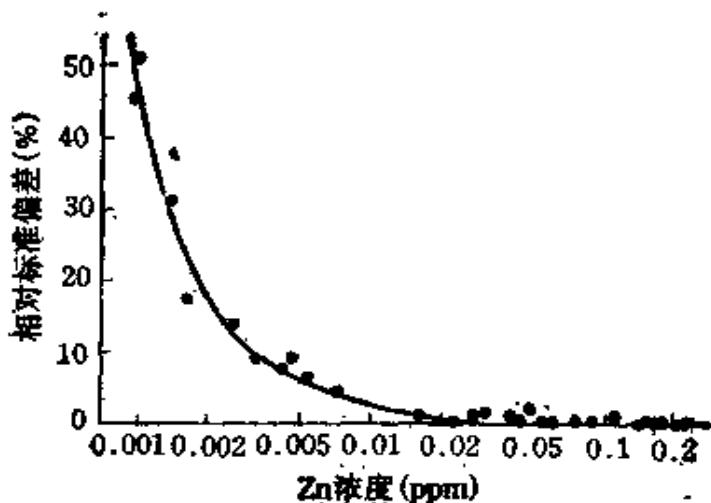


图3-40 ICP发射光谱中的测定精度和浓度关系

的ICP 发射光谱分析中测定精度和测定浓度之间的依赖关系。在这个测定中, Zn 的检出限是  $0.001\mu\text{g}/\text{ml}$ , 在此检出限附近, 相对标准偏差约为 50%。而在检出限 5 倍的浓度, 精密度大大改善, 低于 10%。当浓度更高时, 精度更好。在文献中, 提供测定某一元素的精度时, 如没有特别指明浓度, 那么就是指检出限的 10—100 倍的浓度范围中测定的。(6) 信噪比的变化也将影响到测定的精密度, 图3-41表示信噪比和信号强度的相对标准偏差之间的关系, 可见, 信噪比越大, 再现性越好。

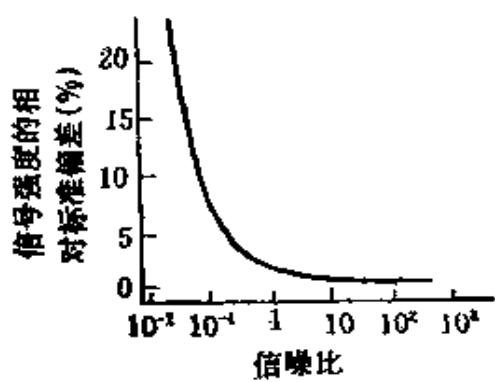


图3-41 Cd II 226.5 nm 的信噪比和其信号的相对标准偏差的关系

为了提高检出限附近精密度, 可以把试样浓缩, 以提高测定浓度, 使相对标准偏差降低。也可以使用连续雾化和内标法测定, 如测定浓度各为  $10\mu\text{g}/\text{l}$  的 Al, Fe, Na, Ti, V, Zn 时, 如采用 Y(浓度为  $10\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 作为内标且连续雾化, 其结果的相对标准偏差大大降低, 如表3-7所示。

表3-7 连续雾化和内标法测定结果的相对标准偏差( $n=8$ )

试样体积 ( $\mu\text{l}$ )	内标	相 对 标 准 偏 差 (%)					
		Al308.2 nm	Fe259.9 nm	Na589.0 nm	Ti334.9 nm	V292.4 nm	Zn213.9 nm
5	无	22	8.1	11	8.2	7.7	9.0
	有	16	2.1	14	0.4	1.3	2.3
10	无	11	6.7	30	6.3	6.7	5.5
	有	7.7	1.9	27	0.4	1.2	1.7
20	无	12	5.9	19	3.7	4.4	4.5
	有	6.1	3.7	20	0.6	1.9	2.4
50	无	4.2	4.0	12	3.2	3.3	3.5
	有	2.2	0.8	10	0.2	0.4	1.1
100	无	1.8	1.2	5.2	1.2	1.3	1.3
	有	1.0	0.5	4.8	0.1	0.3	0.6
连续雾化	无	0.5	1.2	1.6	0.5	0.4	1.2
	有	0.4	0.9	1.3	0.2	0.2	0.9

#### 四 定量下限

在分析中，也经常用到定量下限或定量上限这类术语。所谓定量上限就是指工作曲线在高浓度开始弯曲时所对应的浓度值即直线范围的上限值，而定量下限通常是指检出限的5倍所对应的浓度值。之所以使用检出限的5倍的浓度值作为定量下限，是因为此时正相当于信噪比 $S/N \approx 10$ ，测定信号能够准确检出，而且具有较好的再现性。

## 第四章 ICP发射光谱分析装置

ICP发射光谱分析是将试样在等离子体中激发，以使待测元素发射出特有波长的光，经分光后测量其强度而进行的定量分析方法。因此，ICP发射光谱分析的装置大致由图4-1所示的光源装置、分光装置和测光装置等三部分组成。

### § 4-1 ICP光源装置

ICP光源装置主要是由绕以高频线圈的ICP炬管、气体控制系统、高频电源和试样导入装置组成的。

#### 一 ICP炬管

##### 1. 三管同轴式通用炬管

ICP炬管的设计必须从点燃容易、炬焰稳定、试样导入效率高及节省气体等方面来考虑。目前广泛使用的商品炬管是由如图1-5所示的三重石英管组成的。

为了得到形状对称的、稳定的等离子体，必须：(1) 三重石英管严格同轴，各管内外壁没有凹凸不平，否则ICP炬焰不对称，甚至难以点燃。(2) 外管(冷却气管)的进气管要保持切线方向，使气流在管内形成稳定的旋涡，有利于ICP的点燃和保持稳定状态。出气口要狭窄，即冷却管内壁之间的间距要小(约1mm)，使冷却气通过这一段狭窄的区间时线速度加快，旋转加剧，这样，不但使点火容易，而且可以减少气体流量达到较好的冷却效果。再

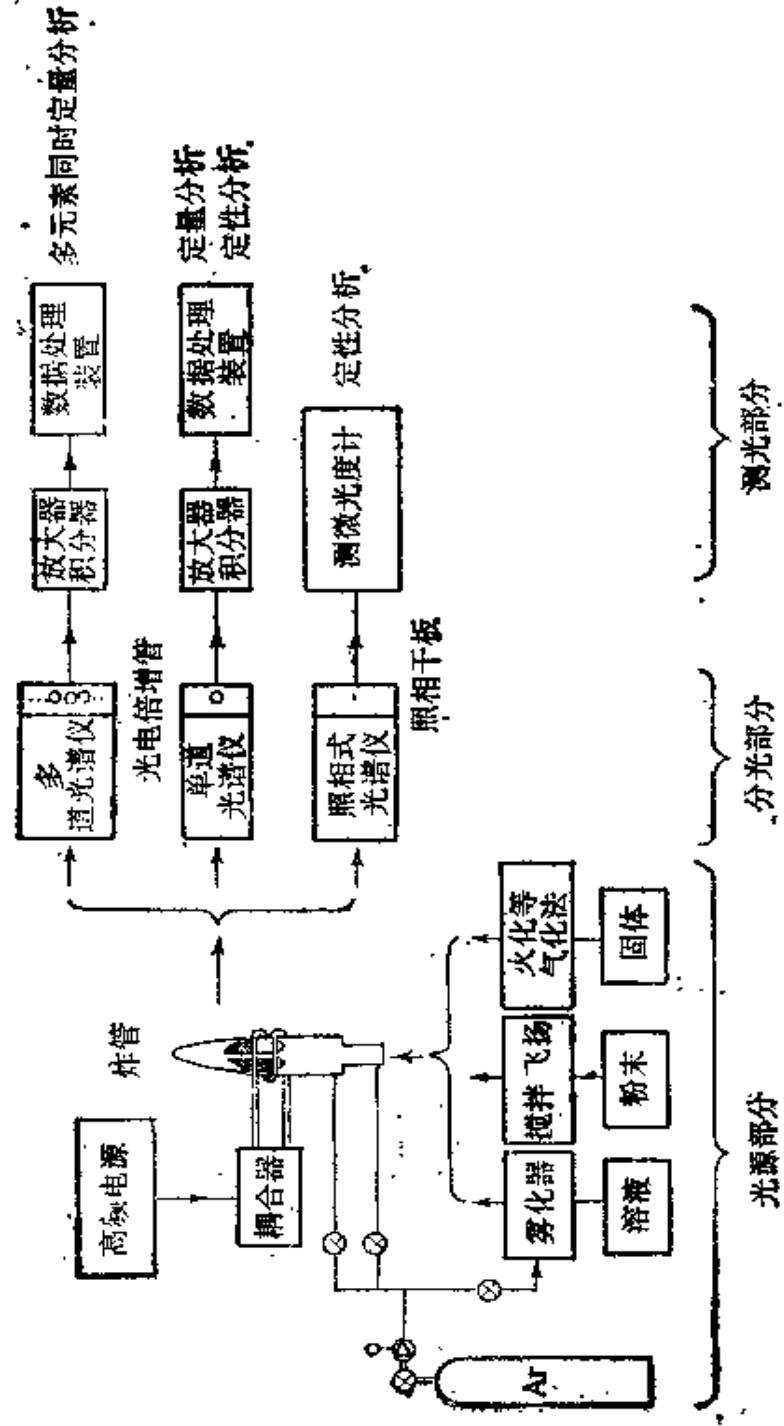


图4-1 ICP发射光谱分析装置方框图

者，线速度越大，放电中心轴附近的压力就下降，那么对于等离子体的中心通道的形成也有一定的作用。外管的直径也要合适，一般为18—20 mm。减少外管直径，所形成的炬焰直径也小，则所需的输入功率以及高频发生装置的成本也可降低。但是如果直径太小，就难以形成环状结构的等离子体，注入的气流会扰乱等离子体边缘的能量输入区，引起放电不稳定或使炬焰熄灭。(3)中间管(辅助气管)下部直径要小，上部直径要大些，形成杯状，这也有利于点火和提高冷却气的冷却效果。(4)中心管(载气管)的顶端内径一般为1—2 mm，比中间管低2—3mm。顶端内径越细，等离子体中心的通道就越易打开，试样就越容易导入。但是内径

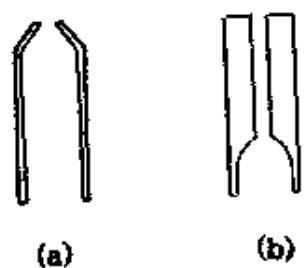


图4-2 喷嘴的形状

过细，载气流速增大，试样在等离子体中的停留时间就越短，那么测定灵敏度就下降，同时，喷嘴也容易由于盐析而被阻塞。喷嘴的形状对等离子体形成环状的结构也有影响。图4-2所示的两种喷嘴形状，(b)的形状比(a)好，因为后者把载气扩展成为扇形，试样不能集中导入环状结构的中心通道中，使测定灵敏度下降，而且炬焰变得不稳定。

## 2. 装配式炬管

长时间使用的炬管常被玷污甚至损坏，为了便于更换，有人设计了如图4-3所示的装配式炬管。

其中(a)是由黄铜等制成的，基座上装入石英管，各部分用胶粘剂胶合而成。其中：(1) 黄铜制基座，(2) 石英管，(3) 黄铜制气体入口，按切线进气的方向加工，(4) 试样导入管，(5) 环氧树脂胶接。装配时各管要保持同轴，这种炬管的各部分要牢牢固定，否则在使用时可能出现松动而破坏同轴性。(b)为两段组装炬管，内管通过磨口与外层炬管联接在一起，它可以经常取出清洗。

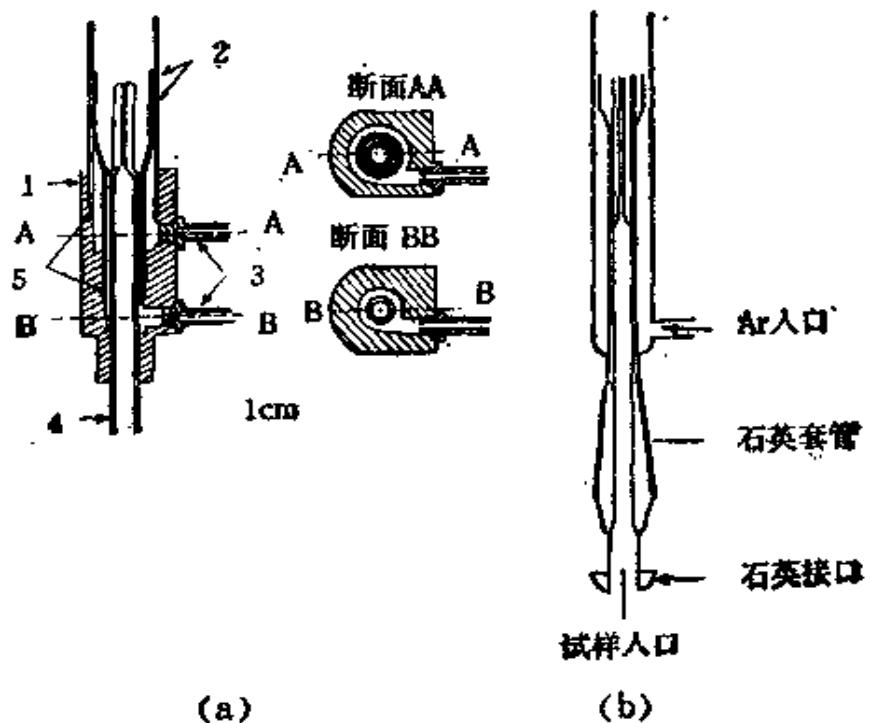


图4-3 装配式炬管

### 3. 水冷炬管

为了节约气体消耗量，河口等人制作了水冷炬管，图4-4(a)为二管同轴式，图4-4(b)为三管同轴式，后者直接把通用的三管同轴炬管的外管除去，用环氧树脂把水套胶粘而成。外管壁用水冷却，可使气体消耗量降低到正常消耗量的 $\frac{1}{3}$ ，仍能保持较低的检出限，见表4-1和表4-2。但是由于气体流量的减少，炬管周围空气将进入等离子体，使等离子体不稳定。为了阻止空气进入，可将外侧管上部加长至观测高度的位置，但是长时间使用的炬管，上部会变暗而使光的透过率减少，引起灵敏度下降，因此要经常更换外管的上部。

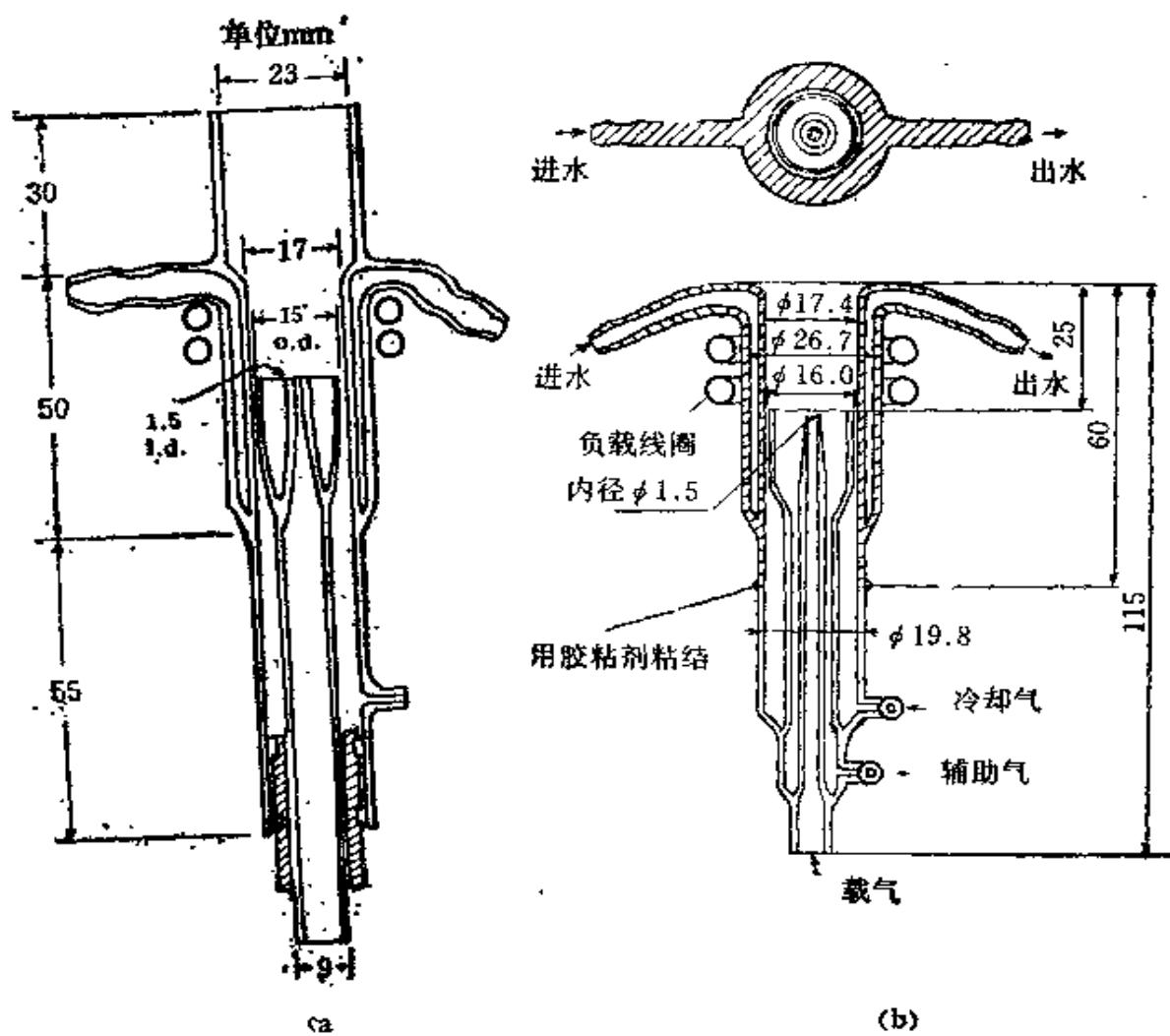


图4-4 水冷炬管

#### 4. 空气冷却炬管

用氩气进行内冷却，氩气的消耗量很大。用水冷炬管，固然冷却效果很好，但是水套所占据的空间使得等离子体直径和高频线圈直径之比减小，这反过来会影响到耦合效率，特别是对于小型等离子体炬管来说，这种影响更为严重。Ripson 等人设计了空气冷却炬管，如图 4-5 所示，它的工作线圈是由两块铜板组成的，点 A 和 B 与高频电源连接。空气通过两块铜板间的五个入口

表4-1 二管同轴式水冷炬管检出限(ng/ml)

元素	波长(nm)	水冷炬管	通用炬管
AlI	396.152	31	74
Bl	249.773	16	20
BaI	455.403	1.4	2.4
CaI	393.366	0.31	0.31
CoI	238.892	7.1	8.7
CrI	267.716	5.3	6.2
LaI	379.478	5.9	13
MgI	279.553	0.13	0.20
MnI	257.610	0.84	1.4
NiI	221.647	12	17
Sml	359.260	21	46
TiI	334.941	1.6	2.7
ZnI	213.856	3.8	6.8
ZrI	343.832	9.2	7.0

表4-2 三管同轴式水冷炬管检出限(ng/ml)

元素	波长(nm)	水冷炬管	通用炬管
AsI	193.70	40	22
Bl	208.96	8.7	7.3
CdI	226.50	2.6	2.3
CoI	228.62	9.1	4.2
CrI	267.72	2.6	2.8
CuI	327.40	1.9	4.5
MnI	257.61	0.52	0.57
MoI	202.03	17	21
Pt	213.62	33	74
PbI	220.35	27	28
TiI	334.94	0.93	0.77
Vl	311.07	2.8	2.0
Wl	220.45	85	110
Yl	371.03	0.37	0.47
ZnI	202.55	5.1	2.0

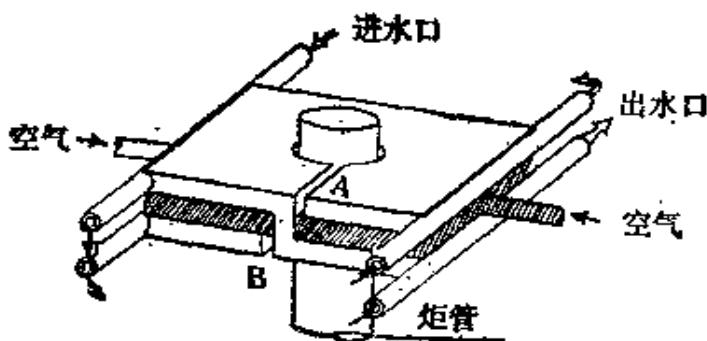


图4-5 空气冷却炬管

(图中仅画二个), 压入线圈和炬管之间的缝隙, 以冷却等离子体炬管的外壁, 这种线圈有可以使用压缩空气进行外冷却的优点。这时氩气的消耗量仅为  $1\text{ l}/\text{min}$ , 其中  $0.15\text{ l}/\text{min}$  为载气。但是使用

这种炬管的检出限较差, 干扰、准确度和再现性等需进一步研究和改善。

#### 5. 喇叭形中间管的炬管

喇叭形中间管的炬管如图 4-6 所示, 这种炬管可使进入的气体线速度大大增加, 有利于等离子体的点燃和保持稳定。在一般的炬管中, 气体的线速度为  $3.5\text{ m/s}$ , 但是这一类型的炬管的气体线速度可增大一个数量级, 从而可节约气体  $30\%$  左右, 但信噪比和检出限与通用炬管基本相同。

#### 6. 小型炬管

通用炬管的外管直径为  $18\text{--}20\text{ mm}$  左右, 小型炬管为  $9\text{--}13\text{ mm}$ , 这样气体流量和所需功率要比通用炬

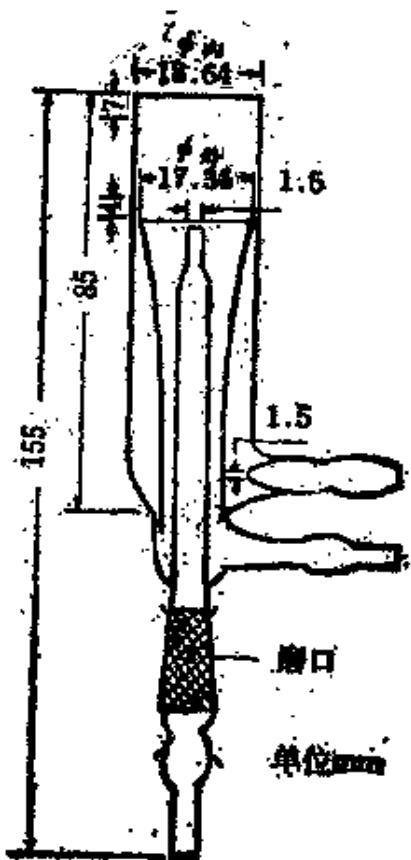


图4-6 喇叭形中间管的炬管

管降低一半，具体操作条件如表 4-3 所示，其检出限也不亚于通用炬管，如表 4-4 所示。

然而，炬管外径越小，要使点火容易，炬焰稳定，则磁通的密度必须提高，这就需要增加感应线圈的圈数，一般要加到4—5圈。从节约气体流量和电能来说，可以采用这类小型炬管，但是由于使用小型炬管，干扰和背景等比通用炬管要大，因此一般不太常用。

表4-3 不同尺寸的ICP炬管的操作条件

	通用炬管 (外管径19mm)	小型炬管 (外管径13mm)	小型炬管 (外管径9mm)
高频功率(kW)	1.5	1.0	0.5
Ar流速(升/分)			
冷却气点火	18.4	9.8	9.8
正常工作	14.7	7.9	6.4
辅助气点火	1.1	0.3	0.42
正常工作	1.1	0	0
载气点火			0
正常工作			0.75

表4-4 几种三管同轴炬管的检出限比较(ng/ml)

元素	谱线(nm)	通用炬管 (外径19mm)	小型炬管 (外径13mm)	小型炬管 (外径9mm)
Al	3961.5	5	3	4
BaI		—	—	0.6
CaI	3933.7	0.04	0.07	0.01
Cd	2288.0	13	42	10
Cu	3247.5	2	8	1
Fe	3719.9	12	10	51
Mg	2852.1	2	6	2
Na	5889.9	0.2	0.7	0.5
Ni	3524.5	15	4	8
Pb	4057.8	40	33	25
Zn	2138.6	23	71	10

## 7. 焰管材料

ICP 焰管的材料要求能耐高温、不导电和不污染等离子体。使用最多的是透明石英。也有采用氮化硼或氮化硅的，它们可耐更高的温度，前者在1000℃的空气中仍很稳定，后者的分解温度可高达1900℃，而且容易点燃，检出限均优于石英炬管。此外，这种炬管易于精密机械加工，使尺寸更加准确，但是价格昂贵，难以推广使用。

为了使含氢氟酸的试液能够直接导入ICP 进行分析，可采用两种方法：(1) 用透明石英或氧化铝制作中心管，在其内表面上涂一层四氟乙烯树脂。(2) 焰管的中心管用石墨制作，配用塑料雾化室。

## 二 气体及供气系统

工作气体的供气系统如图 4-7 所示。气体流量的变化，特别是载气流量的微小变化将直接影响到结果的再现性和准确度，因此要保证供气系统气体流量的稳定。通常在系统中使用定压差气体压力调节阀，使气体压力保持恒定。

在ICP发射光谱分析中，所用的气体如表 4-5 所示。

最普遍使用的工作气体是氩气，因为：(1) 氩系惰性气体，容易纯化，它不与样品中的元素形成化合物。(2) 氩是单原子气体，ICP 点燃后，很快就可以达到高温，因为能量没有损失在分

表4-5 ICP用的工作气体

No	冷却气	辅助气	载气
1	Ar	Ar	Ar
2	N <sub>2</sub>	Ar	Ar
3	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
4	空气	空气	空气

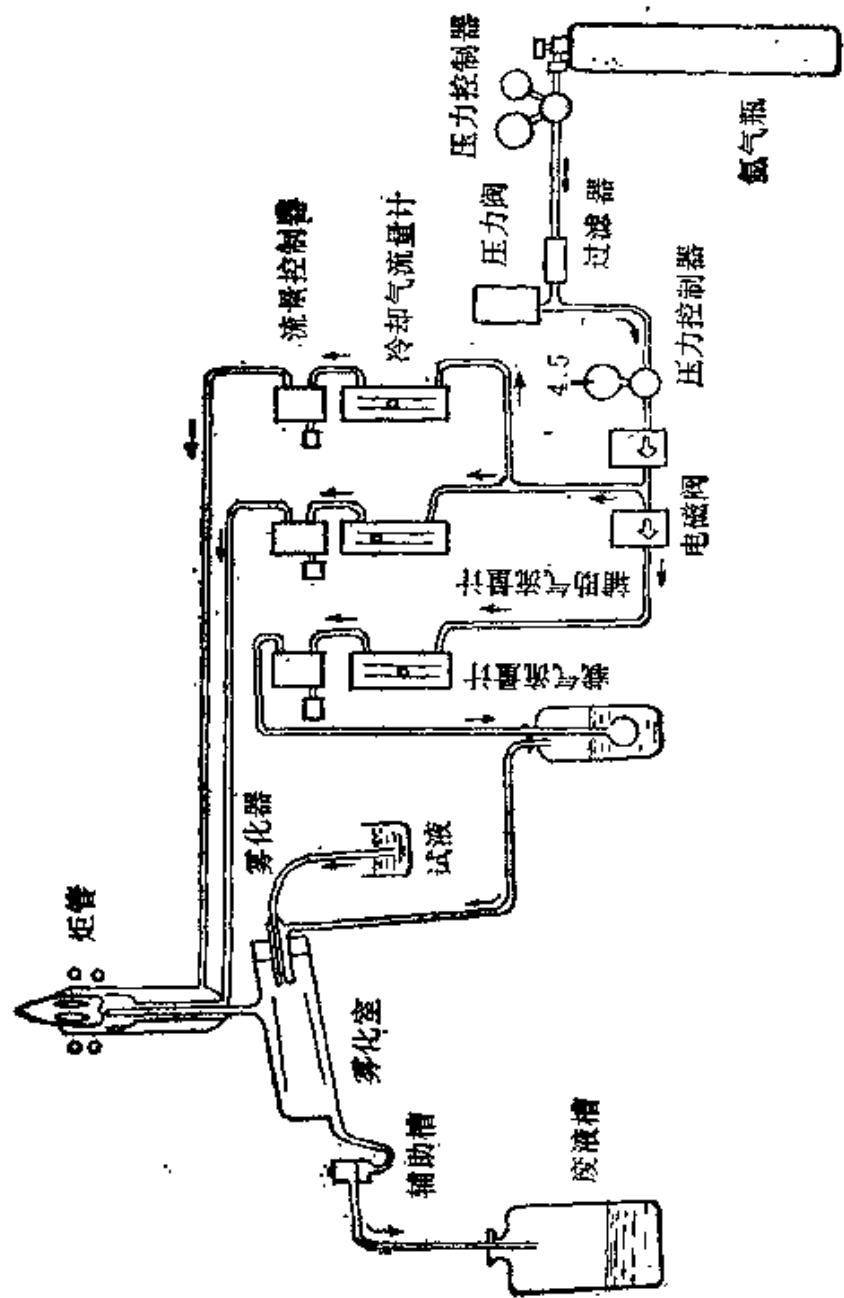


图4- 工作气体供气系统

子的解离上。(3) 氮的热传导率低，所以外管通入氮气，既起冷却炬管的作用，又可作屏蔽气体用，使炬焰能维持或者说稳定在固定的位置上。(4) 使用氧气作为工作气体，由于大量氮处于亚稳态，由于Penning效应使点燃容易，于是被测元素的离子线强度增大，而且碱金属等的电离干扰也小。

在ICP发射光谱分析中，也有使用N<sub>2</sub>作冷却气用的。

有人研究了N<sub>2</sub>在等离子体气流中对等离子体大小的影响，发现增加N<sub>2</sub>时会使等离子体(直径、长度和体积)缩小。图4-8为Ar ICP与Ar-N<sub>2</sub> ICP炬焰的比较，这种缩小作用是由于N<sub>2</sub>在离解时要吸收能量之故。一般等离子体外部较冷，传热性能差，易形成热收缩，氮的热导性随温度升高而增加，但N<sub>2</sub>的热导性的约在6500K升至最高，而至9000K降至最低，此后又随温度的升高而增加，这种结果导致Ar-N<sub>2</sub>等离子体的径向温度发生改变，因而使放电出现光学缩小。此外，N<sub>2</sub>在7000K时的电导也会急剧降低而使等离子体缩小。

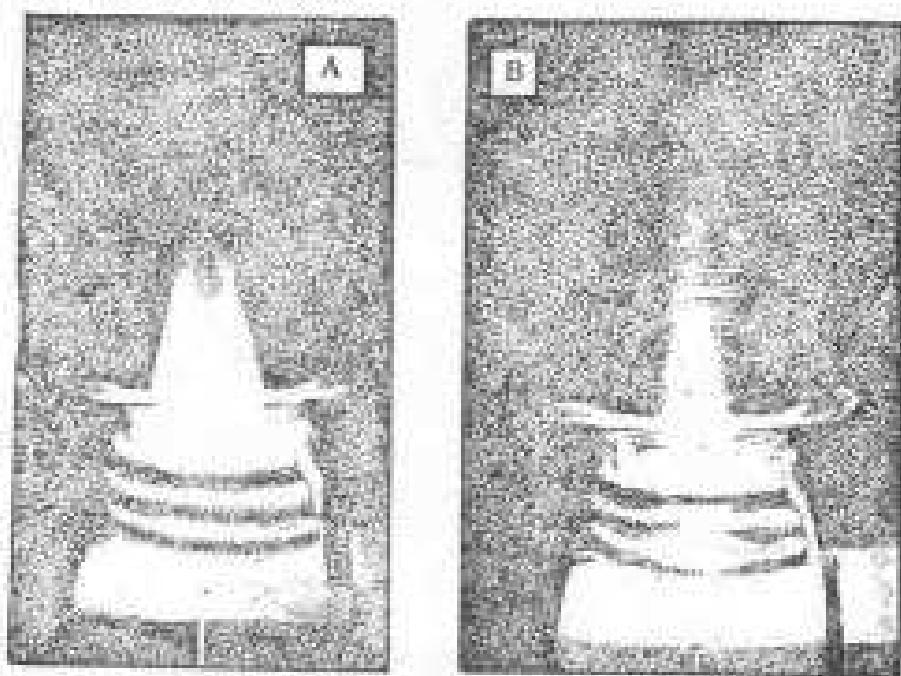


图4-8 Ar ICP炬焰(A)和Ar-N<sub>2</sub> ICP炬焰(B)

表4-6 Ar ICP和Ar-N<sub>2</sub>ICP检出限比较

No	元素	ArICP		Ar-5% N <sub>2</sub> ICP		Ar-100% N <sub>2</sub> ICP				X	
		I	II	III	IV	V	VI	VI	VII		
1	CrI 205.5	1.4	1.6	2.8	4	100	5.6	18	6	110	6
2	CrI 267.7	0.7	1.7	0.4	3.2	19	7	3	4	50	7
3	CrI 283.5	0.3	0.6	0.2	2.2	10	0.6	0.3	0.9	8.2	7
4	CrI 357.8	1.9	10.0	5	39	0.4	31	26	81	4.1	23
5	CoI 228.6	0.7	1.0	1.3	3.2	39	5.3	3.0	3.0	29	7
6	CoI 237.8	0.9	2	1.2	5.4	68	4.3	4.9	3.6	45	10
7	CoI 345.3	3.7	15	4	62	2.6	10	21	22	6.6	—
8	MoI 277.4	1.4	4.8	2.2	37	31	4.7	4.0	4.9	61	25
9	MoI 386.4	3.7	37	6	160	0.5	9.7	50	24	7.8	—
10	NiI 231.6	1.1	4	1.6	4.3	162	28	6	14	150	15
11	NiI 341.4	3.2	15	3	53	2.2	8	7.5	15	3.6	48
12	NiI 351.5	3.4	17	6	75	1.8	27	57	59	5.8	45
13	TlI 190.8	4.0	14	21	20	1320	102	62	73	1000	40
14	TlI 377.5	17	8.0	40	354	4.0	138	293	327	18	230
15	PbI 220.3	12	12	13	22	1825	134	114	68	3320	70
16	CdI 226.5	0.8	1.0	0.9	1.7	50	3	3	2.2	93	3
17	ZnI 213.8	0.4	0.9	1.3	1.4	18	9.1	7.0	1.7	21	2
18	VI 292.4	0.5	2.3	0.4	6.2	1.5	4.0	7.0	6	5	7
19	AsI 193.7	7.0	15	17	34	856	76	72	54	339	53
20	SeI 196.0	4.0	13	22	21	370	106	49	80	462	75
高频功率(W)		1000	2000	1000	2000	1000	2000	2500	3000	1700	1100
观测高度(mm)		15	15	10	10	10	10	10	10	20	15
冷却气流量(l/min)		15	20	15	15	15	20	40	43	17.5	20
载气流量(l/min)		1,Ar	1,Ar	1,Ar	2,Ar	2,Ar	2,Ar	2,Ar	2,Ar	1,N <sub>2</sub>	1,Ar

\* 所有试验均用超声雾化器，样品提升速度为4 ml/min，前列X为气动雾化器，样品提升速度为1.9ml/min，检出限为背景信号的3倍标准偏差值。

Monstaser等研究了在不同功率时用N<sub>2</sub>作冷却气的性能，发现正向功率在1100W时等离子体可以稳定地工作，他们还比较了在纯Ar和Ar-N<sub>2</sub>等离子体中的检出限，表4-6为在Ar、Ar-5%N<sub>2</sub>、Ar-100%N<sub>2</sub>的超声雾化等离子体中得到的结果，为便于比较在表中X列附有纯Ar的气动雾化数据，所有的等离子体载气除IX列用N<sub>2</sub>外，其余都用Ar。

对于纯Ar等离子体是在正向功率分别为1000W和2000W的条件下进行的。可见正向功率大于1000W或大于2000W时，在纯Ar等离子体中的检出限变坏，其中以中等激发能的中性原子线降低最大。用Ar-5%N<sub>2</sub>做冷却气时也得到同样的结果。

用纯N<sub>2</sub>做冷却气时，对于具有中等激发能的Cr、Co、Ni、Mo和Tl的中性原子线所获得的检出限要比在纯Ar中好得多，但对具有高激发能的谱线，其检出限仍是要相差1—2个数量级。当正向功率增加到2000—3000W时，检出限虽有所改善，但仍比纯Ar ICP差，如表中I列所示。

当用N<sub>2</sub>代替Ar做载气时(用Ar做冷却气)，检出限变得非常坏，表中IX列所示，特别是对高激发能的离子和中性原子线，其检出限更差。

完全使用N<sub>2</sub>或空气的ICP也有报导，与纯Ar ICP相比，前者离子线强度弱，背景低，而后者可有效地分解进入ICP中的试样微粒，但是这两种情况仍很少用于实际分析。

用液Ar代替Ar气进行ICP发射光谱分析，不但经济，而且液Ar中含碳杂质少，因此可用于对碳或受碳干扰的元素的定量分析。

### 三 高频电源及其和ICP炬管的耦合

要维持等离子体，需要一稳定的和具有数千瓦(如1kW或2kW)功率的电源，但由于发生器自身的加热效应和引入等离子

体中试样性质的差异，使等离子体的热传导率或电阻率发生变化，引起阻抗改变，这些变化不仅会影响分析结果的再现性，甚至有可能使等离子体熄灭。因此在ICP发射光谱中对高频器有如下要求：(1) 高频频率不能过低，否则不易形成环状结构等离子体，而且要维持稳定的等离子体，就必须消耗更高的功率和更多的冷却气体。目前多采用 27.12 或 40 兆赫的频率，其最大波动不要超出  $\pm 0.5\%$ 。

(2) 输出功率为 500W—2kW 左右，也有采用大功率发生器，如 15kW。由于高频输出功率和谱线强度的关系几乎是成正比的，在功率一定时，谱线强度的再现性平均为 0.5% 左右，所以高频装置的功率输出稳定性最好是在  $\pm 0.3\%$  以内。

(3) 高频电压、温度及机械的稳定性也是十分重要的。

目前，根据起振方式的不同，高频等离子体发生器可分为自激振荡式高频等离子体发生器和他激振荡式高频等离子体发生器。

### 1. 自激振荡式高频发生器

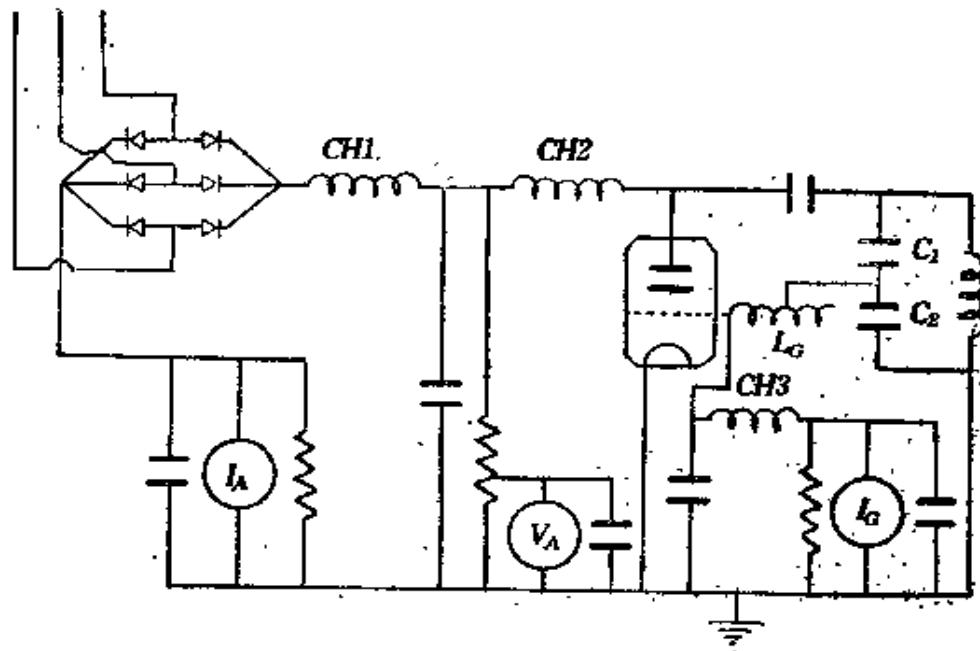


图4-9 自激振荡式高频发生器(RD150/H型)

RD 150/H型发生器属于自激振荡式高频发生器，其电路原理如图 4-9 所示，由大功率电子管和电容  $C_1$ 、 $C_2$  及电感  $L_1$  组成  $LC$  振荡回路。由  $C_2$  上取出的反馈电压加在电子管的栅极上。供给电子管放大器的直流高压电源是由三相电源经升压、三相全波整流及 T 型滤波后得到的。输出部分的等效电路如图 4-10 所示，其谐振频率为

$$(2\pi f)^2 = \omega^2 = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{L^2} \quad (4-1)$$

式中， $L = L_1 + L_0$ ， $L_1$  为工作线圈的电感， $L_0$  为残余电感 (residual inductance)， $R$  不大于几欧姆，式中  $\frac{R^2}{L^2}$  可略，故

$$(2\pi f)^2 = \omega^2 = \frac{1}{LC} \quad (4-2)$$

这里工作线圈  $L_1$  可以看成是一个变压器的初级线圈，而它的次级线圈是等离子体，它的电感为  $L_2$ ，电阻为  $R_2$ 。

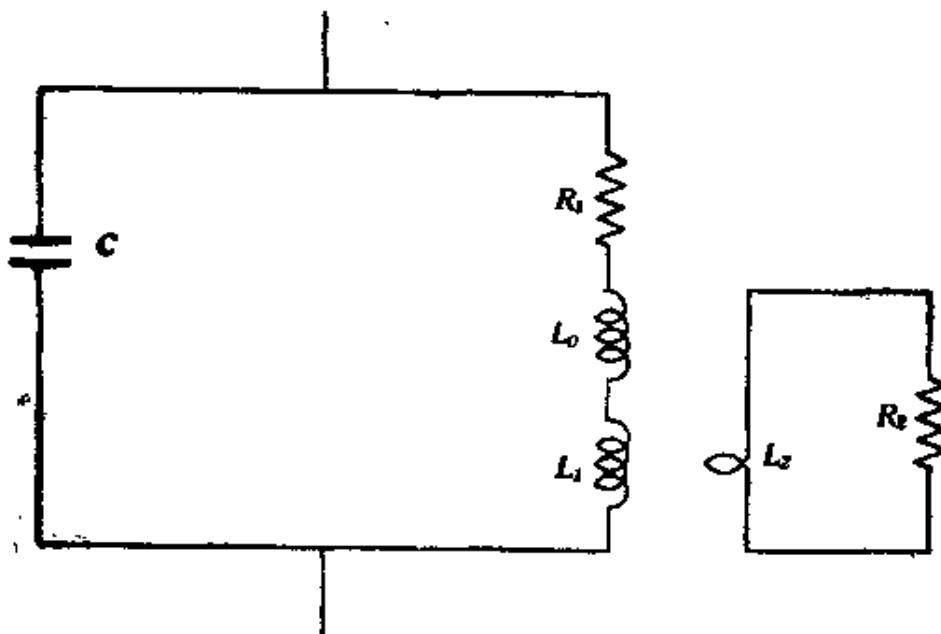


图4-10 RD150/H型发生器输出部分的等效电路

这个发生器馈给等离子体的功率  $P$  为

$$P = AI^2 a^2 \omega Q \quad (4-3)$$

式中,  $A$ —常数,  $I$ —工作线圈的电流,  $a$ —等离子体的半径,  $Q$ 是耦合因子  $K$  的函数,  $K = a(\mu_0 \sigma \omega)^{1/2}$ , 这里  $\mu_0$  为磁导率,  $\sigma$  为电导率。

RD150/H 型发生器的效率约 50%, 工作频率为 7 兆周, 额定输出功率达 15kW。这类发生器不需要阻抗匹配回路, 造价低。但是等离子体负载作为振荡回路的一部分, 负载的改变将影响  $LC$  振荡器的频率及回路的工作状态。因此目前更广泛使用的是他激振荡式高频发生器, 而其中又以石英晶体振荡器构成的高频等离子体发生器应用最普遍。

## 2. 石英晶体振荡式高频发生器

图 4-11 是用石英晶体振荡器构成的高频发生器原理图。石英晶体振荡器代替  $LC$  自激振荡器, 其频率稳定度可达  $10^{-9}—10^{-11}$  Hz, 更适合于作为 ICP 的高频发生器。

石英振荡器的等效电路如图 4-12 所示。其中,  $C_0$  为金属板构成的静电电容,  $LC$  为压电谐振的等效参数,  $R$  为振动时摩擦损耗的等效电阻。它的谐振频率  $f_r$  可表示如下:

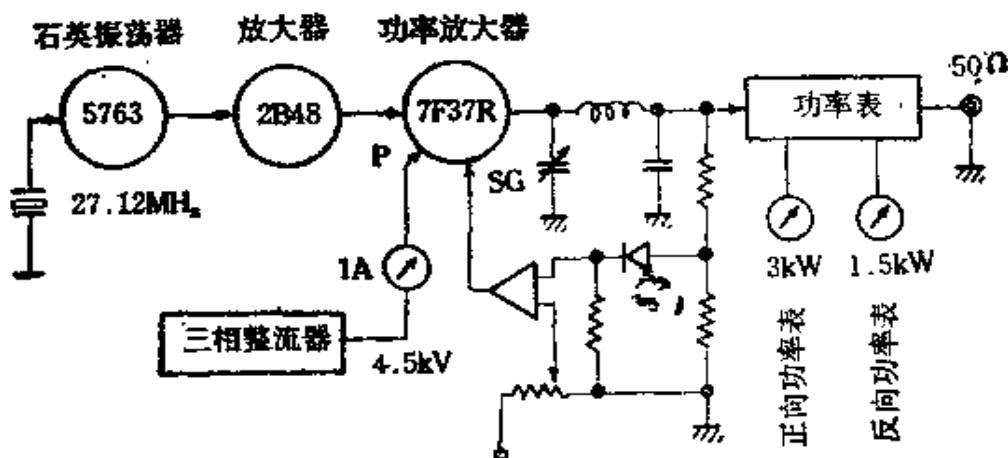


图 4-11 石英晶体振荡式高频发生器

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{L \cdot \frac{C C_0}{C + C_0}}} \quad (4-4)$$

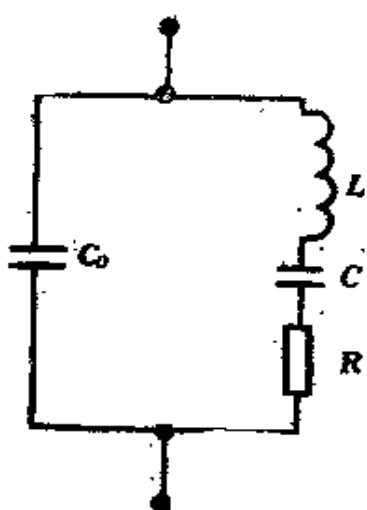


图4-12 石英振荡器的等效电路

因此，适当地调节有关的参数，可以得到一定的谐振频率。一般高频发生器中使用的石英振荡器的谐振频率为6.78MHz、13.56MHz或27.12MHz，前二者可经过倍频后得到通用的27.12MHz的频率，频率稳定度可达0.05%。

这类发生器除了产生稳定的频率以外，也利用负反馈系统对功率进行自动控制，使输出功率的稳定度达1%以下，最大正向功率为2.5kW，而反射功率小于10W。

石英晶体振荡式发生器的输出是利用电缆传输给负载回路，传输电缆终端的阻抗为50Ω，但等离子体的阻抗约为3Ω，为了使振荡器的输出功率最大且有较高的效率，就必须采用阻抗匹配的办法使负载的等效阻抗和振荡器的等效内阻相等。

不管是哪一类型的高频发生器，大部分分析工作者使用的发生器功率一般在2—5kW之间，根据耦合效率的不同，这个功率的50—70%传输给等离子体。但是小功率(1—2kW)的发生器造价低，使用方便；而大功率(15kW)的发生器灵敏度高，精度好，带光谱的干扰和化学干扰小，可以用双原子气体作为工作气体，而且当引入大量试样时，炬焰不易熄灭，不过这种发生器体积大，价格昂贵。

表4-7列举了一些ICP高频发生器的类型。

表4-7 ICP高频发生器类型

发生器型号	振荡器类型	频率(MHz)	功率(kW)
Radyne	自激	6	25.0
Radyne S.C.15	自激	36	2.5
Radyne S.C.15		40	1—2
Radyne R.D.150	自激	7	15
Radyne H30/P	自激	36	5
Lepel T-5-3-MC-J-S		3.4	5.0
Lepel T-2.5-1-MC <sub>2</sub> -J-B	频率随耦合元件变化	30	2.5
Taylor Winfield		4.8	5.0
STEL 6060		5.4	6
STEL		1.6	5
		15	15
Philips 131202/01	自激	50—70	2
LG1		10	4
国际等离子公司 120-127	晶体石英	27	2.0
GP-5-D <sub>1</sub>		30—40	3.5
GP6-DL <sub>2</sub>		27.12	6

### 3. 匹配回路

为了使负载线圈的等效阻抗和振荡器的等效内阻匹配，除了适当调节振荡回路的有关电感、电容、振荡电子管的栅漏电阻或调节负载线圈的电感量以外，在使用石英晶体振荡式高频发生器时，通常是在输出端与负载线圈之间接入一个耦合电路来进行匹配，典型的耦合电路如图2-2所示的L型电路和图4-13所示的π型电路。

### 4. 负载线圈

负载线圈又称工作线圈或感应线圈，它一般用钢管制成，内通水冷却，为了能维持ICP炬焰不熄灭，就要有一定的磁通密度，从这一

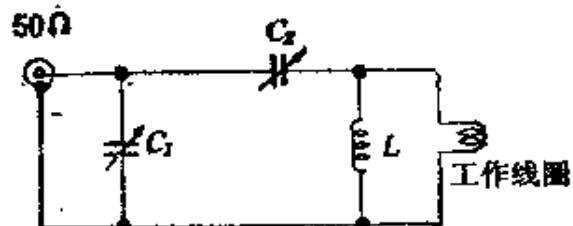


图4-13 π型耦合电路

角度考虑，钢管匝数多些好，但是实际上考虑到炬管的尺寸，一般使用2—3匝即可。

Ripson等人设计的空气冷却炬管中，负载不是采用线圈，而是采用两块平行的铜板，如图 4-5 所示。

试样中的酸雾等可能会腐蚀线圈，必要时可以在线圈的表面上涂覆一层聚四氟乙烯薄膜，以防腐蚀。

#### 四 雾化器

目前在ICP发射光谱分析中，多半是使用溶液作为试液的，它通过雾化器的雾化作用而转化为粒径极小的液滴，悬浮在载气中而形成气溶胶，然后随载气进入等离子体中。但是由于载气流量不能过大，否则会导致等离子体中心的温度急剧降低，所以一般载气的流量不超过 1 l/min，这就促使分析工作者设计和制作各式各样的雾化器以满足实际分析的需要。

##### 1. 同轴玻璃气动雾化器

这种类型的雾化器如图 4-14 所示，它由两根严格同轴的玻璃管构成，载气从试液导管(毛细管)四周的缝隙高速喷出，使毛细管出口处形成负压，从而溶液被提升，喷射成雾状细粒。

这种雾化器制作简单，使用方便，但是如果试液中盐的浓度

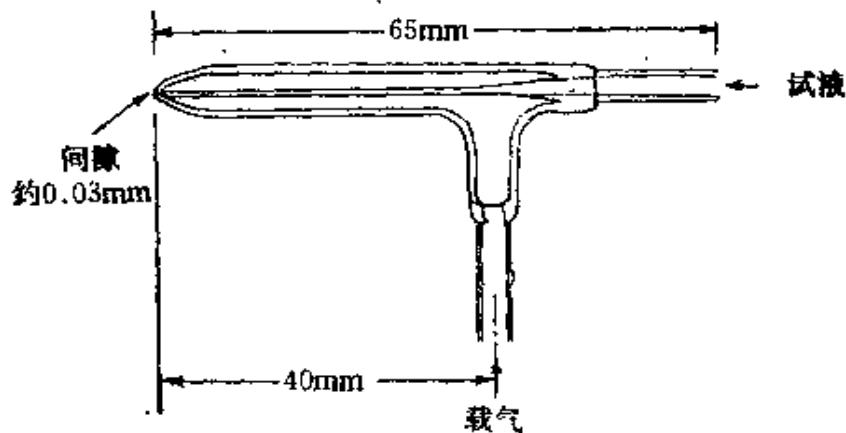


图4-14 同轴玻璃气动雾化器

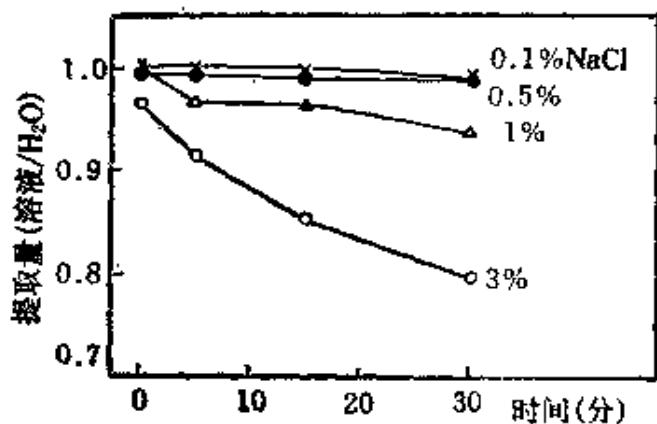


图 4-15 不同  $\text{NaCl}$  浓度时溶液提升量与时间关系

过高，则在载气出口处容易出现盐类沉积，堵塞喷口，使载气流量和溶液提升量发生变化。如图 4-15 所示，当  $\text{NaCl}$  浓度为 0.5% 以下时，溶液提升量几乎不随时间而变化，而当  $\text{NaCl}$  浓度超过 1% 时，溶液提升量将随时间而大大降低。为了避免盐类在毛细管口沉积，可将载气先通过盛水容器用水蒸气饱和后再进入雾化器。雾化器的各种参数，如毛细管长度、毛细管内径等也将直接影响到溶液的提升量（即试液流量），如式(3-24)所示的，溶液的提升量和毛细管内径的四次方成正比，而与毛细管的长度成反比。试液流量的变化，据式(3-25)可知，雾滴的直径随着试液流量的增加而增加，从而直接影响到分析结果。

## 2. 交叉气动雾化器

这种类型的雾化器如图 4-16 所示，可用硬质玻璃或用如铂、铂-铱合金、不锈钢等制成。进样毛细管和进气毛细管互成直角，安装在基座上，毛细管和基座的连接可采用可调式，如图 4-16(a)，或者采用固定式如图 4-16(b) 所示。

交叉雾化器的溶液提升和雾化原理与同轴雾化器基本相同，但是两根毛细管相互间的位置对于试液提升量和试液雾化影响很大，利用可调式雾化器可以将其相互位置调节至最佳状态，但长

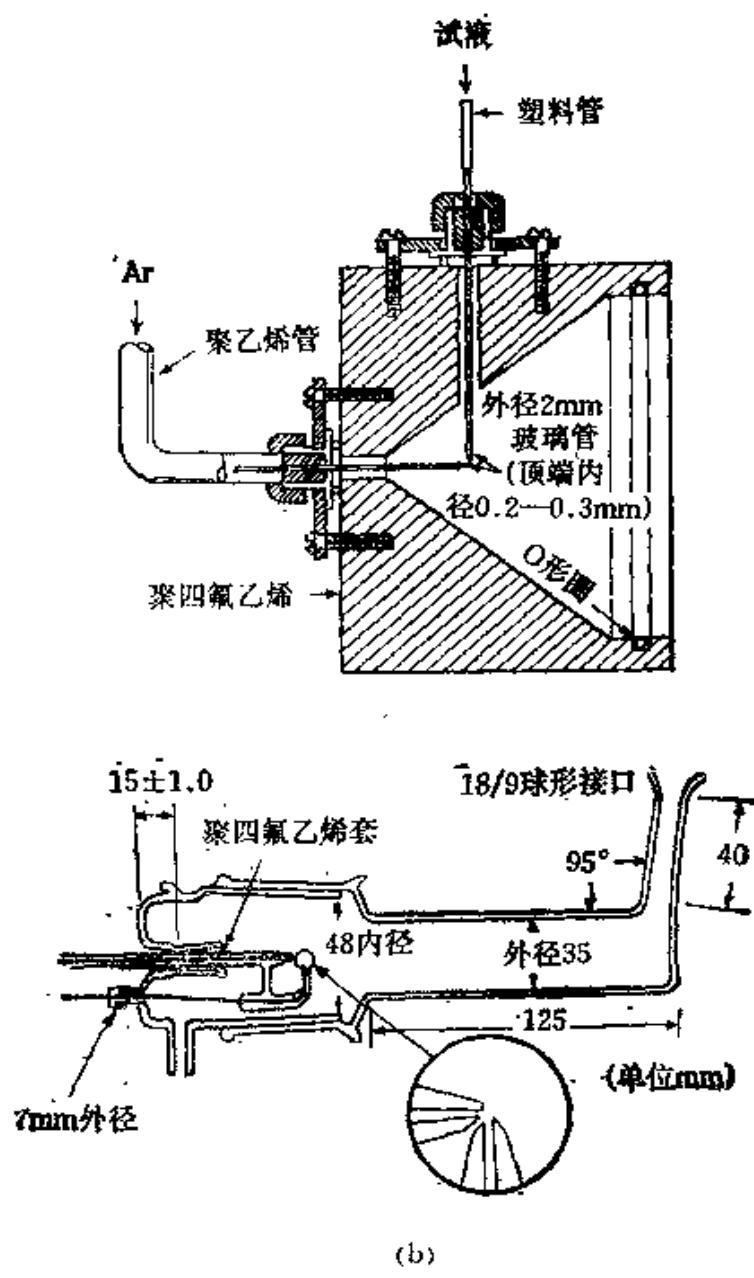


图4-16 交叉气动雾化器

时间使用后，位置可能会松动。

### 3. 超声波雾化器

上述两种气动雾化器结构简单，制作方便，造价低廉，是目前ICP发射光谱分析中应用最广的两种雾化器。但这两类雾化器，

毛细管气体出口小，盐类易在气管出口沉积，试液提升量易受到载气流量和试液物理性质的影响，大部分试液以废液形式排出，有效利用率低。为了克服这些缺点，可使用如图4-17所示的超声波雾化器，它是将试液导入底部为聚乙烯膜等制成的容器内，在容器下部用超声波照射，借助超声波振动的空化作用，使试液雾化成气溶胶。

超声波雾化器雾粒的平均粒径可用下式表示：

$$d = 0.34(8\pi r/\rho f^2)^{1/3} \quad (4-5)$$

式中， $f$ —超声波频率， $r$ —表面张力( $\text{dyn/cm}$ )， $\rho$ —液体密度( $\text{g/cm}^3$ )。目前通常使用的超声波频率为 $0.8\text{--}1\text{MHz}$ ，据式(4-5)计算，雾粒的平均粒径仅为数 $\mu\text{m}$ ，非常细小。

超声波雾化器与气动型雾化器相比，雾化效率高，导入等离子体的试样量约高5—10倍，因此分析灵敏度也有所提高。

超声波雾化器由于没有使用毛细管，因此不存在盐类析出、堵塞管口之弊，而且试液的提升量是由蠕动泵控制的，所以溶液粘度等物理性质的影响也较小。

Boumans等人指出，超声波雾化器的性能与载气流量也有关。当载气的流量为0时，所有的气溶胶或者由于和雾化室壁碰撞，或

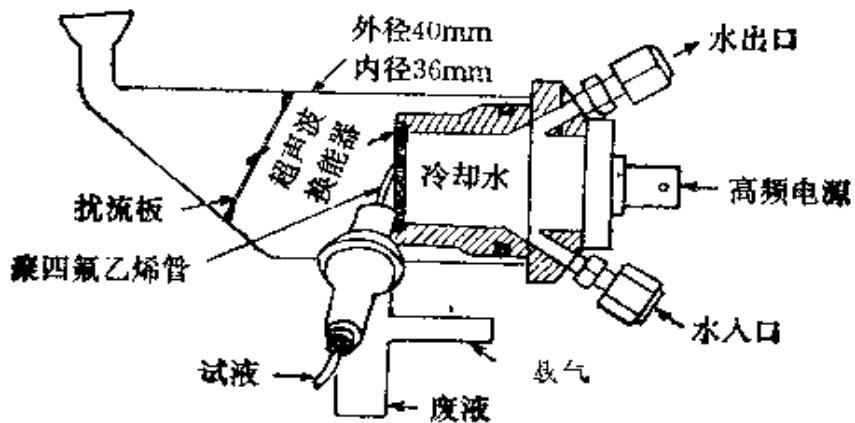


图4-17 超声波雾化器

者由于气溶胶粒子之间的碰撞而凝聚，进入废液。随着载气流量的增加，这种凝聚部分平稳地减小，直至达到某一极限。超声波雾化器的性能也与溶液提升速度、载气入口管直径和雾室大小等因素有关。

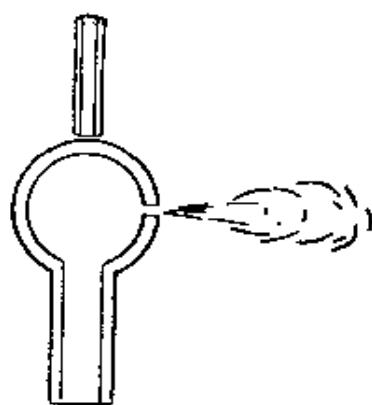
超声波雾化器雾化效率高，因此进入ICP的水分也相应增加，这将导致等离子体温度下降，使等离子体不稳定甚至熄灭。为此，使用超声波雾化器时须加去溶系统，使干燥雾粒进入ICP炬焰，以维持等离子体稳定。

由于超声波气溶胶发生器构造复杂，试样交换不方便，而且每测一个样品，必须清洗雾化器，对自动操作不利，再者雾化作用的稳定性也有待于进一步提高，因此目前还不能广泛地得到使用。

#### 4. 高盐试液用雾化器

同轴或交叉气动式雾化器要求溶液的盐浓度低，不含悬浮的固体小颗粒，否则就会引起毛细管的阻塞，但是实际的样品并不一定都能满足这一要求，为解决这一问题必须使用特殊的雾化器。

Babington型雾化器使用较多，其原理如图4-18所示，它是利用从小孔中喷出的高速气流直接冲击流经小孔口的液体膜，使之破裂而成气溶液，然后由载气导入等离子体。



Babington

图4-18 Babington型雾化器原理

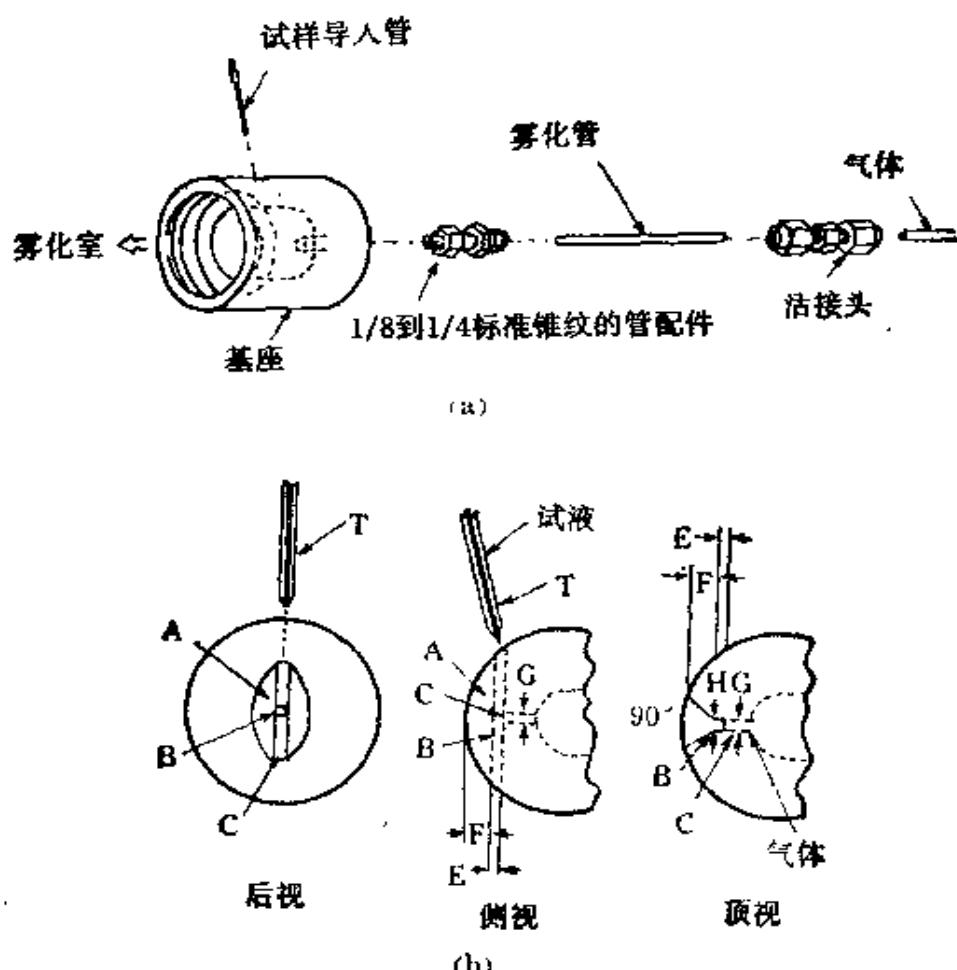


图4-19 (a) 雾化器概图 (b) 雾化管结构

A—V形槽	E—V槽的深度(0.4—0.9mm)
B—通道	F—通道的深度(0.1—0.3mm)
C—孔	G—孔径(0.2mm)
T—样品导入毛细管	H—通道的宽度(0.2mm)

图4-19(a)为Wolcott和Sobel式Babington型雾化器基本构造，它的关键部分是雾化管的V形槽A和通道B及孔C，如图4-19(b)所示。导入样品的毛细管T的尖端最好磨成圆锥形，其位置正好接触到V形槽的上部。

这种类型的雾化器可用于分析含20%盐类的溶液、固体悬浮液和果汁、牛奶、石油产品等的分析，喷口没有堵塞现象。

另一种高盐试液用雾化器形状如图4-20所示，在不锈钢制的V形槽正中为0.23mm直径的气流喷射小孔，溶液由毛细管导入V形槽上端，顺着V形槽向下流动，当通过小孔时被吹散而成细雾，盐类浓度达3—4%也不致被堵塞。

Garbarino和Taylor式 Babington 型雾化器也成功地用于天然水中微量元素的分析，其结构如图4-21所示。试液从试液导入管中滴落到半圆头直径4mm 的气管上，管上有一直径 0.3mm 左右的微孔，高速气体从中喷出，把流经小孔的液膜破碎成雾。利用这种雾化器，试液中盐浓度达10%时，经长时间使用管口也不会堵塞。但是与前述 Babington 型雾化器相比，Garbarino 和 Taylor式雾化器由于试液流动的面为球形面，试液向四方流散，实际流过微孔附近的试液量少，因此试液的雾化效率低。

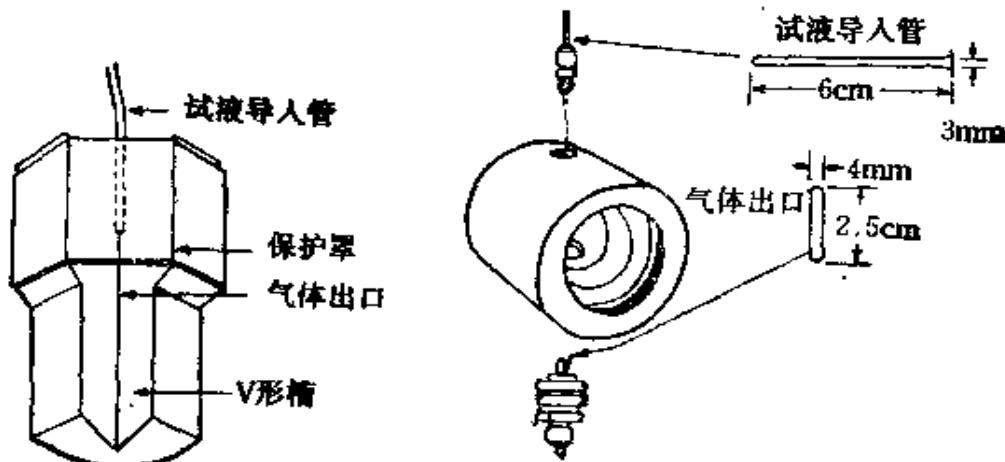


图4-20 Snddendorf 和Boyer  
式Babington型雾化器

图4-21 Garbarino和Taylor式  
Babington型雾化器

Ebdon和Cave也报导了两种 Babington 型的高盐试液用雾化器，如图4-22(a)和(b)所示，当分析试液的盐浓度高达20%，或者分析乳浊液时没有出现管出口处堵塞的现象。

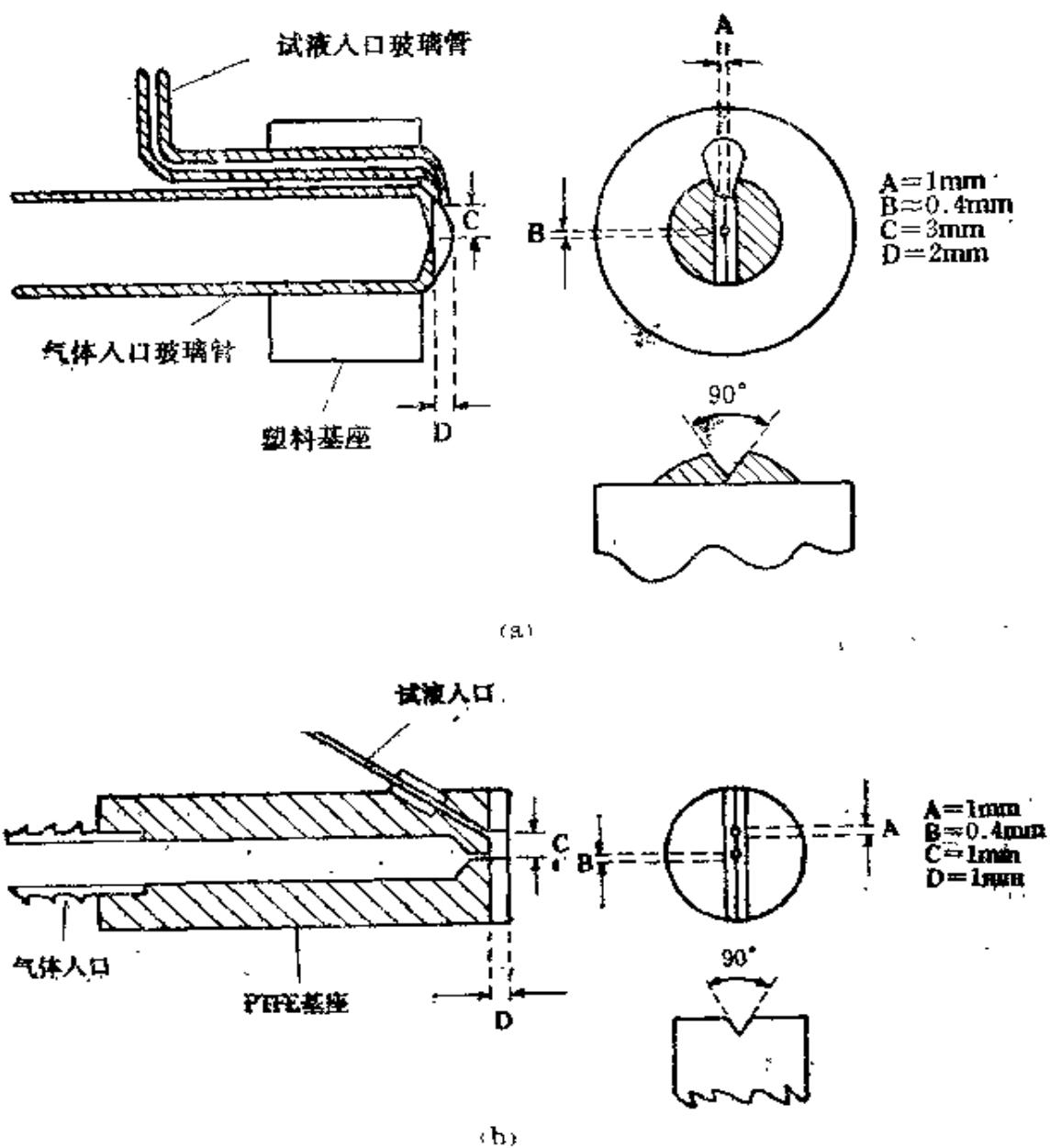


图4-22 Ebdon和Cave式Babington型雾化器

### 5. 砂芯圆盘气动雾化器

这种类型的雾化器如图4-23所示，它是将布氏漏斗的砂芯上部2mm处截断后制成的。样品以近似45°的角度导入砂芯表面上，而Ar气体以1—3l/min流速从底部通入，将砂芯表面的液体吹成

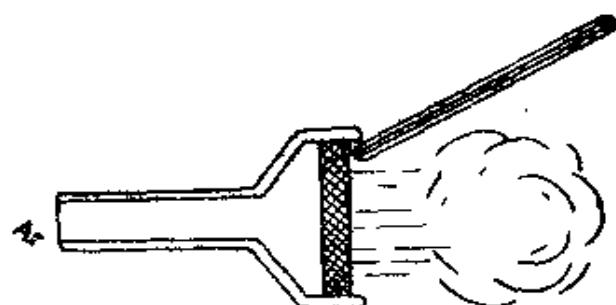


图 4-23 砂芯圆盘气动雾化器

细雾。这种雾化器在试液流速较低 ( $<0.2\text{ml}/\text{min}$ ) 时，雾化效率可达 60% 以上。在一定 Ar 气流速时，随着样品流速的增加，其雾化效率反而降低。

## 五 雾化室

试液通过雾化器后进入雾化室，一则除去粒径大的雾滴，使雾粒均化，二则减少雾化过程的波动，使气溶胶平稳地进入 ICP。因此，雾化室的构造和容积，对试样实际进入等离子体的比例以及分析精密度影响很大。目前使用的雾化室类型主要有 SC-2 型雾化室、碰撞球型雾化室、气旋型雾化室及水冷却型雾化室等。

### 1. SC-2型雾化室

SC-2 型雾化室如图 4-24 所示，它是由两支同轴玻璃管组成的，在内管雾化后的雾粒，经外管反向导入 ICP 焰管的过程中，大颗粒雾滴沉降下来，使雾粒均匀而平稳地导入 ICP。

图 4-25 是 SC-2 的改正型雾化室，雾化后的雾粒反向通过喇叭口再进入 ICP。同时，由于使用一根玻璃棒，其一端与雾化器接触，除去在喷嘴处所形成的水滴，并使液滴缓慢而平稳地导入废液槽，这样可以避免液滴滴下时压力的突然变化引起发射信号

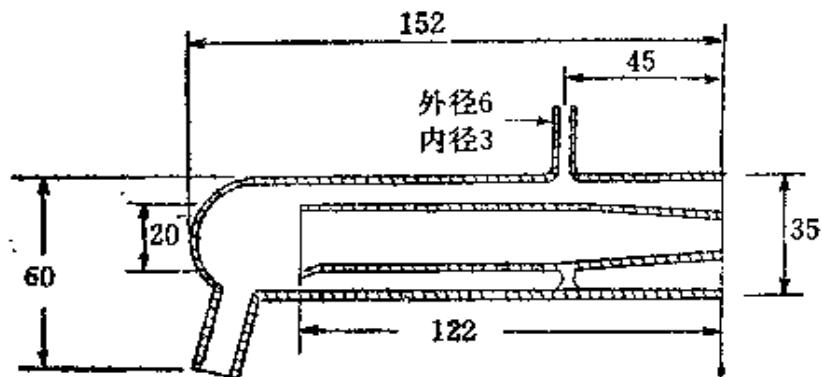


图4-24 SC-2型雾化室

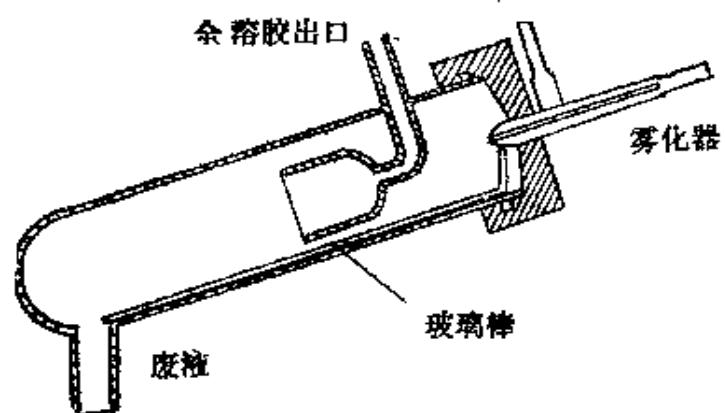


图4-25 改正型SC-2雾化室和玻璃棒在室中的位置

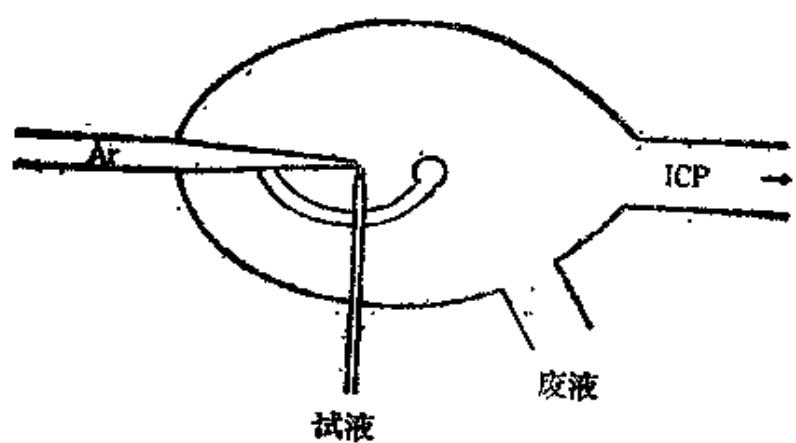


图4-26 碰撞球型雾化室

的变化，于是载气流速更稳定，信噪比增大。

### 2. 碰撞球型雾化室

在雾化室里安上碰撞球，如图4-26所示，碰撞球的作用是使大的液滴与之碰撞而被更好地粉碎，使粒径均一的雾滴进入等离子体，以提高分析的精密度和信噪比。

### 3. 气旋型雾化室

气旋型雾化室又称锥形雾化室，其构造如图4-27所示。这类

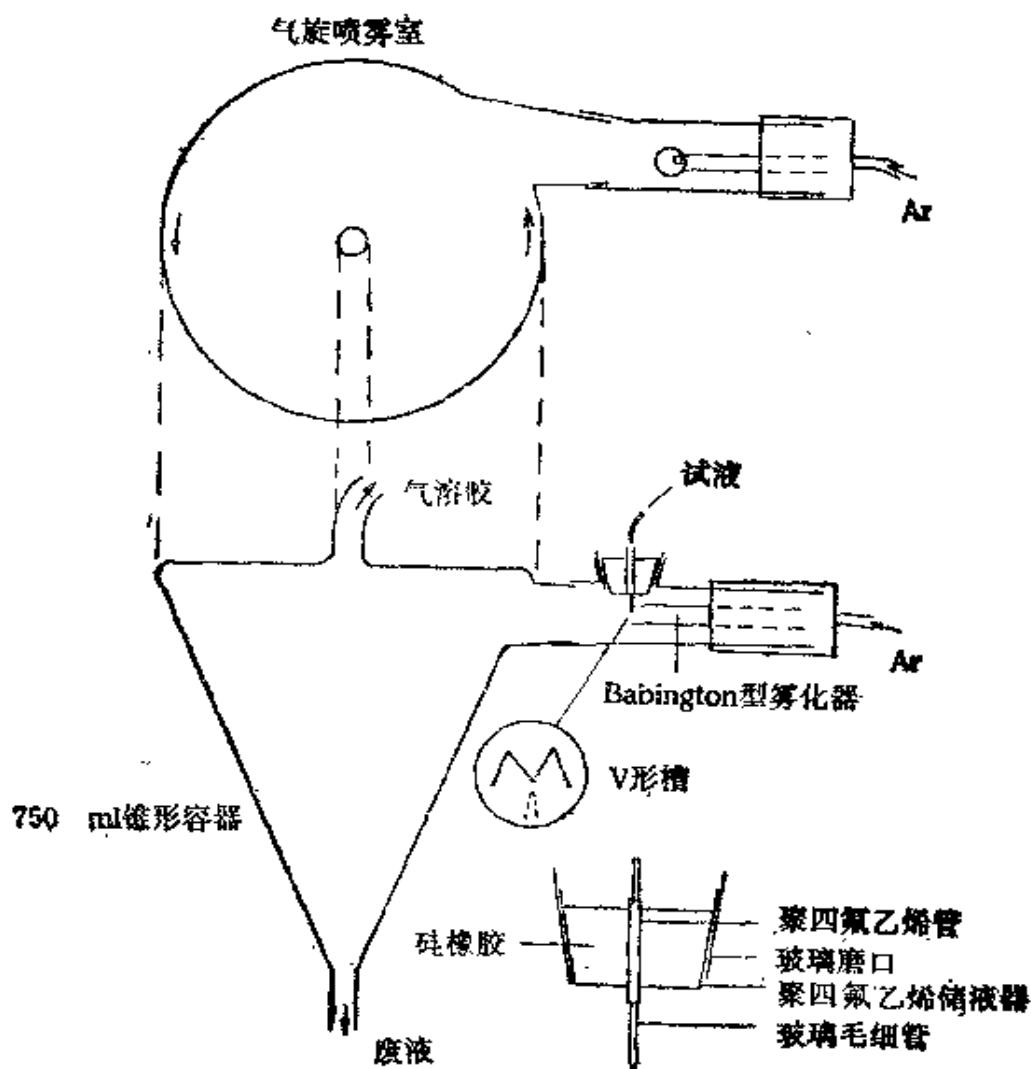


图4-27 气旋型雾化室

雾化室形状是圆锥形的，体积约 750ml，废液从罐部排出，气溶胶从上部进入ICP，其导入管是长度为65cm、直径为16mm的塑料管。这类雾化室的特点是：(1)可用于高盐浓度试液的分析。(2)不用碰撞玻璃球而能把颗粒小的液滴送入等离子体，因为气体从切线方向通入，由于离心力的作用，使大的液滴跟雾化室壁碰撞被进一步粉碎，而颗粒小的液滴保留在雾化室的中部。(3)在一定的Ar气流速下，雾化室的底部建立起高压力状态，这就使处于中心部分的颗粒小的液滴容易导入等离子体。(4)长的气溶胶导入管进一步使雾滴颗粒均一，提高气溶胶导入ICP的稳定性，也改善了信噪比，如表 4-8 所示。(5)与 SC-2 型相比，即使试样导入的速度低，进入等离子体的气溶胶的量也不太改变，因此，试样在等离子体中停留的时间长，灵敏度高。(6)与SC-2型相比，表面积和容积小，玷污也就减少。

表4-8 气旋型雾化室和SC-2型雾化室比较

喷 雾 室	喷雾效率(%)	信噪比(10 $\mu\text{g}/\text{ml Al}$ )
SC-2室	0.97	6.4
气旋室	2.9	9.7

#### 4.水冷雾化室

水冷雾化室的结构如图4-28所示，加上水套，用水冷却气溶胶。这类雾化器适用于分析含有有机溶剂的试液。

随着有机溶剂蒸汽压的增加，导入等离子体的有机试剂量就增加，等离子体的阻抗就急剧变化。雾化室加上冷却水套，使气溶胶的温度下降，从而使蒸汽压降低，那么导入ICP的有机溶剂的量就减少，使等离子体容易点燃并保持稳定。如图 4-29 所示，其中(A)为不带水冷却套的炬焰，溶剂为甲苯，输入功率 2kW，反射功率 10W，载气流量为 0.1ml/min；(B) 为带水冷却套的炬焰，溶剂也为甲苯，输入功率 1.4kW，反射功率 0W，载气流量

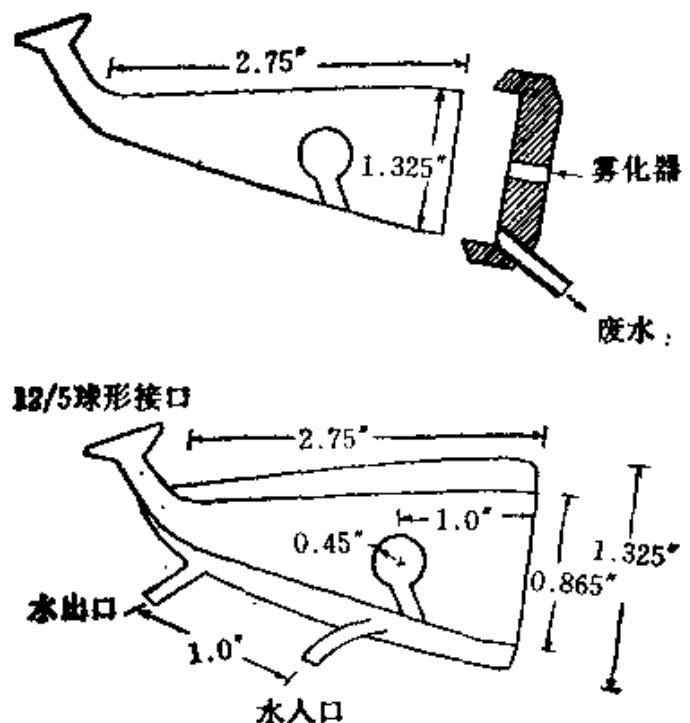


图4-28 水冷雾化室

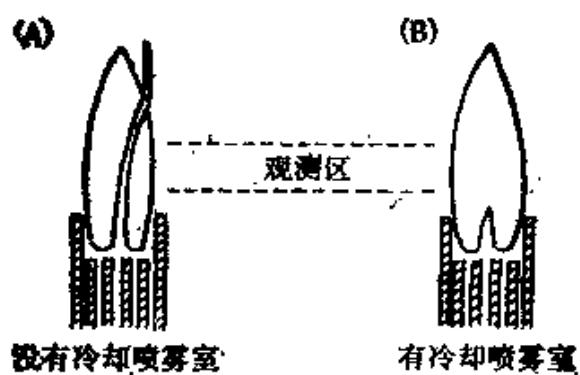


图4-29 水冷和非水冷雾化时ICP炬焰  
(A) 非冷却 (B) 冷却

为 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 。可见作为溶剂的甲苯在等离子体装置附近被加热，挥发度增加，导致炬焰不稳定，而通入冷却水后，即使在输入功率低、载气流量大的操作条件下，炬焰仍十分稳定。

由于使用水冷却，ICP 炬焰更加稳定，因此分析的检出限明

显降低，结果如表 4-9 所示。

### 5. 其他雾化室

除去上述四种类型的雾化室之外，如图 4-30 所示的两种雾化室也可以使用，(A) 的结构简单，制作方便，通常和交叉雾化器连用，而(B)一般和 Babington 雾化器连用，后者也有称为角形雾化室(horn type)。

表4-9 甲苯中一些元素检出限 (ppm)

元 素	非 冷 却	冷 却 (0 °C)	水 溶 液
Ag	0.318	0.0246	0.007
Al	54.2	0.137	1.045
Ba	1.27	0.0029	0.0013
Cd	0.055	0.0050	0.0034
Cu	0.243	0.017	0.0054
Fe	2.47	0.069	0.0062
Mg	0.029	0.0005	0.0015
Mn	0.083	0.0018	0.0014
Ni	5.19	0.0346	0.015
Pb	4.02	0.091	0.042
Si	3.05	0.197	0.027
Sn	4.29	0.0414	0.025
Ti	3.55	0.0033	0.0038
V		0.040	0.0075
Zn	0.063	0.0048	0.0040

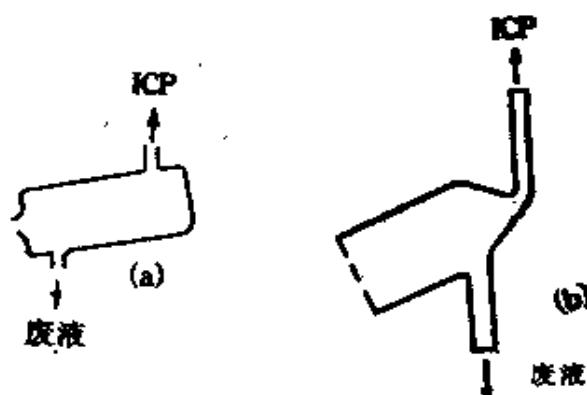


图4-30 简单型(A)和角形(B)雾化室

## 六 微量试液进样装置

用一般雾化器把试液导入ICP需要连续雾化30—40秒和数毫升的试液，然而对于生体试样或其他特殊试样的分析，往往得不到大量的试液，因此采用各种形式的微量试液进样装置进行多元元素ICP发射光谱分析，就显得十分重要了。

### (1) 小体积试液循环使用

装置如图4-31所示，当大的液滴与玻璃球碰撞后仍回流到试液杯中，再次被循环雾化，这样可使试样的转换效率达到90%。试

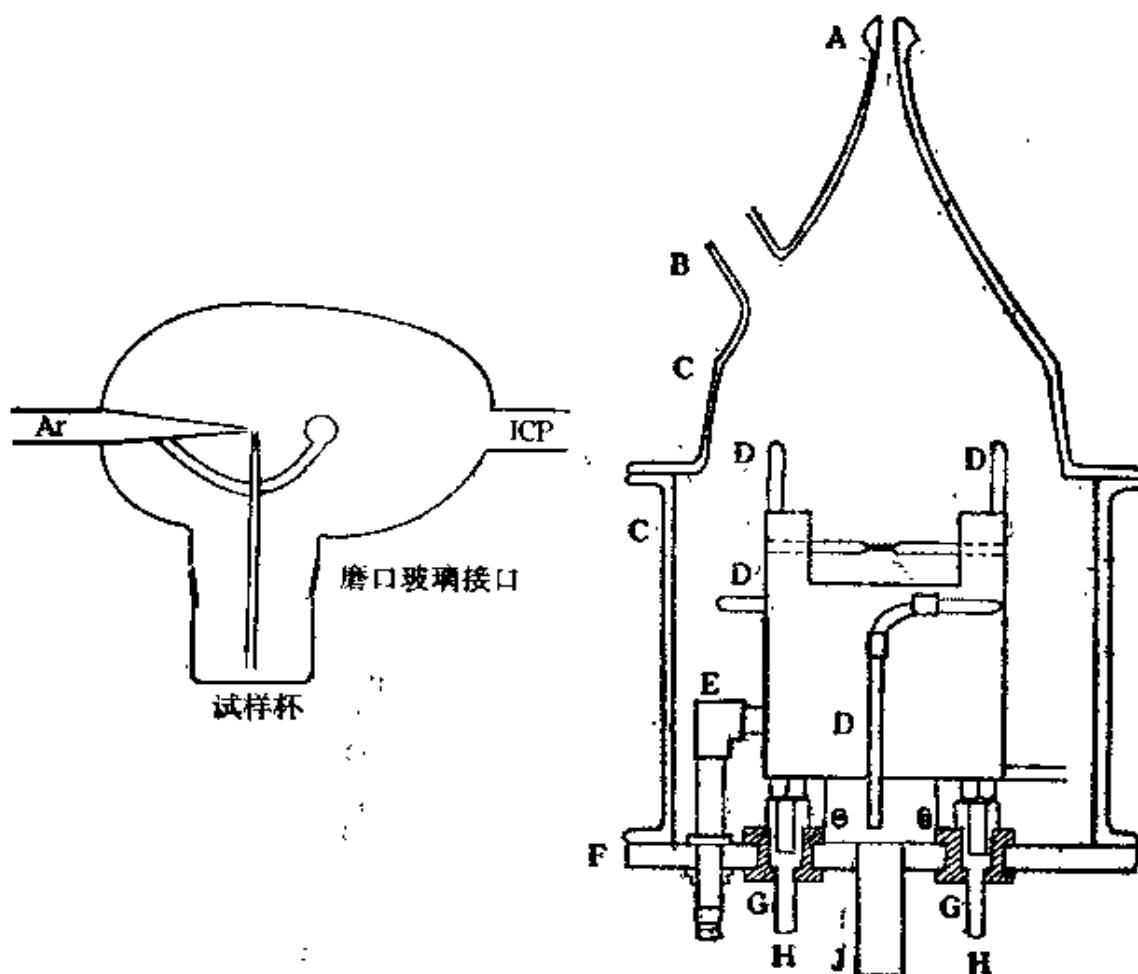


图4-31 试液回流式进样装置

图4-32 石墨棒电热蒸发装置

样交换时，只要交换试液杯即可。

### (2) 石墨棒电热蒸发装置

该装置如图4-32所示，其中，A——试样蒸汽导入ICP的球形接口，B——试液入口，C——玻璃制罩子，D——水冷却部分，E——氩气入口，F——圆形黄铜座，G——绝缘块，H——电极接头，I——石墨棒，J——支柱。把试液滴在石墨棒上，电热蒸发，由Ar气导入ICP。石墨棒全长70mm，直径3mm。10—20μl的试液置于长8mm、深1.0mm的槽中，在100℃时去除溶剂，30秒后，于2400℃电热蒸发，对16个元素进行测定，可以得到很低的检出限，如表4-10所示。

石墨棒的温度对谱线的发射强度有明显的影响。如图4-33所

表4-10 石墨棒电热蒸发装置测定元素的检出限

元素	波长(nm)	本法检出限 (ppm 10μl)	本法检出限 (pg)	Ta管蒸发ICP 的检出限 (pg)	石墨炉原子 化器ICP的 检出限
AgI	328.1	0.0001	1	10	300
AsI	228.8	0.2	2000	1000	500
AuI	267.6	0.001	10	—	—
BeI	234.9	0.0001	1	2	—
CdI	228.8	0.003	30	600	200
GaI	417.	0.001	10	—	—
HgI	253.7	0.006	60	200	1000
InI	325.6	0.002	20	—	—
LiI	670.8	0.0004	4	—	—
MnI	257.6	0.0001	1	3	6
PtI	213.6	0.02	200	2000	—
PbI	405.8	0.01	100	300	80
ReI	346.0	0.01	100	—	—
SbI	259.8	0.03	300	100	—
TlI	535.0	0.006	60	500	—
ZnI	213.8	0.002	20	—	200

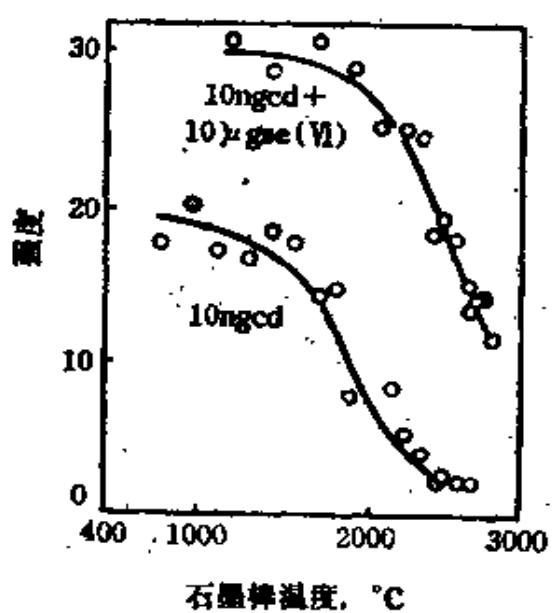


图4-33 石墨棒温度对Cd228.8nm发射强度的影响

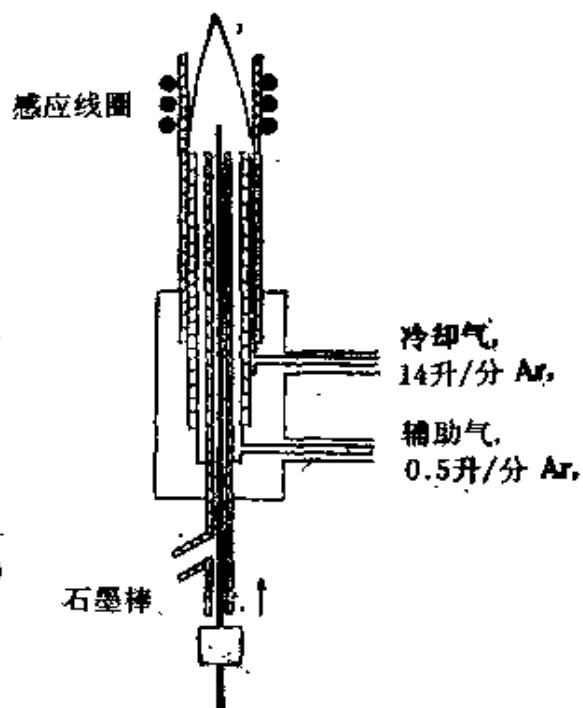


图4-34 石墨棒直接插入等离子体

示，对Cd来说随着石墨棒温度的增加，发射强度反而下降，这可能是由于石墨棒温度较低时在罩和管道的壁上沉积的试样减少的缘故。但是当Cd的试液中加入Se(VI)时，这种影响就减小。从图中可以看出，石墨棒温度为1200℃左右，对谱线强度影响很小，但此时石墨棒的记忆效应较大，故一般选用2000℃左右为好。

### (3) 石墨棒直接插入ICP炬焰

石墨棒上端置少量试液(5μl)，加热至干，然后直接插进等离子体，如图4-34所示。利用这个方法可以分析ng级的微量元素。如果采用Ar-0.1%氟利昂作为载气，可使那些易生成难挥发碳化物的元素易于蒸发，从而提高其灵敏度，如U、Ti、Zr等元素的检出限可以降低二个数量级以上，如表4-11所示。

表4-11 石墨棒直接插入ICP炬焰的分析检出限

元 素	波 长 (nm)	检 出 限 (ng)		
		没 有 载 气	Ar 作 为 载 气	Ar-氟利昂 作 为 载 气
U	385.96	700	290	1.9
Zr	343.82	—	—	1.1
Ti	334.94	140	110	0.89
Mo	313.26	4.4	6.3	1.0
B	249.77	1.7	2.0	1.3
Cr	357.87	0.024	0.021	0.020
Ag	328.07	0.0023	0.0023	0.0018
Cu	324.75	0.0098	0.011	0.0073
Zn	213.86	0.0035	0.004	0.004

#### (4) 钨箔电热原子化装置

该装置结构如图4-35所示，钨箔尺寸 $37 \times 10\text{mm}$ ，厚 $0.13\text{mm}$ ，其上置试液量最多为 $200\mu\text{l}$ 。开始时，低电流( $10-17\text{A}$ )加热，使水分蒸发和沉积物灰化，然后加大电流( $\sim 100\text{A}$ )使试样蒸发，随载气进入ICP。利用这个装置对16个元素进行测定，其检出限比一般雾化法高1—2个数量级，与原子吸收法相比，有些元素的检出限可与之媲美，如表4-12所示。

#### (5) 注射法气动进样技术

Aziz等人测定小体积血清试样中元素时，采用微量移液管(Micro pipet)跟一般的雾化器组合，如图4-36所示，在雾化器前安上微量移液管(1)或自动送液装置(2)，把试液直接加入接在雾化器一端的漏斗形试液槽里，试液的体积为 $50-200\mu\text{l}$ 。检出限比一般连续雾化法高2—10倍，如表4-13所示。盐浓度( $5\text{g/l}$ )所引起的基体效应低于10%，方法的准确度和精确度也比较好。

伊藤等人使用如图4-37所示的试液导入装置，微升试液用注射针注入T字形部分。为了防止试液倒流，T字形部分管径为注射针的1.5倍，管内用水充满。T字形的一端用内径 $1\text{mm}$ 、长

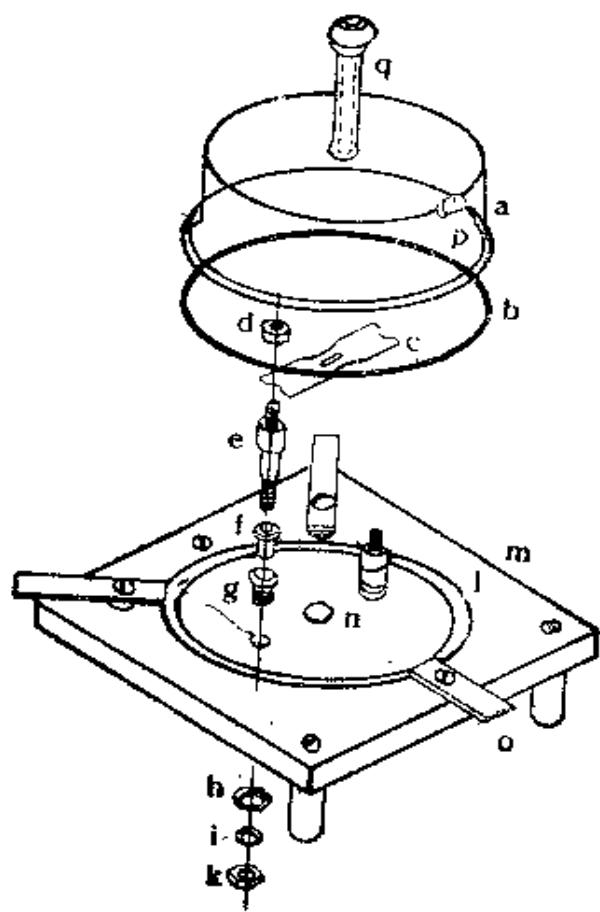


图4-35 钨箱电热原子化装置

- |          |               |
|----------|---------------|
| (a)石英罩   | (b)O形垫圈       |
| (c)Ta舟   | (d-k)铜柱       |
| (l)O形垫圈槽 | (m)铝座         |
| (n)Ar入口  | (o)铝制石英罩紧固调整片 |
| (p)试样入口  | (q)至ICP       |

表4-12 钨箱电热原子化ICP光谱分析检出限(μg/ml)

元素	波长(nm)	ICP炬箱法(100μl)	原子吸收法(100μl)
As	193.696	0.01	0.003
Sb	231.147	0.001	0.001
Se	196.026	0.006	0.007
Tc	214.275	0.007	0.003
Hg	253.652	0.002	0.002
Cd	226.502	0.006	0.000003
P	213.618	0.02	—
Pb	405.783	0.003	0.0001
Be	234.861	0.00002	0.00002
Tl	535.046	0.003	0.0001
Mn	257.610	0.00003	0.00002
Sn	317.505	0.02	0.025
Ag	329.068	0.0001	0.000007
B	249.773	0.0001	—
Ba	455.403	0.0000003	0.0001
Bi	306.772	0.002	0.0004

表4-13 移液法和连续进样技术检出限比较

元 素	波长(nm)	检 出 限 (ng/ml)			
		连 续 法		移 液 法	
CaI	393.3	0.08	0.3	0.2	2
CuI	324.8	5	—	40	—
FeI	260.0	6	7	9	13
MgI	279.5	0.3	0.5	1	2
ZnI	213.8	20	—	120	—

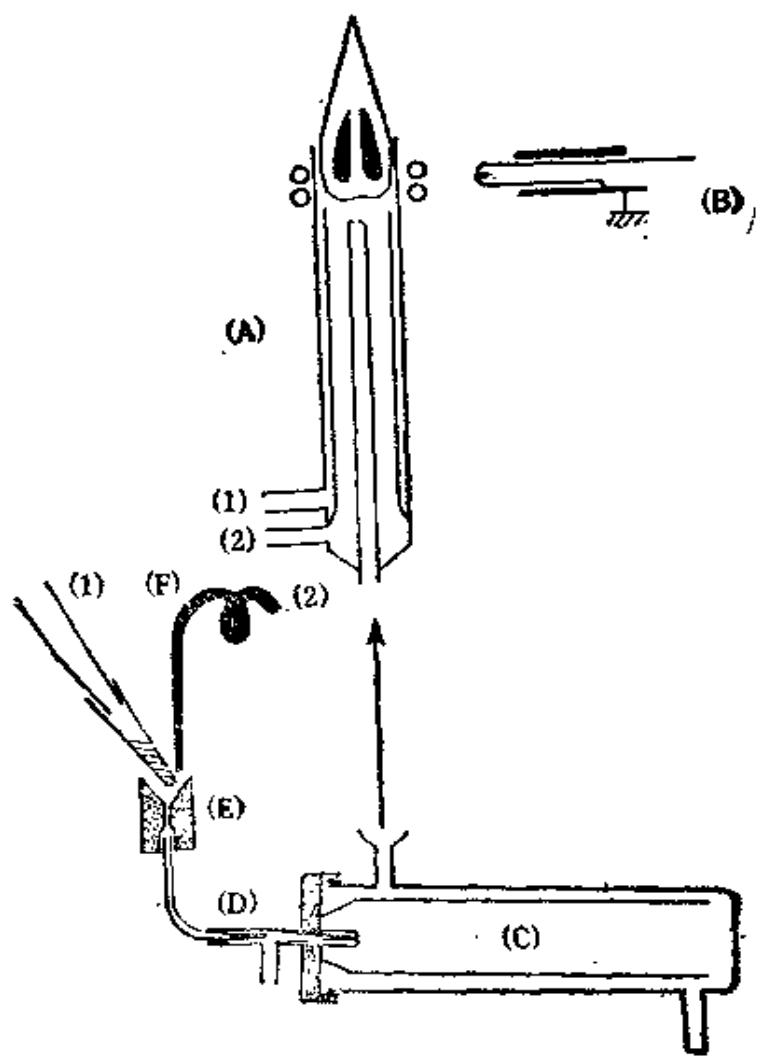


图4-36 微量移液管进液法

12cm的聚四氟乙烯管和35cm<sup>3</sup>的雾化室连接。试液注入的方法是：把浸入水中的聚乙烯管从水面短时间取出，使得50μl左右的空气吸入而成气泡，在此气泡达到T字形的中间部位时，把注射器的试液注入气泡的中心。这样谱线的强度比没有气泡时的强度高，如图4-38所示。与试液连续导入法相比，其强度只是它的65%左右，检出限高约5倍，但是共存元素的影响比较小。

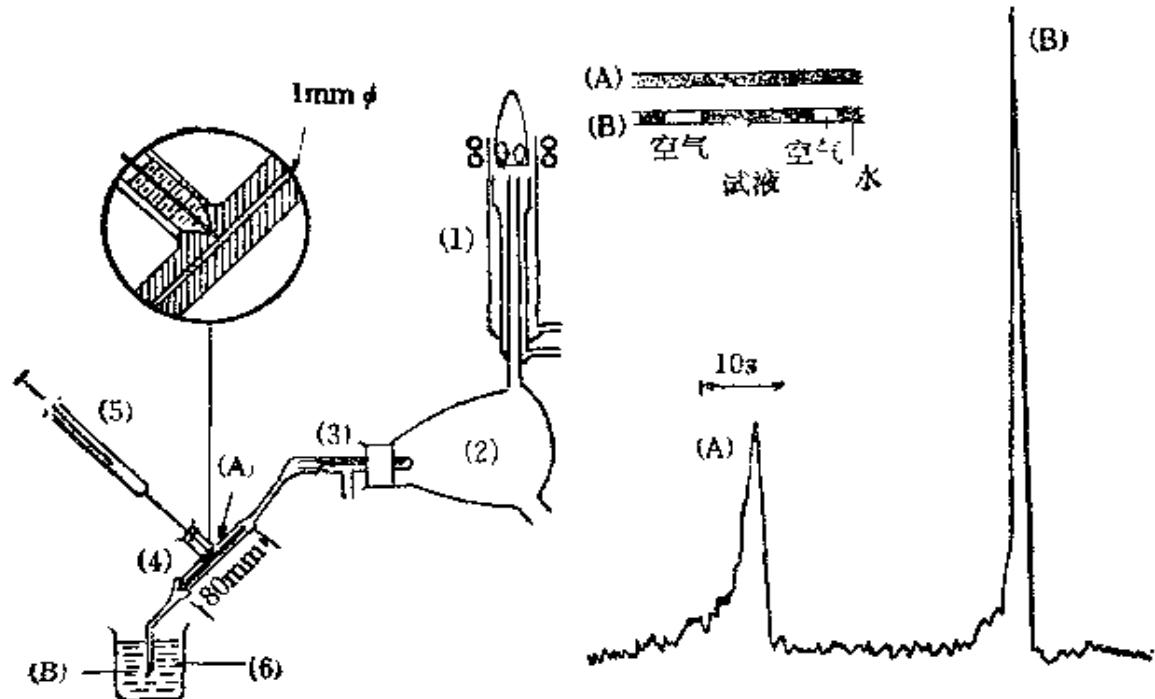


图4-37 针筒注射进液法

(1)炬件 (2)雾化室  
(3)雾化器 (4)试液入口  
(5)注射针 (6)水

图4-38 BI249, 8nm波形

(A)试样注入水流  
(B)试样注入气泡

## 七 气化进样技术

在ICP发射光谱分析中，用直接进样法测定环境试样中的As、Sb、Se、Te、Sn、Pb等的检出限并不十分满意。为了提高这些元素的测定灵敏度，可采用和原子吸收法一样的氢化物发生器，产生的气体导入ICP，如图4-39所示，其中：(1)蠕动泵，(2)气液接口，(3)复式接头，(4)蛇形混合管，(5)第一气液分离管，(6)废液，(7)冷凝器，(8)第二气液分离管，(9)缓冲罐，(10)(11)流量计。

试样HCl等用蠕动泵送入预混合器，混合使溶液酸化后，送入蛇形混合管。另一路NaBH<sub>4</sub>溶液导入蛇形混合管，反应而生

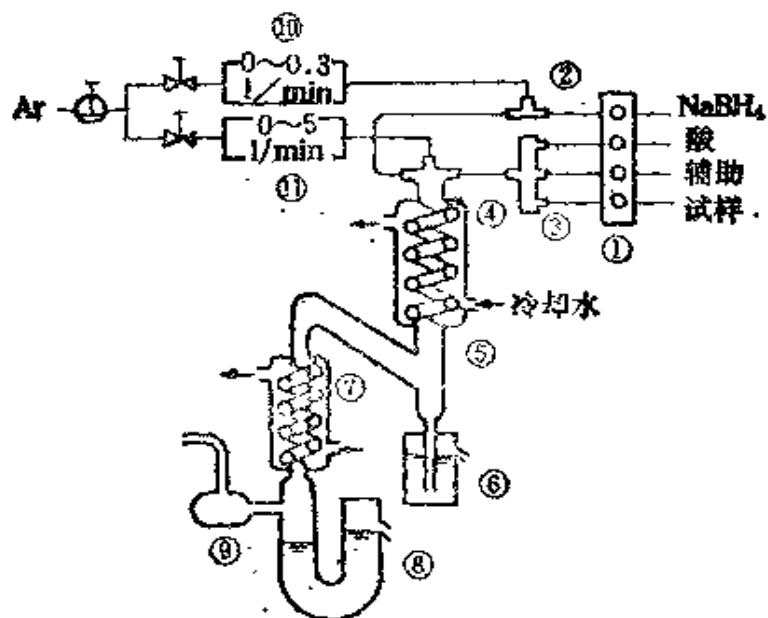


图4-39 气化进样装置

成氢化物。然后进入气液分离管使气液分离开后，再注进第二个气液分离管和缓冲罐，最后导入ICP。

利用这一装置的优点是：(1)选择性好。(2)化学干扰少。(3)试液粘度等物理干扰小。(4)灵敏度高，只要控制适当的条件，检出限是很低的，如表4-14所示。

表4-14 生成氢化物元素的分析条件和检出限

元 素	波长(nm)	NaBH <sub>4</sub> (%) -0.5%NaOH	HCl(M)	辅助试剂	检出限 (ng/ml)
As	193.7	1.0	2		0.5
Se	196.0	1.0	6		0.5
Sb	217.6	2.5	2		1.0
Pb	217.0	5.0	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%	1.0
Te	214.2	1.0	6		0.5
Sn	286.3	2.5	1		1.0
Bi	223.1	1.0	2		0.5
Ge	265.1	2.5	1		2.0

在氯化物生成的同时，产生的  $H_2$  也导入等离子体，使等离子体不稳定，因此要尽量减少  $H_2$  导入等离子体的量，其方法是：(1)  $NaBH_4$  浓度不能过高，以减少  $H_2$  的生成。(2)用液氩或液氮收集氯化物，使  $H_2$  与之分离，然后导入 ICP。后一种方法虽然不能用于连续分析，但是还原剂的浓度可以提高，且起了浓缩的作用，灵敏度可提高数十倍。

Black 等人报导了利用螯合反应生成可挥发的  $\beta$ -二酮盐类的金属螯合物导入 ICP 进行 Fe、Co、Zn、Mn 和 Cr 等元素的 ICP 发射光谱分析，其装置如图 4-40 所示。六通阀是不锈钢制的。反应器的体积为 10ml，它是由硼硅玻璃制作的，盖子为磨砂玻璃塞子，边臂有聚四氟乙烯考克，所有的连接管都是直径为 3mm 或 6mm 的聚四氟乙烯管。当阀在位置 A 的时候，反应后生成的气体由载气通过阀进入 ICP，而在位置 B 时，载气直接进入 ICP，而通过容器的是辅助 Ar 以清洗容器。这个方法可以使被测元素形成蒸汽而与基体元素分离，从而提高了选择性，同时减少了烦琐的试样制备手续，可用于少量固体或液体试样的分析。由于反应迅速，所以这种方法也节省了分析时间，其检出限可以与其他 ICP 发射光谱分析的进样方法的检出限相比拟，如表 4-15 所示。

表 4-15 ICP 发射光谱分析各种试样导入法检出限比较

元 素	波长(nm)	检 出 限 (ng/ml)		
		ICP 融合物法	ICP 连续雾化法	ICP 石墨炉法
Fe	259.9	0.086	5	0.002
Zn	213.9	0.42	2	0.001
Mn	257.6	0.085	0.7	0.01
Co	238.9	0.67	3	0.02
Cr	267.7	0.95	1	0.01

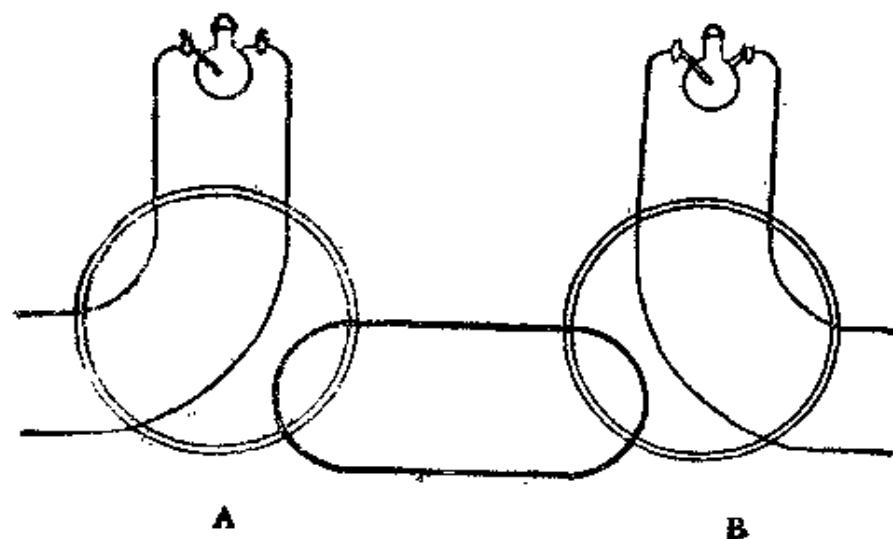
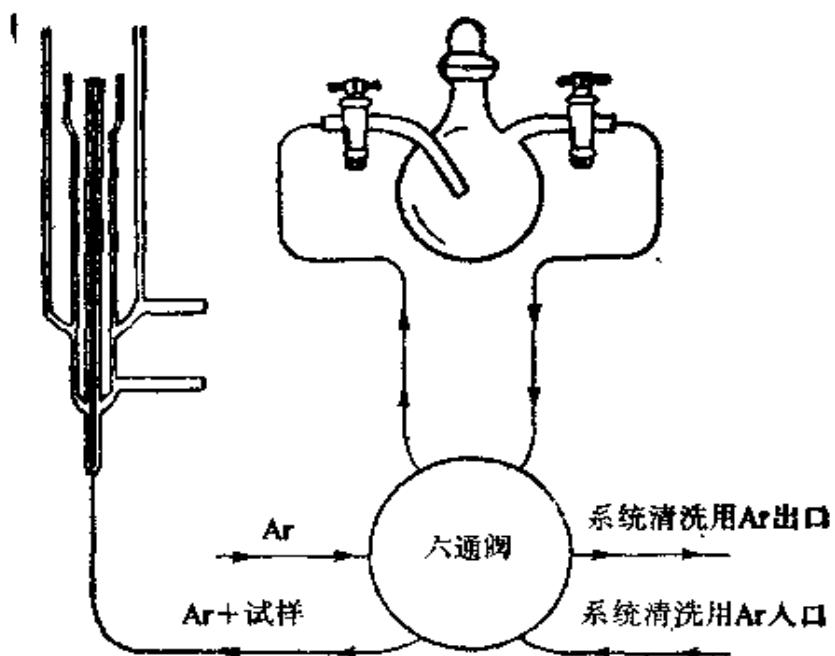


图4-40 整合反应器和气路系统

## 八 有机试液的进样

有机试液进入ICP后，会出现许多分子谱带，产生光谱干扰，且会严重破坏等离子体负载和高频发生器间的阻抗匹配状态并使炬管管口形成碳粒沉积，导致ICP不稳定甚至熄灭。解决这些问题的方法是：(1) 改进雾化室结构。如图4-28所示的水冷雾化室，可使气溶胶的温度降低，从而使有机溶剂冷凝除去。(2) 改进炬管的尺寸。如图4-41所示的 Boumans 炬管，它的毛细管进样口呈锥形，中间管管口呈斜面，可允许足够多的有机溶剂进入ICP通道而炬管管口不形成碳粒沉积。毛细管进样口也可采用如图4-42所示的各种形状。除此以外，正确选择工作参数，如高频功率、载气流量、冷却气流量和观测高度等，可以维持等离子体稳定，并降低分子谱带和背景强度，得到较好的谱线——背景比。不同的有

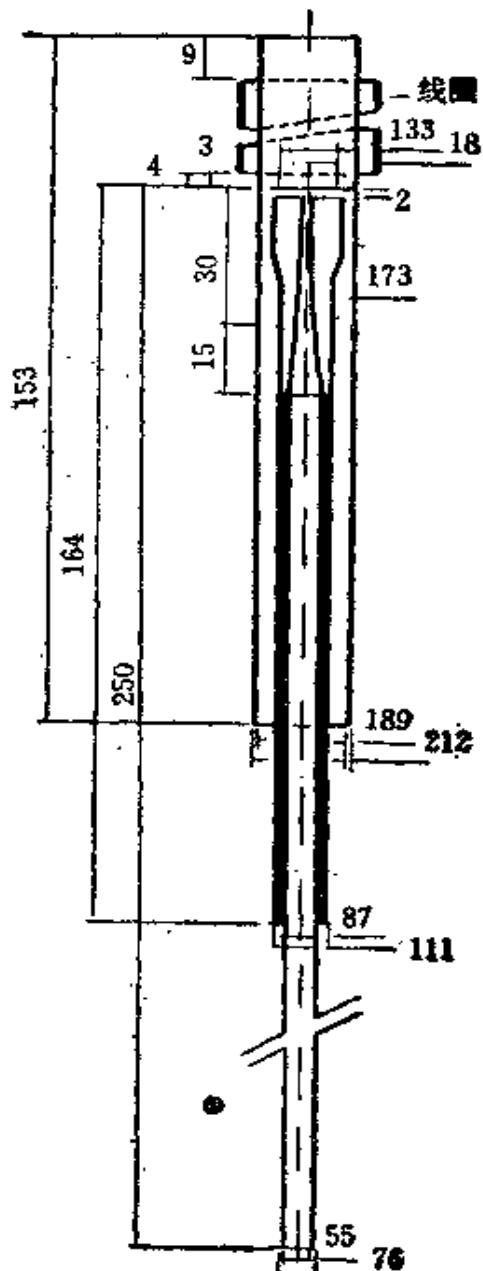


图4-41 Boumans炬管

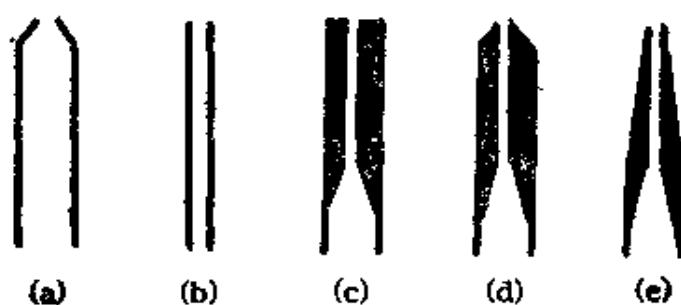


图4-42 毛细管进样口形状

表4-16

有机溶剂导入ICP的难易性

化合物	沸点 (℃)	蒸气压 (20℃) (mm Hg)	导入 ICP反射功率 难易	化合物	沸点 (℃)	蒸气压 (20℃) (mm Hg)	导入 ICP反射功率 难易
甲 醇	64.7	99	×	—	171.2	—	□ 5W以下
乙 醇	78.3	120	△	27W	二甲基亚砜	189	0.4 □ 5W以下
正丙醇	97.5	15	○	13W	二氧杂环己烷	101.4	30 × —
异丙醇	82.4	33	○	21W	氯 仿	61.2	160 △ 5W以下 (不稳定)
正丁醇	117.5	4	○	7—8W	四氯化碳	76.7	90 □ 5W
正己醇	157.9	3	□	5W以下	苯	80.1	76 × —
醋酸乙酯	76.8	74	×	—	甲 苯	110.8	21 △ 20W (不稳定)
醋酸正丁酯	126.3	10	○	12W	二 甲 苯	106	4 □ 5W以
醋酸异丁酯	118	13	○	20W	硝 基 苯	210.9	5W下以
醋酸戊酯	148.8	—	□	25W	苯 胺	184.6	5W以下
醋酸异戊酯	142	4	○	9W	吡 啶	115.5	15 □ 5W以下
丙 烯	56.3	175	×	—	苯 甲 醇	205.4	5W以下
甲基异丁酮	115.8	5	○	15W	环 己 烷	80.8	82 × —
二异丙酮	124— 125	3	□	5W以下	磷酸三丁酯	180	— □ 5W以下
二异丁酮	168	2	□	5W以下	水	100	18 □ 5W以下
乙酰丙酮	137.0	—	○	8W			
醋 酸	117.8	12	□	5W以下			
正乙烷	68.8	120	×	—			

□极容易 ○容易 △困难 ×不可能

机溶剂对ICP的影响也不同，有的很容易导入ICP，有的根本不可能，一般说来，有机溶剂沸点越低，蒸汽压越高，就越难导入ICP，如表4-16所示。对于每一种有机溶剂，雾化率不能超过一定限界，如表4-17所示，否则等离子体就不稳定，甚至熄灭。

表4-17 有机溶剂的极限雾化率

溶剂	蒸发系数E (微米 <sup>3</sup> /秒)	极限雾化率 (毫升/分)	溶剂	蒸发系数E (微米 <sup>3</sup> /秒)	极限雾化率 (毫升/分)
甲 醇	47.2	0.1	异辛烷		0.5
乙 醇	45.6	2.6	癸 烷	8.90	2.0
丙 醇	22.5	3.0	环己烷	179	<0.1
丁 醇	9.30	>5.0	苯	164	<0.1
戊 醇	5.27	>5.0	甲 苯	58.4	1.0
己 烷	298	<0.1	戊 烷		<0.1
庚 烷	165	0.2	二甲苯	18.5	4.0
硝基苯	4.09	>5.0	二氯甲烷	557	2.0
氯 萃	23.8	3.0	氯 仿	321	3.0
丙 酮	26.4	0.1	四氯化碳	164	>5.0
甲基异丁酮	77.3	3.0	二硫化碳	399	0.5
正己 醚	77.1	<0.1	二甲基氯硫		2.0
四氢呋喃		<0.1	乙酰丙酮	157	1.5
吡 啶		1.0	丙基丙酮		2.5
二甲基甲酰胺		0.5	水	13.0	

## 九 去溶装置

在ICP发射光谱分析中，溶液试样经雾化后以气溶胶状态进入ICP，此时大量的水分子或其他溶剂分子将随之导入等离子体，使等离子体不稳定甚至熄灭。因此在湿的气溶胶导入ICP之前，先将其加热到150℃左右，使雾滴蒸发达去水或其他溶剂，然后送入冷凝器将溶剂冷凝下来排除掉，而只让干的气溶胶进入等离子体，这一过程称为去溶。

加热的方式有两种：雾室加热和加热管加热。

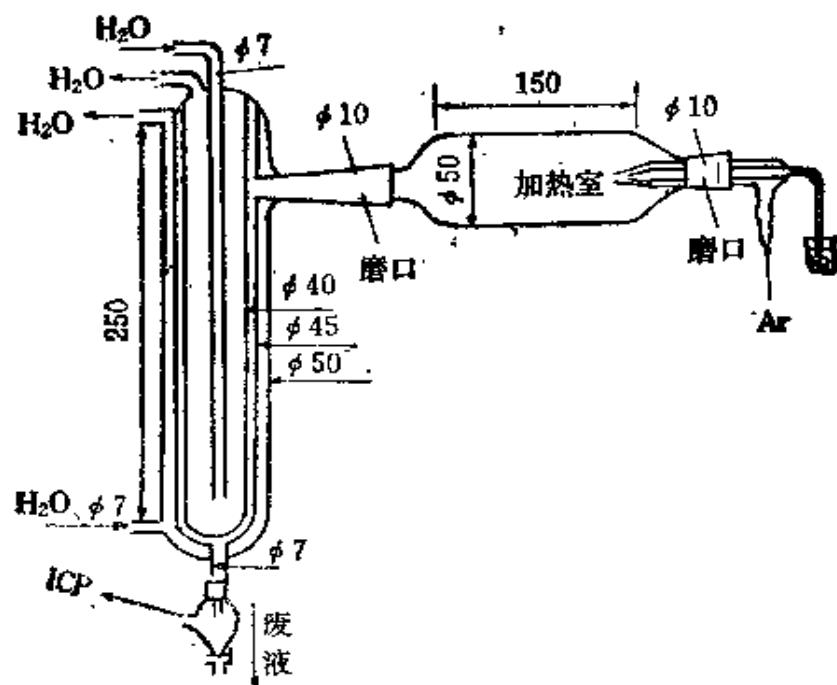


图4-43 雾室加热去溶装置

雾室加热如图4-43所示，它是将雾室外部绕以电热丝，并包上保温层，然后将其出口与冷凝器相接而成。但这种去溶方法对高盐类试样容易使毛细管口堵塞。

为了避免堵塞问题，也可利用加热管加热的方法去溶，装置如图4-44所示，可在一般的雾化室出口处安装一直径稍大的加热管，外绕以电热丝，在其后再连接1—2个冷凝器即可。

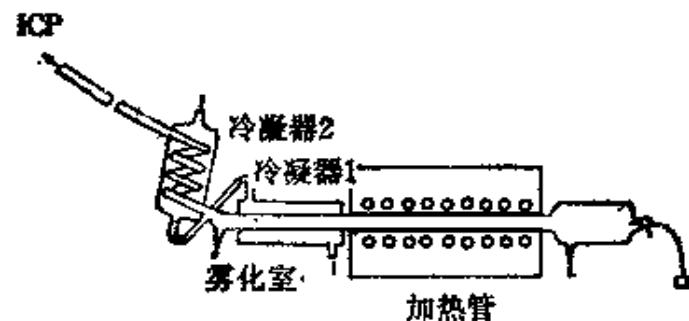


图4-44 加热管加热去溶装置

雾化室、加热管和冷凝器的温度对去溶效果和谱线强度都有直接影响，如表4-18所示。可见，在雾化室和冷凝器温度一定，调节加热管温度在120℃以上时，对谱线或OH带光谱的强度影响不大；但当雾化室和加热管温度一定，冷凝器的温度越低，分析谱线的强度越高，而OH带强度明显降低；而当加热管和冷凝器温度一定，雾化室温度越高，谱线的强度虽增加，但此时OH带强度也稍有增强。因此，去溶温度要适当。Boumans等人在进行多元素同时分析时，选定去溶温度为140℃，并指出对于如Ga、Ge及Zn这样一些元素，去溶损失是随温度升高而增大的，而当温度显著低于140℃时，去溶效果不好。

表4-18 进样装置的温度对去溶效果和谱线强度的影响

雾化室 <i>T<sub>0</sub></i>	温 度(℃)			废液(%)	冷凝液(%)	总回收率 (%)	相 对 强 度	
	加热管 <i>T<sub>1</sub></i>	冷凝器 <i>T<sub>2</sub></i>					Mg I 279.5nm	OII(R <sub>2</sub> 15) 307.3nm
22	120	3	98.2	1.1	—	99.8	106.2	87.9
22	200	3	98.0	1.2	—	99.2	107.4	87.5
22	300	3	98.0	1.4	—	99.4	108.1	86.4
22	120	18	98.2	0.8	—	99.0	72.3	116.9
22	200	18	98.2	1.0	—	99.0	75.7	115.5
22	300	18	98.0	1.2	—	99.2	74.7	114.7
120	200	3	84.4	12.0	—	96.2	71.0	113.2
160	200	3	71.0	27.0	—	98.0	95.7	116.7

## 十 废液排出装置

简单的废液排出装置只要从废液排出口接上一根橡皮管，将其另一端浸入水中即可。为了保证等离子体稳定，提高分析结果的精密度，必须精心设计废液排出装置。Schutyser 等人在喷雾器毛细管出口处安上一根玻璃棒，如图4-25所示，使喷嘴处的液滴平稳流下，减少雾化室内压力变动，保证气溶胶稳定地进入ICP。

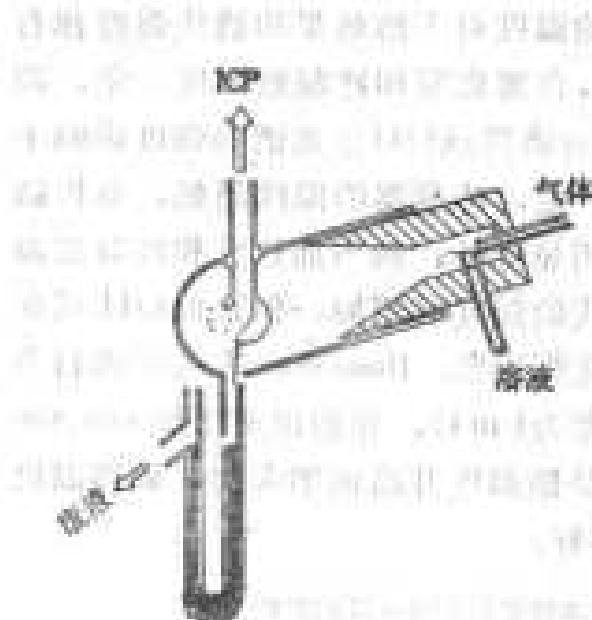


图4-44 废液排出装置

Boumans设计了如图4-45所示的废液排出装置，有利于废液的平稳排出，其特点有：

- (1) 抗蒸器底部安上一根小引液管形棒(appendix)，使冷凝液平稳地引入废液中。
- (2) 雾化器和雾化室倾斜放置，使容器壁上的液体容易流进废液槽中。(3) 带有U形废液槽，它可使雾化室保持在稳定的过压状态。U形管接雾化室端的管径大，另一端小。这样，当液滴从引液棒或容器壁导入U形管时，雾化室载气压力的变动就小。如果两端管径一样，那么液滴进入废液而引起的液面变化较大，从而导致雾化室内载气压变化，分析结果的精密度就差。

人们都希望能对固体试样采用ICP发射光谱直接进行分析，但这项技术至今仍不太成熟，特别是对于固体粉末试样更是如此。固体样品引入等离子体必须：(1) 样品流平稳。(2) 样品微粒均匀。(3) 进入等离子体的样品完全被激发。为达到这些目的，分析工作者设计了各式各样的固体进样装置。

## 十一 固体进样方法

们都希望对固体试样采用ICP发射光谱直接进行分析，但这项技术至今仍不太成熟，特别是对于固体粉末试样更是如此。固体样品引入等离子体必须：(1) 样品流平稳。(2) 样品微粒均匀。(3) 进入等离子体的样品完全被激发。为达到这些目的，分析工作者设计了各式各样的固体进样装置。

### 1. 气吹法

图4-46所示的是最简单的粉末进样装置，在烧结玻璃上放置通过240目的粉末试样(粒径 $66\mu\text{m}$ 以下)。Ar从下部吹入，使粉末飞扬，随Ar导入ICP。

也有利用如图4-47所示的振荡杯，将Ar通入放在振荡林慈

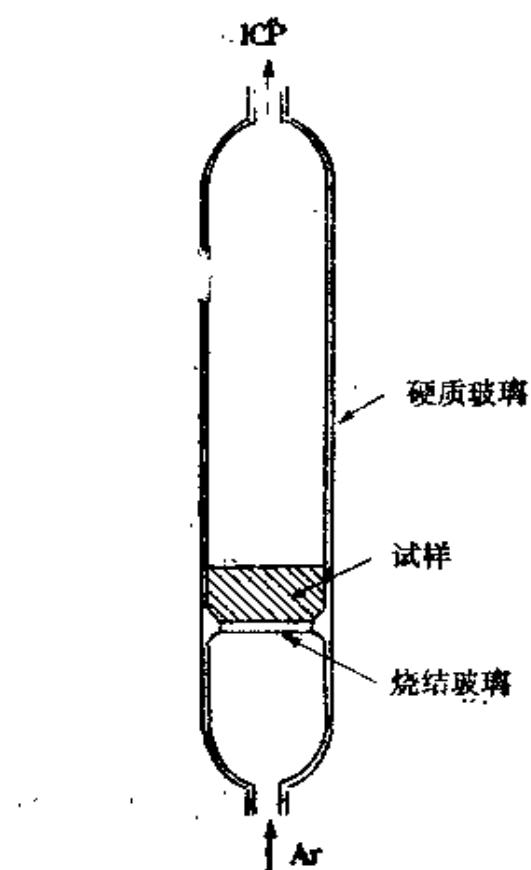


图4-46 气吹法粉末进样装置

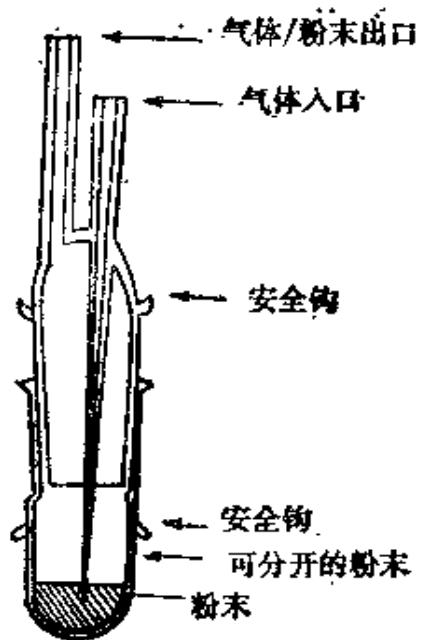


图4-47 振荡杯

部的粉末中，使粉末飞扬产生粒子雾后导入ICP。为了使粒径较均匀的粉末导入等离子体，使等离子体更加稳定，有时使用多个振荡杯串联。

## 2. 火花雾化法

图4-48所示的是利用火花淘析(Spark elutriation)将粉末试样导入ICP。将粉末试样置于玻璃或塑料制的样品瓶中，用聚四氟乙烯盖塞住，盖上有电极和通气孔。将Ar以 $1\text{ l}/\text{min}$ 的流速从T型管的侧面通入等离子体，以 $0.21/\text{min}$ 的流速从另一侧管通入试样瓶。石墨电极的直径为4mm，间距约6mm，利用高压控制波形火花源或普通火花源所产生的火花使试样粉末飞扬，再由气流

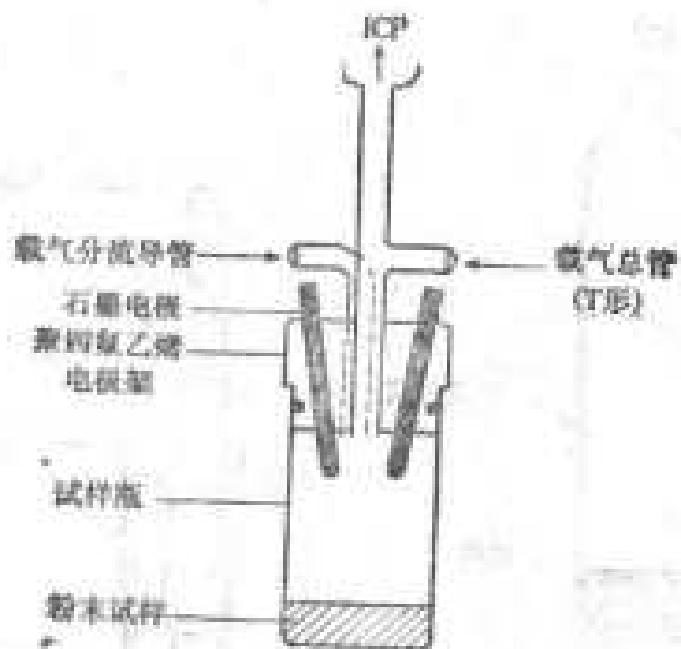


图 4-48 火焰原子化装置

载入 ICP。粉末试样的粒度要求小于 200 目。这种方法的再现性比较差。

如果试样为块状的导电试样，可用一定能量加于试样上，使之气化，然后借助载气导入 ICP。常用的方法是使试样和电极间产生电弧式火花，使试样气化，如图 4-49 所示。但是，利用这样的放电方法，试样的蒸发量受到基体和试样的物理性质的影响，因此，每一类

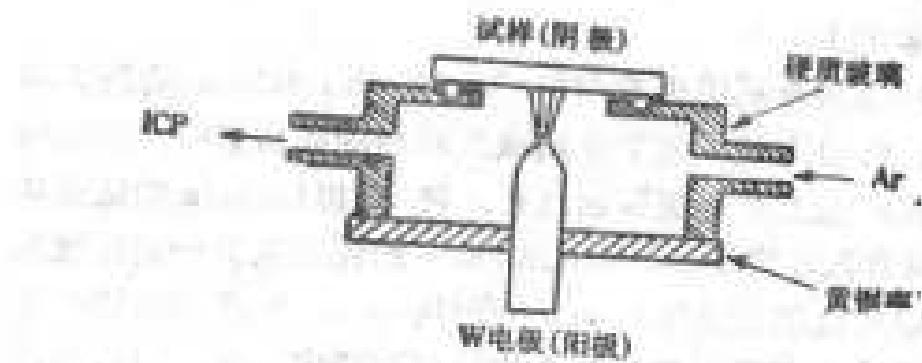


图 4-49 火花法雾化装置

试样都必须制备一套标准样品，分析精密度和灵敏度比溶液法差。

### 3. 激光气化法

激光的能量密度很高，它能使一些难熔的金属熔化而挥发，这样尽管基体各成分的熔点不同，但是试样总的蒸发量变化不大，从而提高了分析的精确度。Carr等人利用能量为1—2J的Q开关型红宝石激光器，使样品气化后导入ICP，其装置如图4-50所示，试样室直接放在等离子体炬的下部，可使试样室到ICP的距离保持尽可能短。但是这种方法的精密度不高，对于一些元素来说，变动系数最低也有4%左右。但是Thompson等人利用如图4-51的装置，整个系统的稳定性比较好，如对于钢铁中Ni的测定结果，其变动系数仅1.5%。如采用内标法其变动系数更小，可达1.1%。但是他们使用的激光装置能量比较大，最大达1J。试样室的直径为20—50mm，从试样室到ICP用软的聚氯乙烯管连接，总长为

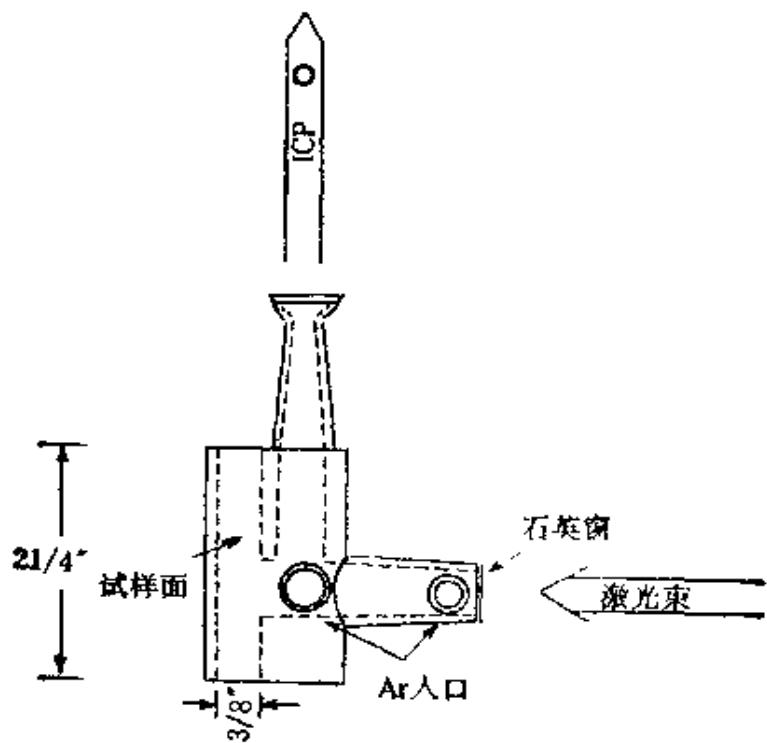


图4-50 Carr式激光气化室

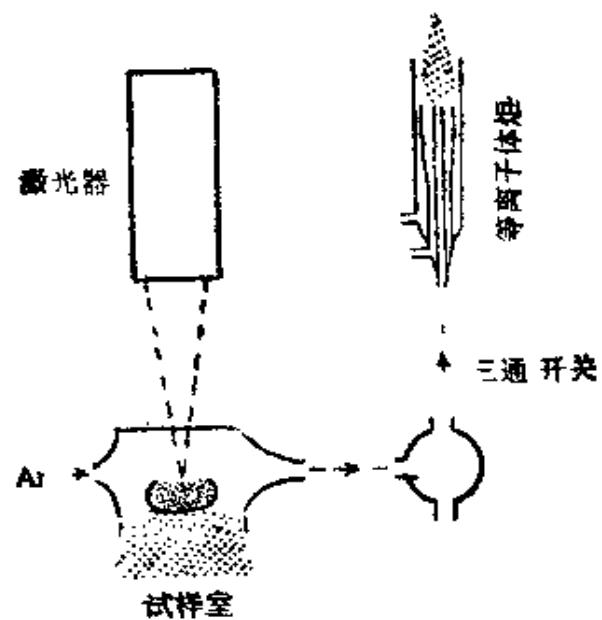


图4-51 Thompson式激光气化装置

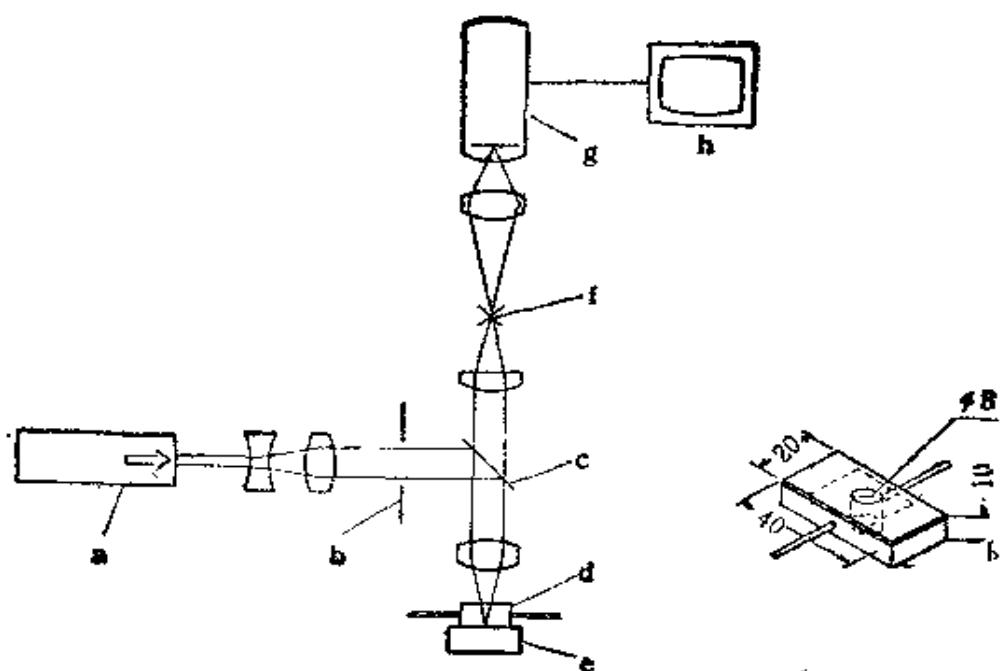


图4-52 河口式激光气化装置  
 a. 激光器, b. 光阑, c. 双色性反射镜, d. 试样室, e. 试样,  
 f. 横向标志板, g. 电视摄影机, h. 电视屏

92cm。Kawaguchi等人改用低能激光(最大0.1J)的小试样室,如图4-52所示,试样室到ICP用长为140cm、直径2mm的聚氯乙烯管连接,试样微粒直接导入ICP。即使使用低能激光(最大0.1J)也能得到满意的结果,如测定钢铁中Ni时,变动系数也只有1.8%,

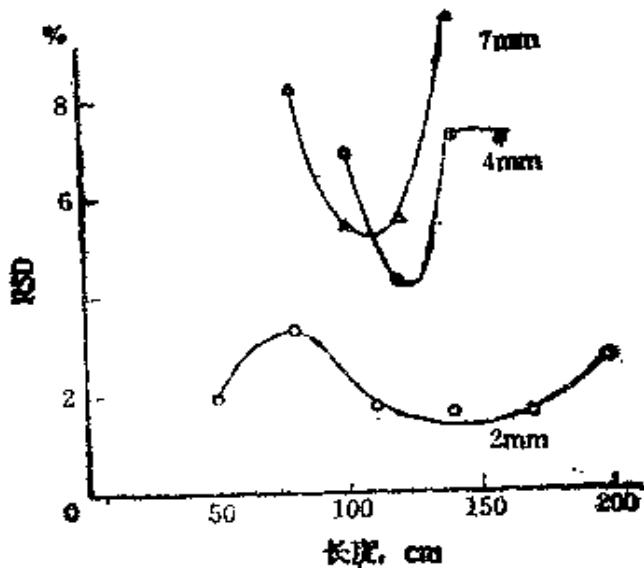


图4-52 变动系数RSD和连接管长度及直径的关系

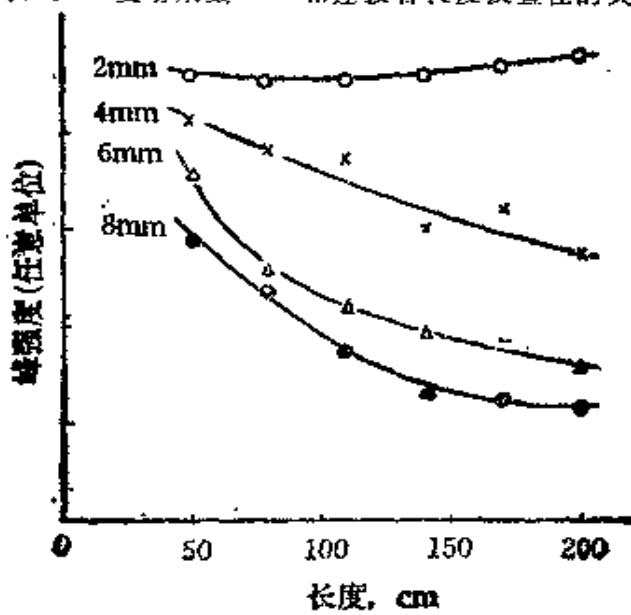


图4-53 峰高强度和连接管长度及直径的关系

而连接管的长度过长或过短，或者直径过大，都将影响到分析的再现性(如图4-53所示)和分析的灵敏度(如图4-54所示)。

#### 4. 直接试样插入装置

直接试样插入装置如图4-34所示。在石墨顶端的试样容器可用经典的石墨杯电极。固体粉末试样(1—20mg)可放入杯中，此装置也可用于分析小于5ml的液体试样。

### 十二 培融物质进样技术

生产流程中，要对熔融物质直接进行多元素快速分析，一般采用如电弧、火花或直流等离子体喷嘴等的发射光谱方法进行分析。用ICP作为激发光源的最简单的试样导入装置如图4-55所示。等离子体炬管系二管同轴式，高频频率为6MHz，高频功率为15kW。试样由氩气向上吹入ICP，或者靠其重力由上方导入ICP。

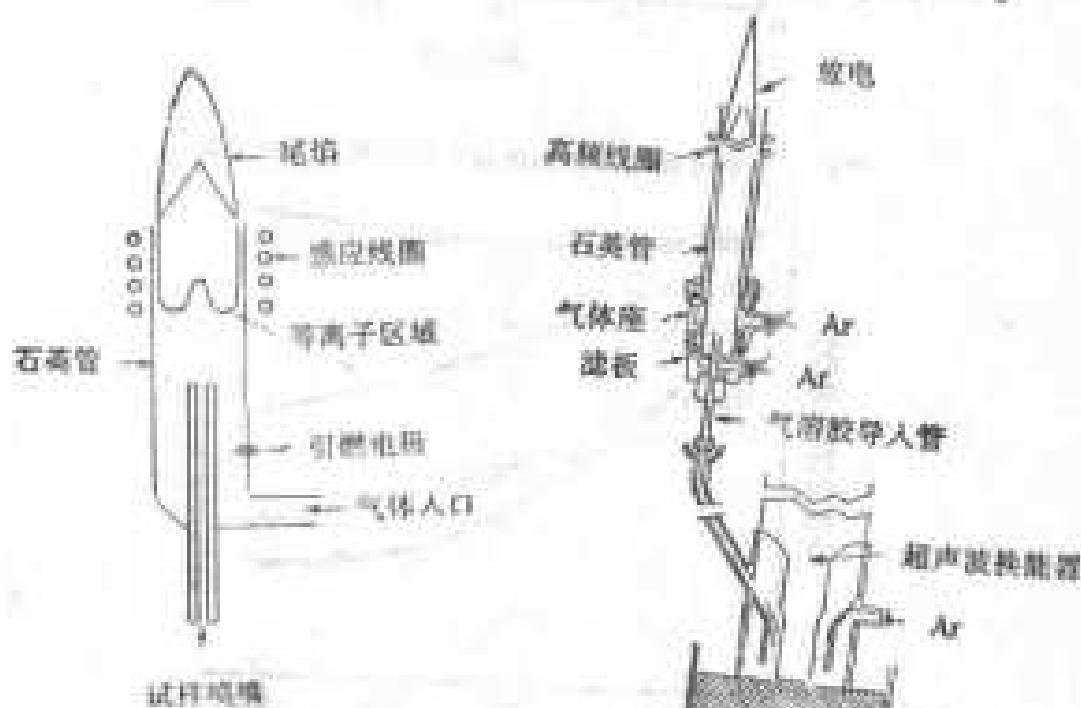


图4-55 喷融金属超声雾化器  
ICP分析装置

Fassel 等人使用如图4-56所示的熔融试样分析装置，炬管为三重同轴管构成，但是中心管比通用ICP 炬管短得多，管径上下（包括管出口）一样粗细，避免管口被大颗粒堵塞。熔融试样（液体金属）利用超声波雾化成微细的试样粒子导入等离子体。

## § 4-2 分光装置

### 一 ICP光源和分光器间光路

在ICP中，对不同的元素，最佳观测位置也不同，因此在具体分析的时候，必须改变分光器入口狭缝处的等离子体的像的位置，一般采用如图4-57的几种方式。其中：(a)为耦合器、炬管及感应线圈固定不动，利用反射镜的转动改变 ICP 像的位置；(b)为耦合器固定，炬管及感应线圈可动，这时在耦合器和炬管线圈之间可用镀银的铜板等软金属连接之，使炬管部分的位置可以调动；(c)为耦合器、炬管及感应线圈均固定不动，但是两者均安装在

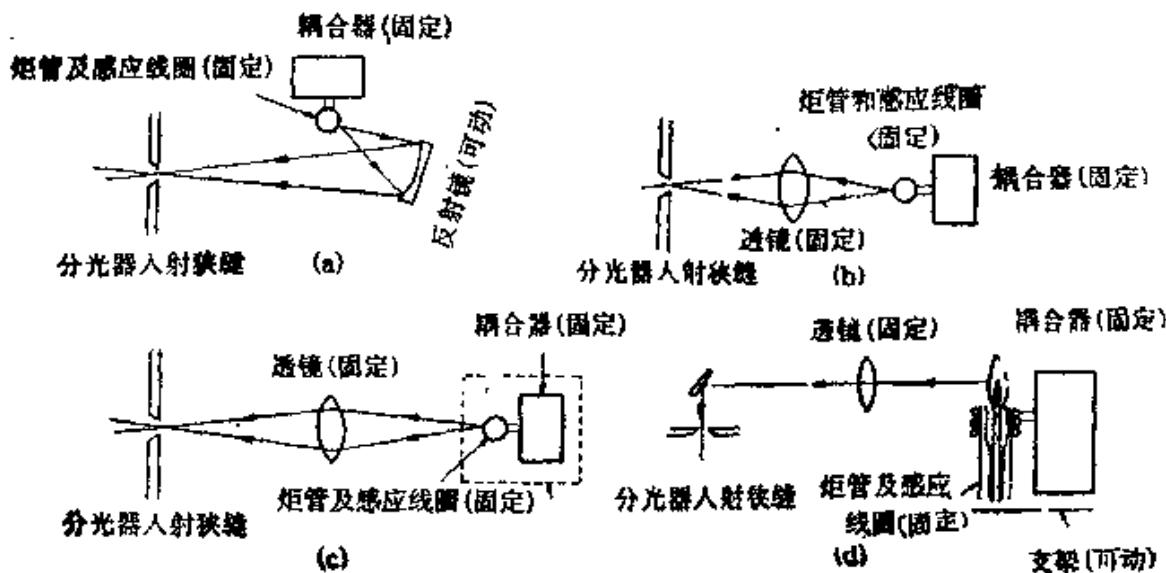


图4-57 ICP和分光器间光路

可动的支架上，调节支架而改变分光器入口狭缝上 ICP 像的位置；(d) 为在使用垂直式分光器的情况下，转动反射镜改变垂直方向的观测位置，而微调支架以改变水平方向的观测位置。

卤素及磷、硫等元素的分析线在真空紫外区较灵敏，须采用真空分光器或者系统内充  $N_2$ 、 $Ar$  等气体。光源到狭缝之间的氧气也要除去，可在它们中间放置充  $N_2$  或  $Ar$  的管子，等离子体的光通过这个管道投射在狭缝上。玻璃管靠等离子体的那一端可用透明石英玻璃封闭，也可以是开放式，但是前者由于靠近等离子体放石英玻璃容易出现模糊，后者从管中流出的气流会冲向等离子体，因此要注意控制管内气体的流量。

## 二 分光器

在 ICP 发射光谱中，由于等离子体的温度很高，很多元素都被激发，所以光谱中谱线很多，这就要求分光器有较高的分辨率，一般要求其倒线色散达到  $5 \text{ \AA/mm}$ 。但是这仍然要根据基体的种类和浓度而定，对于一些杂质或基体元素含量低的试样分析，采用分光器的焦距为  $0.5\text{m}$ 、倒线色散为  $16 \text{ \AA/mm}$  的小型光谱仪也可满足要求。

目前，在 ICP 发射光谱分析中使用的分光器主要有 Czerny-Turner型分光装置、Ebert型分光装置和 Paschen-Runge 型分光装置。

### 1. Czerny-Turner型分光装置

该装置工作原理如图4-58所示，它是由一块平面光栅和两块四面反射镜组成的。当焦距为  $1\text{m}$ ，光栅刻成  $1200\text{条/mm}$  时，倒线色散为  $0.8\text{nm/mm}$ 。转动平面光栅可得到各种波长的光谱，进行定性和定量分析。

### 2. Ebert型分光装置

该装置工作原理如图4-59所示，它和 Czerny-Turner 型分光

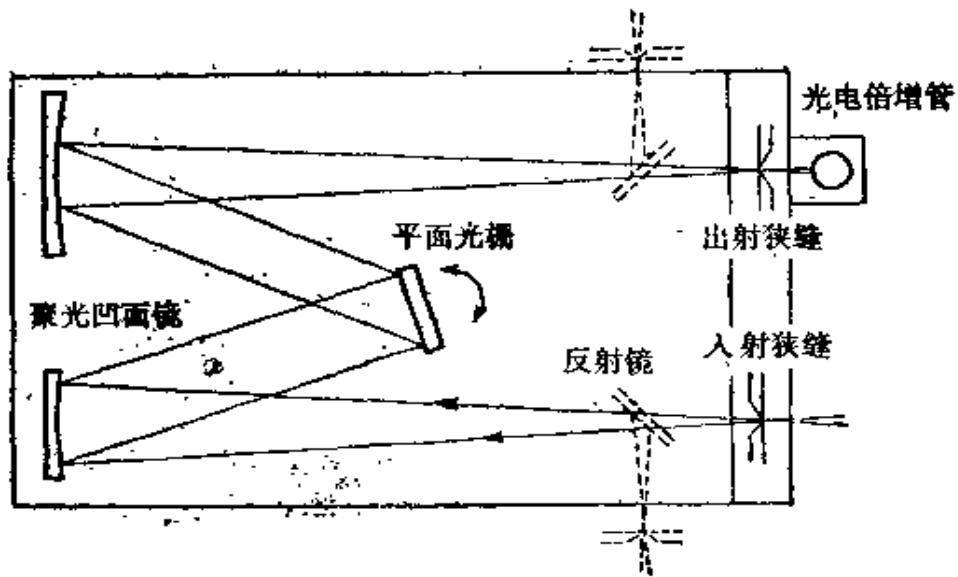


图4-58 Czerny-Turner型分光装置

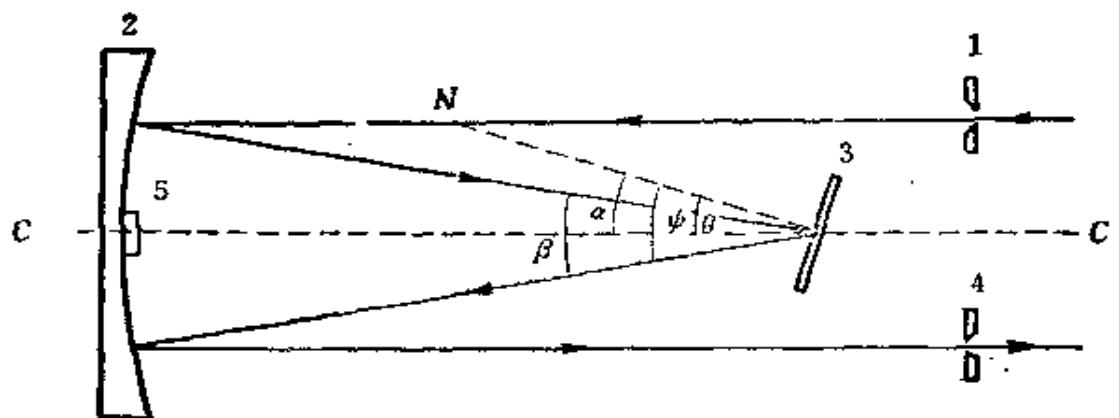


图4-59 Ebert型分光装置

1. 入射狭缝 2. 凹面反射镜 3. 平面光栅 4. 出射狭缝 5. 挡板

装置不同的是只使用一块大型的凹面反射镜兼作准光镜和照相物镜用，入射光和反射光对称于光栅的槽面法线。本装置通常使用的焦距为0.5m，光栅可调换，当使用刻线为1200条/mm的光栅时，倒线色散为1.6nm/mm。同Czerny-Turner型装置一样，只要转动光栅就可以改变波段范围。在ICP光电测光时，可直接在出射狭缝外放置光电倍增管，但是Ebert型装置在ICP摄谱仪中应用较多。

### 3. Paschen-Runge型分光装置

这类装置如图 4-60 所示，它只有狭缝、凹面光栅和暗盒(或出射狭缝)三部分组成。不使用反射镜，因此短波部分光的反射损失减少。凹面光栅既起分光作用，又起成像作用。狭缝和像都在与光栅中心相切的、以光栅曲率半径为直径的罗兰圆上。光源的光经狭缝投射到凹面光栅上，分光而成各级光谱，这些光谱均聚焦在这个圆周上。把有同样弯曲（与罗兰圆能重合）的相板放到圆周上即可摄得所需要的光谱，只要移动相板即可改变波段，且能同时拍摄很大的波段范围和光谱的几个级。或者在许多出口狭缝处放置数十个光电倍增管，可同时对数十个元素进行测光，构成多道光谱仪。在发射光谱分析中，经常要进行多元素的同时测定，特别是工厂实验室的固定产品常规分析，使用这种多道光谱仪是十分方便的。这种装置一旦调节好，整个仪器是十分稳定的，但

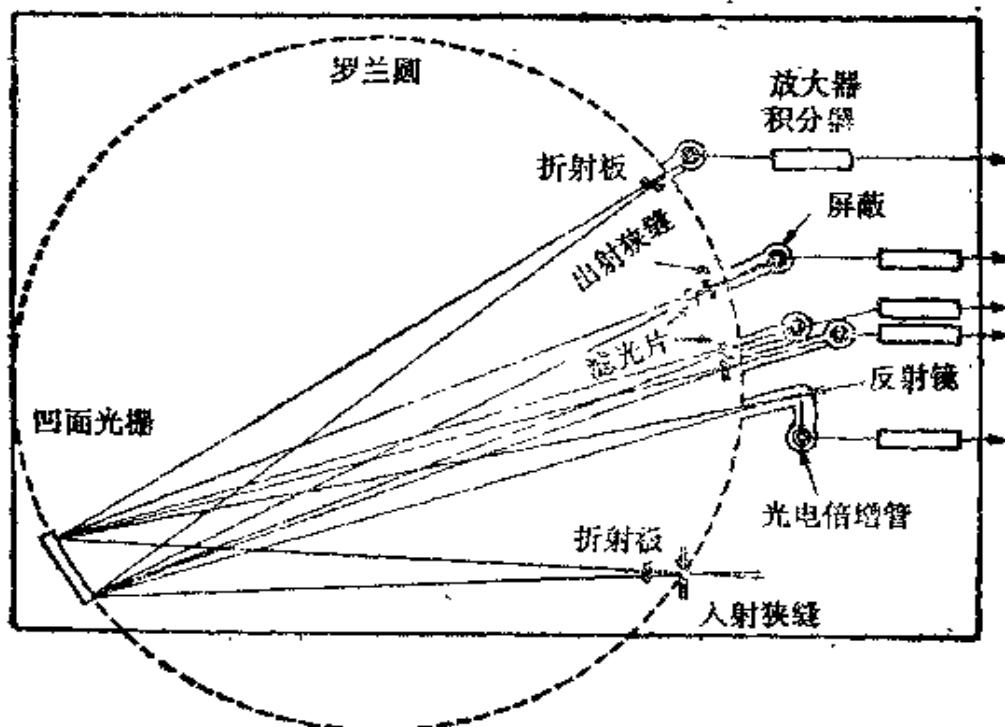


图 4-60 Paschen-Runge 型分光装置

是在出口狭缝前仍要安置折射板，当某一元素的波长位置漂移时利用它进行波长微调。而在入射狭缝后也安置一块折射板，同时调整各元素的波长。滤光片的作用是消除短波的二次光谱干扰。

Paschen-Runge型分光装置一般采用0.75m和1.0m两种焦距，当采用焦距0.75m、刻线2400条/mm的凹面光栅时，倒线色散为0.53nm/mm。

#### 4. 中阶梯光栅分光装置

由于ICP发射光谱分析具有独特的优点，它越来越广泛地应用于各种物质的分析，特别是多谱线基体的试样，如钢铁试样、环境试样、地球化学试样和稀土元素试样的分析，也可用于测定谱线的轮廓或者谱线的超精细结构。这就要求光谱仪自身的分辨本领相应提高，以减少基体谱线的干扰，改善信噪比。

据光栅分辨率公式 $R = nN$ 可知，光栅的分辨能力等于光谱级次 $n$ 和总刻线数 $N$ 的乘积，可以通过增大 $n$ 或 $N$ 两种途径来增大光栅的分辨率。前述三种类型的分光装置可通过增大 $N$ 的办法，在低光谱级( $n=1-5$ )中得到较高的分辨率。采用中阶梯光栅则是通过增大光谱级次 $n$ 的办法来提高分辨率的。

##### (1) 中阶梯光栅结构

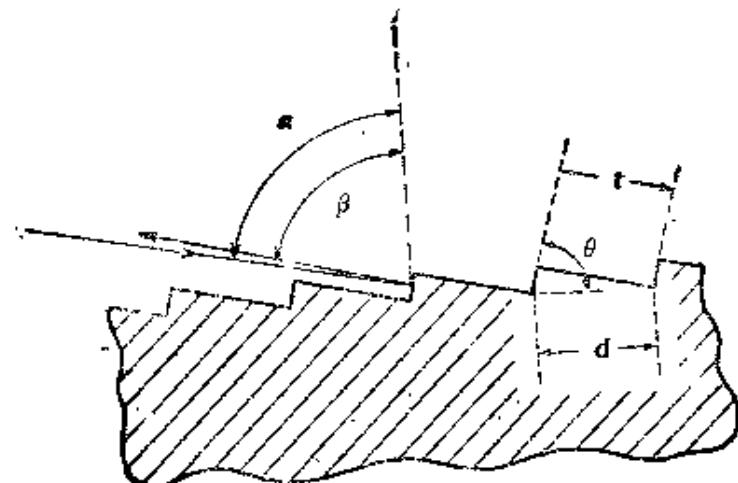


图4-61 中阶梯光栅结构

中阶梯光栅结构如图 4-61 所示，刻槽形状如锯齿形， $d$  为光栅常数， $t$  为阶梯厚度， $\alpha$  为入射角， $\beta$  为反射角， $\theta$  为闪耀角。一般中阶梯光栅的刻槽深度可达几微米，但每毫米刻线数则较少，一般为每毫米几条，最多至上千条。最常用的中阶梯光栅刻线数为 75 条/毫米，闪耀角为  $63^{\circ}26'$ 。所用的光谱级次较高，常为几十至一百多级。入射光直接从法线或近似法线的方向照射时，则  $\alpha \approx \beta \approx \theta$ 。

## (2) 中阶梯光栅色散率

中阶梯光栅方程和普通光栅方程一样，为

$$n\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta) \quad (4-5)$$

其中， $\alpha$ —入射角， $\beta$ —反射角， $n$ —光谱级次， $\lambda$ —波长， $d$ —光栅常数。对于一定的入射角来说，光栅的角色散率为

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{n}{d\cos\beta} \quad (4-6)$$

因中阶梯光栅多在  $\alpha = \beta = \theta$  时使用，此时光栅方程式为

$$n\lambda = 2ds\sin\theta \quad (4-7)$$

所以式(4-6)可表示为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d\cos\theta} = \frac{2ds\sin\theta}{\lambda d\cos\theta} = \frac{2}{\lambda} \operatorname{tg}\theta = \frac{2t}{\lambda s} \quad (4-8)$$

从式(4-8)可见，中阶梯光栅的角色散率与光谱级次  $n$ 、光栅常数  $d$  和闪耀角  $\theta$  有关，即使刻线数较少，但采用大闪耀角和较高的光谱级次，也能提高色散率。

如果光谱仪物镜的焦距为  $f$ ，那么中阶梯光栅的倒线色散率为

$$\frac{d\lambda}{df} = \frac{1}{fd\theta/d\lambda} = \frac{\lambda}{2ft\operatorname{tg}\theta} \quad (4-9)$$

可见，中阶梯光栅的线色散率与角色散率和物镜焦距成反比。由于中阶梯光栅常用光谱级为 40—200 级，它的角色散率很大，以致用较短的物镜焦距，也能得到很大的线色散率，如表 4-19 所示。

### (3) 自由光谱区

自由光谱区指的是在某一级光谱级中不受其他级次光谱重叠的光谱波长区域。可以证明，自由光谱区 $F_\lambda$ 与波长 $\lambda$ 和级次 $n$ 的关系如下：

$$F_\lambda = \frac{\lambda}{n} \quad (4-10)$$

可见，自由光谱区与波长成正比，与光谱级次成反比。在光谱级次较高时，自由光谱区很小。在使用中阶梯光栅时，使用的是高级次谱线，自由光谱区更小，如表4-19所示，这就有可能出现不同级次的谱线发生重叠。

表4-19 市售中阶梯光栅光谱仪的特性及与一般光栅光谱仪的比较

制 造 厂 家	京 都 光 研			Spectra Metrics			一 般 光 栅 光 谱 仪	
焦距(m)	0.8			0.75			0.5	3.4
光栅刻线(条/mm)	79			79			1200	1200
闪耀角	75°58'			63.26'			10°22'	10°22'
波长(nm)	200	400	800	200	400	800	300	300
自由光谱区(nm)	1.62	6.60	25.6	1.77	7.07	28.3		
光谱级次	123	61	31	113	56	28	1	1
倒线色散(nm/mm)	0.031	0.062	0.124	0.06	0.13	0.27	16	25

### (4) 中阶梯光栅光谱仪

由于中阶梯光栅的自由光谱区很小，可能出现光谱级次干扰，为了使谱级分离，通常可用低色散率的棱镜和中阶梯光栅组合，进行交叉色散，如图4-62所示的VOE-1型中阶梯光栅光谱仪(京都光研制)。它的纵向用光栅色散，而光栅前面置一个30°的棱镜，使不同谱级的光在水平方向上色散。狭缝置于水平方向。如果去除出口狭缝，代之以一块照相干板，那么可得到如图4-63所示的光谱图。可见光谱级次越大，自由光谱区越小；波长越长，谱线的高度(水平方向)就变得越小，这是由于棱镜的色散能力在长波

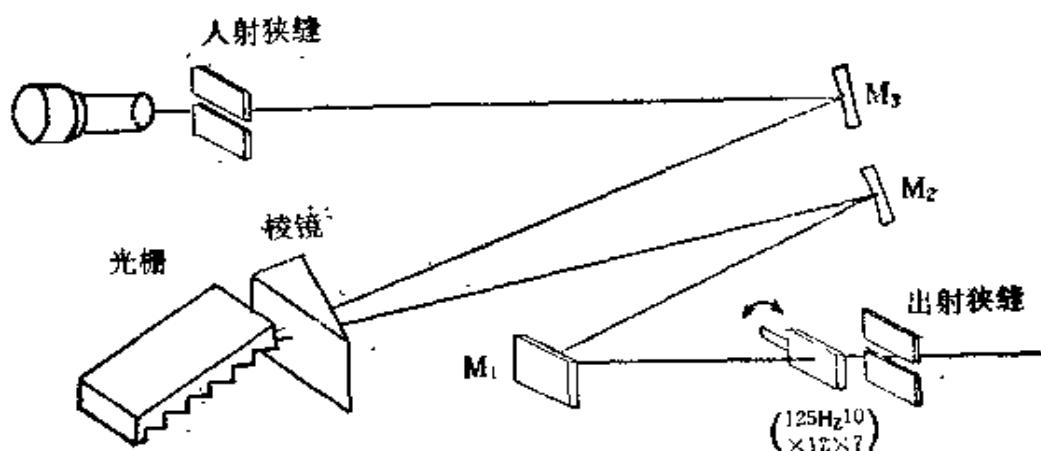


图4-62 VOE-1型中阶梯光栅光谱仪光路

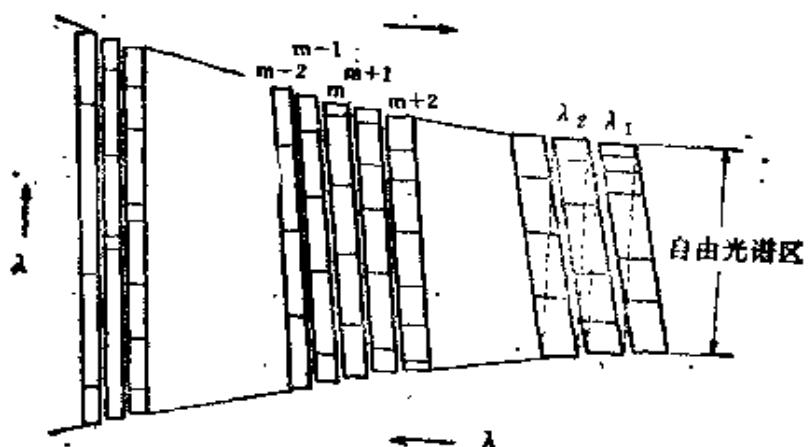


图4-63 中阶梯光栅和棱镜交叉色散

部分变差而引起的。

目前，中阶梯光栅光谱仪的商品仪器还有美制的 Spectra Span 中阶梯光栅光电-摄谱两用光谱仪，也采用 $30^\circ$  石英棱镜与中阶梯光栅进行交叉色散，焦距0.75米，结构紧凑，分辨能力比一般光栅光谱仪高一个数量级左右。表4-19也列出了中阶梯光栅光谱仪和一般光栅光谱仪性能的比较。

## § 4-3 检出器及测量回路

发射光谱分析用的光检出器主要有照相检测和光电检测两种形式。前者使用感光板照相，后者使用光电倍增管、光电二极管阵列、硅靶光导摄像管和析像管等作为检出器。在ICP发射光谱分析中，由于分析的浓度可以达到很低，得到的信号有时十分微弱，因此多半采用光电测光。但是照相测光能够在很宽的波长范围内记录光谱，对于判断干扰线、选择分析线很方便，因此在定性分析及多元素同时定量分析中仍然是很有用的。

### 一 照相检测法

一般说来，能够利用的照相干板的动态范围即线性响应范围只有两个数量级左右，而在ICP发射光谱分析中，可利用的动态范围很宽，达4—5个数量级。为了使照相检测也能用于ICP发射光谱分析，往往采用一些特殊的处理方法，如在光谱仪的入射狭缝前安置透过率不同的阶梯减光板或者旋转扇形板，以选择适当强度的光进行摄谱。

ICP光谱定性分析，也需要把铁溶液导入ICP以摄取作比较用的铁谱。但是在ICP光谱中，离子线的强度大，使用一般发射光谱分析用的电弧标准铁谱十分不便，本书附录的光谱照片系统铁和一些常见元素的ICP光谱图，可供定性分析和选择分析谱线用。

在ICP光谱定量分析中，需要测量谱线的强度，然后根据  $I_{\text{oc}} \propto c$  的关系进行定量分析。但是实际测定时，一般是使用测微光度计来测量谱片上谱线的黑度，然后利用乳剂特性曲线，把黑度换算成强度。由于谱线的强度随着测定条件（如光源的稳定性、照相乳剂的种类及显像条件、波长范围等）的变化而发生很大的变

化，因此，在实际的光谱分析时经常使用内标法，即利用  $\Delta s \sim \lg c$  作图得到的工作曲线来进行定量分析。在 ICP 发射光谱分析中，由于待测定的元素的浓度范围较广，有时要利用乳剂特性曲线的曲线部分，这时就一定要把测得的黑度通过乳剂特性曲线换算成强度，使工作曲线的线性范围扩大。

## 二 光电倍增管检测

光电检测是利用光子入射在光电面上产生光电子，从而产生光电流，然后测定光电流的强弱，或在一定容量的电容器上的电压大小，再根据式(3-12)进行定量分析。目前，光电测光主要使用光电倍增管(photomultiplier tube，简称 PMT)，其结构如图 4-64 所示，它主要是由光阴极 K、打拿极  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ ……和阳极 A 组成的。入射光的入射窗口一般为石英玻璃、透紫玻璃和硼硅酸玻璃，其短波截止波长不同。光阴极涂有能发射电子的光敏物质，如 Sb-Cs 或 Ag-O-Cs 等。光阴极 K 和阳极 A 之间外加直流高压(约 1000 伏)，每一个打拿极保持比前一个打拿极高约 100 伏左右的电压。一般阴极接负电位，阳极接地，因此电源供给的是负高压。当有光照射在光阴极 K 上时，光敏物质的表面发射电子，它被电场加速，轰击第一个打拿极  $D_1$ ，击出更多的二次电子。二次电子继续被电场加速，轰击第二个打拿极  $D_2$ ，又击出更多的二次电子。依次类推，阳极最后收集到的电子数将是阴极发出的电子数的  $10^5$ — $10^8$  的倍，产生了比一般真空光电管强得多的光电流。这样

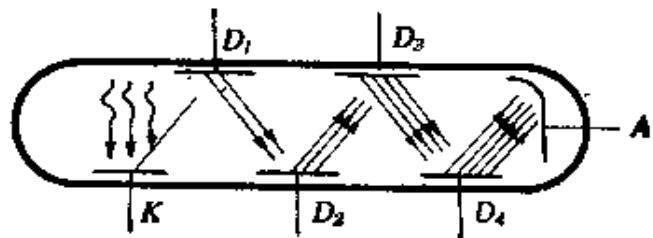


图 4-64 光电倍增管工作原理图

光电倍增管不仅起了光电转换作用，而且起了在管内把电流放大的作用。

光电倍增管由于制作材料(窗口材料、光阴极材料等)和制作工艺的不同，其灵敏度和光谱特性等性能也不同。

### 1. 光电倍增管主要特性

#### (1) 增益

从每一个打拿极发射出的二次电子的平均数与入射电子的能量和材料的性质有关。对于特定材料制作的光电倍增管，如入射电子的能量太小( $10\text{eV}$ 以下)，则二次电子不放出。入射电子的能量随打拿极电压(即加速电压)的增加而增加，或者说每一个倍增极的放大系数随加速电压的增加而增加，但到一定外加电压，加速电压和放大系数间的关系可用下述经验公式表示：

$$\delta = AV \exp(-V/V_m) \quad (4-11)$$

其中， $\delta$ ——某一打拿极的放大系数， $V$ ——打拿极电压， $V_m$ ——放大系数最大时的打拿极电压， $A$ ——常数。如果打拿极共有 $n$ 个，那么光电倍增管的总放大系数(即总增益) $G$ 为

$$G = \prod_{i=1}^n g_i \delta_i \quad (4-12)$$

其中， $g_i$ 为电子不从电极漏泄的概率，它由打拿极光电面的构造所决定。

#### (2) 暗电流

由于光电倍增管的外加电压很高，即使在没有光照射时，光电倍增管仍有电流输出，称为暗电流。

暗电流产生的原因主要有：(i) 电极间因所加电压不同而产生漏电流，它随外加电压的增加而增加。(ii) 光电面或者打拿极面产生热电子发射，因此面产生的暗电流与光电倍增管的增益成比例，随着外加电压的增加而急剧增加。(iii) 离子撞击到光电面或打拿极而产生离子电流，它是由于管内残留气体电离而发生的，

所以在外加电压很高的电极附近才开始产生，这时的外加电压是光电倍增管的极限电压。

在ICP发射光谱分析中，由于测定元素的浓度很低，因此发射的光的强度是十分微弱的，这时就更加应该注意到暗电流的影响。为了降低暗电流的影响，可降低光电倍增管的温度和直流电压，但在降低电压的同时，也降低了光电倍增管的增益。

### (3)光谱灵敏度

光电倍增管的光谱灵敏度(或光谱响应)特性与阴极材料及入射光窗口材料有关，前者决定了光谱响应的长波截止波长，后者决定了短波截止波长。例如，阴极材料为Sb-Cs、Sb-K-Cs或Sb-K-Na-Cs时，它们的长波截止波长分别为6800 Å、6500 Å 和 8500 Å。窗口材料为硼硅酸玻璃、透紫玻璃或石英玻璃时，它们的短波截止波长分别为3000 Å、1900 Å 和 1700 Å。目前多半使用石英窗材料。

### (4)疲劳现象

光电倍增管的输出阳极电流逐渐衰减的现象称为 疲劳现象。产生疲劳现象的原因有：(i) 入射光过强或者照射时间过长。可把倍增管置于黑暗中，经过一些时间后恢复其灵敏度。(ii) 倍增管即使置于暗处，但长时间保存后，光电面电阻率也会增加。电阻率越高，灵敏度越低。但受到光入射时，电阻率会逐渐回复到正常，灵敏度也就回复到正常。(iii)打拿极放大系数减小。这可以解释为是由于蒸发等引起的打拿极的表面状态变化，因而放大系数也发生变化。

### (5)时间响应特性

光照射光阴极后产生的光电子，再经打拿极放大后到达阳极，产生电流，这个过程需要一段时间，这个时间就是光电倍增管的响应时间，一般可达 $10^{-8}$ 秒。通常使用的光电倍增管的时间响应已能满足ICP光谱分析的要求。

### (6)信噪比

光电倍增管的信噪比是衡量光电倍增管质量好坏的一个最重要的参数，它决定了光强度测量的最低极限，也就是决定了待测元素的检出限。

信噪比等于输出信号与噪声之比，即

$$\frac{S}{N} \approx \sqrt{\frac{\varphi E}{2e\Delta f}} \quad (4-13)$$

其中， $\varphi$ 为入射光通量， $E$ 为阴极灵敏度， $e$ 为电子电荷， $\Delta f$ 为电子系统(放大器或记录仪器)的通过频带宽度。可见，信噪比随着阴极灵敏度和入射光强度的增大而增大，随着 $\Delta f$ 和噪声 $N$ 的减小而增大，但与放大系数 $G$ 无关。在ICP发射光谱分析中，为了降低噪声，要求高压电源的稳定度在0.005%以下。

### (7)光电倍增管的动态范围(线性响应范围)

光电流和输入光强度成正比的范围称为光电倍增管的动态范围，它比感光板的动态范围宽5—6个数量级，可达到8个数量级。

## 2. 光电信号的测量回路

光电倍增管可以看作是理想的定电流电源，即使输出负载电阻大幅度变化，在其中流过的光电流的值是不变的。因此，可以接入电容作为负载。由于光电流的流入，电容的电位就上升，但电位的上升不会使流入的电流值发生变化。在光电流值一定的情况下，电容的电位随着充电时间的延续而直线地上升。设光电流为*i*，那么T时间后电容的电位V就为

$$V = \frac{\int_0^T i dt}{C} = \frac{\langle i \rangle T}{C} \quad (4-14)$$

其中 $\langle i \rangle$ 是光电流的平均值， $C$ 为电容器的电容量。利用这个关系式可进行定量分析，其方法有两个：

### (1)从电容电位之比进行定量分析

这个方法是在内标元素谱线的光电流积分到一定值  $V_R$  为止的时间  $T'$  中，对其他被测元素谱线的光电流进行的积分。其测光回路如图 4-65 所示， $a_1, a_2, \dots, a_n$  在测定开始时均接通， $b_1, b_2, \dots, b_n$  是供电容器放电用的， $c_1, c_2, \dots, c_n$  供测定充电电压用。

设内标元素谱线的光电流的积分电位为  $V_R$ ，积分时间为  $T'$ ，电容为  $C_R$ ，那么

$$V_R = \frac{\langle i_R \rangle}{C_R} T' \quad (4-15)$$

同样时间  $T'$  内分析谱线的积分电位  $V_i$  为

$$V_i = \frac{\langle i_i \rangle}{C_i} T' \quad (4-16)$$

于是

$$V_i = V_R - \frac{C_R}{C_i} \frac{\langle i_i \rangle}{\langle i_R \rangle} \quad (4-17)$$

其中  $V_R, C_R$  以及  $C_i$  为一定值，那么根据测得的  $V_i$  值，就可以求出分析线与内标线的强度之比，利用强度比与待测元素的浓度关系可进行定量分析。

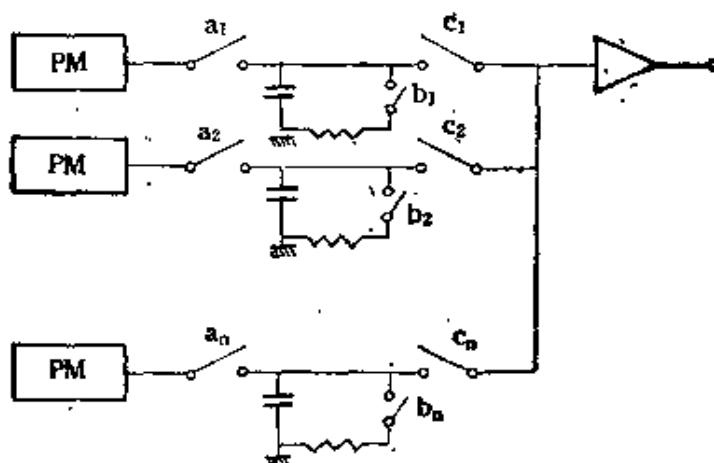


图 4-65 从电容电位之比进行定量分析的测光回路

## (2) 从电容电荷的放电时间进行定量分析

测光回路如图4-66所示，其中C为电压比较器。电流在一定的时间内在电容器上积分后，内标线的积分电压 $V_R$ 通过 $RC$ 回路放电，当这个电压跟被测元素的积分电压 $V_i$ 一致时，所需要的时间 $t_i$ 可用下式求得：

$$V_i = V_R \exp\left(-\frac{t_i}{RC}\right)$$

因为

$$V_R = \frac{\langle i_R \rangle}{C_R} T$$

$$V_i = \frac{\langle i_i \rangle}{C_i} T$$

所以

$$t_i = -RC \ln \frac{V_i}{V_R} = RC \ln \frac{C_i}{C_R} - RC \ln \frac{\langle i_i \rangle}{\langle i_R \rangle} \quad (4-18)$$

由此可见，放电时间与强度比成对数关系，因 $i$ 直接与浓度有关，故也与浓度之比成对数关系。于是利用放电时间~浓度比的对数作图，则可进行定量分析。

光电倍增管是目前使用最广的检出器，但是在多元素的分析中，需要在出口处排列很多的光电倍增管，一个倍增管要占一定体积，因此在焦面上可以安装的倍增管有限，到目前为止最多可

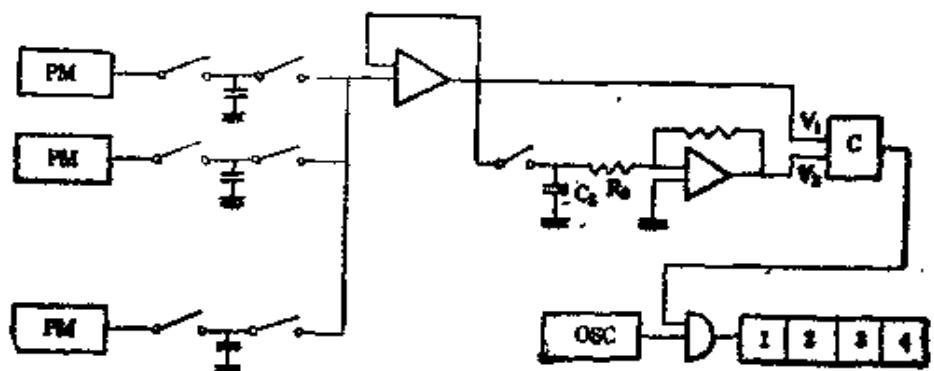


图4-66 从电容的电荷放电时间进行定量分析的测光回路

安装六七十个，调整起来也很困难，一旦调好也难以随便改变测量谱线，整个仪器也很昂贵，因此，近年来也有使用光电二极管阵列、硅靶光导摄像管和析像管等作为发射光谱分析用的检出器，虽然它们在灵敏度、温度特性、动态范围、检出的波长范围等方面均不如光电倍增管，但是在多元素的同时测定方面仍然是一种很有发展前途的光电元件。

### 三 光电二极管阵列

光电二极管阵列(Photodiode array)是在单晶硅基板上制作很多光二极管，如图 4-67 所示的日制 MEL512KV 光电二极管阵列，就是在基板上制成有 512 个通道的光电二极管阵列，各管的幅宽  $16\mu\text{m}$ ，长  $0.464\text{mm}$ ，二管之间的绝缘部分为  $12\mu\text{m}$ ，那么入射窗宽为  $512 \times (16 + 12)\mu\text{m}$ ，窗口用石英玻璃保护着。利用扫描回路的控制，使输入每一个光电二极管的光信号变成电讯号经放大后输出。

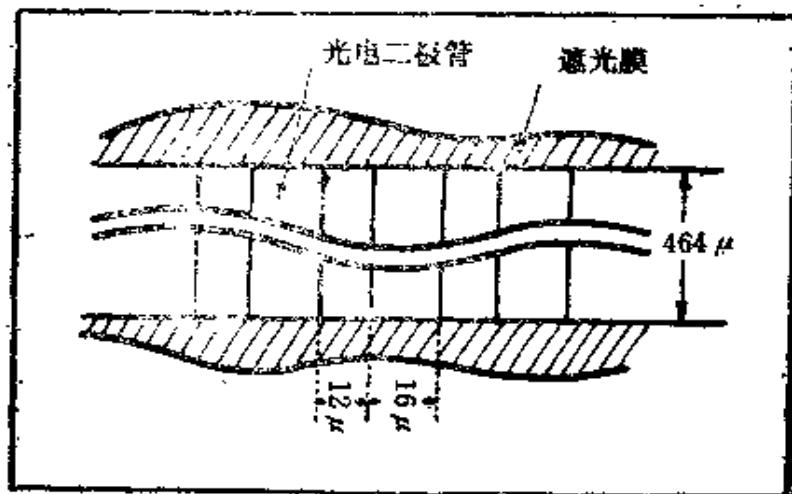


图 4-67 光电二极管阵列光入射窗

与光电倍增管相比较，光电二极管阵列的暗电流大，短波范围灵敏度低，谱线的分辨能力较差。

### 1. 暗电流

在一定的积分时间范围内，光电二极管阵列的暗电流，随着积分时间的增加而线性增加。使用MEL512KV时，暗电流与积分时间的关系如图 4-68 所示，积分时间超过 5 秒时便不成线性关系，积分时间为 20 秒时暗电流几乎达到饱和。Horlick 使用 RL1024C/17 光电二极管阵列，积分时间为 5.76 秒，暗电流就

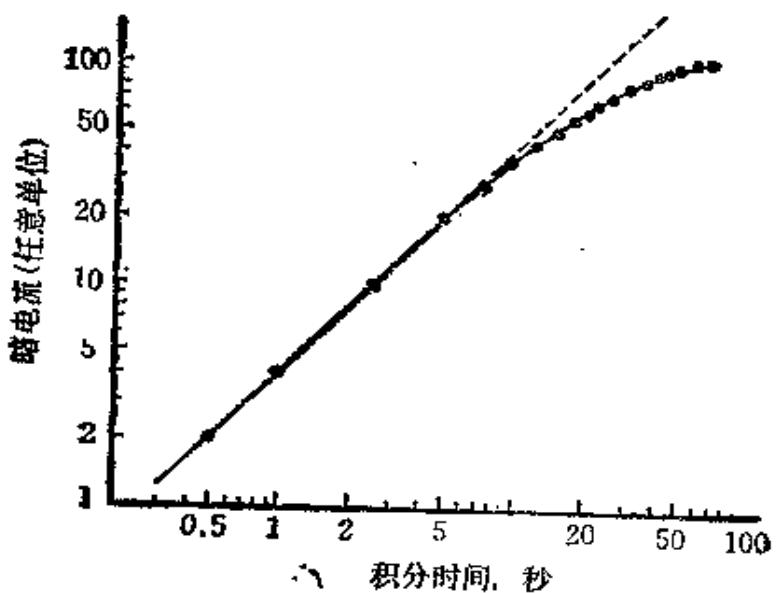


图 4-68 MEL512KV 的暗电流与积分时间的关系

达到了饱和。因此一些微弱信号可能被暗电流掩盖而无法检测。如图 4-69(a) 所示的从 Pb 空心阴极灯发射的谱线，在积分时间为 20 秒时，就检测不出一些弱的谱线，此时必须进行暗电流校正，才能检出弱谱线如图 4-69(b) 所示。或者使光电二极管阵列冷却也可减少暗电流。MEL512KV 内部温度从 25 ℃ 降低到 15 ℃，暗电流可降低 70%，久保田正明等人使用的 TN-1223-4I 型光电二极管阵列其冷却水温度与暗电流的关系如图 4-70 所示，当温度低于 10 ℃ 时，暗电流明显降低。

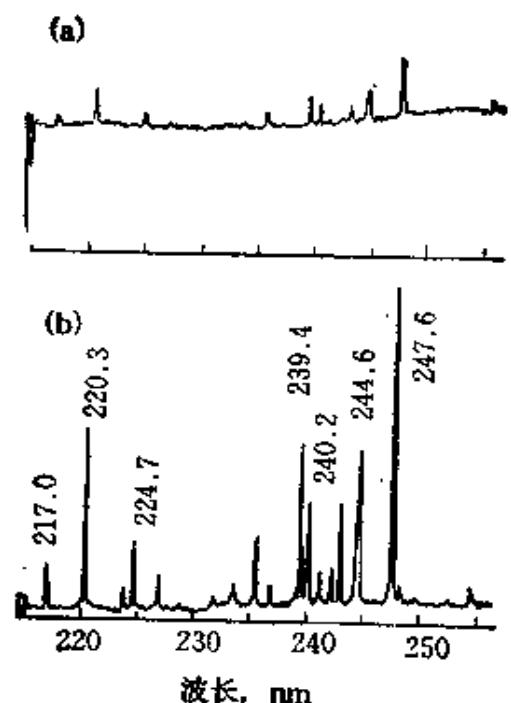


图 4-69 Pb 空心阴极灯发射的谱线

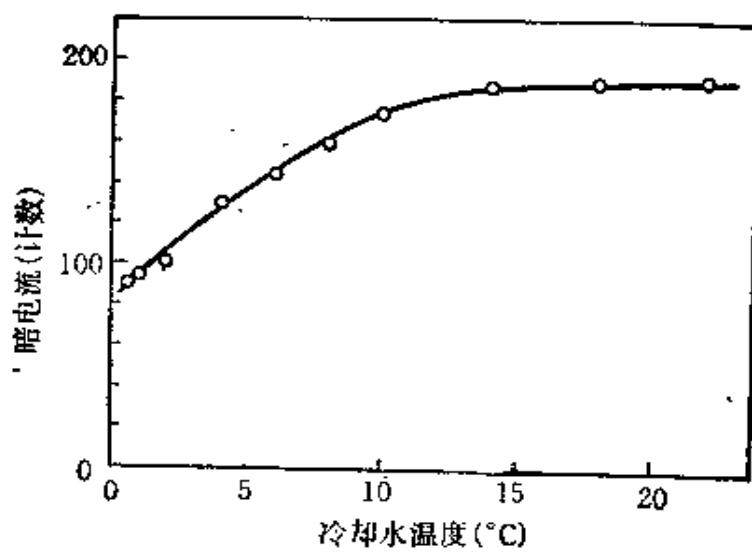


图 4-70 暗电流与冷却水温度关系

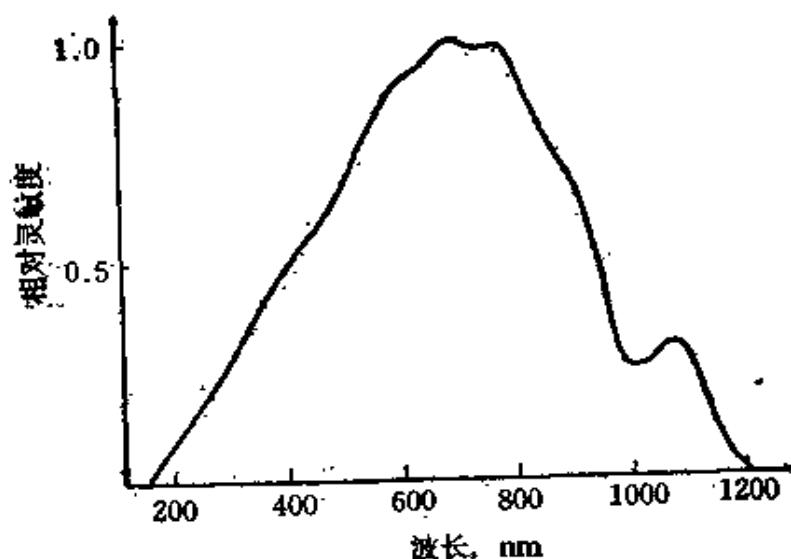


图 4-71 光电二极管阵列 MEL512kv 的光谱灵敏度特性

## 2. 光谱灵敏度

光电二极管阵列的光谱灵敏度特性如图 4-71 所示，在 700nm 附近灵敏度最大，而从紫外到近红外部分很宽的波长范围对信号均有响应，但是从实用考虑，信号强度对暗电流的比值更为有用。实验结果表明，对于光电倍增管，短波部分信号对暗电流比值较大，而对于光电二极管阵列，长波部分信号对暗电流比值较大。如图 4-72 所示，其中 a 为光电倍增管 (R-106)，b 为光电二极管阵列，使用的光源为 D<sub>2</sub> 灯 (200—360nm) 和 W 灯 (360—900nm)。可见，在波长 400nm 以下，光电二极管阵列的信号对暗电流比值不足光电倍增管的 1%；即使波长为 500nm，比值也只有光电倍增管的 1/20 左右；在 650nm 以上的波长，比值反而比光电倍增管大，此时可使用光电二极管阵列作为检测器代替光电倍增管。

## 3. 分辨能力

谱线的分辨能力与光电二极管阵列中各管的宽度和间隔有

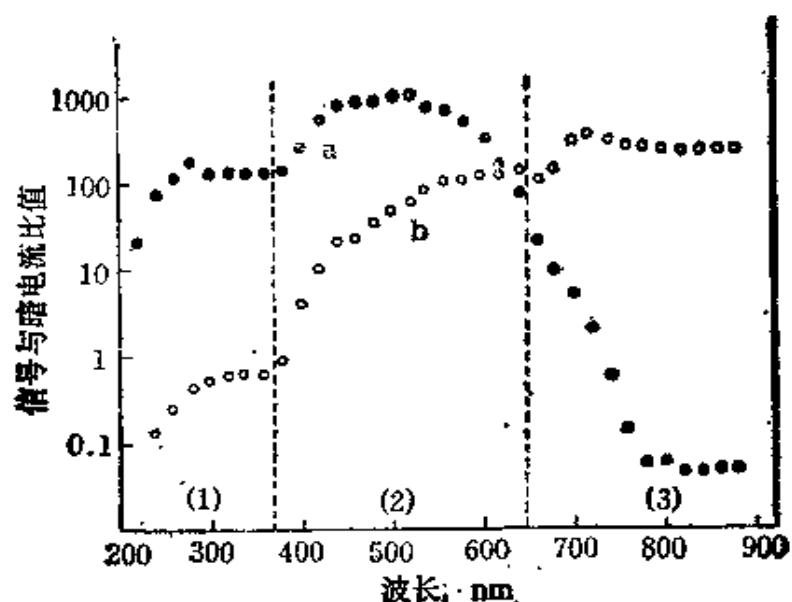


图 4-72 信号对暗电流比值与波长关系

关。如 MEL512KV，二极管宽度  $16\mu\text{m}$ ，管间隔  $12\mu\text{m}$  时，相对于  $28\mu\text{m}$  的谱线幅度为  $0.08\text{nm}$ ，这是最高分辨能力。实际上，由于各种原因分辨能力比  $0.08\text{nm}$  低，如使用水银空心阴极灯，分光器的入射狭缝  $25\mu\text{m}$ ，此时 Hg $312.6\text{nm}$  及 Hg $313.2\text{nm}$  可分辨开，但后者尚有双线 Hg $313.15\text{nm}$  及 Hg $313.8\text{nm}$ ，仍不能分辨开，如

图 4-73 所示。

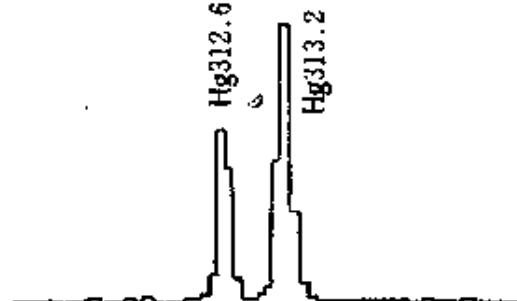


图 4-73 利用 MEL512KV 测得 Hg 空心阴极灯的部分光谱 所示。

久保田正明等人使用 TN-1223-4I 型光电二极管阵列测定的 HgI $253.65\text{nm}$  谱线的半宽度比用光电倍增管测得的半宽度大 3 倍左右，特别是谱线明显加宽时，测得的半宽度更大，如图 4-74 所示。

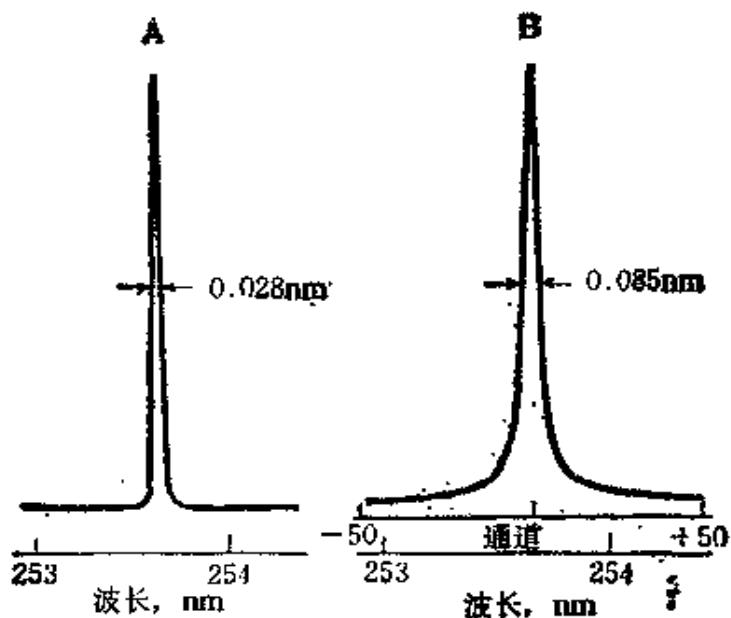


图 4-74 HgI 253.65 nm 的谱线轮廓和半峰宽  
A——光电倍增管(HTVR457) B——光电二极管阵列

#### 四 硅靶光导摄像管

硅靶光导摄像管(Silicon-Target Vidicon,简称 ST)的结构如图 4-75 所示,它主要由硅靶、聚焦及偏转线圈和电子枪等部分

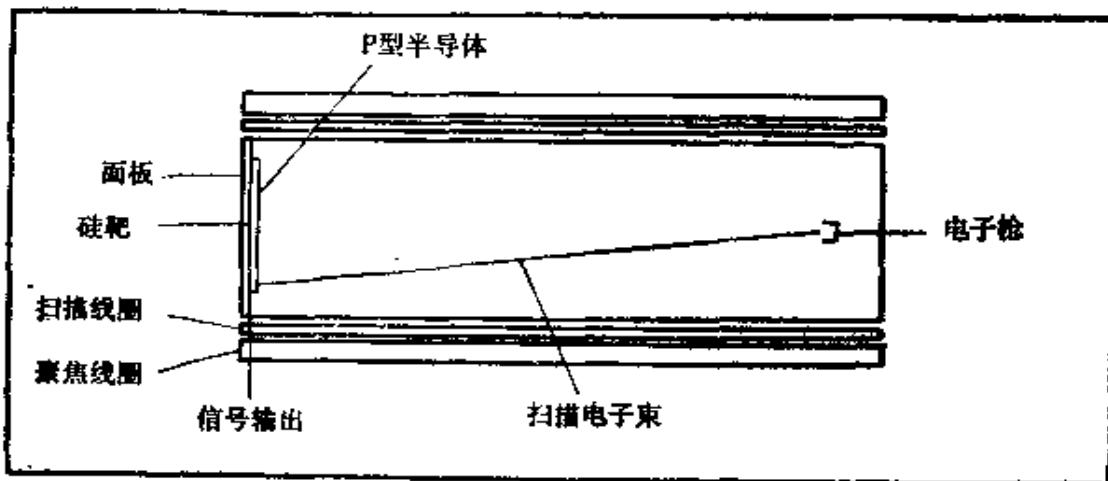


图 4-75 硅靶光导摄像管结构

组成。硅靶的靶如图 4-76 所示，它是由形成在 N 型硅片上的彼此隔离的 P 型晶体管阵列所组成的，在两个 P 型半导体间覆盖  $\text{SiO}_2$ ，防止 N 型硅与电子束接触。由于 N 型硅片上加上正电位，使管中所形成的放空区具有绝缘的性质，所以每个二极管就起着一个电容的作用。电子枪设置在管的一端，它可以发射电子束。管

周围安上聚焦线圈，使电子束能够聚焦在硅靶面上，而偏转线圈使聚焦的电子束能够在硅靶面上扫描。

当光谱图像成像于硅靶面上时，用聚焦线圈和偏转线圈（扫描线圈）使电子束扫描靶面，当电子束扫描到靶的某一点时，就给该点电容充电，充电电流的大小与投射到该点的光信号强弱有关，充电电流就是该点的输出信号。

通过电子束的扫描可得到靶面上各点的输出信号，这些输出信号可显示在记录仪或示波器上。

这类硅靶的光导摄像管作为发射光谱用的检出器，其优点是光谱范围宽（200—1100 nm），量子效率高（最大可达 0.8），动态范围（即线性范围）可达 3 个数量级。但是它的缺点是灵敏度很低。为了提高灵敏度，可使用强化硅靶的光导摄像管（Silicon-intensified Target Vidicon，简称 SIT），其结构如图 4-77 所示。它是在硅靶的前面安上一个光阴极，它受到光照射后产生光电子，这些光电子被阳极电压（约 9 kV）加速，聚焦后，所得到的高能电子再撞击在硅靶上，得到了与入射光强度成比例的输出电流。

强化硅靶光导摄像管的灵敏度比一般硅靶光导摄像管高 190

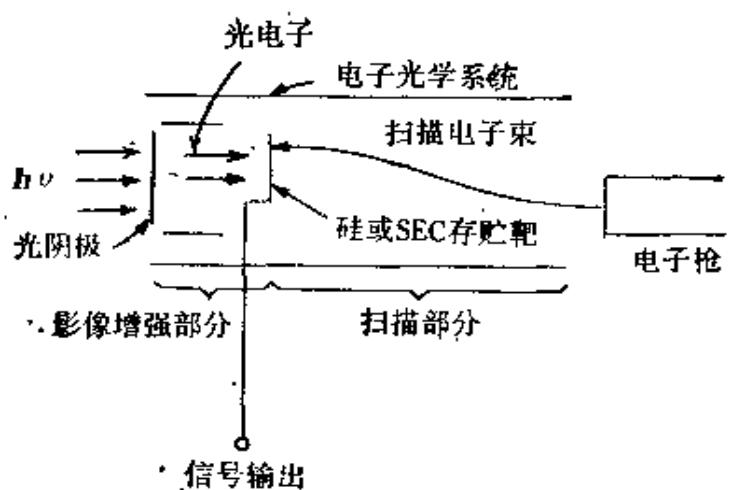


图 4-77 强化硅靶光导摄像管

倍左右，其他性能比较如表 4-20 所示。但是其检出限仍然比光电倍增管高，如表 4-21 所示，而且分辨能力和动态范围也不如光电倍增管好。

表 4-20 ST 和 SIT 性能比较

	ST	SIT
动态范围	$10^3$	$10^8$
内增益	1	$2 \times 10^3$
暗电流, 电子/sec, $\text{cm}^2, 20^\circ\text{C}$	$10^{10}$	$10^{10}$
量子效率, 400nm	50	15
最大积分时间 sec	3	3

## 五 析像管

析像管 (Image-dissector, 简称 ID) 及其连接回路的方框图如图 4-78 所示。这类检出器是由光阴极 (即光电面) 和小孔光栏组成的成像部分及一般电子倍增管所构成的。光谱光学像通过透镜

表 4-21 ICP 发射光谱分析中使用 SIT 和 PMT 检出限比较

元素	波长 (nm)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		检出限比(SIT/PMT)
		SIT	PMT	
SnI	189.99	1.4	0.021	65
As	193.70	0.63	0.020	32
Mo	202.03	0.086	0.005	17
Zn	213.86	0.015	0.001	15
P	214.91	0.40	0.05	8
PbI	220.35	0.11	0.03	11
CoI	228.62	0.016	0.002	8
Cd	228.80	0.013	0.001	13
NiI	231.60	0.033	0.006	6
MnI	257.61	0.0004	0.0006	1
FeI	259.94	0.003	0.002	2
CrI	267.72	0.010	0.003	3
MgI	279.55	0.0002	0.00007	3
VI	292.40	0.006	0.002	3
Al	308.22	0.12	0.012	10
Cu	324.75	0.005	0.0008	6
Ag	328.07	0.008	0.001	8
TlI	334.90	0.002	0.0005	4

\* 其中, SIT 操作条件: 功率 1.6kW, 观测高度 17mm, 提升率 3.6ml/min。

PMT 操作条件: 功率 1.1kW, 观测高度 19mm, 提升率 1.0ml/min。

成像在光电面上, 光阴极上的每一点就发射出与入射光相应的光电子, 从而在光阴极屏上将光学像转换成电子像。放出的电子由加速电极加速并被轴向磁场聚焦在小孔光栏屏上。在电磁扫描线圈的作用下, 电子像在小孔光栏上扫描。小孔光栏大小可调, 一般狭缝宽度为 20—100 $\mu\text{m}$  左右。阴极上不同波长(位置)发射出的电子, 由于偏转磁场的作用, 依次偏转不同的角度, 通过小孔光栏进入电子倍增管, 这样小孔光栏好像一个可移的狭缝, 通过磁

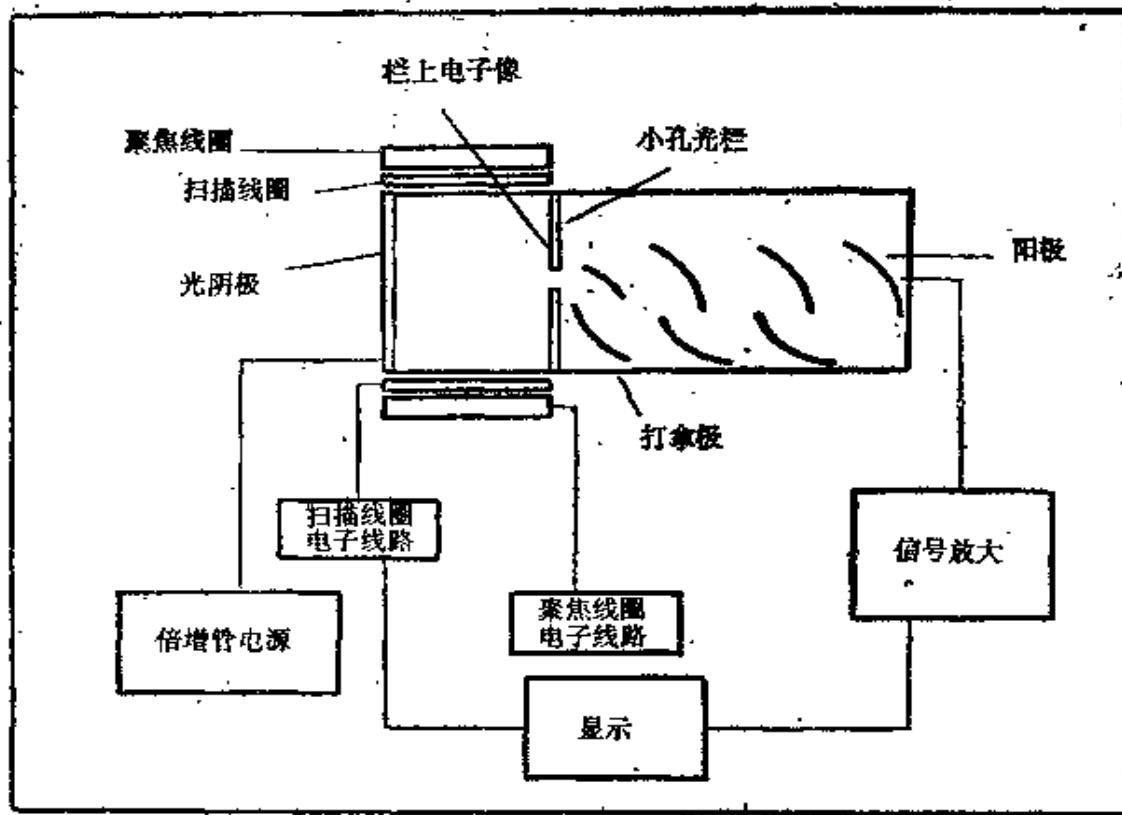


图 4-78 析像管及其连接电路

场的变化，使光阴极上不同部分发射的光电子轮流进入电子倍增管，经放大 $10^4$ — $10^5$ 倍后输出。输出的信号可直接用光子计数器测量或再经放大后直接显示在荧光屏上。

这类析像管的灵敏度和检出限均比硅靶光导摄像管好，如表 4-22 所示。它的动态范围、分辨能力等性能也均优于硅靶光导摄像管，如表 4-23 所示。

对于同一光源(DCP)，使用析像管和光电倍增管的检出限比如表 4-24 所示。可见，对于一些元素来说，使用析像管的检出限比使用光电倍增管还要低。

表 4-22 多元素同时测定时硅靶光导摄像管和析像管灵敏度和检出限比较(DCP)

元 素 (波长nm)	硅靶光导摄像管 (ST)			析像管 (ID)			检出限比 (ST/ ID)
	背景标 准偏差 (nA)	灵 敏 度 (nA/mg/L)	检出限 (mg/ L)	背景标 准偏差 (nA)	灵 敏 度 (nA/mg/ L)	检出限 (mg/L)	
Li 6103.64	0.043	0.317 ± 0.003	0.271	0.081	8.2 ± 0.4	0.020	14
Na 588.995	0.051	3.17 ± 0.19	0.027	0.089	115 ± 3	0.0015	18
Na 589.592	0.058	1.90 ± 0.06	0.061	0.093	69 ± 2	0.0027	23
K 769.898	0.052	0.701 ± 0.007	0.148	0.064	3.28 ± 0.09	0.039	—
Mg 518.362	0.056	0.042 ± 0.002	2.667	0.105	1.08 ± 0.06	0.194	14
Mg 279.553	—	—	—	0.063	33.5 ± 0.9	0.0038	—
Ca 393.367	0.047	1.13 ± 0.16	0.023	0.161	449 ± 11	0.00072	32
Ca 422.673	0.055	1.98 ± 0.02	0.056	0.098	122 ± 3	0.0016	35
Sr 407.771	0.052	2.64 ± 0.05	0.039	0.171	346 ± 5	0.00099	39
Sr 421.552	0.043	1.72 ± 0.04	0.050	0.161	127 ± 4	0.0025	20
Sr 460.733	0.057	0.91 ± 0.02	0.125	0.128	36.9 ± 0.9	0.0069	18
Ba 455.404	0.056	1.48 ± 0.06	0.076	0.112	75.1 ± 2.8	0.0030	25

表 4-23 SIT 和 ID 性能的比较

	SIT	ID
成像面大小 (mm)	12.5 × 10	12 × 16
灵敏度, 光子 / cm <sup>2</sup>	5.5 × 10 <sup>7</sup>	7.2 × 10 <sup>14</sup>
SN比	32	1.22d $\sqrt{E/\Delta t}$
动态范围	500—1000	10000
分辨率 1p/mm(MTF: 50%)	10	35
光谱范围(nm)	360—850	160—800(有英窗)
最大积分时间(sec)	>1	0

表 4-24 折像管和光电信增管检出限比较(DCP)

元 素	ID	PMT	元 素	ID	PMT
Li	0.029	0.001	Cr	0.005	0.009
Na	0.0015	0.02	Mn	0.012	0.02
K	0.039	—	Mo	0.010	0.1
Mg	0.0038	0.002	Co	0.027	0.8
Ca	0.00072	0.002	V	0.034	0.01
Sr	0.00099	0.01	Ni	0.043	0.01
Ba	0.003	0.2	Fe	0.073	0.02
Cu	0.004	0.02			

## § 4-4 自动控制和数据处理系统

在原子光谱中最早利用计算机的是发射光谱分析，特别是炉前分析，因要求分析时间短、准确度高和可靠性好，而这些方面计算机能很好地完成。计算机主要用于测定装置的控制，如测定装置依发射光源及试样种类不同而自动切换，分光装置和检测系统的自动扫描等；测定条件的选择，如光源条件、定量计算式(工作曲线)、补正式等的选择；测定值的计算处理，如从谱线强度计算成分的含量，使噪音变化平稳，使重叠峰分辨开来等；测定结果的判定，如结果是否符合成分的规格，分析装置和分析结果的稳定性如何等的判断；测定结果的补正，如共存元素、主成分量的变化，灵敏度、背景、谱线重叠等因素的影响的补正。作为 ICP 发射光谱分析中计算机控制系统的一例，其概略图如图 4-79 所示。

### 一 计算机和测定装置间的中间装置

计算机和测定装置连接的中间装置(控制装置)如图 4-80 所示。一般说来，信号并不是都直接输入计算机中，而多半是通过半固定或手动转换开关后输入计算机。

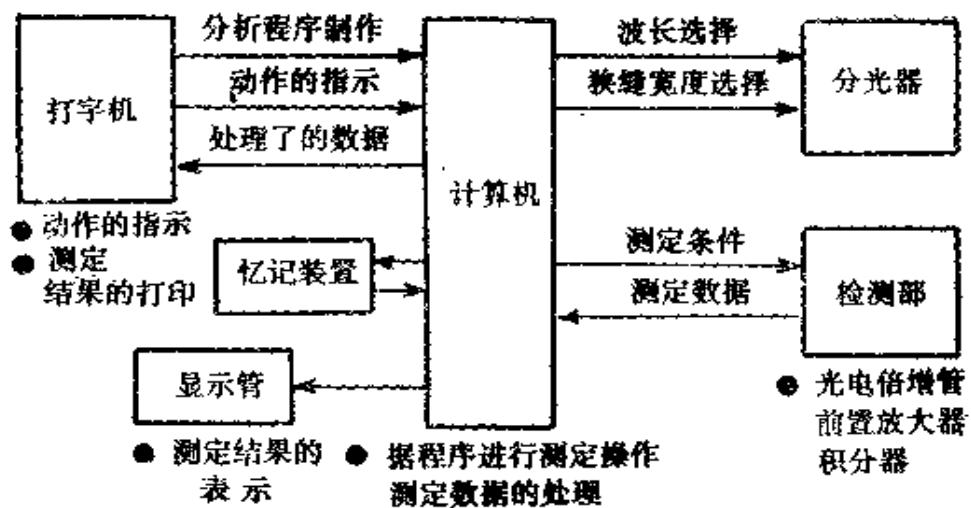


图 4-79 计算机控制系统的一例

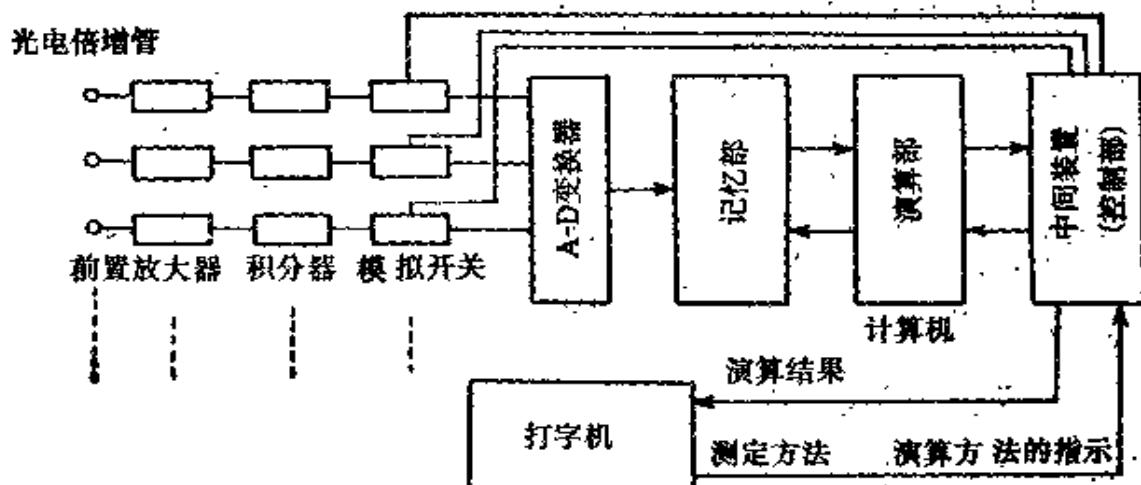


图 4-80 计算机和测定装置连接的中间装置

## 二 计算机和操作者间的中间装置

为了从所得到的测定值通过计算机计算出最后的结果，就必须进行人机对话，即给予计算机各种要求，如依试样种类不同而决定的工作曲线的形式，补正式的形式，校对的规格或判定基准，报告地址及其形式以及试样号码，委托单位代号，分析数据的整理或记入报告书，传送给委托单位等。要把这些输入到计算机，就要

用设定器键盘或者万用输入、输出打字机和 CRT 显示器等。

### 三 分析情报的处理

对操作者的指示及测定装置所得到的分析情报，计算机根据预先给予的程序进行演算处理，但是由于试样种类及其他分析参数选择的不同，处理的内容也不同。选择的方式也通常以表的形式让计算机记忆着。图 4-81 则为其中之一例。从键盘输入试样的

组合表						
组号	元素	工作曲线	补正式	表格	打印形式	
1	1	1	0	1	5	
2	2	2	0	0	4	
3	2	4	1	2	4	
15				0	2	

号码	测定元素							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	CI	Si	Mn	P	S	Cu		
2	CI	CI-II	Si	Mn	P	S	Cu	
3	CI-II	Mn	P	S				
4	CI	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
5	CI	CI-II	Mn	P	S			

号码	工作曲线号码						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1	6	7	8	9	10	
2	2	3	6	7	8	9	10
3	1	6	7	8	9	10	38
4	4	6	7	8	9		
5	2	3	7	8	9		

号码	补正式号码					
	1	2	3	4	5	6
1	3	0	0	5	8	9
2	3	0	0	0	0	9
3	2	0	0	4	8	9

图 4-81 分析参数的选择方法

代码的行开始，先根据程序把元素组合、工作曲线组合、补正式组合等号码取出，然后从那些号码开始，把各自的组合的内容从次表中取出。

演算处理的内容用如下的式子表示，这些式子中的系数部分从前面各种表中取出，代入进行演算处理。

### 1. 漂移(drift)补正

$$I_{D0} = I_{ME}(i)\alpha(i) + \beta(i) \quad (4-19)$$

式中， $(i)$ 表示元素  $i$ ， $I_{ME}$  为被测定的谱线的强度值， $I_{D0}$  为漂移被补正的测定值， $\alpha$  为灵敏度补正系数， $\beta$  为 0 点变动补正值。补正系数  $\alpha, \beta$  是在一定的时间间隔中测定含量已知的标准试样，然后据下式求其值的。

$$\alpha(i) = \frac{I_{ST}(i, H) - I_{ST}(i, L)}{I_{ME}(i, H) - I_{ME}(i, L)} \quad (4-20)$$

$$\beta(i) = I_{ST}(i, H) - \alpha(i)I_{ME}(i, H) \quad (4-21)$$

式中， $I_{ST}$  为标准试样的基准测定值， $H, L$  表示分析值范围的上、下限。

### 2. 谱线重叠的补正( $I_{Lo}$ )

$$I_{Lo}(i) = I_{D0}(i) - \sum R_{Lo}(i, j)[I_{D0}(i, j) - I_{Lo0}(i, j)] \quad (4-22)$$

式中， $R_{Lo}$  为补正系数， $I_{Lo0}$  为补正下限值，〔〕内负的补正值当作 0 处理，这个补正或者省略，或者被包括在以后的共存元素的补正中。

### 3. 含量计算( $C_{oo}$ )

$$C_{oo}(i) = a(i) \cdot I_{Lo}^2(i) + b(i) \cdot I_{Lo}(i) + c(i) \quad (4-23)$$

式中， $a, b, c$  为工作曲线的系数。

### 4. 相加的共存元素补正( $C_{A0}$ )

$$C_{A0}(i) = C_{oo}(i) + \sum_{j \neq i} R_{A0}(i, j)C_{oo}(j) \quad (4-24)$$

式中， $R_{A0}$  为相加补正系数。

### 5. 相乘的共存元素的补正( $C_{M0}$ )

$$C_{Mo}(i) = C_{Mo}(i)[1 + \sum_{(j)} R_{Mo}(i,j) \cdot C_{Mo}(j)] \quad (4-25)$$

式中,  $R_{Mo}$  为相乘补正系数。

### 6. 百分比基准化计算

在高合金等的试样中, 内标元素的含量在相当大的范围内变化, 其影响不能忽视, 这就必须进行百分比基准化( $C_{No}$ )计算, 如所谓的铁量补正。这种补正的计算方法很多, 简单的例子如下:

$$C_{No}(i) = \frac{100}{1 + \sum_{(j)} C_{Mo}(j)} \cdot C_{Mo}(i) \quad (4-26)$$

在这种情况下的  $C_{No}$ , 是从以各元素的含量和内标元素含量的比值为横坐标的工作曲线求得的。

在以上的计算中, 除漂移补正外, 其他系数是光谱仪固有的或者依试样不同而定的数值, 可以事前分析多量的标准试样, 利用多重回归分析等手段求得, 然后存入计算机内。

## 四 ICP 发射光谱仪 ACT 编辑方法

由计算机控制的 ICP 光谱仪在分析每一类样品时, 均需有相应的 ACT (Analysis Control Table, 简称 ACT), ACT 控制整个分析过程, 例如在 ACT 中确定分析元素和曝光时间, 对待测元素进行标准化, 以及进行背景扣除、干扰校正和安排终端打印格式等。所以在分析样品之前, 首先要编辑 ACT。下面以美制 J.A. Atom Comp Series 1100 ICP 光谱仪为例说明 ACT 的内容、编辑步骤和分析操作。

### 1. ACT 内容

ACT 有 15 组粗线, 具体内容如下所示(按打印格式排列):  
GROUP1:

MAX LCN

CRATIO

FLUSH

| GROUP1 主要确定本 ACT 分  
析多少个元素, 终端打印格式, 预

FORMAT  
STD NAME  
PBURN EXPOS  
CRCON  
SSCNT  
SSWAV

| 燃时间，曝光时间，是否扣除背景以及在多大范围内扣除等。

GROUP2:

ELEMENT WAVEL TIMG IS LCN INTEG,  
NSTD, GAIN INTENSITY LBK RBK

| GROUP2主要确定分析元素、波长，选择左侧或右侧进行背景扣除等。

GROUP3:

A<sub>0</sub> A<sub>1</sub> A<sub>2</sub> EXPON PRIOR NDIG HIGH  
LOW

| GROUP3 主要确定仪器标准化曲线斜率、截距及高、低浓度范围。

GROUP4:

MAX ROW  
LCN ELEMENT K<sub>1</sub> K<sub>2</sub>

| GROUP4供输入干扰系数。

GROUP5:

GROUP6:

| GROUP5备用。

| GROUP6备用。

GROUP7:

ROW SSTD

1. WAT1

GROUP7 输入标准名字，最多可设立七个标准。

2. WAT2

3. WAT3

⋮

7. WAT7

GROUP8:

LOSTD HISTD

GROUP8 输入低标和高标所在标准溶液的号数。

GROUP9:

↓

GROUP15:

GROUP9—GROUP15 分别输入 2 号至 7 号标样的浓度。

2. 建立和编辑 ACT 的步骤

建立和编辑 ACT，均可在主程序中调用 CTE (Control Table Edit)。

(1) 建立 ACT 步骤如下：( 表示输入，↙ 表示回车)

>CTE↙

CTE>

(C) REATE (E) DTT (P) RINI OR E(X)IT C↙

ACT? PLAS↙ 为 ACT 起名，限用四个字母。

MAX LCN? 10↙ 最大逻辑通道数，包括低压校验数 LV，此数今后允许增加，不能减少。

ADD GROUP3? Y↙ GROUP3 中 A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub> 是标准化时计算机校正曲线的截距和斜率值，不需编辑。

ACT? -Z↙ 建表结束，退出 Create。

(2) 编辑 ACT 步骤如下：

CTE>	
(C) REATE (E) DIT (P) RINT OR E (X) IT E ✓	
ACT? PLAS ✓	打入所要编辑的 A C T 名称。
GROUP? 1 ✓	打入所要编辑的组次。
MAX LCN 10	
CRATIO N ✓	
FLUSHI 0 ✓	预冲洗时间用于自动进样。
FORMAT 10 ✓	终端打印形式。
FORMAT 0 ✓	FORMAT 必须用 0 结束。
STD NAME STD ✓	用于火花式电弧光源归一化标准命名。 I C P 光源可用“✓”越过这一项。
PBURN 0 2. ✓	样品多次曝光时每次曝光之间的间隔时间。
EXPOS 0 10 ✓	曝光时间。
CRCON 0000 ✓	使用浓度比的新形式才进行编辑。用“✓”越过。
SSCNT 0 1 ✓	光谱移位器取样周期数， 0 为不履行值。
SSWAV 0 10 ✓	光谱移位器左边或右边取样角度，范围 ± 31，每一点为 0.003 Å。
NAX LCN 10 ↵Z ✓	退出第一组。
GROUP? 2 ✓	输入所取编辑的组次。
MAX LCN 10 ✓	最大逻辑通道数由计算机自动打印出。
4. ELEMENT LV ✓	列出所要分析的元素， L V 必须作为第一个元素列入。

2. ELEMENT AG	分别输入所要分析的元素，输入的顺序即为终端打印结果时的顺序。
10. ELEMENT PB	
1. ELEMENT LV	第十个元素输入后，计算机返回本列第一行，用“>↙”向右移一列，进入第二列。
1. WAVE L 0 <u>1001</u> + +	输入各元素相应的波长，L.V 波长为1001，“+ +”为自动向下打印。
2. WAVE L 0 <u>3280</u>	
10. WAVE L 0 <u>2203</u>	
1. WAVE L 0 <u>1001</u> ≥	返回本列第一行，用“>↙”向右移一列。
1. TIMG 1 ≥	TIMG为预燃—曝光时间的组合，我们仅能指定一种组合，也就是“1”，所以此列不必编辑，用“>↙”右移一列。
1. IS LCN 1 <u>0</u> ≥	IS LCN 将九个元素与低压校验板联系在一起，除L.V的IS LCN改为0外，其余均为1，不必改动，用“>↙”向右移一列。
1. INTEG 0 ≥	用以选择积分板，我们只有一种积分板，所以不必编辑，用“>↙”向右移一列。
1. NSTD 1 ≥	用于火花、电弧光源，可用“>↙”

		越过，并向右移一列。
1. GAIN	1.0000 $\geq \checkmark$	同上
1. INTENSITY	1.000 $\geq \checkmark$	同上
1. LBK	1.0000 <u>0</u> $\checkmark$	左背景扣除, L V为 0 , 其余元素若不需扣的输入 0 ; 若左右均扣除, L B K和 R B K均输入 1 ; 如只扣除某一侧, 则输入 2 , 另一侧输入 0 。
1. RBK	1.0000 <u>0</u> $\checkmark$	返回第一项, 用-Z 退出第二组。
	GROUP? 3 $\checkmark$	输入需要编辑的组次。
1. A <sub>0</sub> .	00000 $\geq \checkmark$	A <sub>0</sub> , A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> EXPON 均可越过。
1. A <sub>1</sub> .	00000 $\geq \checkmark$	不需编辑。
1. A <sub>2</sub> .	00000 $\geq \checkmark$	
1. EXPON	1. 00000 $\geq \checkmark$	
1. PRIOR	$\geq \checkmark$	优先级, 暂不编辑。
1. NDIG	4 <u>5</u> $\geq \checkmark$	有效数, 除 L V 将 4 改为 5 , 其余元素有效位数均是 4 , 可不编辑。
1. HIGH	1000.00 20000 $\geq \checkmark$	L V 高浓度极限改为 20000 , 其他元素 H I G H 可以不编辑, 保持 1000.00 。
1. LOW	.00000 $\pm \checkmark$	低浓度极限可保持 .00000 , 也可输入低于低浓度极限以下。
1. LOW	.00000 $\rightarrow Z \checkmark$	返回第一项, 用“-Z”退出本组。
	GROUP? 4 $\checkmark$	输入需要编辑的组次。
	ADD GROUP 4? Y $\checkmark$	
	MAX ROW? <u>4</u> $\checkmark$	元素间校正数目, 此数目可扩大。
1. LCN	0 <u>10</u> $\checkmark$	输入被干扰元素的逻辑通道号

<pre>         :         : 4. LCNO  8 ✓ 1. LCN 10 ≥ ✓         :         : 1. ELEMENT Mo++ ✓         :         : 4. ELEMENT Co ✓ 1. ELEMENT Mo ≥ ✓         :         : 1. K<sub>i</sub> .00000 .001 ✓ 1. K<sub>i</sub> .00100++ ✓         :         : 4. K<sub>i</sub> .0000 .0002 ✓ 1. K<sub>i</sub> .00100 → Z </pre> <p>第 5、6 两组备用。</p> <pre> GROUP? 7 ✓ ADD GROUP 7? Y✓ </pre> <pre> MAX ROW? 2 ✓ 1. SSTD WAT 1 ✓ 2. SSTD WAT 2 ✓ </pre> <pre> GROUP ? 8 ✓ ADD GROUP 8? Y✓ MAX ROW ? 10 ✓ </pre>	<p>(10 为 Pb, 8 为 Mo)。</p> <p>返回本列第一行, 用“&gt;✓”向右移一列。 输入干扰元素。</p> <p>返回第一行, 用“&gt;✓”向右移一列。 输入 Mo 对 Pb 的干扰系数。</p> <p>返回第一行, 用“→ Z”退出本组。</p> <p>输入所编辑的组次。 GROUP 7 可输入 7 个标准名称, 每个名称由四个字母组成。 二个标准。</p> <p>退出本组。</p> <p>输入编辑的组次。</p> <p>行数应与第二组相应。</p>
--	---

1. LOSTD 0 ↵	列出低标准所在的标准溶液号数, LV为0。
2. LOSTD 0 <u>1</u> ↵	低标在WAT 1。
⋮	
10. LOSTD 0 <u>1</u> ↵	
1. LOSTD 0 <u>≥</u> ↵	返回第一项用“>”向右移一列。
1. HISTD 0++ ↵	输入高标所在的标准溶液号数。
2. HISTD 0 2 ↵	高标在WAT 2。
⋮	
⋮	
10. HISTD 0 2 ↵	
1. HHSTD 0 →Z ↵	
GROUP? 9	
ADD GROUP 9? Y ↵	
MAX ROW 10 ↵	
1. CONC. 00000 →Z	本组输入1号标准溶液浓度, 因其浓度是0, 所以可不编辑。
GROUP? 10 ↵	输入编辑的组次(10—15组输入2—7号标准样内各元素浓度值)。
ADD GROUP 10? Y ↵	
MAX ROW 10 ↵	
1. CONC. 0000	本组输入2号标准浓度。
2. CONC .00000 <u>10.0000</u> ↵	
⋮	
⋮	
10. CONC .00000 <u>10.0000</u> ↵	
1. CONC .00000 →Z	退出第10组。
GROUP ? →Z ↵	

A C T? → Z ✓

C T E>

(C) REATE (E) DIT P(RINT) OR E(X) IT? X✓

>

### 3. 分析操作

在主程序中调用 SAT(Sample Analysis Task), 步骤如下:

> S A T ✓

SAMPE ANALYSIS TASK V1.30

ENTER ACT NAME > PLAS ✓ | 输入 A C T 名称。

SAT > DR—EC—✓ 取消门开关(一定), 取消应答指令  
D R 令以加快分析速度。

E C

S A T > P F ✓ 执行(汞)描述。

ENTER VALUE(S)>13 ✓ | 输入汞的实际通道号。

ENTER VALUE(S)>✓

S A T > I S ✓ | 开始标准化。

WAT<sub>1</sub> WAT<sub>2</sub>

S A T > S C ✓ | 输入命令串。

ENTER COMMAND STRING>EAAANANANTYTA-  
NS ✓

S A T > P C ✓ | 执行命令串。

(数据略)

ENTER STANDARD NAME>WAT<sub>1</sub> ✓

S A T > P C ✓

(数据略)

ENTER STANDARD NAME>WAT<sub>2</sub> ✓

S A T > S SWA ✓ 建立标准化并写入磁盘。

ENTER VALUE>✓ | 如果要使所有元素标准化, 就打

入(C R)；要分析一种或几种元素，就打入它们的 P C N 号。

S A T >

## 五 等离子体炬焰最佳化的调节

### 1. 等离子体放电轴向通道的分析区

轴向通道是指雾化器气流穿过放电中心形成的孔道，它可分为预热区(P H Z)、初始辐射区(I R Z)、正常分析区(N A Z)及尾焰等部分，如图 4-32 所示。现分别说明之：

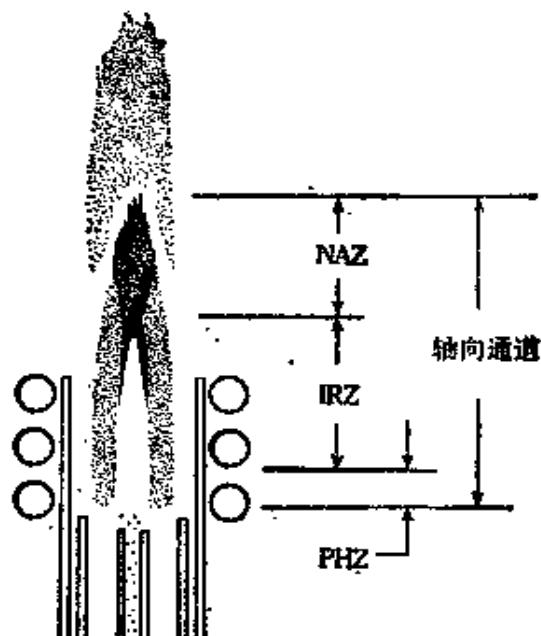


图 4-32 等离子体放电轴向通道的各个区域

(1) 预热区( P H Z )是在轴向通道最下的几毫米，在此处试样气溶胶开始遇到等离子体的高温，产生去溶过程，接着就是固体熔化及蒸发，最后蒸气又还原成原子。

(2) 初始辐射区( I R Z )一般在感应线圈上端 6—12mm 处，其延伸距离决定于等离子体操作参数，它比 P H Z 更热，可使原子激发到较高能级，形成的原子发射线较强。

(3) 正常分析区(N A Z)从IRZ顶端延伸到感应线圈之上20mm处，同样本区高度也决定于等离子体操作参数，在这个区域试样原子被电离，因此可测量到从离子基态发射线的强度，也可看到大部分的原子线，这是ICP最常用的区域。

(4) 尾焰，在此区域等离子体开始冷下来，试样原子开始逸出去，轴向通道边沿开始不清晰，看到的“羽焰”是低能跃迁的原子的一个扩散区，由于有大气包围，所以可看到氯带及金属氧化物带，因此这个区不适于分析。

### 2. 测定轴向通道各区位置的方法

一般利用元素钠或钇在可见光谱区所发射的特征颜色来确定的。现分别说明之：

#### (1) 钠

喷入含Na 1mg/ml的溶液，则IRZ可由一个类似“子弹”形状的有色发射确定其边沿。除非钠浓度比1mg/ml高得多，否则在较热的N A Z区就看不到钠发射的特征色，因为此时大部分钠元素已受热变为离子，但到尾焰部分由于温度较低，故又可重新看到钠的发射线的颜色，因为这时温度不足以使钠电离。

#### (2) 钇的红/蓝发射

喷入1mg/ml的钇盐溶液，则在IRZ处出现一个红色氧化物(原子发射)，在较热的N A Z可看到蓝色的离子发射线，两个区之间的界面的垂直位置与钠“子弹”的尖端位置相同，在尾焰部分又可看到红色发射。

### 3. 影响轴向通道各区位置的因素及最优化条件的选择

在§3-3中已讨论过影响轴向通道情况的主要因素是雾化器的气体流量和发生器的输出功率，它们对通道各区位置等的影响情况如表4-25所示。对雾化器气体流量和入射功率在不同组合下，轴向通道各个区域的相对位置如图4-83所示。

表 4-25 影响轴向通道垂直位置的因素

因 素	各区位置	温 度	等离子体背景强度	谱线强度
高 频 功 率	降低	增 高	增 强	增 强
增加雾化器流量	上 升	降 低	降 低	决定于谱线的跃迁类型

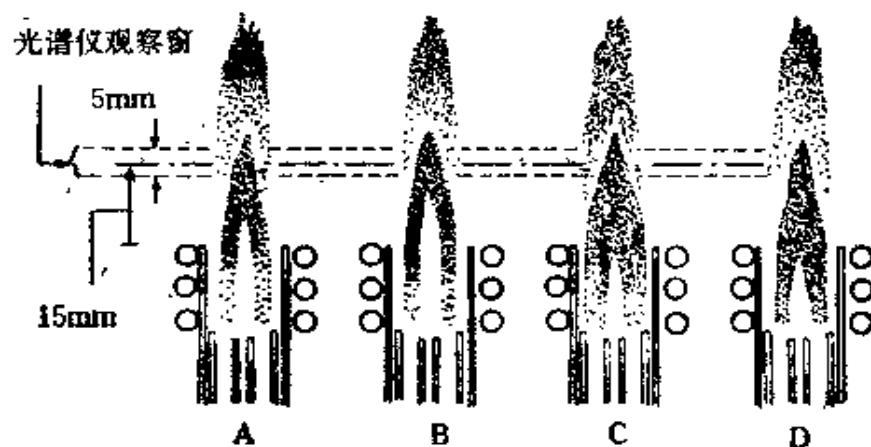


图 4-83 作为入射射频功率及雾化器气体流量函数的轴向通道各区域的位置

- A. 1250W; 1.0l/min
- B. 1250W; 1.2l/min
- C. 1500W; 1.0l/min
- D. 1250W; 0.6l/min

为了找出最佳位置，一般可采用下述方法：

(1) 用 MnI257.610nm 作背景值浓度 (BEC), ZnI 206.198nm 代表高能离子跃迁线, CaI422.667nm 代表低能原子跃迁线进行测量, 当气体流量改变时常会产生 Zn、Ca 两线之一条增强, 另一条减弱, 而入射功率改变会使两条线向同一方向改变, 但变化程度不一。

通常可根据  $Zn/Ca$  强度比来观测激发条件的变化。对改变不同因素所得结果，由图 4-83 可看出：

在 A 条件下，观测的等离子体区完全在 N A Z 之中，测得数据为

- i. Mn BEC = 0.038
- ii. Zn 强度 = 144000
- iii. Ca 强度 = 100000
- ∴  $Zn/Ca = 1.4$

在 B 条件下，加热能量的数量并未提高，但轴向通道的激发区有些向上移动，光谱观测是在 I R Z 的上半部分及 N A Z 的下半部分，这时

- i. Mn BEC = 0.033
- ii. Zn 强度 = 56000
- iii. Ca 强度 = 174000
- ∴  $Zn/Ca = 0.32$

可见 Mn BEC 虽有些减小，但高能 Zn 线强度减弱，Ca 线强度增加， $Zn/Ca$  值只有 A 情况的  $1/4$ 。

在 C 条件下，轴向通道的激发区位置下降，光谱观测区仍在 N A Z 之中。由于较高的入射功率使放电宽度有些增大，因而使光谱观测等离子体壳层的厚度增加，所以使背景增加，虽然谱线强度也有所增加，但不如背景增加的多，其结果是大多数谱线的信号背景比减小，而 BEC 增高，于是

- i. Mn BEC = 0.063
- ii. Zn 强度 = 382000
- iii. Ca 强度 = 210000
- ∴  $Zn/Ca = 1.8$

在 D 条件下，气体流量降低，于是轴向通道变热，致背景强度增加，激发区域下降，并可看到钠或钇的颜色强度降低，这时

- i. Mn BEC = 0.40
  - ii. Zn 强度 = 148000
  - iii. Ca 强度 = 34000
- ∴ Zn/Ca = 4.4

因为气体流量减少使雾化效率降低，所以进入等离子体的试样量减小。当 Mn 减少时，于是等离子体对背景强度变高，因而使 Mn BEC 增高。Zn 减少时，谱线强度虽减弱，但可被轴向温度的增高所补偿，而温度的增高又可进一步降低 Ca 谱线强度，其结果是 Zn/Ca 强度比显著增加。

由上图所示在不同条件下取得的数据可表明，等离子体操作参数对相对谱线强度及谱线对背景值有影响，像 Zn/Ca 的灵敏线强度比对精密地再现一组已知的操作条件是非常有用的。

#### (2) 用标准镉溶液进行调节

一般可配制 1mg/l 的镉溶液，在选定的波长下如上法改变不同操作参数，测量镉谱线强度与背景强度比，其最大值即为最佳条件。

#### 4. 应用钠“子弹”或钇红/蓝发射查找故障

以上两种溶液都可用来查找试样引入系统或等离子体放电时有关故障来源。

如果轴向通道各区高度不正常，例如各区的观察高度太高，那么可能是入射功率太低或气体流量太高所致；反之，各区观察高度太低，那么可能是入射功率太高或气体流量太低所致。

如果各区位置不稳定，上下跳动，那么可能是：

- (1) 雾化器气体入口或试样入口部分堵塞。
- (2) 试样引入系统泄漏使雾化室中压力波动。
- (3) 雾化室或排液回路中排出废液情况不当。

如果看不到颜色，那么可能是：

- (1) 钠或钇浓度太低。

- (2) 试样吸入管堵塞或从雾化器端帽处脱落。
- (3) 雾化器喷口堵塞。
- (4) 焰管注入管堵塞。
- (5) 排液管从雾化室脱落，或漏气，或排液回路未装液体。

## § 4-5 ICP和色谱联用装置

由于 I C P 发射光谱分析具有很高的灵敏度，目前已被用作色谱分析的检出器。I C P 可与气相色谱(G C)、液相色谱(L C)和高压液相色谱(H P L C)联用，其装置如图 4-84 所示。雾化室在

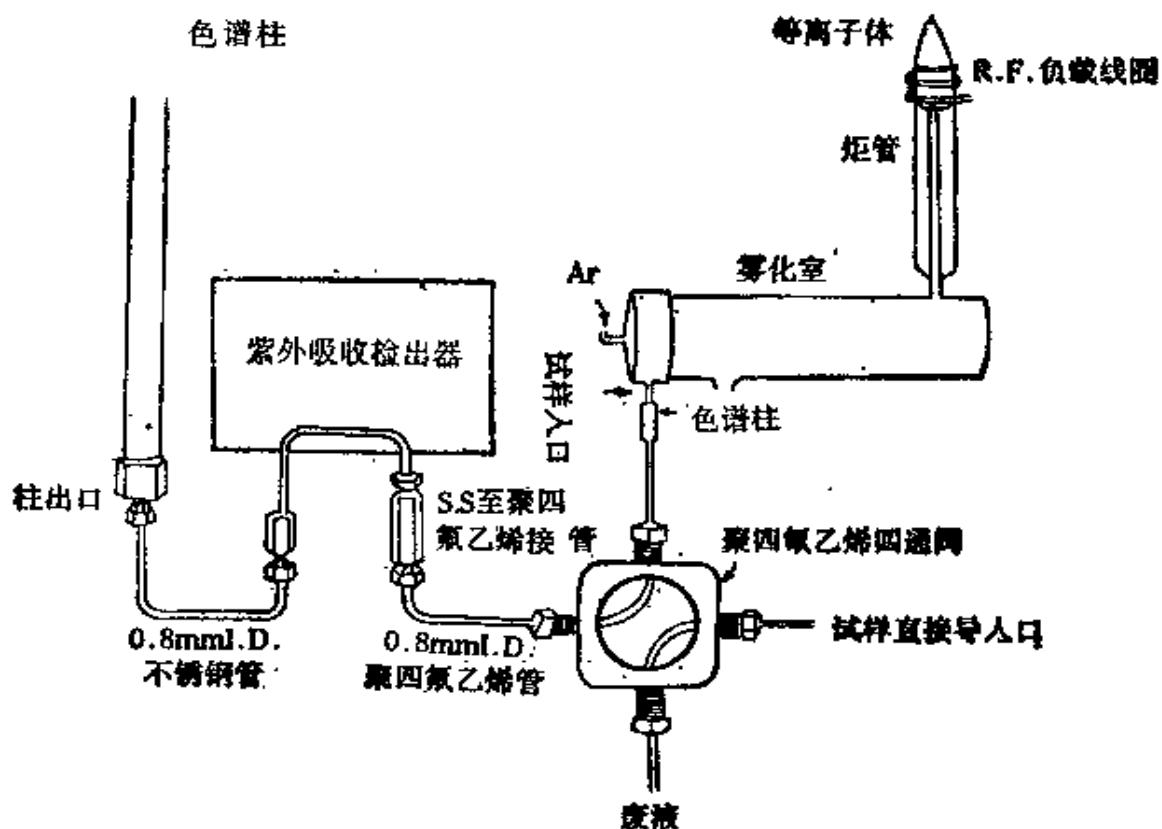
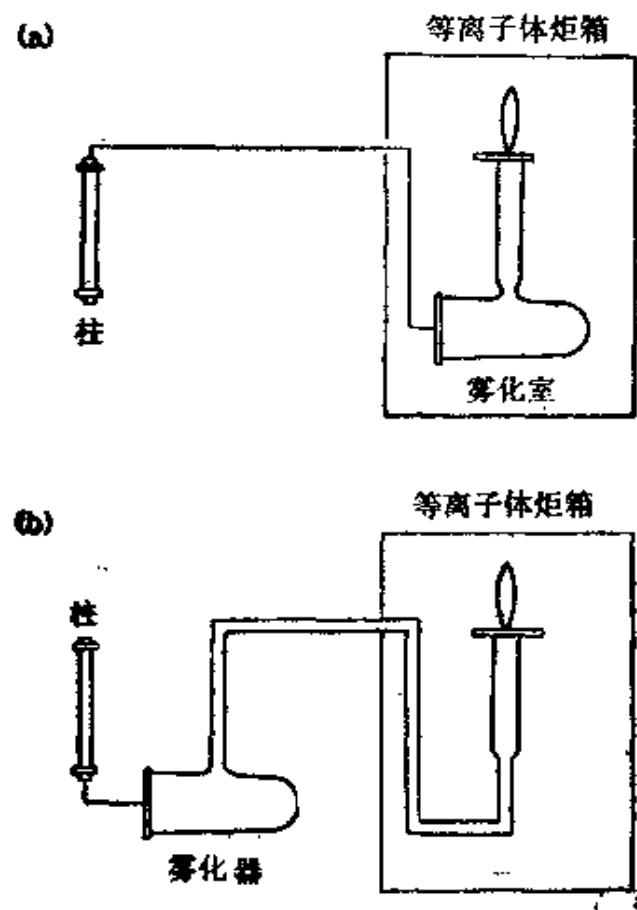


图 4-84 ICP 和色谱联用装置

色谱柱和等离子体炬之间的位置，将影响到强度的大小和光谱的形状。如图 4-85 所示的两种情况，(a) 的雾化室在等离子体炬箱内，且直接置于炬管的下方，而(b) 的雾化室在等离子体炬箱外，离炬管较远，两种情况所得的峰高和峰形明显不同，如图 4-86 所示。另外：(a) 情况的峰高随流动相的流速增加而急剧降低，但(b) 的情况峰高变化则甚小。

在液相色谱中，经常使用有机试剂作为淋洗剂，但是有机试剂对等离子体的影响是十分严重的，故应选用合适的雾化器和雾化室。同时使雾化室温度保持恒定，方能使检出限降低。



■ 4-85 ICP 和色谱联用装置中雾化室位置

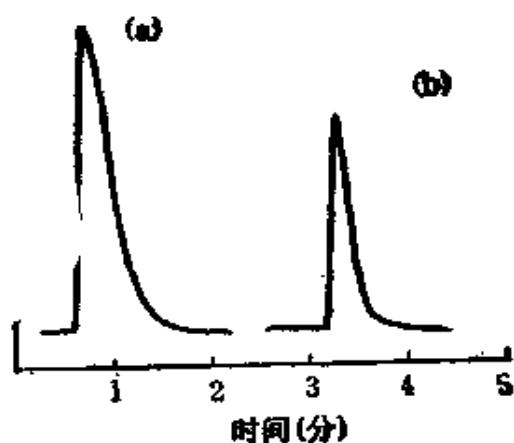


图 4-86 峰高和峰形比较

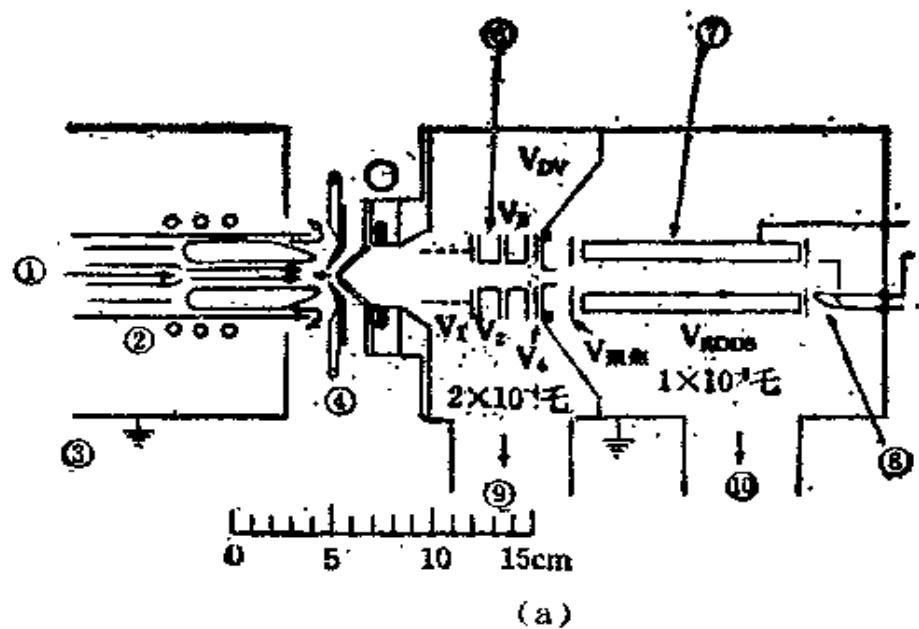
(a) 雾化室置于炬箱内

(b) 雾化室置于炬箱外

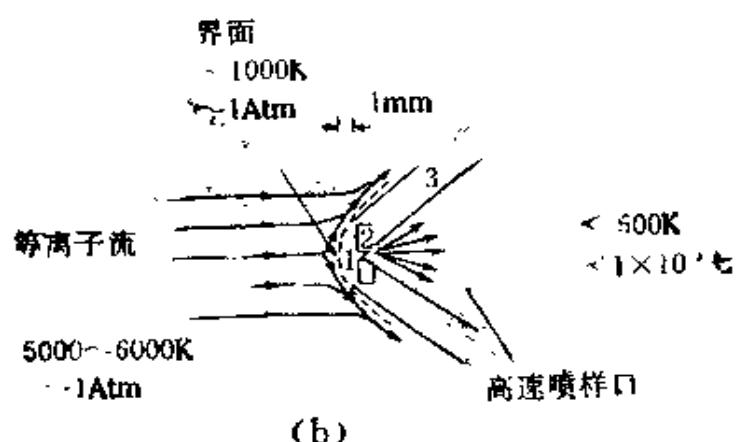
## § 4-6 ICP 和质谱联用装置

ICP 光源可作为质谱(MS)分析的离子源, 图 4-87(a)所示的为 Houk 等人使用的 ICP-MS 联用装置, 其试样进出口处横截面如图 4-87(b)。(a)中① 气溶胶, ② ICP 炬管, ③ 屏蔽箱, ④ 削减器(Skimmer), ⑤ 锥形试样室, ⑥ 静电离子透镜, ⑦ 四极质谱计, ⑧ 电子倍增管, ⑨⑩ 抽真空。(b)中 1 ——样品入口(内径 50 $\mu\text{m}$ ), 2 ——钼制圆盘, 3 ——铜制锥形试样室。从 ICP 引出正离子导入质谱仪可定量测定微量元素或同位素丰度, 其工作曲线的线性范围可达 4 个数量级以上, 但是检出限只在 2—60 ng/ml 范围, 如表 4-26 所示。由于所采用的质谱仪分辨率不高, 所以此装置只能分析质量数小于 100 的元素。

Date 等人利用高分辨率的质谱仪和 ICP 联用, 如图 4-88 所示。这里不采用削减器(Skimmer), 同时样品室(锥形部分)与水平方向成 20° 角, 以减少等离子体光源所产生的强烈的光对质谱



(a)



(b)

图 4-87 ICP-MS 联用装置(Houk)

仪的影响。这类装置的灵敏度高，选择性好，无需背景校正，对大多数的元素来说，检出限低于  $1\text{ng}/\text{ml}$ ，如表 4-27 所示。但是这一类装置仍存在质谱仪进样口附近出现样品沉积等问题。

表 4-26

使用 Houk ICP-MS 装置的检出限

元素	离子	丰度(%)	检 出 限 $(2\sigma_b)$	
			$\mu\text{g}/\text{ml}$	ppma <sup>a</sup>
Mg	$^{24}\text{Mg}^+$	78.6	0.006	0.004
Cr	$^{52}\text{Cr}^+$	83.8	0.002	0.0007
	$^{58}\text{Cr}^+$	9.6	0.01	0.003
Mn	$^{55}\text{Mn}^+$	100	0.003	0.001
Co	$^{59}\text{Co}^+$	100	0.006	0.002
Cu	$^{63}\text{Cu}^+$	69.1	0.009	0.002
	$^{65}\text{Cu}^+$	30.9	0.02	0.005
Rb	$^{85}\text{Rb}^+$	72.2	0.008	0.002
	$^{87}\text{Rb}^+$	27.8	0.02	0.004
As	$^{75}\text{AsO}^+$	100( $^{75}\text{As}$ )	0.06	0.01
Y	$^{88}\text{YO}^+$	100( $^{88}\text{Y}$ )	0.04	0.008

<sup>a</sup>ppma = DL( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) × (18/原子量)

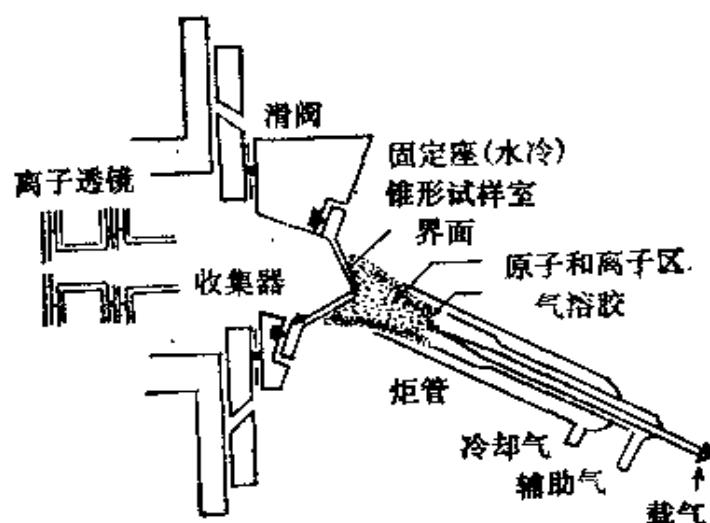


图 4-88 ICP-MS 联用装置(Date)

表 4-27

使用 Date ICP-MS 装置的检出限

元 素	离 子	检 出 限 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
Mg	$^{24}\text{Mg}$	0.0002
Al	$^{27}\text{Al}$	0.0003
V	$^{57}\text{VO}$	0.0003
Cr	$^{52}\text{Cr}$	0.0001
Mn	$^{55}\text{Mn}$	0.00006
Fe	$^{56}\text{Fe}$	0.0005
Co	$^{59}\text{Co}$	0.0001
Cu	$^{63}\text{Cu}$	0.0003
Zn	$^{64}\text{Zn}$	0.02
Rb	$^{85}\text{Rb}$	0.0002
Ag	$^{107}\text{Ag}$	0.00006
Cd	$^{114}\text{Cd}$	0.0002
Ba	$^{138}\text{Ba}$	0.0002
Hg	$^{202}\text{Hg}$	0.002
Pb	$^{208}\text{Pb}$	0.0002
U	$^{234}\text{UO}_2$	0.00005

## § 4-7 ICP 和原子荧光光谱联用装置

ICP 的光谱特性，如发射谱线的强度高、长期和短期的稳定性都好、光谱线幅窄等，可用来作为原子荧光光谱法( AFS )的激发光源或原子化池。

### — ICP-火焰-AFS 联用装置

ICP 作为激发源、火焰作为原子化池的 AFS，即 ICP-火焰-AFS 联用装置，已为很多学者所采用，其典型装置如图 4-89 所示。其中 AFS 的原子化池为火焰，如  $\text{N}_2-\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  焰(S-NOA)、 $\text{N}_2$ -空气- $\text{C}_2\text{H}_2$  焰(S-AA)等。为了便于比较，也设

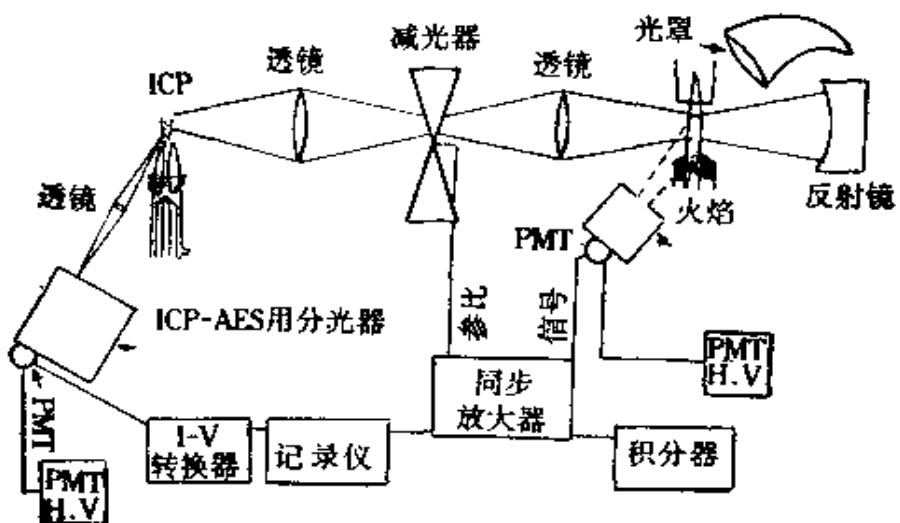


图 4-89 典型 ICP-火焰-AFS 联用装置

置了 ICP-AES 的装置。利用这一装置，不仅测定的精度很好，而且检出限也很低，如表 4-28 所示。

## 二 HCL-ICP-AFS 联用装置

由于 ICP 火焰十分稳定，故也可作为原子荧光光谱的原子化池，再利用空心阴极灯(HCL)或其他无极放电灯作为光源，其装置和 ICP-火焰-AFS 类似，只要把 ICP 和火焰分别更换为 HCL 和 ICP，则构成了 HCL-ICP-AFS 联用装置。

### 1. 光谱特性

图 4-90 为某一牌号油中钒的光谱。上部为油中含 V $1000\mu\text{g}/\text{ml}$  的 ICP-AES 的光谱，下部为油中含 V $500\mu\text{g}/\text{ml}$  的 HCL-ICP-AFS 的光谱。可见，前者光谱复杂，而后者在整个紫外可见范围内基线漂移很小，当波长大于 350nm 时，由于有机溶剂的发射谱

表 4-28 ICP-火焰-AFS 联用时的检出限(ng/ml)

元素	$\lambda$ (nm)	火 焰	ICP-火焰-AFS	ICP-AES 同 谱 线	AFS 线光源	AAS
Al	308.2 309.3	S-NOA	1000	23	120	30
As	235.0	S-AA	5000	142	70	100
Ca	422.6	S-AA	4	10	0.3	1
Cd	228.8	S-AA	0.8	2.7	0.2	1
Co	240.7 241.1 241.4 242.5	S-AA	11	>23	1.5	10
Cr	357.8 359.3 360.5	S-AA	2	23	0.3	3
Cu	324.7 327.4	S-AA	2	5.4	0.3	2
Fe	248.3 248.8 249.0	S-AA	6	>20	0.6	10
Mg	285.2	S-AA	0.09	1.6	0.09	0.1
Mn	279.5 279.8 280.1	S-AA	2	12	0.5	2
Mo	313.3 315.8	S-NOA	400	>37	>50	30
Pb	283.3	S-AA	800	142	10	20
V	318.5 318.4 318.3	S-NOA	400	>17	88	60
Zn	213.9	S-AA	0.5	1.8	0.2	2

带强度大，使噪声增大。即使是水溶液，也会同样由于 OH 谱带的存在而使噪声增大。

## 2. 线性范围

表 4-29列出了几个元素用 HCl-ICP-AFS 和 ICP-AES 所得到的线性范围，可见二者差别不大。

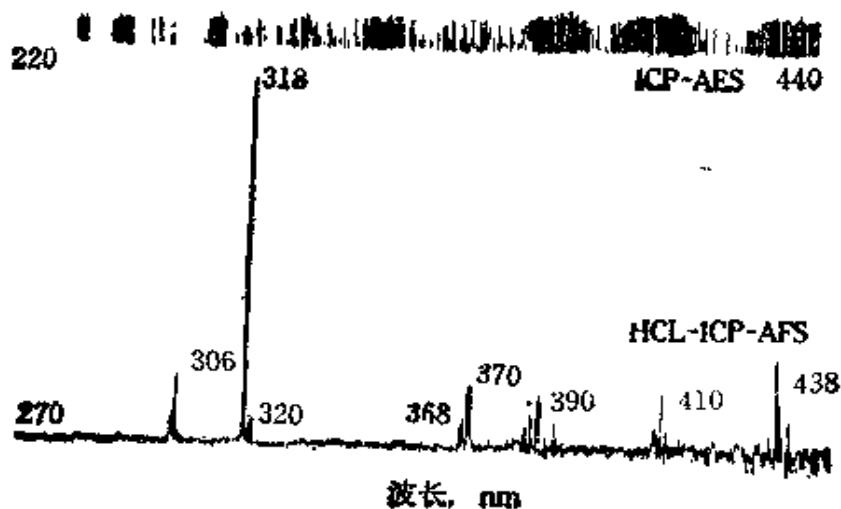


图 4-90 ICP-AES 和 HCL-ICP-AFS 光谱比较

### 3. 检出限

从表 4-30 列出的检出限可以看出, HCL-ICP-AFS 法中, 多数元素的检出限和 ICP-AES 差不多, 有些元素(如 Ca、Hg、Tl、Mn 和 Sr)的检出限比 ICP-AES 还要低, 但是对于难熔元素, 其检出限比 ICP-AES 要差得多, 有的甚至超过 2 个数量级。

表 4-29 HCL-ICP-AFS 和 ICP-AES 线性范围比较

元 素	ICP-AES	HCL-ICP-AFS
Ca	$2 \times 10^8$	$5 \times 10^6$
Mg	$5 \times 10^6$	$1 \times 10^5$
Mn	$9 \times 10^8$	$6 \times 10^4$
Na	$2.5 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$
Ni	$1.25 \times 10^5$	$8 \times 10^4$
Zn	$1 \times 10^6$	$5 \times 10^4$

表 4-30 HCL-ICP-AFS 联用的检出限(μg/l)

元 素	$\lambda_{AFS}$ (nm)	JCP-AES	火焰 AAS	HCL-ICP-AFS
A 非难熔元素				
Ag	328.0	8	2	2
As	Σ 189.0—193.0	30	100	200
Au	267.6	10	10	10
Be	234.7	0.2	1	0.8
Bi	306.8	40	40	50
Ca	422.7	0.05	3	0.08
Cd	228.8	2	1	0.8
Co	240.7	7	5	5
Cr	357.9	4	3	10
Cu	324.8	3	2	1
Fe	248.3	3	5	10
Hg	253.6	20	200	25
In	451.1	40	30	10
Mg	285.2	0.08	0.2	0.2
Mn	279.5	1	3	0.3
Na	589.0	20	0.4	0.5
Ni	232.0	8	8	10
Pb	283.3	30	20	25
Sb	231.1	30	60	40
Se	Σ 196.0—206.3	60	100	150
Sr	460.7	0.2	6	0.7
Tl	377.6	40	30	7
Zn	213.8	2	0.6	0.5(2)
● B 难熔元素				
Al	309.2	20	20	20(15)
B	249.7	2	1000	(400)
Ba	455.4	0.4	20	50
Mo	319.3	4	10	30(200)
Si	251.6	10	60	(200)
Sn	303.4	25	80	60(60)
Ti	335.4	2	50	(150)
V	318.4	4	20	(90)
W	295.6	20	500	(3000)

### 三 ICP-ICP-AFS 联用装置

ICP 既可作为 AFS 的激发源，又可作为 AFS 的原子化池，构成 ICP-ICP-AFS 联用装置，其光路如图 4-91 所示。使用这个装置，检出限不亚于其他原子荧光分析的检出限，如表 4-31 所示，同时化学干扰也小，光谱干扰可以忽略，对高浓度的分析来说，精密度还是满意的。

表 4-31 ICP-ICP-AFS 联用的检出限(ng/ml)

元素	$\lambda$ (nm)	ICP-ICP-AFS	ICP-火焰-AFS	激光激发-ICP-AFS	HCL-ICP-AFS
AlI	309.278	8000	1000		
CaI	422.673	60	4	100	0.08
CaII	393.366	2		1	
CoI	240.725	40	11		5
CoII	228.616	300			
CrI	357.869	900	2		10
CrII	205.552	2000			
CuI	324.754	30	2		1
FeI	248.327	1300	6		10
FeII	259.940	100			
MnI	279.827	150	2		
MnII	257.610	9			
MoI	386.411	1500			
MoII	202.030	12000		100	
NaI	588.995	100			0.5
NiI	232.003	380			10
NiII	231.604	100			
SmI	363.429	30000			
VI	411.178	8000	400		90
VI	309.311	1000			
YbI	398.419	150			
YbII	369.419	30			
ZnI	213.856	6	0.6		0.5
ZnII	206.200	600			

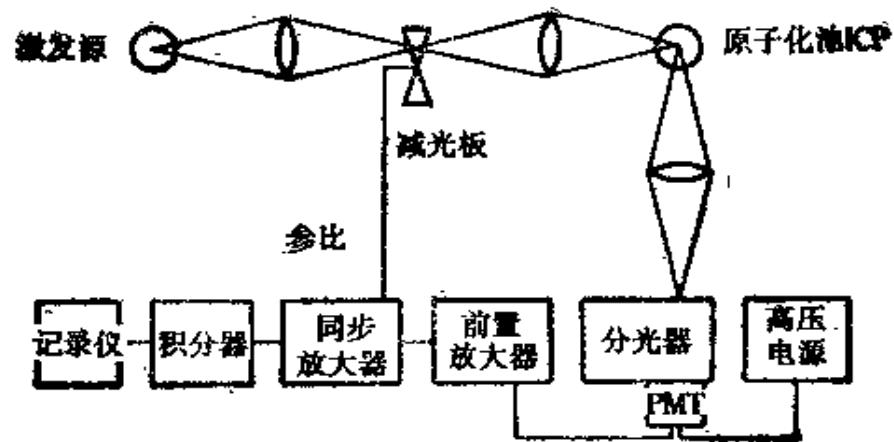


图 4-91 ICP-ICP-AFS 联用装置

## 第五章 ICP光谱分析中 试样的处理

一般说来，ICP发射光谱分析法可用于测定许多液体试样和固体试样，但能够直接用于分析的试样不多，通常要进行前处理，使之成为适合于最佳分析条件的试样状态。在ICP发射光谱分析中一般是用溶液进行分析的，因此，如何把试样转化为溶液，这是一个十分重要的问题。

### § 5-1 固体无机试样的分解

因为ICP发射光谱分析多采用溶液，所以对于固体试样，首先要考虑它的溶解问题。根据试样性质和分析要求的不同，溶样的方法也有所不同。在表5-1列出了一些固体试样的溶解方法。

由表可见固体试样可以采取酸溶或用碱进行熔融两种方式。

#### 一 酸溶法

大部分固体试样可用酸或混合酸溶解，如钢铁、合金等金属可用HCl或HNO<sub>3</sub>溶解，土壤、沉积物等可用王水或HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>等溶解，岩石或矿物等有时还要加入HF才能溶解完全。酸溶解的一般方法如图5-1所示。

在溶解时，有些元素如Hg、As、Sb、Se等易挥发损失，如表5-2所示，这时可采用如图5-2所示的高压溶样器进行溶解。

溶样时须注意待测元素生成不溶物，从这点考虑，尽量少用

表 5-1

ICP 发射光谱分析法测定固体无机试样的分解法

试 样	分 解 法
矿物、矿石	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔融; HF—HCl, $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解
岩 石	$\text{LiBO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}_2$ 熔融, HF— $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ , HCl—HF 分解
土 壤	$\text{LiBO}_2$ 熔融, HCl, $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3(9:1)$ 溶解; HF— $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ , $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4-\text{HCl}$ 分解
沉积物	王水( $\text{HNO}_3-\text{HCl}$ ), $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ , HF— $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 分解; $\text{HNO}_3-\text{HCl}(9:1)$ 溶出; $\text{LiBO}_2$ 熔融
煤	$\text{LiBO}_2$ , $\text{NaOH}$ 熔融; 王水 + HF, HF— $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 分解
飞 尘	王水 + HF, HF— $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 分解
大气粉尘	$\text{HNO}_3-\text{HCl}$ 湿式分解
钢 铁	HCl— $\text{HNO}_3$ 溶解, HCl— $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 分解, HCl— $\text{HNO}_3$ 分解(Si分析); 激光蒸发法; 粉体分散溶液直接导入法
合 金	HF— $\text{HNO}_3$ 分解; 硼酸处理, 各种酸分解
金属氧化物	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 分解
陶 瓷	$\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 分解
玻 璃	$\text{NaOH}$ 熔融

 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

溶样时,要使样品溶解完全,如有不溶的 $\text{SiO}_2$ 存在,须用HF溶解或蒸除去,以免堵塞雾化器或炬管孔道。但残存的HF也需除尽,不然会腐蚀炬管,可加 $\text{HClO}_4$ 蒸去或加硼酸掩蔽。

## 二 熔融法

当样品用酸不能溶解或需测定Si时,可用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或者 $\text{LiBO}_2$ 等进行熔融。但用这些物质熔融时,易使溶液中生成过多的盐类,可能导致雾化器堵塞,或引起背景干扰。然而用 $\text{LiBO}_2$ 时,这种效应较小,且融解迅速。

表 5-2 固体样品酸溶时的易挥发成分适用的溶解容器

所用酸	主成 分		易挥发的微量成分	容 器
	不挥发物	挥 发 物		
HCl	Be、Al、Ga、 In、Zn、Fe、 U、Th、Cr	As、Sb、Sn P(II)、As、Sb、S(II)、 Se、Re	Hg、B、Si、Ge、Sn(IV) P(II)、As、Sb、S(II)、 Se、Re	石英 聚四氟乙烯
	Tl、Cr	Ge、As、Sb、 Sn、Se	Hg、B、In、Si、Ge、Sn、 As、Sb、Se、Re	石英 聚四氟乙烯
	各种试样		S	石英
HF + HClO <sub>4</sub>	Ti、Zr、Hf、 Cr、Nb、Ta、 W	B、Si、Ge Re、Se、Cr	B、Si、Ge、As、Sb、Mn、 Re、Se、Cr	聚四氟乙烯
	Nb、Ta、 Mo、W			聚四氟乙烯
	Nb、Ta、Mo、 W、Ti		Se、Cr	聚四氟乙烯
HNO <sub>3</sub>	Cu、Ag、Pb、 Bi、Hg、Te、 Ga、Tl、V、 U、Cd		Se、Hg、Ru	石英
	Au、Pt、Mo	Ge	Se、Hg	石英
	U、V		Se、Hg、Cr、Re、Rn、 Os	石英

表 5-3 固体无机样品熔融时使用的熔剂、容器及易挥发组分

熔剂	熔融温度	坩埚	挥发的微量组分
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	850	Pt	Se, Tl, Hg 等
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (2:1)	720	Pt	Se, Tl, Hg 等
$\text{NaOH}$	400	Ag, Zr	Se, Hg 等
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1000	Pt	Se, Hg 等
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	420	石英, Pt	F
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{KHF}_2$	700	Pt	Zr
$\text{B}_2\text{O}_3 (+ \text{Li}_2\text{CO}_3)$	1200	Pt	Hg, Se 等
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	250—700	Zr, Pt, Ni	Hg, Se, Tl, Cr, As, Se
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$	390	Pt	Se, Hg
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{硼砂} + \text{PbO} + \text{淀粉}$	900	瓷	Ag, Rh, Ir, Ru, Os
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$		瓷	Hg
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	800	Pt	Hg
$\text{LiBO}_2$	800	Pt	Hg
$\text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	800—850	Pt	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$	800	Pt	Se, Hg 等
$\text{NaCO}_3 + \text{MgO}$		Pt	
$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	1000	Pt	Se

表 5-3 中列出了一些固体试样熔融时可使用的熔剂及适宜的容器和易挥发的组分。

在进行 ICP 发射光谱分析时，应尽量避免用熔融法溶解样品。

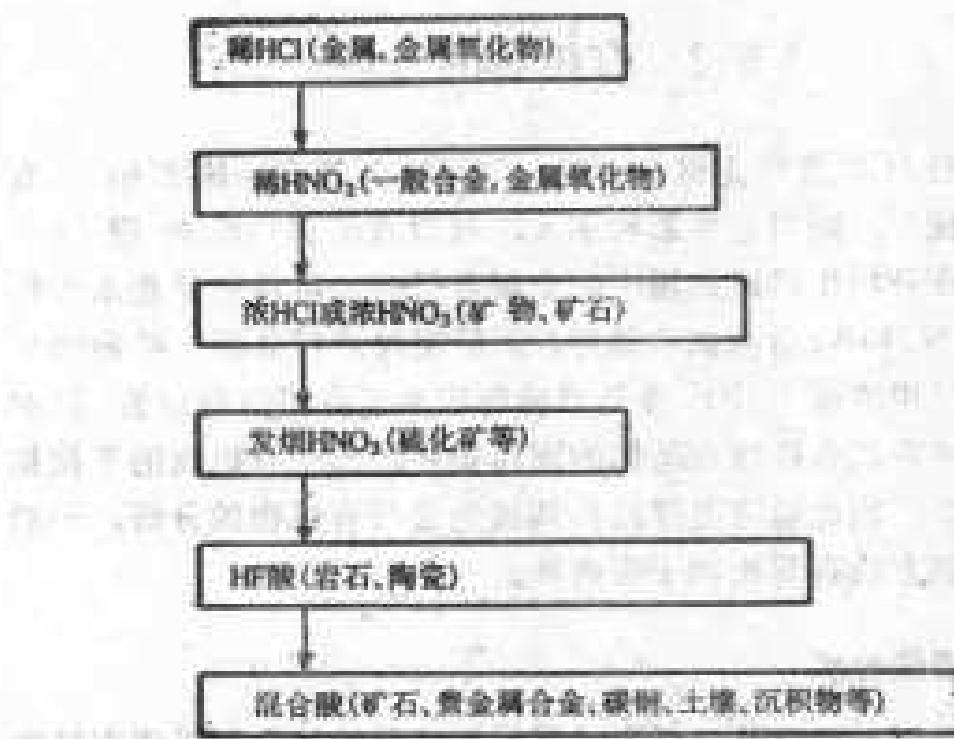


图 6-1 固体样品酸溶解方法

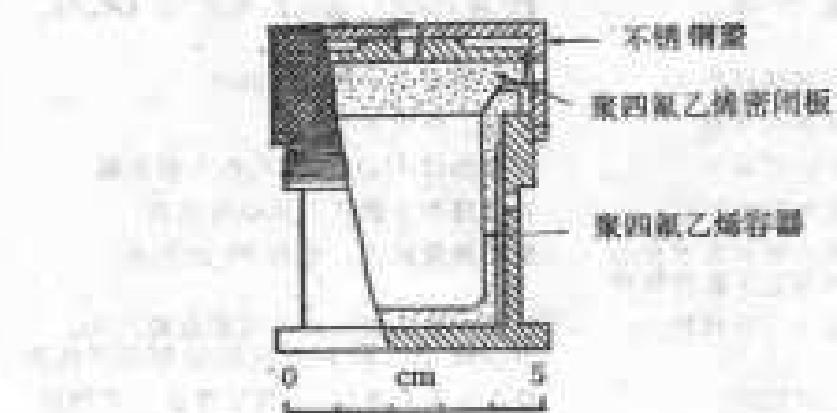


图 6-2 高压溶解器

## § 5-2 有机物的分解

在进行 ICP 发射光谱分析时，如果进入等离子体炬焰的有机物含量较少，则对它的影响不大，可以对该样品进行分析。例如在分析牛奶或奶粉中的金属含量时，可将样品用水稀释或加入 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后再加水稀释，而后便可进行分析。矿物油中的金属用二甲苯或 MIBK 等适当稀释后亦可直接进行分析。但对生体试样或者以有机物为基体的固体试样，其中有机物的干扰是不可忽视的，因此对这类样品必须预先进行有机物的分解，一般采用的分解方法有湿法和干法两种。

### 一 湿法分解

湿法分解多用强酸，必要时可加入适量的氧化剂以使有机物氧化。强酸常用的有 HNO<sub>3</sub>、王水、HClO<sub>4</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等，氧化

表 5-4

有机物的湿法分解

试 剂	试 样	备 注
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	植物等	最一般的方法，As、Se、Hg 易挥发
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	植物等	Pb 和 CaSO <sub>4</sub> 共沉淀而损失，Ge、As、Rn、Se 损失
HNO <sub>3</sub>	生体试样等	反应时间短，硝酸盐易溶
HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	生体试样等	低温、分解快速
HClO <sub>4</sub>	生体试样等	可添加 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 作为催化剂
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	生体试样等	只适用少量试样，有爆炸危险
HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	蛋白质和碳水化合物不适用于脂质物质	爆炸的危险小，没有 Pb 的损失
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	用于各种试样	注意控制温度，没有爆炸危险，As、Sb、Hg、Au、Fe 容易损失，最好用回流法
HCl + KClO <sub>3</sub>	生体试样	很多元素易挥发，不适用于微量元素的定量
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup>	各种试样（除油脂、塑料之外）	反应温度 100℃ 左右，成分损失少

剂有  $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$  或  $H_2O_2$  等。表 5-4 列出了一些有代表性的湿式分解方法。

$HNO_3-H_2SO_4$  是分解有机物效果较好的一种混酸，但是在 ICP 发射光谱分析中用这种方法进行前处理效果不大好，因为所生成的盐类的溶解度比较低，如果基体的含 Ca 量大时会有沉淀生成，Pb、Si 也会发生沉淀损失，且易使溶液粘度增大，将影响雾化效率，使分析的灵敏度降低。 $HClO_4$  和  $H_2O_2$  的氧化性强，它跟  $HNO_3$  或  $H_2SO_4$  混合使用，可分解含脂肪多的脏器或毛发等，Pb 的损失小，但处理不善有发生爆炸的危险。故一般分解有机样品，多是先用浓硝酸浸泡一定时间，然后加热以使大部分有机物破坏后，再加少量  $HClO_4$  并强热至冒烟，且蒸发至近干，如出现黄色，须再加  $HNO_3$  和  $HClO_4$  如上法重覆处理。

## 二 干法分解

通常是将样品放于坩埚内，先低温（可在电炉上）灰化至有机物全部转变为炭为止，但要注意在灰化时使样品保持在冒烟状态不燃着，然后放入马弗炉内在 560℃ 下继续灰化至样品变白或灰白为止，最后将残渣用酸溶解，并定容至一定体积。不过这种分解方法，有些元素易挥发损失；对于磷酸盐含量高的样品，残渣较难溶解。

表 5-5 为一些含有机物样品在用湿法和干法分解时某些元素的回收率。

干法分解也经常采用低温灰化法，即将少量的试样置于灰化室内，然后通入 2—5mm 柱高  $O_2$  气，加上高频电场使氧激发活化，再在 100—200℃ 的温度下进行灰化。但是即使在这样低的温度下灰化，Hg、Se、As、Au、Ag 等元素也容易挥发，可以用冷凝器来捕获这些元素。其他元素在低压和活性氧的存在下，也可能表现出与常温不同的特性，如在常压下十分稳定的

表 5-5

含有有机物样品中金属元素用不同分解方法时的回收率

金 属	湿 法 分 解				干 法 分 解			
	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub>	无助溶剂	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Hg	78,	80	87,	90	93,	92	0	—
Zn	98,	100	101,	94	101,	99	96	97
Sc	100,	101	100,	101	78,	80	—	—
As	99,	99	92,	100	98,	97	88	84
Cu	99,	100	99,	99	101,	99	86	94
Co	98,	98	99,	98	100,	101	99	96
Ag	98,	95	99,	99	100,	100	93, 99	97
Cd	100,	101	102,	101	103,	100	91	76
Sb	99,	94	100,	100	100,	99	96	92
Cr	100,	100	101,	100	99,	100	98	99
Mo	96,	98	99,	97	101,	101	99	98
Sr	101,	98	97,	96	96,	100	97	97
Fe	97,	100	99,	99	102,	101	99	101
Pb	100,	100	99,	93	90,	93	97~100	99, 99
					94, 95	97, 99	95, 96	98, 98(450°C, 16h)
					71, 83	83, 69	96, 90	92, 94(550°C, 16h)
								91, 96(650°C, 16h)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  在低温灰化装置中容易被氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_6$ ，从而容易挥发掉。

煤用湿法分解较难，可用干法(500℃)进行灰化，然后加入 HF 和  $\text{HNO}_3$ ，加热蒸干使 Si 除去，最后再用  $\text{HCl}$  和  $\text{HClO}_4$  加热溶解。

### § 5-3 分离和富集

ICP 发射光谱分析的灵敏度较高，选择性好，故一般对试样不必进行分离或富集即可直接进行分析。但是对于成分复杂或大量基体存在的样品，在进行微量成分测定时，有可能出现光谱和物理干扰，故需进行分离富集后才能进行分析。以下简单介绍在进行 ICP 发射光谱分析时常用的一些分离富集方法。

#### 一 蒸发浓缩

这个方法是取一定体积的样品溶液在低温下蒸发至一较小体积后再进行分析。但这个方法只适合于待测成分的含量较低且不含大量基体的稀薄样品溶液，如河水、湖水、自来水和雨水等，因为基体浓度较高的样品溶液，在蒸发后，其中盐的浓度也将被同时浓缩，以致可能引起干扰或使溶液粘度变大而导致雾化量改变。

在蒸发浓缩时，要注意环境造成的污染，最理想的方法是在超净的房间或超净的实验台上进行操作，但如采用如图 5-3 所示的装置，亦可大大减少来自空气的污染。

冷冻浓缩法也是一种很有效的浓缩方法，可将稀的盐溶液冷却以析出冰，则欲测成分将被浓缩而留存于残余的液相中。也可使用冻结干燥法进行浓缩，即将试样溶液冻结，然后放于真空状态下使水分升华蒸发除去，而残留的固体可溶于水后进行分析。以上两种方法都需在低温和密闭系统内操作，因此易挥发成分的损失和环境污染将大为减少。

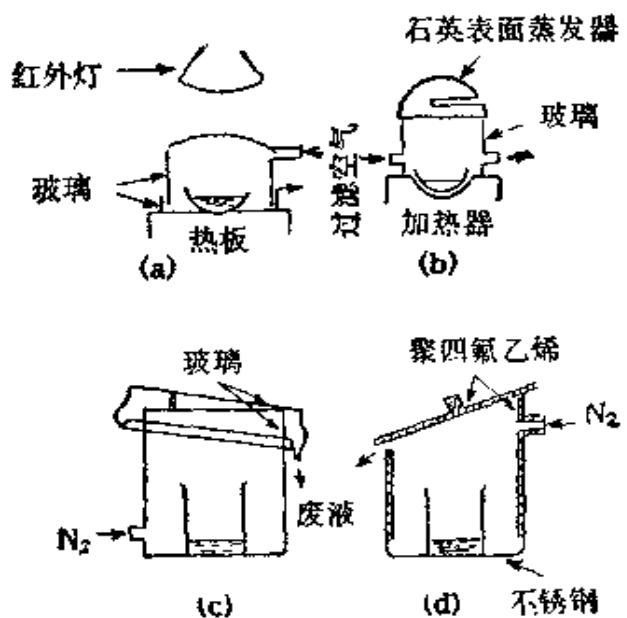


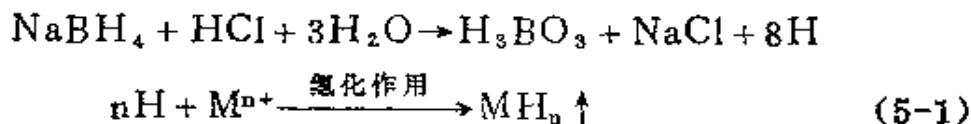
图 5-3 蒸发浓缩装置

## 二 气化分离

这是一种使所需要的成分以气体的形式与基体分离的方法。这个方法早就被应用于原子吸收、直流电弧等离子体、微波等离子体炬和微波无极放电等等离子体发射光谱法中。而在 ICP 发射光谱分析中，因为即使用溶液直接喷雾也有很高的灵敏度，所以用这种方法分离比较少。到目前为止，所报导的是关于 As、Sb、Se、Bi、Te 等能生成氢化物的元素以及氮性氮等的测定。

### 1. 氢化物生成法

这个方法是在含有待测元素  $M^{n+}$  的水溶液中，加入  $\text{NaBH}_4$ ，据反应式



产生的气态氢化物  $MH_n$  可导入 ICP 中进行定量分析。这种方法

可使得测气素与基体成分很好分离，且检出限也较低，如表 5-6 所示。

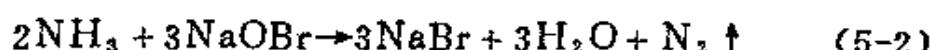
表 5-6

氢化物生成法和直接雾化法检出限比较

元 素	氢 化 物	检 出 限 (ng/ml)	
		氢化物生成法	直接雾化法
As	AsH <sub>3</sub>	0.8	40
Bi	BiH <sub>3</sub>	0.8	50
Ge	GeH <sub>4</sub>	0.3	150
Pb	PbH <sub>4</sub>	1	8
Sb	SbH <sub>3</sub>	1	20
Se	H <sub>2</sub> Se	0.8	30
Sn	SnH <sub>4</sub>	0.2	300
Te	H <sub>2</sub> Te	1	80

## 2. 其他气化分离法

如在测定氨性氯时，把水溶液中的 NH<sub>3</sub> 用 NaOBr 氧化，反应式如下：



其装置如图 5-4 所示，所产生的气体 N<sub>2</sub> 直接导入 ICP 进行氨性氯的定量测定，其定量范围为 0.1—200 μg/ml。

除此之外，下面的元素也可能使用气化分离的方法进行 ICP 发射光谱分析：

单质：Hg、In、Ga、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 等。

氧化物：B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SeO<sub>2</sub>、HReO<sub>4</sub>、RuO<sub>4</sub>、

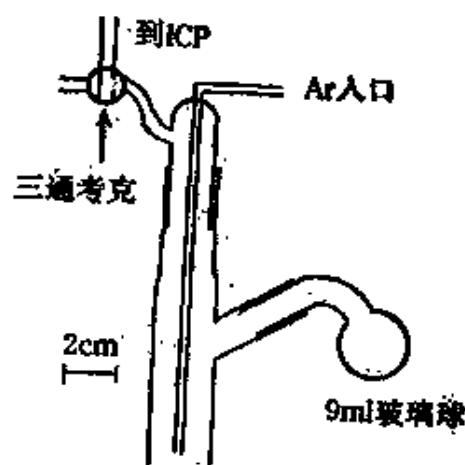


图 5-4 氨性氯的气化装置

$\text{OsO}_4$  等。

卤化物:  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{SnBr}_4$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$ 、 $\text{SeBr}_3$  等。

氢化物:  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{PH}_3$  等。

有机金属化合物:  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ 、 $\text{Be}(\text{TFA})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{TFA})_3$  等, 其中 TFA 为三氟乙酰丙酮。

其他:  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

### 三 溶剂萃取

溶剂萃取就是在试样溶液中加入与之不相混溶的有机溶剂, 混合振荡, 使所需要的成分转入有机相, 从而达到目的成分的浓缩或者与共存元素分离。使用这个方法简便而迅速, 控制 pH, 或者加入掩蔽剂等, 也可以提高选择性, 因此, 对微量分析, 特别是在重金属的分离或浓缩中已得到广泛的使用。

溶剂萃取实用上是用萃取百分比来表示的, 即

$$\%E = \frac{100D}{D + V_{\text{水}}/V_{\text{有机}}} \quad (5-3)$$

其中,  $V_{\text{水}}$ 、 $V_{\text{有机}}$  分别为水相和有机相的体积,  $D$  为分配比。由此式可知,  $D$  越大, 水相和有机相的体积之比越小时, 萃取百分比就越高。因此在选择溶剂时, 要考虑溶质在该溶剂中溶解度大, 二液相间的比重差大, 对人体毒性小等因素。表 5-7 列出溶剂萃取中常用的溶剂。

在 ICP 发射光谱分析中, 萃取溶剂经常采用 MIBK、二甲苯和醋酸丁酯, 因为这些溶剂可以直接雾化, 导入等离子体进行 ICP 发射光谱分析。除此以外, 其他溶剂一般不能直接雾化导入 ICP, 因此要反萃取入水相(酸性溶液), 然后把水相雾化, 导入 ICP 进行分析。

表 5-7

溶剂萃取常用的溶剂

溶剂	分子式	比重	沸点(℃)	溶解度(对H <sub>2</sub> O)(%)	介电常数
环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.78	80.1	0.01	2.0
己烷	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	0.66	69.0	0.014	1.9
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.89	80.1	0.18	23
甲苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0.87	110.8	0.047	2.4
二甲苯(o, m, p)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.86—0.87	138—144	0.019	2.3—2.6
四氯化碳	CCl <sub>4</sub>	1.60	76	0.08	2.2
三氯甲烷	CHCl <sub>3</sub>	1.50	61.3	1.0	4.8
异戊醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.81	130.5	2.67	14.7
正己醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.82	155—158	0.71	13.3
正辛醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.83	194—195	0.05	10.3
异丙醚	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.73	67.5	0.65	3.9
乙醚	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.72	34.5	7.42	4.3
MIBK	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	0.80	115.8	2	13.1
醋酸乙酯	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.90	77.2	8.6	6.0
醋酸丁酯	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.88	126.5	0.5	5.0

对于萃取体系主要有螯合萃取体系和离子缔合萃取体系，作为 ICP 发射光谱分析的前处理，多半使用螯合萃取体系。螯合剂的种类很多，经常使用的有双硫腙、DDTC 和 APDC 等，它们能跟许多金属形成稳定的络合物而被萃取。但应注意 DDTC 在酸性溶液中会迅速分解，APDC 在 pH 为 2—3 时也能与很多金属离子络合而被萃取。表 5-8 列出了在 DDTC 萃取中所使用的掩蔽剂及其 pH 的影响。

表 5-8

用DDTC萃取的金属离子

掩蔽剂	pH=5—6	pH=9	pH>11
酒石酸盐	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Te, Tl, Zn	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Te, Tl, Zn	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn
EDTA	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Pb, Pd, Se, Sn, Tb, Te, Tl	Ag, Bi, Cu, Fe, Hg, Pd, Sb, Te, Tl	Ag, Bi, Cu, Hg, Pb, Tl
KCN		Bi, Cd, Fe, In, Mn, Pb, Sb, Te, Tl	Bi, Cd, Pb, Tl
柠檬酸盐 + EDTA		Ag, Bi, Cu, Hg, Sb, Te, Tl	

如果螯合剂对 ICP 发射光谱分析有影响，最好在萃取之后，通过反萃取，使所需要的成分进入水相，然后将形成的金属络合物用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  分解，最后利用水溶液进行分析。

ICP 发射光谱分析通常要进行多元素的同时测定，而在萃取分离和浓缩时，如果只用一种螯合剂，对多数元素的萃取效率可能很低，因此有时也采用两种螯合剂并用。如海水中微量元素的测定，同时使用 APDC 和 DDTC 融合剂时，可使微量元素浓缩 250—500 倍。萃取方法如下：在 500g 海水 ( $\text{pH} \approx 2$ ) 中，加入醋酸缓冲液 1.4ml，APDC-DDTC 溶液(各称 0.5g 溶于 50ml 水中)2ml， $\text{CHCl}_3$  10ml，在分液漏斗中萃取，收集有机相，然后于水相中再加 10ml  $\text{CHCl}_3$ ，萃取后，合并有机相。在有机相中加入 0.2ml 浓  $\text{HNO}_3$ ，摇动后，弃去  $\text{CHCl}_3$ ，用 2ml  $\text{H}_2\text{O}$  洗分液漏斗，合并水相和洗液，置于烧杯中，在红外灯下蒸干后，再加入 0.3ml 浓  $\text{HNO}_3$ ，蒸发至剩下约 50 $\mu\text{l}$  的溶液，然后准确加入 1.0 ml 或 2.0ml 纯水，此即为试液。

#### 四 离子交换

离子交换作为 ICP 发射光谱分析的预处理，是一种很好的方法。使用柱交换时，虽然比溶剂萃取费时，但是如果条件选择合适，可以浓缩 100—1000 倍左右，同时交换吸着后的洗脱，一般只要用酸或碱的水溶液就可以，因此溶出液可以直接雾化，导入 ICP 进行分析。

离子交换树脂的种类很多，具有代表性的树脂及其性能列于表 5-9 中。

表 5-9 主要离子交换树脂

种类	类型	交 换 基	有 效 pH 值	比交换容量	
				meg/g	meg/ml
阳离子交换树脂	强 酸	$\begin{array}{c} -\text{SO}_3\text{H} \\ \downarrow \\ -\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	0—14	5.2	1.8
	中等酸	$-\text{COOH}$	4—14	8	
	弱 酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ -\text{CH}_2\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	6—14	10	3.5
	螯合树脂		6—14	3	
阴离子交换树脂	强 碱	$\text{CH}_2\text{NMeCl}$	0—14	3.3	1.2
	弱 碱	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{NMe}_2\text{Cl} \end{array}$	0—14	4.3	1.2
		$-\text{CH}_2\text{NHMe}_2\text{OH}$	0—7	3.3	1.2
		$-\text{CH}_2\text{NH}_2\text{MeOH}$	0—7	5.0	2.0

螯合树脂常用于重金属离子的交换浓缩。如果溶液的 pH 值选择合适，则交换的选择性将很好，对海水中微量元素的富集很

有效。但是跟其他离子交换树脂的情况一样，来自 Mg 或 Ca 的光谱干扰要特别注意。

Miyazaki 等人研究了聚二硫代氨基甲酸树脂在 ICP 发射光谱中的应用。除了碱金属和碱土金属以外，它能跟 50 种以上的金属离子形成络合物，甚至利用这个树脂也能分别定量 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ)。

这里以岩石中稀土元素的 ICP 发射光谱分析前处理为例，说明离子交换树脂的应用。取 1g 岩石试样，用 HF-HClO<sub>4</sub> 分解，蒸发至干，溶于 50ml 1MHNO<sub>3</sub> 中。然后让溶液通过阳离子交换树脂柱 (20cm × 1cm, AG50W-X8)，用 130ml 2MHNO<sub>3</sub> 洗净后，再用 6MHNO<sub>3</sub> 50ml 和 8MHNO<sub>3</sub> 50ml 使稀土元素溶出。将该溶液蒸发至干，然后用 10ml 8M HCl 溶解，将此溶液通过阴离子交换树脂 (5cm × 1cm, AG1-X8) 以除去某些络阴离子。最后用 8M HCl 洗出稀土元素，再将该淋洗液蒸发至干，然后用 5—10ml 30% HCl 溶解，即可进行 ICP 发射光谱分析。通过这样处理的试液，Al、Be、Ca、Mn、Th、Ti、U、V、Zr 等几乎完全除去，而 Fe 也以氯络离子形式被洗除，这就大大降低了在 ICP 发射光谱分析中来自主成分的光谱干扰。

## 五 共沉淀法

对于待测元素含量在 mg/l 以下时，如采用通常的沉淀方法分离富集将是很困难的。即使沉淀溶度积很小，也不能定量沉淀，而且生成的沉淀多为胶体。这时可在溶液中加入与待测元素的化学性质相似的成分（担体或载体），作为共沉淀剂，随着该成分的沉淀，待测元素也一同沉淀下来，这就是共沉淀法。然后，把沉淀溶解在酸中，所得到的溶液就可用于 ICP 发射光谱分析。

作为共沉淀剂，主要使用 Al、Fe、Ni、Bi、In、Zr 等无机离子。随着溶液 pH 值的提高，它们主要以氢氧化物形式沉淀析出。结果，除碱金属和碱土金属离子以外，其他多数的共存离子

也以氢氧化物形式随同沉淀下来。

如采用 In 作为共沉淀剂，在 pH 值为 9.0 时进行微量元素的共沉淀富集，溶解后的溶液可用于多元素的 ICP 发射光谱分析。如果沉淀时加入表面活性剂进行浮选分离，那么分离富集的效率更高。

海水中微量元素的富集可采用 Zr 共沉淀法。1 升海水中加入 Zr 离子约 10mg，在 pH 值为 9—10 时共沉淀，过滤后，用酸溶解沉淀，定溶到 50ml，溶液即可作为试液用于 ICP 发射光谱分析。Zr 共沉淀法的特点是：(1) pH 值在 10 以下沉淀时，Ca、Mg 沉淀量不到 30ppm，这样可大大减少这些元素在 ICP 发射光谱分析时的光谱干扰。(2) 海水中 Zr 的含量很小，因此可对大多数元素进行测定。(3) 纯 Zr 易制得。但是 Zr 系多谱线元素，来自 Zr 的光谱干扰大，因此，1 升海水添加的 Zr 量最多 10—20mg，浓缩的倍数也只有 20—30 倍。

共沉淀法所加入的共沉淀剂可能对待测定元素带来基体干扰，因此标准溶液也要加入等量的共沉淀剂使与样品的基体一致，以便消除或降低其干扰。

## 六 色谱分离

高速液体色谱和气相色谱作为分离手段是十分理想的，分离后的溶出液或气体可导入 ICP，进行定性和定量分析。这种分离方法实际上是把 ICP 作为色谱分析的检出器，对于一些物质来说，它的灵敏度比采用一般 UV 检出器要高。如对构成核酸的 12 个成分，通过色谱分离后，利用 UV 和 ICP 检测，其结果如图 5-5 所示。

高压液相色谱溶出液的流速一般为 1—2ml/min，这与 ICP 中溶液的雾化量几乎是一样的，因此只要把色谱分离后的溶出液出口直接接入 ICP 即可。

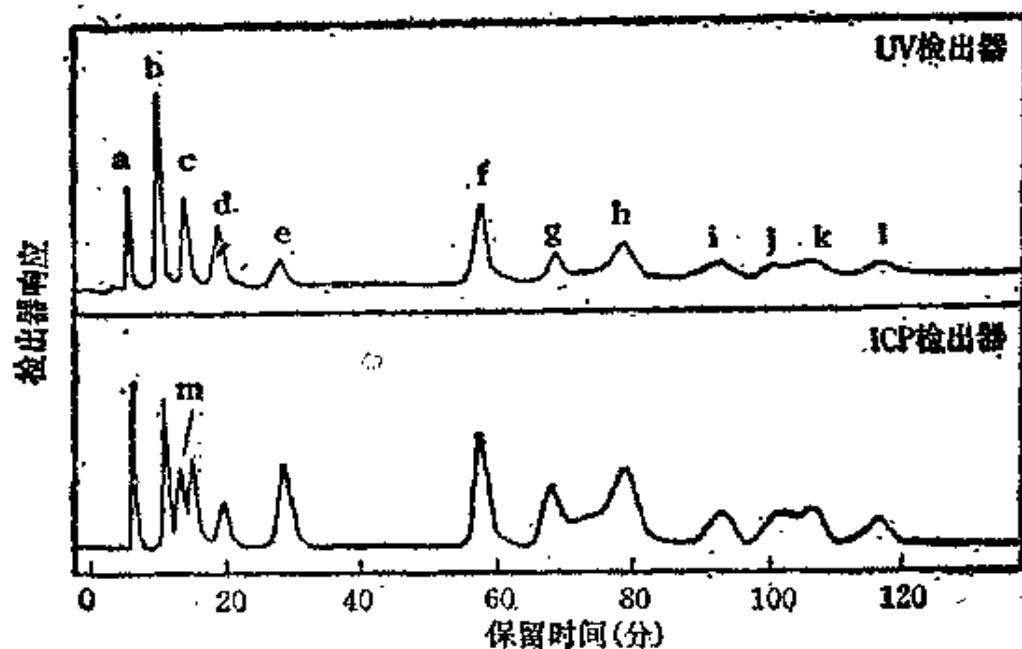


图 5-5 色谱分离UV和ICP检出分析核酸成分

(a) CMP7.25 (b) AMP11.7 (c) UMP9.80 (d) GMP7.82 (e) CDP21.  
 (f) ADP24.1 (g) UDP12.5 (h) CTP45.8 (i) GDP16.3 (j) ATP16.7  
 (k) UTP29.7 (l) GTP16.2 (m) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>5.0 (除(e) (i) 单位为μg/ml外, 其他均为μgP/ml)

进入色谱柱之前, 也可以把待测元素事先处理成易于进行色谱分离形式的化合物。如 Fraleg 等人使金属 Cu、Zn、Ca、Mg 等与氨三乙酸(NTA)和乙二胺四乙酸(EDTA)形成螯合物后, 再进行高压液相色谱分离, 将淋洗液直接雾化, 进行 ICP 发射光谱分析, 结果迅速、方便、可靠。

淋洗液(溶出液)的浓度不能太高, 一般要求小于 1%, 否则可能堵塞雾化器出口。

## § 5-4 玷 污

ICP 发射光谱分析和其他微量分析方法一样，在分析过程中要尽量避免玷污，这对保证结果的精确度和准确度来说是非常重要的问题。

玷污可能来自试剂、容器或周围环境。试剂玷污可用空白试验进行校正，但如空白值过高，会影响信噪比  $S/N$ ，从而使检出下限提高。而容器或周围环境污染则往往是偶然的，对再现性和准确度亦有很大影响。

除试剂的玷污外，水和酸也是 ICP 发射光谱分析常易被玷污的来源。因此需用离子交换水，或亚沸水，或二次蒸馏水。高纯的矿物酸虽有市售，但在超微量(ppb)分析时，其中有些元素如 Na、K、Ca、Mg、Fe、Zn 等的含量仍达不到要求。

处理样品所用的容器或器具易被所处理的样品成分玷污。如使用过的碳化钨-钴制的粉碎器玷有 Co 和 Ti，氧化铝制的研钵玷有 Al、Cr、Fe，玛瑙研钵玷有 B、Cu，玻璃容器如 Pyrex 玻璃中玷有 B、Al。这些玷污的元素同样会使以后处理的样品玷污。表 5-10 列出了在蒸发酸时一些容器被玷污的情况。

从表中可以看出，容器的玷污随容器的材料而不同，以聚四氟乙烯容器玷污最小。因此根据分析元素选择合适容器是非常重要的。

通常解决容器玷污的最简单方法是清洗。过去一般使用洗液(5%  $K_2Cr_2O_7$  的硫酸溶液)做洗涤剂，由于微量铬会在器壁上残留，且废液处理麻烦，故目前已不大使用。但洗液对清洗器壁上玷污的油脂仍是非常有效的。目前多采用合成洗涤剂和硝酸并用，必要时亦可用超声波洗涤装置进行洗涤。

环境玷污与实验室的环境有关，一般要特别注意 Zn 和 Fe 的

表 5-10

蒸发酸时一些容器被玷污情况(μg/l)

酸	容器材料	Al	Fe	Ca	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti	Cr	Sn
HF	聚四氟乙烯	3	3	1	<0.04	<3	0.1	<0.4	<0.1	0.1	<0.4	ND
	白 金	10	10	10	0.4	10	0.2	0.8	0.5	1	0.5	ND
HCl	聚四氟乙烯	<4	3	5	0.2	3	0.1	ND	<0.4	ND	ND	ND
	白 金	2	2	10	1	6	0.2	0.6	<0.4	0.4	Tr	<0.4
HNO <sub>3</sub>	石 英	10	10	60	1	10	0.4	2	0.5	2	0.6	0.4
	聚四氟乙烯	2	8	4	<0.01	7	0.1	ND	ND	Tr	ND	ND
	白 金	20	20	30	0.4	20	0.6	Tr	1	0.8	ND	ND
	石 瓷	20	20	60	0.1	20	0.6	ND	1	0.3	ND	ND

ND, 未检出; Tr, 痕量

玷污。使用的通风橱内部衬料也很重要, 如用铅时就很容易使样品玷污, 因此最好用聚丙烯或塑料作内衬。最理想的是用超净处理室或简单的用如图 5-3 所示的蒸发装置进行试样处理, 效果将更好。

## § 5-5 标准溶液的配制

目前 ICP 发射光谱分析中, 主要采用溶液法, 它和其他发射光谱或原子吸收分析法一样, 一般要先制作工作曲线, 进行定量分析, 但是由于 ICP 发射光谱具有它自身特有的特性, 如工作曲线的线性范围宽, 元素间的光谱干扰大, 可进行多元素同时分析等, 故在制备标准溶液时也与其他方法稍有不同。

### 一 单一元素分析用标准溶液的配制

为了要配标准溶液系列, 需先配制单一元素的标准溶液, 其方法和原子吸收分析中所用的方法一样, 最好使用高纯的试剂或

金属。

试剂主要用氧化物、氯化物或碳酸盐等。从溶解度考虑，一般用钠盐，然而这时钠的同时测定就不可能了，同时钠对其他元素分析的影响也不能忽视。试剂最好采用优级纯或分析纯试剂，必要时，必须进行精制或者通过再结晶、升华、再沉淀等方法把杂质除去。

使用金属时，要求其纯度在 99.9% 以上，使用前必须经过脱脂干燥。对于那些容易生成氧化膜的金属，必须先用 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 溶解其表面的氧化膜，再用醇洗净，干燥后直接使用。

使用上述试剂或金属用表 5-11 的方法制备标准溶液，再根据需要配制成单一元素分析用标准溶液或多元素分析用标准溶液。

配制溶液所用水要经过离子交换或亚沸处理，在处理过程中应特别注意不要使其受到其他杂质玷污。

试剂杂质、容器玷污或被容器吸附均会造成分析误差。常用的试剂，如 HCl、HNO<sub>3</sub> 以及其他酸等，都要经过再蒸馏或亚沸处理，所得溶液需储存在聚乙烯、硬质石英玻璃或聚四氟乙烯制的容器内。一般不用聚乙烯容器，因为它对 Ag、Pb 等有显著的吸附作用。

## 二 多元素分析用混合标准溶液的配制

在用 ICP 发射光谱进行多元素分析时，标准溶液的基体成分最好与被测物质的成分相近似，如果没有这种标样，可用单一元素的标准溶液进行配制。例如用 ICP 发射光谱分析硅酸盐中的主量和微量元素时，其混合标准溶液可分别按表 5-12 和表 5-13 所示的元素含量进行配制。但在微量成分分析的标准溶液中，尚需加入 P、Mn、Fe、Mg、Ti、Ca、Al 等作为基体元素 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.051%，Mn 0.061%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.89%，MgO 0.65%，TiO<sub>2</sub>

表 5-11

标准储备液的配制

体积: 1l, 溶解溶剂: 100—150ml, 元素含量: mg/ml

元素	化 合 物	重量 (g)	溶 剂
Ag	金 属 银	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	Ag <sub>2</sub> O	1.0742	4M HNO <sub>3</sub>
	AgNO <sub>3</sub>	1.5748	水
Al	金 属 铝	1.0000	6M HCl
	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.9481	1M HCl
As	As	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3203	4M HCl(放置)
Au	金 属 金	1.0000	王水(蒸溶后蒸干, 用 1M HCl 定容)
	AuCl <sub>3</sub>	1.5400	水
B	B	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5.7198	水
Ba	BaCl <sub>2</sub>	1.5163	水
	BaCO <sub>3</sub>	1.4369	0.05M HNO <sub>3</sub>
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.9209	水
Be	金 属 铍	1.0000	0.5M HCl
	BeO	2.7753	0.5M HCl
Bi	金 属 铋	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1149	4M HNO <sub>3</sub>
	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2.3211	1M HNO <sub>3</sub>
Ca	CaCO <sub>3</sub>	2.4972	0.5M HNO <sub>3</sub>
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	5.8920	水
Cd	金 属 镉	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	CdO	1.1423	4M HNO <sub>3</sub>

续表

元素	化 合 物	重量(g)	溶 剂
Ce	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	3.9125	水
Co	金属钴	1.0000	4M HCl
	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.0373	水
Cr	金属铬	1.0000	4M HCl
	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.1244	水
Cu	金属铜	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	CuO	1.2518	4M HNO <sub>3</sub>
Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1477	王水
Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1435	4M HCl
Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1579	王水
Fe	金属铁	1.0000	4M HCl
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4279	4M HCl
Ga	金属镓	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1526	王水
Ge	金属锗	1.0000	王水
	GeO <sub>2</sub>	1.4408	王水
Hf	金属铪	1.0000	10ml 40% HF 逐滴加入浓HNO <sub>3</sub> 至溶解完全 80ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 40g(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 加热溶解, 冷后再加 60ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水
	HfO <sub>2</sub>	1.1793	
	HfOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.2943	
Hg	金属 Hg	1.0000	20ml 5M HNO <sub>3</sub>
	HgCl <sub>2</sub>	1.3535	水 + 1g(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1455	王水
In	金属铟	1.0000	王水
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2090	王水

表

元素	化 合 物	重量 (g)	溶 剂
Ir	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IrCl <sub>9</sub>	2.2945	水
K	KCl	1.9067	水
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.7673	1M HCl
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1723	4M HCl
	LaCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.5438	水
Li	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.3241	1M HCl
	LiCl	6.1092	水
Lu	金属镥	1.0000	20ml 5M HCl
	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1372	王水
Mg	金属镁	1.0000	50ml 5M HCl
	MgO	1.6581	0.5M HCl
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.3625	水
Mn	金属锰	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	MnO <sub>2</sub>	1.5825	4M HNO <sub>3</sub>
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6960	40ml 浓HCl
Mo	金属钼	1.0000	王水
	MoO <sub>3</sub>	1.5003	王水
Na	NaCl	2.5423	水
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.3051	1M HCl
Nb	金属铌	1.0000	10ml HF(42%) 5 ml 浓 HNO <sub>3</sub>
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.4305	少量HF + 1M HCl
Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1664	4M HCl
Ni	金属镍	1.0000	4M HCl
	NiO	1.2725	4M HCl

续表

元素	化 合 物	重量(g)	溶剂
Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.0489	水
Os	金属锇	1.0000	王水
	$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_8$	2.3081	王水
P	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	3.8735	水
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3.7137	水
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	4.3937	水
Pb	金属铅	1.0000	4M $\text{HNO}_3$
	$\text{PbO}$	1.0772	4M $\text{HNO}_3$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.6758	水
Pd	金属钯	1.0000	王水
	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	2.6719	水
Pr	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	1.1709	10ml 液 $\text{HCl}$
	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	1.2081	王水
	$\text{PrCl}_2$	1.7519	水
Pt	金属铂	1.0000	王水
	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	2.2753	水
Rb	$\text{RbCl}$	1.4148	水
Re	$\text{KReO}_4$	1.5537	水
	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	1.4406	水
Rh	$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.7681	水
Ru	$(\text{NH}_4)_2(\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$	3.2891	水
Sb	金属锑	1.0000	王水
	$\text{SbCl}_3$	1.8736	王水
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1.1971	王水

续表

元素	化 合 物	重量(g)	溶剂
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5338	4M HCl
Se	SeO <sub>3</sub>	1.4053	H <sub>2</sub> O
	Se	1.0000	15ml 液HCl + 5ml HNO <sub>3</sub>
	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>		水
Si	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	10.1190	水
Sm	金属钐	1.0000	15ml 液HCl
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1596	王水
Sn	金属锡	1.0000	4M HCl
	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.9010	4M HCl
Sr	SrCO <sub>3</sub>	1.6849	1M HNO <sub>3</sub>
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.4153	水
Ta	金属钽	1.0000	少量HF + 1M HCl
	TaCl <sub>5</sub>	1.9798	水
Tb	金属铽	1.0000	20ml 5M HCl
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1762	15ml 液HCl
Te	Te	1.0000	20ml 王水
	TeO <sub>2</sub>	1.2508	4M HCl
Th	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2.3794	水
Ti	金属钛	1.0000	6M HCl, 微热24小时
	K <sub>2</sub> TiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.3939	水
Tl	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1174	4M HCl
	TlCl	1.1735	水
	TlNO <sub>3</sub>	1.3034	水
Tm	金属铥	1.0000	15ml 液HCl

续表

元素	化 合 物	重量(g)	溶 剂
Tm	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1421	15ml 浓 HCl
U	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.1792	4 M HNO <sub>3</sub>
	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.1095	水
V	金属钒	1.0000	4M HNO <sub>3</sub>
	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	2.2963	40ml 6M HCl
W	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.7941	水
	WO <sub>3</sub>	1.2611	2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2699	4M HNO <sub>3</sub>
	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.3081	水
Yb	金属镱	1.0000	20ml 5M HCl
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1387	4 M HCl
	YbCl <sub>3</sub>	1.4098	20ml 5M HCl
Zn	金属锌	1.0000	4 M HNO <sub>3</sub>
	ZnO	1.2448	4 M HNO <sub>3</sub>
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.5506	水
Zr	金属锆	1.0000	25ml 40% HF
	ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.5326	20ml 10% HCl

0.24%；CaO 2.07%；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.04%)。由于酸度对谱线强度有严重影响，故在配制标准溶液时，需加入与测定样品浓度相同的酸。

又如，在进行岩石或土壤分析时，可用下述各标准溶液进行其主成分或微量成分的分析(括号内浓度单位均为 ppm)。

[标准 I] Al(500), Ca(100), Fe(300), K(40), Mg(40),

表 5-12

硅酸盐主成分分析用标准溶液  
(单位  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) (HCl 0.1N)

元 素	溶 液 号 码			
	01	02	03	04
P	5	2	1	0
Mn	1	0.5	0.2	0
Fe	0	10	5	2
Mg	0	20	10	5
Ti	2	0	10	5
Ca	10	0	50	20
Al	50	20	0	100

表 5-13

硅酸盐微量成分分析用标准溶液  
(单位  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) (HCl, 1N)

元 素	溶 液 号 码			
	11	12	13	14
Zn	1	0.5	0.2	0
C	2	1	0.5	0
Pb	2	1	0.5	5
Cd	0	1	0.5	0.2
Ni	0	3	1	0.5
Cr	0	2	1	0.5
Cu	0.2	0	1	0.5
Co	0.5	0	2	1
Zr	0.2	0	1	0.5
Sr	0.2	0	1	0.5
Ba	0.5	0.2	0	1
Be	0.5	0.2	0	1
La	0.5	0.2	0	1

Na(30), Ti(30)。

[标准 I] As(5), Ba(5), Cr(5), Ga(1), Mn(5), P(5),  
Pb(5), Sr(5), V(1), Zr(2)。

[标准 II] Be(5), Bi(5), Cd(5), Co(5), Cu(5), La(5),  
Mo(5), Ni(5), Sb(5), Sc(5), Sn(5), Y(5),  
Zn(5)。

[标准 III] Si(50)。

以上标准溶液，酸的量为每100ml含有4mlHClO<sub>4</sub>和3mlHCl。再如，在进行废水分析时，可采用如下标准溶液进行主成分或微量成分的分析(括号内浓度单位均为 ppm)。

[标准 I] Na(100), K(100), Mg(10), Ca(10), Fe(10),  
Zn(2), Al(1), B(1), Cd(1), Co(1), Cr(1),  
Cu(1), Mn(1), Mo(1), Pb(1), Sn(1), Sr(1),  
Ti(1), 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

[标准 II] Si(10), P(10), Ag(1), 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

[标准 III] Ba(1), 水溶液。

[空 白] 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

在应用校正系数方法进行多元素分析时，为了避免谱线相互干扰及形成沉淀，A. F. Ward 等提出以下三种配制混合标准溶液的方法。

### 1. 将元素分成四组：

第一组：Ag、Ca、Cd、Co、Cu、Mg、Pb、Zn。

第二组：Al、Ba、Be、Fe、Li、Mo、Na、Ni、Sb、Sn、  
Sr、Ti、Tl、Zr。

第三组：As、B、C、Cr、Ge、I、P、Rb、S、Se、Si、  
Te。

第四组：Au、Bi、Ce、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hf、Hg、  
Ho、In、Ir、K、La、Lu、Nb、Nd、Os、Pd、Pr、Pt、Re、

Rh、Ru、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、U、V、W、Y、Yb。

2. 将元素分成六组：

第一组：Ag、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、K、Mg、Mn、Pb、Sr、Zn。

第二组：Al、Be、Fe、Li、Mo、Na、Ni、Sb、Ti、Tl、Zr。

第三组：As、B、C、Cr、Ge、I、P、Rb、S、Se、Si、Te。

第四组：Ce、Ga、Hf、Hg、In、La、Nb、Sc、Th、U、V、Y。

第五组：Au、Bi、Ir、Os、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Sn、Ta、W。

第六组：Dy、Er、Eu、Gd、Ho、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb。

3. 将元素分成八组：

第一组：Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Li、Mg、Sr、Zn、Zr、K(0.1N HCl 介质)。

第二组：Hg、Mn、Na、Ni、Sc、V、Y(0.1N HCl 介质)。

第三组：Co、Cu、B、Fe(0.1N HCl 介质)。

第四组：Ag、Bi、Pb、Tl(0.1N HNO<sub>3</sub>)。

第五组：Ti(1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

第六组：Te、Sn、Sb(1N HCl)。

第七组：S、P、Mo、Cr(H<sub>2</sub>O)。

第八组：Ge、Si、I、Se(H<sub>2</sub>O)。

# 第六章 ICP 发射光谱分析的应用

## § 6-1 金属工业分析

### 一 黑色冶金分析

钢铁中所含的元素的浓度范围很广，可以从0.001%到30%，其合金元素的含量通常在0.1%以上。图6-1列出了钢铁中各元素的浓度范围，除C、P、S以外，大致可分为四类，即高含量

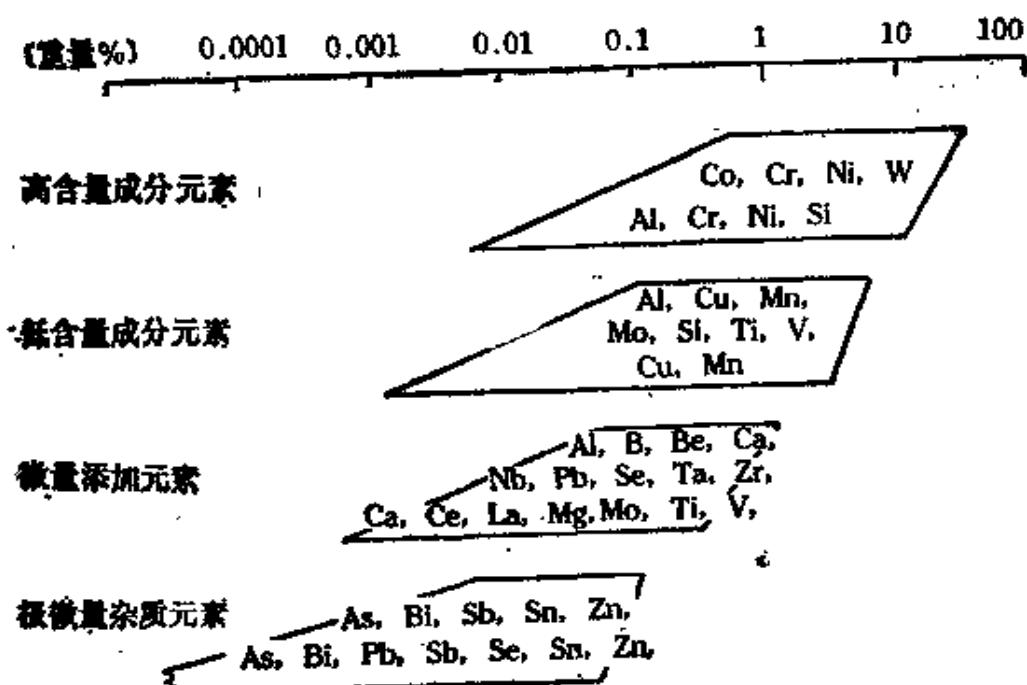


图6-1 钢铁中各元素的浓度范围  
(方框内底行为铸铁，其他为钢)

成分元素、低含量成分元素、微量添加元素和极微量杂质元素。

在进行钢铁元素的 ICP 发射光谱分析时，由于大量铁的存在，会使测定造成干扰，且当铁的浓度超过 1% 时，往往会使炬管的中心管的尖端堵塞。所以在进行钢铁分析时，应将样品稀释，并使其总盐含量要在 5mg/ml 以下，即称样 0.5g 可配制成 100ml 的试液。

### 1. 钢铁试样分解法

一般钢铁试样的分解法如表 6-1 所示。

表 6-1 ICP-AES 中所用的试样分解法

样品名	样品重·	分    解    法	成    分
生铁	0.5g/ 100ml	HCl(1:2)30ml + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%)10ml	Si Mn Al Ni Cr Ti V Cu Sn Ca Co(Mo)
铜		王水 10ml + HClO <sub>4</sub> 10ml	Mo Zn Mg Pb
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:6)30ml + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%)10ml + K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> lg	Nb Zr Al Ti
普碳钢		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4)20ml + HNO <sub>3</sub> 3ml	As La Ce
生铁		HCl(1:2)30ml + HNO <sub>3</sub> 2ml + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%) 10ml	Mn Cr Mo Ti V
铁矿、 熔渣等	0.5g/ 250ml	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 3g + NaBr0.2g + HCl(1:1)120ml	SiO <sub>2</sub> Mn Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu V TiO <sub>2</sub> Zn MgO CaO
炉渣	0.2g/ 250ml		Fe(FeO) SiO <sub>2</sub> MnO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> MgO CaO
其他 炉渣		Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2g + HCl(1:1)25ml	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

同一试样用不同的溶解方法，所得的谱线的强度也不同。如测定钢中 Si 时，采用 HCl + H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和王水三种溶样法中，以 HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶解最快，所得 Si2516.12 Å 的谱线强度最大，如图 6-2 所示。

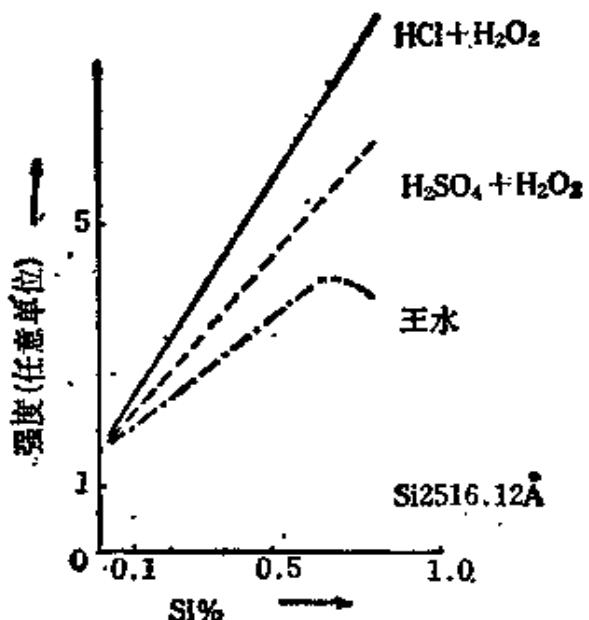


图6-2 钢中Si测定时试样溶解法对谱线强度的影响

对于Si含量高(1%以上)的试样，由于容易析出硅酸沉淀而吸附其他元素，因此溶样时酸的浓度应尽量低些。为了防止加水时沉淀出现，可在测定溶液中加入少量酒石酸(0.5g/100ml)。

采用上述方法溶样后，如有不溶残渣，可以用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔融，但是 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度不可太高，否则会堵塞ICP炬管的试样出口，对工作曲线也会发生影响。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的加入量通常为0.5g/100ml。标准溶液也要加同样量的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，这样误差可小一些。一般不提倡用HF-HNO<sub>3</sub>溶解残渣，因为既费时，又会损坏玻璃雾化系统。

也可以利用固体直接雾化，如利用激光雾化钢铁试样，导入ICP进行钢铁中Cr、Ni、Mn等元素的测定。

## 2. 分析线和内标线

在钢铁分析中，分析线的选择是比较困难的，特别是使用分辨率低的光谱仪时，来自铁或其他合金元素的干扰是严重的，表6-2列出了在钢铁分析时使用的分析线和可能的干扰线。

表 6-2 ICP 钢铁分析用分析线和干扰线(波长nm)

分 析 线	干 扰 线	分 析 线	干 扰 线
Al I308.215	VI 308.211, Mo308.222	MnI257.610	
I396.152	MoI396.152	I403.076	CrI 403.069
As I193.759		MoI202.032	Fe 202.052
I228.812	CdI 228.802, V228.810	I281.615	Mn 281.632
I234.984	Mo 234.978, WI234.98	I386.411	
	TiI 234.997	NbI295.088	
B I208.959	MoI208.952	I319.498	
I249.678		I405.893	FeI 405.876, CrI405.878
I249.773	FeI 249.782		MnI 405.893
Ba I233.527		I407.973	TiI 407.970, FeI407.984
I455.404		Ni I231.603	SbI 231.589
Ca I317.933	CrI 317.928	I341.477	CoI 341.474
I393.367	FeI 393.360	I351.505	
Cd I226.502	FeI 226.505	I352.454	VI 352.471
I228.802	AsI 228.812	I361.939	Mn I361.928, CrI361.946
I508.582			NbI 361.951
Ce I413.765		P I213.618	Fe 213.619
I418.660		I214.914	FeI 214.917
I456.236		I253.561	FeI 253.561, MnI253.565
Co I228.616		PbI 220.357	Fe 220.346, NbI 220.364
I238.892	PbI238.877, Ni238.891	I283.307	FeI 283.310
	VI 238.891, WI238.907	I405.782	Mn I405.795
I345.351	Cr I345.333	SbI 205.833	VI 206.853
Cr I267.716		I217.581	
I357.868	VI 357.864	Si I251.611	MoI 251.610, V251.610
I425.433		I288.158	
CuI324.754		Sn I189.989	
I327.396		I283.899	Fe I 283.982
La I394.910	CaI 394.890		CrI 284.001
I398.852	MnI 398.867	I303.412	CrI303.419
I408.672		I317.505	Fe317.496, MoI 317.505
MgI279.553	FeI 279.555	TcI 238.576	CrI 238.572, V238.581
I280.270	TiI 280.250, Co280.270	TiI 334.940	CuI 334.929, CrI334.934

续表

分析线	干 扰 线	分析线	干 扰 线
	Nb I 334.935		CrI 276.435
I336.121	Mo I 336.137	I400.875	Mo I 400.861
V I 309.811	Mg I 309.299		Fe 400.887
I311.071	Ti I 311.067		Ti I 400.893
	Mn I 311.068	ZnI 213.856	
	Cr I 311.087	I481.053	Nb I 481.058
W I 276.427	Co I 276.419	Zr I339.198	Mo I 339.184, Fe I339.201
	Cd I 276.423	I343.823	Fe I 343.831
	Fe I 276.433	I349.621	

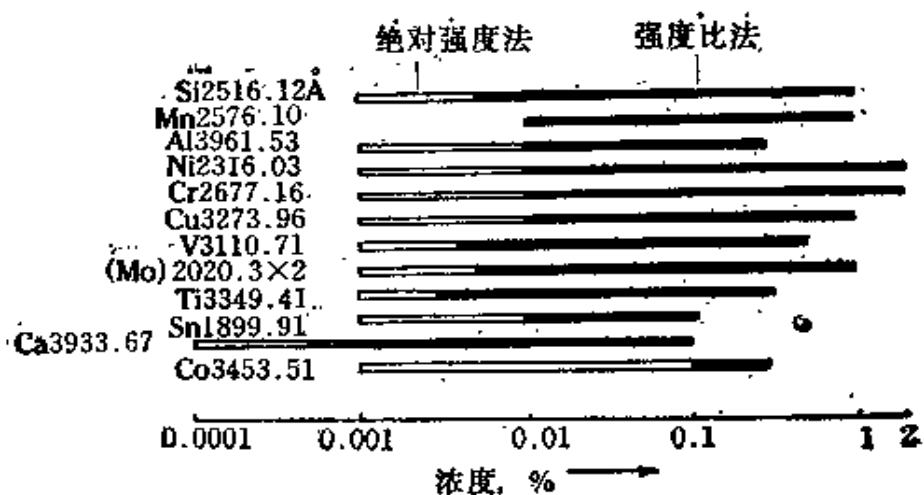
用于ICP钢铁分析的内标元素一般选用Y、Sc、Pd三元素，其波长为Y I371.029nm、363.312nm、377.433nm、354.901nm，Sc I357.253nm，Pd I360.955nm等六条谱线，也可使用Fe的谱线作为内标线，最常用的为Y I371.029nm。内标元素的添加量一般为1—200ppm。但是对于低浓度的ICP钢铁分析，一般不用加入内标元素的强度比法而直接采用绝对强度法，其具体浓度范围如图6-3(a)和(b)所示。

### 3. 测定条件

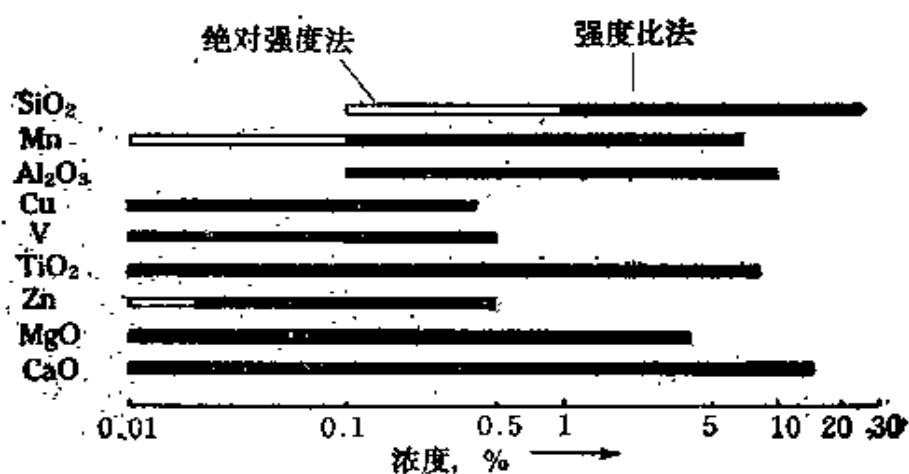
测定条件随仪器而异，对于钢铁的ICP发射光谱分析来说，一般的测定条件如下：

(1) 高频功率 一般选在1.5kW左右。增大功率，虽然可增加谱线强度，但背景强度也相应增加；而降低功率时，基体效应会变大。

(2) Ar 气流量 冷却气10—20升/分，辅助气1—2升/分，载气0.5—1升/分。试液提升量随雾化器型式或载气流量而变化，一般载气流量取1.5—4.5 ml/分。提升量过大，等离子体中心温度降低，使难解离元素的灵敏度下降。



(a)



(b)

图 6-3 钢和铁矿石中元素不同测定法的浓度范围

(a) 钢 (b) 铁矿石

(3) 观测位置 通常选择 15—18mm 的高度。

(4) 积分时间 10—20秒，时间过短，测定的精度下降。

#### 4. 铁浓度的影响

铁的存在对各个元素的影响是不同的，图 6-4 为 Fe 对 Al、

Ce、La、Nb、Zr 谱线强度的影响，可见铁对上述各元素的干扰程度是有差别的。如前所述，当溶液中铁浓度超过 1% 时，易使炬管口堵塞，故在每个试样喷雾激发后，炬管应用稀 HCl 或水充分洗涤。

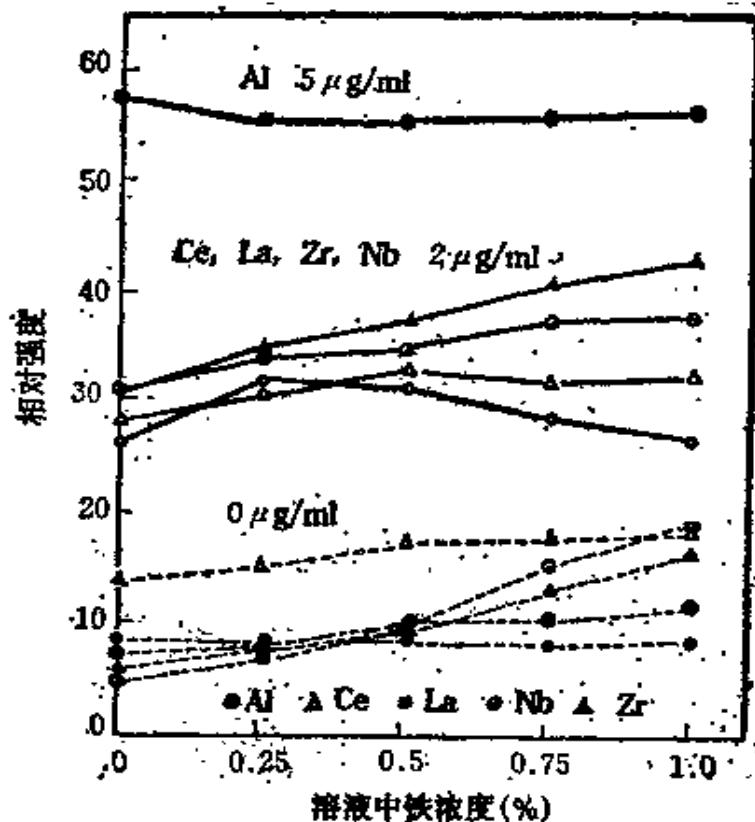


图 6-4 Fe 对 Al、Ce、La、Nb、Zr 谱线强度的影响

## 5. 检出限

进行钢铁分析时，由于大量铁的存在，光谱背景较大，致检出限提高。为了减少背景影响，可选用较高的观测高度，或者进行背景校正。在通常的测定条件下，一些元素的检出限如表 6-3 所示。从这个表中可以看出，在钢铁分析中 As、Sb、Bi、Sn 等元素的灵敏度是很低的，如需准确测定它们，需将试样进行预富集，或利用氢化物生成法及选择各自最佳测定条件分别进行测定。

表 6-3

钢铁分析中 ICP 发射光谱法的检出限

试液中能检出的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	分 析 元 素
0.001—0.1	Ca、Cu、Mg、Mn、Sr、Ti
0.01 — 0.1	Al、B、Cd、Co、Cr、La、Mo、Nb、Ni、Pb、Si、Ta、V、W、Zn、Zr
0.1 — 1	As、Bi、Ce、P、Sb、Sn、Te

## 6. 测定例

### (1) 钢铁中 P 的测定

i. 溶样 称样 0.5g 加入 20ml 王水，煮沸至溶，冷却后用水稀释至 100ml，待游离碳沉积后，取清液分析。

#### ii. 实验条件和工作参数

仪器 Yanaco UOP-1型，中阶梯光栅光谱仪，焦距 0.8m，闪耀角  $75^{\circ}58'$ ，79条/mm，倒线色散  $0.033\text{nm}/\text{mm}$ (213nm 和 115 光谱级)，入射和出射狭缝  $50\mu\text{m}$ ，狭缝高 2mm。

高频电源 27.12MHz，输入功率 1.4kw，反射功率  $<5\text{W}$ 。

氩气流量 冷却气 12升/分，辅助气 0.8升/分，载气 0.5升/分。

雾化器 玻璃同心雾化器。

观测高度 10mm。

积分时间 20秒。

iii. 分析线波长 213.618nm。

iv. 检出限 0.0006%。

v. 碳钢中 P 的分析结果如表 6-4。

### (2) 钢铁中 Cr、Mn、Ni 的测定

i. 样品处理 用砂纸磨光钢样表面。

ii. 实验条件和工作参数

仪器 岛津 GE-100， $0.83\text{nm}/\text{mm}$ ，入射狭缝  $20\mu\text{m}$ ，出射

表 6-4 碳钢中 P 的分析结果

样 品 号	P 标 准 值 (%)	P 分 析 值 (%)	
Jss 030-1	0.018	0.0172	0.0178
Jss 050-1	0.020	0.0209	0.0218
Jss 065-1	0.013	0.0125	0.0130

狭缝  $40\mu\text{m}$ 。

高频电源 岛津 ICPS-2H, 27.12MHz, 功率 1.2kW。

氩气流量(升/分) 冷却气 10, 辅助气 1.2, 载气 0.8。

激光器 NECNd:YAG 激光器, 能量 100mJ(单脉冲), 70 mJ(10pps)。

积分时间 1.5 秒(单脉冲), 60 秒(10pps)。

iii. 分析线波长(nm) Cr I 205.55, Mn I 257.61, Ni I 221.65。

iv. 工作曲线 采用标钢, 其含量范围为 Cr 0.036—1.16%, Mn 0.76—1.07%, Ni 0.031—2.97%。

v. 检出限 在使用单脉冲时, 检出限为 Cr 0.017%、Mn 0.074% 和 Ni 0.025%。在使用多脉冲时, 检出限为 Cr 0.004%、Mn 0.047% 和 Ni 0.004%。

vi. 变动系数 变动系数如表 6-5 所示。

表 6-5 钢中 Cr、Mn、Ni 测定的变动系数

元 素	含 量 (%)	RSD (%， n = 10)		
		单 脉 冲		多 脉 冲
		峰 高	积 分	
Cr	0.36	6.9	6.0	1.7
Mn	1.07	3.4	2.3	5.9
Ni	0.19	2.2	1.8	2.6

## 二 有色冶金分析

ICP 发射光谱分析也被广泛应用于铝和铝合金、铜和铜合金以及其他非铁金属和合金的分析。

试样的溶解比较简单，如铝试样溶解时，只要称样 0.25—0.5g，用 HCl 或者 HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解后定容至 100ml 即可。铜或铜合金用 HCl，滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 HNO<sub>3</sub>，加热即可溶解。其他合金一般也只要用 HCl、HNO<sub>3</sub> 溶解，对未溶解的残渣可用熔融法进行溶解。在制备标准溶液时，需添加一定量的基体元素，以消除基体的影响。如制备铝分析的标准溶液时，需添加等量的铝，因为大量铝的存在将直接影响到待测元素的谱线强度。表 6-6 表明不同的 Al 浓度对 Zr 343.8nm(Zr 5ppm) 发射强度的影响，可见由于铝浓度的增加，溶液的粘度增加，致使溶液的提升量减少，因而导入 ICP 的试样量也相应减少，故谱线的发射强度减弱。

表 6-6 含铝量不同对发射强度的影响

铝浓度 (%)	重力粘度 (cst)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	粘 度 (cp)	提升量 ml/min	回收量 ml/min	回收量/ 提升量	导入量 ml/min	发射强 度相对 值
0	1.050	1.044	1.097	0.71	0.59	0.83	0.12	1.00
0.1	1.067	1.045	1.116	0.64	0.55	0.86	0.09	0.82
0.2	1.097	1.049	1.150	0.61	0.53	0.87	0.08	0.70
0.5	1.157	1.058	1.225	0.59	0.52	0.88	0.07	0.56
1	1.281	1.061	1.359	0.52	0.46	0.88	0.06	0.50
2	1.642	1.088	1.787	0.44	0.39	0.89	0.05	0.41

铝浓度的增加不但使谱线的强度减弱，而且也影响到元素的定量下限，表 6-7 列出了铝浓度对元素定量下限(检出限 × 5)的影响。

表 6-7

含铝量不同对定量下限的影响

元素	波 长 (nm)	0.46% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0.15% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
As	193.6	5.400	1.400	0.300
Au	242.7	0.035	0.027	0.019
B	249.8	0.089	0.095	0.100
Ba	455.4	0.007	0.009	0.006
Be	313.0	0.001	0.001	0.001
Ca	396.8	0.009	0.011	0.010
Cd	226.5	0.027	0.018	0.010
Ce	446.0	0.800	0.640	0.760
Co	238.8	0.016	0.016	0.015
Cr	357.8	0.180	0.110	0.080
Cu	324.7	0.016	0.016	0.013
Fe	259.9	0.018	0.022	0.008
Ga	417.2	0.100	0.120	0.110
La	379.4	0.018	0.015	0.010
Li	670.7	0.033	0.030	0.031
Mg	279.5	0.002	0.002	0.002
Mn	257.6	0.023	0.026	0.024
Mo	202.0	0.260	0.081	0.077
Na	589.0	2.400	1.000	1.200
Nb	318.0	0.120	0.100	0.100
Ni	354.4	0.110	0.130	0.120
P	213.6	1.600	0.380	0.420
Pb	220.3	0.700	0.120	0.130
Pd	363.4	0.400	0.390	0.340
Pt	265.9	0.500	0.150	0.080
Rh	343.4	0.130	0.160	0.080
Sb	206.8	1.300	0.290	0.130
Sc	196.0	0.970	0.410	0.160
Si	288.1	0.084	0.061	0.055
Sn	189.9	0.320	0.080	0.050
Sr	421.5	0.001	0.001	0.001
Ti	334.9	0.006	0.006	0.003

续表

元素	波长 (nm)	0.46% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0.15% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0% Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
V	310.2	0.160	0.100	0.086
Zn	206.1	0.094	0.052	0.018
Zr	339.1	0.056	0.024	0.011

## § 6-2 油类分析

油分析一般采用干法灰化或湿法灰化后，用比色、原子吸收、极谱或电弧、火花光谱法进行定量分析。为了避免样品在处理过程中遭到玷污或损失，最好将油样稀释后直接进行分析，而 ICP 发射光谱分析是可直接用来分析油品中微量元素的一种较好的方法。

### 一 操作条件

在进行油品分析时，为了防止油中可能存在的某些颗粒物质磨损毛细管孔口，可在导入试样的毛细管前端安装一过滤器（直径  $100\mu\text{m}$ ）将其除去。

有机溶剂导入 ICP 时，会使等离子体的阻抗发生变化，虽然可用调谐的方法使这种变化减小，但 ICP 仍不稳定，甚至使等离子体炬焰熄灭。为了提高 ICP 的稳定性，需适当提高输入功率才行，一般用  $1.6$ — $2.0\text{kW}$ 。

进行油品分析时所用的气体流量与水溶液分析时不同。例如冷却气要比分析水溶液时增加  $2$ — $4$  升/分；而载气要比分析水溶液小些为好，能维持导入等离子体的试样量达  $0.1\text{ml}/\text{min}$  即可；辅助气用量也很重要，它不仅可使等离子体固定在所需的位置上，而且可将在燃烧过程中所形成并附着在炬管上的碳粉吹走，因为

这种碳粉会使等离子体不稳定甚至熄灭。

从分析水溶液改换为分析有机样品时，要先用酒精等溶剂洗涤雾化室和炬管，然后将所要分析的试液雾化，点火。在分析有机试样时，点火是比较难的，但是反射功率在150—200W时，可以达到正常的放电状态。

测光位置选择在发射光轴上面的透明部分，可以得到较高的信噪比，但其稳定性要比分析水溶液时差。

## 二 油样稀释剂

在直接分析油样时，有时需用有机溶剂将样品进行稀释，以降低其浓度或粘度。

### 1. 稀释剂对检出限的影响

稀释剂对分析灵敏度的影响并不显著，如表6-8所示，但比水溶液的情况要差一些。常用的稀释剂一般为不产生卤素气体的甲苯或甲基异丁酮等。样品一般稀释10倍即可，但重油或原油等

表6-8 不同稀释溶剂中元素的检出限(μg/ml)

元 素	波 长 (nm)	二 甲 苯	甲 基 异 丁 酮	氯 苯
Ag	328.0	0.002	0.003	0.003
Al	308.2	0.01	0.02	0.008
Ca	317.9	0.002	0.003	0.002
Cd	226.5	0.004	0.003	0.005
Cu	324.7	0.001	0.002	0.002
Fe	259.9	0.002	0.003	0.008
Mg	279.5	<0.001	<0.001	<0.001
Mn	357.6	<0.001	<0.001	<0.001
Ni	231.6	0.008	0.014	0.03
Pb	220.3	0.025	0.03	0.04
S	190.0	100.0	/	/
V	292.4	0.004	0.003	0.002
Zn	213.8	0.002	0.006	0.006

粘度特别高的样品要稀释到 20—100 倍。

### 2. 稀释倍数对粘度和谱线强度的影响

稀释倍数不同，将对油样粘度、雾化效率和谱线强度产生直接影响。在表 3-5 中列出了某一油样在不同的稀释倍数时，其动粘度和样品中含有 10 ppm 铁时 Fe II 259.9 nm 强度的变化情况。

### 3. 稀释剂对分析精密度的影响

由于稀释剂分子的结构不同，可能影响到 ICP 发射光谱分析的精密度。有人认为环状结构的二甲苯导入 ICP 时，等离子体炬焰的稳定性变差，分析精密度下降；而导入链状结构的有机溶剂，等离子体炬焰较稳定。表 6-9 为环状结构的二甲苯和链状结构的甲基异丁酮对分析精密度的影响。

表 6-9 不同稀释剂对精密度影响

稀释剂	相对标准偏差 (%)					
	Zn	B	P	Mg	Ca	Ba
二甲苯	0.080	0.004	0.067	0.070	0.570	0.095
甲基异丁酮	4.80	4.23	3.69	4.00	3.95	5.28
	1.24	2.40	1.47	0.67	1.40	0.64

### 三 标准试样

市售的油标准试样较少，一般用于直接进行 ICP 发射光谱分析的标准油样，可采用油溶性的有机金属试剂直接溶于作为基液用的空白油中进行配制。在配制标准试样时，不要使水分混入，因它会使有机溶剂乳化变得混浊。

因为有机物导入 ICP 时，产生的 ICP 炬焰的稳定性较水溶液试样差，试液的提升量也不太稳定，所以在用 ICP 发射光谱分析有机物时，也常使用内标法。

在单元素分析时，也可采用标准添加法。

#### 四 实际样品的分析

直接用 ICP 发射光谱分析油类试样，是较成熟的一种办法。例如，要判断机械内部的损伤情况，可以取一定量润滑油，用稀释剂(二甲苯或 MIBK 等)稀释至一定体积后，直接导入 ICP，定量测定润滑油中磨损金属的含量。其操作条件依不同仪器而有所不同。

这种方法对几种润滑油的测定结果和其他方法的测定结果比如表 6-10。

表 6-10 润滑油中磨损金属的测定结果

元素	分析方法	样1* ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )	样2* ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )	样3* ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) (RSD%)	样4* ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) (RSD%)	样5* ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )
Fe	MIBK-ICP	69	6	34 (1.3)	218 (2.8)	67
	MIBK-原子吸收法	57	6	27 (6.3)	53 (3.7)	46
	旋转电极火花光谱法	66	6	29 (5.2)	265 (4.0)	61
	水-ICP	72	7	35 (1.2)	489 (2.3)	103
Cu	MIBK-ICP	3	3	17 (0.4)	16 (1.3)	60
	MIBK-原子吸收法	4	3	16 (1.8)	12 (3.6)	60
	旋转电极火花光谱法	4	4	18 (8.1)	12 (3.6)	55
	水-ICP	3	3	18 (0.6)	15 (2.9)	58
Si	MIBK-ICP	10	2	7 (3.4)	19 (2.6)	9
	MIBK-原子吸收法	6	1	3 (9.6)	13 (3.9)	8
	旋转电极火花光谱法	7	0	3 (3.6)	13 (6.5)	7
	水-ICP	9	1	7 (1.2)	20 (2.2)	10

#### § 6-3 生体和临床分析

生体中存在的微量元素对生体的健康有很大的影响，因此微

量元素的测定对于诊断生体疾病具有重要的意义。由于一般生体试样中所含的元素的浓度很低，取样量也少，故采用ICP发射光谱分析，是一种十分有效和比较理想的方法。

## 一 生体试样的处理

生体试样(如血液、尿、毛发等)的处理如表 6-11 所示。

表 6-11 生体试样的处理

试 样	处 理 法	测 定 元 素
血液	25μl, 直接雾化	Al, Cu, Fe, Mg, Si, Ag, Pb, P
血液	稀释10倍, 直接雾化	Zn, P, Fe, Mg, Cu, Ca
血液	湿法分解	Zn, P, Fe, Mg, Cu, Ca, Ni, Ba, Cr, Si, V, Sr, Mn, Cd
血液	稀释10倍, 直接雾化	Al
血液	湿法分解	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, P, Zn
血液	直接雾化	Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Zn, P
血清	稀释4倍, 直接雾化	K, Na, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn
血清	稀释10倍, 直接雾化	Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Cu, Zn
血清	稀释2倍, 直接雾化	Al
血清	直接雾化	Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Zn, P
血浆	湿法分解	Ca, Mg, P, Fe, Zn, Cu
红血球	湿法分解	Ca, Mg, P, Fe, Zn, Cu
尿	湿法分解, 蒸馏(以溴化物形式, 10倍浓缩)	As, Se, Ge, Sn
尿	稀释10倍, 直接雾化	Al
尿	离子交换树脂浓缩125倍	Cu, Cd, Pb, Ni, Hg, Se
尿	稀释10倍, 直接雾化	Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Cu, Zn
尿	萃取法, 浓缩10倍	Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Mo, Ni
毛发	湿法分解	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb, Ti

生体试样如能直接雾化进行 ICP 发射光谱分析，那是最理想的。这不仅避免了试样预处理的麻烦，而且可避免来自试剂和容器对试样的玷污以及使待测元素损失。但是由于生体试样量的限制，或者试样中含盐量过高，故一定程度的稀释还是必要的。生体试样的组成比较复杂，且含有各类有机化合物，对 ICP 测定影响较大，因此往往在测定前把试样进行干法或湿法分解，然后再调整成一定浓度的溶液。湿法分解多半使用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，如分解血清可用 1:1 的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  混合液进行分解(2ml 血清 + 5ml 混酸)，最后调整溶液的  $\text{HClO}_4$  浓度为 17% (W/W)。干法灰化也经常使用，它的优点是制成的试液体积可以较小，如 1g 试样可配成 5—10ml 的试液，有利于降低检出下限，但是干法灰化的缺陷是对像  $\text{Hg}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Se}$  等元素，在处理过程中容易挥发损失。

## 二 人血的分析

利用 ICP 发射光谱分析测定人血中  $\text{Cd}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{P}$  等元素的最佳工作条件如下：

装置：JY-48P，输入功率：1.0kW，反射功率：0 kW

气流：冷却气 15升/分，辅助气：0升/分，载气：0.5升/分

观测高度：16mm(线圈上)

测定波长： $\text{P}\text{I}213.62\text{nm}$ ,  $\text{C}\text{d}\text{I}266.5\text{nm}$ ,  $\text{C}\text{r}\text{I}267.72\text{nm}$ ,

$\text{A}\text{l}\text{I}308.22\text{nm}$ ,  $\text{C}\text{u}\text{I}324.75\text{nm}$

### 1. 酸和酸浓度的影响

分解试样和调制试液时均要用酸，酸的种类和酸的浓度对溶液的提升量和谱线强度的影响均较大。通常以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的影响最大， $\text{HCl}$  的影响较小。因此在调制试液或标准溶液时，常用  $\text{HCl}$  来配制，其浓度一般为 0.5N。浓度过高会使谱线强度下降。

### 2. 共存元素的干扰

ICP 发射光谱分析的化学干扰和电离干扰虽然较小，但由于人血中经常存在有多种微量元素，其中 Ca、Mg、K、Na 等含量又较高，因此在进行多元素测定时，元素间的光谱干扰仍是不能忽视的。

例如当待测元素的浓度为  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  时，其强度设为 100，一些共存元素对谱线强度的影响如表 6-12 所示。可见，共存元素对 Cu 的干扰几乎可以忽略，但是，Mg 对 Cr；Cd、Cu 对 Al；P、Fe 对 Cd；Cu 对 P 的谱线有明显的增强效应，这可能是由于这些共存元素的谱线和待测元素的谱线相重叠而引起的光谱干扰。

表 6-12 共存元素对人血中 P、Cd、Cr、Al、Cu 测定的干扰

共存元素 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	待 测 元 素				
	P 213.6nm	Cd 226.5nm	Cr 267.7nm	Al 308.2nm	Cu 324.7nm
P(5)		111.9	99.6	107.6	105.3
Cd(5)	102.4		93.5	112.5	106.6
Cr(5)	100.7	102.9		99.8	103.5
Al(5)	102.4	106.6	102.3		101.7
Cu(5)	214.9	103.5	100.3	113.5	
Ca(50)	102.9	106.9	97.9	102.5	100.7
Zn(5)	101.8	103.8	90.1	96.9	106.6
Fe(100)	107.3	114.8	103.9	106.7	105.3
Pb(5)	100.5	104.7	95.3	97.3	99.2
Mg(10)	104.5	106.2	123.8	105.3	103.1
Mn(5)	103.6	105.3	95.3	97.3	100.6
Na(500)	98.6	107.1	98.8	106.9	97.2
K(500)	100.3	106.2	98.9	102.1	99.9

### 3. 血液试样的处理方法

血样可以用  $0.5\text{N HCl}$  稀释 10 倍后直接进行 ICP 发射光谱分析，也可以称取  $1\text{g}$  血样，加  $3\text{ml HNO}_3 + 0.5\text{ ml HClO}_4$  分解后，用  $0.5\text{N HCl}$  稀释至  $10\text{ml}$  再进行 ICP 发射光谱分析。两种

血样处理法对 1\*、2\* 试样中的 P、Cd、Cr、Al、Cu 测定结果如表 6-13 所示，其中 1\* 为只含 5 个待测元素的标准溶液，2\* 为除

表 6-13

稀释法和湿法分解对测定的影响

试样处理法	样 品 号	P	Cd	Cr	Al	Cu
直接稀释法	1*	251	ND	0.32	ND	0.50
	2*	257	ND	ND	ND	0.50
	1* BGC	254	0.06	ND	ND	0.47
	2* BGC	252	ND	ND	ND	0.48
	1* IS(Y)	331	0.15	0.37	0.57	0.72
	2* IS(Y)	328	0.16	0.20	0.50	0.70
	标准加入法	331	ND	0.08	0.30	0.68
湿 法 分 解	1*	330	0.12	0.28	0.34	0.69
	2*	329	0.13	0.11	0.32	0.68
	1* BGC	327	0.10	0.12	0.37	0.68
	2* BGC	328	ND	0.12	0.36	0.68
	1* IS(Y)	332	0.10	0.19	0.29	0.72
	2* IS(Y)	333	0.09	0.07	0.33	0.70
	标准加入法	328	ND	0.07	0.32	0.71
	原子吸收法	330*	0.008	0.06	0.29	0.70

注：\* 表示用分光光度法，BGC 表示背景校正，IS(Y) 表示用 Y 为内标，单位  $\mu\text{g/g}$ ，ND 表示未检出。

同样浓度 5 个待测元素外，还含有共存成分（如 Ca、Fe、Mg、Zn、Na、K 等）的标准溶液。可见，采用直接稀释法，即使采用工作曲线法或进行背景校正，其测定值均比内标法低，这可能和

有机物存在的影响有关。然而，采用湿法分解，不管是1#标准溶液还是2#标准溶液，也不管是采用工作曲线法、内标法或者是否进行背景校正，Al、P、Cu的测定值间差别甚小。因此，在进行人血分析时，用湿法消解样品比稀释法要好，而且可不用与样品基体成分相同的标准溶液。

#### 4. 检出下限

上述方法对5个元素测定的检出下限分别为：P100, Cd2.4, Cr1.6, Al11, Cu0.2, 单位ng/g。检出下限随试样调制方法、测定条件、共存元素存在与否等条件不同而有所不同。有人测定人血中各元素的检出下限如表6-14所示。

表6-14 人血ICP发射光谱分析的检出下限(单位 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

元 素	检 出 下 限	元 素	检 出 下 限
Ca	0.000005	Zn	0.0003
Mg	0.00001	Cd	0.0003
Na	0.0001	Cr	0.0005
K	0.030	Pb	0.015
P	0.030	Ni	0.002
As	0.025	Be	0.00003
Cu	0.003	Co	0.0004
Fe	0.0002	Sb	0.015
Mn	0.00006	Te	0.015
Se	0.015	V	0.002

### 三 尿液分析

将尿液直接导入ICP进行激发分析，灵敏度一般较低，所以通常是利用具有去溶装置的超声雾化器或将试样进行分离富集后再分析。

Barnes和Genna利用聚二硫代氨基甲酸树脂可使尿中微量元素浓缩，并与基体元素分离。浓缩系数可达125倍。与该树脂

定量形成络合物的有：As、Ag、Cd、Cu、Hg、Ni、Pb、Sb、Zn等元素，而Al、Au、Bi、In、Ir、Pb、Pt、Re、Rh、Se、Sn、Tl等元素也可得到较好的浓缩。但碱金属和碱土金属以及Fe、Mn等，不与该树脂作用。这样，就可消除尿中的主成分如Na、Ca、Mg等的干扰。

简单分离富集步骤如下：将一定量的尿液用HCl酸化后，过滤，然后取250ml尿样以2.5ml/min的流速通过上述的树脂柱，再用1:1的HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>使树脂分解，这时形成络合物的金属元素将被溶出，并使溶液量调节为2ml，此溶液可供ICP发射光谱分析用。

进行尿液分析时，雾化效率和谱线强度常受尿液成分和尿液浓度的影响。图6-5(A)为尿液浓度不同时，铁的工作曲线的变化情况。可见它的斜率随尿液浓度改变而改变。为了减小尿液浓度变化对测定结果的影响，可用Ga或Y做内标进行校正。图6-

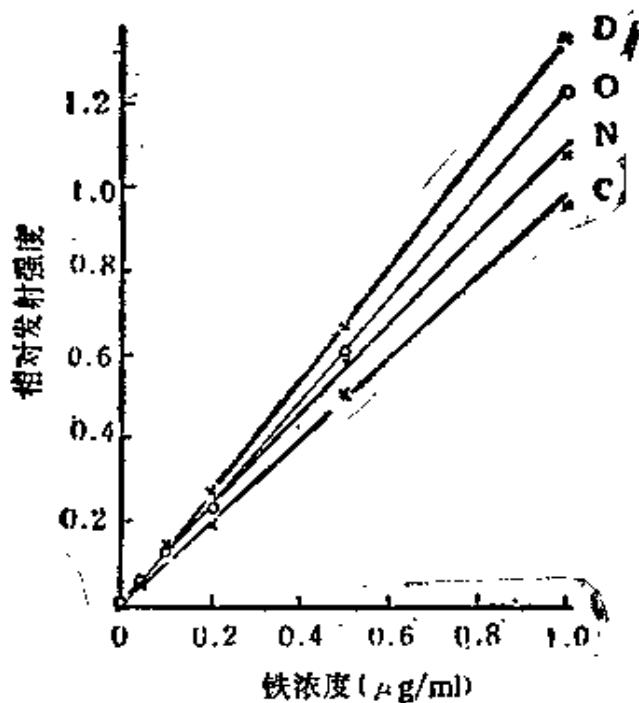


图6-5 (A) 不用内标的铁的工作曲线

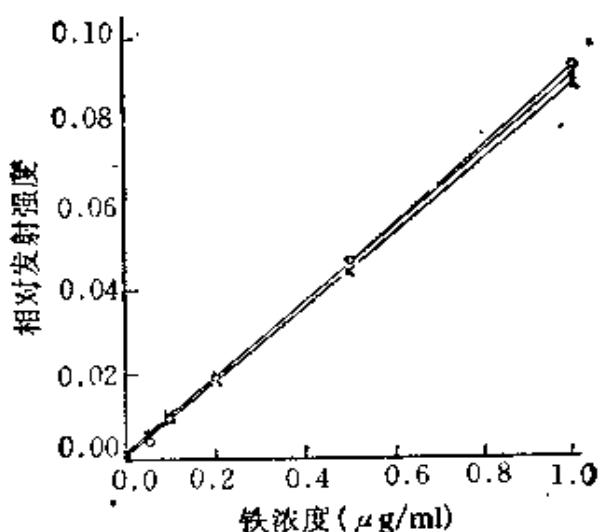


图 6-5(B) 利用内标的铁的工作曲线

测定波长 261.1nm 内标波长 Y 371.0nm

O—1%NaCl 溶液 D—稀释尿液 N—未稀释尿液 C—浓缩尿液

5(B) 为使用 Y 作内标后得到的工作曲线。可见此时铁的斜率基本不变，因而消除了尿液浓度变化的影响。

在进行尿液中的多元素同时分析时，由于尿液中存在有较大量的 Na、K、P 等元素，对测定有干扰，可用国产 1X8 强酸性阳离子交换树脂在弱酸性溶液中将其分离除去，然后再用较浓的酸从树脂上将 Fe、Al、Ca、Mg、Mn、Ti、Ba、Sr 以及稀土元素等分别洗脱下来，在固定通道的仪器上利用校正系数法可分别同时测定它们。

**步骤：**取尿液 25ml，加入  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  各 3ml，低温蒸发至约 5ml 后，加高温度继续蒸发至  $\text{HClO}_4$  冒烟，冷却，将有白色针状晶体  $\text{HClO}_4$  生成；加水 15ml 并加热使晶体再溶解，然后冷却至晶体再析出；用  $\text{NH}_3$  水调节此溶液的 pH 值至 3—4，加入 1ml 0.8N HCl，将此溶液以 1.5ml/min 流速通过 1X8 交

换柱( $8 \times 200\text{mm}$ , 100—200目); 再用 $10\text{ml}$ 水分两次洗涤沉淀, 并将此洗液过柱; 然后用 $10\text{ml}$  0.8N HCl洗涤柱子, 这时K、Na、Li、Bi、Mo、W、Cd、Pt、Au、Hg等元素将被洗脱下来, 可弃去或分别测定它们; 留在柱上的Fe、Al、Ca、Mg以及稀土元素等可用4N HCl $40\text{ml}$ 洗脱下来, 将此洗脱液低温蒸干, 再用0.8N HCl定容至 $10\text{ml}$ , 直接导入ICP炬焰进行测定。用这种方法可同时测定32种微量元素, 并有较高的灵敏度和较好的回收率。

### § 6-4 稀土元素的分析

稀土类元素通常指的是镧系元素和Sc、Y等17个元素, 它们由于化学性质和物理性质十分近似, 因此多半是共存在稀土类矿物中。目前实用的稀土元素分析法及其性能的比较列于表6-15。

表6-15 稀土元素分析法及性能比较

方法	分析元素	检出限 (ppm)	分析范围 (ppm)	再现性 (CV %)	分析速度	分析目的
直流电弧光谱法	全部	1~20	1~1000	>10	C	产品分析
X射线荧光光谱法	全部	30~100	100~主量	>0.5	B	原材料分析 过程控制, 产品分析
火花质谱法	全部	0.01~0.1	0.1~1000	>10	C	特别分析
分光光度法	Y、La、Lu、Nd	30~100	100~主量	>2	A	过程控制
原子吸收法	Ce、Nd	10~1000	1000~主量	>2	A	核对
高压液相色谱法	全部	100	100~主量	>2	A	过程控制
ICP发射光谱法	全部	1~10	1~主量	>0.5	A	

可见，从检出限、分析浓度、再现性以及分析速度等方面来看，ICP 发射光谱分析法是测定稀土元素比较理想的方法。

## 一 试样制备

一般试样可用 HF、HNO<sub>3</sub> 或 HClO<sub>4</sub> 等进行低温溶解，然后制成一定体积的溶液，直接导入 ICP 火焰进行分析。

对于难溶矿物(或岩石)试样，可用 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 熔融后，根据稀土含量稀释一定倍数，即可用作分析试液。

在矿物(或岩石)中，某些元素与稀土元素的含量相差较大。由于受仪器动态范围的影响，若直接采用编制干扰系数来消除干扰，将有很多困难。要解决这个问题，必须将稀土元素与其他元素分离，所以也有用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 熔融试样，再用阳离子交换树脂分离痕量稀土元素后，配制的溶液用于 ICP 发射光谱分析。

步骤：称取 0.5—1g 矿样于刚玉坩埚中，加入 20mg MgO 作共沉淀剂，再加入约为试样 4—5 倍的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，搅匀，再覆盖一层，置于已升温至 800℃ 的马弗炉中并在该温度下熔融 10 分钟，冷却后，将坩埚置于 250ml 烧杯中，加入 1:1 三乙醇胺溶液 3ml，加热水浸没坩埚，煮沸 15 分钟，以除去 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，然后冷却，洗出坩埚，加水至约 150ml，静置，过滤，用 20% NaOH 溶液洗涤沉淀 5—6 次，用 10ml 热 1:1 HCl 溶解沉淀于 100ml 烧杯中，用 2% HCl 洗涤原沉淀烧杯和滤纸至体积约为 80ml，此时溶液酸度为 0.8N HCl。

将该溶液通过 8×200mm 的强酸型 1X8 阳离子交换树脂柱进行交换，沉淀后，依次分别加入 1.75N HNO<sub>3</sub> 90ml、1.2N HCl 70ml 以洗脱 Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、Sr、Ti 等杂质元素，最后用 140ml 4N HCl 洗脱稀土元素。

将稀土元素富集液加热蒸发至 1ml，然后移入 10ml 比色管中，用水稀释至刻度，溶液酸度应保持在 10% HCl 左右，然后

导入 ICP 焰焰进行分析。

## 二 实验条件和工作参数

仪器：Jarrell-Ash 公司 Atomcomp 1100 真空型63通道等离子体发射光谱仪，配用 PDP 11/23 计算机。

ICP 光源：27.12 MHz，输出功率 1.1kW。

工作圈数：4 圈。

炬管：石英可拆式。

雾化器：固定正交型。

氩气流量：冷却气：18l/min，

辅助气：0.6l/min，

载气：0.3l/min。

样品提升量：1.6ml/min。

观测高度：14.5mm。

积分时间：10秒。

## 三 干扰系数

在用上述方法分离后的溶液中，有时尚存在微量的 Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Sr、Zr 等常见元素，它们对稀土元素以及稀土元素相互之间尚有干扰，可用干扰系数进行校正。在求干扰系数时，如干扰元素对被干扰元素的影响超过其检出限时则被采用，否则略去，以免系数过多造成计算误差。这里举出了以 Ce、Pr、Tb 为主的对其他稀土元素的干扰系数(见表 6-16)。

## 四 测定波长、检出限及分析范围

稀土元素及其他一些元素的测定波长、检出限和分析范围见表6-17。

表 6-16 Ce, Pr, Tb 对其他稀土元素的干扰系数

被干扰元素	干扰系数及干扰元素		
	Ce	Pr	Tb
Ca		0.01378	
Pr	0.1487		
Nd	0.02712	0.01109	1.03132
Sm	0.01037	0.04742	
Eu	0.00017	0.00313	
Gd	0.00080		
Tb	0.00178		
Dy	0.00115	0.00335	
Ho	0.01653	0.09665	
Tm	0.01108	0.00407	

表 6-17 稀土元素等的测定波长、检出限和分析范围

元 素	波 长 (Å)	检出限(ppm)	分析范围(ppm)
La	3988.52	0.0015	0.002—150
Ce	4460.21	0.0080	0.03—500
Pr	3907.78	0.0154	0.02—200
Nd	4012.25	0.0271	0.01—200
Sm	4424.34	0.0097	0.01—150
Eu	3819.69	0.0004	0.002—150
Gd	3646.19	0.0063	0.01—200
Tb	3509.17	0.0029	0.01—200
Dy	3531.70	0.0010	0.005—100
Ho	3891.02	0.0036	0.02—1000
Er	3692.65	0.0016	0.006—500
Tm	3848.02	0.0024	0.02—500
Yb	2391.38	0.0008	0.004—500
Lu	2615.42	0.0006	0.001—150
Y	3710.30	0.0003	0.002—200
Sc	3613.84	0.0002	0.001—150
Al	3961.53	0.0045	0.05—250

续表

元素	波长(Å)	检出限(ppm)	分析范围(ppm)
Ba	4934.09	0.0001	0.001—100
Ca	3179.33	0.0046	0.01—500
Fe	2598.37	0.0037	0.015—1000
Mg	2790.79	0.0076	0.015—500
Sr	4215.52	0.0002	0.001—100
Zr	3438.23	0.0024	0.003—250

## 五 稀土元素测定上的难点

1. 稀土元素性质近似，经常共生，谱线复杂，且分析线大多在CN分子谱带区内。谱线比Fe简单的元素有Y、La、Eu、Yb、Lu，比Fe复杂些的元素有Gd、Tm，谱线非常复杂的元素有Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er。由于谱线复杂，一般使用高分辨率的光谱仪(如中阶梯光栅光谱仪)。
2. 高纯基准物质难制备。
3. 稀土氧化物在大气中易吸湿。

## § 6-5 原子能试样的分析

以测定矿石或岩石中放射性元素铀为例，说明ICP发射光谱分析法在原子能领域中的应用。

### 一 试样制备

如试样为岩石或矿石，可经粗碎、细碎、缩分后磨至20目。在110℃烘干后，称取1—2g，加5ml浓HNO<sub>3</sub>和5ml1:1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，加热溶解，直至冒SO<sub>2</sub>白烟(约2小时)，冷却，用水适当稀释并过滤，将滤液定容至100ml，直接导入ICP炬焰进行分析。

也可进行离子交换富集。将试液用稀氨水调节至 pH 值为 1—1.5，然后通过装有 AG1-X8(100—200目)树脂的柱子(30cm 长)，用 100ml 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 100ml 0.1M HCl 连续淋洗，将淋洗液弃去，最后用 80ml 0.1M HCl 淋洗，将此淋洗液稀释至 100 ml 作 ICP 发射光谱分析试液用。

标准溶液用硝酸双氧铀制备，贮备液为 1mg/ml。

## 二 ICP 操作条件

光谱仪：0.5M Jarrell-Ash 单色器，闪耀波长 300nm (一级)，光栅条数 1180 条/mm，倒线色散 1.6nm/mm。

高频光源：27.12MHz，输入功率 1.0kW，反射功率 < 10W。

氩气流量：冷却气 10l/min，载气 1.0l/min。

样品提升量：3.7ml/min。

观测高度：20mm(以狭缝为中心)。

## 三 分析线、检出下限和干扰元素

铀元素在 200—450nm 波段范围内有许多谱线，但没有明显强的铀发射线，因此要根据特定的样品在特定条件下，谱线的线背比、检出下限和可能干扰的元素来选择合适的分析线。表 6-18 列出了在上述 ICP 操作条件下，纯铀水溶液的线背比、检出限和可能干扰的元素。

# § 6-6 环境分析

## 一 环境试样的预处理

环境试样一般指的是河水、湖水、工厂废水、海水、沉积物、土壤、大气和动植物等。除后者外，一种采用湿法分解。分解所使用的酸一般是 HNO<sub>3</sub>、HF、HClO<sub>4</sub> 等。

表 6-18 U<sup>+</sup> 谱线, 纯轴水溶液的线背比、检出限和干扰元素

U <sup>+</sup> 谱线 (nm)	10ppm 铀溶液线背比	检出下限 (ppm)	可能产生干扰的元素 (从 MIT 表查得)
434.17	0.57	0.6	Ca, Cr, Ti, Zr
424.44	1.1	0.6	Fe, Zr
424.17	1.1	0.3	Na, V, Zr
417.16	0.90	0.4	Cr, Fe, Ti, V, Zr
411.61	0.76	0.5	Ca, Mn, Ni, V
409.01	1.4	0.2	Cr, Fe, Mn, V, Zr
405.00	0.97	0.3	Cr, Cu, Fe, Ti, Zr
398.88	1.0	0.3	Fe, Li, Mn, Ti
393.20	2.8	0.2	Fe, Li
386.59	0.38	0.8	Fe, Mn, Ti, Zr
385.96	1.2	0.2	Ca, Cr, Fa, Mg, V
383.15	0.90	0.4	Cr, Fe, Mg, Na, Zr
378.28	1.2	0.3	Ca, Fe, V
374.64	0.78	0.5	Fe, Mn, V
370.16	1.2	0.3	Fe, Mn, Ti
367.26	0.2	4.1	Ca, Fe, V, Zn
367.01	3.1	0.1	Ca, Fe, Mn
355.22	0.03	1.0	Ba, Fe, Mn, Ni, V, Zn
288.27	0.17	1.3	Mn, Ti, V

1. 水试样的处理：一般只要取 100ml 水样，加 5ml HNO<sub>3</sub>，加热浓缩至 5ml，再加 5ml HNO<sub>3</sub>，蒸发至干后，加 5.5ml HClO<sub>4</sub>，加热至冒白烟为止，再用水稀释至一定体积作为试液用。但是对于海水，由于盐浓度高，待测的金属浓度很低，一般均在检出下限以下，即使雾化大量试样溶液，使用高灵敏度的超声雾化器，如不采用分离、浓缩等前处理，就不可能进行 ICP 发射光谱分析。再者，大量的碱金属和碱土金属的存在，有可能使雾化器出口堵塞。为此，一般采用离子交换法、共沉淀法或溶剂萃取法，把待测元素分离浓缩。例如，要测定海水中 Zn, Pb,

Cd、Ni、Mn、Fe、V、Cu等元素时，可与二乙基二硫代氨基甲酸形成络合物，然后用氯仿萃取，将氯仿挥发后，酸溶之，即可作为ICP发射光谱分析用试液。

2. 土壤：土壤磨匀，过100目。称1g试样，加入10ml HNO<sub>3</sub>，加热蒸发至干，再加5.5ml HClO<sub>4</sub>，加热至冒白烟，冷却后稀释至一定体积。

如要进行土壤全分析时，称取0.5g土壤试样置于聚四氟乙稀烧杯中，加入HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>溶解，操作同上。

3. 大气飘尘：大气中的飘尘和降尘是大气污染监测的主要项目。对于飘尘可用玻璃纤维过滤器或微孔滤膜捕集，以20l/min左右的空气流速通过24小时，将捕集得的飘尘用HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>或HNO<sub>3</sub>+HF+HClO<sub>4</sub>等酸溶解，或在低温灰化后再用HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶解。降尘也可采用同样的方法进行预处理，然后制成用于ICP发射光谱分析用的试液。

4. 生体试样(动物或植物)：取有代表性的生体试样1g，分次加入15ml、10ml HNO<sub>3</sub>，每次加入后蒸发至干，最后加5.5ml HClO<sub>4</sub>，加热至冒白烟后配制成一定浓度的试液。

如要进行生体试样全分析时，称取1g试样置于聚四氟乙稀烧杯中，加入HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>溶解，操作同上。

如上所述，用HNO<sub>3</sub>或HNO<sub>3</sub>+HF，几乎所有的有机物都能分解，其后加少量的HClO<sub>4</sub>，使残留的有机物分解。对所有的试样，要求试液中HClO<sub>4</sub>的浓度控制在3.5%，基体盐的浓度应低于0.5%。这样，在进行ICP发射光谱分析时，才能减少各种干扰，不发生雾化器出口堵塞等现象。

## 二 干扰

环境试样中，元素的含量范围很广，可同时存在微量成分直至常量成分。例如，环境试样中，一般都存在高浓度(mg/l—%)

K、Mg、Na、Ca等，如果把这些试样溶解后直接雾化导入ICP，那么Ca、Mg所发射的强谱线将使背景强度大大增加，或者直接跟分析线重叠。如图6-6所示。

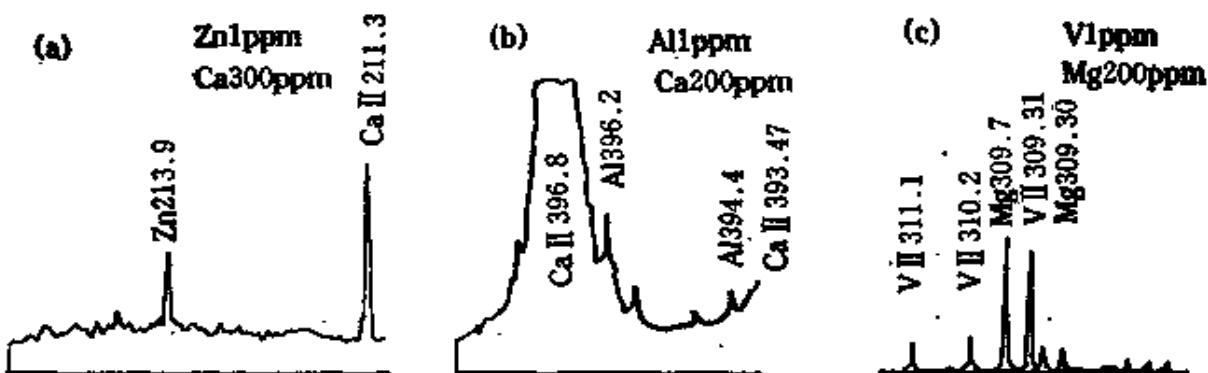


图 6-6 环境试样中主成分对微量元素测定的干扰

可见，Ca II 211.3nm 使 Zn 213.9nm，Ca II 396.8nm，使 Al 396.2nm 和 Al 394.4nm 的背景强度明显增加，而 V II 309.31nm 和 Mg 309.30nm 直接重叠。生体试样、天然水、土壤试样中多半含有主成分 P、Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、Ti等，这些元素对微量元素测定的干扰如表 6-19。

为了消除这些干扰，除了进行试样预处理外，还可采用背景扣除，选择干扰少的次灵敏线等方法消除之。

### 三 操作条件和检出下限

利用ICP发射光谱分析测定大气飘尘和降尘以及水质（淡水和海水）中的Be、Zn、Pb、Cd、Ni、Mn、Fe、Cr、V、Cu等元素时，其操作条件如下：

光谱仪：ICPQ型（分光器QA-137）。

高频发生器：27.12MHz，1.6kW(<10W)。

氩气流速(升/分)：冷却气 11.0，辅助气 1.3，载气 1.0。

观测高度：16mm。

表 6-19 主成分元素 1000ppm 对微量元素测定的干扰(单位 ppm)

波长 (nm)	P	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Ti	检出下限 (ppm)
Al 308.2	0	0.035	0.048	0	0.075	—	0.023	14.3	0.017
As 193.7	0.025	0.080	0	0	0.037	17.4	0.563	0.158	0.020
B 249.7	0	0.008	0.017	0	0.009	0.002	1.080	0.120	0.001
Be 313.0(I)	0	0.0001	0.001	0.010	0.001	0	0	0.087	0.0008
Ca 317.9(I)	0.003	0.010	0.014	—	0.242	0.018	0.192	1.05	0.005
Cd 228.8	0.505	0	0	0.003	0.023	0.007	0.028	0.021	0.003
Cd 226.5(I)	0	0	0	0	0	0.062	0.130	0.170	0.003
Cr 267.6(I)	0.051	0.004	0.005	0.032	0.058	0.003	0.086	0.308	0.005
Cu 324.8	0	0	0	0.028	0	0.008	0.009	0.457	0.0004
Fe 259.9(I)	0.007	0	0.003	0.024	0.037	0.039	—	0.190	0.004
Ge 265.1	0	0	—	0	0	0	0.54	0.12	0.10
Mg 279.5(I)	0.002	0.008	0.0007	0.015	—	0.012	0.006	0.020	0.0007
Mn 257.6(I)	0.001	0	0	0	0	0.021	0.051	0.019	0.0006
Mo 202.0(I)	0.010	0.006	0	0	0.057	0.660	0.097	0.033	0.005
Ni 231.6(I)	0.006	0	0	0.006	0.117	0.013	0.108	0.048	0.006
P 214.9(I)	—	0.042	0.076	0.267	1.20	1.50	1.540	0.614	0.060
Pb 220.3(I)	0.024	0.003	0.049	0.039	0.201	1.24	0.356	0.595	0.011
Sb 217.5	0.015	0	0.019	0.017	0.462	1.15	0.514	0.223	0.006
Se 196.0	0.011	0	0.004	0	0.059	2.23	0.832	0.151	0.022
Sn 189.9	0.059	0.031	0.037	0.041	0.218	1.18	0.301	3.200	0.021
Te 214.2	0	0	—	0	0	0.970	0.400	2.700	0.10
Ti 334.9(I)	0.0008	0	0.002	0.015	0.025	0.006	0.004	—	0.0008
Tl 351.9	0	0	—	0	0	—	0	4.700	0.02
V 292.4(I)	0	0	0.005	0.019	0.074	0.006	0.185	0.751	0.005
V 309.3	0	0	—	0	11.5	18.3	0	0.450	0.007
Zn 213.8	0.024	0.003	0.003	0.024	0.018	0.036	0.202	0.087	0.002
Zn 206.2(I)	0	0	—	0	0.120	0.27	0.080	0.030	0.006

分析线(nm): Be I 234.86, Zn I 202.55, Pb I 220.35,  
 Cd I 226.50, Ni I 231.60, Mn I 257.61,  
 Fe I 259.94, Cr I 283.56, V I 311.07,  
 Cu I 324.75, P I 213.62(二次)。

其检出下限和定量下限如表 6-20 所示。

表 6-20 大气污染和水质测定的检出下限和定量下限(单位 ppb)

元 素	检出下限	定量下限	元 素	检出下限	定量下限
Be	0.3	1.5	Fe	2	10
Zn	0.9	4.5	Cr	4	20
Pb	30	150	V	3	15
Cd	2	10	Cu	4	20
Ni	4	20	P	130	650
Mn	0.5	2.5			

## 附录一 ICP中各元素的主要谱线

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
<b>Ag</b>				
AgII	211.383	49		
AgII	224.641	19		
AgII	232.505	62		
AgII	241.319	29	10.188	5.051 0.16E+10
AgII	243.779	17	9.940	4.856 0.13E+10
AgI	328.068	1.0	3.778	0.0 0.33E+09
AgI	338.289	2.0	3.664	0.0 0.13E+09
<b>Al</b>				
AlII	226.909	5.8	5.476	0.014 0.12E+09
AlII	226.921			
AlII	237.313	5.3	5.237	0.014 0.37E+09
AlII	237.336		5.236	0.014 0.72E+08
AlII	308.216	8.0	4.021	0.0 0.27E+09
AlII	309.271	4.0	4.022	0.014 0.55E+09
AlII	309.284	4.0		
AlII	396.153	5.0	3.143	0.014 0.13E+09
<b>As</b>				
AsI	193.696	10	6.399	0.0 0.35E+09
AsI	197.197	15	6.285	0.0 0.50E+09
AsI	198.970	36	7.543	1.313 0.98E+09
AsI	200.334	23	7.540	1.353 0.14E+10
AsI	228.812	16	6.770	1.353 0.15E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
AsI	234.984	27	6.588	1.313	0.26E+10
Au					
AuII	191.893	15			
AuI	197.819	6.8			
AuI	201.200	10	7.296	1.136	0.16E+09
AuII	208.209	7.6			
AuI	242.795	3.0	5.105	0.0	0.18E+09
AuI	267.595	5.7	4.632	0.0	0.11E+09
B					
Bi	208.893	5.0	5.934	0.0	0.15E+09
Bi	208.959	4.2	5.934	0.002	0.24E+09
Bi	249.678	2.4	4.964	0.0	0.70E+09
Bi	249.773	2.0	4.964	0.002	0.14E+10
Ba					
BaII	230.424	0.61	5.983	0.604	0.31E+09
BaII	233.527	0.61	6.011	0.704	0.65E+09
BaII	234.758	5.7	5.983	0.704	0.68E+08
BaII	389.179	8.6	5.697	2.512	0.15E+10
BaII	413.066	4.8	5.723	2.722	0.18E+10
BaII	455.404	0.20	2.722	0.0	0.90E+08
BaII	493.409	0.34	2.512	0.0	0.19E+08
Be					
BeI	217.494	4.5	8.424	2.725	0.12E+09
BeI	217.507	4.5			
BeI	234.861	0.12	5.277	0.0	0.29E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
BeII	249.473	1.4	7.694	2.725	0.23E+10
BeI	265.047	1.8	7.402	2.725	0.30E+10
BeII	313.107	0.10	3.959	0.0	0.68E+10
BeII	313.107	0.27	3.959	0.0	0.45E+10
Bi					
BiII	190.241	44			
BiI	195.389	31	6.343	0.0	0.29E+09
BiI	206.170	12	6.012	0.0	0.60E+09
BiI	213.363	44	7.225	1.416	0.28E-09
BiI	222.825	12	5.563	0.0	0.14E+08
BiI	223.061	5.0	5.557	0.0	0.63E+08
BiI	227.658	36	5.444	0.0	0.18E+08
BiI	289.798	48	5.693	1.416	0.32E+10
BiI	306.772	11	4.040	0.0	0.70E+09
C					
CI	193.091	10			
CI	247.857	40	7.685	2.684	0.19E+10
Ca					
CaII	317.933	5.2	7.050	3.151	0.17E+10
CaII	393.367	0.10	3.151	0.0	0.91E+08
CaII	396.847	0.25	3.123	0.0	0.45E+08
CaI	422.673	5.2	2.932	0.0	0.10E+09
Cd					
CdII	214.438	0.94	5.780	0.0	0.11E+11
CdII	226.502	1.3	5.472	0.0	0.99E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
CdI	228.802	1.0	5.417	0.0	0.12E+10
CdI	326.106	120	3.801	0.0	0.90E+06
CdI	346.620	160	7.377	3.801	0.41E+10
CdI	361.051	83	7.379	3.946	0.62E+10
Ce					
CeII	393.109	11	3.328	0.175	0.12E+09
CeII	394.275	13	4.001	0.857	0.19E+10
CeII	395.254	10	3.464	0.328	0.65E+09
CeII	399.924	11	3.395	0.295	0.51E+09
CeII	413.380	9.4	3.862	0.864	0.14E+10
CeII	413.765	9.0	3.512	0.517	0.48E+09
CeII	418.660	10	3.825	0.864	0.18E+10
CeII	429.688	13	3.401	0.517	0.39E-09
CeII	446.021	12	3.257	0.478	0.35E+09
Co					
CoII	228.616	1.0	5.837	0.415	0.17E+11
CoII	230.786	1.4	5.870	0.500	0.17E+11
CoII	231.160	1.9	5.927	0.565	0.12E+11
CoII	236.379	1.6	5.743	0.500	0.17E+11
CoII	237.862	1.4	5.626	0.415	0.16E+11
CoII	238.346	2.0	5.700	0.500	0.18E+11
CoII	238.892	0.85	5.604	0.415	0.28E+11
Cr					
CrII	205.552	2.0	6.030	0.0	0.91E+09
CrII	206.149	2.4	6.012	0.0	0.73E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
CrII	206.542	3.1	6.001	0.0	0.48E+09
CrII	267.716	2.4	6.155	1.526	0.13E+11
CrII	276.654	4.1	6.030	1.549	0.48E+10
CrII	283.563	2.4	5.921	1.549	0.13E+11
CrII	284.325	2.7	5.885	1.526	0.84E+10
CrII	284.984	4.6	5.856	1.506	0.59E+10
Cs					
CsII	452.673	4000			
CsI	455.536	10000	2.721	0.0	0.14E-09
CsI	459.318		2.699	0.0	0.65E+08
Cu					
CuII	213.598	2.2	8.522	2.719	0.14E+10
CuII	219.958	1.8	7.024	1.389	0.24E+09
CuI	222.778	2.4	7.206	1.642	0.22E+09
CuI	223.008	2.4	6.947	1.389	0.23E+09
CuII	224.700	1.4	8.235	2.719	0.91E+09
CuI	324.754	1.0	3.817	0.0	0.41E+09
CuI	327.396	1.8	3.786	0.0	0.19E+09
Dy					
DyII	338.503	6.5			
DyII	340.780	5.3	3.637	0.0	0.59E+09
DyII	353.171	2.0	3.510	0.0	0.19E+10
DyII	353.602	5.9			
DyII	364.542	4.4	3.503	0.103	0.96E+09
DyII	394.469	6.2	3.142	0.0	0.39E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
DyII	396.840	6.2	3.123	0.0	0.49E+09
Er					
ErII	291.036	5.3			
ErII	323.059	3.5			
ErII	326.478	3.5	3.797	0.0	0.58E+09
ErII	337.275	2.0	3.675	0.0	0.13E+10
ErII	349.910	3.2	3.597	0.055	0.99E+09
ErII	369.265	3.5	3.411	0.055	0.74E+09
ErII	390.632	4.1	3.411		
Eu					
EuII	272.778	1.4	4.544	0.0	0.81E+09
EuII	372.499	1.5	3.328	0.0	0.28E+09
EuII	381.966	0.45	3.245	0.0	0.48E+09
EuII	390.711	1.3	3.379	0.207	0.47E+09
EuII	393.048	0.95	3.360	0.207	0.53E+09
EuII	412.974	0.73	3.001	0.0	0.19E+09
EuII	420.505	0.73	2.948	0.0	0.32E+09
Fe					
FeII	233.280	2.7	5.361	0.048	0.15E+10
FeII	234.349	1.4	5.289	0.0	0.20E+10
FeII	238.204	0.62	5.203	0.0	0.92E+10
FeII	239.563	0.68	5.222	0.048	0.96E+10
FeII	240.488	1.5	5.237	0.083	0.10E+11
FeII	258.588	2.0	4.793	0.0	0.42E+10
FeII	259.837	1.6	4.818	0.048	0.45E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
FeII	259.940	0.80	4.768	0.0 0.12E+11
FeII	261.187	1.6	4.793	0.048 0.53E+10
FeII	273.955	2.6	5.511	0.986 0.26E+11
FeII	274.932	2.0	5.549	1.040 0.23E+11
FeII	275.574	2.4	5.484	0.986 0.25E+11
Ga				
GaII	209.134	41		
GaI	245.007	4.5	5.059	0.0 0.41E+09
GaI	250.017	27.0	5.060	0.102 0.73E+09
GaI	287.424	12.0	4.312	0.0 0.59E+09
GaI	294.364	7.0	4.313	0.102 0.11E+10
GaI	403.298	17	3.073	0.0 0.98E+08
GaI	417.206	10	3.073	0.102 0.20E+09
Gd				
GdII	303.285	5.8	4.165	0.078 0.87E+09
GdII	310.051	4.8	4.238	0.240 0.17E+10
GdII	335.048	4.5	3.843	0.144 0.14E+10
GdII	335.863	4.5	3.723	0.032 0.86E+09
GdII	336.224	4.2	3.765	0.078 0.12E+10
GdII	342.247	3.0	3.862	0.240 0.19E+10
GdII	376.841	5.5	3.368	0.078 0.83E+09
Ge				
GeI	199.824	28	6.377	0.175 0.95E+09
GeI	204.376	27	6.239	0.175 0.50E+09
GeI	206.865	19	6.601	0.069 0.82E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
GeI	209.423	13	6.093	0.175	0.92E+09
GeI	219.870	20	6.521	0.883	0.95E+09
GeI	265.118	15	4.850	0.175	0.26E+10
GeI	265.158	26	4.674	0.0	0.80E+09
Hf					
HfII	232.247	7.5	5.337	0.0	0.21E+09
HfII	263.871	7.5	4.697	0.0	0.41E+09
HfII	264.141	7.5	5.729	1.037	0.45E+10
HfII	273.876	6.9	5.134	0.608	0.77E+09
HfII	277.336	6.3	5.256	0.787	0.14E+10
HfII	282.022	7.5	4.773	0.378	0.61E+09
HfII	339.980	5.0	3.646	0.0	0.11E+09
Hg					
HgI	194.227	5.0			
HgI	253.652	12	4.887	0.0	0.35E+09
HgI	265.204	840			
HgI	296.728	350	8.845	4.667	0.22E+10
HgI	302.150	990	9.563	5.461	0.40E+09
HgI	365.483	2000	8.852	5.461	0.68E+09
HgI	404.656	260	7.730	4.667	0.36E+10
HgI	435.835	530	7.730	4.887	0.86E+10
Ho					
HoII	339.898	2.3			
HoII	341.646	3.2			
HoII	345.600	1.0			

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
HoI	347.425	3.2		
HoI	389.102	2.9		
		In		
InII	230.606	20	5.375	0.0 0.32E+07
InI	271.027	180	4.848	0.274 0.73E+09
InI	303.936	48	4.078	0.0 0.71E+09
InI	325.609	38	4.081	0.274 0.12E+10
InI	325.856	190	4.078	0.274 0.29E+09
InI	410.177	150	3.022	0.0 0.19E+09
InI	451.132	57	3.022	0.274 0.22E+09
		Ir		
Ir	204.149	26		
IrI	205.222	16	6.824	0.784 0.45E+09
IrI	208.882	28	5.934	0.0 0.56E+09
IrI	209.263	28	6.274	0.351 0.96E+09
IrII	212.681	8.0		
IrII	215.268	18		
IrII	224.268	7.0		
		K		
KI	404.414		3.065	0.0 0.95E+08
KI	404.720	40	3.063	0.0 0.48E+08
		La		
LaII	333.749	2.0	4.117	0.403 0.35E+09
LaII	379.082	2.2	3.396	0.126 0.17E+09
LaII	379.477	2.0	3.511	0.244 0.23E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
La				
LaII	394.911	3.542	0.403	0.0 E+09
LaII	398.852	2.2	3.511	0.0 E+09
LaII	408.671	2.0	3.033	0.0 E+09
LaII	412.323	2.0	3.328	0.16E+09
Li				
LiI	274.119	550	4.522	0.0
LiI	323.261	370	3.834	0.0
LiI	460.286	300	4.541	1.848
LiI	497.199	750	4.341	1.848
LiI	610.364	11	3.879	1.848
LiI	670.784	1.0	1.848	0.0
Lu				
LuII	219.554	2.5	5.645	0.0
LuII	261.542	0.30	4.739	0.0
LuII	289.484	3.0	6.042	1.760
LuII	291.139	1.9	6.018	1.760
LuII	307.760	2.7	5.569	1.542
LuII	339.707	3.0	5.111	1.463
LuII	350.739	3.3	3.534	0.0
Mg				
MgI	202.582	15		
MgII	279.079	20	8.864	4.422
MgII	279.553	0.10	4.434	0.0
MgII	279.806		8.864	4.434
				0.28E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
MgII	280.270	0.20	4.422	0.0 0.53E+09
MgI	285.213	1.1	4.346	0.0 0.94E+09
MgI	383.826	22	5.946	2.717 0.39E+10
Mn				
MnII	257.610	0.30	4.811	0.0 0.80E+10
MnII	259.373	0.35	4.779	0.0 0.50E+10
MnII	260.569	0.45	4.757	0.0 0.33E+10
MnI	279.482	2.6	4.435	0.0 0.83E+09
MnII	293.306	2.8	5.400	1.175 0.40E+10
MnII	293.930	2.2	5.391	1.175 0.54E+10
MnII	294.921	1.6	5.377	1.175 0.66E+10
Mo				
MoII	201.511	4.6	6.151	0.0 0.11E+10
MoII	202.030	2.0	6.135	0.0 0.24E+10
MoII	203.844	3.1	6.080	0.0 0.13E+10
MoII	204.599	3.1	6.058	0.0 0.13E+10
MoII	268.414	7.7	6.287	1.669 0.11E+11
MoII	277.540	6.4	6.135	1.669 0.18E+11
MoII	281.615	3.6	6.070	1.669 0.17E+11
MoII	284.823	5.1	5.951	1.599 0.14E+11
MoII	287.151	6.9	5.856	1.540 0.12E+11
MoI	313.259	2.8	3.957	0.0 0.98E+09
MoI	379.825	2.0	3.263	0.0 0.44E+09
MoI	386.411	2.5	3.208	0.0 0.34E+09
Na				

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
NaI	330.232	650	3.753	0.0	0.65E+08
NaI	330.299	1500	3.753	0.0	0.33E+08
NaI	588.995	10	2.104	0.0	0.18E+09
NaI	589.592	23	2.102	0.0	0.90E+08
Nb					
NbII	269.706	20	4.748	0.152	0.14E+10
NbII	295.088	21	4.714	0.514	0.16E+10
NbII	309.418	10	4.520	0.514	0.14E+10
NbII	313.079	14	4.398	0.439	0.86E+09
NbII	316.340	11	4.294	0.376	0.53E+09
NbII	319.498	20	4.025	0.326	0.38E+09
NbII	322.548	19	4.135	0.292	0.26E+09
Nd					
NdII	386.333	26	3.208	0.0	0.16E+09
NdII	386.341	26			
NdII	401.225	10	3.720	0.631	0.52E+09
NdII	404.080	26	3.250	0.182	0.15E+09
NdII	406.109	19	3.524	0.471	0.43E+09
NdII	410.946	23	3.337	0.321	0.15E+09
NdII	415.608	21	3.165	0.182	0.13E+09
NdII	430.357	15	2.880	0.0	0.12E+09
Ni					
NiII	216.556	5.0			
NiII	217.467	6.8			

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
NiII	221.647	3.0		
NiII	225.386	7.5		
NiII	227.021	7.5		
NiII	230.300	6.8		
NiII	231.604	4.5	6.392	1.041
NiI	232.003	4.5	5.343	0.0
Os				
Os	189.900	1.6		
OsII	206.721	1.9	6.441	0.445
OsII	219.439	2.3	6.094	0.445
OsII	225.585	0.50		
OsII	228.226	0.80	5.431	0.0
OsII	233.680	1.6	5.750	0.445
OsII	236.735	2.5	5.723	0.487
P				
PI	203.349	160		
PI	213.547	140	7.213	1.409
PI	213.620	30	7.213	1.410
PI	214.911	30	7.176	1.409
PI	215.408	170	8.079	2.324
PI	253.565	110	7.213	2.324
PI	255.328	220	7.176	2.321
Pb				
PbI	216.999	43	5.712	0.0
PbII	220.351	20	7.371	1.746
				0.56E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
PbI	224.689	160	6.486	0.22E+08
PbI	261.418	62	5.711	0.26E+10
PbI	266.317	180	5.975	0.19E+10
PbI	280.200	70	5.744	0.43E+10
PbI	283.307	68	4.375	0.18E+09
PbI	368.347	160	4.335	0.31E+09
PbI	405.782	130	4.375	0.92E+09
Pd				
PdII	229.651	16		
PdII	248.892	24	8.090	0.94E+10
PdI	324.270	18	4.636	0.77E+09
PdI	340.458	10	4.455	0.814
PdI	342.124	23	4.584	0.12E+10
PdI	360.955	20	4.395	0.962
PdI	363.470	12	4.224	0.84E+09
Pr				
PrII	390.843	9.0		
PrII	406.282	11	3.473	0.422
PrII	411.848	12	3.064	0.055
PrII	414.314	9.0	3.363	0.26E+09
PrII	417.942	10	3.170	0.33E+09
PrII	422.298	11	2.990	0.055
PrII	422.533	10	2.933	0.16E+09
Pt				
PtII	203.646	19		

元素	波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
			上限能级	下限能级	
PtI	204.937	24	6.048	0.0	0.29E+09
PtII	214.423	10			
PtI	217.467	28			
PtII	224.552	28			
PtI	248.717	5.1	4.983	0.0	0.57E+09
PtI	265.945	27	4.661	0.0	0.82E+09
PtI	273.396	51	4.630	0.096	0.50E+09
PtI	306.471	40	4.044	0.0	0.26E+09
Rb					
RbI	420.185		2.950	0.0	0.96E+08
RbI	421.556		2.940	0.0	0.47E+08
Re					
ReII	189.836	12			
ReII	197.313	2.0			
ReI	204.911	26	6.049	0.0	0.44E+09
Re	213.906	10			
ReII	221.427	2.0	5.598	0.0	0.15E+10
ReII	227.525	2.0	5.448	0.0	0.28E+10
ReI	228.751	26	5.418	0.0	0.21E+09
Rh					
RhII	233.477	10	7.402	2.093	0.44E+10
RhII	246.104	25	7.335	2.299	0.78E+10
RhII	249.077	13	7.070	2.093	0.77E+10
Rh	250.429	8.0			
RhII	252.053	18	7.011	2.093	0.94E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
RhI	339.685	29	3.649	0.0	0.31E+09
RhI	343.489	14	3.609	0.0	0.41E+09
RhI	369.236	20	2.357	0.0	0.28E+09
Ru					
RuII	240.272	7.0	6.293	1.135	0.25E+11
RuII	245.657	7.0	6.304	1.259	0.20E+11
RuII	249.842	23	6.363	1.402	0.84E+10
RuII	249.857	23	6.306	1.345	0.78E+10
RuII	266.161	23	5.791	1.135	0.85E+10
RuII	267.876	8.6	5.762	1.135	0.17E+11
RuI	269.207	21	5.863	1.259	0.99E+10
Sb					
SbI	206.838	10	5.992	0.0	0.63E+09
SbI	217.589	14	5.696	0.0	0.25E+09
SbI	217.926	48	6.909	1.222	0.25E+09
SbI	231.147	20	5.362	0.0	0.15E+09
SbI	252.854	34	6.124	1.222	0.56E+10
SbI	259.806	34	5.826	1.057	0.64E+10
Sc					
ScII	335.373	1.0	4.011	0.315	0.14E+10
ScII	357.252	0.52	3.492	0.022	0.59E+09
ScII	357.634	1.0	3.474	0.008	0.43E+09
ScII	361.384	0.40	3.452	0.022	0.11E+10
ScII	363.074	0.56	3.422	0.008	0.77E+09
ScII	364.279	0.72	3.403	0.0	0.49E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
ScII	424.683	0.72	3.234	0.315    0.45E+09
			Se	
SeI	196.026	15	6.323	0.0    0.10E+10
SeI	199.511	1000		
SeI	203.985	23	6.323	0.247    0.13E+10
SeI	206.279	60	6.323	0.314    0.48E+09
SeI	207.479	320	5.974	0.0    0.56E+08
			Si	
SiI	212.412	11	6.616	0.781    0.44E+09
SiI	250.690	12	4.954	0.010    0.63E+09
SiI	251.433	16	4.930	0.0    0.57E+09
SiI	251.612	5.0	4.954	0.028    0.13E+10
SiI	252.412	17	4.920	0.010    0.84E+09
SiI	252.852	13	4.930	0.028    0.71E+09
SiI	288.160	11	5.082	0.781    0.15E+10
			Sm	
SmII	359.260	8.0	3.829	0.379    0.63E+09
SmII	360.948	11	3.711	0.277    0.39E+09
SmII	363.427	12	3.595	0.185    0.30E+09
SmII	367.082	14	3.481	0.104    0.15E+09
SmII	428.078	13	3.380	0.485    0.12E+09
SmII	442.434	10	3.286	0.485    0.13E+09
SmII	446.734	14	3.434	0.659    0.14E+09
			Sn	
SnII	189.989	10		

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
SnI	224.605	44	5.518	0.0	0.26E+09
SnI	226.891	44	5.888	0.425	0.60E+09
SnI	235.485	38	5.473	0.210	0.11E+10
SnI	242.170	57	6.186	1.068	0.66E+10
SnI	242.950	38	5.527	0.425	0.29E+10
SnI	270.651	60	4.789	0.210	0.10E+10
SnI	283.999	44	4.789	0.425	0.21E+10
Sr					
SrII	215.284	2.4	7.562	1.805	0.13E+09
SrII	216.596	2.0	7.562	1.839	0.15E+09
SrII	338.071	8.2	6.607	2.940	0.14E+10
SrII	346.446	5.4	6.617	3.040	0.21E+10
SrII	407.771	0.10	3.040	0.0	0.66E+08
SrII	421.552	0.18	2.940	0.0	0.38E+08
SrII	430.545	15	5.919	3.040	0.35E+09
Ta					
TaII	226.230	8.0	5.806	0.328	0.35E+10
TaII	228.916	11	5.809	0.394	0.44E+10
TaII	233.198	11			
TaII	238.706	13	5.740	0.548	0.17E+11
TaII	240.063	10	5.930	0.767	0.52E+11
TaII	263.558	12	4.831	0.128	0.48E10
TaII	268.517	10	5.127	0.511	0.12E+11
TaII	301.253	8.0	4.775	0.661	0.82E+10
Tb					

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
TbII	350.917	5.0		
TbII	356.174	14		
TbII	356.851	14		
TbII	367.635	13		
TbII	370.285	14		
TbII	384.873	12		
TbII	387.418	13		
Te				
TeI	200.200	63	6.780	0.63E+09
TeI	208.103		7.265	0.57E+09
TeI	214.281	10		
TeI	214.719	52	7.082	1.309
TeI	225.902	44	5.487	0.0
TeI	238.325	67	5.784	0.584
TeI	238.578	44	5.784	0.589
Th				
ThII	274.716	18	4.512	0.0
ThII	283.232	15	4.890	0.514
ThII	283.730	14		
ThII	318.020	19	4.086	0.189
ThII	318.823	20	4.118	0.231
ThII	374.119	21	3.502	0.189
ThII	401.914	18	3.084	0.0
Ti				
TiIII	307.865	1.8	4.054	0.028
				0.80E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
TiII	308.803	1.7	4.063	0.13E+10
TiII	323.452	1.2	3.881	0.16E+10
TiII	334.904	1.7	4.308	0.30E+10
TiII	334.941	0.80	3.749	0.049
TiII	336.121	1.2	3.716	0.028
TiII	337.280	1.5	3.687	0.96E+09
Tl				
TlII	190.864	10		
TlII	223.785	340		
TlII	237.969	110	5.209	0.0
TlII	276.787	30	4.478	0.0
TlII	291.832	260	5.213	0.966
TlII	351.924	50	4.488	0.966
TlII	377.572	58	3.283	0.0
Tm				
TmII	313.126	1.3	3.958	0.0
TmII	336.262	2.7	3.715	0.029
TmII	342.508	2.5	3.648	0.029
TmII	346.220	2.0	3.580	0.0
TmII	376.133	2.7	2.295	0.0
TmII	379.577	2.7	3.295	0.029
TmII	384.802	2.4	3.221	0.0
U				
UII	263.553	65		
UII	294.192	95	4.898	0.685
				0.13E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
UII 367.007	60	3.491	0.113	0.19E+09
UII 385.958	50	3.247	0.036	0.26E+09
UII 393.203	70	3.188	0.036	0.96E+07
UII 409.014	65	3.247	0.217	0.12E+09
UII 424.167	90	3.491	0.568	0.10E+09
V				
VII 268.796	2.0	4.653	0.042	0.19E+10
VII 289.332	2.0	4.652	0.368	0.27E+10
VII 290.882	1.8	4.653	0.392	0.46E+10
VII 292.403	1.5	4.631	0.392	0.44E+10
VII 309.311	1.0	4.399	0.392	0.43E+10
VII 310.230	1.3	4.363	0.368	0.32E+10
VII 311.071	2.0	4.333	0.348	0.25E+10
W				
WII 207.911	10	6.724	0.762	0.93E+10
WII 209.475	16	6.105	0.188	0.33E+10
WII 209.860	18			
WII 218.935	16			
WII 222.589	20			
WII 224.875	15	5.512	0.0	0.47E+09
WII 239.709	19	5.564	0.393	0.48E+10
WII 245.148	12	5.244	0.188	0.55E+10
WII 248.923	25	5.564	0.585	0.58E+10
Y				
YII 324.228	1.0	4.003	0.180	0.70E+09

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA	
		上限能级	下限能级		
YII	360.073	1.1	3.622	0.180	0.53E+09
YII	361.105	1.7	3.562	0.130	0.36E+09
YII	371.029	0.80	3.520	0.180	0.50E+09
YII	377.433	1.2	3.414	0.130	0.32E+09
YII	378.870	1.7	3.376	0.104	0.21E+09
YII	437.494	1.4	3.242	0.409	0.25E+09
Yb					
YbII	211.665	2.1			
YbII	212.672	2.1	5.828	0.0	0.41E+08
YbII	218.569	2.9	5.671	0.0	0.16E+08
YbII	222.445	2.0	5.572	0.0	0.15E+08
YbII	289.138	1.9	4.287	0.0	0.75E+08
YbII	328.937	0.40	3.768	0.0	0.14E+09
YbII	369.420	0.70	3.355	0.0	0.74E+08
Zn					
ZnII	202.551	2.3	6.119	0.0	0.21E+10
ZnII	206.191	3.3	6.011	0.0	0.92E+10
ZnII	213.856	1.0	5.796	0.0	0.19E+10
ZnI	330.259	120	7.783	4.030	0.18E+10
ZnI	334.502	76	7.783	4.078	0.28E+10
ZnI	472.216	240	6.655	4.030	0.15E+10
ZnI	481.053	120	6.655	4.078	0.21E+10
Zr					
ZrII	256.887	3.5	4.989	0.164	0.27E+10
ZrII	257.139	2.6	4.915	0.095	0.29E+10

元素波长(nm)	检出下限 (ng/ml)	激发电位(eV)		gA
		上限能级	下限能级	
ZrII 327.305	3.2	3.951	0.164	0.48E+09
ZrII 339.198	2.0	3.818	0.164	0.21E+10
ZrII 343.823	1.9	3.700	0.095	0.13E+10
ZrII 349.621	2.7	3.584	0.039	0.90E+09
ZrII 357.247	2.7	3.470	0.0	0.37E+09

## 附录二 ICP 中主要 Ar 谱线(nm)

ArI 317.296	ArI 363.446	ArI 419.071
ArI 320.039	ArI 364.312	ArI 419.103
ArI 323.449	ArI 364.983	ArI 419.832
ArI 325.758	ArI 365.953	ArI 420.068
ArI 331.935	ArI 367.067	ArI 425.119
ArI 332.550	ArI 367.523	ArI 425.936
ArI 337.348	ArI 369.090	ArI 426.629
ArI 339.278	ArI 377.037	ArI 427.217
ArI 339.375	ArI 378.136	ArI 430.010
ArI 340.618	ArI 383.468	ArI 433.356
ArI 346.108	ArI 389.466	ArI 433.534
ArI 349.327	ArI 389.986	ArI 434.517
ArI 350.649	ArI 394.750	ArI 436.379
ArI 355.431	ArI 394.898	ArI 436.836
ArI 355.601	ArI 404.442	ArI 442.399
ArI 356.329	ArI 404.597	ArI 451.073
ArI 356.766	ArI 405.453	ArI 452.232
ArI 357.229	ArI 415.859	ArI 459.610
ArI 360.652	ArI 416.418	ArI 462.844
ArI 363.268	ArI 418.188	ArI 470.232

### 附录三 ICP 光谱图

ICP 光谱图30张，波长范围 214—442nm(1nm = 10 Å，以下用 Å)。

因图的左侧为混合溶液，右侧为 1% 铁溶液，故铁溶液中含有 Ca, Cu, Mg, Si 等杂质，谱图中标明了元素和铁的波长。

为了标出各元素的谱线和波长，可用单元素的标准储备液、按以下两组配成混合标准液。为了防止可能生成沉淀，将配好的混合标准立即进行摄谱。

(a) Be、Ca、Mg、Si 各 1ppm, Y 5ppm, La 10 ppm, Si、Ti 各 20ppm, Al、As、Au、Ba、Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Pt、Pb、Sn、W、Zn、Zr 各 30ppm, Na、Te 各 60 ppm, 约 1N HCl 酸性溶液。

(b) Ag、Ga、V 各 20ppm, B、Bi、Cr、Mo、Pb 各 30 ppm, 约 0.1N HNO<sub>3</sub> 酸性溶液。

摄谱时，两组溶液在相同条件和同一干板位置重叠曝光。

使用的装置和摄谱条件如下：

光 谱 仪 岛津摄谱-光电联用平面光栅光谱仪 GEW-170P, 2160条/mm, 闪耀波长 3000 Å, 倒线色散 2.6 Å/mm

狭缝宽度 20 μm

高 频 电 源 岛津 ICPS-2H

高 频 功 率 1.7 kW(27.120MHz, 反射功率 1.5 W 以下)

炬 管 三重石英

雾 化 器 玻璃同心雾化器

氩 流 量 冷却气 15 l/min, 辅助气 1.4 l/min,  
载气 1.1 l/min

试液提升率 2.9 ml/min

光源摄谱位置 高频线圈以上 18mm

摄谱波长范围 4420—2140 Å

曝光时间 混合溶液 A, B 组各 3 分钟重复曝光,  
铁溶液: 90 秒

感光材料 干板, SA-1

显 影 D-11, 20 °C, 4 分钟

谱图中的谱线,除混合溶液中的35个元素的谱线以外,还有溶液中的酸、蒸馏水及来自大气的 C、N、O、H 的原子光谱和 OH、CN、NH 谱带构成的分子光谱。这里分子光谱出现的波长范围在 3900—2800 Å, 对元素的原子谱线的定性带来困难。图谱中分子谱带只标明带头的波长。

— 4427.312 (I)

Y 4422.587 (I) —

— 4415.125 (I)

— 4404.752 (I)

Y 4398.011 (II) —  
Ti 4395.035 (II) —

V 4389.974 (I) —

V 4384.722 (I) — 4383.547 (I)

Zr 4379.776 (II) —  
V 4379.238 (I) —

Y 4374.935 (II) — 4375.932 (I)

Zr 4370.951 (II) — 4369.774 (I)  
O 4368.30 (I) —

Zr 4359.736 (II) —

La 4354.399 (II) — 4352.737 (I)

Ar 4345.167 (I) —

4352.737 (I)

Ar4345.167 (I)

H 4340.465 (I)  
Ti 4337.919 (II) 4337.049 (I)  
Ar4335.337 (I)  
La4333.734 (II)  
Ar4333.560 (I)

4325.765 (I)

La4322.503 (II)

Ti 4314.978 (II) 4315.087 (I)  
Ti 4312.870 (II)

Y 4309.627 (II)  
Ti 4307.905 (II) 4307.906 (I)  
Ti 4305.916 (I)

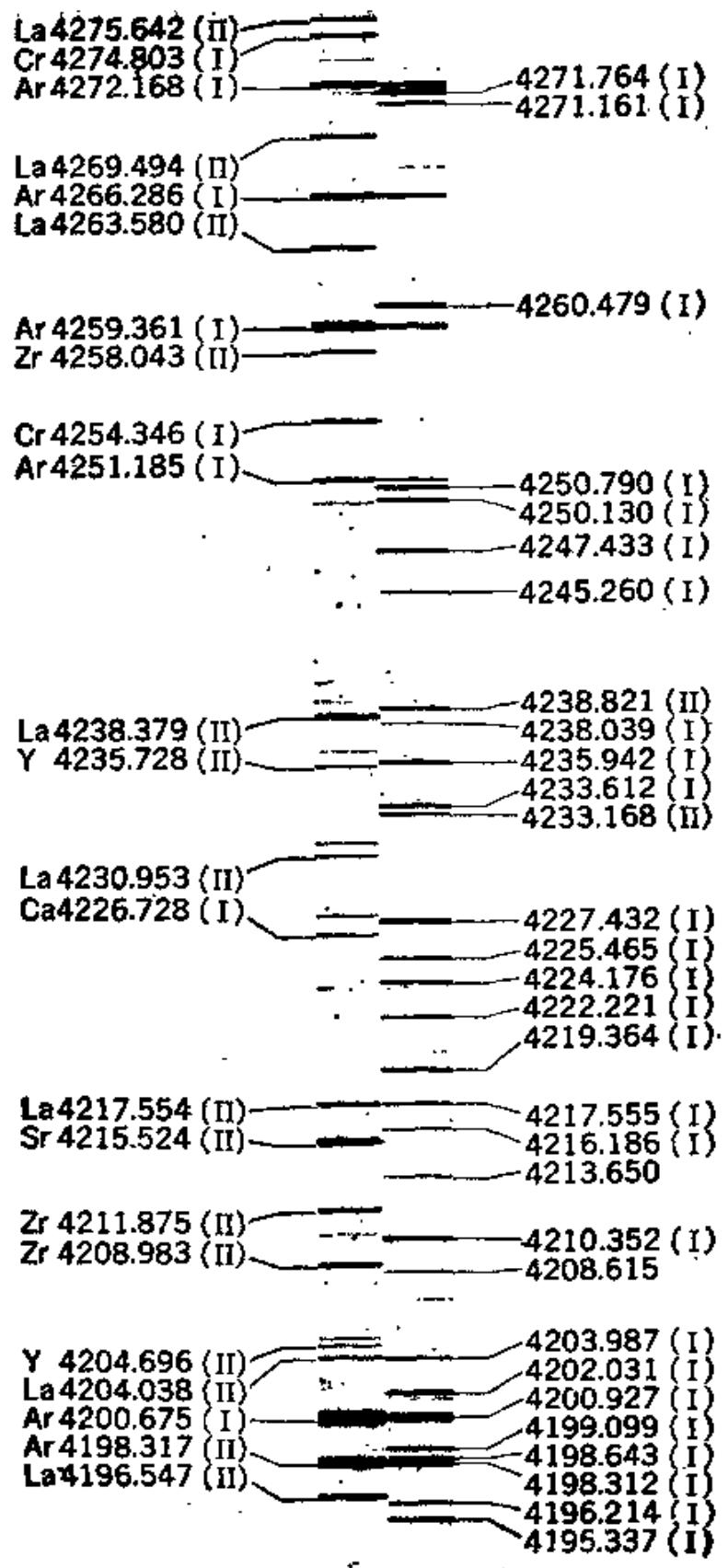
Ti 4301.934 (II)  
Ar4300.100 (I)  
Ti 4300.049 (II) 4299.241 (I)

La4296.048 (II)  
Ti 4294.124 (II) 4294.128 (I)

Ti 4290.227 (II)  
Cr4289.721 (I)  
La4286.973 (II)

4282.406 (I)

(1)  
La4275.642 (II)  
Cr4274.803 (I)  
Ar4272.168 (I) 4271.764 (I)  
La4269.494 (II) 4271.161 (I)



Ar 4198.317 (II)	4199.099 (I)
La 4196.547 (II)	4198.643 (I)
	4198.312 (I)
	4196.214 (I)
	4195.337 (I)
La 4192.358 (II)	
Ar 4191.028 (I)	4191.436 (I)
Ar 4190.712 (I)	4187.801 (I)
Zr 4186.688 (II)	4187.044 (I)
	4184.895 (I)
Ar 4181.883 (I)	4182.386 (I)
Zr 4179.809 (II)	4181.757 (I)
Y 4177.552 (II)	4178.868 (II)
	4176.572 (I)
	4175.640 (I)
	4173.323 (I)
Ga 4172.056 (I)	4172.127
Ti 4171.903 (II)	4170.906 (I)
Ba 4166.010 (II)	
Ar 4164.179 (I)	
Ti 4163.654 (II)	
Zr 4161.210 (II)	
Ar 4158.590 (I)	4158.789 (I)
Zr 4156.236 (II)	4157.791 (I)
	4156.803 (I)
	4154.812 (I)
La 4152.775 (II)	4154.503 (I)
La 4151.955 (II)	4153.910 (I)
Zr 4150.968 (II)	
Zr 4149.203 (II)	4149.370 (I)
	4147.673 (I)
La 4141.740 (II)	4143.871 (I)
	4143.420 (I)
V 4134.488 (I)	4137.004
V 4132.017 (I)	4134.681 (I)
Ba 4130.664 (II)	4132.903 (I)
	4132.060 (I)
Y 4128.304 (I)	
V 4128.071 (I)	
Y 4124.910 (II)	4127.612 (I)
V 4123.566 (I)	4126.190 (I)
La 4123.228 (II)	4122.510 (I)
Co 4121.319 (I)	4121.806 (I)
Co 4118.773 (I)	4120.211
	4118.549

Co 4121.319 (I)	4121.806 (I)
Co 4118.773 (I)	4120.211
	4118.549
V 4115.185 (I)	
V 4111.785 (I)	4114.449 (I)
Zr 4110.053 (II)	4112.966 (I)
V 4109.786 (I)	4109.808 (I)
V 4105.167 (I)	4107.492 (I)
H 4101.735 (I)	4104.128 (I)
V 4099.796 (I)	4100.743 (I)
La 4099.542 (II)	4098.187 (I)
	4095.976 (I)
Zr 4096.632 (II)	
V 4092.694 (I)	
V 4090.579 (I)	
La 4086.714 (II)	4085.324 (I)
Zr 4085.664 (I, II)	4085.008 (I)
Mn 4083.628	4084.499 (I)
Mn 4082.944	4080.221 (I)
Zr 4081.215 (I)	4079.845 (I)
Sr 4077.714 (II)	4078.358 (I)
La 4077.340 (II)	4076.637 (I)
La 4076.711 (II)	4074.791 (I)
W 4074.364	4073.775 (I)
Zr 4072.704 (I)	4071.740 (I)
Fe 4071.740 (I)	4070.779 (I)
Zr 4071.091 (II)	4067.982 (I)
La 4067.392 (II)	4067.275 (I)
Zr 4064.155 (I)	4066.979 (I)
Fe 4063.597 (I)	
	4063.597 (I)
Mn 4058.930	4063.284 (I)
Pb 4057.820 (I)	4062.444 (I)
Mn 4055.543	4058.229
Ar 4054.525 (I)	4055.039 (I)
Ti 4053.837 (II)	4054.883 (I)
Zr 4050.329 (II)	
La 4050.079 (II)	
Zr 4048.674 (II)	
Ar 4045.966 (I)	
Fe 4045.815 (I)	
Zr 4045.612 (II)	4045.815 (I)
Ar 4044.418 (I)	4044.611 (I)
La 4042.911 (II)	4043.905 (I)
Mn 4041.361	4040.644
Zr 4040.239 (II)	

Zr	4045.612	(II)	4045.815	(I)
Ar	4044.418	(I)	4044.611	(I)
La	4042.911	(II)	4043.905	(I)
Mn	4041.361		4040.644	
Zr	4040.239	(II)		
V	4035.626	(II)		
Mn	4034.490	(I)		
Zr	4034.086	(II)		
Mn	4033.073	(I)	4032.630	(I)
Ga	4032.982	(I)	4031.965	
La	4031.692	(II)	4030.194	(I)
Mn	4030.755	(I)	4029.636	(I)
Zr	4029.681	(II)		
Ti	4028.345	(II)		
La	4025.882	(II)	4024.739	(I)
Zr	4024.438	(II)	4021.870	(I)
V	4023.389	(II)		
Zr	4018.383	(II)		
Mn	4018.102		4017.153	(I)
			4014.534	
Ti	4012.391	(II)		
W	4008.753	(I)	4009.717	(I)
V	4005.712	(II)	4007.273	(I)
V	4002.938	(II)	4006.631	
			4006.315	
			4005.246	(I)
			4001.667	(I)
Zr	3998.968	(II)		
Ti	3998.640	(I)	3998.055	(I)
V	3997.122	(II)	3997.396	(I)
La	3995.750	(II)	3995.989	(I)
Co	3995.310	(I)	3994.121	(I)
Zr	3991.131	(II)		
Cr	3991.123	(I)	3990.379	
Ti	3989.763	(I)		
La	3988.518	(II)		
Cr	3983.907	(I)	3986.172	(I)
Y	3982.595	(II)	3985.388	
Ti	3981.764	(I)	3983.962	(I)
			3981.774	(I)
V	3977.741	(II)	3977.744	(I)
Cr	3976.665	(I)	3976.614	
V	3973.639	(II)	3973.654	
Cr	3969.748	(I)	3971.329	(I)
Fe	3969.261	(I)	3970.394	
Ce	3968.468	(II)	3969.261	(I)
V	3968.094	(II)	3967.969	(I)
			3967.423	
Cr	3963.690	(I)	3966.629	(I)
Al	3961.527	(I)	3966.066	(I)
			3964.520	(I)
			3963.109	(I)

**Cr 3963.690 (1)**

	3891.929
La 3886.368 (II)	3890.844
Zr 3885.425 (I)	3888.823
Y 3884.843 (II)	3888.517 (I)
CN3883.4	3886.284 (I)
V 3878.712 (II)	3885.514 (I)
	3884.362
Fe 3878.575 (I)	3883.289
Y 3878.290 (II)	3878.575 (I)
Fe 3878.021 (I)	3878.021 (I)
V 3875.075 (I)	3876.045 (I)
Co 3873.955 (I)	3873.763 (I)
Co 3873.115 (I)	3872.504 (I)
La 3871.638 (II)	3871.750 (I)
CN3871.4	3869.564 (I)
V 3864.862 (I)	3867.219 (I)
La 3864.488 (II)	3865.526 (I)
Mo3864.110 (I)	3863.742 (I)
CN3861.7	3861.342
Fe 3859.913 (I)	3859.913 (I)
Ni 3858.301 (I)	3859.216 (I)
Fe 3856.373 (I)	3856.373 (I)
V 3855.841 (I)	3854.375
V 3855.370 (I)	3852.575 (I)
La 3854.910 (II)	3850.820 (I)
CN3854.7	3849.969 (I)
La 3849.013 (II)	3846.803 (I)
La 3845.997 (II)	3846.415
Co 3845.471 (I)	3846.001
Zr 3843.024 (II)	3845.704
Fe 3841.051 (I)	3845.174 (I)
V 3840.752 (I)	3843.259
La 3840.709 (II)	3841.051 (I)
Fe 3840.439 (I)	3840.439 (I)
Mg3838.258 (I)	3839.630
Zr 3836.764 (II)	3839.259
Ti 3836.084 (II)	3837.142 (I)
Zr 3835.964 (I)	3836.333
La 3835.074 (II)	3834.225 (I)
Ar 3834.679 (I)	3833.310 (I)
Mn3834.364	3830.860 (I)
Fe 3834.225 (I)	3830.761 (I)
Y 3832.889 (II)	3829.459
V 3828.559 (I)	3827.825 (I)
Fe 3827.825 (I)	3826.846
Fe 3825.884 (I)	3825.884 (I)
Fe 3824.444 (I)	3824.444 (I)
Fe 3820.429 (I)	3824.078 (I)
Y 3818.342 (II)	3821.838 (I)
Zr 3817.584 (II)	3821.178
Fe 3815.842 (I)	3820.429 (I)
V 3815.392	3819.50
Ti 3814.585 (II)	3816.340 (I)
Ni 3807.144 (I)	3815.842 (I)
Mn3806.719	3814.785
	3814.523 (I)
	3813.890
	3813.632
	3812.964 (I)
	3811.895 (I)
	3810.761
	3809.574
	3808.730 (I)
	3807.537 (I)
	3806.699 (I)
	3806.219
	3805.345

		3611.095 (1)
		3610.261
		3609.574
		3608.780 (1)
		3607.937 (1)
		3606.699 (1)
		3605.109
		3605.345
		3604.013 (1)
		3602.285
		3601.985 (1)
		3601.817
		3601.627
		3799.545 (1)
		3798.511 (1)
		3797.517
		3795.06 (1-1)
		3794.310
		3793.577 (1)
		3793.484 (1)
		3792.160 (1)
		3790.079 (1)
		3789.177
		3787.823 (1)
		3787.167
		3786.479 (1)
		3785.176 (1)
		3785.951
		3781.190 (1)
		3779.446 (1)
		3778.512
		3777.447 (1)
		3776.469
		3774.392 (1)
		3773.699 (1)
		3770.363 (1)
		3769.960 (1)
		3768.023 (1)
		3767.194 (1)
		3766.466 (1)
		3765.942
		3763.790 (1)
		3761.409 (1)
		3760.534
		3760.052 (1)
		3758.235 (1)
		3757.704
		3757.455
		3756.981
		3756.071
		3754.504 (1)
		3753.164 (1)
		3752.430 (1)
		3752.058
		3749.487 (1)
		3748.569 (1)
		3748.264 (1)
		3748.065 (1)
		3748.903 (1)
		3747.554 (1)
		3746.965 (1)
		3746.903 (1)
		3745.864 (1)
		3744.506 (1)
		3743.929
		3743.803 (1)
		3743.564 (1)
		3743.503 (1)
		3743.578
		3743.524 (1)
		3740.251
		3739.531
		3738.298
		3737.132 (1)
		3736.330 (1)
		3736.037 (1)
		3735.319 (1)
		3734.967
		3733.319 (1)
		3731.578
		3730.547
		3730.500
		3728.567 (1)
		3727.681 (1)
		3727.095 (1)

Fe 3733.319 (I)	3731.378
V 3732.758	3730.947
Zr 3731.264 (II)	3730.390
	3728.667 (I)
	3727.621 (I)
	3727.095 (I)
	3726.925 (I)
Ti 3729.815 (I)	3725.490
Zr 3729.723 (II)	3724.380 (I)
V 3728.341	3722.564 (I)
Zr 3727.717 (II)	3721.921
Fe 3727.621 (I)	3721.510 (I)
V 3727.345 (II)	3721.271 (I)
Fe 3722.564 (I)	3719.935 (I)
Ti 3721.636 (II)	3718.408 (I)
Fe 3719.935 (I)	3716.448 (I)
Zr 3718.843 (II)	3715.915 (I)
V 3718.160 (II)	3711.410
La 3715.524 (II)	3711.225 (I)
La 3714.858 (II)	3709.533
La 3713.544 (II)	3709.249 (I)
Y 3710.290 (II)	3707.925 (I)
Zr 3709.257 (II)	3707.824 (I)
Fe 3709.249 (I)	3707.049 (I)
Ti 3706.226 (II)	3705.567 (I)
Ca 3705.025 (II)	3704.463 (I)
La 3705.818 (II)	3703.823
Fe 3705.567 (I)	3703.555 (I)
V 3705.035 (I)	3702.495 (I)
V 3704.699 (I)	3702.031
V 3703.584 (I)	3701.090 (I)
Mo 3702.553	3699.141 (I)
V 3700.344	3698.605
Zr 3698.167 (II)	3697.432 (I)
Zr 3697.458 (II)	3695.054
Y 3696.62 (II)	3694.010 (I)
Ar 3696.51 (I)	3693.032
V 3695.865 (I)	3690.730
Mo 3692.645	3690.459
V 3692.225 (I)	3689.463 (I)
Ar 3690.896 (I)	3688.476
	3687.458 (I)
	3687.101 (I)
Mo 3688.307	3686.258
V 3688.069 (I)	3685.003 (I)
Fe 3687.458 (I)	3684.112 (I)
Ti 3685.195 (II)	3683.058 (I)
Pb 3683.471 (I)	3682.209 (I)
V 3680.113 (I)	3681.651 (I)
Fe 3679.915 (I)	3681.227
Ti 3679.673	3680.798
Zr 3678.905 (II)	3679.915 (I)
Cr 3677.888 (II)	3678.864 (I)
Cr 3677.678 (II)	3677.630
Ar 3675.22 (I)	3677.308
Zr 3674.718 (II)	3676.314 (I)
	3674.768
	3673.087
	3670.812 (I)
Ar 3670.64 (I)	3670.071
V 3669.408	3669.523 (I)
Y 3668.489 (II)	3669.157 (I)
Zr 3668.447 (II)	3668.214 (I)
Y 3664.614 (II)	3667.999 (I)
Zr 3663.651 (I)	3667.262
Ti 3662.237 (II)	3666.249 (I)
Zr 3662.144 (II)	3664.540 (I)
La 3662.073 (II)	3663.458 (I)
V 3661.382 (I)	3662.849
Ti 3659.765 (II)	3659.521 (I)
Ar 3659.50 (II)	3657.904 (I)
Mo 3659.359	3657.139 (I)
Zr 3655.558 (II)	3656.227
Ti 3653.496 (I)	3655.675
Mo 3651.107	3655.467 (I)
	3653.976
	3653.763 (I)
	3651.469 (I)

Zr	3655.558	(II)	3657.904 (I)
Tl	3653.496	(I)	3657.139 (I)
Mo	3651.107		3656.227
La	3650.174	(II)	3655.675
Ar	3649.832	(I)	3655.467 (I)
Fe	3647.844	(I)	3653.976
La	3645.414	(II)	3653.763 (I)
Ar	3643.09	(I)	3651.469 (I)
Tl	3642.65	(I)	3650.032 (I)
Ti	3641.331		3649.508 (I)
			3647.844 (I)
			3645.825
			3645.494 (I)
			3645.080 (I)
			3644.798
			3643.626 (I)
			3643.11
			3640.390 (I)
Cr	3639.802	(I)	3638.298 (I)
Pb	3639.580	(I)	3637.866 (I)
La	3637.148	(II)	3637.250 (I)
Zr	3636.448	(II)	3636.995 (I)
Tl	3635.463	(I)	3636.650
Mo	3635.144		3636.186 (I)
Ar	3634.461	(I)	3635.196 (I)
Y	3633.123	(II)	3634.687
Ar	3632.684	(I)	3634.334 (I)
Fe	3631.464	(I)	3633.833
La	3628.822	(II)	3633.078
Y	3628.706	(II)	3632.040
Tl	3624.825	(II)	3631.464 (I)
Zr	3623.957		3631.096 (I)
Zr	3623.864	(I)	3630.349 (I)
V	3621.208		3628.094 (I)
NH	3619.392	(I)	3625.148 (I)
V	3618.928		3624.890 (I)
Fe	3618.769		3624.307 (I)
W	3617.521		3623.772 (I)
Zr	3614.774	(II)	3623.186 (I)
Mo	3614.253		3622.005 (I)
W	3613.790	(II)	3621.715
Zr	3613.100	(II)	3621.463 (I)
La	3612.334	(II)	3621.273 (I)
			3620.78
			3618.769 (I)
Zr	3611.893	(II)	3618.389 (I)
Y	3611.047	(II)	3617.788
Cd	3610.510	(I)	3617.318
Ni	3610.462	(I)	3616.572 (I)
Fe	3610.162	(I)	3614.561
Ti	3610.155	(I)	3614.116
Fe	3608.861	(I)	3613.452
Zr	3607.376	(II)	3612.074 (I)
Ar	3606.522	(I)	3610.702 (I)
Cr	3605.333	(I)	3610.162 (I)
Y	3601.921	(II)	3608.861 (I)
Zr	3601.193	(I)	3608.150 (I)
Y	3600.734	(II)	3606.682 (I)
Zr	3599.901	(II)	3605.458 (I)
Ni	3597.705	(I)	3605.211 (I)
Ti	3596.052	(II)	3604.27
Co	3594.872	(I)	3603.949
Cr	3593.488	(I)	3603.823 (I)
V	3593.334	(II)	3603.208 (I)
V	3592.024	(II)	3602.529 (I)
V	3589.760	(II)	3602.085 (I)
Zr	3588.320		3599.623
Zr	3587.984	(II)	3599.146
Co	3587.190	(I)	3597.061
Ti	3587.190	(II)	3595.308 (I)
Fe	3585.320	(I)	3594.636
Cr	3585.295		3593.329 (I)
Y	3584.514	(II)	3589.456 (I)
			3589.107 (I)
			3588.616 (I)
Fe	3581.195	(I)	3587.758 (I)
Cr	3578.687	(I)	3586.986 (I)
Zr	3578.226	(II)	3586.114
Mn	3577.880		3585.707 (I)
Zr	3575.854	(II)	3585.320 (I)
Zr	3575.792	(I)	3584.960
Cr	3575.361	(I)	3584.663 (I)
Co	3574.964	(I)	3583.692
Ti	3573.737	(II)	3583.341
			3582.201

Zr 3576.854 (I)	3585.320 (I)
Zr 3575.792 (I)	3584.960
Co 3575.361 (I)	3584.663 (I)
Co 3574.964 (I)	3583.692
Ti 3573.737 (II)	3583.341
Zr 3573.084 (II)	3582.201
Zr 3572.473 (II)	3581.195 (I)
Ar 3572.29 (I)	3578.380 (I)
Ni 3571.869 (I)	3576.760
Fe 3570.097 (I)	3575.980 (I)
Mn3569.804	3575.325
Mn3569.493	3573.888
Co3569.379 (I)	3573.400
Zr 3568.135 (II)	3571.996 (I)
Ar 3567.657 (I)	3570.097 (I)
Ni 3566.372 (I)	3568.979 (I)
V 3566.182 (II)	3568.423 (I)
Zr 3566.104 (I)	3567.038 (I)
Ti 3566.095	3565.381 (I)
Zr 3565.431 (II)	3564.530
Fe 3565.381 (I)	3560.697
Ar 3564.27 (I)	3559.509
Ar 3563.26 (I)	3558.518 (I)
V 3556.801 (II)	3556.883 (I)
Zr 3556.597 (II)	3554.929 (I)
Ar 3555.97 (I)	3554.513 (I)
Ar 3554.306 (I)	3554.120 (I)
Zr 3554.070 (II)	3553.741
Zr 3551.951 (II)	3552.831 (I)
Zr 3549.510 (II)	3552.118
Y 3549.011 (II)	3549.872 (I)
Mn3547.802	3548.024 (I)
	3547.198 (I)
	3545.640 (I)
	3544.633
	3543.674
Zr 3547.682 (I)	3542.078 (I)
V 3545.196 (II)	3541.086 (I)
Zr 3542.623 (II)	3540.713 (I)
Zr 3536.944 (II)	3540.118 (I)
Ti 3535.412 (II)	3537.897 (I)
Zr 3530.851 (II)	3537.731 (I)
V 3530.773 (II)	3537.493 (I)
Zr 3529.982 (II)	3536.557 (I)
Co 3529.813 (I)	3534.529
Co 3529.033 (I)	3533.202 (I)
	3533.010
	3532.576
	3530.389 (I)
Co 3526.849 (I)	3529.820
Zr 3525.814 (II)	3527.797 (I)
V 3524.715 (II)	3526.676 (I)
Mo3524.646	3526.464 (I)
Ni 3524.541 (I)	3526.383
Co 3523.434 (I)	3526.169 (I)
Zr 3520.873 (II)	3526.042 (I)
Ti 3520.253 (II)	3524.241 (I)
V 3520.025 (II)	3524.071
Zr 3519.604 (I)	3523.312
Co 3518.349 (I)	3522.893 (I)
V 3517.301	3522.276 (I)
Ni 3515.054 (I)	3521.841 (I)
Co 3513.480 (I)	3521.264 (I)
La 3512.917 (II)	3518.882 (I)
Co 3512.641 (I)	3518.685
Ti 3510.841 (II)	3516.558
	3516.420
Zr 3510.457 (II)	3513.820 (I)
Ni 3510.338 (I)	3513.065 (I)
Zr 3507.674 (II)	3512.227
Ar 3506.46 (I)	
Co 3506.315 (I)	
Zr 3505.669 (II)	3510.446 (I)
Zr 3505.485 (II)	3509.868 (I)
Ti 3504.892 (II)	3508.485
V 3504.439 (I)	3506.498 (I)
Co 3502.279 (I)	3505.061
Zr 3499.576 (II)	3504.859 (I)
Zr 3497.919 (II)	3500.567
Mn3497.598 (II)	3497.843 (I)
Zr 3496.210 (II)	3497.108 (I)
Y 3496.080 (II)	3495.289 (I)
Mn3495.839 (II)	
Co 3495.687 (II)	

Zr 3499.576 (II)	
Zr 3497.919 (II)	
Mn 3497.538 (II)	3500.567
Zr 3496.210 (II)	3497.843 (I)
Y 3496.080 (II)	3497.108 (I)
Mn 3495.839 (II)	3495.289 (I)
Co 3495.687 (II)	3493.697
V 3493.167 (II)	3493.474 (II)
Ni 3492.956 (I)	3490.575 (I)
Ti 3491.054 (II)	3489.670
Fe 3490.575 (I)	
Ti 3489.739 (II)	
Co 3489.402 (I)	
Mn 3488.580	
V 3485.924 (II)	
Zr 3485.325 (II)	
Zr 3483.539 (II)	
Mn 3482.909 (II)	3485.342 (I)
Zr 3481.146 (II)	3484.972 (I)
Zr 3479.392 (II)	3483.010 (I)
Zr 3479.025 (II)	
Ti 3477.182 (II)	
Fe 3475.454 (I)	
Mn 3474.133 (II)	3478.629
Co 3474.022 (I)	3477.856
Ni 3472.545 (I)	3476.704 (I)
Zr 3471.124 (II)	3475.454 (I)
Zr 3469.940 (II)	3474.440
Cd 3466.201 (I)	
Co 3465.800 (I)	
Sr 3464.457 (II)	
Zr 3463.017 (II)	3471.34 (I)
Co 3462.803 (I)	3471.270 (I)
Ni 3461.652 (I)	3469.834 (I)
La 3461.184 (I)	3469.011
Ar 3461.078 (I)	3468.848 (I)
Mn 3460.328 (II)	3468.679 (II)
Zr 3458.934 (II)	3466.895 (I)
Ni 3458.474 (I)	3466.500 (I)
Zr 3457.564 (II)	3465.863 (I)
Ti 3456.390 (II)	3462.361 (I)
Co 3453.505 (I)	3459.918 (I)
La 3453.168 (II)	3459.429
Ni 3452.890 (I)	3458.309
Ti 3452.470 (II)	3457.086
La 3452.184 (II)	3453.023
Co 3449.170 (I)	3452.277 (I)
Co 3449.441 (I)	3451.918 (I)
Ni 3446.263 (I)	3450.330 (I)
Mo 3446.085	
Ti 3444.311 (II)	
Co 3443.641 (I)	
Zr 3443.569 (II)	
Mn 3441.988 (II)	
Fe 3440.991 (I)	3447.281 (I)
Fe 3440.610 (I)	3445.771
Zr 3438.230 (II)	3445.151 (I)
Ni 3437.280 (I)	3443.878 (I)
Zr 3437.137 (II)	3442.677 (I)
Zr 3433.906 (II)	3442.361 (I)
Ni 3433.558 (I)	3440.991 (I)
	3440.610 (I)
	3439.872
	3439.039
	3438.305
Cr 3433.311 (II)	3437.952
Co 3433.040 (I)	3437.051
Zr 3432.406 (II)	3431.814
Co 3431.575 (I)	3428.753
Zr 3431.569 (II)	3428.197 (I)
Zr 3430.532 (II)	
Zr 3424.825 (II)	
Ni 3423.711 (I)	3427.121 (I)
Cr 3422.739 (II)	3426.636 (I)
Cr 3421.212 (II)	3426.388 (I)
Zr 3419.107 (II)	3425.015
Ni 3414.765 (I)	3424.288 (I)
Zr 3414.661 (II)	3422.660 (I)
Zr 3413.400 (II)	3422.493

Cr 3422.739 (II)	3426.636 (I)
Cr 3421.212 (II)	3426.388 (I)
Zr 3419.107 (II)	3425.015
Ni 3414.765 (I)	3424.288 (I)
Zr 3414.661 (II)	3422.660 (I)
Zr 3413.400 (II)	3422.493
Co 3412.633 (I)	3419.699
Co 3412.339 (I)	3418.512 (I)
Zr 3410.248 (II)	3417.843 (I)
Co 3409.177 (I)	3416.028 (II)
Cr 3408.765 (II)	3415.534 (I)
Zr 3408.079 (II)	3413.135 (I)
Fe 3407.461 (I)	3411.356
Ti 3407.205 (II)	3410.176
Co 3405.120 (I)	
Zr 3404.832 (II)	3407.461 (I)
Cd 3403.653 (I)	3406.805 (I)
Zr 3403.684 (II)	
Cr 3403.322 (II)	3406.442
Zr 3402.873 (II)	3405.833
Mo 3402.812	3394.359 (I)
Ti 3402.422 (II)	3393.332
Cr 3402.399 (II)	3402.262
Zr 3399.349 (II)	3401.521 (I)
Zr 3396.658 (II)	3399.336 (I)
Zr 3396.333 (II)	3396.978 (I)
Ti 3394.575 (II)	3394.589 (I)
Cr 3393.839 (II)	3392.657 (I)
Ar 3393.752 (I)	3392.313 (I)
Zr 3393.124 (II)	3392.014
Ni 3392.992 (I)	3389.749 (I)
Ar 3392.81 (I)	
V 3392.735 (I)	
Fe 3392.657 (I)	
Zr 3391.975 (II)	3387.411
Zr 3388.299 (II)	3383.980 (I)
Zr 3387.872 (II)	3383.698 (I)
Ti 3387.837	3382.409 (I)
Ti 3383.761 (II)	3380.111
Ag 3382.891 (I)	
Cr 3382.683 (II)	3379.022 (I)
La 3380.910 (II)	3378.685
Sr 3380.711 (II)	
Ni 3380.574 (I)	
Ti 3380.280 (II)	
Cr 3379.825 (I, II)	
Ti 3377.585 (I)	
Zr 3377.455 (II)	
La 3376.329 (II)	3372.080 (I)
Zr 3374.726 (II)	3370.786
Ar 3373.481 (I)	3369.549
Zr 3373.417 (II)	3366.867 (I)
Ti 3372.800 (II)	3366.789
NH 3370	
Ni 3369.573 (I)	
Zr 3369.262 (II)	
Ti 3369.212 (II)	
Cr 3368.054 (II)	
Ti 3366.176 (I, II)	
Ti 3361.213 (II)	3359.815
NH 3360	
Zr 3359.955 (II)	3359.491 (I)
Zr 3357.264 (II)	3356.402 (I)
Zr 3356.091 (II)	3355.229
Ti 3354.635 (I)	3354.064
Zr 3354.386 (II)	
Ti 3352.071 (II)	
Ti 3349.406 (II)	3351.745
Ti 3349.035 (II)	
Ti 3346.728 (II)	3347.927 (I)
Zn 3345.572 (I)	
Zn 3345.020 (I)	
Zr 3344.786 (II)	
La 3344.560 (II)	
Ti 3343.770 (II)	
Ti 3341.875 (I, II)	3342.292
Zr 3340.555 (II)	3342.216 (I)
Ti 3340.344 (II)	3341.905
Cr 3339.804 (II)	3340.566 (I)

Tl 3346.728 (II)	
Zn 3345.572 (I)	
Zn 3345.020 (I)	
Zr 3344.786 (II)	
La 3344.560 (II)	
Tl 3343.770 (II)	3342.292
Tl 3341.875 (I, II)	3342.216 (I)
Zr 3340.555 (II)	3341.905
Tl 3340.344 (II)	3340.566 (I)
Cr 3339.804 (II)	3339.195 (I)
La 3337.488 (II)	3338.636
Tl 3335.195 (II)	3337.668
Zr 3334.616 (II)	3336.254
Zr 3334.251 (II)	3335.768
Tl 3332.112 (II)	3331.612 (I)
Tl 3329.456 (II)	3328.867
Y 3327.875 (II)	3325.462 (I)
Zr 3326.797 (II)	3324.537 (I)
Tl 3326.765 (II)	3323.737
	3323.068 (II)
	3322.477
Tl 3322.937 (II)	
Be 3321.343 (I)	
Be 3321.085 (I)	3320.779
Be 3321.013 (I)	3320.650 (I)
Ar 3319.345 (I)	3319.249
Zr 3319.025 (II)	3317.121 (I)
Zr 3318.512 (II)	3314.742
Tl 3318.025 (II)	
Tl 3315.324 (II)	
Zr 3314.495 (II)	
Zr 3313.698 (II)	
Zr 3311.339 (II)	3310.489
Zr 3306.278 (II)	3310.342
Zr 3305.152 (II)	3307.232
La 3303.11 (II)	3306.354 (I)
	3305.971 (I)
Na 3302.988 (I)	3303.567
Zn 3302.941	3302.859 (II)
Zr 3302.666 (II)	
Zn 3302.588 (I)	
Na 3302.323 (I)	
V 3298.736 (II)	
Zr 3296.398 (II)	3298.133 (I)
	3295.616 (II)
Mo 3292.312	3292.590 (I)
V 3289.389 (II)	3292.023
Ti 3287.655 (II)	3290.989 (I)
Zr 3284.713 (II)	3289.436 (II)
Zr 3282.834 (II)	3288.967
V 3282.533	3286.755 (I)
Zn 3282.333 (I)	
Ti 3282.329 (II)	3286.022 (I)
Ag 3280.683 (I)	3285.415 (II)
Zr 3279.265 (II)	3284.588
Ti 3278.922 (II)	3282.892
Ti 3278.290 (II)	3281.300 (II)
Ti 3276.774 (II)	3280.261
V 3276.124 (II)	3278.734
	3277.346 (II)
Cu 3273.962 (I)	3276.606 (II)
Zr 3273.047 (II)	3276.468 (I)
Zr 3272.222 (II)	3274.453
Ti 3272.080 (II)	3271.486
Ti 3271.652 (II)	3271.002 (I)
V 3271.125 (II)	3268.236 (I)
V 3267.702 (II)	3265.619 (I)
V 3265.899 (I)	3265.048 (I)
La 3265.67 (II)	3264.513 (I)
Tl 3263.686 (II)	3262.280
Sn 3262.328 (I)	3262.013
Tl 3261.605 (II)	3260.261
	3259.994 (I)
Cd 3261.057 (I)	3259.048 (II)
Tl 3260.259 (I, II)	3258.773 (II)
	3257.594 (I)

La 3265.67 (II)		3262.280
Tl 3263.686 (II)		3262.013
Sn 3262.328 (I)		3260261
Tl 3261.605 (II)		3259.994 (I)
Cd 3261.057 (I)		3259.048 (II)
Tl 3260.259 (I, II)		3258.773 (II)
V 3257.889 (I)		3257.594 (I)
V 3254.768 (I)		3255.890 (II)
Tl 3254.250 (II)		3254.363
Tl 3252.914 (II)		3253.602
Tl 3251.911 (II)		3252.926
V 3251.870		3252.437
V 3250.777		3251.235 (I)
Mn 3250.747		3250.627 (I)
Zr 3249.392 (I)		3249.192
V 3249.566 (I)		3248.206 (I)
Tl 3249.370 (I)		3247.278 (I)
La 3249.351 (II)		
Tl 3248.602 (I, II)		3247.171 (II)
Cu 3247.540 (I)		3246.962 (I)
La 3245.120 (II)		3246.482
Y 3242.280 (II)		3245.984 (I)
Tl 3241.986 (I)		3244.190 (I)
Tl 3239.664 (II)		3243.403
Tl 3239.038 (II)		3243.109
V 3237.874 (II)		3239.436 (I)
Tl 3236.573 (II)		3237.819 (II)
Tl 3236.122 (II)		3236.223 (I)
Tl 3234.516 (II)		3234.611 (I)
Ni 3232.963 (I)		3233.971 (I)
Tl 3232.280 (II)		3233.054
Zr 3231.693 (II)		3232.791 (II)
Tl 3231.315 (II)		3230.967 (I)
Tl 3229.423 (II)		3230.211 (I)
Tl 3229.193 (II)		3229.994
Zr 3228.87 (II)		3229.123 (I)
Tl 3228.60 (II)		3228.905
Fe 3225.789 (I)		3227.747 (II)
Tl 3224.241 (II)		3227.063 (I)
Tl 3222.842 (II)		3225.789 (I)
		3222.069 (I)
Tl 3218.270 (II)		3219.810 (I)
Cr 3217.400		3219.581 (I)
V 3217.113 (I, II)		3217.380 (I)
Tl 3217.060 (II)		3215.940 (I)
Y 3216.682 (II)		3215.416
W 3215.560		3214.399 (I)
Tl 3214.750 (II)		3214.040 (I)
V 3214.750 (II)		3213.314 (II)
Zr 3214.189 (II)		3211.992 (I)
Zr 3212.854 (II)		3211.683 (I)
Cr 3209.183 (II)		3210.834 (I)
Mo 3208.834		3210.451 (II)
Cr 3208.590 (II)		3210.236 (I)
		3209.297
V 3208.352 (II)		3208.475
Tl 3203.435 (II)		3207.089 (I)
Y 3203.323 (II)		3205.400 (I)
Tl 3202.538 (II)		3202.560
V 3202.381 (I)		3200.475 (I)
Y 3200.270 (II)		3199.525 (I)
Tl 3199.915 (I)		3196.930 (I)
Tl 3197.518 (II)		3196.076 (II)
Cr 3197.079 (II)		3194.597
Y 3195.615 (II)		3194.423 (I)
Mo 3193.973		3193.802 (I, II)
Mo 3192.104		3193.228 (I)
Tl 3191.994 (I)		3192.802 (I)
Zr 3191.905 (II)		3191.659 (I)
Tl 3190.874 (II)		3190.816
V 3190.678 (II)		3190.651 (I)
V 3188.513 (II)		3188.821 (I)
V 3188.094 (I)		3188.571 (I)
V 3187.708 (II)		3187.293 (II)
Tl 3186.454 (I)		3186.741 (II)
V 3185.396 (I)		3185.316 (II)

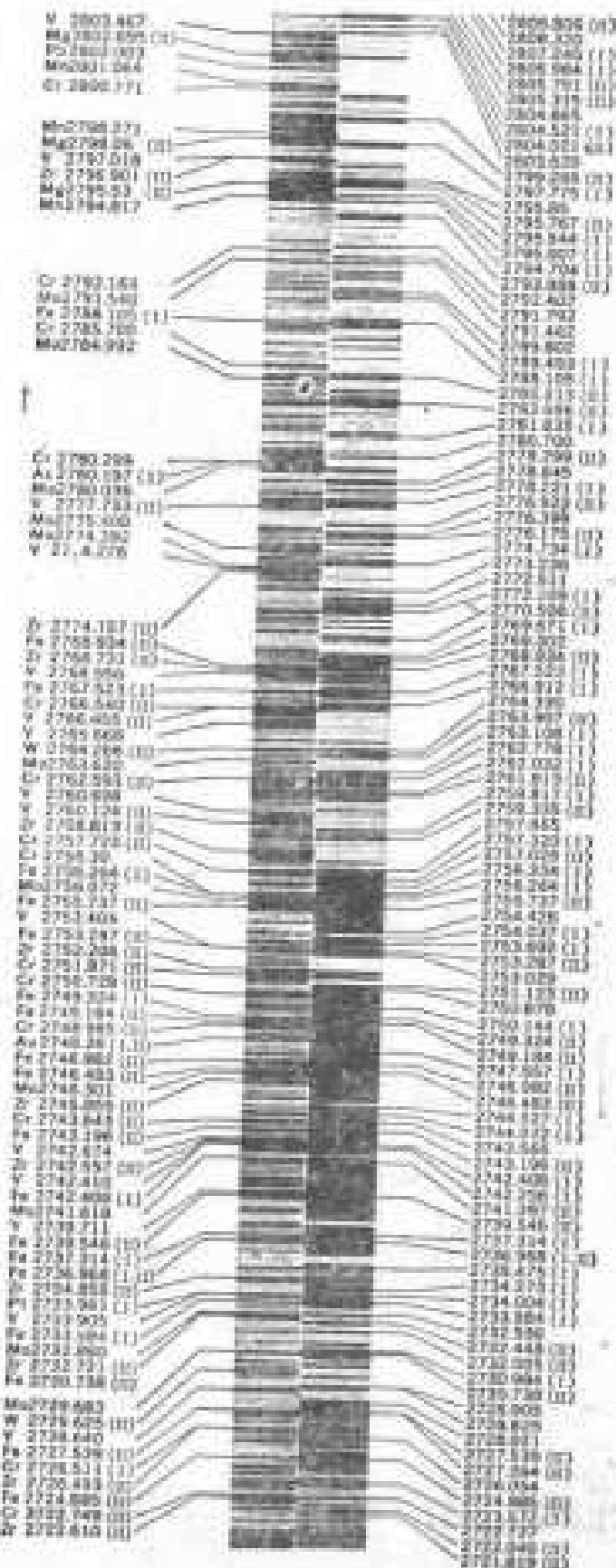
Mo 3192.104		3191.659 (I)
Ti 3191.994 (I)		3190.816
Zr 3191.905 (II)		3190.651 (I)
Ti 3190.874 (II)		3188.821 (I)
V 3190.678 (II)		3188.571 (I)
V 3188.513 (II)		3187.293 (II)
V 3188.094 (I)		3186.741 (II)
V 3187.708 (II)		3185.316 (II)
Ti 3186.454 (I)		3184.896 (I)
V 3185.395 (I)		3184.622 (I)
V 3183.982 (I)		3183.108 (II)
V 3183.406 (I)		3182.975
Zr 3182.858 (II)		3182.061
Zr 3181.922 (II)		3181.855
Zr 3181.576 (II)		3181.520
Cr 3180.701 (II)		3180.755 (I)
Y 3179.498 (II)		3180.164 (II)
Ca 3179.332 (II)		3179.507 (II)
Zr 3178.087 (II)		3178.967
Mo 3175.049		3178.546
Sn 3175.019 (I)		3178.015 (I)
Mo 3172.026		3177.535 (II)
Mo 3170.347		3175.447
Ti 3168.521 (II)		3173.412
Zr 3166.256 (II)		3171.663 (I)
		3171.353 (I)
Zr 3165.974 (II)		3170.346 (II)
V 3164.828 (II)		3168.857
Zr 3164.310 (II)		3166.438
Ti 3162.570 (II)		3165.861 (I)
Ti 3161.774 (II)		3165.006 (I)
Ti 3161.205 (II)		3163.874
Ca 3158.869 (II)		3162.800 (II)
Zr 3155.671 (II)		3162.335 (I)
Ti 3155.670 (II)		3161.949 (I)
Ti 3154.195 (II)		3161.371 (I)
Ti 3152.251 (II)		3160.658 (I)
V 3151.322		3160.344
Ti 3148.036 (II)		3160.200
Cr 3147.227 (II)		3157.887 (I)
V 3146.230		3157.040 (I)
V 3145.971 (II)		3156.274
V 3145.342 (I)		3155.299
Ti 3143.756 (II)		3154.504
V 3142.475		3154.206 (II)
V 3139.745		3153.748
Zr 3138.678 (II)		3153.206 (I)
Cr 3136.680 (II)		3151.351
V 3136.514		3150.304
Mo 3136.465		3148.414
V 3134.931		3147.793
Zr 3133.475 (II)		3147.605
V 3133.328 (II)		3147.290
Mo 3132.594		3145.057
Cr 3132.058 (II)		3144.758 (II)
Be 3131.072 (II)		3144.495 (I)
Ti 3130.800 (II)		3143.990
Be 3130.416 (II)		3142.883
V 3130.267 (II)		3142.453 (I)
Zr 3129.761 (II)		3140.391
Zr 3129.176 (II)		3139.908
Y 3128.789 (II)		3136.499
V 3128.686		3135.364 (II)
V 3126.215 (II)		3134.111 (I)
Zr 3125.918 (II)		3133.053 (II)
V 3125.284 (II)		3132.514
Cr 3124.978 (II)		3129.330 (I)
V 3121.145 (II)		3129.105
V 3120.734		3126.173
Cr 3120.371 (II)		3125.654 (I)
Cr 3118.652 (II)		3122.301
Y 3118.383 (II)		3120.874
		3120.434
		3119.494
		3116.633 (I)
		3116.590 (II)
		3114.682 (II)
V 3110.706 (II)		

V 3110.706 (II)  
 Ti 3105.234 (II)  
 Ti 3105.084 (II)  
 Li 3104.569 (II)  
 Ti 3103.204 (II)  
 V 3102.399 (II)  
 V 3100.935 (II)  
  
 Ti 3097.186 (II)  
 Zr 3095.071 (II)  
 V 3094.199 (II)  
 V 3093.108 (II)  
 Al 3092.713 (II)  
 OH 3089  
 Ti 3089.461 (II)  
 Ti 3088.025 (II)  
  
 Al 3082.155 (II)  
 Ti 3078.645 (II)  
 OH 3078  
 Ti 3075.224 (II)  
 Ti 3072.971 (II)  
 Ti 3072.107 (II)  
  
 Bi 3067.716 (II)  
 OH 3067.2  
 Ti 3066.514 (II)  
 V 3066.375 (II)  
 Ti 3066.354 (II)  
 Ti 3066.226 (II)  
 Pt 3064.712 (II)  
 Ni 3064.623 (II)  
 OH 3063.5  
 V 3063.247  
 Fe 3063.086 (II)  
 Ti 3058.090 (II)  
 Pt 3057.630 (II)  
 Fe 3057.446 (II)  
 Ti 3057.395 (II)  
 Ti 3056.740 (II)  
 V 3056.334 (II)  
 Zr 3054.835 (II)  
 Ni 3054.316 (II)  
 V 3053.829  
 Cr 3053.380 (II)  
 V 3053.327 (II)  
 Ni 3052.619 (II)  
 Cr 3052.137  
 V 3048.215  
 Fe 3047.405 (II)  
 Ti 3046.685 (II)  
 Pt 3042.637 (II)  
 V 3042.364  
 Cr 3041.74  
 V 3041.420  
 Pt 3037.895 (II)  
 Fe 3037.398 (II)  
 Zr 3035.303 (II)  
 Zr 3035.793 (II)  
 Si 3034.121 (II)  
 V 3033.822 (II)  
 V 3033.448  
 V 3031.007 (II)  
 Zr 3030.918 (II)

Re 3037.915	(1)
Fe 3037.388	(1)
Zr 3036.393	(1)
Zr 3036.393	(1)
Tn 3036.171	(1)
V 3036.032	(1)
V 3036.144	(1)
V 3036.087	(1)
Zr 3036.019	(1)
Cr 3036.246	(1)
Tl 3036.730	(1)
Cr 3036.126	(1)
V 3036.019	(1)
Zr 3036.040	(1)
Fe 3036.042	(1)
Bi 3036.036	(1)
W 3036.486	(1)
Cr 3036.340	(1)
Cr 3036.350	(1)
Fe 3036.073	(1)
Fe 3036.045	(1)
Fe 3036.439	(1)
Zr 3036.483	(1)
Zr 3036.941	(1)
Cr 3036.268	(1)
V 3036.704	(1)
Cr 3036.915	(1)
V 3036.822	(1)
Cr 3036.766	(1)
V 3036.104	(1)
H 3036.004	(1)
Sn 3036.147	(1)
V 3036.014	(1)
Zr 3036.142	(1)
Fe 3036.197	(1)
Cr 3036.057	(1)
Zr 3036.736	(1)
Re 3036.629	(1)
V 3036.457	(1)
Fe 3036.649	(1)
Re 3036.491	(1)
V 3036.205	(1)
Fe 3036.941	(1)
Cr 3036.890	(1)
St 2936.287	(1)
Cr 2936.545	(1)
V 2936.998	(1)
Fe 2936.480	(1)
Fe 2936.429	(1)
V 2936.595	(1)
Cr 2936.194	(1)
Re 2936.078	(1)
V 2936.021	(1)
Cr 2936.473	(1)
Cr 2936.325	(1)
Fe 2936.030	(1)
Fe 2936.171	(1)
V 2936.548	(1)
V 2936.748	(1)
V 2936.203	(1)
Zr 2936.016	(1)
Cr 2936.341	(1)
Zr 2936.194	(1)
Zr 2936.284	(1)
W 2936.352	(1)
V 2936.197	(1)
Fe 2936.227	(1)
Fe 2936.194	(1)
Mo 2936.214	(1)
V 2936.234	(1)
Mo 2936.195	(1)
Cr 2936.195	(1)
Zr 2936.429	(1)
Fe 2936.363	(1)
V 2936.378	(1)
Fe 2936.960	(1)
Cr 2936.051	(1)
Mo 2936.273	(1)
Mo 2936.374	(1)
V 2936.273	(1)
Fe 2936.488	(1)
V 2936.518	(1)
Fe 2936.363	(1)
Tl 2936.121	(1)
Mo 2936.055	(1)
Mo 2936.038	(1)
Zr 2936.163	(1)
Fe 2936.340	(1)
Fe 2936.778	(1)
Fe 2936.073	(1)

Zr 28545.742	(1)	> 28545.599
Fe 28545.940	(1)	28545.944
Fe 28545.778	(1)	28545.789
Cr 28545.358	(1)	28545.470
W 28545.399	(1)	28545.455
Zr 28545.244	(1)	28545.343
W 28545.273	(1)	28545.378
Zr 28545.479	(1)	28545.486
W 28545.348	(1)	
Mn 28545.205		
Zr 28445.945	(1)	28450.243
W 28445.985	(1)	28445.205
V 28445.573	(1)	28445.985
W 28445.395	(1)	28445.738
Ca 28445.873		28445.433
Ca 28445.853	(1)	28445.878
V 28445.493	(1)	28445.858
V 28445.269	(1)	28445.263
Mn 28445.175		28445.195
Mn 28445.194		28445.196
Fe 28445.225		28445.193
Fe 28445.393		28445.391
Mn 28445.337	(1)	28445.338
Cr 28445.139		28445.162
V 28445.491	(1)	28445.201
Mn 28445.278		28445.285
Mn 28445.293		28445.284
V 28445.306	(1)	28445.311
Mn 28445.301		28445.304
Fe 28445.374	(1)	28445.367
Cr 28445.301		28445.300
Cr 28445.143		28445.291
Cr 28445.083		28445.283
Zr 28445.918	(1)	28445.852
V 28445.644	(1)	28445.439
V 28445.625	(1)	28445.293
Mn 28445.381		28445.117
V 28445.341		28445.409
V 28445.385	(1)	
V 28445.952	(1)	28445.024
Zr 28445.243	(1)	28445.449
Zr 28445.391	(1)	28445.847
Mn 28445.191		28445.197
V 28445.084	(1)	28445.027
V 28445.289	(1)	28445.195
V 28445.019	(1)	28445.195
Mn 28445.118		28445.105
V 28445.813		28445.202
V 28445.471	(1)	28445.158
V 28445.481		28445.208
Zr 28445.228	(1)	28445.503
V 28445.078	(1)	28445.859
Mn 28445.049		28445.417
Zr 28445.172	(1)	28445.529
Mn 28445.163		28445.421
Cr 28445.236		28445.122
W 28445.375	(1)	28445.319
V 28445.211	(1)	28445.468
Mn 28445.071		28445.119
V 28445.325	(1)	28445.385
V 28445.159	(1)	28445.415
V 28445.443	(1)	28445.316
V 28445.647	(1)	28445.242
Si 28445.048	(1)	28445.113
Mn 28445.094		28445.125
V 28445.671	(1)	28445.229
Mn 28445.658		28445.450
Cr 28445.255	(1)	28445.484
Cr 28445.205		
W 28445.246		
Zr 28445.038	(1)	28445.766
Mn 28445.678		28445.828
V 28445.785	(1)	28445.443
Ti 28445.102	(1)	28445.802
V 28445.505	(1)	28445.888
Zr 28445.578	(1)	28445.893
Cr 28445.669		28445.893
V 28445.030	(1)	28445.803
Cr 28445.448		28445.312
Cr 28445.919	(1)	28445.218
Si 28445.915	(1)	28445.828
W 28445.068		28445.362
Zr 28445.451	(1)	28445.758
Cr 28445.438	(1)	28445.343
Cr 28445.245	(1)	28445.291
Cr 28445.093	(1)	28445.301
Cr 28445.084	(1)	28445.303

Dr 2881.879 (1)  
 Dr 2881.880 (1)  
 Dr 2881.881 (1)  
 Dr 2881.882 (1)  
 Dr 2881.883 (1)  
 Dr 2881.884 (1)  
 Dr 2881.885 (1)  
 Dr 2881.886 (1)  
 Dr 2881.887 (1)  
 Dr 2881.888 (1)  
 Dr 2881.889 (1)  
 Dr 2881.890 (1)  
 Dr 2881.891 (1)  
 Dr 2881.892 (1)  
 Dr 2881.893 (1)  
 Dr 2881.894 (1)  
 Dr 2881.895 (1)  
 Dr 2881.896 (1)  
 Dr 2881.897 (1)  
 Dr 2881.898 (1)  
 Dr 2881.899 (1)  
 Dr 2881.900 (1)  
 Dr 2881.901 (1)  
 Dr 2881.902 (1)  
 Dr 2881.903 (1)  
 Dr 2881.904 (1)  
 Dr 2881.905 (1)  
 Dr 2881.906 (1)  
 Dr 2881.907 (1)  
 Dr 2881.908 (1)  
 Dr 2881.909 (1)  
 Dr 2881.910 (1)  
 Dr 2881.911 (1)  
 Dr 2881.912 (1)  
 Dr 2881.913 (1)  
 Dr 2881.914 (1)  
 Dr 2881.915 (1)  
 Dr 2881.916 (1)  
 Dr 2881.917 (1)  
 Dr 2881.918 (1)  
 Dr 2881.919 (1)  
 Dr 2881.920 (1)  
 Dr 2881.921 (1)  
 Dr 2881.922 (1)  
 Dr 2881.923 (1)  
 Dr 2881.924 (1)  
 Dr 2881.925 (1)  
 Dr 2881.926 (1)  
 Dr 2881.927 (1)  
 Dr 2881.928 (1)  
 Dr 2881.929 (1)  
 Dr 2881.930 (1)  
 Dr 2881.931 (1)  
 Dr 2881.932 (1)  
 Dr 2881.933 (1)  
 Dr 2881.934 (1)  
 Dr 2881.935 (1)  
 Dr 2881.936 (1)  
 Dr 2881.937 (1)  
 Dr 2881.938 (1)  
 Dr 2881.939 (1)  
 Dr 2881.940 (1)  
 Dr 2881.941 (1)  
 Dr 2881.942 (1)  
 Dr 2881.943 (1)  
 Dr 2881.944 (1)  
 Dr 2881.945 (1)  
 Dr 2881.946 (1)  
 Dr 2881.947 (1)  
 Dr 2881.948 (1)  
 Dr 2881.949 (1)  
 Dr 2881.950 (1)  
 Dr 2881.951 (1)  
 Dr 2881.952 (1)  
 Dr 2881.953 (1)  
 Dr 2881.954 (1)  
 Dr 2881.955 (1)  
 Dr 2881.956 (1)  
 Dr 2881.957 (1)  
 Dr 2881.958 (1)  
 Dr 2881.959 (1)  
 Dr 2881.960 (1)  
 Dr 2881.961 (1)  
 Dr 2881.962 (1)  
 Dr 2881.963 (1)  
 Dr 2881.964 (1)  
 Dr 2881.965 (1)  
 Dr 2881.966 (1)  
 Dr 2881.967 (1)  
 Dr 2881.968 (1)  
 Dr 2881.969 (1)  
 Dr 2881.970 (1)  
 Dr 2881.971 (1)  
 Dr 2881.972 (1)  
 Dr 2881.973 (1)  
 Dr 2881.974 (1)  
 Dr 2881.975 (1)  
 Dr 2881.976 (1)  
 Dr 2881.977 (1)  
 Dr 2881.978 (1)  
 Dr 2881.979 (1)  
 Dr 2881.980 (1)  
 Dr 2881.981 (1)  
 Dr 2881.982 (1)  
 Dr 2881.983 (1)  
 Dr 2881.984 (1)  
 Dr 2881.985 (1)  
 Dr 2881.986 (1)  
 Dr 2881.987 (1)  
 Dr 2881.988 (1)  
 Dr 2881.989 (1)  
 Dr 2881.990 (1)  
 Dr 2881.991 (1)  
 Dr 2881.992 (1)  
 Dr 2881.993 (1)  
 Dr 2881.994 (1)  
 Dr 2881.995 (1)  
 Dr 2881.996 (1)  
 Dr 2881.997 (1)  
 Dr 2881.998 (1)  
 Dr 2881.999 (1)  
 Dr 2881.999 (1)



Fe 2727.539 (II)	2727.539 (II)
Cr 2726.511 (I)	2727.384 (II)
Zr 2726.493 (II)	2726.054
Fe 2724.885 (II)	2724.885 (II)
Cr 2722.749 (II)	2723.577 (I)
Zr 2722.610 (II)	2722.737
Fe 2720.905 (I)	2722.040 (II)
Mn 2719.723	2721.619 (II)
Ga 2719.663	2720.905 (I)
Pt 2719.038 (I)	2720.179
Fe 2719.025 (I)	2719.423
Cr 2717.509 (II)	2719.025 (I)
Mo 2717.352	2718.635 (II)
V 2715.686	2718.435 (I)
Fe 2714.412 (II)	2717.790
Zr 2714.268 (II)	2716.218 (II)
V 2714.199	2714.868 (I)
Mo 2713.506	2714.412 (II)
V 2713.046	2714.062
Zr 2712.420 (II)	2712.388 (II)
Cr 2712.307 (II)	2711.845 (II)
V 2711.736	2711.654 (I)
Mn 2711.584	2710.547 (I)
Zr 2711.508 (II)	2709.993
Mn 2710.333	2709.374 (II)
Cr 2709.31	2709.056 (II)
Cr 2708.79	2708.570
Mn 2708.451	2707.132 (II)
V 2706.698	2706.581 (I)
Sn 2706.510	2706.015
V 2706.169	2703.989 (II)
Pt 2705.894 (I)	2702.453
Mn 2705.735	2701.911
V 2705.224	2699.107 (I)
Cr 2703.554	2697.462 (II)
Pt 2702.399	2697.308 (II)
V 2702.189	2697.021 (I)
V 2701.535	2696.284
W 2701.477 (II)	2695.996
Mg 2701.417	2695.534
V 2700.936	2695.039
Zr 2700.131 (I)	2694.538
Cr 2698.686 (II)	2692.836 (II)
Cr 2698.409 (II)	2692.597 (II)
Zr 2695.427 (II)	2690.071 (I)
Mn 2695.360	2689.829 (I)
Co 2694.680 (II)	2689.212 (I)
Zr 2694.050 (II)	2684.751 (II)
Zr 2693.526 (II)	2682.986
Cr 2693.52	2682.518
Zr 2692.600 (II)	2681.589
Fe 2692.597 (II)	2680.454 (I)
Cr 2691.041 (II)	2679.062 (I)
V 2690.786	
V 2690.245	
V 2689.876	
V 2688.715 (I)	
Cr 2688.293	2675.283
Mn 2688.246	
M 2687.993	
V 2687.956	
Cr 2687.090 (II)	
M 2684.143	
Mo 2683.231	2673.213 (I)
V 2683.091 (I)	2669.496
V 2682.872	2667.919 (I)
W 2681.413	2666.970 (I)
Mo 2681.359	2666.818 (I)
V 2679.322	2666.635 (II)
Cr 2678.792 (II)	2666.405 (I)
Zr 2678.632 (II)	2664.664 (II)
V 2678.568	2664.259
V 2677.802	2664.040
Cr 2677.159 (II)	2662.056 (I)
Pt 2677.149 (I)	2661.312
Au 2675.95 (I)	2660.402 (I)
Mo 2673.273	2658.251 (II)
Mo 2672.843	2656.796 (I)
Cr 2672.831 (II)	2656.149
Mn 2672.586	
V 2672.004	
Cr 2671.809 (II)	
Cr 2668.712 (II)	2651.706 (I)
Zr 2667.799 (II)	
Cr 2666.021 (II)	2650.492 (II)
Cr 2663.679 (II)	2649.464 (II)
Co 2663.529 (II)	
Cr 2663.423 (II)	
V 2663.248	
Pb 2663.166	2647.557 (I)
Cr 2661.726 (II)	2645.427 (I)

		2649.464 (II)
Cr	2663.679 (II)	
Co	2663.529 (II)	
Cr	2663.423 (II)	
V	2663.248	
Pb	2663.166	2647.557 (I)
Cr	2661.728 (II)	2645.427 (I)
Mo	2660.579	2644.000 (I)
Al	2660.393 (I)	2642.015 (II)
Pt	2659.454 (I)	
Cr	2658.592 (II)	
V	2658.037 (II)	
Cr	2653.586 (I)	2641.649 (I)
Mo	2653.349	2639.553 (II)
Al	2652.469 (I)	2637.544 (II)
Mn	2652.485	2636.482 (I)
Be	2650.781 (I)	2635.808 (I)
Be	2650.615 (I)	2633.194
Be	2650.470 (I)	2632.598 (I)
Pt	2646.886 (I)	2632.236 (I)
Mo	2646.488	2631.609 (II)
V	2645.840	2631.323 (II)
Mo	2644.353	2631.051 (II)
V	2642.206	2630.066 (II)
Mn	2639.835	2629.587 (I, II)
Zr	2639.086 (II)	2628.292 (II)
Mo	2638.758	2626.500 (II)
Zr	2638.714	2625.666 (II)
Mo	2638.171	2625.490
Mo	2636.670	2623.727 (II)
Br	2634.783 (II)	2623.532 (I)
Mn	2632.352	2623.366 (I)
Co	2632.239 (II)	2621.668 (II)
Al	2631.553 (I)	2620.693 (II)
Fe	2631.323 (II)	2620.407 (II)
Si	2631.310 (I)	2619.076 (II)
Fe	2631.051 (II)	2618.706 (I)
Zr	2630.908 (II)	2618.071 (I)
V	2630.666	2617.616 (II)
Fe	2628.292 (II)	2615.422
Pt	2628.029 (I)	2614.490 (II)
Fe	2625.666 (II)	2613.823 (II)
Fe	2621.668 (II)	2612.771 (I)
Fe	2620.407 (II)	2611.872 (II)
Mo	2619.341	2611.072 (II)
Cu	2618.366 (I)	2610.749 (I)
Mn	2618.143	2609.866 (II)
Fe	2617.616 (II)	2609.126 (II)
Co	2614.361 (II)	2607.087 (II)
Pb	2614.178	2606.825 (I)
Fe	2613.623 (II)	2606.504 (II)
Fe	2611.872 (II)	2605.905
La	2610.335 (II)	2605.653 (I)
Mn	2610.200	2605.415 (II)
Fe	2607.087 (II)	2605.303 (II)
Mn	2605.688 (II)	2605.040
Mo	2602.798	2599.396 (II)
Fe	2599.396 (II)	2598.369 (II)
Fe	2598.369 (II)	
Sb	2598.062 (I)	
		2594.150 (I)
		2594.038
Mn	2593.729 (II)	2593.726 (II)
Fe	2591.543 (II)	2592.779
W	2589.167 (II)	2591.543 (II)
Zr	2589.071 (II)	2590.545 (II)
		2588.181
		2587.999
		2587.948 (II)
Co	2587.221 (II)	2585.876 (II)
Fe	2585.876 (II)	2584.536 (I)
Mn	2584.308	2582.585 (II)
Zr	2583.405 (II)	2582.299
Fe	2582.585 (II)	2577.923 (II)
Co	2582.241 (II)	2578.865 (II)
Ca	2580.326 (II)	2578.691 (I)
Fe	2577.923 (II)	2575.744
Mn	2576.104 (II)	2574.368 (II)
Al	2575.100	2573.206 (II)
Fe	2574.368 (II)	2572.965
W	2571.445 (II)	2571.548 (II)
Zr	2571.391 (II)	2570.841 (II)
Tl	2571.034 (II)	2570.525
Zr	2568.873 (II)	2569.764 (II)
Al	2567.987	2569.601 (I)
Zr	2567.638 (II)	2568.865 (I)
Fe	2566.912 (II)	2568.400 (I)
		2566.912 (II)
		2566.214

	2573.206 (I)
	2572.966
	2571.546 (I)
	2570.841 (I)
	2570.579
	2569.764 (I)
W 2571.445 (II)	2569.601 (I)
Zr 2571.391 (II)	2568.666 (I)
Tl 2571.034 (II)	2568.400 (I)
Zr 2568.873 (II)	2566.912 (I)
Al 2567.987	2566.214
Zr 2567.638 (II)	2563.474 (I)
Fe 2563.912 (II)	2562.534 (I)
Co 2564.036 (II)	2562.226 (I)
Mn 2563.648	2562.007 (I)
Fe 2563.474 (II)	2562.272 (I)
Fe 2562.534 (II)	2561.928 (I)
Co 2559.407 (II)	2561.768 (I)
Mn 2562.580	2557.502 (I)
Mn 2556.573	2556.664
Tl 2555.987 (I)	2556.30
W 2555.091 (I)	2555.442 (I)
W 2554.862 (II)	2555.066 (II)
	2553.185
	2552.332 (I)
	2552.607
	2551.212 (I)
V 2553.024	2551.052
V 2552.962	2550.661 (II)
Zr 2550.744 (II)	2550.020 (II)
Fe 2548.08	2549.613 (I)
Mn 2547.901	2549.461 (I)
Co 2546.737	2548.06
Fe 2546.661 (II)	2547.330 (II)
Fe 2545.979 (I)	2546.874
Ni 2545.900 (II)	2546.861 (II)
Co 2544.253 (I)	2545.979 (I)
Fe 2543.920	2545.439 (I)
Mn 2543.452	2545.217 (I)
Fe 2542.101	2544.971 (I)
Fe 2541.835 (I)	2544.708
Fe 2538.997	2543.920
Fe 2538.809 (II)	2543.384 (II)
Mo 2539.455	2542.732 (II)
Fe 2530.317 (II)	2542.101
Fe 2530.519 (II)	2541.835 (I)
Co 2535.964 (II)	2541.097 (II)
Tl 2535.871 (II)	2540.976 (II)
Tl 2534.621 (II)	2540.666 (II)
V 2534.520 (II)	2539.357 (II)
Fe 2534.416 (II)	2538.997
Cr 2534.335 (II)	2538.809 (II)
Fe 2533.627 (II)	2538.201
Zr 2532.460 (II)	2537.173 (II)
Tl 2531.251	2536.817 (II)
	2535.604 (II)
	2535.477 (II)
	2536.124 (II)
Co 2528.967 (I)	2534.416 (II)
V 2528.836	2533.803
Cd 2528.615 (II)	2533.627 (II)
Sb 2528.535	2530.692
Si 2528.516 (II)	2530.106 (II)
V 2528.466	2529.833 (II)
V 2527.903	2529.547 (II)
Fe 2527.433 (I)	2529.133 (II)
Fe 2526.295 (II)	2529.080
Tl 2525.601 (II)	2527.694 (II)
Fe 2525.387 (II)	2527.433 (II)
Co 2524.965 (II)	2527.102 (II)
Tl 2524.639 (II)	2526.295 (II)
Si 2524.118 (I)	2525.387 (II)
V 2523.855 (II)	2525.022
Fe 2522.848 (I)	2524.269 (I)
W 2522.043 (II)	2523.650
Co 2521.363	2522.848 (II)
Co 2519.622 (II)	2521.814
Si 2519.207 (II)	2521.094 (II)
Fe 2518.101 (II)	2519.627
Tl 2517.434 (II)	2519.047 (II)
Si 2516.123 (II)	2518.101 (II)
V 2514.636	2517.659 (II)
Si 2514.331 (I)	2517.129 (II)
Fe 2511.799 (II)	2516.570 (II)
Fe 2510.873 (II)	2515.105
Fe 2510.824 (I)	2514.914 (II)
	2514.378 (II)
	2512.524 (II)
	2512.963
Si 2506.899 (I)	2511.759 (II)
Co 2506.462 (II)	2510.834 (II)
V 2503.020	2509.122 (II)
	2507.889
	2506.569
Fe 2501.127 (I)	2506.093 (II)
Ca 2500.173	2503.870 (II)
W 2499.689 (II)	2503.556 (II)
Fe 2498.894 (II)	2503.325 (II)
B 2497.733 (I)	2502.390 (II)
W 2497.484 (II)	2501.695 (II)
B 2496.779 (II)	2501.127 (II)
W 2495.638 (II)	2500.926
Be 2494.733 (I)	2499.634 (II)
Be 2494.595 (II)	2497.820 (II)
Fe 2493.261 (II)	2496.533
Fe 2493.180	2495.863 (II)
Fe 2491.155 (II)	2493.999 (II)
Fe 2490.644 (II)	2493.261 (II)
Fe 2489.761 (II)	2493.180
W 2489.233 (II)	2492.137 (II)
	2491.360 (II)

Fe 2493.261 (I)	2495.863 (I)
Fe 2492.190	2493.999 (I)
Fe 2491.155 (I)	2493.261 (II)
Fe 2490.644 (I)	2493.190
Fe 2489.751 (I)	2492.337 (II)
W 2489.233 (II)	2491.390 (III)
W 2488.771	2491.195 (I)
Fe 2488.148 (I)	2490.861 (II)
Zr 2487.288 (II)	2490.644 (I)
Pt 2487.168 (I)	2489.822 (II)
	2489.751 (I)
Co 2486.44 (II)	2489.486 (II)
Fe 2484.187 (I)	2488.950
Fe 2483.270 (I)	2488.148 (II)
	2487.367 (II)
	2487.064 (II)
	2486.693
	2486.348 (II)
	2485.985
	2484.236 (II)
	2484.187 (I)
Fe 2479.776 (I)	2483.723 (II)
C 2478.573 (I)	2482.654 (II)
W 2477.796 (II)	2482.115 (II)
Fe 2472.850 (I)	2480.158 (II)
	2479.776 (I)
	2479.476 (I)
	2478.565 (II)
	2477.338 (II)
	2476.654 (II)
	2476.267 (II)
	2474.814
	2474.765 (II)
	2473.321 (II)
	2472.880 (I)
	2472.430 (II)
	2472.344 (I)
	2470.966 (I)
	2470.658 (II)
	2470.405 (II)
	2469.512
	2468.878
	2468.295 (II)
	2467.790 (I)
Fe 2458.782 (II)	2466.818 (II)
Zr 2457.436 (II)	2465.914 (II)
	2465.204 (II)
	2464.903 (II)
	2464.007 (II)
	2463.728 (II)
	2462.278 (II)
	2462.044 (II)
	2462.180 (II)
	2461.657 (II)
	2461.279 (II)
	2460.453 (II)
	2459.997 (II)
	2458.964
	2458.762 (II)
	2457.595
	2454.576 (II)
	2453.796 (II)
	2453.474
	2451.214 (II)
	2450.202 (II)
	2449.960 (II)
	2447.747 (II)
	2447.706 (I)
	2447.200 (II)
	2446.465 (II)
	2446.104 (II)
Ir 2437.888 (II)	2445.558 (II)
Ag 2437.791 (II)	2444.512 (II)
Co 2436.979 (I)	2443.820 (I)
Co 2436.657	2442.567
Sn 2435.159 (I)	2440.425 (II)
	2440.107
	2439.744
	2439.300 (II)
	2438.181 (I)
	2437.267 (II)
	2436.626 (II)
	2436.344
	2434.944 (II)
	2434.728
	2433.496 (II)
	2432.808
	2432.267 (II)
	2431.024
	2430.072 (II)
	2429.385 (II)
	2429.036 (II)
	2428.795 (II)
	2428.361 (II)
	2428.286 (II)
	2525.684 (II)
	2424.585 (II)
	2424.390 (II)
	2424.143 (II)
	2423.210 (II)
	2422.679 (II)
	2417.866 (II)
	2416.457 (II)
	2415.063 (II)
	2413.309 (II)
	2411.066 (II)
	2410.517 (II)

Co2416.896 (II)	2430.072 (II)
Ni 2416.138 (II)	2415.063 (II)
Co2415.299 (I)	2413.309 (II)
Co2414.459 (I)	2411.066 (II)
Co2414.063 (II)	2410.517 (II)
Fe 2413.309 (II)	2406.993 (II)
Co2411.622 (I)	2406.658 (II)
Fe 2411.066 (II)	2404.882 (II)
Fe 2410.517 (II)	2404.430 (II)
Co2408.750 (II)	2402.600 (II)
Co2408.415	2400.338 (II)
Co2407.668 (II)	2399.239 (II)
Co2407.254 (I)	2398.664 (II)
Fe 2406.658 (II)	2396.712 (II)
Fe 2404.882 (II)	2395.625 (II)
Fe 2404.430 (II)	2395.408 (II)
Co2404.172 (II)	2394.898 (II)
Fe 2399.239 (II)	2391.474 (II)
Co2397.388 (II)	2389.971 (II)
W 2397.091 (II)	2388.627 (II)
Fe 2395.625 (II)	2387.427 (II)
Fe 2395.408 (II)	2386.396 (II)
Ni 2394.516 (II)	2385.007 (II)
W 2389.26	2384.386
W 2390.367 (II)	2383.653 (I)
Co2389.540 (I)	2383.241 (II)
Co2388.918 (II)	2383.055 (II)
Fe 2388.627 (II)	2382.863 (I)
Co2386.363 (II)	2382.039 (II)
Te 2385.76 (I)	2380.759 (II)
Fe 2384.386	2379.275 (II)
Co2383.46 (II)	2378.900 (II)
Te 2383.25 (I)	2378.527 (II)
Fe 2383.241 (II)	2376.435 (II)
Fe 2382.039 (II)	2375.192 (II)
Co2381.752	2373.730 (II)
Fe 2380.759 (II)	2372.627
Fe 2379.275 (II)	2371.428 (I)
Co2378.622 (II)	2370.496 (II)
Ni 2375.421 (II)	2369.960 (II)
Fe 2375.192 (II)	2368.595 (II)
Fe 2373.730 (II)	2366.595 (II)
Al 2373.132 (I)	2364.826 (II)
Cu2369.887 (II)	2363.94
Fe 2368.595 (II)	2362.019 (II)
Al 2367.062 (I)	2361.724 (II)
Fe 2364.826 (II)	2360.293 (II)
Co2363.787 (II)	2359.997 (II)
Fe 2362.019 (II)	2359.589 (II)
Fe 2360.293 (II)	2359.104 (II)
Fe 2359.997 (II)	2357.008 (II)
Fe 2359.104 (II)	2355.328 (I, II)
Zr 2357.436 (II)	2355.223 (II)
Sn2354.845	2354.889 (II)
Co2353.42 (II)	2354.466 (II)
As2349.84 (I)	2352.44
Be 2348.610 (I)	2351.191 (II)
Fe 2348.303 (II)	2348.303 (II)
Fe 2348.099 (II)	2348.099 (II)
Ba2347.577	2345.340 (II)
Co2347.39 (II)	2345.070
Ni 2345.54 (I)	2344.280 (II)
Ni 2345.444 (II)	2343.959 (II)
Fe 2344.280 (II)	2343.492 (II)

Co2347.39 (II)	2345.340 (II)
Ni2345.54 (I)	2345.070
Ni 2345.444 (II)	2344.280 (II)
Fe2344.280 (II)	2343.959 (II)
Co2344.260 (II)	2343.492 (II)
Fe 2343.959 (II)	2339.58
Fe 2343.492 (II)	2339.418 (II)
W 2341.874 (II)	2338.005 (II)
Fe 2338.005 (II)	2332.796 (II)
Co2336.241 (II)	2331.306 (II)
Ba2335.269 (II)	2327.954 (II)
Ni 2334.580 (II)	2327.394 (II)
Fe 2332.796 (II)	
Fe 2331.306 (II)	2321.687
Co2330.350 (I)	2320.356 (I)
Ni 2329.964 (I)	2318.541 (II)
Fe 2327.394 (II)	
Co2326.48 (II)	
Co2326.136 (II)	
W 2326.086 (II)	2313.102 (I)
Ni 2325.79 (I)	2312.034 (II)
Co 2324.32 (II)	
Sr 2322.355 (II)	
Ni 2321.38 (I)	
Ni 2320.03 (I)	2308.997 (I)
Ni 2317.162 (I)	2304.729 (I)
Ni 2316.037 (II)	2303.578 (I)
W 2315.020 (II)	
Co2314.98 (II)	2303.351 (II)
Co2314.054 (II)	2301.681 (I)
Ni 2313.982 (I)	2300.139 (I)
Ni 2313.655	2299.218 (I)
Ni 2312.24 (II)	2298.231 (II)
Co2311.604 (II)	2298.17 (I)
Sb2311.469 (I)	2297.786 (I)
Ni 2310.965 (I)	2296.925 (I)
Co2307.857 (II)	2294.612 (II)
Ba2304.235 (II)	2294.406 (I)
W 2303.826 (II)	2292.523 (I)
Ni 2302.997 (I, II)	2291.120 (I)
Ni 2300.088 (II)	2289.031 (I)
Ni 2298.275 (II)	2287.630 (I)
Ni 2297.491 (II)	2287.248 (I)
Ni 2297.138 (II)	2284.085 (I)
Ni 2296.553 (II)	2283.991
Cu2293.842 (I)	2280.220 (I)
Ni 2289.976 (I)	2279.924 (I)
As2288.12 (I)	2276.024 (I)
Cd2288.018 (I)	
Ni 2287.084 (II)	
Co2286.156 (II)	2272.067 (I)
Ni 2278.773 (II)	2267.588 (II)
	2267.466 (I)
W 2270.239 (II)	2267.078 (I)
Ni 2270.213 (II)	2265.994 (II)
Al 2269.093 (I)	2264.591 (II)
Cd2265.017 (II)	2264.389 (I)
Ni 2264.457 (II)	2263.228 (II)
Ti 2261.188 (II)	2262.680 (II)
Te2259.04 (I)	2260.853 (III)
	2260.228 (II)
	2260.079 (II)
	2259.589 (II)

		2267.588 (II)
Cd	2265.017 (II)	2267.466 (I)
Ni	2264.457 (II)	2265.994 (II)
Tl	2261.188 (II)	2264.591 (II)
Te	2259.04 (I)	2264.389 (I)
		2263.228 (II)
		2262.680 (II)
		2260.853 (II)
Ni	2253.86 (II)	2260.228 (II)
		2260.079 (II)
		2259.589 (II)
		2255.763 (II)
W	2248.750 (II)	2253.124 (II)
Cu	2246.995 (II)	2251.872 (I)
Pt	2245.518 (II)	2251.559 (II)
Co	2245.127 (II)	2250.930 (II)
Y	2243.060	2250.169 (II)
Cu	2242.513 (II)	2249.175 (II)
		2247.692 (II)
		2246.907 (II)
		2245.505 (II)
		2233.914 (II)
Bi	2230.608 (I)	
Cu	2230.084 (I, II)	
Bi	2228.251 (I)	
Cu	2227.775 (I)	
Ni	2226.332 (II)	
Ni	2224.857 (II)	2223.486 (II)
Ni	2222.944 (II)	2221.159 (II)
		2220.374 (II)
Cu	2218.100 (II)	2219.893 (II)
Si	2216.685 (I)	
Ni	2216.473 (II)	2213.654 (I)
Ni	2206.70 (I)	
W	2204.48 (II)	
Pb	2203.505 (II)	
Cu	2199.752 (I)	2200.722 (I)
Cu	2199.583 (I)	2200.39 (I)
		2196.039 (I)
Cu	2192.260 (II)	2191.838 (I)
		2187.876 (II)
		2187.191 (I)

Cu2199.752 (I)	
Cu2199.583 (I)	2200.722 (I) 2200.39 (I)
	2196.039 (I)
Cu2192.260 (II)	2191.838 (I)
	2187.876 (II) 2187.191 (I)
Ni 2185.498 (II)	
Cu2181.72 (I)	
Cu2178.944 (I)	2178.090 (I)
Ni 2174.669 (II)	2175.447 (I)
Ni 2169.100 (II)	
Ni 2165.559 (II)	2166.773 (I)
	2162.24
	2158.48 (I)
Cd2144.382 (II)	
Zn2138.56 (I)	